

食品安全检测实验室 测量不确定度的评定与应用

◎ 昃向君 陈世山 刘心同 等 编著



中国海洋大学出版社

Shipin Anquanjiance Shiyanshi
食品安全检测实验室
Celiang Buquedingdu De Pingding Yu Yingyong
测量不确定度的评定与应用

昃向君 陈世山 刘心同 等编著

中国海洋大学出版社

· 青岛 ·

图书在版编目(CIP)数据

食品安全检测实验室测量不确定度的评定与应用/吴向君,陈世山,刘心同编著. —青岛:中国海洋大学出版社,2007.1

ISBN 978-7-81067-577-2

I. 食… II. ①吴…②陈…③刘… III. 食品卫生—食品检验—不确定度—研究 IV. TS207.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 043423 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号

邮政编码 266071

网 址 <http://www2.ouc.edu.cn/cbs>

电子信箱 cbsbgs@ouc.edu.cn

订购电话 0532-82032573(传真)

责任编辑 孟显丽

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2007 年 1 月第 1 版

印 次 2007 年 1 月第 1 次印刷

成品尺寸 185 mm×260 mm 1/16

印 张 20.75

字 数 475 千字

定 价 55.00 元

研究与编著工作组

编著人员	昃向君	陈世山	刘心同
	丁仕兵	高宏伟	刘学惠
	江志刚	林黎明	何桂华
	周 波	徐锦忠	王 新

前言

测量不确定度是评定检测和校准水平的重要指标,也是判定测量结果质量高低的依据。随着科学技术的进步和国际贸易的发展,国内外对检测数据的准确性和可靠性提出了更高的要求,检测数据质量的高低需要在国际间得到评价和互相承认;另外实验室在日常出具的检测报告和认可考核工作中也都不可避免地涉及检测结果不确定度的分析和表达问题。因此,通过对不同检测领域测量不确定度应用的研究,掌握国内外最新的测量不确定度研究动态,结合我国食品安全检测实验室实际情况提出所涉及的各检测领域中测量不确定度的科学评估规范,确定对该类实验室所涉及化学分析和仪器分析测量过程中不确定度分量计算的原则和要求,提供所涉及各种检测模式不确定度评定范例,为解决困扰食品安全检测实验室不确定度评定这一难题提供科学指南,是一项具有深远意义的工作。

目前,测量不确定度在各国的应用存在较大差距。不少发达国家对此项工作的研究和应用起步较早,重视并注意对测量结果的统计分析,并积累了丰富的经验,因而其应用日益广泛。我国在这方面的研究起步相对较晚,目前在检测实验室领域中的应用尚处于研究和探讨阶段。鉴于国际组织发布的《测量不确定度表示指南》和我国已发布的《测量不确定度评定与表示》(JJF1059—1999)的国家技术规范只给出了测量不确定的通用规定和信息,对于日常检测工作中的应用还需要在此基础上针对不同领域和对象提出可操作性的评定指南。另外,检测过程中影响不确定度的因素众多,而且这些因素对合成不确定度的影响和贡献也会随检测领域、检测方法和检测样品的不同而明显不同,因此在评定测量不确定度时,除要掌握其通用规则和方法外,还要针对不同的检测领域作出一些具体说明和规定,并提供若干有代表性的评定范例。对于这些工作,国内甚至国外发达国家都投入大量的人力、物力和财力加以大力研究,因此,我们认为在涉及国民生命安全保障、国家日益强调和重视其重要性的食品安全检测领域,更要优先大力开展这方面的工作,以满足日益提高的保障国民生命安全和促进国际贸易发展的需求。

本书的主要内容包含了国家科技部“十五”重大科技攻关计划专项课题“食品安全关键技术研究”的第一子课题、国家质检总局重点科研课题“食品安全检测实验室质量管理、技术运作和评审认可体系”分支课题之一——“食品安全实验室测量不确定度评定方法的研究及应用”的成果,目的在于为食品安全检测实验室的不确定度评定提供科学指南,进一步推动实验室的不确定度评定工作由研究和探讨阶段进入广泛应用阶段。

本书在编写和出版过程中,得到了科研课题牵头单位中国合格评定国家认可中心,以及山东、青岛、黄岛、济南、江苏等检验检疫局有关领导和同志的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

