



CNAS-GL006

化学分析中不确定度的评估指南

**Guidance on Quantifying Uncertainty in
Chemical Analysis**

中国合格评定国家认可委员会

前 言

本指南旨在为化学检测实验室进行不确定度评估提供指导，其内容等同采用 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) 第三版。

本文件是 CNAS 实验室的指南性文件，只对化学检测实验室在实施认可准则时提供指引，并不增加对 CNAS—CL01: 2018《检测和校准实验室能力认可准则》的要求。

本文件的翻译和编制得到了深圳海关（原深圳出入境检验检疫局）和广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）大力协助，在此表示感谢。

目 录

| | |
|---|-----------|
| 引言 | 4 |
| 1.应用范围和领域 | 6 |
| 2.不确定度 | 7 |
| 2.1 不确定度的定义 | 7 |
| 2.2 不确定度的来源 | 7 |
| 2.3 不确定度的分量 | 7 |
| 2.4 误差和不确定度 | 8 |
| 2.5 第三版 VIM 中不确定度的定义 | 9 |
| 3.分析测量和不确定度 | 9 |
| 3.1 方法确认 | 9 |
| 3.2 方法性能的实验研究 | 10 |
| 3.3 溯源性 | 11 |
| 4.测量不确定度的评估程序 | 12 |
| 5. 第一步 被测量的表述 | 14 |
| 6. 第二步 识别不确定度来源 | 15 |
| 7. 第三步 量化不确定度 | 16 |
| 7.1 引言 | 16 |
| 7.2 不确定度的评估程序 | 17 |
| 7.3 以前研究的相关性 | 17 |
| 7.4 量化单个分量来评估不确定度 | 18 |
| 7.5 高度匹配的有证标准物质（标准样品） | 18 |
| 7.6 使用以前的协同方法开发和确认研究数据来评估不确定度 | 18 |
| 7.7 使用实验室内开发和确认研究数据来评估不确定度 | 19 |
| 7.8 使用能力验证的数据 | 21 |
| 7.9 经验方法（empirical method）的不确定度评估 | 22 |
| 7.10 临时方法的不确定度评估 | 23 |
| 7.11 单个分量的量化 | 23 |
| 7.12 单个不确定度分量的试验估计 | 23 |
| 7.13 基于其他结果或数据的估计 | 24 |
| 7.14 根据理论原理建立模型 | 24 |
| 7.15 基于判断的估计 | 25 |
| 7.16 偏倚的显著性 | 26 |
| 8. 第四步 计算合成不确定度 | 26 |
| 8.1 标准不确定度 | 26 |

| | |
|--|------------|
| 8.2 合成标准不确定度 | 27 |
| 8.3 扩展不确定度 | 29 |
| 9. 不确定度的报告 | 30 |
| 9.1 总则 | 30 |
| 9.2 内容要求 | 30 |
| 9.3 报告标准不确定度 | 31 |
| 9.4 报告扩展不确定度 | 31 |
| 9.5 结果的数值表示 | 31 |
| 9.6 非对称区间 | 31 |
| 9.7 与法规限值的符合性 | 32 |
| 附录 A 例子 | 33 |
| 例子 A1 校准标准溶液的制备 | 34 |
| 例子 A2 氢氧化钠溶液的标定 | 41 |
| 例子 A3 酸碱滴定 | 52 |
| 例子 A4 利用实验室内部确认研究进行不确定度评估面包中有机磷农药的测定 | 63 |
| 例子 A5 原子吸收光谱法测定陶瓷中镉溶出量 | 75 |
| 例子 A6 动物饲料中粗纤维的测定 | 86 |
| 例子 A7 使用双同位素稀释和电感耦合等离子体质谱测定水中的铅含量 | 94 |
| 附录 B 定义 | 103 |
| 附录 C 分析过程中的不确定度 | 107 |
| 附录 D 分析不确定度来源 | 109 |
| 附录 E 相关统计程序 | 112 |
| E.1 分布函数 | 112 |
| E.2 电子表格方法计算不确定度 | 113 |
| E.3 使用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟法计算不确定度 | 115 |
| E.4 线性最小二乘法校准的不确定度 | 121 |
| E.5 与被分析物浓度相关的不确定度的表示 | 123 |
| 附录 F 检测限/定量限的测量不确定度 | 127 |
| F.1 引言 | 127 |
| F.2 观测值和估计值 | 127 |
| F.3 经解释的结果和符合性声明 | 128 |
| F.4 报告中“小于”或“大于” | 128 |
| F.5 接近零的扩展不确定度区间: 经典方法 | 128 |
| F.6 接近零的扩展不确定度区间: 贝叶斯方法 | 129 |
| 附录 G 不确定度的常见来源和数值 | 132 |
| 附录 H 参考文献 | 137 |

引 言

目前，很多重要决策的制定均以化学定量分析结果为依据。例如化学定量分析的结果可以用于判定某些材料是否符合特定规范或法规限量、用于评估收益甚至估计货币价值。当我们使用分析结果作为决策依据的时候，必须对结果的可靠性有所了解。目前，很多用户强烈需要降低化学分析上的重复劳动，涉及国际贸易时尤为迫切。要达到这个目的，必须建立对用户之外的机构所提供数据的信心。在化学分析的某些领域，现在已经有正式的（或法定的）要求，即实验室通过质量保证措施来确保数据的可靠性。这些质量保证措施包括：使用经确认的分析方法、规定内部质量控制程序、参加能力验证计划、基于 ISO/IEC 17025[H.1]的实验室认可和建立计量溯源性。

在分析化学中，过去曾把规定方法分析结果的精密度作为重点，而不是结果对已定义的标准或 SI 单位的溯源性，这导致了须使用“官方方法”来满足法定要求和贸易要求。而现在则要求建立结果的置信度，因此测量结果必须溯源至 SI 单位、标准物质（标准样品）等定义的参考标准，即便由操作决定的方法或经验方法（empirical method，参见 5.4 节）也不例外。EURACHEM/ CITAC 指南“化学测量的溯源性”[H.9]阐述了在操作决定的方法中如何建立测量结果的计量溯源性。

根据现在的要求，实验室需要证明分析结果的质量，通过提供结果的可信度来证明结果的目的适宜性，这也包括不同分析方法间所得结果一致的程度。其中一个常用的度量参数就是测量不确定度。

虽然相关人员早已对测量不确定度的概念有所了解，但是直到 1993 年 ISO 联合 BIPM、IEC、IFCC、ILAC、IUPAC、IUPAP 和 OIML 出版了《测量不确定度评定和表示指南》（GUM）时[H.2]，才正式建立了测量领域的测量不确定度评定和表示的通用规则。本指南秉承 GUM 的理念并结合化学领域的特点，介绍了不确定度的概念及不确定度和误差的区别，描述了评估不确定度的步骤，并在附录 A 中给出了评估过程的实例。

分析人员在不确定度的评估过程中应密切关注所有产生不确定度的可能来源，其详尽研究需要做大量工作，但是抓住其中的关键点至关重要。实际上，通过初步分析就可快速确定不确定度最重要的来源。正如实例所示，合成不确定度的数值几乎完全取决于那些重要的不确定度分量。评估不确定度时，正确的做法应该是集中精力分析贡献最大的不确定度分量。此外，当实验室对某一给定方法（即：特定的测量程序）的不确定度进行评估后，且不确定度估计值经过相关质量控制数据验证后，该估计值便可以用于该实验室相同方法后续的分析结果中。只要测量过程本身或所使用的设备未发生变化，就不需要对不确定度进行再次评估。当测量过程或所使用的设备发生变化时，审核不确定度评估结果即为方法再确认内容的一部分。

方法开发亦是如此，包括对每一个来源的不确定度进行评估、研究不确定度的潜在来源、然后通过调整方法，尽量将不确定度降低到可接受的水平。（如果将测量不确定度的可接受水平数值规定为不确定度的上限，则称此数值为“目标测量不确定度”[H.7]）。用精密度和正确度对方法性能进行量化。方法确认是为了确保方法开发过程中所获得的性能能够满足特定应用的需要，并在必要时进行调整。有些情况下，采用协同实验能够获得更多的性能数据。而参加能力验证计划和实施内部质量控制

则是实验室为了检查自身是否可以维持方法性能，同时获得其他相关信息。上述活动均可为不确定度的评估提供有用信息，本指南针对如何利用不同来源的信息提供了统一的方法。

本指南第一版“分析测量中的不确定度评估指南”[H.3]是根据 1995 年出版的 GUM 制定。根据化学实验室在测量不确定度评估的实践经验，以及对实验室引入正式的质量保证程序必要性更进一步的认识，本指南第二版[H.4]从 2000 年开始与 CITAC（国际分析化学溯源性合作组织）合作编写。由于质量控制措施可提供评估测量不确定度所需的信息，因此第二版强调实验室测量不确定度的评定应与现有的质量保证措施相结合。

本指南第三版保留了第二版的特点，增加了 2000 年以来在评定和使用不确定度方面的前沿信息，改进了当测量结果接近于零时不确定度的表示方式，新增了应用蒙特卡洛模拟法评定不确定度的指南，改进了能力验证数据的使用指南，完善了带有测量不确定度的结果的符合性判定指南。因此，本指南在符合 GUM 原则及 ISO/IEC 17025:2017[H.1]要求的前提下，规定了如何使用方法确认和相关数据进行不确定度的评估。

本指南第三版按 2008 年再版的《ISO 测量不确定度表达指南（1995 年版）》[H.2]编写，故术语遵循 GUM，统计术语遵循 GB/T 3358.2 [H.8]，其他术语则使用《国际计量学词汇- 基本和一般概念及相关术语》（VIM）[H.7]。当 GUM 和 VIM 术语有显著差异时，本文对 VIM 术语进行了额外探讨。更多关于 VIM 概念和定义的指南见 EURACHEM 指南《分析测量术语-对第三版本 VIM 介绍》[H.5]。最后，鉴于习惯做法，本指南中将质量分数当做百分比，用 g/100g 作为单位。

