

文章编号:1000-7571(2005)01-0077-05

不
确
定
度
专
题

分析测试中测量不确定度及评定

第一部分 测量不确定度概述

曹宏燕

(武汉钢铁集团公司技术中心,湖北武汉 430080)

摘 要:叙述了测量的基本术语,测量不确定度的基本概念,测量不确定度与测量误差的区别以及分析测试中常见的不确定因素。

关键词:测量;测量不确定度;不确定度;误差

中图分类号:O651 **文献标识码:**B

如何评价分析测试的测量水平和测量数据的质量,或者说其测量数据在多大程度上是可靠的,一直是分析工作者和管理者关心和希望解决的问题。传统的做法是用测量的准确度和精密度来衡量,但是,通常说的准确度和误差只是一个定性的、理想化的概念,在应用时只是说准确度的高低或误差的大小,不能确切给出准确度和误差的数值。而精密度虽然可给出具体数值(常用标准偏差表示),但只是表示最终测量数据的重复性,不能真正衡量其测量的可靠程度。

上世纪六十年代,在计量学领域引入了测量不确定度的概念。测量不确定度是经典误差理论发展和完善的产物,它比经典的误差的表示方法更科学实用,通过测量不确定度的评定来定量评价测量结果的质量,并表示测量的可信程度。1995 年 ISO 等 7 个国际组织共同颁布了《测量不确定度表述指南》(简称 GUM)。我国在 1999 年等同采用 GUM,颁布了 JJF1059《测量不确定度评定与表示》,对测量不确定度评定和表示的通用规则作了规定。测量不确定度在许多发达和发展中国家已普遍采用,国际间量值的比对和实验室数据的比较,更要求提供包括包含因子和置信水平约定的测量结果的不确定度,使测量结果进行互相比对,以取得相互承认和共识。测量不确定度的表示及其应用的公认规则,受到各国际组织和计量部门的高度重视。

在实验室工作中,GB/T15481-2001(ISO

17025-2000)《检测和校准实验室能力的通用要求》等技术管理标准中对测量不确定度的评定和表示均有明确的要求,该标准指出:“当不确定度与检测结果的有效性或应用有关,或客户的指定中有要求,或当不确定度影响到对规范限度的符合性时,检测报告中还需要包括有关不确定度的信息。”中国实验室国家认可委员会公布的《测量不确定度政策》(2002)明确指出,认可委员会在认可实验室的技术能力时,必须要求校准实验室和开展自校准的检测实验室制定测量不确定度评定程序并将其用于所有类型的校准工作,必须要求检测实验室制定与检测工作特点相适应的测量不确定度评定程序,并将其用于不同类型的检测工作。要求具体实施校准或检测人员正确应用和报告测量不确定度,要求实验室建立维护评定测量不确定度有效性的机制。

计量仪器设备的校准和检定等部门较早开展测量不确定度的评定与表示的工作,近年来,分析测试领域各部门和实验室对测量不确定度的评定与表示亦引起了高度重视。

1 测量的基本术语及其概念

在讨论测量不确定度之前有必要回顾测量基本术语的概念,这些术语与测量不确定度的概念及评定紧密相关。

1.1 测量结果

由测量所得到的赋予被测量的值称为测量结

收稿日期:2004-04-12

果。测量结果仅仅是被测量的估计值,而非真值。必要时,应表明它是示值、未修正测量结果或已修正的测量结果,是单次测量所得还是多次测量所得。经误差修正后的测量结果又称最佳估计值。

1.2 测量准确度

测量结果与被测量真值之间的一致程度。由于被测量的真值一般不能获得,所以准确度只是一个定性的概念。所谓“定性”意味着可以用准确度的高低、准确度的等级或准确度符合 $\times \times$ 标准等定性地表示测量的质量,但不能说出准确度的具体数值。

1.3 精密度

在传统的误差理论中表示在指定的测量条件下,测量结果之间相互接近的程度(或者说测量结果之间的分散性),表示测量结果中随机误差分量的大小。应该说精密度也是一个定性的概念,可以用精密度高低、精密度合格与否等表述。在 1998 年版的 JJF1001《通用计量术语及定义》不再沿用精密度的概念,代之以测量重复性和再现性(复现性)表示。