限于水平,书中难免有不足之处,恳请读者批评并指教。

研究与编著工作组

2006年6月于青岛

目 次

前言.....	(1)
第 1 章 绪论.....	(1)
1.1 测量不确定度的基本概念和评定的基本要求	(1)
1.2 测量不确定度的发展史.....	(11)
1.3 测量不确定度评定与表示的应用范围.....	(12)
1.4 食品安全检测实验室中测量不确定度评定的意义.....	(14)
第 2 章 不确定度的有关基本术语及其概念	(16)
2.1 量纲(dimension of a quality)	(16)
2.2 量纲一的量(quantity of dimension one)无量纲量(dimension quality)	(16)
2.3 量值(value of a quality)	(16)
2.4 (量的)真值(true value (of a quantity))	(16)
2.5 (量的)约定真值(conventional true value (of a quantity))	(16)
2.6 测量(measurement)	(17)
2.7 测量原理(principle of measurement)	(17)
2.8 测量方法(method of measurement)	(17)
2.9 测量程序(measurement procedure)	(17)
2.10 被测量(measurand)	(17)
2.11 影响量(influence quantity)	(17)
2.12 测量结果(result of a measurement)	(17)
2.13 (测量仪器的)示值(indication (of a measuring instrument))	(18)
2.14 未修正结果	(18)
2.15 已修正结果	(18)
2.16 测量准确度(accuracy of measurement)	(18)
2.17 (测量结果的)重复性(repeatability (of results of measurement))	(18)
2.18 (测量结果的)复现性(reproducibility (of results of measurement))	(19)
2.19 实验标准(偏)差(experimental standard deviation)	(19)
2.20 测量不确定度(uncertainty of measurement)	(19)
2.21 标准不确定度(standard uncertainty)	(20)
2.22 不确定度的 A 类评定(type A evaluation of uncertainty)	(20)
2.23 不确定度的 B 类评定(type B evaluation of uncertainty)	(20)

2.24	合成标准不确定度(combined standard uncertainty)	(20)
2.25	扩展不确定度(expanded uncertainty)	(20)
2.26	包含因子(coverage factor)	(20)
2.27	(测量)误差(error (of measurement))	(20)
2.28	相对误差(relative error)	(21)
2.29	偏差(deviation)	(21)
2.30	随机误差(random error)	(21)
2.31	系统误差(systematic error)	(21)
2.32	修正值(correction)	(21)
2.33	修正因子(correction factor)	(21)
2.34	测量仪器, 计量仪器(measuring instrument)	(22)
2.35	测量设备(measuring equipment)	(22)
2.36	量程(span)	(22)
2.37	标称值(nominal value)	(22)
2.38	漂移(drift)	(22)
2.39	测量仪器的准确度(accuracy of a measuring instrument)	(22)
2.40	测量仪器的(示值)误差(error (of indication) of a measuring instrument)	(22)
2.41	(测量仪器的)最大允许误差(maximum permissible error (of a measuring instrument))	(22)
2.42	(测量仪器的)重复性(repeatability (of a measuring instrument))	(23)
2.43	(测量仪器的)引用误差(fiducial error (of a measuring instrument))	(23)
2.44	(测量)标准((measurement) standard, etalon)	(23)
2.45	国家(测量)标准(national (measurement) standard)	(23)
2.46	参考物质(reference material(RM))	(23)
2.47	校准(calibration)	(24)
第3章	食品安全检测实验室测量不确定度的评定规范	(25)
3.1	概述	(25)
3.2	适用范围	(25)
3.3	引用文件	(25)
3.4	术语及定义	(25)
3.5	测量不确定度的计算	(27)
3.6	不确定度评定的一般程序	(28)
3.7	不确定度评定的一般方法	(28)
3.8	不确定度的常见来源和量化	(29)
3.9	不确定度评定方法和报告编写的基本格式	(30)

