

环境监测 测量不确定度评定

Huanjing Jiance Celiang Buquedingdu Pingding

北京市环境保护监测中心 编著

环境监测 测量不确定度评定

北京市环境保护监测中心 编著

中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境监测测量不确定度评定/北京市环境保护监测中心编著. —北京:中国计量出版社, 2009. 1

ISBN 978-7-5026-2950-2

I. 环… II. 北… III. 环境监测—研究 IV. X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 208757 号

内 容 提 要

本书共分上、下两篇。上篇阐述了测量不确定度的理论基础和具体的评定方法与技巧,对环境监测测量不确定度评定中的难点进行了深入的分析;下篇选择环境监测领域有代表性的项目,提供了 50 个测量不确定度评定实例。

本书可供环境监测实验室管理和技术人员使用,也可供相关科研单位技术人员、大专院校相关专业的师生参考和阅读。

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

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

北京市媛明印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787mm×1092mm 16 开本 印张 22.75 字数 537 千字

2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷

*

印数 1—3 000 定价: 62.00 元

编审人员名单

审 定 于建华 李慎安

主 编 华 蕾

副主编 王国平 李振声

编 委 王寄凡 孙彤卉 刘卫红 邹本东 鹿海峰

参加编写人员

马元生	马风刚	马 琳	王东升	王宏伟	王国平	王 杰
王洪光	王晓霞	王 涛	王寄凡	王 焱	史鑫源	田 隽
白丽红	乔 辉	刘 芳	刘 倩	刘保献	刘 康	华 蕾
孙彤卉	米 雪	李振声	李新中	李 静	李燕京	林安国
邹本东	陈圆圆	陈 维	陆皓昀	张广山	张 劲	杨 洁
杨懂艳	单文静	郇 宁	金 钰	岳继辰	赵光熙	赵红帅
栾晓佳	徐子优	徐 萍	金 森	康来钧	梁云萍	鹿海峰
韩大巍	韩玉璞	穆志斌	霍 昱			

(以上皆按姓氏笔画排序)

前言

人类社会活动离不开测量,测量是人们在生产、生活、贸易、科研等过程中认识事物的基本手段。当测量结果被作为决策依据时,了解测量结果的可靠性,对测量结果质量进行评价就尤为重要。特别是在环境监测领域,为满足环境管理和环境科学研究的不同要求,各种环境监测技术,如现场快速检测技术、实验室分析技术、连续自动在线监测技术等发展迅速,而这些方法有些是可准确定量的,有些是定性半定量的,其监测结果的质量不尽相同。因此,给环境监测结果合理地赋予不确定度有利于对监测结果的正确使用,使监测结果更具有科学性。给测量结果赋予测量不确定度是实验室监测能力的体现,也是实验室与国际接轨的必要条件。

1993年国际标准化组织(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)等七个国际组织联合发布了《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,以下简称GUM),使涉及测量的技术领域和部门可以用统一的准则对测量结果及其质量进行评定、表示和比较。我国于1999年发布的《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)等同采用了GUM的基本内容。2006年国家质量监督检验检疫总局发布了《实验室和检查机构资质认定管理办法》(国家质检总局令第86号),第三十一条规定“实验室和检查机构应当建立并实施评估测量不确定度的程序,并按照相关技术规范或者标准要求评估和报告测量、校准结果的不确定度。”国家认证认可监督管理委员会制定的《实验室资质认定评审准则》(国认实函[2006]141号)将测量不确定度要求列入评审准则5.8结果报告中。由此,环境监测实验室开始建立测量不确定度评定程序和方法。

由于环境监测具有复杂性,样品来源于自然环境,不确定因素多,基体复杂、干扰多,样品前处理及检测过程环节多、流程长,给测量不确定度评定工作带来一定难度。多年来,环境监测实验室一直采用准确度(测量误差)和精密度(测量偏差)的概念,无系统、成熟、可供参考的测量不确定度评定程序和方法。本书分为两篇,上篇为理论与基础,主要依据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)规范要求,在参考了大量文献资料,并对环境监测测量不确定度评定中的难点进行深入分析研究的基础上,阐述了测量不确定度评定的理论基础和具体的评定方法与技巧;下篇选择环境监测领域具有代表性的项目,提供了50个测量不确定度评定的实例。编写该书的目的是希望提供一个环境监测领域测量不确定度评定

