



doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.24184

利用质控图法与稳健统计迭代法评估杜马斯法测定肥料氮含量的测量不确定度

李旭然^{1, 2}, 刘 蜜^{1, 2}, 孟远夺³, 张育维^{1, 2}, 汪 洪^{1, 2*}

[1. 北方干旱半干旱耕地高效利用全国重点实验室 / 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2. 国家化肥质量检验检测中心(北京), 北京 100081; 3. 全国农业技术推广服务中心, 北京 100125]

摘 要: 基于实验室积累的质控数据即 top-down 方法可直接评估测量不确定度, 较传统的 bottom-up 法方便。本实验室积累了杜马斯燃烧法测定肥料质控样品的氮含量 41 个数据。数据正态分布的 Anderson-Darling 检验以及理论参考值偏倚 t 检验结果表明, 测量数据为随机分布。平均值和指数加权滑动平均叠加值质控图证实, 测量系统受控。在此基础上分别利用质控图法和稳健统计-迭代法计算扩展不确定度分别为 0.24% 和 0.26%, 两种方法获得的杜马斯法测定肥料氮含量的测量不确定度具有较好的一致性。Top-down 法可充分利用实验室积累了质控数据, 将检测方法的测量不确定度评估与实验室质控工作紧密联系, 具有较好的实用性。

关键词: 肥料; 氮; 质控图; 稳健统计-迭代法; 测量不确定度

测量不确定度定义为与测量结果相关联一个非负的参数, 表征合理赋予被测量值的分散性^[1-2]。测量不确定度源于测量过程中的变化, 源于不同的变量如测量设备、测量程序和被测量本身^[1-2]。测量不确定度评估是对检测检验数据客观真实性进行评价, 是测量者和利益相关方所关心测量是否有效、测量结果是否可靠的重要评价参考^[3-4]。中国合格评估国家认可委员会(CNAS)颁布的《测量不确定度的要求》^[5]中明确要求: 检测实验室应制定与检测工作特点相适应的测量不确定度评估程序, 并将其用于不同类型的检测工作。当不确定度与检测结果的有效性或应用有关、或在用户有要求时、或当不确定度影响到对规范限度的复合性时、当测试方法中有规定时和 CNAS 有要求时, 检测报告必须提供测量结果的不确定度^[5]。国家市场监督管理总局发布的《检验检测机构资质认定评审准则》(2023 年版)^[6]明确规定: 当检验检测标准、技术规范或者声明与规定要求的符合性有测量不确定度要求时, 检验检测机构应当报告测量不确定度。

测量不确定度的评估方法可分为 bottom-up (自下而上) 和 top-down (自上而下) 两类方法^[7]。1993 年国际标准化组织(ISO)联合国际计量局(BIPM)等 7 个国际组织, 发布了《测量不确定度表示指南》, 该指南开始了测量不确定度评估的时代, 确定了适用于广泛测量领域的评估和表达测量不确定度的通用原则^[8]。1997 年 7 家组织组成计量学指南联合委员会(JCGM), 接手《测量不确定度表示指南》及其补充文件的修改、撰写和出版。2008 年, JCGM 对《测量不确定度表示指南》1995 年版本进行修改, 出版了 JCGM《测量不确定度表示指南》的 2008 年版本^[1]。我国参照发布了 JJF 1059.1—2012^[2]、JJF 1059.2—2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度》^[9]、JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评估》^[10]。CNAS 制定了 CNAS—GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》^[3], 上述这些文件均按《测量不确定度表示指南》路线来进行测量不确定度的评估。

《测量不确定度表示指南》方法属于 bottom-up 方法, 是基于不确定性来源, 评估不同分量对整体测量不确定度的贡献。A 类评估分量根据测量序列结果的统计学分布即标准偏差来描述; B 类评估分量根据经验和其他信息确定概率分布得出^[1-4, 8-10]。评估过程包括测量过程、建立数学模

收稿日期: 2024-04-13; 录用日期: 2024-07-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1700603)。