3.10	测量结果不确定度结果的使用	(30)
3.11	附录一 不确定度的计算公式	(33)
3.12	附录二 不确定度的常见量化	(36)
第4章	食品安全检测实验室常用不确定度的计算和评定原则	(39)
4.1	食品安全检测实验室化学分析常用不确定度分量的计算	(39)
4.2	食品安全检测实验室仪器分析法不确定度的评定原则	(44)
4.3	样品抽取及其制备过程中引入不确定度的评定	(54)
第5章	食品安全检测实验室测量不确定度的评定涉及共性技术问题的探讨	(60)
5.1	线性最小二乘法校准的不确定度	(60)
5.2	有关分布情况的讨论	(66)
第6章	食品安全检测实验室测量不确定度的评定实例	(68)
6.1	食品安全检测实验室测量不确定度评定的通用模型	(68)
6.2	不确定度评定实例概述	(68)
6.3	镉标准溶液制备的不确定度评定	(75)
6.4	邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠标准溶液浓度的不确定度评定	(79)
6.5	氢氧化钠标准溶液滴定盐酸溶液浓度的不确定度评定	(86)
6.6	植物油中水分、挥发分测量不确定度的评定	(94)
6.7	植物油中游离脂肪酸测量不确定度的评定	(97)
6.8	比色法测定植物油中磷含量的不确定度评定	(101)
6.9	气相色谱法测定粮食中六六六农药残留量的不确定度评定	(105)
6.10	气相色谱法测定蔬菜中乐果农药残留量的不确定度评定	(112)
6.11	气相色谱法测定食肉中二氯二甲吡啶酚兽药残留量的不确定度评定	(120)
6.12	气相色谱法测定面包中有机磷农药残留量的不确定度评定	(124)
6.13	气相色谱-质谱联用法测定水果中环氧七氯农药残留量的不确定度评定	(132)
6.14	高效液相色谱法测定动物组织中恩诺沙星残留量的不确定度评定	(139)
6.15	高效液相色谱柱后衍生法测定黄曲霉毒素的不确定度评定	(145)
6.16	高效液相色谱法测定贝类中记忆丧失性贝类毒素——软骨藻酸的不确定度评定	(149)
6.17	高效液相色谱柱前衍生法测定饲料中赖氨酸含量的不确定度评定	(156)
6.18	HPLC-MS/MS 测定动物组织中硝基呋喃代谢产物食量的不确定度评定	(160)
6.19	火焰原子吸收光谱法测定可可粉中铜含量的不确定度评定	(167)

6.20	原子吸收光谱法测定陶瓷中镉溶出量的不确定度评定·····	(174)
6.21	原子荧光法测定食品中汞含量的不确定度评定·····	(179)
6.22	食品中菌落总数测量不确定度的评定·····	(185)
6.23	定量 PCR 检测大豆中转基因大豆含量的不确定度评定 ·····	(190)
6.24	动物饲料中粗纤维测定的不确定度评定·····	(197)
6.25	蒸馏后滴定法测定肥料中总氮含量的不确定度评定·····	(202)
6.26	卡尔·费休法测定水分含量的不确定度评定·····	(206)
6.27	使用双同位素稀释和电感耦合等离子体质谱测定水中铅含量的 不确定度评定·····	(211)
6.28	气相色谱法同时测定糙米中 50 种有机磷农药残留量的不确定度评定 ·····	(220)
6.29	液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中氯霉素残留量的不确定度评定 ····	(225)
附录一	检测和校准实验室能力的通用要求·····	(232)
附录二	INTERNATIONAL STANDARD ·····	(253)
附录三	测量不确定度评定与表示·····	(284)
参考文献	·····	(319)

第1章 绪论

1986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)等七个国际组织成立了计量技术顾问工作组(ISO/TAG4/WG3),并于1993年以这七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)^[1],从此国际测量界和相关理论研究领域开始高度关注不确定度。我国的不确定度研究工作也从此拉开了序幕,我国等同采用了GUM于1999年初发布了JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》^[2]。近几年国内的不确定度工作受到了各方面的重视,这由JJF1059—1999在发布后至2005年初已重印达八次之多,便可见一斑。

1.1 测量不确定度的基本概念和评定的基本要求

1.1.1 为何要在测量中引用不确定度的概念

测量的目的是为了得到测量结果,但在许多情况下仅给出测量结果往往还不充分。任何测量都存在缺陷,所有的测量结果都会或多或少地偏离被测量的真值,因此早在100多年前就出现了测量误差的概念。测量误差常常简称误差。国家计量技术规范JJF1001—1998《通用计量术语及定义》^[3]中给出测量误差的定义为“测量结果减去被测量的真值”。该误差定义从20世纪70年代以来没有发生过变化。

真值定义为“与给定的特定量的定义一致的值”。也就是说,我们把被测量在观测时所具有的真实大小称为真值,因为这样的真值只是一个理论概念,只有通过完善的测量才有可能得到真值。任何测量都会有缺陷,因而真正完善的测量是不存在的。也就是说,严格意义上的真值是无法得到的。

虽然误差的概念早就已经出现,但在用传统方法对测量结果进行误差评定时,还存在一些问题。简单地说,会遇到两个方面的困难:逻辑概念上的问题和评定方法的问题。

根据误差的定义,若要得到误差就必须知道真值。但真值无法得到,因此严格意义上的误差也无法得到。虽然在误差定义的注解中同时还指出:“由于真值不能确定,实际上用的是约定真值。”但此时还需考虑约定真值本身的误差,因而可能得到的只是误差的估计值。在有些情况下对一个被测量进行测量的目的就是想要知道该被测量的值。如果知道了被测量的真值或约定真值,往往也就没有必要再进行测量了。例如,地球和月球之间距离的测量,对这一类测量根本不可能知道其真值或约定真值,也就是说不可能得到其误差。由于真值无法知道,因此实际上误差的概念只能用于已知约定真值的情况。

