

“粮油质量安全检测与评价” 特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.03.008

# 基于蒙特卡洛法评定花生油脂肪酸组成的不确定度

朱琳, 周明慧, 张冰, 王松山, 李丽, 王松雪, 郭宝元, 张东

(国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

**摘要:** 采用蒙特卡洛法 (monte carlo method, 简称 MCM) 评定气相色谱法测定花生油脂肪酸组成的测量不确定度。结果表明: 花生油主要脂肪酸组分 C16:0 的不确定度为  $10.78\% \pm 0.23\%$ , C18:0 的不确定度为  $3.52\% \pm 0.08\%$ , C18:1n9c 的不确定度为  $45.75\% \pm 0.58\%$ , C18:2n6c 的不确定度为  $32.10\% \pm 0.52\%$ , C22:0 的不确定度为  $2.84\% \pm 0.07\%$ , MCM 法评定测量不确定度, 避免对测量模型求偏导数等复杂的测量推导及不确定度的 A 类评定和 B 类评定过程, 利用 MCM 软件可简便快速地求出花生油二十一种脂肪酸组分测量的不确定度, 该法为提高实验室不确定度评定能力提供了技术支持。

**关键词:** 蒙特卡洛法; 不确定度; 花生油; 气相色谱法; 脂肪酸组成

中图分类号: O657.7; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)03-0049-005

网络首发时间: 2020-04-17 11:28:35

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20200417.1057.005.html>

## Uncertainty evaluation of fatty acids in peanut oil based on Monte Carlo method

ZHU Lin, ZHOU Ming-hui, ZHANG Bin, WANG Song-shan, LI Li,  
WANG Song-xue, GUO Bao-yuan, ZHANG Dong

(Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The uncertainty of GC method in the determination of fatty acids in peanut oil was evaluated based on Monte Carlo method (MCM). The results show that the uncertainty of C16:0 is  $10.78\% \pm 0.23\%$ , C18:0 is  $3.52\% \pm 0.08\%$ , C18:1n9c is  $45.75\% \pm 0.58\%$ , C18:2n6c is  $32.10\% \pm 0.52\%$ , C22:0 is  $2.84\% \pm 0.07\%$ . The MCM method avoids the complicated measurement deduction such as partial derivative of measurement model and the process of type A and type B evaluation when used to evaluate the measurement uncertainty. The uncertainty of measurement of 21 fatty acid components in peanut oil can be easily and quickly calculated by MCM software. This method provides technical support for improving the evaluation ability of laboratory uncertainty.

**Key words:** monte carlo method; uncertainty; peanut oil; gas chromatography; fatty acids

随着检测实验室技术能力的提升, 实验室安

全风险越来越受到关注, 测量不确定度作为技术能力的评价之一, 备受重视。中国合格评定国家认可委员会 (CNAS) 认可文件要求, 实验室应有相应的测量不确定度评定能力。不确定度主要体现在对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度, 是定量说明测量结果质量的一个参

收稿日期: 2020-02-18

基金项目: 国家标准物质资源共享平台服务与运行管理 (H19007)

作者简介: 朱琳, 1984 年出生, 女, 副研究员, 研究方向为油脂质量分析。

通讯作者: 王松雪, 1977 年出生, 男, 研究员, 研究方向为粮油质量安全检测与防控。

数<sup>[1]</sup>。根据理念差异,现行不确定度评定方法可分为“Bottom-up(自下而上)”和“Top-down(自上而下)”两类。其中,Bottom-up技术主要有GUM法(ISO/IEC Guide 98—3:2008、JJF 1059.1—2012)和MCM法(ISO/IEC Guide 98—3:2008附件1、JJF 1059.2—2012)。Top-down技术(GB/T 27411—2012)主要有控制图法、精密度法、线性拟合法、经验模型法<sup>[2-9]</sup>。目前,国内学者、检测人员应用GUM法评定了化学分析领域各类方法及典型测定对象的不确定度较多,但关于MCM法及Top-down技术在化学分析域的相关报道较少。由于MCM法评定测量不确定度时可以采用MCM Alchimia软件来实现,这样大大降低了不确定度的分析难度。因此,本文拟以气相色谱法测定花生油脂肪酸组成为例,采用MCM不确定度评定方法对气相色谱法测定花生油脂肪酸组成的不确定度进行评定,为提高实验室不确定度评定能力提供了技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

