

测量不确定度及其在离子色谱法测定中的应用

王少明

(国防科工委化学计量一级站,济南 250031)

摘要 介绍测量不确定度的产生及其评定和表述的一般原则。讨论了离子色谱法测量中影响测量不确定度的因素并进行了分析和评定,给出了测量结果的表述方法。

关键词 测量不确定度 离子色谱法 测量 应用

1 测量不确定度的产生及其发展

测量是各个领域中不可或缺的一项基础工作。随着科学技术的不断发展,人们对测量结果的质量要求越来越高。当报告测量结果时,必须对测量质量给出定量的说明,以确定测量结果的可信程度^[1]。测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征,测量结果的可靠性很大程度上取决于其不确定度的大小。所以,测量结果必须附有不确定度说明才是完整并有意义的。

测量不确定度的概念在测量历史上相对较新,但其应用具有广泛性和实用性,已渗透到科学技术的各个领域并被普遍采用。无论哪个领域进行的测量,在给出完整的测量结果时采用测量不确定度,可使各国、各实验室间的测量结果相互比对,取得相互承认。因此,推广应用测量不确定度,受到国际组织和各国计量部门的高度重视。

1963 年,美国国家标准与技术研究院(NIST)的 Eisenhart 在研究“仪器校准系统的精密度和准确度的估计”时,首先提出了定量表示不确定度的建议。1975 年,NIST 在研究和推广测量保证方案(MAP)时,对不确定度的定量表示又有了新的发展。1977 年 5 月,国际电离辐射咨询委员会(CCEMRI)讨论了校准证书中如何表达不确定度的几种不同建议。国际计量局(BIPM)不确定度工作小组,向各国推荐了不确定度的表述原则,使不确定度的表述方法逐渐趋于统一。1993 年,BIPM 等七个国际权威组织联合制订了《测量不确定度表示指南》,使不确定度概念在测量领域得到了广泛应用。1995 年,又进行了重新修订。目前,国际计量界的发展趋势是建立全球计量体系^[2,3]。

长期以来,我国在误差理论及不确定度方面自成流派,难以与国际接轨。为了解决这一问题,国家技术监督局于 1999 年颁布了计量技术规范 JJF1059

-1999《测量不确定度评定与表示》。随着我国加入 WTO,我国的测量数据是否能被国际所承认,很大程度上取决于测量结果的准确性和测量不确定度的表述,因此研究和正确表达测量不确定度具有重要意义。

2 测量不确定度表述名词、术语

2.1 测量不确定度

测量不确定度定义为“表征合理地赋予被测量值的分散性,与测量结果相关联的参数”。不确定度可以是标准偏差或其倍数,或是说明了置信水平区间的半宽^[4]。以标准偏差表示的不确定度称为标准不确定度,以 u 表示。以标准偏差的倍数表示的不确定度称为扩展不确定度,以 U 表示。按照《测量不确定度表示指南》,不确定度是由许多成分组成的,一些成分可以由测量列结果统计分布计算,由被测量值平均值的实验标准偏差 $s(\bar{x})$ 表征,这类分量称为 A 类分量或 A 类不确定度;另一些成分不是用统计方法计算出的,而是基于经验或其它信息的概率分布估计出的,也用假设存在的类似于标准偏差的量 u_i 表征,这类分量称为 B 类分量或 B 类不确定度。将 A 类和 B 类不确定度按平方和开方的方法叠加起来,就给出了合成标准不确定度,记为 u_c 。将合成标准不确定度乘以包含因子,得到扩展不确定度或总不确定度,记为 U 。在给出扩展不确定度时,应指明包含因子(k)的数值。

2.2 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 ,按式(1)计算:

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

式中: $s(q_k)$ ——实验标准偏差;

q_k ——第 k 次测量结果;

\bar{q} —— n 次测量结果的算术平均值;

n ——重复测量次数。

2.3 自由度

在方差计算中,自由度为和的项数减去和的限制数,记为 v 。对被测量作 n 次独立测量,自由度为 $v = n - 1$ 。自由度反映了相应标准不确定度的可靠程度。

2.4 置信概率

与置信区间或统计包含区间有关的概率值 $(1 - a)$, a 为显著性水平。当测量值服从某分布时,落于某区间的概率 p 即为置信概率。

2.5 包含因子

为获得扩展不确定度,而对合成标准不确定度所乘的数字因子。包含因子一般以 k 表示。置信概率为 p 时的包含因子用 k_p 表示。

3 测量不确定度的来源

测量过程中,不确定度的来源主要有以下几个方面^[5]:

(1) 对被测量的定义不完整或不完善;

(2) 实现被测量定义的方法不理想;