注：附录 A 中给出了实例。附录 B 给出了定义的编号列表。按惯例将文中第一次出现的有定义术语用黑体字打印，并在括号中给出了其在附录 B 中的索引号。定义主要摘自 VIM[H.7]，GUM[H.2] 和 GB/T 3358.2 统计学词汇及符号第 2 部分：应用统计[H.8]。附录 C 中用通用术语列出了产生测量结果的化学分析的总体结构。附录 D 描述了用于识别不确定度分量和筹划下一步所需试验的通用程序。附录 E 中列出了分析化学中测量不确定度评估所使用的某些统计操作，包含了数值电子表格法和蒙特卡洛模拟法的使用。附录 F 中讨论了接近检出限时测量不确定度的处理方法。附录 G 列出了很多常见的不确定度来源和评估不确定度数值的方法。附录 H 为参考文献。

1. 应用范围和领域

1.1 本指南基于GUM[H.2]中所采用的方法，给出了定量化学分析中评估和表述不确定度的详细指南，适用于所有准确度水平和所有测量领域---从日常分析到基础研究、到经验方法（empirical method）和理论方法（rational method，参见第5.5节）。需要化学测量并可以使用本指南的一些常见领域有：

- 制造业中的质量控制和质量保证；
- 判定是否符合法定要求的检测；
- 使用约定方法的检测；
- 标准和设备的校准；
- 与标准物质（标准样品）研制和赋值有关的测量；
- 研究和开发活动。

1.2 本指南中未包括如何使用公认方法（包括多种测量方法）给标准物质（标准样品）赋值，在符合性声明中如何使用不确定度估计值和和低浓度如何使用和表示不确定度，对此可能还需要进一步的指南。本指南也未包含与抽样操作有关的不确定度，因为在EURACHEM指南“抽样引起的测量不确定度：方法与途径指南” [H.6]中已有详细地说明。

1.3 由于许多领域的实验室已采用了规范的质量保证措施，所以本指南也包括如何利用下列信息进行测量不确定度评估：

- 单个实验室使用作为规定**测量程序[B.6]**的单个方法，所识别的不确定度来源对分析结果影响的评估；
- 方法开发和确认的数据；
- 单个实验室中规定的内部质量控制程序的结果；
- 为了确认分析方法而在一些有能力的实验室间进行的协同试验的结果；
- 用于评价实验室分析能力的的能力验证计划的结果。

1.4 在本指南的所有章节，无论是进行测试还是评估测量程序的性能，均是在实验室实施了有效的质量保证和控制措施，可以确保测量过程稳定并受控的前提下。这些措施包括：有能力的工作人员、对设备和试剂的正确维护和校准、使用适当的参考标准、文件化的测量程序、使用适当的核查标准和控制图。有关分析质量保证程序的更多信息详见参考文献[H.10]。

注：本段的意思是在本指南中假定所有分析方法均是按已充分文件化的程序来进行。因此只要是在一般意义上提及分析方法，就意味着有这样一个程序。严格意义上讲，测量不确定度仅适用于这个特定程序的结果，而不适用于更一般意义上的**测量方法[B. 7]**。

2. 不确定度

2.1 不确定度的定义

2.1.1 本文所使用的（测量）不确定度的术语定义采纳现行有效的GUM(2008版)[H.2]。定义如下：

“与测量结果相关联的参数，它表征了可以合理地赋予被测量的量值分散程度”。

注1：这个参数可能是，如**标准偏差[B.20]**（或其指定倍数）或置信区间宽度。

注2：测量不确定度通常包括很多分量。其中一些分量可由一系列测量结果的统计学分布评估得出，可表示为标准偏差；另一些分量是由根据经验和其他信息确定的假设概率分布评估得出，也可以用标准偏差表示。

注3：很显然测量结果是被测量值的最佳估计值，不确定度所有的分量，包括那些系统效应所产生的分量，比如与修正和参考标准相关的分量，均会对不确定度的分散性产生贡献。

以下各段对定义有详细的阐述；对最新版本 VIM 中的定义在 2.5 节中也有所讨论。

2.1.2 很多情况下，化学分析中的**被测量[B.4]**通常为某被分析物的浓度*，但也可用于测量其他量，例如颜色、pH值等，所以本文中使用了“被测量”这一通用术语。

在本指南中，未加限定词的术语“浓度”适用于任何具体的量，如质量浓度、数量浓度、数字浓度或体积浓度，除非引用了单位（例如，用mg/L表示的浓度明显就是质量浓度）。也应注意，许多用来表示成份的其他量，如质量分数、物质含量和摩尔分数，能直接表示浓度。

2.1.3 上述不确定度的定义重点在于分析人员相信能合理赋予被测量的值的范围。。

2.1.4 通常意义上，不确定度这一词汇与怀疑一词的概念接近。在本指南中，如未加修饰语，不确定度一词指与上述定义相关的参数，或是指对于一个特定值的认知的局限性。测量不确定度一词没有对测量有效性怀疑的意思，而是表明对测量结果有效性的信心的增加。

2.2 不确定度的来源

2.2.1 在实际工作中，结果的不确定度可能有很多来源，例如被测量定义不完整、抽样、基体效应和干扰、环境条件、质量和容量仪器的不确定度、参考值、测量方法和程序中的估计和假定、以及随机变异等，第6.7节对不确定度来源有更全面的说明。

2.3 不确定度的分量

2.3.1 在评估总不确定度时，可能有必要分析不确定度的每一个来源并分别处理，以确定其对总不确定度的贡献。每一个贡献量即为一个不确定度分量。当用标准偏差表示时，测量不确定度分量称为**标准不确定度[B.10]**。如果各分量间存在相关性，必须通过计算协方差将其考虑在内。但是，通常可以评估几个分量的合成效应，这可以减少评估不确定度的总工作量，并且如果综合考虑的几个不确定度分量是相关的，也无需再另外考虑其相关性了。

2.3.2 对于测量结果 y ，其总不确定度称为**合成标准不确定度[B.11]**，记做 $u_c(y)$ ，是一个标准偏差估计值，它等于运用不确定度传播律将所有测量不确定度分量（无论是如何评估的）合成为总体方差的正平方根（请参考第8节），或采用替代方法获得（附录E介绍的两种可用的数值方法：电子数据表和蒙特

卡洛模拟法)。

2.3.3 在分析化学中,大多数情况下使用**扩展不确定度[B.12]** U 。扩展不确定度是指被测量的值以一个较高的置信水平存在的区间宽度。 U 是由合成标准不确定度 $u_c(y)$ 乘以**包含因子[B.13]** k 。选择包含因子 k 时应根据所需要的置信水平确定。对于大约95%的置信水平, k 值通常为2。

注:通常应当声明包含因子 k 值,因为只有如此才能复原被测量值的合成标准不确定度,以备在可能需要用该量进行其他测量结果的合成不确定度计算时使用。

2.4 误差和不确定度

2.4.1 区分误差和不确定度很重要。**误差[B.16]**定义为被测量的单个结果和**真值[B.2]**之差。在实际工作中,观测到的测量误差是观测值与参考值之差。所以不论是理论的,还是观测到的,误差是一个单个数值。原则上已知误差的数值可以用来修正结果。

注:误差是一个理想的概念,不可能准确知道。

2.4.2 另一方面,不确定度是以一个范围或区间的形式表示,如果是为一个分析程序和所规定样品类型做评估时,可适用于其所描述的所有测量值。通常情况下,不能用不确定度数值来修正测量结果。

2.4.3 为了进一步的说明差异,修正后的分析结果,在很偶然的情况下可能非常接近于被测量的数值,因此误差可以忽略。但是,不确定度可能还是很大,因为分析人员对于测量结果与被测量数值的接近程度没有把握。

2.4.4 测量结果的不确定度不代表误差本身或经修正后的残余误差。

2.4.5 通常认为误差含有两个分量,分别称为随机分量和系统分量。

2.4.6 随机误差[B.17]通常来自**影响量[B.3]**的不可预测的变化。这些随机效应导致对被测量重复观察的结果产生变化。分析结果的随机误差不可补偿,但是通常可以通过增加观察的次数来减小。

注1:尽管在一些不确定度的出版物中有这样的说法,但是**算术平均值[B.19]**或一系列观察值的平均值的实验标准差不是平均值的随机误差。它是由一些随机效应产生的这个平均值不确定度的度量。由这些随机效应产生的平均值的随机误差的准确值是不可知的。

2.4.7 系统误差[B.18]定义为在对同一被测量的多次分析过程中保持不变或以可以预测的方式变化的误差分量。它独立于测量次数,因此不能在相同的测量条件下通过增加分析次数的办法使之减小。

2.4.8 恒定的系统误差,例如定量分析中没有考虑到试剂空白,或设备多点校准中的不准确性,在给定的测量值水平上是恒定的,但是也可能随着不同测量值的水平而发生变化。

2.4.9 在一系列分析中,影响因素在量上发生了系统性的变化,例如由于试验条件控制得不充分所引起的效应,会产生不恒定的系统误差。

例子:

1. 在进行化学分析时,一组样品的温度在逐渐升高,可能会导致结果的渐变。
2. 在整个试验的过程中,传感器和探针可能存在老化影响,也可能引入不恒定的系统误差。

2.4.10 测量结果的所有已识别的显著系统效应都应予以修正。

注:测量仪器和系统通常需要使用测量标准和标准物质(标准样品)来调节或校准,以修正系统

影响。与这些测量标准和标准物质（标准样品）有关的不确定度及修正过程中存在的不确定度必须加以考虑。

2.4.11 误差的另一个类型是假误差或过错误差。这种类型的误差使测量无效，它通常由人为失误或仪器故障导致。记录数据时数字位置颠倒、光谱仪流通池中存在的气泡、或试样之间偶然的交叉污染等因素是这类误差的常见例子。

