

测量不确定度的 简化评定

主 编 李 慎 安
副 主 编 王 光 先
王 国 才



中国计量出版社
CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



测量不确定度的简化评定

主 编 李慎安(国家质检总局)

副主编 王光先 王国才

(海南省质量技术监督局)

参加撰写者

张礼平	黄 艳	王玉莲	殷婷婷	周华云
蔡海泉	何宜选	吴月仙	丁正海	余庆华
石 磊	袁锡许	王 锋	吴毓炜	

中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

测量不确定度的简化评定/李慎安主编. —北京:中国计量出版社, 2004.5

ISBN 7-5026-1937-2

I. 测… II. 李… III. 测量学 IV. P2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 024690 号

内 容 提 要

本书以中等技术水平的检测人员为对象,兼顾对测量不确定度理解不深的实验室工作者,比较系统地介绍了测量不确定度评定的过程及其简化的具体作法。书中引用了大量各具特点的例子加以比较、讨论,以反映出哪些情况下可以简化和如何简化。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010)64275360

E-mail jlbxb@263.net.cn

北京市密东印刷有限公司印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

850 mm × 1168 mm 32 开本 印张 10.5 字数 257 千字

2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月第 1 次印刷

*

印数 1—3 000 定价:22.00 元

前 言

任何一个理化检测结果,恒都只是被测量的一个估计值。因此,只是根据检测结果来判定被测量是否处于规定范围之内(是否合格),往往是带有风险的。特别是当测量结果处于合格与不合格界限附近时更是如此。如何保证产品的技术指标绝对是合格的以及确认某产品的技术指标是处于合格条件之外而必须退货,不考虑检测结果的测量不确定度是无法作出结论的。此外,测量不确定度也是定量地说明检测试验室综合能力水平的统一的指标。在一些规定检测方法的技术规范中,也越来越多地给出所规定的这种检测方法可能达到的准确度的定量指标——测量不确定度。

1980年国际计量委员会(CIPM)所设立的不确定度工作组经过一些调研后提出的《INC-1(1980)建议书》,1981年10月在第70届CIPM会议上被通过。以这个建议书为基础,由国际标准化(ISO),国际电工委员会(IEC),国际计量局(BIPM),国际法制计量组织(OIML),国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC),国际理论物理和应用物理联合会(IUPAP),国际临床化学联合会(IFCC)等7个国际组织于1986年成立了计量技术顾问工作三组(ISO/TAG 4/WG 3),并于1993年以这7个组织的名义公布了《测量不确定度表述导则》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(GUM),1995年对《GUM》进行过一次校订,至今尚未有新的修订。我国为实施国际上的新的规则,曾于1991年颁布《JJF 1027—

91:测量误差及数据处理》,随后,为等同采用《GUM》,于1999年初发布了《JJF 1059—1999:测量不确定度评定与表示》。至今的这几年间,中国计量协会、中国计量学会以及一些行业、企业和地方,组织过大量的学习和探讨活动,国际上一些国家、地区等也都制定颁布了有关规范、导则等文件,甚至有不少又再次进行了修订,可谓风风火火。我国出版界在这短短的几年之间出版有关的专著真不算少,仅中国计量出版社就出版了20多种,《JJF 1059—1999》在发布后不到5年,重印达8次之多。可见已受到颇为广泛的关注。

关于简化评定问题,哈尔滨的王玉莲和殷婷婷两位专家,在《商品检验不确定度评定释例》(中国计量出版社2002.11)有一章从四个方面提出简化的途径,接着在该书的《续编》(中国计量出版社2003.7)中,又介绍了一些现行国际标准ISO和德国标准DIN中简化评定的规定和实例。《续编》出版后,不少读者通过电话、信件和利用学习班的机会和我继续探讨这方面的问题,其中,特别是海南省产品质量监督检验所与湖北宜昌市计量测试所和产品质量检验所,邀请我去结合他们实验室的实例共同进行了探讨。本书就是在以上这些专家的直接参与下共同讨论的成果。上海的专家周华云教授在2003年8月向我提出EURACHEM与CITAC联合发布的指南文件《分析测量中不确定度的量化》(Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement)(中国计量出版社,2002,12)第二版一书的质疑,本书在相应章节中也有所涉及。因此,本书是名副其实的集体创作,只是由我总其成而已。