作者简介: 李旭然(2001-), 硕士研究生, 主要从事土壤肥料农化测试技术研究工作。E-mail: 82101235288@caas.cn。

通讯作者: 汪洪, E-mail: wanghong01@caas.cn。



型, 测量不确定度分量的识别、测量不确定度分量的量化、合成不确定度、扩展不确定度以及测量不确定度报告等步骤, 评估过程相对繁琐, 容易出现遗漏、甚至分量重叠^[11-13]。top-down 法利用实验室一段期间内内部质控、实验室间协作定值、能力验证等反映样品检测全过程的精密度数据, 从整体上直接评估测量不确定度, 若测试系统达到统计受控, 评估过程更能全面反映不确定度的潜在来源, 可较好地解决检测实验室存在的测量模型未知、不确定度来源无法确认、不确定度分量难以计算等问题, 为检测实验室测量结果的不确定度评定提供了简便、可行的解决方案^[12-14]。CNAS-GL022: 2018《基于质控数据环境检测测量不确定度评估指南》^[14]介绍了4种 top-down 评估方法及实例, 包括精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法。

程刚等^[15]使用 top-down 技术控制图法评估电感耦合等离子体质谱法测定菠菜中铜含量的不确定度, 绘制质控图确定测量系统处于统计受控状态, 证明分析结果偏移受控及正态分布, 在此情况下计算得到测量不确定度结果为 0.6 mg/kg。狄一安等^[16]基于环境检测实验室长期积累的质控数据, 介绍了质控图法、稳健统计法评估测量不确定度。结果表明, 未经任何处理的单一浓度数据, 稳健统计-迭代法可得到与质控图法基本相符的结果, 平均偏差为 0.15%。对于多浓度水平数据, 经归一化后, 利用质控图法、稳健统计-迭代法与线性校准法的结果平均偏差分别为 0.43% 和 0.20%; 质控图法与稳健统计-迭代法的结果平均偏差为 0.26%; 3 种方法计算结果基本相符。周瑞等^[17]基于实验室长期积累的质控数据, 利用质控图法、稳健统计对固体样品汞含量热裂解-原子吸收光谱分析方法的测量不确定度进行了评估, 结果表明, 两种方法评估的测量不确定度结果基本吻合。高川川等^[18]利用质控图和稳健统计-迭代法对烟草常规指标中钾的测量不确定度进行评估, 计算扩展不确定度均为 0.034%, 利用 bottom-up 法计算结果为 0.048%, 彼此间具有较好的一致性。

氮是植物必需的营养元素。肥料中氮素测定方法有凯氏蒸馏滴定法、杜马斯法^[19-20]。杜马斯法测定原理: 样品与催化剂一起在高温下燃烧, 燃烧过程中产生混合气体, 其中的干扰成分被一系列适当的吸收剂所吸收, 混合气体中的氮氧化物被全部

还原成分子氮, 由电化学检测器或化学发光检测器测定。与凯氏蒸馏滴定法相比, 杜马斯法测定样品中氮更完全^[19]。欧雄波^[21]根据 bottom-up 方法评估杜马斯燃烧法测定肥料总氮含量的不确定度, 各分量来源分别为仪器校准 (66.8%)、标准物质 (15.4%)、称量样品 (9.7%) 和测量重复性 (8.1%), 扩展不确定度为 0.38% ($k=2$)。目前应用 top-down 法评估杜马斯法测定肥料氮含量的测量不确定度尚未见报道。本文利用实验室 2 年期间积累的肥料质控样品实测数据, 采用 top-down 技术的质控图法与稳健统计迭代法评估杜马斯法测定肥料氮含量的测量不确定度。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

二氧化碳和氧气 (纯度不小于 99.995%, 北京氮普北分气体工业有限公司)、天冬氨酸 (纯度不小于 99%, 德国 Elementar 公司)、尿素 (纯度不小于 99%, 北京化工厂)。

1.2 仪器

杜马斯定氮仪 (型号: rapid N CUBE, Elementar Analysensysteme GmbH 公司), 配有热导检测器; 精密分析天平 (电子天平 XPR226DR/AC, Mettler-Toledo, LLC 公司)。

1.3 分析步骤

设置杜马斯定氮仪测定条件: 加热炉一级燃烧管温度 960℃、二级燃烧管温度 800℃、还原管温度 815℃; 氧气减压阀的输出气压 0.22 MPa, 二氧化碳减压阀输出气压 0.12 MPa; 通氧量 100 ~ 170 mL/min; 通氧时间 60 ~ 80 s。

按杜马斯定氮仪仪器校准程序进行空白试验和条件化测试, 符合要求后以 250 mg 天冬氨酸和 / 或 100 mg 尿素进行测定, 得出平均校正因子。

称取通过 0.50 mm 孔径试验筛的肥料试样 0.2 g (精确到 0.0001 g), 置于专用的锡箔纸中包好, 放入进样盘, 进行试样测定。

2 结果与分析

2.1 实验数据

实验室采用谷氨酸标准样品为质控样品 (理论参考量值 RQV 氮质量百分数 = 9.52%) 进行氮含量的测定, 积累了 41 个测量数据 X_i 按检测时间顺序分别记录列于表 1。