的交流平台,为环境监测实验室进行测量不确定度的评定提供参考,以逐步建立和完善环境监测领域测量不确定度的评定程序和方法。

北京市环境保护监测中心和北京市区县环境监测站从事环境监测的技术人员参与了本书的编写。他们常年从事环境监测,熟悉监测技术,为测量不确定度评定工作奠定了良好的基础。本书在编委成员集体讨论基础上,上篇第1章由鹿海峰执笔,第2章由鹿海峰、华蕾执笔,第3章由王国平、华蕾执笔。下篇由各单位技术人员编写。附录由孙彤卉、鹿海峰编写。由于水平有限,还缺乏测量不确定度评定的相关经验,书中难免会有错误,请广大读者批评指正。

本书在编写过程中得到了著名专家李慎安老师的指导帮助,受益匪浅。承蒙中国计量出版社大力支持,得以成书,在此一并深表谢意!

编 者

2008年12月

目 录

上篇 理论与基础

第 1 章 概 述	(3)
1.1 测量不确定度发展简史	(3)
1.2 测量不确定度与测量误差	(3)
1.3 测量不确定度评定依据	(4)
第 2 章 测量不确定度的评定与表示	(10)
2.1 测量不确定度的评定程序	(10)
2.2 定义被测量及数学模型建立	(10)
2.3 环境监测测量不确定度的来源识别	(12)
2.4 标准不确定度的评定方法	(17)
2.5 测量不确定度的合成	(20)
2.6 测量不确定度的扩展	(22)
2.7 测量不确定度的报告与表示	(23)
第 3 章 环境监测测量不确定度的评定方法与技巧	(25)
3.1 测量不确定度的简化评定	(25)
3.2 称量物质的不确定度	(27)
3.3 溶液体积测量的不确定度	(28)
3.4 标准物质的不确定度	(30)
3.5 试剂纯度的不确定度	(31)
3.6 物质原子量及摩尔质量的不确定度	(32)
3.7 配制标准溶液的不确定度	(32)
3.8 标准曲线的不确定度	(35)
3.9 测量仪器的不确定度	(38)
3.10 数据修约的不确定度	(43)
3.11 测量方法的重复性	(44)
3.12 方法回收率的不确定度	(49)
3.13 测量不确定度评定中应注意的问题	(53)

下篇 评定实例

实例 A 水和废水	(57)
A1 玻璃电极法测定水溶液 pH 值不确定度评定	(57)
A2 电导率仪法测定水中电导率的测量不确定度评定	(61)
A3 重量法测定水中 180℃ 烘干的可滤残渣的不确定度评定	(63)
A4 便携式浊度计法测定水中浊度的测量不确定度评定	(67)
A5 膜电极法测定水中溶解氧的测量不确定度评定	(70)
A6 碘量法测定水中溶解氧的测量不确定度评定	(72)
A7 酸性法测定水中高锰酸盐指数的不确定度评定	(79)
A8 重铬酸钾法测定水中化学需氧量(COD _{Cr})的测量不确定度评定	(86)
A9 水中生化需氧量(BOD ₅)稀释与接种法测量不确定度评定	(92)
A10 催化燃烧法测量水中总有机碳的测量不确定度评定	(98)
A11 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的测量不确定度评定	(107)
A12 N-(1-萘基)乙二胺光度法测定水中亚硝酸盐氮的测量不确定度评定	(113)
A13 紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮的测量不确定度评定	(119)
A14 紫外分光光度法测定水中总氮的不确定度评定	(124)
A15 总磷分析仪测定水中总磷的测量不确定度评定	(131)
A16 离子选择电极法测定水中氟化物的测量不确定度评定	(136)
A17 离子色谱法测定水中氯离子的测量不确定度评定	(141)
A18 异烟酸-吡啶啉酮光度法测定水中总氰化物的测量不确定度评定	(147)
A19 亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物的测量不确定度评定	(153)
A20 离子色谱法测定水中乙酸根的测量不确定度评定	(159)
A21 电位滴定法测定水中总硬度的测量不确定度评定	(166)
A22 二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的测量不确定度评定	(172)
A23 二乙氨基二硫代甲酸银光度法测定水中砷的测量不确定度	(177)
A24 原子荧光法测定水中汞的测量不确定度评定	(184)
A25 原子荧光法测定水中硒的测量不确定度评定	(188)
A26 石墨炉原子吸收法测定水中铅的测量不确定度评定	(194)
A27 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定水中锌的测量不确定度评定	(200)
A28 分光光度法测定水体叶绿素 a 含量的测量不确定度评定	(208)
A29 测定水中水合肼的测量不确定度评定	(214)
A30 预蒸馏 4-氨基安替比林萃取光度法测定水中挥发酚的测量不确定度评定	(222)
A31 流动注射在线蒸馏-4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚的测量不确定度 评定	(228)

