

李慎安 王玉莲 范巧成 编著

化学实验室 测量不确定度



化学工业出版社

化学实验室 测量不确定度

李慎安 王玉莲 范巧成 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

化学实验室测量不确定度/李慎安, 王玉莲, 范巧成
编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9566-1

I. 化… II. ①李…②王…③范… III. 定量分析-
不确定度 IV. 0655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 129523 号

化学实验室测量不确定度

李慎安 王玉莲 范巧成 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010) 64518888

购书传真: (010) 64519686

售后服务: (010) 64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 358 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9566-1

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

谨以本书纪念

卓越的令人敬佩的兵工、计量专家，

我国工业计量奠基人钟林

(1902. 8. 6~1967. 2. 16) 逝世 40 周年

前 言

IUPAC 和 IFCC 参与制定和公布的《Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement》以及 EURACHEM/CITAC Guide《Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement》以及我国国家质量监督检验检疫总局公布的计量技术规范 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》是本书内容的主要依据。

近几年来,在上述文献、规范的讨论和贯彻中,化学实验室的一些专家提出了不少很具体的带有共性的问题似不太好理解和解决。其中,也有一些是上述文献言之未详或未涉及的问题,我们把这些问题汇集起来,系统化了一下,又找了一些实例,提出了我们的一些观点和处理方法,供读者参考、讨论。特别是对本书中的错误与不妥之处,敬希不吝指教。有关意见请寄化工出版社的化学编辑部转交。以便在下次印刷时改正或在有关杂志刊物上讨论。谢谢!

此外,对本书给予深切关怀和提供了宝贵意见、例子、数据的专家致谢,其中特别对张霞、周华云、尹兰凤表示衷心的感谢之情!

编 者

2006 年 08 月 01 日

目 录

1 近年来国内外有关规范概况	1
1.1 INC-1(1980) 与 JJF 1027—1991	1
1.2 《VIM》2nd 与 JJF 1001—1998	4
1.3 《GUM》与 JJF 1059—1999	5
1.4 EURACHEM/CITAC Guide《量化分析测量不确定度指南》 与 JJF 1135—2005	7
2 基本术语及其概念	9
2.1 可测量、物理量、量值、真值	9
2.2 被测量、测量结果、输入量、输出量	12
2.3 准确度、精度、正确度	13
2.4 偏差、标准偏差、实验标准偏差	15
2.5 重复性、再现性、重复性限、再现性限	23
2.6 测量不确定度、自由度	26
2.7 测量误差、随机误差、系统误差	32
2.8 误差和不确定度的图解说明	37
3 产生不确定度的原因和测量模型化	40
3.1 A、B 两类方法以及产生不确定度的两类效应	40
3.2 数学模型	42
3.3 化学分析中的不确定度因素	45
3.4 分量的忽略	50
3.5 输出量的平均还是平均输入量	52
3.6 异常值及其剔除	53
3.7 质量测量中的不确定度分量例	54
3.8 液体体积测量的不确定度分量例	55
3.9 标准物质质量浓度测量的不确定度分量例	58

3.10	吸收率和取样的不确定度分量例	60
3.11	滴定分析不确定度分量例	60
4	标准偏差的统计评定 (A类评定)	69
4.1	基本方法及其自由度	69
4.2	简化的其他方法	70
4.3	自由度与安全因子	74
4.4	拟合直线参数不确定度的评定	75
5	标准偏差的非统计评定 (B类评定)	79
5.1	一般信息来源	79
5.2	已知校准值扩展不确定度情况下的评定	80
5.3	已知分散区间半宽 a 情况下的评定	81
5.4	仪器分辨力和引用数据修约间隔导致的标准不确定度	83
5.5	自由度 ν	84
6	合成标准不确定度的评定	86
6.1	输入量估计值彼此独立情况下的合成	86
6.2	出现输入量估计值相关情况下的合成	97
6.3	自由度	110
7	检测仪器的不确定度	114
7.1	概述	114
7.2	等、级及其他有关术语	114
7.3	紫外、可见、近红外分光光度计	120
7.4	双光束紫外可见分光光度计	122
7.5	火焰光度计	123
7.6	色散型红外分光光度计	124
7.7	单光束紫外-可见分光光度计	126
7.8	可见分光光度计	128
7.9	静态激光小角光散射光度计	129
7.10	凝胶色谱仪	130
7.11	方波极谱仪	131
7.12	液相色谱仪	132
7.13	原子吸收分光光度计	133