(3) 取样的代表性不够,即被测量的样本不能完全代表所定义的被测量;

(4) 对测量过程受环境影响的认识不周全,或对环境条件的测量与控制不完善;

(5) 对模拟式仪器读数的人员偏差;

(6) 测量仪器的计量性能;

(7) 计量基、标准的值和标准物质的值不准确;

(8) 引用的数据或其它参量不准确;

(9) 与测量方法和测量程序有关的近似性和假定性;

(10) 在相同条件下,对被测量重复观测值的变化。

4 测量不确定度分量的量化和评定

影响测量不确定度的因素对总不确定度都会有一定的贡献,必须做全面的分析评定。但有时这些因素之间并不一定都是相互独立的,还必须考虑相互之间的影响对不确定度的贡献。要对每一个不确定度来源通过测量或估计进行量化。预先估计每一个分量对合成不确定度的贡献,排除那些不太重要的分量,简化不确定度分量的计算。不确定度分量往往随被测样品成分的含量水平而变化,因此应在

被测样品成分含量水平附近的一个小范围内进行不确定度分析与评估,或者给出含量水平与不确定度的相关性,然后计算出被测样品成分含量水平下的不确定度。

4.1 A 类不确定度的评定

在相同条件下,对被测量进行 n 次独立重复测量,测量结果为 x_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), 算术平均值为 \bar{x} , 单次测量的实验标准偏差按式(2)计算:

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

平均值的实验标准偏差按式 $s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$ 计算。

当测量结果取 n 次算术平均值时, \bar{x} 所对应的 A 类

不确定度为: $u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$

测量次数 n 充分多,才能使 A 类不确定度的评定可靠,一般认为 n 应大于 5。但也要视实际情况而定,当 A 类不确定度分量对合成不确定度的贡献较大时, n 不宜太小;反之,当 A 类不确定度分量对合成不确定度的贡献较小时, n 可以小一些。

4.2 B 类不确定度的评定

B 类不确定度的评定,主要立足于分析以前的观测数据、前人的经验、权威机构的证书、报告或文件等,一般是判断被测量的分布区间并假设测量值的概率分布,由要求的置信概率估计包含因子,通过计算求得标准不确定度。

如果已知信息表明,被测量之值 x_i 分散区间的半宽度为 a ,且 x_i 落于 $x_i - a$ 至 $x_i + a$ 区间的概率 p 为 100%,即全部落在此范围中,通过对其分布的估计,可以得出 B 类标准不确定度 $u_B(x_i) = a/k$, k 与分布状态有关。常见分布与 k 、 $u_B(x_i)$ 的关系见表 1。

表 1 常见分布与 k 、 $u_B(x_i)$ 的关系

分布类型	P/%	k	$u_B(x_i)$
正态	99.73	3	$a/3$
三角	100	$\sqrt{6}$	$a/\sqrt{6}$
梯形	100	2	$a/2$
矩形(均匀)	100	$\sqrt{3}$	$a/\sqrt{3}$
反正弦	100	$\sqrt{2}$	$a/\sqrt{2}$
两点	100	1	a

在缺乏其它信息的情况下,一般估计为矩形分布。

4.3 合成不确定度的评定

合成不确定度记为 u_C ,按式(3)计算:

$$u_c = \sqrt{\sum u_{Ai}^2 + \sum u_{Bj}^2 + 2 \sum_{k < l} \rho_{kl} \sigma_k \sigma_l} \quad (3)$$

当各分量不相关时, $\rho = 0$, 得和方根 $u_c = \sqrt{\sum u_{Ai}^2 + \sum u_{Bj}^2}$; 当各分量完全正相关时, $\rho = 1$, 得线性和 $u_c = \sum u_{Ai} + \sum u_{Bj}$ 。

4.4 扩展不确定度的确定

扩展不确定度分为两种, 即 U 与 U_p 。前者为标准偏差的倍数, 后者为具有概率 p 的置信区间的半宽。扩展不确定度由合成标准不确定度 u_c 乘以包含因子 k 得到, 即: $U = ku_c$ 。对于任一给定的置信水平 p , 扩展不确定度 $U_p = k_p u_c$ 。有时, 为了测量和表达的需要, 也可以用相对不确定度来表示。

由于测定数据概率分布近似正态分布, 且 u_c 的有效自由度较大, 在 u_c 确定后, 乘以一个包含因子 k 得到 U 。 k 值一般取 $2 \sim 3$, 在大多情况下, 取 $k = 2$ 。当直接选取包含因子 k 时, 一般不给出置信水平 p , 若要给出 p , 就应给出自由度 v 。