花生油样品:北京坛墨质检科技有限公司, TMQC0048。

### 1.2 试剂

异辛烷(色谱纯)、硫酸氢钠(分析纯):天津市福晨化学试剂厂;甲醇:色谱纯,美国Fisher公司。

### 1.3 仪器

7890A气相色谱仪:配FID检测器,安捷伦(Agilent)公司;分析天平:感量0.1 mg,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

### 1.4 方法

GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》第三法<sup>[10]</sup>。

## 2 采用MCM方法对脂肪酸组成不确定度的分析与评定

MCM法是实现概率分布传播的一种数值方法。它通过对输入量 $X_i$ 的概率密度函数(英文缩写为PDF)离散抽样,由测量模型传播输入量的分布,计算获得输出量 $Y$ 的PDF的离散抽样值,

进而由输出量的离散分布数值直接获取输出量的最佳估计值、标准不确定度和包含区间。

MCM法是通过如下步骤实现概率分布的传播和不确定度的评定:

MCM输入:①首先建立输出量 $Y$ 和输入量 $X_i$ 之间的数学模型;②利用可获信息,为 $X_i$ 设定PDF,如正态分布、矩形(均匀)分布等;③选择蒙特卡洛实验样本量的大小 $M$ 。

MCM传播:①从输出量 $Y$ 的PDF中抽取 $M$ 个样本值 $x_{i,r}$ (其中, $i=1, 2, \dots, N$ ;  $r=1, 2, \dots, M$ );②对每个样本向量 $(x_{1,r}, x_{2,r}, \dots, x_{N,r})$ 计算相应 $Y$ 的模型值。

MCM输出:将这些 $M$ 个模型值按严格递增次序排序,通过这些排序的模型值而得到输出量 $Y$ 的分布函数 $G_Y(\eta)$ 的离散表示 $G$ 。

MCM结果报告:①由 $G$ 计算 $Y$ 的估计值 $y$ 及 $y$ 的标准不确定度 $u(y)$ ;②由 $G$ 计算在给定的包含概率 $p$ 时的 $Y$ 的包含区间 $[y_{low}, y_{high}]$ <sup>[6]</sup>。

由于MCM法建议抽取的 $M$ 个样本足够大才可以代表整体,因此,利用MCM法进行不确定度评定时对评定者的数学及计算能力要求较高,因此,目前用此算法进行不确定评定的较少,而MCM Alchimia软件是一款免费的基于蒙特卡罗模拟的通用不确定度评定软件,本文使用该软件对花生油中的脂肪酸组成结果的不确定度进行分析,大大简化了MCM法的计算难度,评定者仅需在MCM软件中进行第1步的MCM输入,第2~4步的MCM传播、输出及结果报告均可以在软件中自动完成。

### 2.1 MCM输入

#### 2.1.1 建立测量模型

依据1.4方法进行脂肪酸组成计算公式如式(1)所示:

$$Y_i = \frac{A_{Si} \times F_{FAMEi-FAi}}{\sum (A_{Si} \times F_{FAMEi-FAi})} \times 100 \quad (1)$$

式中: $Y_i$ —试样中某个脂肪酸占总脂肪酸的百分比,%; $A_{Si}$ —试样测定液中各脂肪酸甲酯的峰面积; $F_{FAMEi-FAi}$ —脂肪酸甲酯 $i$ 转化成脂肪酸的系数。

