



材料理化检验测量 不确定度评估指南及实例

(CNAS—GL10:2006)

中国合格评定国家认可中心 组编
宝山钢铁股份有限公司研究院



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



材料理化检验测量不确定度 评估指南及实例 (CNAS—GL10:2006)

中国合格评定国家认可中心
宝山钢铁股份有限公司研究院 组编

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

材料理化检验测量不确定度评估指南及实例/中国合格评定国家认可中心, 宝山钢铁股份有限公司研究院组编. —北京: 中国计量出版社, 2007. 1

ISBN 978-7-5026-2570-2

I. 材… II. ①中…②宝… III. 工程材料—物理化学性质—检测—指南 IV. TB30-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 156313 号

内 容 提 要

本书是中国合格评定国家认可中心 (CNAS) 的指南性文件 (CNAS—GL 10: 2006), 旨在为材料检测实验室进行测量不确定度评估提供指导, 对材料检测实验室在实施实验室认可准则时提供指引。

本指南简要介绍了不确定度的定义、分类、常用公式、最佳测量能力、评定步骤、有效位数、材料理化检验测量不确定度的直接评定法和综合评定法, 不确定度与误差间的区别及评定中应注意的许多问题; 重点阐述材料理化检验各专业各参数不确定度评定方法和从实际检验工作中得到的大量评定实例。实例的内容涉及金属材料力学性能试验检测结果测量不确定度评定、材料化学成分分析检测结果测量不确定度评定、物理性能实验检测结果测量不确定度的评定、某些理化检验用仪器设备的测量不确定度评定等。

本指南可供冶金、机械等各行业从事理化检验、实验室认可、商检、计量、计量认证、计量确认、标准化、质量监督、质量认证等有关管理和技术人员使用, 还可作为实验室认可评审员的必备文件资料, 也可供大专院校理工科相关专业的师生参考。

中国计量出版社 出版

地 址 北京和平里西街甲 2 号 (邮编 100013)
电 话 (010) 64275360
网 址 <http://www.zgjl.com.cn>
发 行 新华书店北京发行所
印 刷 北京市密东印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 14.25
字 数 332 千字
版 次 2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月第 1 次印刷
印 数 1—3 000
定 价 45.00 元

如有印装质量问题, 请与本社联系调换
版权所有 侵权必究

编审委员会

主 任 魏 昊

副主任 宋桂兰 陈英颖 范朝晖 沈 巍

主 编 王承忠

副主编 牛兴荣 朱 莉

编 委 (按姓氏笔画为序)

丁富连 方 健 孙时秋 纪红玲 华 瑛

刘小平 刘丽东 陆晓明 汪湘波 李 陈

张 毅 金德龙 赵 涛 曹 实 斯初阳

魏毅静

主 审 刘智敏

序

随着生产力和科技水平的不断提高与进步,当今人类社会的发展正面临着一个全球化时代的到来,人们对于安全、卫生、环境、生活质量等人类福祉问题的关注早就越出了国界,人类对于文明成果的共享程度也是前所未有的。在这个时代大潮之下,构建一体化的国际经济体系,增强国际合作和贸易往来成为促进各国经济和社会发展的关键动力。在发达国家工业化时代就已产生的对于产品、服务的标准化问题,在新的时代背景下又被赋予了新的意义。人们认识到,统一产品、服务标准和合格评定程序不仅有助于提高质量,同时也有利于促进国际间的贸易和经济合作。

进入上个世纪 90 年代后,随着全球经济一体化的趋势不断增强,在 WTO 的推动下,为减少和消除技术性贸易壁垒,各国的合格评定制度都按照国际标准开始逐步走向统一,并按照“一个标准、一次检测、全球承认”的目标,开始建立各国合格评定机构(包括实验室)认可的相互承认机制。于是,以 ISO/IEC 17025 标准为核心的实验室认可体系和国际互认体系便得到了快速的发展。