7.14	发射光谱仪	134
7.15	多晶 X 射线衍射仪	137
7.16	生化分析仪	138
7.17	定碳定硫分析仪	141
7.18	硫化氢气体检测仪	142
7.19	化学发光法氮氧化物分析仪	144
7.20	总有机碳分析仪	145
7.21	硝酸根自动监测仪	146
7.22	感应式盐度计	146
7.23	覆膜电极溶解氧测定仪	147
7.24	顺磁式氧分析器	148
7.25	氧化锆氧分析器	149
7.26	电化学电极气体氧分析器	151
7.27	催化燃烧式甲烷测定器	152
7.28	光干涉式甲烷测定器	153
7.29	热导式氢分析器	155
7.30	测汞仪	156
7.31	旋光仪及旋光糖量计	158
7.32	二氧化硫气体检测仪	159
7.33	氨自动监测仪	161
7.34	一氧化碳、二氧化碳红外线气体分析器	162
7.35	呼出气体酒精含量探测器	163
7.36	水中油分浓度分析仪	164
7.37	钠离子计	165
7.38	石油低含水率分析仪	166
7.39	水质综合分析仪	166
7.40	实验室 pH (酸度) 计	167
7.41	工作毛细管黏度计	168
7.42	热台法熔点测定仪	169
7.43	精密露点仪	170
7.44	电解法湿度仪	171
7.45	毛细管法熔点测定仪	172

7.46	氧弹热量计	173
7.47	砝码	174
7.48	工作玻璃浮计	177
7.49	液体相对密度天平	178
7.50	扭力天平	179
7.51	数字指示秤	180
7.52	定量移液器与可调移液器	181
7.53	专用玻璃量器	184
7.54	架盘天平	185
7.55	熔体流动速率仪	186
7.56	数字压力计	187
7.57	压力变送器	189
7.58	弹簧管式精密压力表和真空表	190
7.59	记录式压力表、压力真空表及真空表	192
7.60	金属洛氏硬度计	193
7.61	金属韦氏硬度计	195
7.62	金属维氏硬度计	196
7.63	肖氏硬度计	197
7.64	A 型邵氏硬度计	198
7.65	锤击式布氏硬度计	199
7.66	显微硬度计	200
7.67	巴克尔硬度计	201
7.68	超声硬度计	202
7.69	里氏硬度计	203
7.70	塑料洛氏硬度计	204
7.71	塑料球压痕硬度计	205
7.72	拉力、压力和可能试验机	206
7.73	非金属拉力、压力和可能试验机	207
7.74	抗折试验机	209
7.75	摆锤式冲击试验机	210
7.76	电子式万能试验机	211
8	扩展不确定度的计算	213

8.1	双侧检验中的扩展不确定度	213
8.2	单侧检验中的扩展不确定度	217
8.3	质量监督中的合格评定与不合格评定	219
8.4	测量仪器的合格评定与扩展不确定度	223
8.5	扩展不确定度的修约	225
8.6	计量单位变化导致的不确定度变化	227
9	测量结果的报告与不确定度评定电子表格	232
9.1	必须给出和不必给出不确定度的情况	232
9.2	报告不确定度的形式	232
9.3	不确定度评定 Excel 电子表格的设计	234
9.4	聚氯乙烯树脂溶液黏数测量结果不确定度的电子表格	244
10	释例	249
10.1	标准溶液制备	249
10.2	氢氧化钠溶液的标定	256
10.3	酸碱滴定	263
10.4	生活饮用水总硬度测量	274
10.5	聚氯乙烯树脂溶液黏数测量	277
10.6	原子吸收光谱法测定陶制品中镉溶出量	280
10.7	标准溶液稀释结果	286
10.8	轻质燃料油总酸值测量	290
10.9	比活度测量	294
10.10	防腐层抗冲击试验	299
10.11	分子筛检测	302
10.12	动物饲料中粗纤维的测量	327
10.13	食物中有机磷农药残留量的测量	333
10.14	工业用邻苯二甲酸酯类闪点测定	339
10.15	石油产品和烃类化合物硫含量测定	341
10.16	化工产品中水分含量测定 (重量法)	342
10.17	婴儿奶粉中维生素 A 和维生素 E 的测量	345
10.18	一元弱酸氢离子的浓度测量	352
10.19	原子光谱分析法的检出限	355
10.20	吸收剂量测量	356