从另一个角度来说,根据误差的定义,真值等于测量结果减误差。因此一旦知道了测

量结果的误差,就可以对测量结果进行修正而得到真值,这又是不可能的。

此外在“误差”这一术语的使用上也经常出现概念混乱的情况,即“误差”这一术语的使用经常有不符合误差定义的情况。根据误差的定义,误差是一个差值,它是测量结果与真值或约定真值之差。在数轴上它表示为一个点,而并不表示为一个区间或范围。既然它是两个量的差值,就应该是一个具有确定符号的量值。当测量结果大于真值时,误差为正值;而当测量结果小于真值时,误差为负值。由此可见误差这一参数既不当,也不可能以“±”号的形式表示。

过去人们在使用“误差”这一术语时,有时是符合误差定义的。例如测量仪器的示值误差,它表示“测量仪器的示值与对应输入量真值之差”。但经常也有误用的情况,例如过去通过误差分析得到的测量结果的所谓“误差”,实际上并不是真正的误差,而是被测量不能确定的范围,或者说是测量结果可能存在的最大误差,它不符合误差的定义。误差在逻辑概念上的混乱是经典的误差评定遇到的第一个问题^[4]。

误差评定遇到的第二个问题是评定方法的不统一^[4]。在进行误差评定时,通常要求先找出所有需要的误差来源,然后根据这些误差来源的性质将他们分为随机误差和系统误差两类。随机误差用测量结果的标准偏差来表示,如果有一个以上的随机误差分量,则将他们按“方和根法”(即各分量平方和的平方根)进行合成得到测量结果的总随机误差。由于在正态分布情况下,标准偏差所对应区间的置信概率仅为68.27%,而检测中通常都要求给出对应于较高置信概率的区间,故常将标准偏差扩大,用两倍或三倍的标准偏差来表示随机误差。系统误差则用该分量的最大可能误差即误差限来表示。在有多个系统误差分量的情况下,同样采用方和根法将各系统误差分量进行合成,得到测量结果的总系统误差。最后再将总的随机误差和总的系统误差进行合成得到测量结果的总误差。而问题正来自于最后随机误差和系统误差总的合成方法上。由于随机误差和系统误差是两个性质不同的量,前者用标准偏差或其倍数表示,后者用可能产生的最大误差表示。由于在数学上无法解决两个不同性质的量之间的合成,问题因此长期以来在随机误差和系统误差的合成方法上一直无法统一。不仅国家之间不一致,即使在同一国家内,不同的测量领域,甚至不同的测量人员所采用的方法往往也不完全相同。

不仅各国的误差评定方法不同,不同领域或不同的人员对测量误差的处理方法也往往有不同的见解。这种误差评定方法的不一致,使不同的测量结果之间缺乏可比性,这与当今全球化市场经济的飞速发展是不相适应的。社会、经济、科技的进步和发展都要求改变这一状况。用测量不确定度来统一评价测量结果的质量就是在这种背景下产生的。测量不确定度评定表示方法的统一,是科技交流和国际贸易进一步发展的要求,它使得各国进行测量所得到的结果可以进行相互比较,可以得到相互承认并达成共识,因此各国际组织和国家的计量部门均十分重视测量不确定度评定方法和表示方法的统一。

1.1.2 测量不确定度评定的基本概念

测量结果不确定度的定义: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。

注:

①此参数可以是诸如标准偏差或其倍数,或说明了置信水准的区间的半宽度。

②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,并可用标准偏差表征。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,也可用标准偏差表征。

③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。

④不确定度恒为正值。当由方差得出时,取其正平方根。

⑤“不确定度”一词指可疑程度,广义而言,测量不确定度意为对测量结果正确性的可疑程度。不带形容词的不确定度用于一般概念,当需要明确某一测量结果的不确定度时,要适当采用一个形容词,比如合成不确定度和扩展不确定度;但不要随机不确定度和系统不确定度这两个术语,必要时可用随机效应导致的不确定度和系统效应导致的不确定度来说明。