2.4.12 有此类误差的测量应予以剔除，不应将此类误差带进任何统计分析中。然而，因数字位置颠倒产生的误差可进行准确地修正，特别是当这种误差发生在首位数字时。

2.4.13 假误差并不总是很明显的。当重复测量的次数足够多时，通常应采用异常值检验的方法检查这组数据中是否存在可疑的数据。所有异常值检验中的阳性结果都应该谨慎对待，可能时，应当向实验人员核实。一般不能仅根据统计结果就剔除某一数值。

2.4.14 使用本指南评估的不确定度没有考虑出现假误差或过错误差的可能性。

2.5 第三版VIM中不确定度的定义

2.5.1 修订后的VIM [H.7]引入了以下测量不确定度的定义：

测量不确定度或不确定度指根据所用到的信息，表征赋予被测量量值分散性的非负参数。

注 1：测量不确定度包括由系统效应引起的分量，如与修正量和测量标准所赋量值有关的分量及定义的不确定度。有时对估计的系统效应未作修正，而是当作不确定度分量处理。

注 2：此参数可以是如称为标准测量不确定度的标准偏差（或其特定倍数），或是说明了包含概率的区间半宽度。

注 3：测量不确定度一般由若干分量组成。其中一些分量可根据一系列测量值的统计分布，按测量不确定度的 A 类评定进行评定，并可用标准偏差表示。而另一些分量则可根据经验或其他信息所获得的概率密度函数，按测量不确定度的 B 类评定进行评定，并用标准偏差表示。

注 4：通常，对于一组给定的信息，可以理解为测量不确定度与赋予被测量的设定值有关，该值的修改将导致相应的不确定度的修改。

2.5.2 改变定义不会对分析测量的目的造成实质性影响。但是，注 1 增加了将其他分量纳入不确定度评估预算表，以考虑未经修正的系统效应的可能性。第 7 章更详细地介绍了系统效应不确定度的处理方法。

3. 分析测量和不确定度

3.1 方法确认

3.1.1 在实践中，用于日常检测的分析方法适宜性通常通过方法确认研究[H.11]进行评价。在方法确认过程中产生的表征方法总体性能和个别影响因子的数据可直接用于该测量方法常规使用所得结果的不确定度的评估中。

3.1.2 方法确认研究主要是确定方法总体性能参数。这些参数是在方法开发和实验室间研究或按照实验室内部方法确认方案获得的。单个误差或不确定来源只有在其与总精密度相比较为显著时才会专门研究。由于方法确认的重点在于识别和消除（而不是修正）显著影响，因此大多数潜在的显著影响因素均已被识别，与总的精密度相比较检验其显著性，并证明其可以忽略。在这种情况下，分析人员可以得到的数据主要为：表征总体方法的性能参数、大多数非显著影响量的证明数据和其余显著影响量

的测量数据。

3.1.3 定量分析方法的确认研究通常确定了下列部分或全部参数：

精密度[B.1]：主要精密度测量包括重复性标准偏差 S_r 、复现性标准偏差 S_R (GB/T 3358.2)和中间精密度，有时表示为 S_{Zi} ，其中 i 表示变化因素的数量 (GB/T 6379.1)。重复性 S_r 表示在短时间内由同一操作人员操作同一设备等在同一间实验室内观察到的变异性。 S_r 可以在一个实验室内评估，也可以通过实验室间研究来评估。特定方法的实验室间的复现性标准偏差 S_R 可能只能用实验室间研究的方法直接评估，表示不同实验室分析同一样品的差异性。中间精密度与实验室内一个或多个因素（例如时间、设备和操作人员）发生变化时所观察到的结果变化有关；所得到的数值可能有所不同，这取决于哪些因素是保持恒定的。中间精密度评估通常是在实验室内获得的，但是也可以由实验室间研究获取。无论是通过独立方差合成的方法得到的，还是通过研究完整的操作方法获得的，分析过程所观察到的精密度是总体不确定度的基本分量。

偏倚：分析方法的偏倚通常是通过研究相关标准物质（标准样品）或通过加标研究来确定。在建立与公认标准（见3.2节）的**溯源性[B.9]**时，重要的是确定与相关参考值的总体偏倚。偏倚可以表示为分析回收率（观测值除以期望值）。偏倚应小到可忽略或加以修正，但不论何种情况，与偏倚确定有关的不确定度始终是总不确定度的一个基本分量。

线性：线性是用于在一定浓度范围内进行测量的方法的一个重要特性。对于纯标准和实际样品响应能否成线性是可以确定的。通常线性不被量化，而是通过检查或使用非线性显著性检验来检查线性。显著的非线性通常使用非线性校准函数加以修正，或通过选择更严格的操作区间加以消除。残余的线性偏差通常已被覆盖几个浓度的总体精密度估计值所充分考虑，或已在与校准有关的不确定度中得到充分考虑（附录E.3）。

检出限：在方法确认中，通常确定检出限只是为了建立一个方法实际操作区间的下限。虽然接近检出限的不确定度在评估时需要仔细考虑和特别处理(附录F)，检出限（无论它是如何确定的）与测量不确定度的评估没有直接关系。

稳健性：很多方法开发和方案确认中需要直接研究特定参数的灵敏度。通常通过初步的“稳健性测试”来得到，即观察一个和多个参数变化的影响。如果影响显著（与稳健性测试的精密度相比较），就需要进一步研究来确定影响的大小，并因此选择一个所允许的操作区间。因此稳健性测试的数据也可提供关于重要参数影响的信息。

选择性：“选择性”与分析方法对目标分析物的独特响应程度相关。典型的选择性研究中需要研究可能的干扰物的影响，通常采用在空白和加标样品（标准添加样品）中加入潜在的干扰物并观察其响应值。结果通常用于证明实际影响并不显著。然而，因为这种研究是直接测量响应值的变化，所以当干扰物的浓度范围已知时，可以使用这些数据来评估与潜在的干扰物有关的不确定度。

注：以前曾用术语“专一性”来表示“选择性”。

3.2 方法性能实验研究的组织实施

3.2.1 方法确认和方法性能研究的详细设计和实施在其他文件中有详细的讨论[H.11]，在此不再重复。

然而，研究中影响不确定度评估的主要原则是很关键的，因此在下面加以讨论。

3.2.2 代表性是最重要的。也就是说，研究应当尽可能反映方法正常使用中影响因素数量和范围，并涵盖方法适用范围内的浓度范围和样品类型。当在精密度试验中已使某一个因素代表性地发生变化时，例如，该因素的影响直接出现在所观察到的方差中，就不需要做额外研究，除非希望对方法做进一步优化。

3.2.3 本文中，代表性变异是指影响参数必须具有与该参数的不确定度相适应的数值分布。对于连续参数，这可以是允许的范围或声明的不确定度；对于样品基质这类非连续参数，其范围随着正常实验中遇到的基质类型不同而变化。注意代表性不只表示数值的范围，而且包括其分布。

3.2.4 在选择变化因素时，应当尽可能确保影响较大的因素发生变化。例如，每天的变化（可能来自重新校准的影响）与重复性相比较相当大时，5天中的每一天进行2次测量就比2天中的每一天进行5次测量能给出更好的中间精密度估计值。在充分的控制下，在不同的天里进行10次单独的测量可能会更好，虽然它对于日内重复性没有提供额外的信息。

3.2.5 通常处理随机选取的数据比处理从系统变化获取的数据更简单。例如：在足够长的时间内进行随机次数的试验通常包括代表性的环境温度影响，而有系统地按照24小时间隔所进行的试验，可能由于工作日内有规律的环境温度变化而产生偏倚。前者实验只需要评估总体标准偏差，后者还需要考虑环境温度的系统变化，再按照温度的实际分布进行调整。然而，随机变异这种方式效率最低。少量的系统研究就可以快速确定一个影响量的大小，但是随机变异这种方式通常需要测量30多次才能给出优于大约20%相对准确度的不确定度分量。因此，只要可能，系统地研究少量的主要影响因素是更好的选择。

3.2.6 当因素已知或可能产生交互作用时，应当保证交互作用的影响加以考虑了。该影响可以采用随机选取不同水平的交互作用参数来评估，也可以通过缜密的实验设计得到方差和协方差的信息的方式进行评估。

3.2.7 在对总体偏倚研究时，标准物质（标准样品）和数值应与日常检测的材料相近。

3.2.8 为调查和检验某个影响量的显著性而进行的研究，应当有足够的检验效能来检测出实际上显著的影响量。

3.3 溯源性

3.3.1 测量领域中，能够对实验室间或实验室内不同时期的结果进行可靠的比较很重要，但前提条件是，所有的实验室须使用同样的测量尺度或同样的“参考点”进行测量。通常情况是通过建立能够最终到达国家或国际基准，理想的情况下是国际测量单位制SI（为了长期的一致）的校准链。以分析天平为例，每个天平用标准砝码来校准，而砝码本身最终与国家基准核对，如此直至千克基准。这种最终可到达已知参考值的不间断比较链提供了对共同“参考点”的溯源性，确保不同的操作者使用同一测量单位。在日常测量中，建立对某个测量结果的所有相关的中间测量的溯源性，可极大地提升实验室间或实验室内不同时期的测量结果的一致性。因此在所有测量领域中溯源性极为重要。

3.3.2 溯源性的正式定义[H.7]是：

计量溯源性：通过文件规定的不间断的校准链，将测量结果与参照对象联系起来的测量结果的特性，校准链中的每项校准均会引入测量不确定度。

提及不确定度的原因是由于实验室间的一致性在一定程度上受到每个实验室的溯源链所带来的不确定度的限制，因此溯源性与不确定度有紧密联系。溯源性提供了一种将所有有关的测量放在同一测量尺度上的方法，而不确定度则表征了校准链链环的“强度”以及从事同类测量的实验室间所期望的一致性。

