

化学实验室测量不确定度评定实践

醉放先生著

本作品主要是为基层理化实验人员提供一些不确定度评估的基本思维方式和简化方法，并不试图提供不确定评估的研究成果。

目录

[序：技术人员](#)

[前言](#)

[1 概述](#)

[2 A类不确定度](#)

[3 B类不确定度](#)

[4 合成标准不确定度有关公式](#)

[5 不确定度分量的相关性](#)

[6 扩展不确定度](#)

[7 简化不确定度评估](#)

[8 数据模型与不确定度分量主要来源分析图](#)

[9 自由度](#)

[10 不确定度的不可靠程度与A类分量的自由度](#)

[11 容错风险](#)

[12 最小二乘法输出量的不确定度](#)

[13 样品处理](#)

[14 回收率](#)

[15 检出限](#)

[16 实验信息管理系统数据库设计及不确定度计算模板](#)

序：技术人员

作为一个与数据打交道的技术人员，爱技术自然胜过其他。因而，常常被自己困在时间空间的孤岛，从坐标深处寻找项目测量的数据，沧海桑田也在寻找，就算凤凰不再涅槃，风信子不再重生。

噪声伪装成基线，追求线性相关扮演作自由度，不确定性掩盖了数据的真相。有时候，让我误以为信度已凝固，不曾想到的是效度的不足。准确性已经离去，我却停留在自由度不足的原地。

如怒马般的自由度仗剑效度，扬鞭飞奔出方差破败的荒野。检验功效存活在概率的时空之中，神秘而又令人向往，不再是青铜方鼎上篆刻的铭文、古老旗袍上镌绣的水墨画。

作为一个与数据打交道的技术人员，时常保持着正确不确定的精神，保持批评思考心态。信

<http://xian.name>

息上的固步自封，只会导致检测数据的正确不那么确定性，甚至不知不觉地把自己的爱好提高到道德规范而强加在技术工作中。正是这个原因，我坚持认为自己拥有对技术进行永无止境的正确不确定的权利。被归一化的规范波动性的或然所引发的不确定性，必然被检验功效所冲淡。“认真”不是避免实验数据不确定性的条件，不确定性会主动找上门来，躲是躲不开的，因而要有自发倾向的组织性。

对其理化实验工作，我越来越不在意其具有趣味性，而越来越在意不相信不具有趣味性。在日常工作中，只要尽力调整技术随性与组织性之间的关系，尽力调整对技术日益增长的要求和自发倾向的组织性不断下降之间的矛盾，定能找到茫然彼岸中坚贞矗立的灯塔。

随性的感觉就是自由的感觉，也就是幸福的感觉。而严肃化的工作态度反过来把理化实验工作趣味化，趣味化的心态就能使技术知识不断提升，又反过来拥有自由的感觉，使得实验数据更具准确性和严肃性。以数据说话，以数据本身来表达数据的准确性和客观性。以理性的工作态度配合情感的同事关系，使得理化实验不但成为糊口的工具，更重要的是使得其成为穿起衣服时最喜欢做的事，其他都是浮云。

一个技术的文明程度，某种意义上说，就是看那里的人们是否相互之间更顾及人们的共同思想。

数据的本源不再是虚幻，因国标与她同在！

词：临江仙

实验台中标定，消化柜里烟浓。今年专项又多重。贫焰人独立，点火面映红。
百几平方工作，三十岁月飘蓬。荧屏打字眼朦胧。查书参数在，计算痛头风。

醉放先生

前言

在基层理化实验室，工作量大，人手、仪器等不足，从事不确定度研究显得比较困难。因此，常常通过引用同行权威数据，进行不确定度评定。

本作品主要是为基层理化实验人员提供一些不确定度评估的基本思维方式和简化方法，并不试图提供不确定评估的研究成果。作品最后介绍实验信息管理系统数据库设计及不确定度计算模板，可无需花上万元甚至几十万元来购买实验信息管理系统的软件。