参考文献	373
附录	376
I 本书所用不确定度评定有关符号	376
II 测量不确定度评定与表示 (JJF 1059—1999)	382
III 化学分析测量不确定度评定 (JJF 1135—2005)	415

1 近年来国内外有关规范概况

1.1 INC-1 (1980) 与 JJF 1027—1991

1.1.1 引言

由于对任一被测量 Q 的任一测量结果 q_k 都只是一个估计值,或者说 q_k 只是 Q 的一个近似值,即 q_k 与 Q 值之间必然存在差异,所谓测量误差。可能出现的误差有多大,往往需要有个定量的估算,将这一估算的结果与 q_k 同时给出,用于定量说明 q_k 的可信程度,往往是必要的。长期以来,在计量学领域,不同学科、不同国家存在不同的估算方法和表述形式。我国自 20 世纪 50 年代以来,引进当时苏联的做法,采用极限误差 (limiting error),即采用总体标准偏差 σ 的三倍 3σ 的估计值实验标准偏差 s 的三倍 $3s$ 来表述 q_k 的可信程度 (参见本书 2.4 和 2.6 节)。这种做法一直延续到 20 世纪 90 年代,到 JJF 1027—1991 的实施。

1963 年,美国国家标准局 (NBS) 的一些计量学家,在研究《测量校准系统的精密度和准确度的估计》中,提出了不确定度的定量评定与表示的意见。此后, NBS 在研究和推广“测量保证方案” (MAP) 时,进一步完善了不确定度的评定方法。但这也只是美国国内的一种做法。

1977 年 5 月,国际计量委员会 (CIPM) 下设的国际电离辐射咨询委员会 (CCEMRI) 在讨论 X- γ 射线的测量结果在校准证书上应如何表述的问题上,产生了分歧。于是,同年 7 月,该咨询委员会主席向 CIPM 提交了一个报告,建议在国际上对测量不确定度的评定与表述应有一个统一的规定。CIPM 接受了这一意见,于 1978

年向国际计量局 (BIPM) 提出, 建议组织一个专门的工作组来进行这一工作。BIPM 接受了这一建议, 并提出一个征求意见的调查表, 分发到 32 个国家的计量科研部门和 5 个国际组织。1979 年底将所收到的意见交于由 11 个国家的专家组成的不确定度表述工作组, 在 1980 年提出了一个建议书, 编号为《INC-1(1980)》, 于是产生了一个统一的一般可以接受的原则。

1981 年第 70 届 CIPM 会议上批准了《不确定度表述》建议书《INC-1(1980)》, 同时发布了一份 CIPM 的建议书《CI-1981》。

1986 年, CIPM 为了重申采用统一的有关不确定度的原则规定, 发表了《CI-1986》建议书, 要求所有由 CIPM 以及其所属各咨询委员会组织进行的国际比对工作中, 以及参与其他工作的成员国在给出测量结果时, 均应按《INC-1(1980)》给出不确定度。

1.1.2 INC-1(1980) 的内容

INC-1(1980) 不确定度表述建议书的内容中关于测量不确定度是如下表述的。

(1) 测量结果的不确定度通常包含若干分量, 根据对它们进行评定方法的不同, 可分为两类:

A 类 用统计方法评定的分量;

