

Application of Grey System Theory in the Evaluation of Uncertainty in Chemical Testing Field

Tao Yue, Xiujie Zhang, Yanli Guo

Modern Testing Services Shanghai Co., Ltd., Shanghai
Email: ryue@mts-global.com

Received: Aug. 8th, 2013; revised: Sep. 6th, 2013; accepted: Sep. 18th, 2013

Copyright © 2013 Tao Yue et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Based on grey theory, chemical testing may be treated as a grey process. The chemical testing results are analyzed by grey theory and measurement uncertainty is evaluated. This paper describes the feasibility of grey evaluation application in measurement uncertainty in chemical testing field.

Keywords: Grey Theory; Chemical Testing; Uncertainty

灰色系统理论在化学检测不确定度评定中的应用

岳涛, 张秀杰, 郭艳丽

颀泓(上海)测试技术服务有限公司, 上海
Email: ryue@mts-global.com

收稿日期: 2013年8月8日; 修回日期: 2013年9月6日; 录用日期: 2013年9月18日

摘要: 本文从灰理论原理出发, 将化学检测过程视作一个灰色过程, 应用灰理论对化学检测结果进行分析, 评定测量不确定度, 表述了灰色评定在化学检测领域不确定度评定中的可行性。

关键词: 灰理论; 化学检测; 不确定度

1. 引言

在许多化学产品及化学检测领域中, 很多重要的决策都是建立在化学检测的结果基础上, 例如, 化学检测的结果可以用于估计收益、判定某些材料是否符合特定法规或法定限量、或估计其货币价值。因此, 对化学检测结果的质量控制及产品合格的符合性评价需要进行大量的数据分析及处理。测量不确定度就是数据分析中的重要指标, 它将直接影响着对结果的判定。传统的统计学需要大量的实验数据或已知概率分布函数, 较难用传统的统计理论来估计真值的不确

定度。

灰色系统理论是邓聚龙^[1]于 80 年代创立的, 它可以利用已知小样本、贫信息等不确定系统作为研究对象来预测未知信息, 使系统由“灰”变“白”^[2,3]。累加生成是使灰色系统由“灰”变“白”的一种方法, 在灰色系统理论中具有重要地位。对于非负准光滑序列, 其一次累加生成序列具有准指数规律^[4,5]。化学检测过程可视为一个灰色过程, 这一过程可以认为是用一定完善程度或准确度等级的器具作为标准, 对相对不完善的被测量进行比较的过程。本文对化学检测中“蒸汽吸收法测定甲醛含量”及“皮革中偶氮染料的

测定”的标准不确定度评定过程中如何利用灰度理论进行 A 类不确定度的评定作出探讨。

2. 实验部分

2.1. 甲醛测试

2.1.1. 检测程序

称取 $1\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ ($20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) 样品, 用棉线将样品悬于 500 mL 玻璃瓶中, 加入 50 mL 去离子水, 盖紧瓶盖, 在 $49^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 $20\text{ h} \pm 15\text{ min}$, 后冷至室温, 将样品取出, 重新拧紧盖子, 振荡以使瓶壁上的冷凝液混合在一起。加入显色剂, 在 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中震荡 $30\text{ min} \pm 15\text{ min}$, 后冷却 30 min 到室温, 以 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 比色皿在分光光度计波长为 412 nm 处测其吸光度。

2.1.2. 甲醛含量计算

甲醛含量 w 可表示为

$$w = \frac{c_0 \times V}{m}$$

式中: c_0 ——吸收试样的溶液中的甲醛浓度, $\mu\text{g/mL}$; V ——吸收试样的溶液总体积, mL ; m ——试样的质量, g 。

2.2. 偶氮测试

2.2.1. 检测程序

取代表性试样, 剪成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 碎片, 混匀, 准确称取 1.00 g (精确至 0.01 g) 置于反应器中。向反应器加 17 mL 柠檬酸盐缓冲液, 于 $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中恒温振荡 (30 ± 2) min 。加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液, 剧烈振荡后立即放回 $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中, 还原 (30 ± 1) min , 并在 2 min 内冷却至室温。萃取液完全倒入硅藻土柱中, 吸附 15 min 。然后用 80 mL 叔丁基甲基醚按 10 、 10 、 20 、 40 mL 的顺序洗脱。洗脱液于 50°C 下真空浓缩至 1 mL 。用缓氮气流吹干。浓缩后残余物立即用 2.0 mL 甲醇溶液溶解, 用 GC/MS 测量。