表 1 肥料质控样品氮含量测量结果及移动极差计算结果

序号	N 测定值 (%) X_i	移动极差 MR_i	序号	N 测定值 (%) X_i	移动极差 MR_i	序号	N 测定值 (%) X_i	移动极差 MR_i
1	9.79		15	9.53	0.23	29	9.65	0.07
2	9.62	0.17	16	9.52	0.01	30	9.81	0.16
3	9.87	0.25	17	9.84	0.32	31	9.75	0.06
4	9.88	0.01	18	9.45	0.39	32	9.86	0.11
5	9.86	0.02	19	9.69	0.24	33	9.59	0.27
6	9.75	0.11	20	9.81	0.12	34	9.72	0.13
7	9.74	0.01	21	9.84	0.03	35	9.46	0.26
8	9.70	0.04	22	9.79	0.05	36	9.50	0.04
9	9.79	0.09	23	9.68	0.11	37	9.76	0.26
10	9.78	0.01	24	9.56	0.12	38	9.62	0.14
11	9.60	0.18	25	9.69	0.13	39	9.80	0.18
12	9.48	0.12	26	9.83	0.14	40	9.72	0.08
13	9.88	0.4	27	9.76	0.07	41	9.79	0.07
14	9.76	0.12	28	9.72	0.04			

计算测量数据 X_i 的平均值 $\bar{X}$ 9.71%；标准差 S_i 为 0.124%，其移动极差按照公式 $MR_i = |X_{i+1} - X_i|$ 计算，得出移动极差平均值 $\overline{MR}$ 0.134%，移动极差标准差 S_{MR} 0.102%，期间精密度可用重复精密度表示 $S_{R'} = \overline{MR} / 1.128$ 计算，结果 $S_{R'}$ 为 0.119%。

2.2 数据正态分布——Anderson-Darling 检验

参照 CNAS-GL022: 2018^[14] 的方法，将原始数据 (X_i) 按照升序排列，标准化值 ω_i 和 $\omega_{i(MR)}$ 按照式 (1) 和 (2) 计算：

$$\omega_i = \frac{X_i - \bar{X}}{S_i} \quad (1)$$

$$\omega_{i(MR)} = \frac{X_i - \bar{X}}{S_{R'}} \quad (2)$$

式中， $\bar{X}$ — X_i 的平均值、 S_i — X_i 的标准差，通过贝赛尔公式 (S 式) 或移动极差公式 (MR 式) 求得，其中期间精密度 $S_{R'} = \overline{MR} / 1.128$ ， $MR_i = |X_{i+1} - X_i|$ ， $\overline{MR}$ 为移动极差平均值。

利用 Excel 软件中的 Normlist 函数将 ω_i 转换为正态概率值 P_i ，计算 A^2 和 A^{2*} ， A^{2*} 为正态统计量，为 A^2 的修定值。用 S 式计算时表示为 $A^{2*}_{(S)}$ ，用 MR 式计算时表示为 $A^{2*}_{(MR)}$ 。

$$A^2 = - \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} - n = - \frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln P_i + \ln (1-P_i)]}{n} - n \quad (3)$$

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right) \quad (4)$$

式中， n 为测定次数，因共有 41 个测定值，故取 $n=41$ 。
表 2 中，计算结果为 $A^{2*}_{(S)}=0.764$ ， $A^{2*}_{(MR)}=0.890$ ，均 <1.0 ，因此，接受测量系统 95% 包含概率下的独立性和正态性的假定。

2.3 平均值一致性的 t 检验

期间精密度测量条件下的偏倚 t 检验估计根据 CNAS-GL022: 2018^[14] 给出的公式 (5) 和 (6) 计算得出：

$$t_{MR} = \frac{\sqrt{n} |\bar{X} - RQV|}{\overline{MR} / 1.128} \quad (5)$$

$$t = \frac{\sqrt{n} |\bar{X} - RQV|}{S_i} \quad (6)$$

式中， n 为测定次数 41， $\bar{X}$ 为 X_i 的平均值； S_i 为 X_i 的标准差， $\overline{MR}$ 为移动极差平均值，RQV 为理论参考量值。表 1 中给出了 41 次测量结果平均值 9.71%， S_i 为 0.124%， $\overline{MR}$ 为 0.134%。