3.3.3 通常，某个可溯源至特定参考标准的结果的不确定度，将由该标准的不确定度与对照该标准所进行的测量的不确定度组成。

3.3.4 Eurachem/CITAC的指南“化学测量的溯源性”[H.9] 确认了以下建立溯源性必不可少的活动：

- i. 规定被测量、测量范围和所需的不确定度；
- ii. 选择适当的估值方法，即包含有关计算、方程和测量条件的测量程序；
- iii. 通过确认，证明该计算方法和测量条件包括会对结果产生重要影响的所有“影响量”或标准的赋值；
- iv. 确定每个影响量的相对重要性；
- v. 选择并运用适当的参考标准；
- vi. 评估不确定度。

指南文件[H.9]中内容更为详尽，在此不再做进一步探讨。但是，值得注意的是，这些活动对测量不确定度评估而言也至关重要，因为它也需要使用已识别的适当确认过的测量程序，明确声明的被测量和使用的校准标准信息（包括相关的不确定度）。

4. 测量不确定度的评估程序

4.1 不确定度的评估在原理上很简单。下述段落概述了为获取测量结果的不确定度估计值所要进行的工作。随后的章节提供了用于不同情况下的附加指南，特别是关于使用内部和协同研究的方法确认数据、质量控制（QC）的数据、能力验证（PT）数据和使用正规的不确定度传播律。这些步骤包括：

第一步：规定被测量

清楚地写明需要测量什么，包括被测量和被测量所依赖的输入量（例如被测量、常数、校准标准值等）的关系。只要可能，还应当包括对已知系统影响的修正。这些信息应在标准操作程序（SOP）或其他方法描述中给出。

第二步：识别不确定度的来源

列出不确定度的可能来源。包括步骤一所规定的关系式中所含参数的不确定度来源，也可以有其他的来源。必须包括那些由化学假设所产生的不确定度来源。附录D以框架形式给出了一般步骤。

第三步：不确定度分量的量化

即评估识别出的每一个潜在的不确定度来源相关的不确定度分量的大小。可以使用方法确认研究的数据、QC数据等来评估与大量独立来源有关的不确定度的单个分量。使用这些数据可以大大减少不

确定度评估的工作量，因为它利用实际的实验数据，可以使不确定度的评估结果可信度更高。该方法详见第7章节。另外很重要的一点是：需考虑现有的数据是否足以反映所有的不确定度来源，是否需要安排其它的实验和研究来确保所有的不确定度来源都得到了充分的考虑。

第四步：计算合成不确定度

第三步所述的对总不确定度有贡献的量化分量，它们可能与单个来源有关，也可能与几个不确定度来源的合成效应有关。这些分量必须以标准偏差的形式表示，并根据有关规则进行合成，以得到合成标准不确定度。应当使用适当的包含因子来给出扩展不确定度。

图1 展示了不确定度的评估流程。

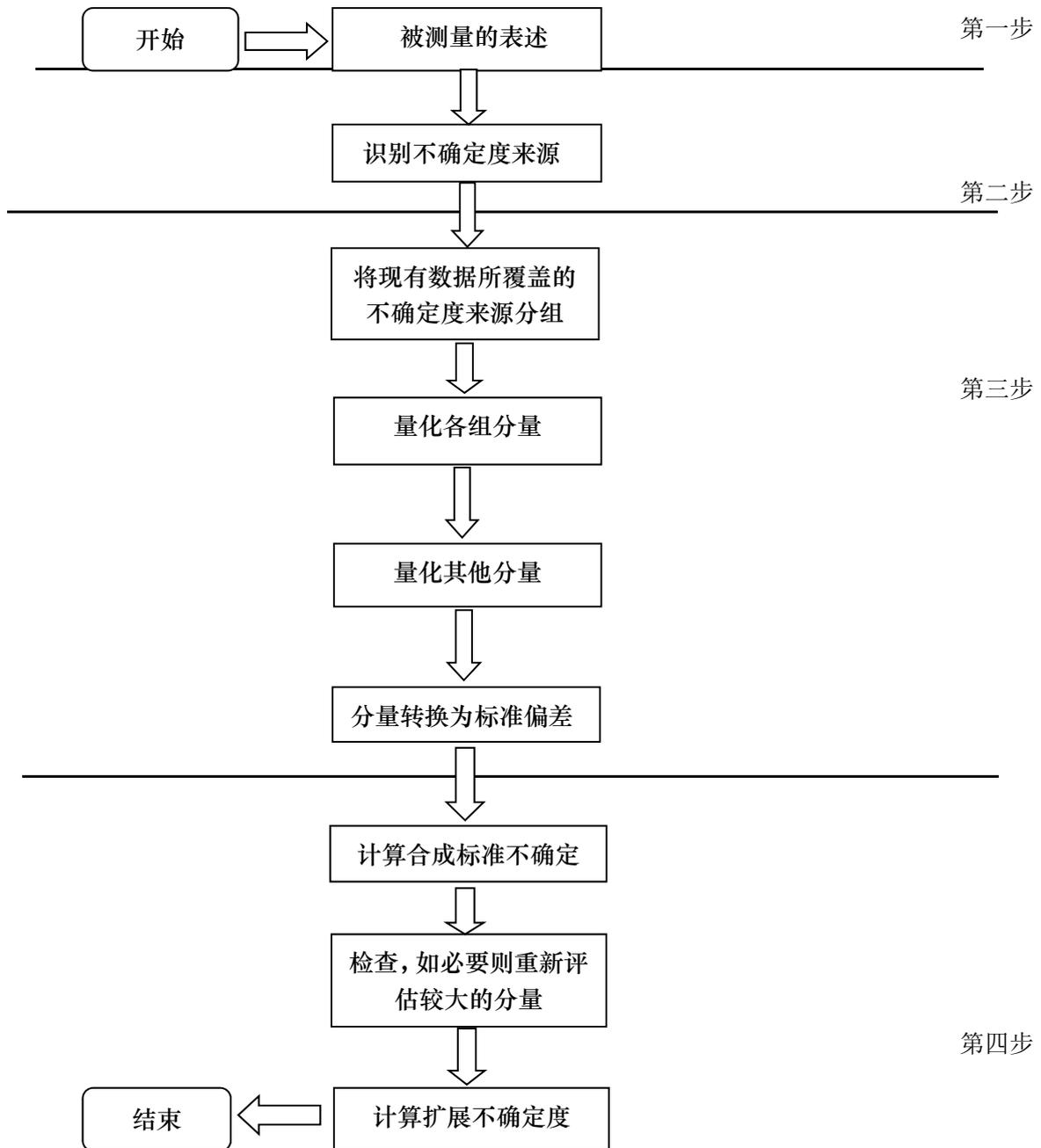


图1 不确定度评估流程

4.2 以下几个章节将对上述几个步骤进行详细描述，并讲解如何根据所获得的有关多个不确定度来源的合成效应信息来简化这些步骤。

5. 第一步 被测量的表述

5.1 在本不确定度评估指南中，“被测量的表述”要求清楚地说明正在测量什么，并定量表述被测量的值与其所依赖的参数之间的关系。这些参数可能是其他被测量、不能直接测量的量或者常数。所有这类信息应当在标准操作程序（SOP）中写明。

5.2 对绝大多数的分析测量而言，被测量的准确表述应当包括以下内容的描述：

1) 待测的特定量，通常是指被分析物的浓度或质量分数。

2) 待分析的项目或材料，以及必要时，在该检测对象中所在位置的附加信息。例如“患者血液中铅”是指检测对象（患者）体内的特定组织。

3) 必要时，报告结果量值的计算依据。例如：被测量可能是在某规定条件下萃取的量；或某个质量分数是以干重计或检测对象某些特定部分（如食物中不能食用的成分）被去除后得出的。

注1：“被分析物”一词是指待测的一种化学物质；被测量通常是指被分析物的浓度或质量分数。

注2：本文引用“被分析物水平”一词一般是指量值，例如被分析物的浓度、被分析物的质量分数等。用在“材料”、“干扰物”等上面时“水平”的意思也类似。

注3：“被测量”一词在参考文献 [H.5]. 中有详细讨论。

5.3 应当明确过程中是否包括抽样，例如：被测量是否只与被送到实验室的检测样品相关，或与抽取该样品的整批材料有关。很显然这两种情况下测量不确定度是有差别的。如果检测结论是对抽取该样品的整批材料做出的，则一级抽样的影响变得很重要，其相关不确定度经常远大于实验室样品检测的不确定度。如果抽样是获取测试结果的检测程序中的一部分，需要考虑与抽样过程相关的不确定度评估。参考文献 [H.6]中有相关内容的详细介绍。

5.4 在分析测量中，尤为重要是区分出两种类型的测量方法。一种是测量结果独立于所使用的方法，另一种是测量结果取决于所使用的方法。后者通常被称作经验方法（empirical method），或者操作程序定义的方法。详见示例。

例子：

1. 不同的测定合金中镍含量的方法通常会期望得到一致的检测结果，该结果以相同单位如质量分数或摩尔（量）分数表示。原则上，任何由方法偏倚或者基质效应带来的系统影响都应得到修正，虽然实际上只是将此类影响降到了很小。检测结果表述时无需引述所使用的特定方法（提供信息除外）。该方法不是经验方法（empirical method）。

2.“可萃取脂肪”的测定结果可能相差很大，因为它取决于所规定的萃取条件。由于“可萃取脂肪”完全取决于条件的选择，所以该方法就是经验方法（empirical method）。考虑对该方法的内在偏差进行修正是无意义的，因为被测量是由所使用的方法所确定的。报告结果通常要指明所使用的方法，并且不对该方法的固有偏倚进行修正。该方法被认为是经验方法（empirical method）。

3.当基质或基体的变化可能产生不可预测的影响时,通常需要开发一个程序,其唯一的目的是使实验室间对同一材料的测量具有可比性。然后该程序可采纳为地方、国家或国际标准方法,凭此做出贸易或其他决定,而非绝对测定被分析物的真实含量。按惯例可不对方法偏倚或基体影响进行修正(不管在方法开发过程中它们是否已被最小化)。通常报告的结果没有对基体或方法偏倚进行修正。该方法被认为是经验方法(empirical method)。