其中式(1)中的 $F_{FAMEi-FAi}$ 转换系数计算公

式如式 (2) 所示:

$$F_{\text{FAME-FA}i} = \frac{M_i}{M_{\text{ME}i}} \quad (2)$$

式中:  $M_i$ —脂肪酸  $i$  的分子量;  $M_{\text{ME}i}$ —脂肪酸甲酯  $i$  的分子量。

将式 (2) 代入式 (1) 中, 则脂肪酸组成的测量模型如式 (3) 所示, 并将式 (3) 的测量模型输入 MCM Alchimia 软件中。

$$Y_i = \frac{A_{Si} \times \frac{M_i}{M_{\text{ME}i}}}{\sum \left( A_{Si} \times \frac{M_i}{M_{\text{ME}i}} \right)} \times 100 \quad (3)$$

### 2.1.2 输入概率密度函数 (PDF)

依据 1.4 方法的对 1.1 中的花生油样品进行脂肪酸组成测定, 该花生油中共有 21 种脂肪酸组分, 色谱图详见图 1, 为使数据具有统计学意义, 该样品重复测试了 8 次。

对测量模型式 (3) 中的各分量的分布形态进行分析, 峰面积  $A_{Si}$  属于仪器测量值, 其分布符合正态分布, 根据 IUPAC 发布的相对原子质量, 其符合矩形分布<sup>[11]</sup>, 因此, 根据各相对原子质量计算得出脂肪酸分子量  $M_i$  和脂肪酸甲酯分子量  $M_{\text{ME}i}$  也符合矩形分布, 各输入分量分布类型详见

表 1。峰面积  $A_{Si}$  其 8 次测量结果的平均值和标准偏差, 以及脂肪酸分子量和脂肪酸甲酯分子量及其半峰宽数值详见表 2。将表 1 的分布类型及表 2 的各分量输入 MCM Alchimia 软件中。

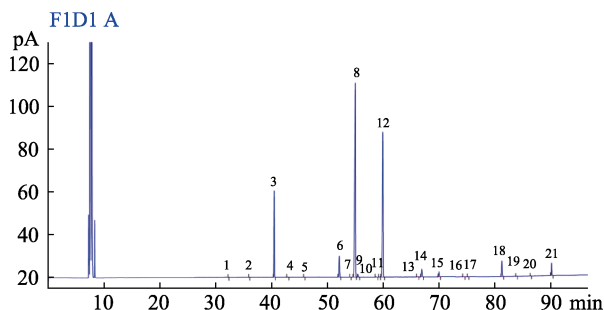


图 1 花生油中脂肪酸组成

注: 峰 1: C14:0, 峰 2: C15:0, 峰 3: C16:0, 峰 4: C16:1, 峰 5: C17:0, 峰 6: C18:0, 峰 7: C18:1T, 峰 8: C18:1n9c, 峰 9: C18:1n7, 峰 10: C18:2 9c,12t, 峰 11: C18:2 9t,12c, 峰 12: C18:2n6c, 峰 13: C18:3n3, 峰 14: C20:0, 峰 15: C20:1, 峰 16: C21:0, 峰 17: C20:2, 峰 18: C22:0, 峰 19: C22:1n9, 峰 20: C23:0, 峰 21: C24:0

表 1 输入量概率分布一览表

序号	输入量	分布类型
1	峰面积, $A_{Si}$	正态分布
2	脂肪酸组分 $i$ 分子量, $M_i$	矩形分布
3	脂肪酸甲酯 $i$ 分子量, $M_{\text{ME}i}$	矩形分布