表 2 肥料质控样品氮含量测量数据的数据正态分布——Anderson-Darling 检验统计

序号	N 测定 值 (%)	移动 极差	升序排列 N 测定值 (%)	S 式计算						MR 式计算					
	X_i	MR_i		W_i	P_i	P_{n+1-i}	$\ln(P_i)$	$\ln(1-P_{n+1-i})$	A_i	W_{iMR}	P_{iMR}	$P_{n+1-iMR}$	$\ln(P_{iMR})$	$\ln(1-P_{n+1-iMR})$	A_{iMR}
1	9.79		9.45	-2.126	0.017	0.911	-4.089	-2.421	-6.510	-6.549	-2.215	0.013	0.920	-4.315	-2.524
2	9.62	0.17	9.46	-2.045	0.020	0.911	-3.892	-2.421	-18.936	-19.050	-2.131	0.017	0.920	-4.102	-2.524
3	9.87	0.25	9.48	-1.884	0.030	0.897	-3.513	-2.277	-28.951	-29.125	-1.963	0.025	0.907	-3.696	-2.371
4	9.88	0.01	9.50	-1.722	0.043	0.882	-3.158	-2.139	-37.077	-37.299	-1.794	0.036	0.892	-3.314	-2.223
5	9.86	0.02	9.52	-1.561	0.059	0.882	-2.825	-2.139	-44.675	-44.943	-1.626	0.052	0.892	-2.957	-2.223
6	9.75	0.11	9.53	-1.480	0.069	0.847	-2.667	-1.879	-50.003	-50.303	-1.542	0.062	0.857	-2.788	-1.946
7	9.74	0.01	9.56	-1.237	0.108	0.847	-2.226	-1.879	-53.362	-53.682	-1.289	0.099	0.857	-2.316	-1.946
8	9.70	0.04	9.59	-0.995	0.160	0.827	-1.833	-1.757	-53.851	-54.174	-1.037	0.150	0.837	-1.898	-1.816
9	9.79	0.09	9.60	-0.914	0.180	0.783	-1.713	-1.528	-55.095	-55.426	-0.953	0.170	0.792	-1.770	-1.573
10	9.78	0.01	9.62	-0.753	0.226	0.783	-1.488	-1.528	-57.299	-57.643	-0.784	0.216	0.792	-1.530	-1.573
11	9.60	0.18	9.62	-0.753	0.226	0.758	-1.488	-1.421	-61.087	-61.453	-0.784	0.216	0.768	-1.530	-1.459
12	9.48	0.12	9.65	-0.510	0.305	0.733	-1.188	-1.319	-57.655	-58.001	-0.532	0.297	0.741	-1.213	-1.351
13	9.88	0.40	9.68	-0.268	0.394	0.733	-0.930	-1.319	-56.237	-56.574	-0.279	0.390	0.741	-0.942	-1.351
14	9.76	0.12	9.69	-0.187	0.426	0.733	-0.854	-1.319	-58.668	-59.019	-0.195	0.423	0.741	-0.861	-1.351
15	9.53	0.23	9.69	-0.187	0.426	0.733	-0.854	-1.319	-63.013	-63.391	-0.195	0.423	0.741	-0.861	-1.351
16	9.52	0.01	9.70	-0.106	0.458	0.705	-0.782	-1.222	-62.115	-62.487	-0.111	0.456	0.713	-0.786	-1.249
17	9.84	0.32	9.72	0.055	0.522	0.647	-0.650	-1.042	-55.853	-56.188	0.057	0.523	0.653	-0.648	-1.059
18	9.45	0.39	9.72	0.055	0.522	0.647	-0.650	-1.042	-59.238	-59.593	0.057	0.523	0.653	-0.648	-1.059
19	9.69	0.24	9.72	0.055	0.522	0.647	-0.650	-1.042	-62.623	-62.999	0.057	0.523	0.653	-0.648	-1.059
20	9.81	0.12	9.74	0.217	0.586	0.617	-0.535	-0.960	-58.283	-58.632	0.226	0.589	0.622	-0.529	-0.972