5.5 经验方法(empirical method)和非经验方法(有时称为理论方法(rational method))的区别很重要,因为它影响了不确定度的评估。在上述例子2和例子3中,因为采用了习惯做法,与一些较大的影响量相关联的不确定度在日常使用中并不相关。所以,应当适当考虑结果是独立于还是依赖于所使用的方法,并且只有那些与所报告的结果有关的影响量才应当包括在不确定度评估中。

6. 第二步 识别不确定度来源

6.1 应列出不确定度有关来源的完整清单。在本步骤,无需考虑单个分量的量化问题。本步骤的目的是完全明确应当考虑什么。在第三步中,将考虑处理每一个来源的最佳方式。

6.2 在列出不确定度来源的清单时,比较简便的办法是从那些根据中间数值计算被测量的基本表达式开始。这个表达式中的所有参数可能都有一个与其数值相关的不确定度,因此都是不确定度的潜在来源。此外,也可能有其他参数并没有明显地出现在用于计算被测量数值的表达式中,但却影响该测量结果,如萃取时间或温度。它们也是不确定度的潜在来源。所有这些不同的来源都应当考虑。详见附录C(分析过程的不确定度)。

6.3 列出不确定度来源的一种简便易行的方式是因果图法(见附录D)。通过因果图可展示各来源之间的相互关系,以及对结果的不确定度的影响,也有助于避免重复计算不确定度来源。虽然还有其他方式可以列出不确定度的来源,但本文后续章节和附录A的示例中均采用因果图法。详细信息参见附录D(分析不确定度来源)。

6.4 在列出不确定度的来源后,原则上可以用一个正式的测量模型来表述各个来源对测量结果的影响,其中每一个影响量都与公式中的一个参数或变量有关。然后,该公式将所有影响测量结果的独立因子组成一个完整的测量过程模型。该函数可能非常复杂,但只要可能就应该明确写出。因为表达式的方式通常决定了合成各个不确定度分量的方法。

6.5 另外还可将测量过程看成一系列互不关联的操作(有时称为单元操作),每一个操作可以单独评估以得到与之相关的不确定度估计值。此办法对于相似的测量过程共享相同的单元操作时尤为有效。最终每个操作各自的不确定度构成了总不确定度的分量。

6.6 实际上,在分析测量中更普遍的做法是考虑与整体方法性能要素有关的不确定度,例如可观察的精密度和用适当的标准物质(标准样品)/标准样品测得的偏倚。这些构成了不确定度的主要分量,最好在模型中表示为影响结果的独立因素。然后,对其他可能的分量进行评估时只需要检查它们是否显著,并只量化那些显著的分量。本方法尤其适用于利用方法确认数据进行的不确定度评估,详见第7.2.1节。

6.7 典型的不确定度来源包括:

- **抽样:** 当规定的检测程序中包括室内或现场抽样时, 不同样品间的随机变异以及抽样程序的潜在偏倚等将构成影响最终结果的不确定度分量。
- **存储条件:** 当测试样品在分析前要储存一段时间, 则存储条件可能影响结果。储存时间以及存储条件因此也应当被认为是不确定度来源。
- **仪器的影响:** 仪器影响可包括, 如分析天平校准的准确度水平; 保持平均温度的控温器偏离(在规范范围内)其设定的指示点, 受残留效应影响的自动分析仪。
- **试剂纯度:** 即便原料已化验过, 由于化验程序仍然存在着某些不确定度, 所配制的滴定溶液浓度也很难准确获得。例如许多有机染料, 不是100%的纯度, 可能含有异构体和无机盐。对于这类物质的纯度, 制造商通常只标明不低于规定值。关于纯度水平的假设将会引进一个不确定度分量。
- **假设的化学计量比:** 在假定分析过程按照特定的化学计量比进行的情况下, 可能有必要考虑偏离所预期的化学计量比、反应的不完全或副反应。
- **测量条件:** 例如, 容量玻璃仪器可能在与校准温度不同的环境温度下使用。总的温度影响应当加以修正, 但是液体和玻璃温度的不确定度应当加以考虑。同样, 当材料对湿度的可能变化敏感时, 考虑湿度也很重要。
- **样品的影响:** 基体成份可能会影响复杂基体中被分析物的回收率或仪器的响应, 被分析物的形态会使这一影响变得更复杂。由于热状况的变化或光分解影响, 样品/被分析物的稳定性在分析过程中可能会发生变化。当用“加标”评估回收率时, 样品中被分析物的实际回收率可能与加标样品的回收率不同, 此时引入的不确定度需要加以评估。
- **计算影响:** 选择校准模型, 例如对曲线的响应使用直线校准, 会导致较差的拟合, 因此引入较大的不确定度。

截断误差和修约误差能导致最终结果的不准确。由于这些很少能预知, 有必要考虑不确定度。

- **空白修正:** 空白修正的值和合理性都会有不确定度, 在痕量分析中尤为重要。
- **操作人员的影响:** 可能总是将仪表或刻度的读数读高或低。可能对方法作出不太一致的解释。
- **随机效应:** 在所有测量中都有随机影响产生的不确定度。该影响应当做为一个不确定度来源包含在列表中。

注: 这些来源不一定是独立的。

7. 第三步 量化不确定度

7.1 引言

7.1.1 已按第二步(第6章)识别不确定度来源后, 下一个步骤就是要量化这些来源所产生的不确定度。

可以使用以下方法:

a. 评估每个来源的不确定度, 然后将其按照第八章所述的方法合成。例子A1至A3说明了如何使用这种方法;

b. 使用方法性能数据, 直接确定部分或全部来源的对结果不确定度的联合贡献。示例A4至A6是使

用该程序的典型实例。实际上，通常上述方法的组合使用是非常必要而且也很方便的。

7.1.2 不管使用哪种方法，评估不确定度所需的大部分信息可从方法确认研究的结果、质量保证/质量控制（QA/QC）的数据和其他为核查方法性能进行的实验工作中得到。然而，不是所有来源的不确定度都有评估所需的数据，可能有必要进行7.11至7.15节所阐述的其他工作。

7.2 不确定度的评估程序

7.2.1 用来评估总不确定度的程序取决于可获得的方法性能数据，步骤包括：

· 协调现有数据与信息需求

首先，应检查不确定度来源的清单，并确定哪些不确定度可以利用现有数据计算，不论这些数据是特定贡献的直接研究数据，还是整个方法中潜在的（不确定度）变异数据。对照步骤二所列的表核查这些来源，并列出任余下的来源，并提供包括哪些不确定度分量的可供审核的记录。

· 策划获取所需的其它数据

对于现有数据未充分涵盖的不确定度来源，可以从文献或现有资料（证书、仪器规格等）中获取其它信息，或策划实验以获取所需的其它数据。附加的实验可具体研究单个不确定度分量，或采用方法性能研究来确认重要因素的代表性变异。

7.2.2 不是所有的分量都会对合成不确定度有显著贡献。实际上，只有少数分量才会有显著影响，小于最大分量三分之一的那些分量无需深入评估，除非这类分量很多。对于每一个分量或合成分量的贡献进行初步评估，去掉那些不重要的分量。

7.2.3 根据现有的数据和所需的其它信息，随后章节分别对如果进行评估进行了阐述。第7.3节给出了使用以前的实验研究数据（包括方法确认数据）的要求。第7.4节简述了单纯从单个不确定度来源评估不确定度的方法。依赖于可获得的数据，这可能对识别出的所有或者几个不确定度来源是必要的，稍后的章节中也会加以考虑。第7.5直至7.10节描述了在不同情况下评估不确定度的方法。7.5节适用于使用高度匹配的标准物质的情况。7.6节适用于使用协同研究数据，7.7节适用于使用实验室内部方法确认数据。7.9节描述了对经验方法（empirical method）的特殊处理。7.10节讨论了临时方法（ad-hoc methods）。量化单个不确定度分量的方法，包括实验研究、文献和其他数据、建立模型和专业判断，详见第7.11到7.15节。7.16节讨论了在不确定度评估中对于已知偏倚的处理。

7.3 以前研究的相关性

7.3.1 当不确定度评估至少部分是基于以前的方法性能研究时，有必要证明使用以前研究结果的有效性。通常包括：

- 证明可以达到的精密度与先前所获取的精密度相当；
- 证明以前所得到的偏倚数据的合理性，特别是通过用相关标准物质（标准样品）确定偏倚（实例见GB/T 15000.8-2003[H.12]）、通过适当的加标研究或通过有关能力验证计划或其他实验室间比对的满意表现来证明；
- 通过定期质量控制样品结果表明持续性能统计受控并实施有效的分析质量保证程序。

7.3.2 满足上述条件，并且方法在其适用范围和领域内应用时，通常可以使用以前的研究（包括方法确认研究）数据来直接评估该实验室的不确定度。

7.4 量化单个分量来评估不确定度

7.4.1 有些情况下，特别是没有或很少有方法性能数据时，最适合的程序可能是分别评估每个不确定度分量。

7.4.2 合成单个分量的一般程序是准备一个详细的试验过程的定量模型（参考第5节和第6节，尤其是第6.4节），评估与单个输入参数相关的标准不确定度，然后按第8节给出的方法进行合成。

7.4.3 通过试验方法和其他方法评估单个分量的指南将在第7.11到7.15节中详述。示例详见附录A中A1-A3，另可参见JJF 1059.1 [H2]。

7.5 高度匹配的有证标准物质（标准样品）/标准样品

7.5.1 通常，作为方法确认或再确认的组成部分，对有证标准物质（标准样品）/标准样品的测量有效地达到了检查整个测量程序的作用。此过程也提供了许多不确定度潜在的来源的综合影响的信息。详见7.7.4节。