由于作者水平有限，作品难免有错，敬请指正。

1 概述

测量不确定原理指出，对微观物体位置的描述是说它处于某一位置的几率，在它可能出现的

空间中，有一个位置几率的分布，符合统计物理规律。由此，可知测量存在不确定性。

1970 年以来，各国计量部门也逐渐使用不确定度来评定测量结果，1980 年，国际计量局在征求各国意见的基础上，提出了不确定度建议书 INC-1 (1980)，基本上对其作了完整的描述。

(1) 测量不确定度的定义

测量不确定度是用来表征被测量之值所处范围的一种评定，定义为：测量结果带有的参数，用以表征合理赋予被测量的值的分散性。表征分散性的参数可以是标准差或标准差的给定倍数，或者置信水准的区间半宽度。

国际标准化组织 ISO、国际电工委员会 IEC、国际计量局 BIPM、国际法制计量组织 OIML、国际理论化学与应用化学联合会 IUPAC、国际理论物理与应用物理联合会 IUPAP、国际临床化学联合会 IFCC 等 7 个国际组织于 1993 年，联合发布了《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)，简称 GUM。中国于 1999 年，经国家质量技术监督局批准，颁布实施由全国法制计量技术委员会提出的《测量不确定度评定与表示》(JJF1059-1999)。适用范围包括国家计量基准、标准物质、测量及测量方法、计量认证和实验室认可、测量仪器的校准和检定、生产过程的质量保证和产品的检验和测试、贸易结算以及资源测量等测量技术领域。

(2) 测量不确定度的分类

不确定度理论将不确定度按照测量数据的性质分类：符合统计规律的，称为 A 类不确定度，而不符合统计规律的统称为 B 类不确定度，它们合成后即可得合成标准不确定度，于是表征测量结果的参数——不确定度即可求出。测量不确定度的理论保留系统误差的概念，也不排除误差的概念。这里的误差指测量值与平均值之差或测量值与标准值（用更高级的仪器的测量值）的偏差。

2 A 类不确定度

(1) 重复性与再现性

对于重复性或再现性，我们都可以用标准差公式，用以反映 A 类不确定度：

$$s_r(q_k) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}{n-1}}$$

对于一些仪器，如移液管、容量瓶、吸管等，我们平时可以积累数据，以便以后作为重复性引用。当然，也可以引用一些标准机构的数据。

(2) 重复性限与再现性限

由于任一次测量结果的标准差为 δ_r , s_r 为其估计值，两次测量结果之差 Δ 的标准差为：

$$\delta(\Delta) = \sqrt{2} \delta_r$$

按正态分布，包含 95% 概率的置信区间为：

$$r = 2 \delta(\Delta) = 2.8 s_r$$

于是，我们就可以由这个 r 值求出标准差：

$$s_r = r / 2.8$$

这个 r 就是重复性限或再现性限，即对相同试样所作多个单次测试结果，在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。对于一些仪器、检测方法等，我们可以根据所提供的 r 值来直接求出标准差。例如，《食品安全国家标准》中《食品中铅的测定》要求样品两次独立测量的绝对差不能超过均值的 20%，那么方法确认的重复性是 $20\% / 2.8 \approx 7\%$ 。

3 B 类不确定度

(1) B 类不确定度

测量中凡是不符合统计规律的不确定度统称为 B 类不确定度 Δ_B 。它包含了由测量者估算产生的部分 Δ_e 和仪器精度有限所产生的最大允许误差 MPE。MPE 包含了仪器的系统误差，也包含了环境以及测量者自身可能出现的变化（具随机性）对测量结果的影响。MPE 可从仪器说明书中得到，它表征同一规格型号的合格产品，在正常使用条件下，一次测量可能产生的最大误差。