4.5 测量结果及其不确定度的报告

完整的测量结果含有两个基本量, 一个是被测量的最佳估计值, 一般由测量列的算术平均值给出; 另一个是描述该测量结果分散性的量, 即测量不确定度。报告不确定度有两种方式, 一种是直接用合成标准不确定度 u_c , 另一种是使用扩展不确定度 U 或 U_p 。

5 测量不确定度在离子色谱分析中的应用

由于离子色谱分析技术的相对性, 与其它相对分析方法一样, 还没有建立起象物理分析那样完善的分析系统。这就给量值的溯源和不确定度的分析带来了一定的困难。笔者根据离子色谱分析的一般过程和《测量不确定度表示指南》的要求, 对通常测定的氯离子的分析结果进行了不确定度分析的尝试。

5.1 离子色谱分析过程中不确定度的来源

离子色谱分析过程的每一步都可能是不确定度的来源, 归结起来主要有以下几个方面:(1) 测量样品化学处理过程中的沾污、损失;(2) 样品处理过程中化学反应的完全程度;(3) 标准样品与被测样品之间的差异;(4) 取样的代表性(往往是测量结果是否可靠的决定因素)等。一般可以通过多次重复测量, 使这些因素对不确定度的贡献符合统计规律, 反映在 A 类不确定度中。另外, 称样、标准溶液的配制、标准物质的纯度、容量瓶的体积误差、温度的变化、工作曲线的线性回归、数据处理的修约等因素造

成的不确定度, 一般可以反映在 B 类不确定度中。

5.2 不确定度分量的量化和评定

(1) A 类不确定度的评定

用离子色谱法的电导检测方式测定高纯硫酸钠中的微量氯离子, 重复测定 30 次, 测定结果见表 2。对测定数据先用夏皮罗 - 威尔克法检验分布的正态性, 再用狄克逊法则剔除可疑值, 最后计算算术平均值、单次测定标准偏差和平均值的实验标准偏差, 平均值的相对标准偏差即为 A 类不确定度。

表 2 高纯硫酸钠中微量 Cl^- 离子测定数据统计表

测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.55	2.67	2.75	2.49	2.54	2.61
	2.65	2.48	2.67	2.52	2.53	2.54
	2.56	2.50	2.48	2.61	2.44	2.66
	2.61	2.58	2.49	2.57	2.49	2.51
	2.58	2.65	2.56	2.67	2.60	2.59
正态性检验	合格					
可疑值剔除	无					
算术平均值 \bar{x}	2.57					
标准偏差 s_i	0.073					
A 类不确定度 $u(x) = \frac{s(\bar{x})}{\bar{x}}$	1.3%					

(2) B 类不确定度的评定

试样称样量 不确定度主要来自天平的误差, 称量样品一般用三等砝码, 称样量均在 1.0000 g 以上。用分析天平, 天平称量误差为 0.0002 g, 按均匀分布处理, 取 $k = 3^{1/2}$, 其最大相对标准不确定度为: $u_1 = (0.0002/k)/1.0000 = 0.01\%$ 。

标准物质 本测试所用氯化钠标准物质的纯度均大于 99.98%, 不确定度均小于 0.05%, 其相对标准不确定度 $u_2 = 0.05\%/k = 0.017\% (k = 3)$ 。

标准物质称样量 其称样量为 1.6485 g, 天平称量误差为 0.0002 g, 按均匀分布处理, 取 $k = 3^{1/2}$, 其最大相对标准不确定度为: $u_3 = (0.0002/k)/1.6485 = 0.007\%$ 。

标准溶液 用 1000.0 mL 容量瓶定容, 容量瓶的不确定度为 0.8 mL, 按均匀分布处理, 取 $k = 3^{1/2}$, 其相对标准不确定度为: $u_4 = (0.8/k)/1000.0 = 0.046\%$;

各离子梯度标准溶液 分别移取 10.0 mL, 移液管的不确定度为 0.02 mL, 用 100.0 mL 容量瓶定容, 容量瓶的不确定度为 0.2 mL, 其浓度约为 10.0 mg/L; 再取上述溶液 5.0 mL, 移液管的不确定度 0.01 mL, 用 100.0 mL 容量瓶定容, 其浓度约为 0.5 mg/L; 其梯度标准溶液移取和定容的相对标准不确定度分别为: $u_5 = (0.02/k)/10.0 = 0.12\%$; $u_6 =$

$(0.2/k)/100.0 = 0.12\%$; $u_7 = (0.01/k)/5.0 = 0.24\%$; $u_8 = (0.2/k)/100.0 = 0.12\%$ 。