实验室认可是目前国际上通行的对检测和校准(计量)实验室的能力进行评价和正式承认的制度。实验室认可制度是各国对检测数据的可信性的基本保障措施。在我国,与国际接轨的实验室认可体系建设始于上个世纪 90 年代初。随着我国社会主义市场经济体制的迅速发展和对外开放程度的提高,尤其是在我国加入 WTO 以后,我国过去在计划经济体制下建立的实验室评价体系已经不能适应我国经济发展的需要,建立规范、统一、符合国际要求的实验室认可体系势在必行。从实验室认可在世界各国的发展历程来看,实验室认可对于促进国家经济发展和技术进步,对于促进国际贸易发展都有着极其重要的作用。对我国来说,发展实验室认可和国际互认在现阶段具有更重要的现实意义,我国已经是一个贸易大国,我国参与全球性经济竞争的局面已经形成,我国市场对外开放的程度也将会越来越高,范围也会越来越广,因此建立国际承认合格评定和认可体系对于我国经济和社会发展尤为重要。

经过多年的努力,我国的实验室认可体系有了长足的发展,目前已经有 2700 多家实验室获得了认可。我国已经于 2000 年正式加入了实验室认可的国际多边互认协议,这就意味着经过认可的实验室的检测数据和结果得到了世界上 40 多个国家和地区的承认。

自从我国引入 ISO/IEC 17025 标准作为实验室评价、认可和管理的主要技术规范并

加入国际互认体系以来,我国的实验室的技术能力和质量管理就与国际同行站在同一条竞争的起跑线上了。随着检测技术和质量管理实践的不断发展,实验室国际标准和互认要求也在不断提高,因此实验室和认可机构将不断面对新的标准和新的互认要求所带来的技术挑战,本书所涉及的测量不确定度问题就是一个很好的例证。

自1999年第二版ISO/IEC 17025标准推出以来,测量不确定度立即成为国际性的热门话题和关注焦点。首先,不确定度的提出和应用完善和发展了误差的概念,使得不确定度成为表征测量准确度的重要指标,使得对测量结果准确性的表述更为科学,更为完整。其次,实验室在报告检测结果的同时,也要给出其不确定度,使得检测结果信息更加完整,更加透明,强调了客户的知情权和公平。此外,不确定度的应用还为评判实验室的检测能力提供了科学的依据。因此,不确定度的应用无疑是一种重要的技术进步。但是,如何在实践中正确评估和报告不确定度,尤其是针对千差万别的不同专业领域,如何正确应用不确定度理论,成为近年来国际实验室界和认可机构急需解决的技术问题。虽然有许多国际组织发布了具有指导意义的技术指南文件,但对于各个专业领域的应用来说仍不能完全满足需要。因此,作为国家认可机构,我们有必要为广大实验室提供更为具体,更具操作性的技术指南文件。

本书针对金属材料检测领域的专业特点,在实践的基础上通过实例的形式,对测量不确定度评估方法作了系统、全面的描述和示范,具有很强的实用性,相信会对广大实验室的不确定度评估工作有所帮助。

中国合格评定国家认可中心(CNAS)