1.4 重复性

在相同测量条件下,对同一被测量进行多次测量所得结果之间的一致性。相同测量条件指的是相同的测量方法、在同一实验室、同一测量人员、使用相同的测量仪器、在短时间内进行独立的重复测量。在 GB/T 6379(和 ISO5725)中用实验室内标准差表示。重复测量的变动性是由于所有影响结果的影响量不能完全保持恒定而引起的。

1.5 再现性

在不同测量条件下,对同一被测量进行多次测量所得结果之间的一致性。不同测量条件可以是不同的测量方法、测量人员、测量仪器、测量实验室等。在 GB/T 6379 中用实验室间标准差表示。

1.6 测量误差

测量结果减去被测量的真值。由于真值不可知,在实际工作中使用约定真值,从而所得到的误差往往是个近似值。按误差的来源,可分为随机误差和系统误差。

1.7 允许差

分析方法的允许差表示在一定的测量条件和概率水平下,用该分析方法测试所允许的误差限。根据 GB/T 6379,分析方法的允许差按相应的测

量条件用方法的重复性限或再现性限表示。测量仪器、容量器皿的允许差表示仪器、器皿的特性,通常在其技术规范、规程中规定其误差的极限值,或称其允许误差限。在实际应用时要注意的,某一测量仪器、器皿的实际误差与其允许差,测量结果的误差与测量方法的允许差的概念不同。测量仪器、器皿及测量方法的允许差不是其不确定度,它只是在一定概率水平不确定度表达的特例,但可作为测量不确定度评定的依据。

1.8 修正值

用代数法与未修正测量结果相加,以补偿系统误差的值。修正值等于系统误差的负值。例如用高一等级的测量标准来校正测量仪器、器皿,给出一个修正值。需指出的是,修正值不统计在不确定度中,但其本身有不确定度。修正可以使系统误差减小,使测量结果更接近于真值,但同时又引入修正值的不确定度,因而补偿是不完全的。有时为补偿系统误差,而与未修正结果相乘的因子称为修正因子。

1.9 溯源性

通过一条有规定不确定度的不间断的比较链,使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考标准(通常是与国家测量标准或国际测量标准)联系起来的特性。

1.10 有证标准物质(标准样品)

附有证书的标准物质。其某一种或多种特性由建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现该特性值的测量单位,每一种出证的特性值都附有给定置信水平的不确定度。如,目前我国以 GBW, GSB 等词头的标准物质、标准样品,在给出特性值的同时给出量值的不确定度(常用标准偏差表示)。

1.11 校准与检定

这是在对计量器具不确定度评定中常用的两个名词。按 JJF1001,校准指在规定的条件下,为确定测量仪器或测量系统所指示的量值,或实物量具或参考物质所代表的量值,与对应的由标准所复现的量值之间关系的一组操作。检定是查明和确认计量器具是否符合法定要求的程序,它包括检查、加标记和(或)出具证书。由此,校准主要是确定计量器具示值误差,并确定是否在预期的允许差范围之内,校准不具法制性,是企业和实验室自愿的溯源行为。检定是对其计量性能和技术

要求进行全面的评定,并按有关法规作出合格与否的结论,具有法制性。

2 测量不确定度

按 GUM 和 JJF1059 定义,测量不确定度为“表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数”。

测量不确定度定义中的“分散性”与表示精密度的分散性不同,后者只是在重复性条件下测量数据的分散性,而定义中的“分散性”是指包括了各种误差因素在测试过程中所产生的分散性。

例如,测量结果的分散性通常用其标准偏差 s 来表示,但分析过程中使用的容量器皿、天平等量具的示值与其真值的不一致所造成的分散性,由于工作曲线测量的变动性造成数据的分散性,用标准物质来校正分析仪器或计算测量结果时其标准值本身的不确定度(标准值的分散性)等均未包括在重复测量的标准偏差内。在物理测量中,常用的千分尺、游标卡尺和试验机本身存在的误差并未统计在测量结果的分散性中。