B 类 用其他方法评定的分量。

A 类和 B 类不确定度与过去曾经使用的“随机”和“系统”不确定度之间, 不一定存在简单对应关系。“系统不确定度”一词易引起误解, 应避免使用。

任何有关不确定度的详细报告, 应有各分量的完整明细表, 其中对每个分量应说明其值的获得方法。

(2) A 类分量用估计方差 s_i^2 (或估计“标准偏差” s_i) 及自由度 ν_i 表示, 必要时应给出协方差。

(3) B 类分量用 u_j^2 表示, 可以认为 u_j^2 是假设存在的相应方差的近似, 可以像方差那样处理 u_j^2 , 并像标准偏差那样处理 u_j 。必

要时,也可用同样方法给出协方差。

(4) 合成不确定度应由通常的方差合成方法合成后的值表示。合成不确定度及其分量用“标准偏差”表示。

(5) 特殊应用时,须用合成不确定度乘一个因子获得总不确定度,通常必须对倍乘因子加以说明。

在上述 INC-1(1980) 中,所用的“总不确定度”(overall uncertainty)一词,现已为“扩展不确定度”(参见 2.6 节)所代替。在符号方面,也有些改动, s 只作为实验标准偏差的符号,而用标准偏差给出的标准不确定度用符号 u ,有必要给出其评定方法加以区分时,才使用 u_A 和 u_B 。INC-1(1980)的总原则至今没有改变。其不足之处是不够具体,导致不便操作。

1.1.3 JJF 1027—1991

我国在测量误差方面一直缺乏一个统一的正规的技术规范,而只有一些教科书之类用作参考。直到 CIPM 在 1986 公布建议书《CI-1986》后,一些国家都在认真研究和贯彻这个建议书,并结合自己的情况,制定了有关不确定度的规定或规范,如德国公布了 DIN 1319-3(1983 年 8 月)和 DIN 1319-4(1985 年 12 月);而由国际标准化组织(ISO)第 4 技术顾问组(TAG 4)的第 3 工作组(WG 3)负责起草的能广泛应用的不确定度评定导则还处于专家组织之中。此时我国以 INC-1(1980)为基础,先颁布一个试行的技术规范提到了日程上。于是在 1991 年批准了《测量误差及数据处理》,编号为 JJF 1027—1991。同时,编辑出版了它的宣贯教材《测量误差及数据处理技术规范解说》,细化了评定中涉及的问题以及评定的举例。自此,国内开始在检测技术中采用不确定度来代替过去所用的“极限误差”。

JJF 1027—1991 包括两个部分,其一为测量不确定度评定与表述;其二为测量仪器的评定。前者已为 JJF 1059—1999 所代替;后者已为 JJF 1094—2002 所代替。

1.2 《VIM》2nd 与 JJF 1001—1998

1.2.1 《VIM》

统一计量学中的通用术语及其定义,随着科学技术的发展与国家间交往的发展,自第二次世界大战结束以来,变得十分迫切。国际上最早进行这一工作的是国际法制计量组织(OIML),在20世纪60年代提出了一个文件,作为国际建议《法制计量学基本名词》(Vocabulary of Legal Metrology),简称《VIML》,于1968年经第3届国际法制计量大会(CGML)审定通过,于1969年公布推荐采用。该《VIML》于1972年第4届和1976年第5届CGML进行修订,正式出版法文本和由英国标准协会译成的英文本,其中已提到测量不确定度的概念,但对其评定方法和表述形式未加规定。

为了使计量学通用基本术语在国际范围内得到统一。ISO/TAG4向BIPM、国际电工委员会(IEC)、OIML提议,采取联合的形式,制定一个统一的文本,并为此成立了国际联合工作组,由BIPM局长任工作组主席。工作组以已有的词汇为基础。1982年提出征求意见稿,自1982年2月到1983年3月,先后召开过12次讨论会,力求取得最广泛的统一而能使其内容为绝大多数专家所能接受。1984年文本定稿,其中包括:量和单位、测量、测量结果、测量器具、测量器具特性、测量标准器,共6章138个条目,称为《国际通用计量学基本名词》(International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology)简称《VIM》,以ISO、IEC、BIPM和OIML四个国际组织的名义,以《ISO导则》的形式发表。