秘书处

魏昊

2006年12月

前 言

在当代经济全球化、高新技术迅猛发展的今天,由实验室完成的材料理化检验工作在科学、工业、国防、贸易、交通、环境、医疗、食品等各个领域具有更加重要和特殊的地位。广大用户、政府各有关部门都希望实验室提供准确可靠、科学公正的检测数据。然而,对于实验室,不管仪器设备如何先进、检测方法多么完善、人员水平多高,检测结果始终存在着误差。由于误差的客观存在检测结果必然存在着测量不确定度。当代工业和高科技的发展,对检测结果的可靠性要求越来越高,在许多情况下除了要获得检测结果外,还特别需要知道检测结果的测量不确定度。特别是我国已进入了世界贸易组织(WTO),为适应WTO、国际标准化组织(ISO)及其合格评定委员会(ISO/CASCO)等组织对产品认证、实验室认可、管理体系认证、认证机构认可、检查机构认可的要求,在我国已通过国家实验室认可的实验室已有2700多个,还有许多实验室正在根据中国合格评定国家认可中心CNAS—CL01《检测和校准实验室能力认可准则》(等同采用ISO/IEC 17025:2005《检测和校准实验室能力通用要求》)建立体系,准备认可。这个国际通用的认可准则要求检测或校准实验室都应具有并应用评定测量不确定度的程序。CNAS—CL07《测量不确定度评估和报告通用要求》明确指出,检测实验室应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评估。1993年国际不确定度工作组制定并于1995年修订的《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(简称指南GUM),由ISO,IEC,BIPM,OIML,IFCC,IUPAC,IUPAP等七个国际组织批准和发布,由ISO出版。GUM的问世大力推动了测量不确定度在世界范围内的应用。我国1999年原则上等同采用GUM,制定并批准发布了JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》计量技术规范,使我国测量不确定度的应用得到了空前的发展。但应指出,评定指南GUM或JJF 1059—1999有广泛的适应性和兼容性,然而本书编著者的实践表明,不同专业不同参数检验结果测量不确定度的评定有共同之处,也有各自的特点。实践中往往会发生理解规范容易,而实际评定困难的现象。解决办法是在具体的评定中,不同的参数和测试方法应该采用不同的方法进行评定。

在近几年的实验室认可工作中,许多检测实验室认识到测量不确定度评定的重要性,但同时也感到由于理化检验专业的复杂性导致具体的评定发生困难。因此,渴望得到一本从实际检测工作中诞生的材料理化检验测量不确定度评估指南,并且特别希望得到涉

及材料机械性能(力学性能)、化学分析、物理性能的详细评定实例,以便工作中加以参考。由中国合格评定国家认可中心(CNAS)技术委员会测量不确定度专业委员会牵头,组织了早期通过国家实验室认可的宝钢研究院分析测试研究中心长期从事材料理化检验和测量不确定度评定的专家、教授、高级工程师等编著了本书。

本书是CNAS实验室的指南性文件,文件编号为CNAS-GL10:2006。旨在为材料检测实验室进行测量不确定度评估提供指导和相应的参考实例,从而对材料检测实验室在实施认可准则时提供指引,并不增加对CNAS-CL01:2006《检测和校准实验室能力认可准则》的要求。

本指南的编写和出版得到中国合格评定国家认可中心(CNAS)秘书处领导的大力支持,CNAS测量不确定度专业委员会委员,冶金、机械行业不确定度评定组组长王承忠教授为这本指南的编写付出了十分辛勤的劳动。宝钢研究院陈英颖书记及各位领导、分析测试研究中心前任主任范朝晖高级工程师、现任主任沈巍高级工程师都给予了高度的关心和支持。另外,国际不确定度工作组成员、中国计量科学研究院博士生导师刘智敏研究员在百忙之中为本指南审稿把关。在此一并表示衷心的感谢!

中国合格评定国家认可中心

2006年12月

目 录

绪论	(1)
第一章 测量不确定度的基本概念	(3)
一、测量不确定度的定义	(3)
二、测量不确定度的分类及常用公式	(4)
1. A类评定标准不确定度	(4)
2. B类评定标准不确定度	(8)
3. 合成标准不确定度	(10)
4. 扩展不确定度	(11)
5. 相对标准不确定度	(12)
三、最佳测量能力的概念	(12)
第二章 理化检验测量不确定度评定方法及步骤	(13)
一、材料理化检验测量不确定度的直接评定法和综合评定法	(13)
1. 直接评定法	(13)
2. 综合评定法	(16)
二、材料理化检验测量不确定度的评定步骤	(18)
三、测量结果及其不确定度的有效位数	(19)
1. 测量不确定度的有效位数	(19)
2. 检验或测量结果的有效位数	(21)
四、测量不确定度的报告及表示	(22)
1. 合成标准不确定度的报告表示形式	(22)
2. 扩展不确定度 U_p 的报告表示形式	(22)
3. 扩展不确定度 U 的报告表示形式	(22)
4. 相对扩展不确定度的报告表示形式	(23)
第三章 测量不确定度与误差的区别及在评定中应注意的几个问题	(24)
一、测量不确定度与测量误差的区别	(24)
二、测量不确定度评定中应注意的一些问题	(25)
1. 可忽略的不确定度来源	(26)