测量者对被测物或对仪器示数判断的不确定性会产生估算误差 Δ_e 。对于有刻度的仪器仪表，通常 Δ_e 为最小刻度的十分之几。

如果 Δ_e 和 MPE 是彼此无关的，B 类不确定度 Δ_B 为它们的合成：

$$\Delta_B = \sqrt{MPE^2 + \Delta_e^2}$$

若 Δ_e 和 MPE 中，某个量小于另一量的三分之一，平方后将小一个数量级，则可以忽略不计。一般而言， Δ_e 比 MPE 小（因为最大允许误差已包含了测量者正确使用仪器的估算误差）。以 MPE 表示 Δ_B 。

（2）B 类分量的标准差

多次用同一规格型号的不同仪器测量同一物理量，测量值与平均值之差也是按一定概率分布的。一般而言，在相同条件下大批生产的产品，其质量指标一般服从正态分布。如果仪器的测量误差在最大允差范围内出现的概率都相等，就为均匀分布。介于两种分布之间则可用三角分布来描述。

一次测量值的 B 类标准差为

$$\sigma = \Delta_B / C$$

其中 C 称为置信系数。在最大允许误差范围内，对于正态分布， $C = \sqrt{9} = 3$ ；对于三角分布， $C = \sqrt{6}$ ，对于均匀分布， $C = \sqrt{3}$ 。

（3）MPEV

MPE 是仪器的最大允许误差，MPEV 是 MPE 绝对值。根据均匀分布，得：

$$u(y) = 0.6 \text{MPEV}$$

4 合成标准不确定度有关公式

设间接测量量 y 与直接测量量 x_1, \dots, x_n 函数关系为

$$y = f(x_1, \dots, x_n)$$

则:

$$u_c^2(y) \approx \sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2_{\mu_1, \dots, \mu_n} u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^{n-1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{\mu_1, \dots, \mu_n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_{\mu_1, \dots, \mu_n} \text{Cov}(x_i, x_j) \Big|$$

如果 x_1, \dots, x_n 两两相关系数为1, 则:

$$u_c(y) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i)$$

如果 x_1, \dots, x_n 相互独立, 则:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

如果 x_1, \dots, x_n 相互独立, 且 $y = f(x_1, \dots, x_n)$ 是一次线性, 则:

$$u_{c\text{rel}}^2(y) = \sum_{i=1}^n u_{\text{rel}}^2(x_i)$$

5 不确定度分量的相关性

什么是相关呢? 一个简单的分析就是, 拥有共同部份的两个量就肯定是相关的。

例如:

a 样品称量, 去皮与样品质量是相关的, 因为都使用同一部天秤。

b 用分光光度计测量标准色列与样品的吸光率, 标准色列与样品的吸光率是相关的, 因为它们都用同一台分光光度计。

对于两个不确定分量, 如果存在相关, 我们一般难以计算相关系数的值, 常常只好估计其相关系数。一般地, 如果在 0~0.3 之间就以 0 计算, 0.3~0.7 之间就以 0.5 计算, 0.7~1 之间就以 1 计算。但是, 这样可能引起较大误差, 我们可以通过实验程序的设计, 使得各不确定度分量之间的相关接近 0 或接近 1, 以便于评估合成标准不确定度。

如果要估计两个不确定分量是否独立, 我们可以通过量实验数据进行统计分析评判。一般地, 对于相同量纲、相同性质的两个分量, 如果:

a 量值相近, 我们就可以认为相关为 1。例如, 天秤称量时, 样品质量 $m = m_s - m_0$, 其中 m_0 是皮重, 由于样品称量相对比较小, 可以认为 m_s 与 m_0 成强相关 (相关系数为 1), 但灵敏系数分别为 +1 与 -1, 因而相互抵消;

b 量值相差比较大, 我们就可以认为相关为 0。例如, 回归方程的斜率与截距, 如果截距接

近 0，我们就可以认为斜率与截距相互独立。

6 扩展不确定度

扩展不确定度常常以标准合成不确定度乘上一个系数 k ，一般地，这个 k 值应该是在 95% 置信水平下的取值，当自由度大于 9 时， k 一般取 2。自由度低时需要计算自由度，自由度 < 9 时，要作修正，通过 $\alpha = 0.05$ 及自由度来计算 k 值。