21	9.84	0.03	9.75	0.298	0.617	0.617	-0.483	-0.960	-59.146	-59.500	0.310	0.622	0.622	-0.475	-0.972
22	9.79	0.05	9.75	0.298	0.617	0.586	-0.483	-0.881	-58.666	-59.018	0.310	0.622	0.589	-0.475	-0.890
23	9.68	0.11	9.76	0.378	0.647	0.522	-0.435	-0.738	-52.782	-53.098	0.394	0.653	0.523	-0.426	-0.740
24	9.56	0.12	9.76	0.378	0.647	0.522	-0.435	-0.738	-55.128	-55.458	0.394	0.653	0.523	-0.426	-0.740
25	9.69	0.13	9.76	0.378	0.647	0.522	-0.435	-0.738	-57.474	-57.818	0.394	0.653	0.523	-0.426	-0.740
26	9.83	0.14	9.78	0.540	0.705	0.458	-0.349	-0.612	-49.003	-49.297	0.563	0.713	0.456	-0.338	-0.609
27	9.76	0.07	9.79	0.621	0.733	0.426	-0.311	-0.555	-45.891	-46.166	0.647	0.741	0.423	-0.300	-0.549
28	9.72	0.04	9.79	0.621	0.733	0.426	-0.311	-0.555	-47.623	-47.908	0.647	0.741	0.423	-0.300	-0.549
29	9.65	0.07	9.79	0.621	0.733	0.394	-0.311	-0.501	-46.320	-46.598	0.647	0.741	0.390	-0.300	-0.494
30	9.81	0.16	9.79	0.621	0.733	0.305	-0.311	-0.364	-39.818	-40.056	0.647	0.741	0.297	-0.300	-0.353
31	9.75	0.06	9.80	0.701	0.758	0.226	-0.276	-0.256	-32.474	-32.669	0.731	0.768	0.216	-0.265	-0.244
32	9.86	0.11	9.81	0.782	0.783	0.226	-0.245	-0.256	-31.539	-31.728	0.815	0.792	0.216	-0.233	-0.244
33	9.59	0.27	9.81	0.782	0.783	0.180	-0.245	-0.199	-28.825	-28.998	0.815	0.792	0.170	-0.233	-0.187
34	9.72	0.13	9.83	0.944	0.827	0.160	-0.190	-0.174	-24.367	-24.513	0.983	0.837	0.150	-0.178	-0.162
35	9.46	0.26	9.84	1.025	0.847	0.108	-0.166	-0.114	-19.323	-19.439	1.068	0.857	0.099	-0.154	-0.104
36	9.50	0.04	9.84	1.025	0.847	0.069	-0.166	-0.072	-16.883	-16.984	1.068	0.857	0.062	-0.154	-0.064
37	9.76	0.26	9.86	1.186	0.882	0.059	-0.125	-0.061	-13.611	-13.693	1.236	0.892	0.052	-0.115	-0.053
38	9.62	0.14	9.86	1.186	0.882	0.043	-0.125	-0.043	-12.657	-12.733	1.236	0.892	0.036	-0.115	-0.037
39	9.80	0.18	9.87	1.267	0.897	0.030	-0.108	-0.030	-10.664	-10.728	1.320	0.907	0.025	-0.098	-0.025
40	9.72	0.08	9.88	1.348	0.911	0.020	-0.093	-0.021	-8.982	-9.036	1.404	0.920	0.017	-0.083	-0.017
41	9.79	0.07	9.88	1.348	0.911	0.017	-0.093	-0.017	-8.907	-8.960	1.404	0.920	0.013	-0.083	-0.013
平均值	9.71	0.13	9.71				$\Sigma A_i = -1720.612$						$\Sigma A_{iMR} = -1724.631$		
标准 偏差	0.12	0.10	0.12				$A_{(S)} = 0.749$						$A_{(MR)} = 0.873$		
数据量 (n)	41						$A_{(S)}^* = 0.764$						$A_{(MR)}^* = 0.890$		