注：对于使用标准物质（标准样品）检查方法性能方面可参考GB/T 15000.8 [H.12]。

7.6 使用以前的协同方法开发和确认研究数据来评估不确定度

7.6.1 例如根据诸如AOAC/IUPAC协议[H.13]或者GB/T 6379.1 [H.14]，为确认公开发表的方法所做的协同研究，为不确定度评估提供了有价值的信息。这些数据通常包括对于不同水平的响应时复现性标准偏差的估计值 S_R ， S_R 与响应水平相关性的线性估计值、还可能包括基于有证标准物质（标准样品）CRM研究的偏倚估计值。如何使用这些数据，取决于进行协同研究时所考虑的因素。在上述“权衡”阶段（7.2节），有必要识别协同研究数据没有涵盖的不确定度来源。需加以特别关注的来源包括：

- 抽样：协同研究很少涉及抽样步骤。如果实验室内所使用的方法涉及到了二级抽样，或被测量（见定义）是从一个小样品来估计整批产品的特性，应当研究抽样的影响，并在测量不确定度评估中考虑这些因素。

- 预处理：很多研究中，样品是均匀化的，分发前还可能进一步稳定。可能有必要调查并考虑实验室内使用该特定的预处理程序的影响。

- 方法偏倚：方法偏倚的检查通常在实验室间研究之前或之中进行，只要可能就通过与参考方法或标准物质（标准样品）比较进行。当偏倚自身、所用标准值的不确定度以及与偏倚检查有关的精密度，与 s_R 相比均较小时，不必额外考虑偏倚不确定度的影响。否则，就必须考虑。

- 条件的变化：参加协同研究的实验室可能倾向于采取所允许的试验条件范围的中间值，这导致低估了方法定义中可能的结果范围。如这些影响经研究表明在其全部允许的范围内不显著，可以不考虑。

- 样品基体的变化：基体成份或干扰物水平超出了研究覆盖的范围时，由此引入的不确定度需要加以考虑。

7.6.2 基于满足GB/T 6379.1要求的协同研究数据评估不确定度，在ISO21748 “在测量不确定度评估中

使用重复性、复现性和准确度估计值指南” [H.15]中有详细的描述。利用协同研究数据进行测量不确定度评估，推荐使用以下一般步骤：

- a) 从关于该方法的公开信息中获取重复性、复现性和正确度的估计值；
- b) 基于a) 所获取的数据，确定该测量的实验室偏倚是否落在该期望的范围内；
- c) 基于a) 所获取的重复性和复现性估计值数据，确定目前测量的精密度是否落在期望的范围内；
- d) 识别任何在a) 所述研究中没有被涵盖的影响测量的因素，并量化这些因素可产生的方差，同时考虑到每一个影响因素的灵敏系数和不确定度；
- e) 当偏倚和精密度正如步骤b) 和c) 所显示的受控时，将a) 的复现性标准偏差估计值与正确度（步骤a) 和b)）和额外影响（步骤d)）因素相关的不确定度合成，生成合成不确定度估计值。

该步骤基本上等同于7.2节给出的一般步骤。一定要注意实验室的检测能力应与方法期望的检测能力一致。

如何使用协同研究数据详见示例A6。

7.6.3 对于在定义范围内操作的方法，当“权衡”阶段表明所有已识别的不确定度来源已包括在方法确认研究中，或来自诸如7.6.1节讨论的任何残余来源的不确定度贡献经证明可以忽略不计时，则可将复现性标准偏差 S_R 作为合成标准不确定度使用，必要时可根据浓度进行调整。

7.6.4 通常重复性标准偏差 S_r 不是一种恰当的不确定度评估，因为它未涵盖主要的不确定度贡献。

7.7 使用实验室内开发和确认研究进行不确定度评估

7.7.1 实验室内开发和确认研究主要包括3.1.3节所指的方法性能参数的确定。从这些参数进行不确定度评估使用下面数据：

- 现有的最佳总精密度估计值；
- 现有的最佳总体偏倚及其不确定度估计值；
- 对上述整体性能研究中未能充分得到考虑的影响量，量化其有关的不确定度。

精密度研究

7.7.2 精密度的评估应当尽可能在一段较长的时间内，并使影响结果的所有因素自然变化。可以通过下述得到：

• 一段时间内对典型样品的几次分析的结果的标准偏差，尽可能由不同的分析人员操作和使用不同的设备（对QC样品的测量结果能提供这方面的信息）。

- 对于多个样品中的每一个样品进行重复分析所得的标准偏差。

注：在不同的时间内进行的重复分析才能获得中间精密度估计值。同一批内进行的重复分析只能提供重复性的估计值。

- 通过多因素实验设计，用ANOVA加以分析，获得每一个因素单独的方差估计值。

7.7.3 精密度会随响应水平的变化而产生显著变化。例如，被分析物浓度不同，观测得到的标准偏差会显著地和系统性地增加。在这些情况下，应当调整不确定度评估值，使其适用于特定结果的精密度。

附录E5给出了与响应水平有关的不确定度分量的评估指南。

偏倚研究

7.7.4 总体偏倚最好使用完整的测量程序对相关有证标准物质（标准样品）CRM进行重复分析来估计。按此进行时，所得到的偏倚如果不显著，与此偏倚相关的不确定度就是有证标准物质（标准样品）数值的标准不确定度和与测量偏倚有关的标准偏差的简单合成。

注：用这种方式估计的偏倚就是实验室操作偏倚与所用方法自身偏倚的合成。当所使用的方法是经验方法（empirical method）时，需要特别考虑，见7.9.1节。

- 当标准样品和待测样品不是高度匹配时，应当考虑其他因素，包括（适用时）：成份和均匀性的差别，通常标准样品比待测样品更均匀。必要时，应使用专业判断得出的估计值为这些不确定度赋值（见7.15节）。

- 被分析物浓度的影响，例如，萃取时被分析物的损失率在高浓度和低浓度时是不同的。

7.7.5 方法的偏倚也可以通过将其结果与参考方法的结果进行比较而得到。如偏倚在统计学上是不显著的，标准不确定度就是参考方法的不确定度（如适用，见7.9.1节）与两个方法差值的标准不确定度的合成。后者的不确定度分量由显著性检验中使用的标准偏差表示，详见示例。

例：测定硒浓度的某个方法（方法1）与参考方法（方法2）比较。每一个方法的结果（用mg/kg表示）如下：

| | \bar{x} | s | n |
|-----|-----------|------|-----|
| 方法1 | 5.40 | 1.47 | 5 |
| 方法2 | 4.76 | 2.75 | 5 |

标准偏差合并后得合并标准偏差 S_c

$$S_c = \sqrt{\frac{1.47^2 \times (5-1) + 2.75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2.205$$

以及相应的 t 值：

$$t = \frac{(5.40 - 4.76)}{2.205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0.64}{1.4} = 0.46$$

对于自由度为8， t_{crit} 是2.3，因此两个方法所给的结果的平均值无显著差别。然而，差值（0.64）是与1.4的标准偏差相比较的。数值1.4是与结果之差相关的标准偏差，因此代表了与所测得的偏倚相关的不确定度分量。

7.7.6 总体偏倚也可以在一种以前已研究过的材料中加入被分析物的方法来进行评估。上述考虑也同样适用于标准物质（标准样品）研究（见上面）。应考虑添加的被分析物与来自样品本身的被分析物的不同行为，因此，要给出相应的修正。此类修正可基于下述给出：

- 对一系列基体及添加被分析物的不同水平所得偏倚的分布；
- 将对标准样品的检测结果与在同一标准样品中所加被分析物的回收率比较；
- 基于具有已知极端表现的具体材料所做的判断。例如，在牡蛎组织，一个普通的海洋生物参

考物，众所周知在消化时易与钙盐一起共同沉淀某些元素，可提供“最差情况”回收率的估计值，而该估计值又作为不确定度评估的基础（例如，将最差情况作为矩形或三角形分布的极端值）；

- 基于以前经验所做的判断。

7.7.7 另外也可以通过比较特定方法和用标准加入法测定的数值来评估偏倚。在标准加入法中，将已知量的被分析物加到测试样中，通过外推法得到正确的被分析物浓度。与偏倚有关的不确定度通常主要是外推法的不确定度与（适用时）来自制备和添加储备溶液的显著的不确定度分量一起合成。

注：为了更具有相关性，被添加物应当直接加入到原始样品中，而不是已制备的提取物中。

7.7.8 GUM通常要求修正所有已知的显著的系统影响。当对一个显著的总体偏倚进行修正时，应当按照偏倚不显著时（7.7.5）节所描述的方式进行评估与偏倚有关的不确定度。

7.7.9 偏倚显著时，但是又因为某个实际的原因忽略不计了，此时有必要采取其它的措施（见7.16节）。

其他因素

7.7.10 除上述因素外，其他因素的影响应当分别评估。可以通过实验变化的方法，也可根据已建立的理论进行预测。与这些因素相关的不确定度应当加以评估、记录、并和其他分量按照常规方法合成。

7.7.11 如果与精密度相比，其他因素的影响被证明可以忽略不计（即统计上非显著时），其不确定度分量可使用该因素进行显著性检验的标准偏差。

例：对所允许的一个小时萃取时间变化的影响通过t-检验进行了研究，分别采用正常萃取时间和减少一个小时的萃取时间对同一样品测试了五次。平均值和标准偏差（用mg/L表示）是：标准时间：平均值为1.8，标准偏差为0.21；而缩短萃取时间：平均值为1.7，标准偏差为0.17。t-检验使用合并方差以获得t值，其中合并方差等于

$$\frac{(5-1) \times 0.21^2 + (5-1) \times 0.17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0.037$$

$$t = \frac{(1.8 - 1.7)}{\sqrt{0.037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0.82$$

与 $t_{crit} = 2.3$ 相比，这是不显著的。但注意该差值（0.1）是与所计算得出的标准偏差相比较，其值为 $\sqrt{0.037 \times (1/5 + 1/5)} = 0.12$ 。该值就是与萃取时间允许变化的影响有关的不确定度分量。

