

# 校准曲线截距误差和检验方法

陈怀玉

(安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230061)

中图分类号: X 830.2 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2000)03-0038-01

对环境监测样品的分析大部分采用校准曲线定量法, 校准曲线拟合方程的质量对监测结果的可靠性影响很大。把测量信号值( $y$ )对标准物质含量( $x$ ), 用最小二乘法拟合校准曲线方程有两种方法, 一种是直接拟合, 一种是扣除空白信号值后再拟合, 两种方法截距( $a$ )的含义不同, 这里论述的截距是指后者。

## 1 截距误差产生的原因

分析方法的依据是测量信号值与样品待测物质含量成某种确定的直线关系, 空白信号估计值应是空白实际测定值。理论上校准曲线的截距应是0。非零截距是由截距误差产生的, 其中包括随机误差、系统误差和过失误差。

### 1.1 截距的随机误差

以分光光度法为例, 校准曲线测定时, 操作的随机误差是不可避免的, 其中包括标准加入量、显色溶液的体积、仪器稳定性、环境条件和读数的随机性等。只有把随机误差控制在一定范围, 结果才有意义。截距的随机误差用剩余标准差表示。

### 1.2 截距的系统误差

在校准曲线拟合时, 各个浓度点都要减去空白, 若空白值偏低, 各个浓度点值趋于增高, 截距出现系统正误差, 反之, 则会出现系统负误差。所以, 空白信号测定值的误差可以看作截距的系统误差。

### 1.3 截距的过失误差(拟合失真误差)

拟合失真误差是有些浓度点显著偏离校准曲线趋势线的正常范围, 校准曲线拟合时必然要改变截距作补偿。产生拟合失真的原因, 除了个别浓度点操作失误外, 主要由仪器性能和(或)方法缺陷造成。如分光光度法光度计的入射光都不是单色光、非特征吸收光的影响、吸光度明显低于理论值等。方法缺陷表现在吸光物质随浓度变化时, 由于化学、物理的原因, 引起结构变化, 使标准系列一定浓

度偏离比尔定律。这些过失误差都能在校准曲线拟合方程的截距上明显地显示出来。

## 2 截距误差的检验和控制

### 2.1 截距随机误差的检验和控制

用剩余标准差表示的截距随机误差, 可用截距( $a$ )与校准曲线剩余标准差( $S_E$ )的比值来检验, 定义为相对截距, 表达式为:

$$RAaD = (a/S_E)100\%$$

根据统计学概念和实际验证, 可把  $RAaD \leq 30\%$  作为截距随机误差的合格限。

### 2.2 截距系统误差的检验和控制

由于空白测定信号值一般比较小, 使用单次空白值会产生较大的截距系统误差。建议每条校准曲线至少测两个空白, 取均值作空白扣除。检验指标采用空白极差对平均值的比值, 表达式为:

$$RAa = (A_{0\max} - A_{0\min})/A_0$$

$$RAa \leq 50\% \text{ 为合格限。}$$

### 2.3 截距过失误差的检验和控制

截距的过失误差一般比较大, 从截距的数值上就可加以判断。对于一条校准曲线来说, 可先算出各浓度点信号估计值与实测值之差, 绝对值最大者为可疑值。然后用 Grubbs 检验对其进行检验。对于多条校准曲线, 则可采用方差检验。

## 3 校准曲线拟合方程的合理使用

显然, 不能使用不合格的校准曲线拟合方程, 即使合格的校准曲线方程, 使用时也必须简化。因为非0截距是由各类误差引起的, 舍弃它会减少一些测定误差, 使监测结果更可靠。

收稿日期: 2000-02-15; 修订日期: 2000-03-23

作者简介: 陈怀玉(1941-), 男, 安徽阜阳人, 高级工程师, 大学, 已发表论文7篇。