计算偏倚估值的 t 值为 t_{MR} 为 0.103, t 值为 0.099, 均小于概率临界值 $t_{0.0975}(41)=2.0195$ 。表明测量过程的偏倚可忽略。

2.4 质控图建立: 平均值与 EWMA 叠加作图分析

测量系统经过独立性和正态性分布检验后, 建立平均值质控图, 上行动限 UCL 和下行动限 LCL 由式 (7) 和式 (8) 计算:

$$UCL = \bar{X} + 2.66 \bar{MR} \quad (7)$$

$$LCL = \bar{X} - 2.66 \bar{MR} \quad (8)$$

式中, $\bar{MR}$ 为移动极差平均值。

获得质控图中心线及平均值 9.71%, UCL 为 10.07%, LCL 为 9.36%。

指数加权滑动平均 (EWMA) 控制图能有效控制过程中的小偏移。EWMA_{*i*} 值由式 (9) 和式 (10) 计算:

$$EWMA_i = X_i \quad (9)$$

$$EWMA_{i+1} = (1 - \lambda) EWMA_i + \lambda X_{i+1} \quad (10)$$

式中, λ 取值 0.4, 参考 CNAS-GL022: 2018^[14] 的推荐值。

EWMA 控制图的行动上限 UCL_λ 和行动下限 LCL_λ 分别由式 (11) 和式 (12) 建立:

$$UCL_\lambda = \bar{X} + 3S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{(2 - \lambda)}} = \bar{X} + 1.5S_{R'} \quad (11)$$

$$LCL_\lambda = \bar{X} - 3S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{(2 - \lambda)}} = \bar{X} - 1.5S_{R'} \quad (12)$$

获得 EWMA 控制图行动上限 UCL_λ 和行动下限 LCL_λ 分别为 9.90% 和 9.53%。从平均值和 EWMA 叠加值质控图 (图 1) 的数据分布来看, 测量数据未超出行动线, 未出现 GB/T 27407—2010^[22] 中失控准则规定的的数据。因此, 本实验室数据为随机分

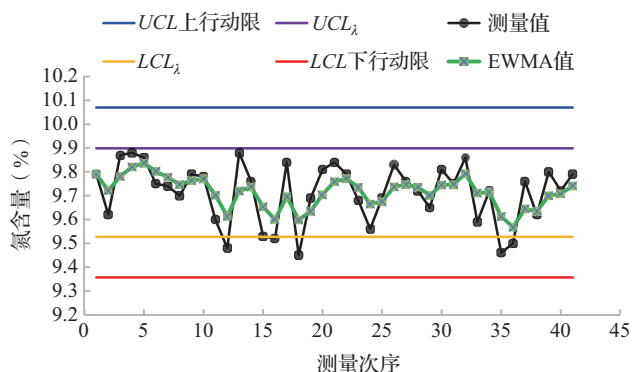


图 1 质控样品测量数据的平均值和 EWMA 叠加值质控图

布, 测量系统受控, 测量系统仅受随机变异影响的统计假定成立。

在偏倚受控的期间精密度测量条件下, 期间精密度 $S_{R'}=0.134\%/1.128=0.119\%$, 可作为测量不确定度的评估值, 扩展测量不确定度 $U=2S_{R'}=0.24\%$ 。杜马斯燃烧法测定肥料质控样品氮含量结果可表述为 $(9.71 \pm 0.24)\%$, $k=2$ 。

2.5 稳健统计 - 迭代法

稳健统计是指不用事先识别和剔除离群值, 直接应用全部测量数据, 将离群值对统计分析结果的影响降低到最小的统计分析方法。按照 GB/T 6379.5—2006^[23] 列出的算法 A 进行迭代法稳健统计, 具体过程如下:

(1) 测量数据 X_i 按升序排列, 这些数据的稳健平均值 X^* 和稳健标准差记 S^* 。

(2) 计算 X^* 的初始值为数列数据的中位值, 即 $X^* = \text{med } X_i$, 用排序后的测量数据与 X^* 值相减, 求出此差值的绝对值数列的中位值, 由此计算参数 S^* 的初始值 $S^* = 1.483 \times \text{med } |X_i - X^*|$ 。

(3) 更新稳健平均值 X^* 和稳健标准差记 S^* :

$$\text{设 } \varphi = 1.5 \times S^* \quad (13)$$

以此为基础, 对于每一测量数据 X_i , 按照以下规则即公式 (14) 计算得到新的数列数据 X_i^* :

$$X_i^* = \begin{cases} X^* - \varphi, & \text{若 } X_i < X^* - \varphi \\ X^* + \varphi, & \text{若 } X_i > X^* + \varphi \\ X_i, & \text{其他情况下} \end{cases} \quad (14)$$

(4) 然后按照下列格式 (15) 和 (16), 重新计算新数列平均值 X^* 和标准差 S^* :

$$X^* = \sum_{i=1}^n X_i^* / n \quad (15)$$

$$S^* = 1.134 \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i^* - X^*)^2 / (n-1)} \quad (16)$$

(5) 再进行迭代计算, 即根据公式 (13) ~ (16) 多次更新稳健平均值 X^* 和稳健标准差 S^* , 直至该过程收敛, 即稳健平均值 X^* 和稳健标准差记 S^* 的第三位有效数字在连续两次迭代后不再变化。