首先要注意定义中“被测量之值”这一说法的含义。一般说来,“被测量之值”可以理解为被测量的真值,但在这里不能直接将“被测量之值”理解为“真值”,因为“真值的分散性”的说法无法理解。由于 JJF 1001—1998^[3]中给出“测量结果”的定义为由测量所得到的赋予被测量的值,将两者进行比较可以发现这里的“被测量之值”似乎应该可以理解为“测量结果”,但它与我们通过测量所得到的“测量结果”仍有差别。在对被测量值进行测量时,最后给出一个测量结果,它是被测量的最佳估计值(可能是单次测量结果,也可能是重复性条件下多次测量的平均值)。而这里“被测量之值”应理解为许多个测量结果,其中不仅包括通过测量得到的测量结果,还应包括测量中没有得到但又是可能出现的测量结果。例如,用一台电压表测量某一电压,且电压表读数不加修正值,若对于该测量点电压表的允许误差为 $\pm 1\text{ V}$,用该电压表进行了20次重复测量,则该20个读数的平均值就是测量结果;还可以由这些读数得到测量结果的分散性。但“被测量之值”的分散性就不同了,它除了包括测量结果的分散性外,还应包括在受控范围内变化测量条件(例如温度)所可能得到的测量结果,当电压表的示值误差在最大允许误差范围内变化时所可能得到的测量结果,以及所有系统效应对测量结果的影响。由于后者不可能在“测量结果分散性”中出现,因此“被测量之值的分散性”应比“测量结果的分散性”大,也包含更多的内容。这就是在定义的注③中所说的分散性中应包括那些由系统效应所引起的不确定度分量,而系统效应引入的不确定度分量在测量结果的分散性中并没有反映出来。

根据定义,测量不确定度表示被测量之值的分散性,因此不确定度表示一个区间,即被测量之值可能的分布区间。而测量误差是一个差值,这是测量不确定度和测量误差的最根本区别。在数轴上,误差表示为一个“点”,而不确定度则表示为一个“区间”。

测量不确定度是检测者合理赋予给测量结果的,因此测量不确定度将或多或少与评定者有关,例如与评定者的经验、知识范围和认识水平等有关。因此测量不确定度将或多或少带有一些主观色彩。定义中的“合理”是指应该考虑各种因素对测量结果的影响所作的修正,特别是测量应处于统计控制状态下,即处于随机控制过程中。也就是说测量应在重复性条件或复现性条件下进行^[5]。

为了表征这种分散性,测量不确定度可以用标准偏差或标准偏差的倍数,或说明了置信水准区间的半宽度来表示。

当测量不确定度用标准偏差 s 表示时,称为标准不确定度,统一规定用小写拉丁字母“ u ”表示,这是测量不确定度的第一种表示方式。但由于标准偏差所对应的置信水准(也称为置信概率)通常还不够高,在正态分布情况下仅为 68.27%,因此还规定测量不确定度也可以用第二种方式来表示,即可以用标准偏差的倍数 ks 来表示。这种不确定度称为扩展不确定度,统一规定用大写拉丁字母 U 表示。于是标准不确定度和扩展不确定度之间的关系为:

$$U = ks = ku \quad (1-1)$$

式中, k ——包含因子(有时也称为覆盖因子)。

扩展不确定度 U 表示具有较大置信水准区间的半宽度。包含因子有时也写成 k_p 的形式,它与合成标准不确定度 $u_c(y)$ 相乘后,得到对应置信水准为 p 的扩展不确定度 $U_p = k_p u_c(y)$ 。

在不确定度的评定中,有关各种不确定度的符号均是统一规定的,为避免他人的误解,一般不要自行随便更改。

在实际使用中,往往希望知道测量结果的置信区间,因此还规定测量不确定度也可以用第三种表示方式,即用说明了置信水准的区间的半宽度 a 来表示。实际上它也是一种扩展不确定度,当规定的置信水准为 p 时,扩展不确定度可以用符号 U_p 表示。

测量不确定度的第二种和第三种表示方式给出的实际上都是扩展不确定度。当已知包含因子 k 时,扩展不确定度 U 是从其中包含多少个(k 个, k 即为包含因子)标准不确定度 u 的角度出发所描述的扩展不确定度。当已知 p 时,扩展不确定度 U_p 则是从该区间所对应的置信水准 p 的角度出发来描述的扩展不确定度。对于前者,已知 k 而不知道 p ,后者则正好相反,已知 p 而不知道 k 。两者各自分别从不同的角度出发来描述扩展不确定度,因此包含因子 k 与置信水准 p 之间应该存在某种函数关系,但它们之间的关系与被测量的概率密度分布有关。也就是说,只有在知道被测量分布的情况下,才可以由 k 确定 p ,或由 p 确定 k 。而在测量不确定度评定中,经常会遇到已知置信水准 p 而需要确定包含因子 k 的情况,这就是为什么在测量不确定度评定中经常需要考虑各输入量以及被测量分布的原因^[6]。而在过去的误差评定中一般不讨论分布问题。