A32	气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物的测量不确定度评定	(236)
A33	液液萃取-GC/MS 法测定水中 SVOC 的不确定度评定	(243)
A34	毛细管气相色谱法测定水中有机氯农药的测量不确定度评定	(251)
A35	毛细柱气相色谱法测定水中有机磷农药的测量不确定度评定	(259)
实例 B 空气与废气		(268)
B1	非分散红外法测定空气中一氧化碳的测量不确定度评定	(268)
B2	Saltzman 法测定空气中二氧化氮的测量不确定度评定	(271)
B3	离子色谱法测定大气降水中钠的测量不确定度评定	(277)
B4	气相色谱法测定环境空气中非甲烷总烃的测量不确定度评定	(283)
B5	大流量采样重量法测定空气中总悬浮颗粒物浓度的测量不确定度评定	(292)
B6	示踪气体法测定室内空气新风量的测量不确定度评定	(297)
B7	烟气中二氧化硫的测量不确定度评定	(303)
B8	烟气中氮氧化物的测量不确定度评定	(306)
B9	热电厂锅炉排放烟尘监测的测量不确定度评定	(310)
B10	工业炉窑排放粉尘监测的测量不确定度评定	(315)
实例 C 土壤与固体废弃物		(321)
C1	电感耦合等离子发射质谱(ICP-MS)法测定土壤中镉的测量不确定度评定	(321)
实例 D 噪声和电磁波		(329)
D1	噪声测量不确定度评定	(329)
D2	环境振动测量不确定度评定	(334)
D3	电磁综合场强的测量不确定度评定	(337)
D4	电磁干扰场强的测量不确定度评定	(339)
附录		(345)
附录 1 2007 年 IUPAC 公布的国际相对原子质量表		(345)
附录 2 常用玻璃量器的容量允差与不确定度		(348)
主要参考文献		(351)

上篇 理论与基础

... ..

第 1 章 概 述

1.1 测量不确定度发展简史

为了能够统一地评价测量结果的质量,早在 1963 年,原美国标准局(NBS)的数理统计专家 Eisenhart 在研究“仪器校准系统的精密度和准确度的估计”时,就提出了定量表示不确定度的建议。20 世纪 70 年代,NBS 在研究和推广测量保证方案(MAP)时,对测量不确定度的定量表示又有了新的发展。

同时,国际上已有越来越多的计量学者认识到使用“不确定度”代替“误差”更为科学,从此,不确定度这个术语逐渐在测量领域内被广泛应用,但具体表示方法并不统一。1980 年国际计量局提出了实验不确定度表示建议书 INC-1(1980)。1981 年,第 70 届国际计量委员会(CIPM)讨论通过了该建议书,并发布了一份 CIPM 建议书,即 CI-1981。该建议书要求所有 CIPM 及其咨询委员会参与的国际比对及其他工作中,各参加者在给出测量结果时必须同时给出合成不确定度。