温度的不确定度 用硼硅玻璃容量瓶容器, 硼硅玻璃的体积膨胀系数为 $1.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 纯水从 10°C 升到 20°C 时, 体积增加 0.15% ; 从 20°C 升到 30°C 时, 体积增加 0.26% 。将温度控制在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 温度造成标准溶液和被测样品的不确定度为 0.05% , 则相对标准不确定度为: $u_9 = 0.05\%/k = 0.028\%$;

工作曲线 对梯度标准溶液各浓度与三次重复测定电导值的平均值进行线性回归, 计算回归标准偏差, 再计算由工作曲线求得分析结果的标准偏差, 以公式 $u(x) = \frac{s(\bar{x})}{\bar{x}}$ 计算不确定度, 以此作为工作曲线的相对标准不确定度。经计算所测定氯离子工作曲线的最大相对标准不确定度为: $u_{10} = 1.5\%$ 。

以上 10 项不确定度分量是互不相关的量, 因此高纯硫酸钠中微量氯离子测定的 B 类相对不确定度的合成按下式计算:

$$u_B = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_{10}^2} = 1.7\%$$

(3) 合成标准不确定度的确定

合成标准不确定度由 A 类相对不确定度 u_A 和 B 类相对不确定度 u_B 合成而得。合成标准不确定度按下式计算:

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = 2.1\%$$

(4) 扩展不确定度的确定

高纯硫酸钠中的微量氯离子测定的扩展不确定度 $U = k u_C = 4.2\% \approx 5\%$ 。

5.3 测量结果及其不确定度的报告

用合成标准不确定度 u_C 表示测量结果时, 一般

有 3 种形式:

(1) $x = 2.57 \mu\text{g/g}$, 合成相对标准不确定度 $u_C = 2.1\%$

(2) $x = 2.57(5) \mu\text{g/g}$, 括号内的数是按标准偏差给出的, 其末位与前面结果的末位数对齐。

(3) $x = (2.57 \pm 0.05) \mu\text{g/g}$, 正负号后之值按标准偏差给出, 它并非置信区间。

用扩展不确定度 U 表示测量结果时, 一般有两种形式:

(1) $x = 2.57 \mu\text{g/g}$, $U = 5\%$ ($U = 0.13 \mu\text{g/g}$), $k = 2$ 。

(2) $x = (2.57 \pm 0.13) \mu\text{g/g}$, $k = 2$ 。

6 结语

(1) 为保证测量结果的准确性, 测量次数必须充分多, 才能使 A 类不确定度的评定可靠, 一般认为测量次数应大于 5, 如果 A 类不确定度分量对合成标准不确定度的贡献较大时, 测量次数不宜太少; A 类不确定度分量对合成标准不确定度的贡献较小时, 测量次数少一些关系不大。

(2) 要充分考虑不确定度的来源, 不确定度来源考虑越全面, 测量结果的可靠性越高。

(3) 对于相对测量, 合理地选择标准物质是提高测量质量, 减小不确定度的重要因素。应尽量选择已给出准确定值和不确定度的有证标准物质。

参考文献

- 1 JF1059 - 1999 测量不确定度评定与表述
- 2 国家技术监督局. 测量不确定度评定与表述指南. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- 3 刘智敏, 等. 测量不确定度手册. 北京: 中国计量出版社, 1997.
- 4 JJF1001 - 1998 通用计量术语及定义
- 5 牟世芬, 等. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.

UNCERTAINTY OF MEASUREMENT AND ITS APPLICATION IN ION CHROMATOGRAPHY

Wang Shaoming

(The First Rank Chemometric Station of the Commission of Science, Technology and Industry for National Defence, Jinan 250031)

ABSTRACT The produce, general principle of evaluation and expression of uncertainty of measurement are introduced. The influence factors of uncertainty of measurement in ion chromatography are discussed and analyzed, and the expression method of measurement results is given.

KEYWORDS uncertainty of measurement, ion chromatography, measurement, application

一种新型红外测油仪的研制

长春分析仪器研究和技术开发中心周建光等研制了一种基于红外分光光度法的新型水中矿物油检测仪器。仪器采用了液芯波导红外吸收技术, 光谱视网膜技术, 直接稳定光源辐射的稳光技术, 高精度光源调制技术和安全、稳定的

样品引入技术等。测量精密度 RSD < 1%, 灵敏度较现有同类仪器提高近 10 倍, 检出限为 0.027 mg/L (油/萃取剂), 动态线性范围为 $0.10 \sim 120.00 \text{ mg/L}$ 。仪器可用于水中矿物油、动植物油、土壤中油、油烟中油及半导体器件表面和各种工业产品表面残留油量的测定。
(林)