表 3 计算结果表明, 经过 6 次迭代后, 得出稳健平均值 X^* 和稳健标准差记 S^* 的第三位有效数字在连续两次迭代后不再变化。稳健标准差记 S^* 趋于稳定, 为 0.129%, 作为期间精密度, 计算得到扩展测量不确定度为 0.26%。杜马斯燃烧法测定肥料质控样品氮含量结果可表述为 $(9.71 \pm 0.26)\%$, $k=2$ 。

表 3 肥料质控样品氮含量测量数据的稳健统计 – 迭代法运算过程及结果

序号	N 测定值 X_i (%)	X_i - 中位值	第 1 轮	第 2 轮	第 3 轮	第 4 轮	第 5 轮	第 6 轮
1	9.79	0.30	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526
2	9.62	0.29	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526
3	9.87	0.27	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526
4	9.88	0.25	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526
5	9.86	0.23	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526
6	9.75	0.22	9.557	9.543	9.535	9.53	9.53	9.53
7	9.74	0.19	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56
8	9.70	0.16	9.59	9.59	9.59	9.59	9.59	9.59
9	9.79	0.15	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60
10	9.78	0.13	9.62	9.62	9.62	9.62	9.62	9.62
11	9.60	0.13	9.62	9.62	9.62	9.62	9.62	9.62
12	9.48	0.10	9.65	9.65	9.65	9.65	9.65	9.65
13	9.88	0.07	9.68	9.68	9.68	9.68	9.68	9.68
14	9.76	0.06	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69
15	9.53	0.06	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69
16	9.52	0.05	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70
17	9.84	0.03	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72
18	9.45	0.03	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72
19	9.69	0.03	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72	9.72
20	9.81	0.01	9.74	9.74	9.74	9.74	9.74	9.74
21	9.84	0.00	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
22	9.79	0.00	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
23	9.68	0.01	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76
24	9.56	0.01	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76
25	9.69	0.01	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76
26	9.83	0.03	9.78	9.78	9.78	9.78	9.78	9.78
27	9.76	0.04	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79
28	9.72	0.04	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79
29	9.65	0.04	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79
30	9.81	0.04	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79
31	9.75	0.05	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80
32	9.86	0.06	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81
33	9.59	0.06	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81
34	9.72	0.08	9.83	9.83	9.83	9.83	9.83	9.83
35	9.46	0.09	9.84	9.84	9.84	9.84	9.84	9.84
36	9.50	0.09	9.84	9.84	9.84	9.84	9.84	9.84
37	9.76	0.11	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86
38	9.62	0.11	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86
39	9.80	0.12	9.87	9.87	9.87	9.87	9.87	9.87
40	9.72	0.13	9.87	9.88	9.88	9.88	9.88	9.88
41	9.79	0.13	9.87	9.88	9.88	9.88	9.88	9.88
初始 $X^*=med X_i$	9.75	—	—	—	—	—	—	—
$med X_i - X^* $	—	0.07	—	—	—	—	—	—
初始 $S^*=1.483 \times med X_i - X^* $	—	0.104	—	—	—	—	—	—
稳健平均值 X^*	—	—	9.722	9.721	9.720	9.719	9.719	9.719
标准偏差 SE	—	—	0.105	0.109	0.112	0.113	0.113	0.114
稳健标准差 $S^*=1.134 \times SE$	—	—	0.119	0.124	0.127	0.128	0.129	0.129
$\varphi=1.5 \times S^*$	—	0.156	0.179	0.186	0.190	0.192	0.193	0.193
$X_i^*=$ 平均值 $-\varphi$	—	9.557	9.543	9.535	9.530	9.527	9.526	9.525
$X_i^*=$ 平均值 $+\varphi$	—	9.869	9.902	9.907	9.910	9.911	9.912	9.912

3 结论

利用质控图法和稳健 – 迭代统计法对杜马斯燃烧法测定肥料氮的实验室积累的质控样品数据进行了计算，两种方法评估测量不确定度结果分别为 0.24% 和 0.26%，具有较好的一致性。由于质控样

品测量数据具有一定的广度，可反映较长一段时期内实验室的测量水平，不仅可用于实验内部质量控制评价，还可以利用 top-down 法对杜马斯燃烧法测定肥料氮的测量不确定度进行评估，为充分利用实验室的质控数据评估测定方法的测量不确定度进行了有益的探索。

参考文献:

[1] ISO/IEC Guide 98-3: 2008, Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995) [S].

[2] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1—2012, 测量不确定度评定与表示 (含第1号修改单) [S].

[3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006: 2019, 化学分析中不确定度的评估指南 [S].