1993 年,以国际计量局(BIPM)、国际电工委员会(IEC)、国际标准化组织(ISO)、国际法制计量组织(OIML)、国际理论和应用物理联合会(IUPAP)、国际理论和应用化学联合会(IUPAC)及国际临床化学联合会(IFCC)等七个国际组织的名义联合发布了《测量不确定度表示指南》(GUM),1995 年又发布了 GUM 的修订版。1997 年国际实验室认可合作组织(ILAC)成立国际计量学指南联合委员会(JCGM),下设两个委员会,分别负责 GUM 与《国际通用计量学基本术语》(VIM)的修订,为在全世界统一采用测量结果的不确定度评定和表示奠定了基础。

在此之后,各国及各个国际组织相继采用 GUM 制定了各自的不确定度表示指南,我国也已于 1999 年原则上等同采用 GUM 制定了《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)。我国国家标准《检测和校准实验室能力的通用要求》(GB/T 27025—2008)、《检测和校准实验室认可准则》(CNAS-CL01:2006)以及《实验室资质认定评审准则》(国认实函[2006]141 号)中均明确规定:检测实验室应具有评定测量不确定度的程序。

1.2 测量不确定度与测量误差

测量不确定度和测量误差是两个完全不同而又互相有联系的概念,它们相互之间并不排斥。不确定度不是对误差的否定,相反,它是误差理论的进一步发展。

1.2.1 测量不确定度和测量误差的概念

不确定度定义为“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”。广义而言,测量不确定度意味着对测量结果可信性、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数。实际上由于测量不完善和人们的认识不足,所得的被测量值具有分散性,即每次测得的结果不是同一值,而是以一定的概率分散在某个区域内的许多个值。测量不确定度就是说明被测量之值分散性的参数,它不说明测量结果接近真值的程度。

所谓误差表征的是测量结果与被测量真值之差。但由于在绝大多数情况下,真值是不知道的,所以测量误差也无法准确知道。我们只是在特定的条件下寻求最佳的真值近似值,并称之为约定真值,即将接近真值或定义的值作为约定真值,并用于代替真值作误差评定,其本身就存在着不确定度。

1.2.2 测量不确定度和测量误差的区别和联系

(1) 二者的区别

① 从目的而言,测量不确定度的目的是表明被测量值的分散性,是一个区间;而误差的目的是表明测量结果偏离真值的程度,是一个确定的值。

② 从评定结果而论,测量不确定度是无符号的参数,恒取正值,用标准差或标准差的倍数或给定概率的置信区间的半宽表示,由人们根据实验、资料、经验等信息进行评定,可以通过 A、B 两类评定方法定量确定;测量误差为有正号或负号的量值,其值为测量结果减去被测量的真值,由于真值未知,往往不能准确得到,当用约定真值代替真值时,只可得到其估计值。

③ 从影响因素来看,测量不确定度由人们经过分析和评定得到,因而与人们对被测量、影响量及测量过程的认识有关;测量误差取决于测量结果,不受外界因素的影响,不以人的认识程度而改变。

④ 从结果修正来看,由于测量不确定度表示一个区间,因此无法用测量不确定度对测量结果进行修正,对已修正测量结果进行不确定度评定时,应考虑修正不完善引入的不确定度;而已知系统误差的估计值时,可对测量结果进行修正,修正值等于负的系统误差。

⑤ 从合成方法来看,在测量不确定度评定中,当各分量彼此不相关时,用方和根法合成,否则应考虑加入相关项;而测量误差为各误差分量的代数和。

(2) 二者的联系

不确定度的概念是误差理论的应用和拓展,而误差分析依然是测量不确定度评估的理论基础。在采用 B 类评定方法估计分量时,更是离不开误差分析。例如测量仪器的特性可以用最大允许误差、示值误差等术语描述。在技术规范、规程中规定的测量仪器允许误差的极限值,称为“最大允许误差”或“允许误差限”。它是制造厂对某种型号仪器所规定的示值误差的允许范围,而不是某一台仪器实际存在的误差。测量仪器的最大允许误差可在仪器说明书中查到,用数值表示时有正负号,通常用绝对误差、相对误差、引用误差或它们的组合形式表示。例如 $\pm 1\%$ 等。测量仪器的最大允许误差不是测量不确定度,但可以作为测量不确定度评定的依据。测量结果中由测量仪器引入的不确定度可根据该仪器的最大允许误差按 B 类评定方法评定。