表 2 花生油脂肪酸组分定值数据输入 MCM 软件中的各分量

序号	脂肪酸组分 $i$	$A_{Si}$ 平均值 (n=8)	$A_{Si}$ 标准偏差 RSD/%	$M_i$ 分子量	$M_i$ 矩形分布半峰宽	$M_{\text{ME}i}$ 分子量	$M_{\text{ME}i}$ 矩形分布半峰宽
1	C14:0	0.752 1	0.045 7	228.370 9	0.011 4	242.397 5	0.012 2
2	C15:0	0.221 2	0.020 9	242.397 5	0.012 2	256.424 1	0.013 0
3	C16:0	225.240 8	2.255 4	256.424 1	0.013 0	270.450 7	0.013 8
4	C16:1	1.365 0	0.068 2	254.408 2	0.013 0	268.434 8	0.013 8
5	C17:0	1.723 8	0.070 1	270.450 7	0.013 8	284.477 2	0.014 6
6	C18:0	73.197 3	0.639 4	284.477 2	0.014 6	298.503 8	0.015 4
7	C18:1T	0.790 2	0.026 0	282.461 4	0.014 6	296.487 9	0.015 4
8	C18:1n9c	951.266 6	9.582 4	282.461 4	0.014 6	296.487 9	0.015 4
9	C18:1n7	9.558 6	0.148 8	282.461 4	0.014 6	296.487 9	0.015 4
10	C18:2 9c,12t	1.112 7	0.089 5	280.445 5	0.014 6	294.472 1	0.015 4
11	C18:2 9t,12c	0.574 9	0.012 8	280.445 5	0.014 6	294.472 1	0.015 4
12	C18:2n6c	667.648 6	6.537 3	280.445 5	0.014 6	294.472 1	0.015 4
13	C18:3n3	1.570 8	0.116 7	278.429 6	0.014 6	292.456 2	0.015 4
14	C20:0	31.917 3	0.367 5	312.530 4	0.016 3	326.557 0	0.017 1
15	C20:1	21.232 7	0.286 4	310.514 5	0.016 2	324.541 1	0.017 0
16	C21:0	0.499 1	0.043 7	326.557 0	0.017 1	340.583 6	0.017 9
17	C20:2	0.523 8	0.056 2	308.498 6	0.016 2	322.525 2	0.017 0
18	C22:0	58.476 7	0.589 1	340.583 6	0.017 9	354.610 1	0.018 7
19	C22:1n9	1.601 0	0.042 1	338.567 7	0.017 9	352.594 3	0.018 7
20	C23:0	0.789 2	0.026 0	354.610 1	0.018 7	368.636 7	0.019 5
21	C24:0	29.524 1	0.316 0	368.636 7	0.019 5	382.663 3	0.020 3

### 2.1.3 MCM 实验次数

根据 JJF 1059.2—2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度》4.3.2 的要求, 样本量大小  $M$  取值至少应大于  $1/(1-P)$  的  $10^4$  倍, 因此, 当包含概率为 95% 时,  $M$  应大于  $\frac{1}{1-0.95} \times 10^4 = 2\,000\,000$ , 因此, 设定 MCM 的实验次数也就是测量模型计算的次数为 2 000 000 次, 并将该试验次数输入至 MCM Alchimia 软件中。

### 2.2 MCM 传播、输出及结果报告

经过 MCM Alchimia 软件分析得到采用 MCM 法评估各脂肪酸组分的不确定度。以脂肪酸组分 C18:1n9c 为例, 经 MCM Alchimia 软件计

算其不确定度, 详见图 2。蒙特卡洛报告结果为各脂肪酸组分的最佳估计值、标准不确定度及其包含区间, 如果以 GUM 格式表示, 各脂肪酸组分的最佳估计值即为各组脂肪酸组份的平均值  $m$ , 标准不确定度为  $u_c$ , 则在包含概率为 95% 时, 各脂肪酸组分的扩展不确定度为  $1.96 \times u_c$ , 结果表示为  $m \pm 1.96 \times u_c$ , 即得出花生油中二十一种脂肪酸组分的各自扩展不确定, 详见表 3。

经 MCM Alchimia 软件分析, 影响花生油中脂肪酸组成不确定度的主要因素是由各峰面积引入的, 针对某一脂肪酸组分的测量, 该组分因其峰面积结果引入的不确定度比例最大, 为今后开展该类项目检测, 对其结果准确性的控制提供了技术参考。