上述实例中的误差因素造成测量结果的分散性不能用测量误差或其测量的重复性和再现性来表示。因此,测量不确定度讨论的被测量之值的分散性是广义上的包括各种误差因素的分散性,而测量数据的重复性(精密度)只是在一定条件下测量数据的分散性(用 A 类不确定度评定)。

有些物理试验是不可重复的,有些成分分析样品量有限,只能作一次试验。一次测量所得结果是否有分散性?按重复性概念,一次测量结果不好统计其分散性,但在测量不确定度评定中可通过所用仪器、量具校准的标准不确定度,其示值误差,环境温度变化的不确定度及利用以前积累的统计数据或方法的重复性限等参数来评定测量结果的分散性。

因此,在计量学中引入测量不确定度概念,通过诸不确定度因素的分析,并将这些因素对数据分散性的贡献(一般用 B 类不确定度评定)统计出来,与测量数据的重复性进一步合成为总不确定度,最后与测量结果一起表达。

定义中的“合理地”是指测量是在统计控制状态下进行,各次测量结果的分散性只是由于随机效应引起的,其测量结果或有关参数可以用统计

方法进行估计。

定义中的“相联系的”是指不确定度和测量结果来自于同一测量对象和过程,表示在给定条件下测量时测量结果所可能出现的区间。要说明的是,测量不确定度和测量结果的量值之间没有必然的联系,它们均按各自的方法进行统计。例如,对某一个物理量采用不同的方法测量,可能得到相同的结果,但其不确定度未必相同,有时可能相差颇大。

因此,不确定度是建立在误差理论基础上的一个新的概念,它表示由于测量误差的存在而对被测量值不能肯定的程度,是定量说明测量结果质量的一个参数。一个完整的测量结果,不仅要表示其量值的大小,还需给出测量的不确定度,表示了被测量真值在一定概率水平所处的范围(所指的测量结果应该是已修正了的最佳估计值)。测量不确定度愈小,其测量结果的可疑程度愈小,可信度愈大,测量的质量就愈高,测量数据的使用价值愈高。

从测量不确定度的词义上理解,意味着测量结果可信性、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数。

3 测量不确定度与测量误差

测量误差与测量不确定度是两个不同的概念,不应混淆和误用。测量误差表示测量结果偏离真值的程度,它客观存在,但人们无法准确得到。测量不确定度是表示测量分散性的参数,由人们对测量过程的分析和评定得到的,因而与人们的认识程度有关。例如,测量结果可能非常接近真值(误差很小),但由于认识不足,人们赋予的不确定度落在一个较大的区间内。也可能实际上测量误差很大,但由于分析估计不足,给出的不确定度偏小。

误差按其性质分为随机误差和系统误差,而按不确定度来源也可大致分为随机效应导致的不确定度和系统效应导致的不确定度,按不确定度评定方法又可分为 A 类不确定度评定和 B 类不确定度评定,但它们之间不存在简单的对应关系。在下面的叙述和实例中将进一步说明。

测量误差与测量不确定度的主要区别列于表 1。

表 1 测量误差与测量不确定度的区别
Table 1 Distinction between error and uncertainty in measurement

项目 Item	测量误差 Measurement error	测量不确定度 Uncertainty of measurement
定义的内涵	表明测量结果偏离真值,是一个差值	由随机因素和系统因素引起测量结果的分散性,是一个区间值
量值	客观存在,不以人的认识程度而改变	与人们对被测量、影响因素及测量过程的认识有关,在给定条件下可以统计
评定	由于真值未知,不能准确评定。当用约定真值代替真值时,可得到估计值	在给定条件下,根据实验、资料、经验等信息进行定量评定
表达符号	非正即负,不用正负号(±)表示	正值,当用方差求得时取正平方根值
分量	按出现于测量结果中的规律,分为随机误差和系统误差	A类不确定度和B类不确定度或“由随机效应引入的不确定度分量”和“由系统效应引入的不确定度分量”,两类无本质性差别
与测量结果关系	有关,针对某个被测量,结果不同误差也不同。	无关(不导自测量结果),不论测量结果是否相同,可以有相同或不同的不确定度。不能用不确定度修正测量结果。
分量的合成	各误差分量的代数和	当各分量彼此独立时为方和根,必要时加入协方差
自由度	不存在	存在,可作为不确定度评定是否可靠的指标
置信概率	不存在	有,特别是B类不确定度和扩展不确定度的评定,可按置信概率给出置信区间
评定中与测量结果的分布关系	无关	有关
应用	已知系统误差的估计值时,可对测量结果进行修正,得被测量值的最佳估计	不能对测量结果修正,与测量结果一起表示在一定概率水平被测量值的范围