而对于不确定度数字修约，一般以“三进法”进行修约：数字的最左边一位数字大于等于 3 的进 1，数字的最左边一位数字小于 3 的舍去。

一般地，扩展不确定度的第一位数小于 3，则保留 2 位有效数字，大于等于 3，则保留 1 位有效数字。（有关规范并没有这样的规定）

7 简化不确定度评估

为了简化合成标准不确定度的评估，我们可以：

- a 采用相对标准不确定度计算。
- b 通过实验程序的设计，可以使得各不确定度分量之间的相关接近 0 或接近 1。
- c 当一个不确定分量小于另一个分量的 1/10 时，忽略（有的认为小于 1/3 就可以忽略）。

8 数据模型与不确定度分量主要来源分析图

为了确认各类不确定度分量，以免错漏、重复计算，我们可以建立数据模型、画出来源分析图。

例如：用石墨炉原子吸收光谱法食品中铅的测定，检测过程是：

- a 标准贮备液配制：一级 10mL 至 100mL，二级 10mL 至 100mL，三级 5mL 至 100mL；
- b 配制标准色列：随机拿不同的移液管、容量瓶，每个浓度测三次；
- c 样品处理：恒重后称量，样品以 5.00mL 硝酸消化定容至 5.00mL，同时作空白，6 个平行样，每个测量 6 次，必要时剔除离异值。

那么，数据模型是：

(1) 回归方程

$$\rho / (\mu\text{g} / \text{mL}) = b \cdot A + a$$

(2) 结果计算

$$\omega / (\text{mg} / \text{kg}) = \frac{[\rho / (\mu\text{g} / \text{mL}) - \rho_0 / (\mu\text{g} / \text{mL})] \cdot V / (\text{mL})}{m / (\text{mg})}$$