为了考虑到系统性,一些作者著述中所提出的观点、方法、实例等,都穿插在有关章节之中,这样,读者也就无从知道哪些内容是出自哪位专家。因此,读者如对某些内容有质疑,欢迎与我联系、讨论。地址和邮编:100013,北京、和平街11区33楼1-401。一如既往,我将十分高兴地尽我力所能及来满足读者要求。离休的这些年,一直没有闲着,总在找点事活动身心,这大约也是我还能保持活力的主要秘诀:生活自然也轻松;广交朋友勤走动。

至于利用电子表格的评定简化,由于范巧成专著本书不再涉及,《Excel 在测量不确定度评定中的应用》已有完整介绍。

李慎安

2004 - 02 - 29

目 录

1	不确定度评定的有关符号含义	(1)
1.1	不确定度运算、表示符号	(1)
1.2	物理实验中的常见有关缩写	(12)
1.3	有关的统计学符号	(13)
2	有关的一般术语	(14)
2.1	量、量值、量的真值	(14)
2.2	测量结果、测量准确度、精度	(17)
2.3	总体标准偏差、实验标准偏差、偏差	(19)
2.4	重复性标准偏差、复现性标准偏差、重复性限、 复现性限	(21)
3	测量不确定度、测量误差	(29)
3.1	测量不确定度的定义和类别	(29)
3.2	测量误差 δ 、随机误差 ϵ 、系统误差 β	(32)
3.3	粗大误差与简化判别	(38)
4	标准不确定度的两类评定与简化	(41)
4.1	标准不确定度 A 类评定的基本方法	(41)
4.2	一次观测结果 q_i 标准偏差 $s(q_i)$ 的简化评定	(45)
4.3	合并样本标准偏差 s_p 的计算简化与运用	(49)
4.4	标准不确定度的 B 类评定与简化	(58)
4.5	按等和按级使用测量仪器的标准不确定度	(71)
4.6	分散区间半宽相同的两输入量之和或差的标准 不确定度的 B 类评定简化	(72)
4.7	测量结果不确定度分量的另一种划分	(74)
5	输入量估计值相互独立情况下合成标准不确定度的 评定与简化	(79)
5.1	不确定度传播律的两种形式与例	(79)

5.2	合成标准不确定度评定中的几个简化途径	(95)
5.3	为简化评定计算的不恰当处理	(108)
6	输入量估计值相关情况下合成标准不确定度的评定 与简化	(113)
6.1	相关的概念	(113)
6.2	相关情况下的不确定度传播律	(116)
6.3	相关系数为正值的合成与简化	(120)
6.4	输入量估计值之间相关与不相关的判别	(126)
7	曲线拟合与简化计算	(129)
7.1	最小二乘法	(129)
7.2	直线拟合的简化	(133)
7.3	非线性数据的方程	(143)
7.4	拟合曲线参数的不确定度评定	(152)
8	扩展不确定度计算、表述与简化	(158)
8.1	有效自由度的计算与修约	(158)
8.2	两种扩展不确定度、两种检验与两种置信 概率	(161)
8.3	扩展不确定度的有效位与表达	(167)
8.4	改变计量单位时不确定度的计算以及测量 结果的有效位	(169)
9	灼烧残渣测量结果不确定度评定	(173)
9.1	固体样品	(173)
9.2	液体样品	(175)
10	滴定分析(容量分析)用标准溶液的标定和比较 测量结果不确定度评定	(178)
10.1	测量方法一般模式	(178)
10.2	标定方法结果不确定度评定与简化	(181)
10.3	比较方法结果不确定度评定与简化	(187)
11	二氧化硅与连二亚硫酸钠质量分数测量结果不 确定度评定以及其是否合格的评定	(190)