1.3 测量不确定度评定依据

1.3.1 测量不确定度评定依据

① 《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 简称 GUM, ISO, 1993);

② 《国际通用计量学基本术语》(International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 简称 VIM, ISO, 1993);

- ③《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999);
- ④《通用计量术语及定义》(JJF 1001—1998);
- ⑤《化学分析测量不确定度评定》(JJF 1135—2005);
- ⑥《测量不确定度评定与表示指南》(国家质量技术监督局计量司,中国计量出版社,2000);
- ⑦《通用计量术语及定义解释》(国家质量技术监督局计量司,中国计量出版社,2001);
- ⑧《化学分析中不确定度的评估指南》(中国实验室国家认可委员会,中国计量出版社,2002)。

1.3.2 环境监测领域测量不确定度评定的其他依据

在环境监测领域测量不确定度评定中,常用的参考文献还包括:

- ①《国际相对原子质量表》(IUPAC,2007);
- ②《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006);
- ③《标准玻璃量器检定规程》(JJG 20—2001);
- ④《标准物质常用术语和定义》(JJF 1005—2005);
- ⑤《测量仪器比对规范》(JJF 1117—2004);
- ⑥《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601—2002);
- ⑦《测量仪器特性评定技术规范》(JJF 1094—2002);
- ⑧ 环境监测相关的国家和行业标准与技术规范;
- ⑨《水和废水监测分析方法》(第四版)(国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会,中国环境科学出版社,2002);
- ⑩《空气和废气监测分析方法》(第四版)(国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会,中国环境科学出版社,2002)。

1.4 有关术语的定义

(1) [量的]*真值

与给定的特定量定义一致的值。量的真值只有通过完善的测量才有可能获得。一个量的真值,其本性是不确定的,它是一个理想的概念。与给定的特定量定义一致的值不一定只有一个。在不确定度评定中,常称“被测量之值”为“真值”。

(2) [量的]约定真值

对于给定目的具有适当不确定度的、赋予特定量的值,有时该值是约定采用的。约定真值有时称为指定值、最佳估计值、约定值或参考值。在给定地点,取由参考标准复现而赋予该量的值作为约定真值。参考值在这种意义上使用不应与参考条件中的参考值混淆。常用某量的多次测量结果来确定约定真值。约定真值可充分地接近真值,有时可代替真值。在实际测量中,通常以被测量的实际值、已修正的算术平均值、计量标准所复现的量值作为约定真值。

(3) 测量结果

由测量所得到的赋予被测量的值。在给出测量结果时,必要时应说明它是示值、未修正测

* 方括号[]中的字一般可省略,下同。

量结果或已修正测量结果,还应表明它是否为若干个值的平均值。测量结果仅是被测量之值的估计,在测量结果的完整表述中,应包括测量不确定度,必要时还应说明有关影响量的取值范围。很多情况下,测量结果是在重复观测的情况下确定的。若是单次测量,则测得值就是测量结果。

(4) [测量结果的]重复性

在相同测量条件下,对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。这些条件称为“重复性条件”。重复性条件包括:相同的测量程序;相同的观测者;在相同的条件下使用相同的测量仪器;相同的地点;在短时间内重复测量。重复性可以用测量结果的分散性定量地表示。重复性用在重复性条件下,重复观测结果的实验标准差(称为重复性标准差) s_r 定量地给出。重复观测中的变动性,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。