2. A类评定中标准差的安全因子	(26)
3. 不确定度评定中 A类评定和 B类评定方法的选用问题	(27)
4. A类评定不确定度分量为零的情况	(28)
5. 计算合成标准不确定度时应注意的问题	(28)
6. 评定报告中 U_p 和 U 的选用问题	(30)
7. 关于求取 $t_p(v_{\text{eff}})$ 值的问题	(31)
8. 有效位数与补零对齐的问题	(32)
9. 日常检测工作中的测量不确定度评定问题	(32)
10. 测量不确定度评定的简化问题	(33)
11. 测量不确定度最终报告形式要注意的问题	(34)
第四章 金属材料力学性能试验检测结果测量不确定度评定实例	(35)
一、金属材料拉伸性能试验检测结果测量不确定度评定实例	(35)
1. 某高强度航空结构钢拉伸试验检测结果测量不确定度的评定	(35)
2. 热轧带肋钢筋拉伸性能检测结果测量不确定度的评定	(48)
3. 拉伸试验检测结果测量不确定度分量评定方法的分析	(58)
4. 某中强度钢圆形试样拉伸试验检测结果测量不确定度的评定	(64)
5. 某低强度钢矩形拉伸试样检测结果测量不确定度的评定	(73)
二、金属材料硬度试验检测结果测量不确定度的评定实例	(80)
1. 金属材料维氏硬度试验检测结果测量不确定度的评定	(80)
2. 洛氏硬度试验检测结果测量不确定度及最佳测量能力的评定	(87)
3. 金属材料布氏硬度试验检测结果测量不确定度的评定	(102)
三、金属材料夏比缺口冲击试验检测结果测量不确定度及最佳测量能力的评定	(117)
1. 概述	(118)
2. 数学模型	(118)
3. 不确定度来源分析	(119)
4. 不确定度分量的评定	(119)
5. 合成标准不确定度及扩展不确定度的评定	(125)
6. 冲击试验测量不确定度的报告及表示	(127)
7. 冲击试验最佳测量能力的评定	(128)
8. 讨论	(130)
四、第四章小结	(132)
第五章 材料化学成分分析结果测量不确定度评定	(135)
一、滴定法分析结果测量不确定度的评定实例	(135)
1. 过硫酸铵氧化容量法测钢中铬的测量不确定度评定	(136)
2. 重铬酸钾滴定法测铁矿石中全铁的测量不确定度评定	(140)
3. EDTA 返滴定法测高铝耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定	(144)