11.1	二氧化硅的质量分数·····	(190)
11.2	二氧化硅干燥减量与灼烧减量·····	(193)
11.3	二氧化硅质量分数、干燥减量是否合格的 评定(供方)·····	(196)
11.4	二氧化硅质量分数、干燥减量是否不合格 的评定(需方)·····	(197)
11.5	连二亚硫酸钠质量分数·····	(198)
11.6	连二亚硫酸钠质量分数不确定度的评定·····	(200)
12	阴离子表面活性剂水中溶解度测定结果不确定度 评定·····	(206)
12.1	方法提要·····	(206)
12.2	表面活性剂的测试数据·····	(207)
12.3	按复现性标准偏差进行的不确定度评定·····	(208)
13	动物饲料中粗纤维测量结果不确定度评定·····	(210)
13.1	流量程序提要·····	(210)
13.2	测量结果不确定度评定问题·····	(210)
13.3	《EUG》对测量结果合成标准不确定度及扩展 不确定度的计算·····	(215)
13.4	简化不确定度评定的途径·····	(216)
14	分子筛检测结果不确定度评定·····	(219)
14.1	基本参数、检测项目与技术要求·····	(219)
14.2	堆积密度检测及结果的不确定度·····	(220)
14.3	静态与动态水吸附检测及结果的不确定度·····	(228)
14.4	吸水速率与粒度的测定和结果的不确定度·····	(234)
14.5	抗压碎力的测定及其不确定度·····	(240)
14.6	磨耗率 w_2 的测定及其不确定度·····	(246)
14.7	静态乙烯和氮气吸附量测定及其不确定度·····	(249)
14.8	包装品含水量测定及其不确定度·····	(253)
14.9	3A 分子筛的技术条件与合格评定举例·····	(256)
15	采用全站仪对大距离测量结果不确定度评定·····	(259)

15.1	概述	(259)
15.2	输入量标准不确定度的评定	(260)
15.3	合成标准不确定度	(263)
16	原子吸收光谱法测定汽油铅含量不确定度评定	(264)
16.1	实验过程	(264)
16.2	不确定度分量来源及评定	(268)
16.3	合成标准不确定度	(271)
16.4	扩展不确定度	(272)
16.5	讨论	(273)
17	高效液相色谱柱前衍生法测定饲料中赖氨酸不确定度评定	(275)
17.1	材料和方法	(275)
17.2	分析与结果	(277)
17.3	一次测定结果的不确定度合成与扩展不确定度	(279)
17.4	讨论	(279)
18	卡尔·费休法测定内墙涂料中水含量不确定度评定	(280)
18.1	实验简述	(280)
18.2	不确定度的来源及评定	(283)
19	肥料中总氮含量质量分数测定结果不确定度评定	(289)
19.1	测定原理和方法	(289)
19.2	测定的数学模型	(290)
19.3	不确定度评定	(290)
19.4	讨论	(296)
20	柴油闪点(闭口)检测结果不确定度评定	(297)
20.1	数学模型	(297)
20.2	测量不确定度的来源分析	(297)
20.3	标准不确定度分量的评定	(298)
20.4	讨论	(300)

21	电线绝缘层抗拉强度试验结果不确定度评定·····	(301)
21.1	一般使用的数学模型及其测量结果的不确定度·····	(301)
21.2	简化数学模型及其测量结果不确定度评定·····	(305)
21.3	讨论·····	(307)
22	化学分析中滴定分析法不确定度评定·····	(308)
22.1	定义、测定流程与数学模型·····	(308)
22.2	不确定度分量的主要来源及其分析·····	(309)
22.3	不确定度分量的分析·····	(311)
22.4	合成标准不确定度·····	(318)
22.5	评定的简化·····	(318)