JJF 1059—1999^[2]规定,当置信水准 p 为 0.99 和 0.95 时, U_p 可分别简单地以 U_{99} 和 U_{95} 表示。

误差可以用绝对误差和相对误差两种形式来表示,不确定度也同样可以有绝对不确定度和相对不确定度两种形式。绝对形式表示的不确定度与被测量有相同的量纲。相对形式表示的不确定度,其量纲为 1,或称为无量纲。绝对不确定度常简称为不确定度,而相对不确定度则往往在其不确定度符号“ U ”或“ u ”加上下标“rel”以示区别。被测量 x 的标准不确定度 $u(x)$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x)$ 之间的关系为:

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{x} \quad (1-2)$$

扩展不确定度也同样可以有绝对和相对两种形式,绝对扩展不确定度 $U(x)$ 和相对

扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(x)$ 之间也有同样关系:

$$U_{\text{rel}}(x) = \frac{U(x)}{x} \quad (1-3)$$

式(1-2)和式(1-3)中的 x 在实际工作中一般以该量的最佳估计值,即测量结果来代替。

由式(1-2)和(1-3)可知,若随机变量 x 的值有可能为零,则不能采用相对不确定度的表示形式。

由于测量结果会受许多因素的影响,因此通常不确定度由多个分量组成。对每一个分量都要评定其标准不确定度。评定方法分为 A、B 两类。测量不确定度的 A 类评定是指用对观测列进行统计分析的方法进行的评定,其标准不确定度用实验室标准偏差表征;而测量不确定度的 B 类评定则是指用不同于对观测列统计分析的方法进行的评定。因此可以说所有与 A 类评定不同的其他评定方法均称为 B 类评定,它可以由根据经验或其他信息的假定概率分布估算其不确定度,也可用估计的标准偏差表征。所有不确定度分量的合成称为合成标准不确定度,规定以符号 u_c 表示,它是测量不确定度标准偏差的估计值。

由于无论 A 类评定或 B 类评定,它们的标准不确定度均以标准偏差表示,因此两种评定方法得到的不确定度实质上并无区别,只有评定方法不同而已。在对各不确定度分量进行合成得到合成标准不确定度时,两者的合成方法也无区别。因此在进行不确定度评定时,过分认真地讨论每一个不确定度分量究竟属于 A 类评定或是 B 类评定是没有必要的。

不少人习惯上将由 A 类评定和 B 类评定得到的不确定度分别方便地称为 A 类不确定度和 B 类不确定度。这一说法也未尝不可,但不能由此而得到一个不恰当的结论:不确定度分为 A 类不确定度和 B 类不确定度两类。对不确定度本身并不分类,每一个分量的标准不确定度都要用标准偏差表示,而所谓的 A 类和 B 类仅是为了叙述方便起见而对其按评定方法进行的分类,而不是对不确定度本身的分类。

根据定义,测量不确定度是与测量结果相联系的参数,意指测量不确定度是一个与测量结果“在一起”的参数,在测量结果的完整表述中应该包括测量不确定度^[7]。

既然测量不确定度是与测量结果相联系的参数,就是说只有测量结果才有不确定度,或者说不是测量结果就没有不确定度。因此一般不用测量不确定度来表示测量仪器的特性,因为没有对测量仪器的不确定度下过定义,只有用测量仪器得到的测量结果才有不确定度。而测量仪器的特性可以用仪器的示值误差或最大允许误差等术语来描述。一般不要使用“测量仪器的不确定度”或“计量标准的不确定度”这种说法。

但我们在不少场合经常见到“测量仪器的不确定度”或“计量标准的不确定度”这种说法。这时可以将测量仪器或计量标准的不确定度理解为它们所提供的标准量值的不确定度。测量仪器或计量标准所提供的标准量值是上级部门进行校准检定时得到的测量结果,因此它应该有不不确定度。

当用测量仪器或计量标准对一测量对象进行测量时,测量结果的不确定度可能来自于许多方面。其中有一部分分量来自于测量仪器或计量标准,因此也可以将测量仪器或

计量标准的不确定度理解为在测量结果的不确定度中,由测量仪器或计量标准所引入的那部分不确定度分量。因此更确切地说,应该是“测量仪器引入的不确定度”,而不是“测量仪器的不确定度”。