2.2.2. 偶氮含量计算

偶氮含量 w 可表示为

$$w = \frac{c_0 \times V}{m}$$

式中: c_0 ——甲醇溶液中的偶氮浓度, $\mu\text{g/mL}$; V ——

甲醇体积, mL ; m ——试样的质量, g 。

3. 标准不确定度的评定

3.1. 标准不确定度灰评定的数学模型

对甲醛、偶氮染料含量进行重复测定, 得到一组数据序列。将其按从小到大顺序排序, 为:

$$X^{(0)} = \{x^{(0)}(i), i=1, 2, \dots, n\}$$

其中 $x^{(0)}(i) \leq x^{(0)}(i+1)$ 。

将排序序列 $x^{(0)}$ 作一次累加生成, 得到累加序列 $x^{(1)}$ 。

$$\begin{aligned} X^{(1)} &= \{x^{(1)}(i), i=1, 2, \dots, n\} \\ &= \{x^{(0)}(1), x^{(0)}(1) + x^{(0)}(2), \dots, \\ &\quad x^{(0)}(1) + x^{(0)}(2) + \dots + x^{(0)}(n)\} \end{aligned}$$

以测量次数 i 为横坐标, 累加值 $x^{(1)}(i)$ 为纵坐标作图, 得到如图 1 的图形。图 1 中直线 1 为理想测量过程的直线, 其为通过原点 $(0, 0)$ 及 $(n, x^{(1)}(n))$ 两点的直线, 曲线 2 为实际测量过程累加值曲线。直线 1 和曲线 2 的差异在一定程度上反映了测量数据的离散程度, 也反映了 A 类测量不确定度的大小。

以图 1 中直线 1 和曲线 2 之间沿纵坐标轴方向的距离 $\Delta(k)$ 来描述测量值与理想值之间的差异程度, 用最大距离值 Δ_{\max} 来表征测定结果的分散性, Δ_{\max} 越大, 测定数据越分散, 其标准差也越大, 可以根据最大距离值 Δ_{\max} 和测量次数来评定测定结果的 A 类标准不确定度。定义

$$\Delta(i) = \frac{x^{(1)}(i)}{n} - x^{(1)}(i)$$

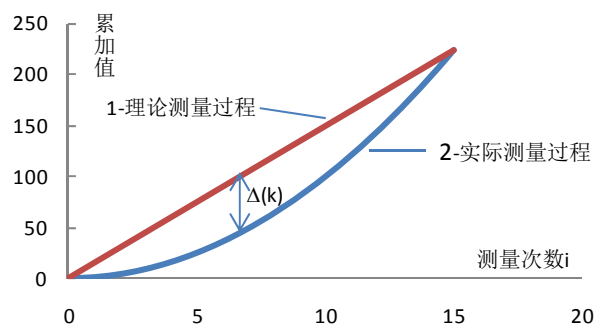


Figure 1. Measurement process
图 1. 测量过程图示

$$\Delta_{\max} = \max(\Delta(1), \Delta(2), \dots, \Delta(n),)$$

$$s = c \cdot \frac{\Delta_{\max}}{n}$$

式中： c 为灰色系数，一般取值 2.5。

3.2. 评定方法

A 类标准不确定度

$$u_A(x) = s = c \cdot \frac{\Delta_{\max}}{n}$$

3.3. 甲醛含量标准不确定度的计算

试验结果列于表 1，根据公式进行计算，计算结

果一并列于表 1。本实验结果如用白塞尔公式计算结果为 0.251 mg/kg。

按灰度评定方法步骤如下：将 6 次测定值由小到大排列，得到系列 $x^{(0)}$ 。经一次累加生成得到累加序列 $x^{(1)}$ ，再由公式计算各次 $\Delta(i)$ 。从表 1 中可以看出， $\Delta_{\max} = 0.59$ mg/kg。则 A 类标准不确定度

$$u_A(x) = s = c \cdot \frac{\Delta_{\max}}{n} = 2.5 \times \frac{0.59}{6} = 0.246 \text{ mg/kg}$$