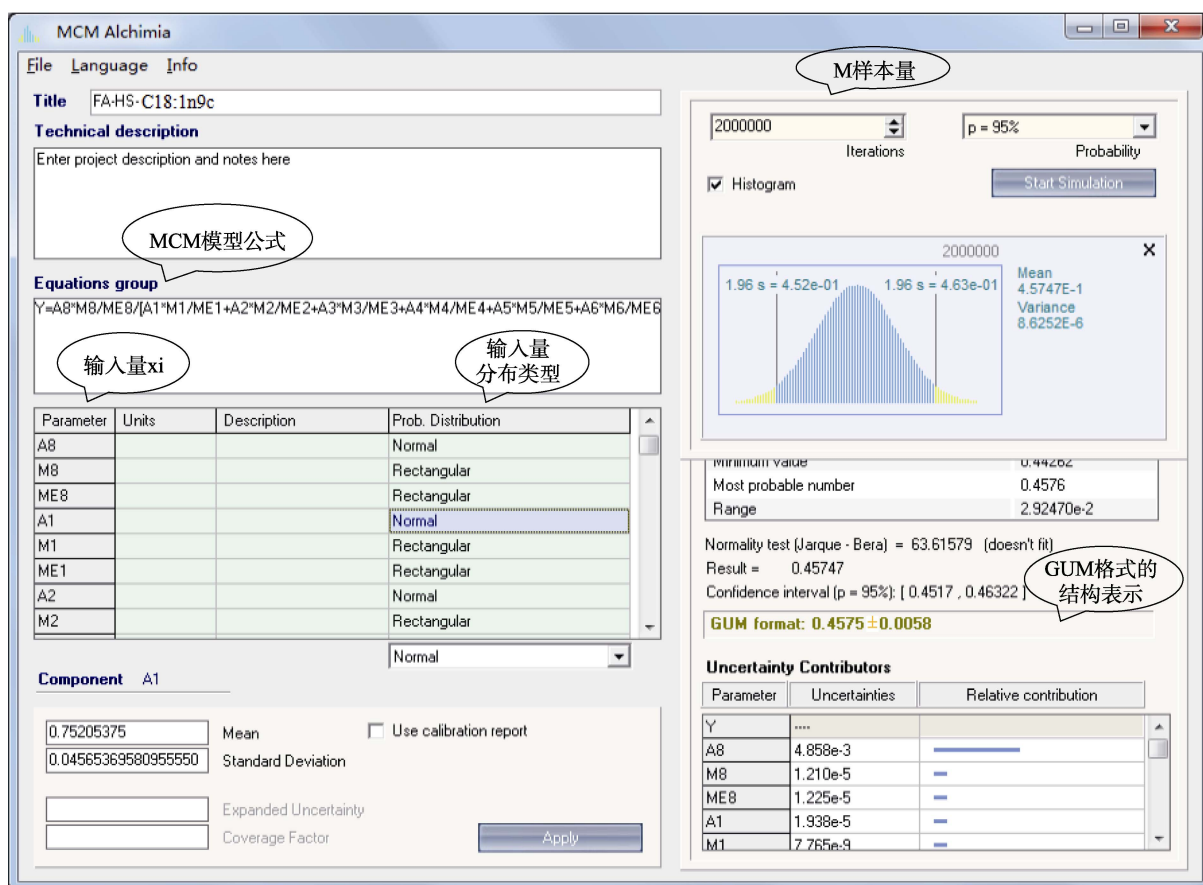


图 2 脂肪酸组分 C18:1n9c 经 MCM Alchimia 软件计算不确定度的图例

## 3 结论

本文研究并建立了气相色谱法测定花生油脂脂肪酸组成不确定度的数学模型, 在评定诸如本文式 (1) 所示复杂的较难求其偏导数的数学模型, 采用了基于蒙特卡洛法, 利用 MCM Alchimia 软件评定了对气相色谱法测定花生油脂中脂肪酸组成