7.7.12 当检测到某一个影响在统计学上是显著时，但是在实践中又足够小可以忽略不计，使用7.16节的方法处理。

7.8 能力验证数据的利用

7.8.1 PT数据在不确定度评估中的使用

能力验证（PT）的数据同样可以为不确定度评估提供有用的信息，对于实验室已经长期使用的试验方法，PT（也被称作外部质量保证，EQA）数据可用于：

- ① 对某个实验室利用能力验证的结果检查所评估的不确定度；
- ② 评估实验室的测量不确定度。

7.8.2 在不确定度评估中PT数据的有效性

使用PT数据的优势在于，当PT主要是为了验证实验室的能力时，久而久之，实验室会选择与自身特定检测领域相关的，并在一定范围内其特性已尽知的材料进行检测。此外，由于PT样品的稳定性和均匀性要求不是太严格，因此PT样品可能比有证标准物质（标准样品）更接近于实验室的常规样品。

相对而言，PT样品的劣势在于缺少类似于有证标准物质（标准样品）的可溯源的参考值。特别是公议值容易出现偶然误差，因此在不确定评估过程中使用PT数据时要特别关注，正如IUPAC在对PT结果的通用解释中所给的建议一样[H.16]。但是对于分发的材料来说公议值出现明显的偏倚的机会并不大，并且在PT测试中还有延长时间的保护，因此从实用角度来讲，能力验证的指定值，包括将参与者结果的公议值作为指定值还是足够可靠的。

满足以下条件时，实验室参加能力验证获得的数据可以作为不确定评估中的良好依据：

-PT样品应当能够合理代表实验室的常规检测样品，例如材料的种类和被测量的量值范围应适当。

-指定值有适当的不确定度。

-能力验证的频次是适当的。为了得到可靠的评估结果，建议在适当的时间段内至少进行6次不同的试验。

当使用公议值时，参与能力验证的实验室数量应该充足，以便保证所确定的样品特性可靠。

7.8.3 用来检查不确定度估计值

能力验证活动（EQA）的目的是为了定期验证实验室的总体表现。实验室参与能力验证的结果可以被用来检查实验室评估的不确定度，因为该实验室在参加了一定次数的能力验证之后，不确定度与PT结果分散性应该是一致的。

7.8.4 用来评估不确定度

经过几轮能力验证之后，实验室结果对指定值的偏离可以用来初步评估实验室的测量不确定度。

如果选择在PT计划中所有使用同一检测方法的参与者的结果，所得结果的标准偏差等同于实验室间复现性估计值，原则上可以像协同研究所获得的复现性标准偏差一样使用（章节7.6）。

Eurolab技术报告(1/2002“检测中的“测量不确定度”[H.17]、1/2006“定量分析结果测量不确定度评估指南”[H.18])以及“测量不确定度回顾：不确定度评估的其他方法”[H.19]对PT数据使用的介绍更为详细，并且提供了示例。Nordtest guide [H.20]介绍了环境实验室的一般做法。

7.9 经验方法（empirical method）的不确定度评估

7.9.1 “经验方法（empirical method）”是指在特定应用领域内，为比较性测量目的而一致同意使用的方法，其特征是被测量依赖于所使用的方法。相应地，方法定义了被测量。例子包括陶瓷中可溶出金属的测定方法和食物中的膳食纤维的测定方法（也见5.4节和示例A5）。

7.9.2 当在规定的适用范围内使用此类方法时，其方法偏倚规定为零。在这种情况下，偏倚估计只和实验室的操作相关，不需额外考虑方法内在的偏倚。含义如下所述。

7.9.3 利用标准物质（标准样品）可以测量偏倚或者证明偏倚是否可忽略，但需注意应使用有证标准物质（标准样品）或者间接赋值的标准物质（标准样品）。

7.9.4 当无法获得以此方式赋予特性的标准物质（标准样品）时，对偏倚的整体控制就与对影响结果的方法参数控制相关，特别是时间、温度、质量、体积等因素。因此与这些输入量有关的不确定度必须进行评估，证明其可以忽略不计，或对其定量化（见示例A6）。

7.9.5 经验方法(empirical method)通常需要进行协同研究，所以应当按照7.6节中方法评估其不确定度。

7.10 临时方法的不确定度评估

7.10.1 临时方法是在短期内或为一小批试样进行探索性研究所建立的方法。这种方法通常基于标准方法或实验室内的成熟方法，但做了较大的修改（例如研究不同的被分析物），并且通常没有对该试样做正式的方法确认研究。

7.10.2 由于确定有关不确定度分量的精力有限，在很大程度上需要利用相关系统的已知性能或这些系统内相关步骤的已知性能。不确定度评估因此就应该基于一个相关系统或多个系统的已知性能。该性能信息必须被必要的研究所支持，以确认信息的相关性。下面建议假定存在这样一个相关的系统，并且为获得可信的不确定度估计值已进行了充分的研究，或该方法包括了其他方法的步骤，并且这些步骤的不确定度之前已经确定。

7.10.3 至少要得到所讨论方法的总体偏倚的估计值和精密度的表示值。测量偏倚理想的做法是用标准物质（标准样品），但实际上更常用的做法是通过加标回收率加以评估。除了加标回收率要与相关系统内所观察的值相比较，以建立以前研究与所讨论的临时方法之间相关性外，7.7.4节的讨论适用。对所测试材料，临时方法所观察的总体偏倚，应与有关系统的观察值相当，符合先前方法确认研究中的要求。

7.10.4 精密度试验最少为双平行试验，推荐在实际操作时尽可能多的重复分析。该精密度应与相关系统的精密度比较，并且临时方法的标准偏差应相当。

注：建议这种比较应经过检查。由于统计学上检验方法的局限性，显著性检验（如F-检验）对于小样本量的重复分析通常不可靠，很容易得出‘不存在显著差异’的结论。

7.10.5 当上述条件明确得到满足时，相关系统的不确定度评估值可以直接应用到临时方法所得的结果中，并根据与浓度的依赖程度和其他已知因素进行适当调整。

7.11 单个分量的量化

7.11.1 有些情况下，需要单独考虑一些不确定度的来源时，或者方法性能数据很少或没有时，应分别评估每个来源（见附录A的例1、2和3的说明）。通常用以下方法来评估单个的不确定度分量：

- 输入变量的试验变化；
- 根据现有数据，例如测量和校准证书；
- 通过理论原则建立的模型；
- 根据经验和假设模型的信息作出的判断。

上述方法分别简述如下。

7.12 单个不确定度分量的试验估计

7.12.1 可针对特定参数的试验研究来进行不确定度分量的估计。

7.12.2 随机效应：可通过重复性试验测量，标准不确定度以被测量值的标准偏差来表示。通常重复试验不超过15次，如需要更高的精密度可增加试验次数。

7.12.3 其他典型的试验包括：

- 单个参数变化对结果的影响：尤其适合于独立于其他影响的连续、可控的参数，如时间或温度。试验结果随参数变化的变化率可通过实验数据获得。然后将其直接与该参数的不确定度合成就可得到相关的不确定度分量。

注：与该研究现有精密度相比，参数的变化应该足够使结果产生大的变化。（例如是重复测量的标准偏差的五倍）。

- 稳健性研究，系统地研究参数适度变化的显著性。尤其适合于快速识别显著影响，并且通常用于方法优化。该方法也可用于评估离散效应，如基体的变化，或小型仪器配置的变化，它们可能对结果产生不可预测的影响。当发现某个因素是显著的，通常要做进一步研究。当不显著时，与之有关的不确定度是稳健性研究所得不确定度（至少对初步评估是这样）。

- 多因素试验：系统性的多因素实验设计，目的在于估计因素的影响以及因素相互之间的作用。这类研究在分类变量存在的情况下尤其适用。分类变量是一种其数值与该因素大小无直接关联的变量。例如某个研究中的实验室编号、分析人员名字或样品类型等。基体类型变化（在方法规定范围内）的影响可从重复的多基体研究中的回收率分析中估计。根据方差分析即可得到回收率的基体内和基体间方差分量。基体间方差分量即为与基体变化有关的标准不确定度。

7.13 基于其他结果或数据的估计

7.13.1 使用现有的关于所考虑量的不确定度的相关信息来评估某些标准不确定度。下文推荐了一些信息来源。

7.13.2 质量控制（QC）的数据。正如前面所指出的，必须保证达到标准操作程序（SOP）中设定的质量标准，且QC样品的测量结果应证明能持续满足该标准。如果QC检查用到了标准物质（标准样品），章节7.5阐述了如何在不确定度评估中使用该数据。如果用到其他的稳定物质，QC数据可以用于中间精密度的评估（章节7.7.2）。如果没有稳定的QC样品，质量控制可以用双平行测试或者类似方法来监测可重复性，通过长期积累，合并重复性数据可用来评估重复性标准偏差，该标准偏差构成合成不确定度的一部分。

7.13.3 QC数据还可以持续检查不确定度的引用值。很显然，随机影响产生的合成不确定度不会小于QC测量结果的标准偏差。

7.13.4 更多使用QC数据进行不确定评估的细节见最新的NORDTEST and EUROLAB 指南[H.19,H.20]。

7.13.5 供应商的信息：对于许多不确定度来源，校准证书或供应商的目录可以提供信息。例如：容量玻璃器皿在使用前，其允差可由生产厂商的产品目录上取得，或从针对特定项目的校准证书上获得。

7.14 根据理论原理建立模型

7.14.1 很多情况下，公认的物理理论提供了结果影响量的良好模型。例如：温度对体积和密度的影响。在这种情况下，可以使用第8节的不确定度传播方法从关系式评估或计算不确定度。

7.14.2 在其他情况下，可能需要将近似的理论模型与实验数据一起使用。例如，当分析测量取决于限时的衍生反应时，可能需要评估与计时有关的不确定度。可简单地通过变化所用的时间来达到。然而，可通过对测量浓度附近的衍生动力学的简要实验研究来建立近似的速率模型，并且在给定的时间从所预测的变化速率来评估不确定度，这样做可能更好。