其中：

$\omega / (\text{mg} / \text{kg})$ ：食品中含 Pb 浓度；

$\rho / (\mu\text{g} / \text{mL})$ ：消化液浓度（最小二乘法输出量）；

$\rho_0 / (\mu\text{g} / \text{mL})$ ：空白浓度；

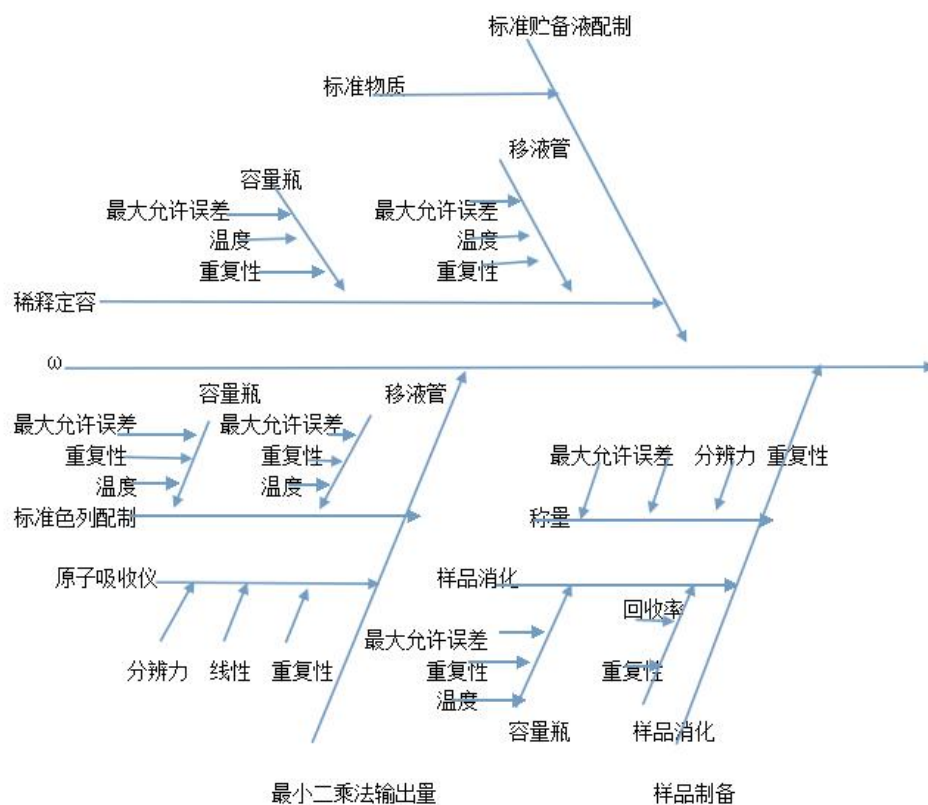
$V / (\text{mL})$ ：消化液体积；

$m / (\text{mg})$ ：样品重量；

A：吸光率。

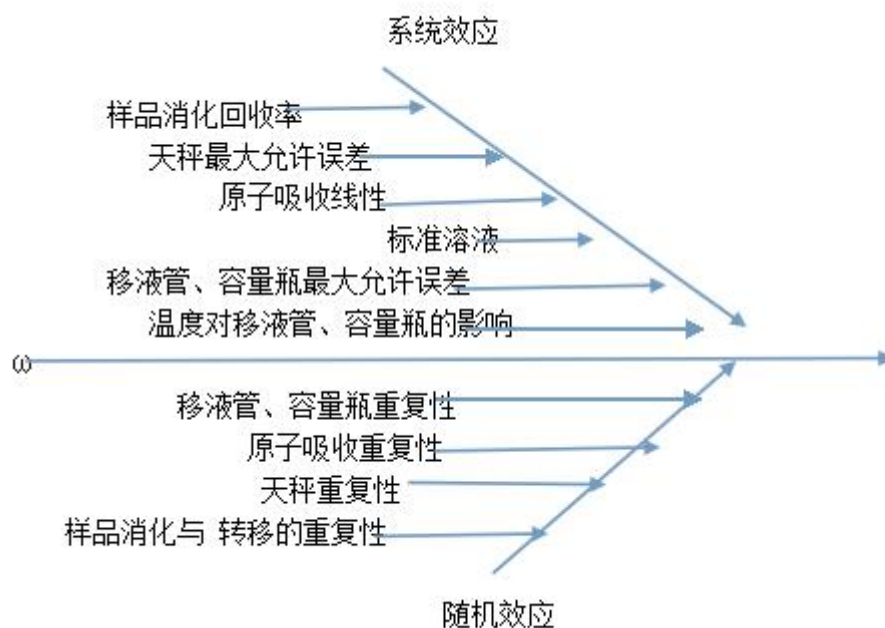
不确定度分量主要来源分析图是：

(1) 分析过程中的不确定度分量来源



(2) 属性分类的不确定度分量来源

(2) 属性分类的不确定度分量来源



9 自由度

自由度的计算公式：

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_i^q \frac{u_i^4}{v_i}}$$

而自由度有效数字修正是：

- v < 7 时，保留小数后一位；
- 7 ≤ v < 11 时，修约为整数；
- 11 ≤ v < 20 时，去掉小数。

10 不确定度的不可靠程度与 A 类分量的自由度
不确定度的不可靠程度（不确定度的不确定度）是：

$$\delta(u)/u = \frac{1}{\sqrt{2(n-1)}} = 1/\sqrt{2\nu}。$$

对于 A 类分量的自由度计算：如果信息来源于校准证书、检定证书，就假定 $\delta(u)/u \ll 10\%$ ，如果来源于某些标准、规范，假定 $\delta(u)/u \ll 20\%$ ，如果来源于说明书，假定 $\delta(u)/u \ll 30\%$ 。再按不确定度的不确定度公式计算自由度 ν 。