的测量不确定度, 该分析过程可以大大降低蒙特卡洛法的分析难度, 采用此方法不用进行 GUM 法的 A 类评定和 B 类评定, 可以让初学者迅速掌握不确定评定工作, 这有助于推动 MCM 不确定度评定方法 JJF 1059.2—2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度技术规范》在化学实验室不确定度评定中的应用。

表 3 花生油二十一种脂肪酸组分经 MCM Alchimia 软件分析得到最佳估计值、标准不确定度、包含区间及其结果表示

序号	脂肪酸组分 i	脂肪酸组分 i 最佳估计值, m/%	脂肪酸组分 i 的标准不确定度, $u_i$ /%	包含区间 (包含概率为 95%)		结果表示/%
				下限/%	上限/%	
1	C14:0	0.04	2.18E-03	0.031	0.040	0.04±0.01
2	C15:0	0.01	9.97E-04	0.009	0.013	0.01±0.01
3	C16:0	10.78	1.14E-01	10.558	11.004	10.78±0.23
4	C16:1	0.07	3.28E-03	0.059	0.072	0.07±0.01
5	C17:0	0.08	3.40E-03	0.076	0.089	0.08±0.01
6	C18:0	3.52	3.58E-02	3.452	3.592	3.52±0.08
7	C18:1T	0.04	1.27E-03	0.036	0.040	0.04±0.01
8	C18:1n9c	45.75	2.93E-01	45.171	46.322	45.75±0.58
9	C18:1n7	0.46	7.59E-03	0.445	0.475	0.46±0.02
10	C18:2 9c,12t	0.05	4.31E-03	0.045	0.062	0.05±0.01
11	C18:2 9t,12c	0.03	6.37E-04	0.026	0.029	0.03±0.01
12	C18:2n6c	32.10	2.62E-01	31.583	32.612	32.10±0.52
13	C18:3n3	0.08	5.62E-03	0.064	0.087	0.08±0.02
14	C20:0	1.54	1.96E-02	1.504	1.581	1.54±0.04
15	C20:1	1.03	1.49E-02	0.996	1.055	1.03±0.03
16	C21:0	0.02	2.12E-03	0.020	0.028	0.02±0.01
17	C20:2	0.03	2.72E-03	0.020	0.031	0.03±0.01
18	C22:0	2.84	3.21E-02	2.772	2.898	2.84±0.07
19	C22:1n9	0.08	2.09E-03	0.074	0.082	0.08±0.01
20	C23:0	0.04	1.28E-03	0.036	0.041	0.04±0.01
21	C24:0	1.44	1.72E-02	1.402	1.470	1.44±0.04

## 参考文献:

- [1] 朱顺. 基于蒙特卡罗法的盐溶液密度测量不确定度评估[J]. 上海计量测试, 2016(3): 46-48.
- [2] 刘攀, 何鹏飞, 杜丽丽. 蒙特卡洛法(MCM)评定重量法测定铅铁中铅量的不确定度[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(4): 44-48.
- [3] ISO/IEC Guide 98-3: 2008, Uncertainty of Measurement-Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (简称 GUM)[S].
- [4] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S].
- [5] ISO/IEC Guide 98-3. Supplement-1, Evaluation of measurement data-propagation of distributions using a Monte Carlo method[S].
- [6] 用蒙特卡洛法评定测量不确定度: JJF 1059.2—2012[S].
- [7] 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示: GB/T 27411—2012[S].
- [8] 赵琳, 李锁印, 许晓青, 等. 基于蒙特卡洛法的常用玻璃量器容量测量结果不确定度评定[C]. 力学计量测试技术学术交流会论文集, 2013, 187-189.
- [9] 毕佳明, 武利庆, 杨彬, 等. 采用 GUM 和 MCM 法对重量—容量法溶液配制结果不确定度评定的比较研究[J]. 计量技术, 2012, (5): 70-72.
- [10] 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定: GB 5009.168—2016[S].
- [11] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006—2018[S].

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。