1 不确定度评定的有关符号含义

1.1 不确定度运算、表示符号

a 某量 Q 的可能值 q (或是其估计值、测量结果) 分散区间的半宽, 一般, 指 q 落于 $q - a$ 至 $q + a$ 间的概率 p 接近 100%; 输入量 X_i 、可能值为矩形分布时的半宽 (Half-width of a rectangular distribution of possible values) $a = (a_+ - a_-)/2$ 或用于对称形式的分布, 如三角分布、梯形分布、正态分布、反正弦分布、两点分布等。

a_+ 某量 Q 可能值 q 的上限 (upper bound of possible values)

a_- 某量 Q 可能值 q 的下限 (lower bound of possible values)

b 修正值; 分布因子或称“转换系数”, 即与分散区间半宽 a 相乘, 转换成为标准不确定度 u 的系数 (ISO 14253-2: 1999 提出) (coefficient for transformation of a to u); 直线拟合中的截距。

b_+ 输入量 X_i 估计值 x_i 偏差的上限 (upper bound, or upper limit, of the deviation of input quantity X_i from its estimate x_i):

$$b_+ = a_+ - x_i$$

b_- 输入量 X_i 估计值偏差的下限 (lower bound, or lower limit, of the deviation)。 b_+ 与 b_- 多用于非对称分布。

c 灵敏系数或偏导数 (sensitivity coefficient or partial derivative); c_i 指第 i 个灵敏系数, 一般指第 i 个输入量 X_i 的灵敏系数, 曾称为“传播系数” (propagation coefficient):

$$c_i \equiv \partial f / \partial x_i$$

c 根据函数 f 的形式, 既可以是纯数, 也可以是具有单位的一

个量值。

$c(x_i)$ 输入量 X_i 估计值 x_i 的灵敏系数。采用这一符号有时比 c_i 较易理解。

cov 协方差(covariance), 随机变量 y 和 z 的协方差定义为:

$$\begin{aligned}\text{cov}(y, z) &= \text{cov}(z, y) \\ &= E\{[y - E(y)][z - E(z)]\}\end{aligned}$$

表示 y 与 z 相互依赖的程度。不确定度评定中更为直接的量是相关系数 r 。

C.V.; cv; c_v 有些技术规范中简化为 C 。变异系数(coefficient of variation), 定义为:

$$\begin{aligned}\text{C.V.} &= \frac{\sigma}{|\mu_x|} \\ &= \sqrt{V(X)} / |E(X)|\end{aligned}$$

式中: $V(X)$ ——总体方差, 为总体标准偏差 σ 的二次方;

$E(X)$ ——该分布的期望。

实验标准偏差 $s(x)$ 为 σ 的估计, 平均值 $\bar{x}$ 为 μ_x 的估计, 因此

$$\begin{aligned}\text{C.V.} &= s(x) / \bar{x} \\ &= u(x) / \bar{x} \\ &= u_{\text{rel}}(x)\end{aligned}$$

即 x 的相对标准不确定度, 但在不确定度评定中, 一般不用 C.V. 而用 u_{rel} 或 $s_{r, \text{rel}}$ 。

f 输出量(往往也是被测量) Y 与和 Y 有关的输入量 X_i 之间的函数关系(functional relationship), 一般地表达为:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

它们的估计值 y 和 x_i 之间则是:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$\partial f / \partial x_i$ 偏导数或偏微分(partial derivative):

$$\begin{aligned}\partial f / \partial x_i &= c_i \\ &= \partial f / \partial X_i |_{x_1, x_2, \dots, x_N}\end{aligned}$$

即,在偏导数中,必须代入 $x_1, x_2, \dots, x_N$ 这些输入量的估计值。

h 安全因子(safety factor for s), ISO 14253-2:1999 提出用于实验标准偏差 s , 当 s 的自由度较小时, 对 s 适当加以扩大的因子。

i 用于下标, 一般指 $i = 1, 2, \dots, N$ 。或用于指其中的某一个。例如, $u(x_i)$, 指某 x_i 的标准不确定度。 c_i 某个灵敏系数。在叙述中, 指任意一个。

k 包含因子、覆盖因子(coverage factor), 用于与输出量 Y 估计值 y 的合成标准不确定度 $u_c(y)$ 相乘以获得扩展不确定度 U 或 U_{rel} 的因子, 从而给出一个具有很高置信概率的区间(这个概率虽不确定):