[4] GB/T 27430—2022, 测量不确定度在合格评定中的作用 [S].

[5] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01-G003: 2021, 测量不确定度的要求 (2023年第一次修订版) [S].

[6] 国家市场监督管理总局. 检验检测机构资质认定评审准则 [Z]. 2023.

[7] 国家认证认可监督管理委员会. RB/T 030—2020, 化学分析中测量不确定度评估指南 [S].

[8] ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement [S]. Geneva (1993).

[9] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.2—2012, 用蒙特卡洛法评定测量不确定度 [S].

[10] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1135—2005, 化学分析测量不确定度评定 [S].

[11] Dabalus I M, Schweikert T M, Cannavan A. Comparison of methods for the estimation of measurement uncertainty for an analytical method for sulphonamides [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2008, 25 (12): 1439–1450.

[12] Ceriotti F. Deriving proper measurement uncertainty from Internal Quality Control data: an impossible mission [J]. Clinical Biochemistry, 2018, 57: 37–40.

[13] Martinello F, Snoj N, Skitek M, et al. The top-down approach to measurement uncertainty: which formula should we use in laboratory medicine [J]. Biochemia Medica (Zagreb), 2020, 30 (2): 020101.

[14] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL022: 2018, 基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南 [S].

[15] 程刚, 赵峰, 胡炜, 等. Top-down 技术控制图法评估电感耦合等离子体质谱法测定菠菜中铜含量的不确定度 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (11): 4220–4224.

[16] 狄一安, 孙海容, 孙培琴, 等. 用质控图和稳健统计-迭代法评估环境检测实验室测量不确定度 [J]. 岩矿测试, 2014, 33 (1): 57–66.

[17] 周瑞, 狄一安, 于跃, 等. 用质控图法和稳健统计法评估热裂解-原子吸收光谱法测量固体样品汞含量的不确定度 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5 (2): 1–8.

[18] 高川川, 史训瑶, 朱文静, 等. 用质控图和稳健统计-迭代法评估烟草中钾的实验室测量不确定度 [J]. 烟草科技, 2015, 48 (3): 53–60.

[19] 李桂花, 吕子古, 保万魁, 等. 杜马斯-碳氮分析仪法测定缓控释氮肥释放氮量 [J]. 农业工程学报, 2014, 30 (23): 275–280.

[20] 班雁华, 陈桂鸾, 刘晓瞳, 等. 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定含氨基酸肥料中氮含量的比较 [J]. 肥料与健康, 2023, 50 (5): 73–76.

[21] 欧雄波. 杜马斯燃烧法测定肥料中总氮含量的测量不确定度评估 [J]. 生物化工, 2022, 8 (3): 93–96.

[22] GB/T 27407—2010, 实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能 [S].

[23] GB/T 6379.5—2006, 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第5部分: 确定标准测量方法精密度的可替代方法 [S].

Evaluation on measurement uncertainty of nitrogen in fertilizer by quality control chart and robust statistics-iterative method

LI Xu-ran^{1, 2}, LIU Mi^{1, 2}, MENG Yuan-duo³, ZHANG Yu-wei^{1, 2}, WANG Hong^{1, 2*} [1. State Key Laboratory of Efficient Utilization of Arid and Semi-arid Arable Land in Northern China/Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081; 2. China National Center for Quality Supervision and Test of Chemical Fertilizers (Beijing), Beijing 100081; 3. National Agro-Tech Extension and Service Center, Beijing 100125]

Abstract: Based on laboratory accumulated quality control data, the *top down* method can be directly used to evaluate measurement uncertainty, which is more convenient than traditional *bottom up* methods. Our laboratory accumulated 41 data on the nitrogen content of fertilizer quality control samples determined by the Dumas combustion method. The Anderson-Darling test for normal distribution of data and the *t*-test for bias from theoretical reference were conducted. Result indicated that the measured data was randomly distributed. The quality control chart according to the average and exponential weighted moving average values confirmed that the measurement system was controlled. The extended measurement uncertainty of 0.24% and 0.26% were calculated using the quality control chart method and robust statistical iteration method, respectively. The measurement uncertainty of the Dumas method for determining fertilizer nitrogen content obtained by the two methods had good consistency. The *top down* method can be practicality carried out through the quality control data accumulated in the laboratory. Moreover, the evaluation of measurement uncertainty of detection methods is linked with laboratory quality control work.

Key words: fertilizer; nitrogen; quality control chart; robust statistics iterative method; measurement uncertainty