11 容错风险

在假设检验上，我们常常计算 α 和 β 值。统计学的显著性检验中，第一类错误是指：原假设事实上正确，可是检验统计量的观测值却落入拒绝域，因而否定了本来正确的假设。第二类错误是指：原假设事实上不正确，而检验统计量的观测值却落入了不能拒绝域，因而没有否定本来不正确的原假设。

在统计学上，由于在一定的样本容量下， α 和 β 此消彼长，科学家奈曼(Neyman)和皮尔生(Pearson)提出一个原则，即在控制犯第一类错误的概率的条件下，尽量使犯第二类错误的概率小。所以，为了通过样本观测值对某一陈述取得强有力的支持，通常把这种陈述本身作为备择假设，而将这种陈述的否定作为原假设，即常常是以不存在着“显著性差异”为原假设。

我们把 $1-\alpha$ 称为置信水平， $1-\beta$ 称为检验功效。在现代统计学上，一般要求置信水平是 95% 以上，检验功效 80% 以上。

容错风险 β 即存伪风险，是假设检验中的第二类错误，我们一般以 $\alpha=0.05$ 计算（单侧），计算公式是：

$$Z_{\beta} = \frac{\delta}{\sigma/\sqrt{n}} - Z_{\alpha}$$

$$\delta = \bar{X} - \mu_0$$

例如，国标要求样品两次独立测量的绝对差不能超过均值的 20%，平行三样相对平均偏差 δ 就不能超过 14%，以 $\alpha=0.05$ 计算（单侧），就可以计算实验结果的容错风险（存伪风险），其中 n 是自由度加 1。一般地，自由度大于 5，容错风险可以不用计算。

12 最小二乘法输出量的不确定度

样品测量在线性范围内, 标准液的浓度值与回归方程输出值的差 $\rho_t - \hat{\rho}_t$ 服从

$[0, (1 + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_t (\rho_t - \bar{\rho})^2}) \sigma^2]$ 的正态分布。

当每个样品测量 p 次时:

$$u_{rel} = \frac{\sigma}{\rho} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_t (\rho_t - \bar{\rho})^2}}$$

其中:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_t (\rho_t - \hat{\rho}_t)^2}{n - 2};$$

n : 是标准液的测量次数;

ρ : 是样品浓度输出值的平均值;

$\bar{\rho}$: 标准溶液浓度的平均值;

ρ_t : 标准溶液浓度;

$\hat{\rho}_t$: 标准溶液最小二乘法输出量。

注意:

- (1) 测量吸光值时的随机变化, 既影响标准响应值, 又影响被测量的响应值;
- (2) 标准色列随机效应, 标准色列配制过程中, 我们可以随机拿不同的移液管、容量瓶, 使最小二乘法输出量包含了移液管、容量瓶的最大允许误差、重复性及其温度对移液管、容量瓶的影响;
- (3) 最小二乘法输出量的自由度只与标准液个数 n 有关。

同时:

- (4) 可能受恒定的未知偏移的影响忽略不计;
- (5) 根据相关系数, 以确定回归方程线性假设成立。

13 样品处理

平行样品处理液测量值的重复性与标准色列测量值的重复性成一定程度的相关, 因为它们都是使用同一台仪器测量的。如果标准色列测量值的重复性相对地小于平行样品处理液测量值的重复性达 1/10 时, 我们可以忽略标准色列测量值的重复性。如果不能忽略, 我们就以每个平行样品结果均值的均方差来反映其样品处理的重复性, 然后与最小二乘法输出量的不确定度一起计算合成标准不确定度。

每个平行样品处理液浓度的最小二乘法输出量比较接近，它们成强相关（可以认为相关系数是 1），因而，取平行样中 $(\rho_i - \hat{\rho}_i)$ 分散性 $\delta(\rho_i - \hat{\rho}_i)$ 最大的那个用于计算，每个平行样品测量 p 次所产生的重复性已在这个分散性中得到反映。

