

人血清中 C 肽测量参考方法不确定度评定示例

B.1 按照不确定度的来源进行评定

B.1.1 概述

B.1.1.1 测量方法

国家计量技术规范 JJFXXXX- XXXX 《人血清中 C 肽测量参考方法 (LC-MS/MS 法)》。

B.1.1.2 测量标准

GBW09241, C 肽纯度标准物质, 纯度为 81.2%。

B.1.1.3 测量对象

GBW09871, 冰冻人血清中 C 肽标准物质

B.1.1.4 测量过程

GBW09241 (以下简称标准物质) 配制系列浓度校准溶液, 每批测量前后分别进行, 样品按要求复溶后使用, 3 天共测量 15 次, 取其平均值计算。

B.1.2 不确定度来源分析

同一血清样品在不同的时间按相同的条件测量即重复进样分析, 测定值会出现上下波动, 这与仪器自身的性能, 测定的浓度水平有关。在正式测定前, 为了保证分析的准确性, 对仪器进行了维护, 以保证处于比较稳定状态。分析后考察所有的分析数据。该因素作为随机误差体现在整个测量过程的重复性中, 不单独计算此类不确定度。

按照分析的要求, 对同一浓度的血清样品进行了多次测定, 包括批内和批间的重复测定, 由此引入重复测定产生的不确定度。本研究所用的标准溶液均使用重量法配制, 由此引入称量产生的不确定度。配制用的标准品纯度引入校准品产生的不确定度。分析时血清和内标溶液的添加都使用称重的方法得到其精确量, 由此引入称量产生的不确定度。

综上, 计算血清 C 肽测量的不确定度列在表 B.1:

表 B.1 血清 C 肽测量的不确定度来源分析

| 参数 | 不确定度来源 | 量值 | 标准不确定度 | 自由度 | 类型 | 数据来源 |
|---------------|-------------|--------|-----------------------|-------|----|-------------|
| 样品重复测量(ng/mL) | 多次重复测量的标准偏差 | 2.66 | 0.023 | 14 | A | 重复测定 15 份样品 |
| 同位素内标固体称量 | 天平称量 | 1.201 | 5.77×10^{-4} | large | B | 天平校准证书 |
| 同位素标记储备溶液称 | 天平称量 | 20.23 | 5.77×10^{-3} | large | B | 天平校准证书 |
| 同位素标记溶液称量 | 天平称量 | 20.12 | 5.77×10^{-3} | large | B | 天平校准证书 |
| 标物纯度(%) | 标物纯度 | 81.2 | 4.2 | large | B | 标物证书 |
| 血清样品称量(mg) | 天平称量 | 152.57 | 5.77×10^{-3} | large | B | 天平校准证书 |
| 血清密度测量 | 密度计测定 | 1.035 | 0.0058 | large | B | 实验结果 |

B.1.3 不确定度分量的计算

根据 CNAS—GL06: 2006, 数值 y 的合成标准不确定度 $u_c(y)$ 和其所依赖的独立参数 $x_1, x_2 \dots x_n$ 的不确定度之间的总关系式如下:

$$u_c(y(x_1, x_2 \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}$$

B.1.4 合成标准不确定度评定

根据 GB/T15000.3-2008/ISO Guide 35: 2006, 扩展合成不确定度是通过合成定值测量、均匀性和稳定性对特征值总不确定度的贡献来评估的。

$$u_{CRM} = k \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{fcs}}^2 + u_{\text{sts}}^2}$$

其中包含因子 $k=2$ 。由于规定的运输条件(干冰运输)与长期保存的条件一致, 故不考虑运输不稳定性造成的不确定度; 在规定的使用条件下(室温或 4°C 密闭放置 1 天内使用)各项目的浓度变化极小, 因此认为 u_{sts} 可以不予统计。

根据上述原则, 计算不确定度见表 B.2:

表 B.2 合成不确定度

| RM | 量值 ($\mu\text{mol/L}$) | u_{char} | u_{bb} | u_{ts} | 合成 不确定 度 | 包含 因子 | 扩展 不确定 度 | 相对 扩展 不确定 度% |
|----------|-----------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------|----------------|-----------------------|
| GBW09871 | 2.66 | 0.049 | 0.0007 | 0.0065 | 0.049 | 2 | 0.098 | 3.81 |

B.1.5 测量结果不确定度报告与表示

应用人血清 C 肽参考测量程序对样品进行测量时，经数值修约后，值为
(2.66 ± 0.05) ng/mL ($k=2$)

全国临床医学计量技术委员会征求意见稿