二、重量法分析结果测量不确定度评定	(148)
1. 高氯酸脱水重量法测定钢样中硅的测量不确定度评定	(149)
2. 丁二酮肟重量法测定钢样中镍的测量不确定度评定	(151)
三、仪器分析的测量不确定度评定实例	(153)
1. ICP 光谱仪测定低合金钢中铜的测量不确定度评定	(154)
2. 分光光度法测定铁矿石中钛的测量不确定度评定	(158)
3. 红外碳硫分析仪测钢中碳的测量不确定度评定	(164)
4. XRF 法测定高铝耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定	(166)
第六章 材料物理性能试验检测结果测量不确定度评定	(172)
一、金属材料物理性能检测的测量不确定度评定	(172)
1. 扫描电镜测微米级长度的测量不确定度评定	(172)
2. 电子探针波谱仪测定低碳钢中锰含量测量不确定度的评定	(175)
3. 金相显微镜检测盘条样品总脱碳层厚度的测量不确定度评定	(179)
4. 石英材料标样平均热膨胀系数测量不确定度的评定	(185)
5. 软磁合金幅值磁感应强度测量不确定度的评定	(188)
二、部分测量设备的测量不确定度评定	(192)
1. 红外碳硫分析仪的示值误差校准结果测量不确定度评定	(192)
2. 微机液压万能试验机负荷示值误差测量结果的不确定度评定	(195)
3. 扭转试验机扭矩测量结果不确定度的评定	(200)
附录	(210)
附录 1 常用量值修约间隔导致的测量不确定度数值表	(210)
附录 2 t 分布在不同置信概率 p 与自由度 ν 的 t_p 值(t 值)	(210)
附录 3 拉伸性能参数数值修约引起的标准不确定度	(211)
附录 4 常用测量器具示值误差引入的不确定度 $u_1(x)$	(211)
附录 5 试验速率的偏差引入的性能参数变化试验数据(%)	(212)
附录 6 试验速率的偏差引入的性能参数测量相对标准不确定度估算 数据 $u_{\text{rel}}(x_V)(\%)$	(212)
附录 7 实验室玻璃仪器体积最大允许差对照表	(212)
参考文献	(213)

绪 论

新型工程材料及相关的材料试验和理化检验是当代高新技术发展的物质基础和技术基础,也是改造传统产业的必备条件。因此,我国及世界各工业发达国家都给以高度重视,把新材料及材料试验、理化检验的研究及开发列为关键技术的重要组成部分。表征材料各种性能的理化检验结果的正确性,对于工程材料的研制、材料工程构件的安全设计及其工程应用的可靠性是至关重要的。为此,描述理化检验测量结果正确性的可疑程度或不肯定程度的不确定度评定,成为当代材料科学和理化检验工作者非常关注的学术问题。

关于测量不确定度的概念,其实早在 400 多年前就已提出。当时,法国天文学家开普勒 (Kepler) 用已校准的仪器进行天文测量,发现了行星的运动规律,从轨道测量结果的比较中,首次提出了测量不确定度的概念。在此之后,世界范围内的许多科学家和国际组织,如海森伯格 (Heisenberg)、比尔斯 (Beers)、埃森哈特 (Eisenhartt)、霍恩比 (Hornby)、安布勒 (Ambler)、美国标准局 (NBS)、英国国家物理实验室 (NPL)、国际计量局 (BIPM)、国际计量委员会 (CIPM) 等,对测量不确定度的理论发展及其应用都做出了不断的努力和显著的成绩。在近 40 多年内,世界上形成了许多学术流派,其观点各有所不同,因此,较长时间里没有形成统一的基本理论和具有可操作性的测量不确定度评定方法或技术规范,这对测量结果的社会公认和国际互认是非常不利的。后来,为了应用,1986 年由国际标准化组织 (ISO)、国际电工委员会 (IEC)、国际计量委员会 (CIPM)、国际法制计量组织 (OIML) 组成了国际测量不确定度工作组,负责制定用于计量、标准、质量、认证、科研、生产中的测量不确定度应用指南。中国计量科学研究院研究员、博士生导师刘智敏先生作为中国代表担任国际测量不确定度工作组成员。到 1993 年,经国际测量不确定度工作组多年研究、讨论,并征求各国及专业组织意见,制定了《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) (简称 GUM),这个指南由国际计量局 (BIPM)、国际临床化学联合会 (IFCC)、国际理论及应用化学联合会 (IUPAC)、国际理论及应用物理联合会 (IUPAP) 以及上述 IEC、ISO、OIML 等七个国际组织批准和发布,由 ISO 出版。1995 年修订,国际上公认的“测量不确定度表示指南”公布于世,并得到了广泛的应用和发行,受到世界范围内各个国家的采用。如美国、英国、加拿大、韩国等许多国家、国际组织、实验室认可合作组织都在 1995 年后相继采用了 GUM 制定了本国和本组织的不确定度表示指南。我国也于 1999 年批准发布了 JJF 1059—1999《测量不确定评定与表示》的计量技术规范。