对于经过校准而已给出其示值误差的测量仪器,有时也简单地将该示值误差的不确定度叫做测量仪器的不确定度。实际上它们还是测量结果的不确定度,因为示值误差就是对该仪器进行校准时的测量结果。

在测量不确定度的发展历史中,曾将不确定度理解为“表征被测量真值所处范围的一个参数”和“由测量结果给出的被测量估计值的可能误差的度量”。这些在历史上曾经使用过的定义从概念上来说与现有定义并不矛盾,但由于在定义中分别使用了真值和误差这两个理想化的概念,实际上使得该项定义变得难以操作。

1.1.3 测量不确定度评定的基本要求

1.1.3.1 ISO 17025 的要求

作为测试实验室能力评价的规范,ISO 17025:2005《校准和检测实验室能力的通用性要求》^[8]中的许多要素与测量不确定度有关,其中与测试实验室相关的内容可以作为测试实验室中测量不确定度评定的通用要求。在该标准的技术要求中,明确给出了测量不确定度评定的要求,而在管理要求中,也存在对测量不确定度评定和应用的要求。

1.1.3.1.1 管理要求

该标准指出:“实验室有责任使其检测活动既符合本国际标准的要求,又满足客户、法定管理机构或提供承认的组织的需求”;“实验室应建立、实施并维持与其活动范围相适应的质量体系。把政策、制度、计划、程序和指导书制定成文件,并达到确保检测和/或校准结果的的质量的程度”。这些要求表明,保证测试结果的质量是测试实验室的责任,而测量不确定度评定与测试结果的质量有着必然的联系。

“实验室应确保具有满足要求的能力和资源,选择适当的检测和/或校准方法并满足客户要求”;“应有政策和程序以避免卷入任何会降低其在能力、公正性、判断或运作诚实性方面可信度的活动”。判断实验室是否具有满足要求的能力的一个重要依据是测试结果的测量不确定度是否能够达到客户或相关规范的要求;判断是否降低了实验室在能力方面的可信度也要考虑测试结果的测量不确定度。

“实验室应有选择和购买对检测和/或校准质量有影响的服务和供应品的政策和程序,有检测和校准有关的试剂和消耗材料的购买、验收和存储程序”;“实验室应确保所购买的影响检测和/或校准质量的供应品、试剂和消耗材料,只有在经检查或证实符合有关检测和/或校准方法中规定的标准规范或要求之后才能投入使用”。选择供方的原则是其所提供的服务或供应品尽可能对测试结果的不确定度产生较小的贡献。

当需要分包时,实验室应将工作分包给符合该项国际标准的分包方,其中包含了分包方要给出测试结果不确定度的要求。

该标准要求测试实验室对不合格测试工作进行控制,判断是否产生了不合格的测试工作有时要看测试结果不确定度或其分量是否超出了预定的限制;产生不合格测试工作时要采取适当的纠正措施,当进行原因分析和跟踪审核时,应考虑测量不确定度;用于实

验室内部质量控制的多种方法中可能使用测量不确定度作为控制的指标;测试实验室对内部审核和管理评审中发现的问题采取纠正措施,有时也要考虑测试结果的测量不确定度。

1.1.3.1.2 技术要求

人为因素、设施和环境条件、测试方法及确认设备、测量溯源性、取样、测试样品的处理等对测试结果的测量不确定度产生影响,实验室在测试方法及程序制定、人员培训和资格鉴定、所用设备选择和校准时可能要考虑到这些因素。对于实验室设计制定的测试方法则必须包含测量不确定度或不确定度的评定程序。

该标准还指出:“检测实验室应具有并应用评定测量不确定度的程序。某些情况下,检测方法会妨碍对测量不确定进行严密的计量学和统计学上的有效计算。这种情况下,检测实验室至少应努力寻找不确定度的所有分量并作出合理评定,并确保结果的表达方式不会对不确定度造成错觉。合理的评定应依据对方法性质的理解和测量范围,并利用诸如过去的经验和确认的数据”。“测量不确定度评定所需的严密程度取决于检测方法的要求、客户的要求、据以作出满足某规范决定的宽窄限等要求”。“如果广泛公认的检测方法规定了测量不确定度主要来源值的极限和计算结果的表达方式,这时,实验室遵守检测方法和报告的说明即被认为符合本条款规定要求”。在诸如定性和半定量测试的情况下,测量不确定度通常是难以严格有效地计算的。测量不确定度评定应保证能够符合合理的要求,需要在实验室所进行的合同评审阶段尽可能地解决与客户之间存在的矛盾或分歧。例如,客户提出的要求可能高于测试实验室所能达到的准确度水平,这就要求在合同评审阶段与客户协商并达成一致。