以每个平行样品结果均值的均方差来反映其样品处理的重复性，且与 $\delta(\rho_i - \hat{\rho}_i)$ 的相关系数 γ 接近 0 ($\exists p \rightarrow \infty, \gamma \rightarrow 0$)；

$$S = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\sum_i^q (\bar{\omega}_i - \bar{\omega})^2}{q-1}}$$

$$u_{rel2} = \frac{S}{\sqrt{q}}$$

其中：

q ：是平行样个数；

$\bar{\omega}_i$ ：每个平行样品结果均值；

$\bar{\omega}$ ：平行样品结果均值。

14 回收率

回收率的重复性常常与样品处理液测量值的重复性具有一定的相关，但是，标准色列测量值的重复性相对地小于样品处理液测量值的重复性达 1/10 时，我们可以认为所测种类回收率的重复性与不同种类的样品处理的重复性相互独立。这个，我们可以进行大量实验，并对数据进行统计分析就可以知道。

在气相色谱测量农药时，我们可以忽略最小二乘法输出量的不确定度，而只考虑不同种类的样品处理液测量值的重复性及所测种类回收率的重复性。

对于回收率 rec ，我们应该与 1 进行 t 检验，但自由度要足够，使得检验功效 80% 以上。如果存在“显著性差异”，检测结果就应该乘上校正系数。

15 检出限

检出限实质就是空白的扩展不确定度。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对检出限 (LOD) 作如下规定：

“检出限以浓度（或质量）表示，是指由特定的分析步骤能够合理地检测出的最小分析信号求得的最低浓度”。

测量空白时：

$$X = X_b \pm k S_b$$

<http://xian.name>

式中:

X_b : 空白多次测得信号的平均值;

m : 分析校准曲线在低浓度的斜率

S_b : 空白多次测得信号的标准偏差;

k : 根据一定置信水平确定的系数, 实验次数必须至少 20 次。

1975 年, IUPAC 建议对光谱化学分析法取 $k=3$ 。由于低浓度水平的测量误差可能不遵从正态分布, 且空白的测定次数有限, 因而与 $k=3$ 相应的置信水平大约为 90%。此外, 尚有将 K 取为 4、4.6、5 及 6 的建议。 $K=10$ 相应的置信水平大约为 95%, 这时, 我们常常称之为定量下限。

我们常说的线性范围是指定量下限至定量上限的范围, 定量上限一般是指偏离直线 5% 的那个量。在实际工作中, 我们可以模拟直线与抛物线方程, 然后用逼近法求出定量上限。

16 实验室信息管理系统数据库设计及不确定度计算模板

现在, 有些单位常常花上万元甚至几十万元来购买实验室信息管理系统的软件。其实, 我们可以经过学习研究, 用 Microsoft Office 或 open office 等制作了实验室信息管理系统的 Microsoft Access 数据库。

(1) 理顺实验室信息管理系统的信息管理流程

构思实验室信息管理系统的结构逻辑图, 勾画“采样——送样——收样——理化实验——实验结果——打印报告单”流程, 架设“检验人——检验项目——检验仪器及玻璃仪器——标准品——试剂”的关系。

(2) 创建编辑表

主要创建“监测采样”、“检验结果”、“物资”等基本表, 建立表之间的关系, 以使数据库系统化。然后创建查询表, 能使更好地查询、统计及评估现状与趋势; 创建窗体, 使责任不同的职员可以被受与不同的权限, 在指定的窗体输入资料, 而不能修改未被授权的数据。

(3) 利用这个数据库, 我们可以输出数据到 excel 表格的不确定度计算模板中进行不确定度计算, 还可以利用“工具”“office 链接”“用 Microsoft Word 合并”命令制作合并打印报告单, 合并打印检测报告。

参考资料

- (1) 测量不确定度的评定与表示 JJF 1059-1999;
- (2) 化学分析不确定度评定 JJF1135-2005;
- (3) 化学分析中不确定度的评估指南 CNAS—GL06: 2006。

作品于 2015 年 5 月完稿。

作者简介：醉放先生(<http://xian.name>)，广东省佛山市三水区人。因时有醉而放言，故号醉放先生。