随着当代全球经济的发展及实验室认可工作的需要,GUM 在全世界的推广和执行已达到了一个新水平,它的应用和推广已成为当今科学界、质量技术监督部门、各类认可机构和认证机构关注的热点,同时也成为理化检验学术界讨论的热点。

需指出的是,在我国自 JJF 1059—1999 规范发布以后,对于计量部门的校准实验室,许多计量设备和仪器已经有了较为成熟的不确定评定与表示的论文及专著发表。然而,对

于检测实验室,材料理化检验结果不确定度评定与表示的文章发表很少,材料理化检验结果测量不确定度评定方法及实例的专著也很少见到,原因在于测量不确定度在理化检验中的应用还处于刚刚起步的探索阶段。由于,我国许多检测实验室都根据中国合格评定国家认可中心(CNAS)发布的CNAS—CL01《检测和校准实验室能力认可准则》(ISO/IEC 17025:2005)进行实验室管理和认可工作,根据这个国际通用的标准,不管是已认可或准备认可的校准或检测实验室都必须应用并具有评定测量不确定度的程序和能力。标准中明确指出:“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”。为此,测量不确定度的评定与表示不仅得到了设备仪器校准工作者的高度重视,也得到了从事材料检测的广大理化检验工作者的高度重视。

不确定度评定指南 GUM 或 JJF 1059—1999 有广泛的适应性和兼容性。但我们的实践表明,不同专业、不同参数检验结果测量不确定度的评定有共同之处,也有各自的特点。因此,往往是理解规范容易,而实际评定却很困难。解决办法是在具体的评定中,不同的参数和测试方法应该采用不同的评定方法来进行评定。

本指南就测量不确定度的定义、分类、公式的应用、报告及表示、评定方法和步骤、不确定度与误差间的区别及评定中应注意的几个问题、有效位数的确定等关键问题进行了简述,而重点是阐述我们为执行认可准则 CNAS—CL01:2006,从实际检验工作中得到的理化检验各专业各参数不确定度评定方法和大量的评定实例,以供读者参阅。

第一章

测量不确定度的基本概念

众所周知,对材料的任何特性参量(物理的或化学的等等)进行检测或测量时,不管方法和仪器设备如何完善,其测量结果,始终存在着不确定性。这种不确定性长期以来,是使用误差来描述的,它被定义为测量值与被测量值的真值之差。然而,对于材料的许多特性参量,真值是无法知晓的。此时的真值不能准确得到,在应用中往往是用近似真值(或称最佳值、约定真值)来代替,而近似真值(如常用的算术平均值或回归值等)本身就具有不确定度,它与具有不确定性的测量结果的差即误差,必然存在着相当的不确定度。它表明了测量结果偏离真值的大小,但具有不确定的因素存在,这不确定因素的大小是不知道的。另外,误差合成的方法也不统一。而且,在给出测量值与被测量值的真值之差(误差)的同时,也没有给出置信区间和置信概率的概念。因此,测量结果的不确定性用误差来描述是不完善和不确切的。确切描述测量结果不确定性的参量是测量不确定度。

一、测量不确定度的定义

对于不确定度,过去许多误差分析专著中给出了以下两类定义。

(1) 由测量结果给出的被测量估计值的可能误差的度量

如被测量服从正态分布,且置信概率为95%时,被测量估计值可能的极限误差是 $|\pm 1.96\sigma| = 1.96\sigma$ (σ 为标准差)。

(2) 表征被测量的真值所处范围的评定

如被测量为正态分布时,范围 $[(X-2\sigma), (X+2\sigma)]$ 包含真值(μ)的概率为95.4% (X 为均值, σ 为标准差, μ 为数学期望)。可见,这两种定义其实质是一样的。

JJF 1059—1999(原则上等同采用GUM)给出的测量不确定度的定义是:“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”。它描述了测量结果正确性的可疑程度或不肯定程度。测量的水平和质量用“测量不确定度”来评价。不确定度越小,则测量结果的可疑程度越小,可信程度越大,测量结果的质量越高,水平越高,其使用价值越高,反之亦然。