4 分析测试中常见的不确定度因素

为正确理解和评定测量不确定度,必须对分析测试中产生不确定度的因素有足够的了解和认识。在 GUM 和 JJF1059 中列出了可能导致不确定度的若干因素。根据材料分析测试的特点,产生不确定的因素大致可归纳为:

(1) 被测量对象定义、概念或条件的不完整和不完善。例如,钢中酸溶铝和酸溶硼的测定,其分析项目内涵的界定不明确,溶解酸及浓度,溶解温度,冒烟与否等条件等均会对测量结果产生影响。气体体积的测量,需注明测量温度和压力,否则,温度和压力的变化将导致测量体积显著分散。

(2) 取样、制样、样品储存及样品本身引起的不确定度。例如,取样未按规定的要求而不具代表性,制备的样品均匀性不好,样品在制备时受污染,在保存条件下发生化学反应(氧化、吸水和吸收二氧化碳等)。

(3) 分析过程中使用的天平、砝码、容量器皿、千分尺、游标卡尺等计量器具本身存在误差引起

的不确定度。即使对其量值进行了校准,还存在校准的不确定度(但要小得多)。

(4) 测量条件变化引入的不确定度。例如,容量器具及所盛溶液由于温度的变化而引起体积的变化;标准物质、工作曲线基体与样品组成不匹配等。

(5) 标准物质的标准值、基准试剂的纯度等引入的不确定度。

(6) 测量方法、测量过程等带来的不确定度。例如,测量环境、测量条件控制不当而导致沉淀、萃取回收率、滴定终点的变动;基体不一致引起空白、背景和干扰的影响;样品难分解而导致分解不完全;实验设备、环境对测量的污染等。

(7) 工作曲线的线性及其波动、测量结果的修约引入的不确定度。

(8) 模拟式仪器读数存在的人为偏差。例如滴定管、移液管、分光光度计刻度重复读数的不一致引入的不确定度。

(9) 数字式仪表由于指示装置的分辨力引入的指示偏差。例如,输入信号在一个已知区间内

变动,却给出同一示值。

(10)引用的常数、参数、经验系数等的不确定度。如原子量、理想气体常数,光度分析中测定钨时钒的校正系数,稀土氧化物对稀土的换算系数等。

(11)测量过程中的随机因素,及随机因素与上述各因素间的交互作用,表现为在表面上看来完全相同的条件下,重复测量量值的变化。

这些产生不确定度的因素不一定是独立的,例如,第 11 项可能与前面各项存在一定相关性。一定条件下,某些因素可能是不确定度的主要贡献者,而另一些可能贡献极微,可以忽略不计。

分析测试过程中,可能还有一些尚未认识到

的系统效应,显然不可能在不确定度评定中予以考虑,但它可能导致测量结果的误差。

测量不确定度一般来源于事物的随机性和模糊性,随机性归因于条件的不充分,模糊性归因于事物本身概念的不明确。因而测量不确定度通常由许多分量组成,其中一部分分量有统计性,可以统计方法进行评价;而另一部分分量具有非统计性,可以其它方法进行评价。所有这些分量都为测量的分散性作了贡献。

在某一测量条件下,某些因素的影响包括在 A 类不确定度中,而一些因素需用 B 类不确定度来统计。随着测量条件的变化,主要因素和次要因素、A 类不确定度统计和 B 类不确定度可以互相转化。

Uncertainty in measurement and its evalution in analysis and testing

Part 1 summarisation of uncertainty in measurement

CAO Hong-yan

(Technology Centre of Wuhan Iron and Steel Company, Wuhan 430080, China)

Abstract :The basic terms and concepts about measurement and uncertainty in measurement ,distinctions of error and uncertainty in measurement ,and common factors of uncertainty in measurement are recounted.

Key words :measurement ;uncertainty in measurement ;uncertainty ;error