《VIM》1st公布后不久,即发现一些不完善之处,例如对于化学及有关领域的需要未予充分考虑,与有关国际组织已习惯采用的术语不够协调,此外还有些术语的定义欠妥。为此,扩大了工作组,在原有4个国际组织的基础上,增加了国际临床化学联合会

(IFCC)、国际理论和应用化学联合会 (IUPAC)、国际理论和应用物理联合会 (IUPAP), 共 7 个国际组织共同修订, 于 1993 年第 2 版定稿、公布。《VIM》的第 3 版修订稿的征求意见稿有较大的补充, 于 2004 年 4 月发出, 但截至目前尚未见其正式文本。

《VIM》2nd 中, 有关不确定度的术语及定义已相当完备, 并已与《GUM》协调。

1.2.2 JJF 1001—1998

我国于 1982 年开始发布《通用计量术语及定义》, 结合国际上公布的《VIML》以及《VIM》及时修改补充, 前后共三个版本。当前的有效版本为 JJF 1001—1998, 是代替 JJF 1001—1991 的版本, 采用了《VIM 2nd 1993》以及《VIML 3rd 1997》。包括了《VIM》全部条目, 参照《VIML》, 增加了“法制计量与计量管理”共 155 个词目。现行版本中, 对“计量”提出了新的定义为: 实现单位统一、量值准确可靠的活动。对于“计量”和“测量”这两个易混淆的词, 明确了它们在一些情况下是同义的, 如: 计量单位与测量单位、测量标准与计量标准、计量器具与测量仪器, 它们都是同义词, 参考物质与标准物质也是同义语。共分: 量和单位、测量、测量结果、测量仪器、测量仪器的特性、测量标准、法制计量和计量管理 6 大类。

1.3 《GUM》与 JJF 1059—1999

1.3.1 《GUM》的公布

考虑到《INC-1(1980)》只是个纲领性的原则, 不便广泛推行; 又考虑到 ISO 能更广泛地与工业技术领域联系。于是在 1986 年 CIPM 把起草一个广泛应用的导则的任务交给了 ISO。这一工作得到 BIPM、IEC、IFCC、IUPAC、IUPAP 与 OIML 的支持, 由 ISO/TAG4/WG3 负责起草, 参加起草的专家由 ISO、BIPM、IEC 和 OIML 提名。于 1993 年以这 7 个组织的名义, 由 ISO 出版了

《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), 简称《GUM》。1995 年做了少量修改重印公布。这个文件至今未再改动, 亦无修订之意。

《GUM》受到国际上各国、不同学科的广泛认同。一些国家, 以它为基础制定或修订了有关的标准; 一些学科也据此制定或修订了有关技术规范或参考文件。

1.3.2 《JJF 1059—1999》

我国计量技术规范 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》(Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement) 是用于代替《JJF 1029—1991》中的测量误差部分的新规范, 于 1999 年 1 月批准, 自 1999 年 5 月起施行, 原则上等同采用《GUM》的基本内容。本技术规范所规定的不确定度评定和表示的通用规则和方法, 比较广泛地适用于不同准确度等级要求的测量上的需要。也提供了对测量结果进行比较的基础。参见本书附录 II。

《GUM》以及《JJF 1059—1999》中给出的不确定评定方法很方便地满足了以下要求:

(1) 以一个较大的概率(例如: 90 %、95 %或 99 %) 给出一个置信区间;

(2) 不确定度的分量可以在合成前根据方便任意分成为若干组先行合成, 然后再合成为输出量的合成标准不确定度或相对合成标准不确定度。这对比较复杂的情况, 例如, 出现了相关系数不为零以及输入量较多, 而且各有好几个不确定度分量时, 采用分组的办法, 常可以使评定过程大大简化;

(3) 可以把某些可能对结果产生分散性的测量环节导致的不确定度分量, 不逐一去评定而是综合在一起评定。例如在化学分析过程中, 对样品制备过程, 如干燥、粉碎、溶解、萃取、沾污、衍生、失活等。这些环节导致的随机效应如果采用合并评定是很简单而且可靠的;

(4) 对输入量的估计值已知的不确定度, 可以作为输出量不确