3.4. 偶氮含量标准不确定度的计算

试验结果列于表 2，根据公式进行计算，计算结果一并列于表 2。本实验结果如用白塞尔公式计算结

Table 1. The results of formaldehyde content and grey evaluation
表 1. 甲醛含量测试结果及灰度评定计算结果

序号	甲醛含量 (mg/kg)	排序后甲醛含量 $x^{(0)}$ (mg/kg)	累加序列 $x^{(1)}$ (mg/kg)	$\frac{X^{(1)}(i)}{n}_i$	$\Delta(i)$ (mg/kg)
1	40.01	39.35	39.35	39.64	0.29
2	39.83	39.44	78.79	79.27	0.48
3	39.35	39.53	118.32	118.91	0.59
4	39.44	39.66	157.98	158.55	0.57
5	39.66	39.83	197.81	198.18	0.37
6	39.53	40.01	237.82	237.82	0

Table 2. The results of azo dye content and grey evaluation
表 2. 偶氮含量测试结果及灰度评定计算结果

序号	偶氮含量 (mg/kg)	排序后偶氮含量 $x^{(0)}$ (mg/kg)	累加序列 $x^{(1)}$ (mg/kg)	$\frac{X^{(1)}(i)}{n}_i$	$\Delta(i)$ (mg/kg)
1	59.03	55.05	55.05	64.11	9.06
2	63.08	59.03	114.08	128.22	14.14
3	65.27	59.08	173.16	192.32	19.17
4	65.42	59.92	233.08	256.43	23.35
5	68.23	60.85	293.93	320.54	26.61
6	64.61	63.08	357.01	384.65	27.64
7	59.08	63.33	420.34	448.76	28.42
8	60.85	63.96	484.30	512.86	28.57
9	63.96	64.61	548.90	576.97	28.07
10	66.52	65.27	614.18	641.08	26.90
11	66.55	65.42	679.59	705.19	25.59
12	67.43	65.80	745.39	769.30	23.91
13	66.15	65.96	811.35	833.40	22.06

续表

14	55.05	66.15	877.50	897.51	20.02
15	59.92	66.52	944.01	961.62	17.61
16	63.33	66.55	1010.56	1025.73	15.17
17	65.96	67.09	1077.65	1089.84	12.19
18	65.80	67.43	1145.07	1153.94	8.87
19	67.09	68.23	1213.30	1218.05	4.75
20	68.85	68.85	1282.16	1282.16	0.00

果为 3.61 mg/kg。

按灰度评定方法步骤如下：将 20 次测定值由小到大排列，得到系列 $x^{(0)}$ 。经一次累加生成得到累加序列 $x^{(1)}$ ，再由公式计算各次 $\Delta(i)$ 。从表 2 中可以看出， $\Delta_{\max} = 28.57 \text{ mg/kg}$ 。则 A 类标准不确定度

$$u_A(x) = s = c \cdot \frac{\Delta_{\max}}{n} = 2.5 \times \frac{28.57}{20} = 3.57 \text{ mg/kg}$$

4. 结论

从标准不确定度的计算结果可以看出，灰色评定模型得到的结果与白塞尔公式计算结果相吻合。事实上，通过相关实验，在不同样本个数的情况下灰色评定均有可靠的计算结果。在样本数量较少的情况下，

灰色评定模型计算出的结果更接近理论值。因此，灰色系统理论在化学检测领域对不确定度评定具有更实际的意义。

参考文献 (References)

- [1] 邓聚龙 (1993) 灰色系统控制. 华中理工大学出版社, 武汉.
- [2] Wang, Z.Y., Qin, P. and Gao, Y.S. (1999) Grey evaluation of measurement uncertainty. *The Journal of Grey System*, **11**, 347-352.
- [3] Zhu, J.M. and Wang, Z.Y. (2000) A grey evaluation model of measurement uncertainty. *The Journal of Grey System*, **12**, 207-214.
- [4] 刘思峰, 党耀国, 方志耕, 谢乃明, 等 (2010) 灰色系统理论及其应用. 第五版, 科学出版社, 北京.
- [5] Han, L.F., et al. (2013) Evaluation of measurement uncertainty based on grey system theory for small samples from an unknown distribution. *Science China*, **6**, 1517-1524.