该标准建议在测试实验室的测试报告中给出测量不确定度的说明,“当不确定度与检测结果的有效性或应用有关,或客户的指令中有要求,或不确定度影响到规范限度的符合性时,检测报告中需包括有关不确定度的信息”。

1.1.3.2 APLAC 的测量不确定度指南

APLAC(亚太实验室认可合作组织)在其测量不确定度指南^[9]中指出:实验室必须满足 ISO 17025 中有关测量不确定度评定要求,如果测试产生数字结果(定量结果),无论测试方法是理论的还是经验的,都应尝试对结果的不确定度进行合理的评定;如果测试结果为非数字结果(定性结果),则不需对其不确定度或其分量进行评定。不确定度的评定方法和严密程度由实验室决定。为完成这项工作实验室必须:

①确保了解客户的要求。客户通常要测试某个项目但不知道需要如何测试该项目。此时,需要指定要测试项目的不确定度要求。

②确保使用的方法,包括评定不确定度的方法,这些方法能够满足客户的要求。如果不确定度的评定水平不能被实验室的客户接受或不能达到符合规范报告的要求,则实验室需要识别不确定度的最大分量并要减小它的影响。

1.1.3.3 CNAL 的测量不确定度政策

正如 ISO 17025 中所指出的,测试实验室的测试活动应满足实验室认可组织的要求,因此,测试实验室在进行测量不确定度评定时,还应考虑实验室认可组织的相关政策。

CNAL(中国实验室认可委员会)在其测量不确定度政策^[10]中指出:“认可委员会注意到测量不确定度概念应用的时间不长。认可委员会将按照‘目标明确、重要先行、循序渐进’的原则,逐步展开测量不确定度的评定和应用”,“认可委员会在认可实验室的技术能力时……必须要求检测实验室制定与检测工作特点相适应的测量不确定度评定程序,并将其用于不同类型的检测工作”,“认可委员会在认可实验室时应要求实验室组织校准或检测系统的设计人员或熟练操作人员评定相关项目的测量不确定度,要求具体实施校准或检测人员正确应用和报告测量不确定度。还应要求实验室建立维护评定测量不确定度试用效性的机制”。

“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定。当不确定度与检测结果的有效性或应用有关、或在用户有要求时、或当不确定度影响到对规范限度的符合性时、当检测方法中有规定时和认可委员会有要求时(如认可准则在特殊领域的应用说明中有规定),检测报告必须提供测量结果的不确定度。检测实验室必须建立测量不确定度的评定程序。对于不同的检测项目和检测对象,可以采用不同的评定方法。检测实验室在采用新的检测方法之前,应制定相关项目的测量不确定度的评定方法,检测实验室对所采用的非标准方法、实验室自己设计和研制的方法、超出预定使用范围的标准方法以及经过扩展和修改的标准方法重新进行确认,其中应包括对测量不确定度的评定。”

“对于某些广泛公认的检测方法,如果该方法规定了测量不确定度主要来源的极限值和计算结果的表示形式时,实验室只要按照该检测方法的要求操作并出具测量结果报告,即被认为符合要求。由于某些检测方法的性质,决定了无法从计量学和统计学角度对测量不确定度进行有效而严格的评定,这时至少应通过分析方法,列出各主要不确定度分量,并作出合理的评定。同时应确保测量结果的报告形式不会使用户造成对所给测量不确定度的误解。”

检测实验室不确定度评定所需的严密程度取决于:

- ①检测方法的要求;
- ②用户的要求;
- ③用来确定是否符合某规范所依据的误差限的宽窄。

“为了便于用户比较实验室的能力和水平,对于一般应用,扩展不确定度应对应 95% 的置信水平。在表述实验室能力时,一般采用最佳测量能力,即根据日常校准或检测系统,被校或被测样品接近理想状态时评定的最小测量不确定度,在校准证书或检测报告上应出具测量结果的不确定度。”

认可机构的这些要求是对实验室能力评价的依据,包括了 ISO 17025 中的部分要求。同时这些要求与时间有关,也就是说,认可机构所制定的测量不确定度政策会随着时间的推移而发生改变,使检测实验室有机会熟悉和掌握测量不确定度评定方法。因此,测试实验室应随时关注认可机构政策的变化。

1.1.3.4 化学测试领域中的基本要求

①在测量不确定度评定范围方面,除了 ISO 17025 的要求及 APLAC 的通用要求外,并没有其他特殊要求。只是在涉及符合性评定的测试结果时,如果符合性限值以特定的