$$Y = y \pm U;$$

$$U = k u_c(y);$$

$$U_{rel} = k u_{rel}(y)$$

k 一般取 2, 有时也取 3。

此外, 通过分散区间半宽 a , 为得到其所形成的标准不确定度 u , 用于除 a 的因子。这时, k 与可能值的分布有关。例如: 三角分布, $k = \sqrt{6}$; 矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 即:

$$\text{三角分布时, } u = a / \sqrt{6} \approx 0.4a$$

$$\text{矩形分布时, } u = a / \sqrt{3} \approx 0.6a$$

$k \approx 1/b$, b 为转换系数

k_p 为给出一个具有给定概率 p (一般 p 为 95%, 偶然也用 99%) 的扩展不确定度 U_p 或 U_{prel} , 与 $u_c(y)$ 或 $u_{rel}(y)$ 相乘的因子, 有了明确的 p 值, 则写成例如: k_{95} 或 k_{99} 。

$$U_p = k_p u_c(y);$$

$$U_{prel} = k_p u_{rel}(y)$$

k_p 的名称与 k 相同。

m 被测量的个数(在计算 s_p 中常用); 直线拟合中的斜率。

MPE 最大允许误差(maximum permissible errors[of a measuring instrument]),有时也称为测量仪器的允许误差限,一般,给出一个带有正负号的值,表示一个区间,即仪器的示值误差可能存在的区间,可以理解为以 $p = 100\%$ 的概率不致被超出的极限值。

MPEV **MPE** 的绝对值,为 **MPE** 所构成的分散区间的半宽,一般,对于测量仪器 $MPEV = a$ 。

n 重复观测次数。

N 与被测量 Y 有关的输入量 X_i 的个数,也用作作为这一概念的下角标,例如: x_N 。

p 概率、置信概率、置信水准、置信水平; (probability; level of confidence) $0 \leq p \leq 1$

p_i 非线性函数形式的输入量 X_i 与输出量 Y 中, X_i 的指数,也是 $u_{rel}(x_i)$ 的灵敏系数, $p_i u_{rel}(x_i)$ 成为 $u_{rel}(y)$ 的一个分量。

$P(A); Pr(A)$ 事件 A 发生的概率。

q 用概率分布描述的随机变量, (测量结果均为一种随机变量)(randomly varying quantity described by a probability distribution)被测量 Q 的观测结果。

$\bar{q}$ 随机变量 q 在 n 次独立重复观测中的被测量 Q 的观测值 q_k 的算术平均值; q 概率分布均值 μ_q 或其期望的估计。

q_k 随机变量独立重复观测结果 q 中的第 k 个观测值; 往往也指任意一个观测值或某个观测值。

Q 一般用于某个设定的被测量, q 为其估计值。

r 重复性限(repeatability limit), ISO 5725:1994 给出的, 用于表示以 $p = 95\%$, 在重复性条件下, 两次独立观测结果之差不致超出的极限值。有些标准中, 不恰当地称之为重复性或允许差。它是重复性条件下单次测量结果实验标准偏差 $s(q_k)$ 的 2.8 倍。即

$$r = 2.8s(q_k)$$

把 r 作为实验标准差 s 的下标时, 含义为重复性标准偏差 s_r , 以区别于其他条件下的标准偏差。

$r(x_i, x_j)$ 输入量 X_i 与 X_j 的估计值 x_i 和 x_j 之间相关系数 ρ 的估计值(estimated correlation coefficient):

$$r(x_i, x_j) = u(x_i, x_j) / u(x_i) u(x_j)$$

当输入量不言而喻的情况下,只用 r 表示相关系数。

$r(\bar{X}_i, \bar{X}_j)$ 通过对输入量 X_i 和 X_j 的 n 对独立重复观测值 $X_{i,k}$ 和 $X_{j,k}$ 所确定的输入均值 $\bar{X}_i$ 和 $\bar{X}_j$ 的相关系数 ρ 的估计值:

$$r(\bar{X}_i, \bar{X}_j) = s(\bar{X}_i, \bar{X}_j) / s(\bar{X}_i) s(\bar{X}_j)$$