测量在国民经济、国防建设、科学研究和社会生活中,特别是在司法执法、商业贸易、维护权益、保护资源环境、医疗卫生等诸方面起着越来越大的作用。它对科研、生

产、商贸和国际技术交流等诸多相关测量领域影响甚大。可见，测量不确定度的研究、宣贯和实施具有重要的现实意义。

二、测量不确定度的分类及常用公式

测量不确定度是用标准差来表示的，故称之为标准不确定度（standard uncertainty），它分为 A 类评定和 B 类评定两种。

1. A 类评定标准不确定度

用对观测列进行统计分析的方法，来评定的标准不确定度。在理化检验中其常用的计算公式有四种。

(1) 常用的贝塞尔公式

用贝塞尔公式计算出的实验标准差 s 来表示 A 类评定标准不确定度（type A evaluation standard uncertainty），即：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-1)$$

式中 s —— 实验标准差；

x_i —— 第 i 个独立观测结果；

n —— 独立观测次数；

$\bar{x}$ —— n 次独立观测结果的算术平均值 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 。

在实际应用中必须注意区分以下三种情况：

① 如果测量结果取观测列任一次 x_i 值，对应的标准不确定度为：

$$u(x_i) = s \quad (1-2)$$

② 当测量结果取 n 次观测列值的平均值 $\bar{x}$ 时，A 类评定标准不确定度是：

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1-3)$$

③ 当测量结果取其中的 m 个观测值的平均值 $\bar{x}_m$ 时，所对应的 A 类评定标准不确定度为：

$$u(\bar{x}_m) = \frac{s}{\sqrt{m}} \quad (1-4)$$

式中， $1 \leq m \leq n$ ，次数 n 越大越可靠，一般 $n \geq 5$ 。

这三种情况的自由度都为：

$$\nu = n - 1 \quad (1-5)$$

(2) 合并样本标准差

必须指出，为提高测量不确定度评定结果的可靠性，应采用合并样本标准差 s_p ，即对

输入量 x 在重复性条件下进行了 n 次独立测量, 得到 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其平均值为 $\bar{x}$, 实验标准差为 s [由式 (1-1) 给出], 自由度为 ν [由式 (1-5) 给出]。如果进行 m 组这样的测量, 则合并样本标准差 s_p 可按下式计算:

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m s_j^2} = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2} \quad (1-6)$$

自由度:

$$\nu_p = \sum_{j=1}^m \nu_j \quad (1-7)$$

式中 ν_p ——高可靠性合并样本标准差的自由度;

ν_j —— m 组测量列中第 j 组测量列的自由度 $= n-1$ 。

所以式 (1-7) 也可以写为:

$$\nu_p = m \times (n-1)$$

对于通过实验室认可或准备通过实验室认可的检测实验室, 在重复条件下或复现性条件下进行规范化测量时, 在测量状态稳定并受控的条件下, 其测量结果的 A 类评定标准不确定度不需要对每次测量结果时都进行评定, 可直接采用预先评定的高可靠性合并样本标准差 s_p 。但应注意, 只有在同类型被测量较稳定, m 组测量列的各个标准差 s_j 相差不大, 即 s_j 的不确定度可忽略时, 才能使用同一个 s_p 。因为测量列的标准差 s_j 也是一个变量, 标准差 s_j 的标准差 $\hat{\sigma}(s)$ 为:

$$\hat{\sigma}(s) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (s_j - \bar{s})^2}{(m-1)}} \quad (1-8)$$

式中 $\bar{s}$ ——标准差的平均值, 即 $\bar{s} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m s_j$;

m ——测量列组数;

s_j ——第 j 组测量列的标准差。

而 $\hat{\sigma}(s)$ 的估计值 $\hat{\sigma}_{\text{估}}(s)$ 为:

$$\hat{\sigma}_{\text{估}}(s) = \frac{s_p}{\sqrt{2(n-1)}} \quad (1-9)$$

式中 n ——测量列的测量次数。

在评定时计算出 $\hat{\sigma}_{\text{估}}(s)$ 后必须进行以下判断:

①假如 m 组测量列标准差 s_j 的标准差:

$$\hat{\sigma}(s) \leq \hat{\sigma}_{\text{估}}(s) \quad (1-10)$$

则表示测量状态稳定, 高可靠度的 s_p 可以应用。

②如果

$$\hat{\sigma}(s) > \hat{\sigma}_{\text{估}}(s) \quad (1-11)$$

则表示测量状态不稳定, 高可靠度的 s_p 不可应用, 这时可采用 s_j 中的 $s_{\max}$ 来评定。如当 $n=9$ 时, $\hat{\sigma}_{\text{估}}(s) = s_p/4$, 所以, 如果 m 组测量列标准差 s_j 的标准差 $\hat{\sigma}(s) \leq s_p/4$, 则测量稳定, s_p 可应用, 否则只能应用 s_j 中的 $s_{\max}$ 来评定。

必须指出, 这种判定方法虽然具有一定的近似性, 然而方法方便易行, 可操作性强,

具有实用性。严密的方法可采用等精度检验的柯克伦 (Cochran) 法 (详见参考文献 8, P270)。

在实际应用时, 对于较稳定的同类型被测量, 在预先的评定中, 得到了高可靠性的合并样本标准差 s_p 后, 在以后的测量中, 如果对输入量 x , 只进行了 k 次测量 ($1 \leq k \leq n$), 以 k 次测量的平均值 $\bar{x}_k$ 作为测量结果, 则该结果的标准不确定度为:

$$u(\bar{x}_k) = \frac{s_p}{\sqrt{k}} \quad (1-12)$$

$u(\bar{x}_k)$ 的自由度均等于 s_p 的自由度, 即:

$$\nu_{\bar{x}_k} = \nu_p = m(n-1) \quad (1-13)$$

十分明显, 计算合并标准差 s_p , 采用的方法实质上属于贝塞尔公式法。

(3) 极差法

在测量次数较小时, (一般认为次数 $n=4 \sim 9$ 为宜), 输入量接近正态分布时, 可采用极差法, 即单次结果 x_i 的实验标准差 s 为:

$$s = R/C \quad (1-14)$$

式中 C ——极差系数;

R ——极差 ($R = x_{\max} - x_{\min}$)。

平均值的标准不确定度为:

$$u(\bar{x}) = s/\sqrt{n} = R/(C\sqrt{n}) \quad (1-15)$$

测量次数 n , 极差系数 C , 自由度 ν 的数据如表 1—1 所示。

表 1—1 测量次数 n , 极差系数 C , 自由度 ν 的数据

n	2	3	4	5	6	7	8	9
C	1.13	1.64	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97
ν	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	6.0	6.8

同一问题的计算表明, 极差法与贝塞尔法相比, 不确定度增大, 特别是所得自由度下降, 这说明采用极差法进行不确定度评定时, 可靠性降低, 因此, 应优先采用贝塞尔法。

(4) 最小二乘法

在实际工作中, 许多被测量的估计值往往是通过实验数据用最小二乘法拟合的直线或曲线来得到, 估计值或表征曲线拟合参数的标准不确定度, 需要用已知的统计程序来计算得到。例如在理化检验中, 用电位法来测定疲劳裂纹扩展长度, 从而得到裂纹扩展速率 da/dN , 用原子吸收分光光度计测定某元素的含量时, 通过对空白及一系列已知浓度的标准溶液的测定, 从仪器上读到相应的值, 由 y 对 x 的回归计算出线性回归方程或标准曲线。在检测工作中, 利用标准曲线或线性回归方程来确定被测量的实际值, 都是这类例子。

因篇幅所限, 我们只给出线性回归分析中所应用的计算公式, 设 y 与 x 为线性相关关系: