

光学合金镀膜层分析数据的误差管理*

初 真 林

摘要: 本文论述了高频小火花发射光谱分析铝镁合金镀膜层组份的误差管理。用电感耦合高频等离子体发射光谱对照分析后,求得火花光谱的校正系数。从数理统计角度检验了方法的置信度和精密度。

一、前 言

我们用高频小火花发射光谱直接分析了仅有零点几微米厚的光学铝镁合金镀膜层组份,取得了满意结果。方法是将电极改装为运动情况下放电,以合金膜层为放电中的一个电极,与石墨电极在相对运动中放电激发,进而测定组份的激发谱线强度与其相关的含量。对本方法的测试结果,用 ICP-AES 法进行了印证对照。为保证对照仪器所得结果的可靠性,我们先用化学标样校正了仪器分析结果,然后对火花光谱结果进行校正,求出修正系数,得到了较好的一致性。本文从数据处理角度论述了对测试结果进行误差管理的办法。

二、根据标样已知值对 ICP-AES 结果校正以消除系统误差

ICP-AES 给出的是 Al 和 Mg 及其它元素的浓度,结果按 $Mg\% = \frac{c_{Mg}}{c_{Mg} + c_{Al}} \times 100$ 计算,其中 c 表示浓度。但其它微量杂质的存在不一定能保证 c_{Mg} 与 c_{Al} 之和等于样品总浓度,另外仪器本身也不能排除系统误差不存在,这可从对标样分析结果看出。由 ICP-AES 所得结果普遍比标样值低,如表 1 所示。由表中结果看出,若 ICP-AES 法按公式 $Mg\% = \frac{c_{Mg} - V_{Mg}}{G_{\#}} \times 100$

表 1 ICP-AES 结果与已知结果比较

编 号	已 知 结 果 (Mg%)	样 品 称 重 (g)	稀 释 体 积 (mL)	浓 度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	ICP-AES 测试结果			
					c_{Mg} ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	c_{Al} ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	$Mg\% = \frac{c_{Mg}}{c_{Mg} + c_{Al}} \times 100$	$Mg\% = \frac{c_{Mg} \cdot V_{Mg}}{G_{\#}} \times 100$
1	0.46	0.0176	100	0.81	0.699	170.10	0.41	0.40
2	1.72	0.0100	100	1.72	1.169	95.60	1.21	1.17
3	4.08	0.0101	100	4.12	3.862	94.07	3.94	3.82
4	4.90	0.0192	100	9.06	8.935	175.50	4.84	4.65

表 2 ICP-AES 结果校正系数

编 号	c_v (%)	c_I (%)	$K_i = \frac{c_v}{c_I}$
1	0.46	0.41	1.12
2	1.72	1.21	1.42
3	4.08	3.94	1.04
4	4.90	4.84	1.01

计算的话,其结果更低一些。考虑到膜层样品是按公式 $Mg\% = \frac{c_{Mg}}{c_{Mg} + c_{Al}} \times 100$ 计算的,所以 ICP-AES 结果也按此公式取表中最后第二栏值。将其分别与已知结果比较,设已知结果为 c_v , ICP-AES 结果为 c_I , 则按表 2 分别求出校正系数 K_i , 并求 K 。

由 $K = \frac{c_v}{c_I}$, 得 $c_v = K c_I$ 。这样将 ICP 结果 c_I 乘校正因数

* 国家自然科学基金资助课题

K, 便消除了ICP-AES 法的系统误差。

三、以ICP-AES结果为基准对火花发射光谱结果校正

因薄膜样品是镀在玻璃基质上, 采用的是铝镁合金块状标样, 火花放电在标样上的放电深度超过了膜层厚度, 而在样品上放电的斑痕却比标样宽。且玻璃的导电、散热与合金差别很大, 这些都有可能引入误差, 所以应当用 ICP-AES 结果进行校正。

同上处理, 设火花光谱结果为 c_s , ICP-AES 结果为 c_I , 校正因子为 α , 得 $c_I = \alpha c_s$ (1)

再设校正后的 c_s 为 c_s' , $\alpha = \frac{c_s'}{c_s}$,

则 $c_s' = \alpha c_s$ (2)

比较 (1)、(2) 两式, 得 $c_s' = c_I$ (3)

可见, 将火花光谱结果 c_s 乘上校正因子 α , 便相当于 ICP-AES 所测结果了。需要注意的是 α 本身与膜厚 T 有关的多因素函数: $\alpha = f(T, c_I, c_s)$, 因之, 校正时对不同厚度的膜层样

表 3 ICP-AES 对火花发射光谱校正表

厚度 (Å)	c_I		\bar{c}_I	c_s		\bar{c}_s	$\alpha = \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_s}$	$c_s' = \alpha c_s$	\bar{c}_s'
	次数	结果		次数	结果				
2050	1	3.44	3.96	1	2.54	2.36	1.68	4.27	3.96
	2	4.47		2	3.19			5.36	
	/	/		3	1.89			3.18	
	/	/		4	1.84			3.09	
2500	1	2.40	2.36	1	2.45	2.29	1.03	2.52	2.36
	2	1.82		2	2.00			2.06	
	3	2.86		3	2.63			2.71	
	/	/		4	2.09			2.15	
3010	1	2.73	2.96	1	2.00	1.99	1.49	2.98	2.96
	2	3.19		2	2.02			3.01	
	/	/		3	1.95			2.90	
5565	1	2.67	2.25	1	3.72	3.31	0.68	2.53	2.25
	2	2.50		2	3.70			2.52	
	3	1.59		3	3.36			2.28	
	/	/		4	3.18			2.16	
	/	/		5	3.18			2.16	
	/	/		6	2.72			1.85	

品当取不同的 α 值。校正结果如表 3。

从表中结果看出，校正后单次测定结果与 ICP-AES 比较有一定差异，但经算术平均后，两者便相同了。

四、用标样测定结果统计方法的误差

由于样品来源与数量的限制，不可能用大量样品测试结果来统计方法的误差，所以根据标样 16 次测定结果对误差统计如表 4（标样已知值为 2.71）。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = 0.14$$

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \pm 0.19$$

$$\text{变动系数 } C.V = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \pm 6.8\%$$

取置信度 α 为 95%，查表^[1]得 Student 系数 $t_{15, 0.95} = 2.13$ ，

则平均值的绝对误差按下面公式计算为：
$$\sigma = t_{\alpha, n} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$= \pm 0.10$$

置信界限表示为： $C.L = \bar{x} \pm \sigma = 2.81 \pm 0.10$ 。

这就是说，按此方法作无限多次分析，偶然误差服从正态分布，单次测定结果落在 2.81 ± 0.10 界限内的概率为 95%，而在此界限之外出现的可能性仅有 5%。

表 4 误差统计

n	x_i (%)	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	2.66	-0.15	0.0225
2	2.75	-0.06	0.0036
3	2.72	-0.09	0.0081
4	2.74	-0.07	0.0049
5	2.60	-0.21	0.0441
6	2.72	-0.09	0.0081
7	2.63	-0.18	0.0324
8	2.51	-0.30	0.0900
9	2.87	0.06	0.0036
10	3.28	0.47	0.2209
11	2.79	-0.02	0.0004
12	3.09	0.28	0.0784
13	2.92	0.11	0.0121
14	2.98	0.17	0.0289
15	2.86	0.05	0.0025
16	2.83	0.02	0.0004
/	$\bar{x} = 2.81$	$\Sigma = 2.33$	$\Sigma = 0.5609$

五、用统计量 t 和 F 检验方法的置信度与精密度

t 检验与 F 检验是分析测试中使用的两种统计量，它们是用来作非规范化所得结果比较的。

1. t—检验法验证置信水平

因为统计量 t 可满足有限数目样品测定的平均值与标样值作比较，故用 t 来检验前面所取的置信水平 (α 为 95%) 是否可以信赖。

根据 t 值方程式： $t = \frac{(\bar{x} - \mu) \sqrt{n}}{S}$ ，其中 μ 为真值。检验标准按 $t_{算} < t_{表}$ ，则结果

可靠， $t_{算} > t_{表}$ ，则结果不可靠。由第三部分结果，计算得 $t_{算} = \frac{(2.81 - 2.71) \sqrt{16}}{|\pm 0.19|} = 2.10$ ，

查表^[2]得 $t_{表} = 2.12$ ，比较 $t_{算} < t_{表}$ ，所以按 95% 置信水平，分析结果是可信的。

2. 用 F—检验法比较两种方法的精密度

对铝镁合金光学镀膜层样品，进行了火花发射光谱与 ICP-AES 两种方法的对照分析，现在我们用统计量 F 来比较两种不同方法所得数据间精密度差异性是否符合要求。

根据 F 值方程式: $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$, 其中

$$S_1^2 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{i=1}^{n_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2, S_2^2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{i=1}^{n_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2$$

判断标准按: $F_{算} \leq F_{表}$, 则差异小, 反之则差异大。为此需先计算出两种方法的方差 S^2 值, 亦称为离散度。

前面用标准偏差描述了标准样品的十六次测定数据, 误差统计结果表明了运动状态下进行薄层分析的实际可信性。但是由于样品与标样在厚度、基质及结构上的差别, 对标样的误差统计并不能完全代替和反映样品测试的误差情况, 这就需要计算样品测试的误差。对于样品来说, 每一组测定次数都是十分有限的, 我们的测定次数仅在 2 ~ 6 次之间。为反映测定结果的全部情况, 而保留了所有数据。这里我们采用极差法求 S 。

设一组数据间的极差值为 E_n , 范围乘数为 $R_n^{[3]}$, 则计算公式为

$$S = E_n R_n$$

根据此式算得结果列入表 5。由表 5 中数值, 分别求出 ICP-AES 法与火花光谱法的方差

表 5 两种方法误差比较

厚度 (Å)	ICP-AES 法					火花光谱法				
	次数	结果	E_n	R_n	S_A	次数	结果	E_n	R_n	S_B
2050	2	3.44	1.03	0.886	0.91	4	4.27	2.27	0.486	1.10
							5.36			
							3.18			
							3.09			
2500	3	2.40	1.04	0.591	0.61	4	2.52	0.65	0.486	0.32
							2.06			
							2.71			
							2.15			
3010	2	2.73	0.46	0.886	0.41	3	2.98	0.11	0.591	0.06
							3.01			
							2.90			
5565	3	2.67	1.08	0.591	0.64	6	2.53	0.68	0.395	0.27
							2.52			
							2.28			
							2.16			
							2.16			
							1.59			

S_A^2 和 S_B^2 , 代入 F 值方程式中, 求得 $F_{算}$ 与 $F_{表}^{[4]}$ 比较, 得出结论, 一同列入表 6。其中, ϕ_A 、 ϕ_B 分别为两种方法的自由度, P_n 为误差出现次数的百分率, $F_{表}$ 值是由高斯分布计算, 按照两组数据的自由度得到的。需注意的是计算 F 时总是把方差值大的做为分子, 故 F 值恒大于 1。

从表中数据可以看出, 2050 Å 和 2500 Å 两组数据间精密度一致性是很好的; 对 3010 Å 一

表 6 两种方法精度比较

厚度 (Å)	S^2_A	S^2_B	F	ϕ_A	ϕ_B	P_α	$F_{表}$	比 较	结 论
2050	0.83	1.20	1.4	1	3	0.10 0.05 0.01	53.6 216 5403	$F_{算} < F_{表}$	差异很小
2500	0.37	0.10	3.7	2	3	0.10 0.05 0.01	5.39 9.28 29.5	$F_{算} < F_{表}$	差异很小
3010	0.17	0.0036	47.2	1	2	0.10 0.05 0.01	8.53 18.5 98.5	$8.53 < 18.5$ $< F_{算} < 98.5$	差异较大
5565	0.41	0.073	5.6	2	5	0.10 0.05 0.01	3.78 5.79 13.3	$3.78 < F_{算}$ $< 5.79 < 13.3$	差异较小

栏, $F_{算}$ 大于 P_α 为 0.10 和 0.05 对应的 $F_{表}$ 值而小于 P_α 为 0.01 对应的 $F_{表}$ 值。这说明在误差分布几率总面积中, 占 10% 和 5% 面积处未出现偏差值而在 1% 面积处出现, 那么所出现的偏差值占有比 10% 和 5% 小而比 1% 大的面积, 根据统计分布规律, 当属较大偏差出现几率的范围值, 因此两组数据精度差别较大。而对 5565 Å 一栏, 在 5% 面积处已出现偏差值, 显然好于 3010 Å 一组而劣于 2050 Å 和 2500 Å 埃两组的测定值。

以上是对运动电极光谱法测定空间探测光学合金镀膜层组份的误差管理办法。经过如此处理后, 确定了方法的常规分析可行性, 并为镀膜研制工作提出了有价值的数值。

参 考 文 献

- [1] 发射光谱分析编写组编,《发射光谱分析》,冶金工业出版社, 312, 1977。
- [2] 同上。
- [3] 黄子卿, 化学通报, 1, 52, 1978。
- [4] C.R.N.Strouls et al., Chemical Analysis, 1, Clarendon Press, Oxford, 39, 1962.

Error Management of Analytical Datum for Optical Alloy Plating Films

Chu Zhenlin

Abstract

This paper expounds error management of the composition analysis of the aluminium-magnesium alloy film by high-frequency small spark emission spectral method. The correct coefficient is obtained by contrast to ICP-AES. Conviction and precision of the method are examined from mathematical statistics.