在不确定度评定中,恒用 r 来代替 ρ 。

$r(y_i, y_j)$ 在同一测量程序中所确定的两个或多个输出量,或是被测量中输出量估计值 y_i 与 y_j 相关系数 ρ 的估计值。

R 极差(range),样本中最大值与最小值之差;在一组重复观测结果中的最大与最小值之差;

复现性限、再现性限(reproducibility limit),指某复现性条件下,两次测量结果之差,以 $p = 95\%$ 概率不致被超出的极限值。当指实验室间的允许差时,在给定条件下它是被测量 Y 估计值 y 的合成标准不确定度的 2.8 倍,即

$$R = 2.8 u_c(y)$$

作为实验标准偏差 s 的下角标时, s_R , 表示复现性标准偏差。一般应指明复现性条件中的变化。

s 实验标准偏差(experimental standard deviation)的一般符号;曾用作 A 类标准不确定度的符号。 σ 的估计值。

s_p 组合样本标准偏差、合并样本标准偏差(pooled experimental standard deviation),是 s_p^2 的正方根、 σ 的估计。

s_p^2 组合样本方差、合并样本方差(combined estimate of variance, pooled estimate of variance), σ^2 的估计。

s_r 重复性标准偏差(repeatability standard deviation),只反映了随机效应导致的分散性。

s_R 复现性标准偏差、再现性标准偏差(reproducibility standard deviation)。

s_{rel} 相对实验标准偏差 (relative experimental standard deviation), 是 u_{rel} 的一种。为 s 与测量结果之比, 纯数。

$s^2(\bar{q})$ 算术平均值 $\bar{q}$ 的实验方差 (experimental variance of the mean), 是算术平均值 $\bar{q}$ 方差 σ^2/n 的估计值

$$s^2(\bar{q}) = s^2(q_k)/n$$

由 A 类评定方法获得。

$s(\bar{q})$ 算术平均值 $\bar{q}$ 的实验标准偏差 (experiment standard deviation of the mean), 等于 $s^2(\bar{q})$ 的正根。为总体标准偏差 $\sigma(q)$ 的有偏估计, (biased estimator of the σ), 为 A 类评定方法获得的标准不确定度。

$s^2(q_k)$ 由变量 q 的 n 次独立重复观测值 q_k 所得到的实验方差 (experimental variance), 是变量 q 概率分布的总体方差 σ^2 的估计。

$s(q_k)$ q_k 的实验标准偏差、样本标准偏差 (experimental standard deviation of q_k), 为 $s^2(q_k)$ 的正根, 是 q 概率分布总体标准偏差 σ 的有偏估计。不确定度评定中, 不考虑其有偏特性。

$s^2(\bar{X}_i)$ 输入量 X_i 的均值 $\bar{X}_i$ 的实验方差, 由 X_i 的 n 次独立重复观测值 $X_{i,k}$ 所算出, 是 A 类评定方法所获得的方差。

$s(\bar{X}_i)$ 输入量 X_i 的均值 $\bar{X}_i$ 的实验标准差, 等于方差 $s^2(\bar{X}_i)$ 的正根。是按 A 类方法所评定的标准不确定度, 也因而可以写成 $u(\bar{X}_i)$, 不过其中并不包括影响 $\bar{X}_i$ 的各种效应导致的分量。

$s(\bar{q}, \bar{r})$ 均值 $\bar{q}$ 与 $\bar{r}$ 的协方差的估计 (estimate of the covariance of mean $\bar{q}$ and $\bar{r}$)。这两个均值是随机变量 q 与 r 的期望 μ_q 和 μ_r 的估计, 由 n 对独立重复观测值 q_k 和 r_k 计算, 由 A 类评定方法所获得

$$s(\bar{q}, \bar{r}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})(r_k - \bar{r})$$

$s(\bar{X}_i, \bar{X}_j)$ 输入量 X_i 和 X_j 的均值 $\bar{X}_i$ 和 $\bar{X}_j$ 的协方差估计值, 由 n 对独立重复观测值 $X_{i,k}$ 和 $X_{j,k}$ 所得出; 由 A 类评定方法所获