(5) [测量结果的]复现性

在改变了的测量条件下,同一被测量的测量结果之间的一致性。复现性又称为“再现性”。在给出复现性时,应有效说明改变条件的详细情况。可改变的条件包括:测量原理、测量方法、观测者、测量仪器、参考测量标准、地点、使用条件、时间等。这些条件可以改变其中一项,也可改变多项或全部。复现性可用测量结果的分散性定量地表示。测量结果在这里通常理解为已修正结果。在复现性条件下,复现性用重复观测结果的实验标准差(称为复现性标准差) s_R 定量地给出。

(6) 实验标准[偏]差

对同一被测量作 n 次测量,表征测量结果分散性的量 s 可按式(1.1)算出:

$$s(q_k) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}{n-1}} \quad (1.1)$$

式中: q_k 是第 k 次测量结果; $\bar{q}$ 是 n 次测量的算术平均值。

公式(1.1)称为贝塞尔公式。当将 n 个测量结果视作分布的样本时, $\bar{q}$ 是该分布的期望值 μ_q 的无偏估计,实验方差 $s^2(q_k)$ 是这一分布的方差 σ^2 的无偏估计。 $s(q_k)/\sqrt{n}$ 为 $\bar{q}$ 的分布的标准差估计,称为平均值的实验标准差。 $s(q_k)$ 与 $s(q_k)/\sqrt{n}$ 的自由度相同,均为 $n-1$ 。

(7) [测量]不确定度

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。此参数可以是诸如标准差或其倍数,或说明了置信水准的区间的半宽度。测量不确定度由多个分量组成。其中一些分量可用测量列结果的统计分布估算,并用实验标准差表征。另一些分量则可用基于经验或其他信息的假定概率分布估算,也可用标准差表征。测量结果应理解为被测量之值的最佳估计,全部不确定度分量均贡献给了分散性,包括那些由系统效应引起的(如:与修正值和参考测量标准有关的)分量。不确定度恒为正值。当由方差得出时,取其正平方根。

(8) 标准不确定度

以标准差表示的测量不确定度,以 u 表示。

(9) 不确定度的 A 类评定

用对观测列进行统计分析的方法,来评定标准不确定度。不确定度的 A 类评定,有时又称为 A 类不确定度评定。

(10) 不确定度的 B 类评定

用不同于对观测列进行统计分析的方法,来评定标准不确定度。不确定度的 B 类评定,有时又称为 B 类不确定度评定。

(11) 合成标准不确定度

当测量结果是由若干个其他量的值求得时,按其他各量的方差和协方差算得的标准不确定度。它是测量结果标准差的估计值。

(12) 扩展不确定度

确定测量结果区间的量,合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间,以 U 或 U_p 表示。扩展不确定度有时也称为展伸不确定度或范围不确定度。扩展不确定度表明了具有较大置信概率的区间的半宽度。

(13) 包含因子

为求得扩展不确定度,对合成标准不确定度所乘之数字因子。包含因子等于扩展不确定度与合成标准不确定度之比。包含因子有时也称覆盖因子,根据其含义可分为两种: $k=U/u_c$; $k_p=U_p/u_c$,一般在 2~3 范围内。下脚标 p 为置信概率,即置信区间所需要的概率。

(14) 自由度

在方差的计算中,自由度为和的项数减去对和的限制数,以 ν 表示。在重复性条件下,对被测量作 n 次独立测量时所得到的样本方差为 $\sum_{i=1}^n \nu_i^2 / (n-1)$, 其中 ν_i 为残差。因此,和的项数即为残差的个数 n ,而 $\sum \nu_i = 0$ 是一个约束条件,即限制数为 1。由此可得自由度 $\nu = n-1$ 。当测量所得 n 组数据用 t 个未知数按最小二乘法确定经验模型时,自由度 $\nu = n-t$ 。不确定度 u 的相对不确定度 $\sigma(u)/u$ 与自由度有如下关系: $\sigma(u)/u = 1/\sqrt{2\nu}$ 。由此可见, ν 愈大, $\sigma(u)/u$ 愈小,故自由度反映了相应标准不确定度的可靠程度。合成标准不确定度的自由度称为有效自由度,以 ν_{eff} 表示。

(15) 置信概率

与置信区间或统计包含区间有关的概率值 $(1-\alpha)$, α 为显著水平。置信概率是介于 $(0,1)$ 之间的数,经常用百分数表示。置信概率在不确定度评定中又称为置信水平,置信系数,置信水准,用符号 p 表示。

(16) [测量]误差

测量结果减去被测量的真值。由于真值不能确定,实际上用的是约定真值。当有必要与相对误差相区别时,此术语有时称为测量的绝对误差。注意不要与误差的绝对值相混淆,后者为误差的模。误差之值只取一个符号,非正即负。

(17) 随机误差

测量结果与重复性条件下对同一量进行无限多次测量所得结果的平均值之差。由于实际上只能进行有限次测量,因而只能得出这一测量结果中随机误差的估计值。随机误差大抵是由影响量的随机时空变化所引起,这种变化带来的影响称为随机效应,它们导致重复观测中的

分散性。随机误差等于误差减去系统误差。

(18) 系统误差

在重复性条件下对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值与被测量真值之差。由于系统误差及其原因不能完全获知,因此通过修正值对系统误差只能有限程度的补偿。当测量结果以代数和与修正值相加之后,其系统误差之模会比修正前的要小,但不可能为零。来源于影响量的已识别的效应称为系统效应。

(19) 修正值

用代数法与未修正测量结果相加,以补偿其系统误差的值。修正值等于负的系统误差。由于系统误差不能完全获知,因此这种补偿并不完全。为补偿系统误差,而与未修正测量结果相乘的因子称为修正因子。已修正的测量结果即使具有较大的不确定度,但可能仍十分接近被测量的真值(即误差甚小),因此,不应把测量不确定度与已修正结果的误差相混淆。

(20) 相关系数

相关系数是两个变量之间相互依赖性的度量,它等于两个变量间的协方差除以各自方差之积的正平方根,因此

$$\rho(y, z) = \rho(z, y) = \frac{v(y, z)}{\sqrt{v(y, y)v(z, z)}} = \frac{v(y, z)}{\sigma(y)\sigma(z)} \quad (1.2)$$

其估计值

$$r(y_i, z_i) = r(z_i, y_i) = \frac{s(y_i, z_i)}{\sqrt{s(y_i, y_i)s(z_i, z_i)}} = \frac{s(y_i, z_i)}{s(y_i)s(z_i)} \quad (1.3)$$

相关系数是一个纯数, $-1 \leq \rho \leq +1$ 或 $-1 \leq r(y_i, z_i) \leq +1$ 。 ρ 和 r 是 -1 和 $+1$ 范围内的纯数,而协方差通常具有不方便的量纲。因此,通常相关系数比协方差更有用。对于多变量概率分布,通常给出相关系数矩阵,而不是协方差矩阵。由于 $\rho(y, y) = 1$ 和 $r(y_i, y_i) = 1$, 所以该矩阵的对角线元素为 1。如果输入估计值是相关的,并且 x_i 变化 δ_i , 使 x_j 产生变化 δ_j , 则与 x_i 和 x_j 相应的相关系数由式(1.4)近似估计

$$r(x_i, x_j) \approx u(x_i)\delta_j / u(x_j)\delta_i \quad (1.4)$$

这个关系式可以用作基本的相关系数经验估计公式。如果两者的相关系数已知,那么此式也可用于计算由一个输入估计值变化而引起另一个变化的近似值。

在不确定度评定中,评定两个分量的相关性,大多数情况下,只取: $r = +1, -1, 0, +0.5, -0.5$ 。

(21) 测量仪器的[示值]误差

测量仪器示值与对应输入量的真值之差。由于真值不能确定,实用上用的是约定真值。此概念主要应用于与参考标准相比较的仪器。就实物量具而言,示值就是赋予它的值。

(22) [测量仪器的]最大允许误差

对给定的测量仪器,规范、规程等所允许的误差极限值。有时也称测量仪器的允许误差限。

(23) [测量仪器的]引用误差

测量仪器的误差除以仪器的特定值。该特定值一般称为引用值,例如,可以是测量仪器的