7.15 基于判断的估计

7.15.1 不确定度的评估既不是日常工作，也不是纯数学推导，它依赖于对被测量的性质、测量方法和程序的了解程度。作为测量结果所引用的不确定度，其可靠性和可用性最终依赖于对其数值赋值有贡献的那些因素的理解、严格分析和完整性。

7.15.2 很多数据的分布可以理解为边界分布较少，中间部位分布较多。对于这些分布及其相关标准偏差的量化可通过重复测量得到。

7.15.3 当不能进行重复测量或不能提供特定不确定度分量的有意义的测量时，可能需要对置信区间进行其他评估。

7.15.4 在分析化学中，有很多例子，后者占主要的情况，因此需要用判断来评估。例如：

- 当回收率及相关的评估数据不能针对每一个样品获得时，整类样品的相关数据可以应用到相似类型的样品中。但是由于相似程度本身是未知的，因此该做法（从某一类型的基体到某一特定样品）可能会引入不确定度的另一个分量（此分量尚无频率论的解释）。

- 分析程序中规定的测量模型是用来将测量值转换为被测量的值（分析结果）的。正如科学领域的所有模型一样，该模型本身也有不确定度，只是假设其按特定模型运作，但永远不能100%确定。

- 推荐使用标准物质（标准样品），但仍有不确定度，不仅其真值有不确定度，分析具体样品时与特定标准物质（标准样品）的相关性也有不确定度。因此，在特定情况下需要判断所声明使用的标准物质（标准样品）与样品性质合理接近的程度。

- 当程序对被测量定义不充分时会产生另一种不确定度来源。比如测定“可氧化的高锰酸盐物质”的情况，无论是分析地上的水或是城市废水，毫无疑问都是不同的。不仅有氧化温度等因素，基体组成或干扰等化学影响均可能对该定义有影响。

- 在分析化学中通常的做法是加入单一物质如结构接近的类似物或同位素异构体、相关的内在物质等，据此判断回收率甚至整类化合物的回收率。很明显，假如分析人员准备研究所有浓度水平，以及任何比例的被测量对加标物和所有“相关”基体的回收率，则其不确定度可通过实验评估。但关于下列问题通常采用判断来代替实验：

- * 浓度与被测量回收率的相关性
- * 浓度与加标物回收率的相关性
- * 回收率与基体（分）类型的相关性
- * 内源性物质和加标物质结合模式的识别

7.15.5 此类判断不是基于直接的试验结果，而是基于主观（人为）的概率，这是一个与“可信程度”、“直觉概率”和“可信性”[H.21]同义的术语。同时假定可信程度不是基于仓促的判定，而是基于深思

熟虑的概率判定。

7.15.6 做出主观判断的人员应具备常识、一定的专业知识和丰富的经验，主观概率可能会因人而异或则因时而异，但是结论也相对客观。

7.15.7 当实验条件的真实、实际的变化性不可模拟、由此导致结果数据的变化不能反映实际情况时本方式特别适用，其可靠性可能会优于重复测量的方式。

7.15.8 当需要对长期的变化性进行评估，而又没有协同研究数据时，就会产生这种性质的典型问题。研究人员没有选择用主观概率代替实际观测的概率（当后者不可获得时），就可能忽略了合成不确定度的重要分量，也就最终不如那些利用主观概率的人客观了。

7.15.9 评估合成不确定度时，可信程度估计值的两个特征是最基本的：

- 可信程度应被视为区间值，即提供了类似于经典概率分布的上下边界；
- 将不确定度的‘可信程度’分量合成为合成不确定度，同其它方法得到的标准偏差一样，用同样的计算规则。

7.16 偏倚的显著性

7.16.1 对所有的已知并显著的系统效应进行修正，这是GUM的总要求；

7.16.2 在判定一个已知的偏倚是否可合理被忽略不计时，建议使用下列方法：

- i) 在不考虑相关偏倚的情况下评估合成不确定度；
- ii) 将偏倚与合成不确定度比较；
- iii) 当偏倚与合成不确定度比较不显著时，该偏倚可以忽略不计；
- iv) 当偏倚与合成不确定度比较显著时，需要采取额外的措施。适当的措施可能包括：
 - 消除或修正偏倚，并适当考虑该修正的不确定度；
 - 除结果外，还要报告所观察到的偏倚及其不确定度。

注：当已知偏倚未能按惯例修正时，该方法应视为经验方法（empirical method）（见 7.8 节）。

8. 第四步 计算合成不确定度

8.1 标准不确定度

8.1.1 所有不确定度分量必须在合成前应以标准不确定度即标准偏差表示。

8.1.2 当不确定度分量是通过重复测量的分散性来评估时，不确定度分量可直接用标准偏差表示。对于单次测量的不确定度分量，其标准不确定度就是所得到的标准偏差；取平均值的结果则为**平均值的标准偏差[B.21]**。

8.1.3 当不确定度评估是通过已有的结果和数据进行时，其分量可用标准变差表示。如有置信区间（用 $\pm\alpha$ 表示，并指明 $p\%$ ）并给定了置信水平 $p\%$ ，则将 α 值除以与所给出的置信水平相应的正态分布百分点的值就得到标准偏差。

例子：

规范中规定天平的分度值为 $\pm 0.2\text{mg}$ ，置信水平为95%。从正态分布的百分点标准表上，95%的置

信区间是用1.96这个值计算的。使用这个数值得出标准不确定度约为 $(0.2/1.96)\approx 0.1$ 。

8.1.4 当 $\pm a$ 的限值没有给定置信水平,且认为极端值可能时,通常假定其为矩形分布,标准偏差为 $a/\sqrt{3}$ (见附录E)。

例子:

证书给出10mL A级容量瓶为 $\pm 0.2\text{mL}$, 则该标准不确定度为 $0.2/\sqrt{3}\approx 0.12\text{mL}$ 。

8.1.5 当 $\pm a$ 的限值没有给定置信水平,且认为极端值不可能时,可假定为三角形分布,标准偏差为 $a/\sqrt{6}$ (见附录E)。

例子:

证书给出10mL A级容量瓶为 $\pm 0.2\text{mL}$, 但日常内部检查表明极端值的可能性极少。则标准不确定度为 $0.2/\sqrt{6}\approx 0.08\text{mL}$ 。

8.1.6 当基于判断方式评估不确定度时,如可能,可用标准偏差表示不确定度分量。如果不可能,则应以实际中可能合理存在的最大偏差(剔除简单错误)进行评估。当认为较小值可能性更高时,此估计按三角形分布处理。如果不认为小误差比大误差更加可能时,应按矩形分布处理。

8.1.7 最常用的分布函数的转换因子见附录E.1。

8.2 合成标准不确定度

8.2.1 在评估了单个的或分组的不确定度分量并将其表示为标准不确定度后,下一步就是要使用下列程序之一计算合成标准不确定度。

8.2.2 数值 y 的合成标准不确定度 $u_c(y)$ 和其所依赖的独立参数 x_1, x_2, \dots, x_n 的不确定度之间的总关系式如下:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} *$$

其中 $y(x_1, x_2, \dots)$ 为几个参数 x_1, x_2, \dots 的函数, c_i 为灵敏系数,记做 $c_i = \partial y / \partial x_i$, y 对 x_i 的偏导。

$u(y, x_i)$ 为由 x_i 不确定度引起的 y 的不确定度, GUM中用 $u_i(y)$ 代替。每个变量的贡献 $u^2(y, x_i)$ 正好是其表达不确定度的标准偏差的平方乘以相关灵敏系数的平方。这些灵敏系数反应了 y 值如何随着参数 x_1, x_2 等的变化而变化。

注:当无法找到可靠的数学表达式时,灵敏系数也可以直接根据实验得出。

8.2.3 变量相关时,关系式更复杂了:

$$u(y(x_{i,j}, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k u(x_i, x_k)}$$

其中 $u(x_i, x_k)$ 是 x_i 和 x_k 之间的协方差, c_i 和 c_k 是8.2.2节所描述和评估的灵敏系数。协方差与关系数 r_{ik} 有关

$$u(x_i, x_k) = u(x_i)u(x_k)r_{ik}, \text{ 其中 } -1 \leq r_{ik} \leq 1$$

8.2.4 无论不确定度是与单个参数有关，还是与组参数有关，或者是与整个方法有关，上述通用程序都适用。然而，如果不确定度分量与整个程序有关时，通常表示为对最终结果的影响。在这种情况下，或当某个参数的不确定度直接表示为其对 y 的影响时，灵敏系数等于1.0。

例子：

结果为22mg/L，其所观察的标准偏差为4.1mg/L。在这些条件下，与精密度有关的标准不确定度 $u(y)$ 为4.1mg/L。为清晰起见忽略其他因素，则该测量所蕴含的模型为

$$y=(\text{计算的结果})+\varepsilon$$

其中 ε 代表了测量条件下的随机变异影响。因此 $\partial y/\partial \varepsilon$ 等于1.0

8.2.5 除了上述情形，当灵敏系数等于1外，以及除了下列规则1和规则2中所给的特殊例子外，应使用需要进行偏导的通用程序或其它可选择的数值计算方法。附录E中给出了由Kragten提出的数值计算方法的详细情况[H.22]，该方法有效利用了电子表格软件，根据已知测量模型，从输入标准不确定度得出合成标准不确定度。附录E也描述了一个可选择的数值计算方法——Monte Carlo模拟的使用。除最简单的情况外，建议使用这些方法或其他一些适合的计算机方法。

8.2.6 有时合成不确定度的表达可以采用更为简单的形式。合成标准不确定度的两个简单规则如下：

规则1：

对于只涉及量的和或差的模型，例如： $y=(p+q+r+\dots)$ ，合成标准不确定度 $u_c(y)$ 如下：

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

规则2：

对于只涉及积或商的模型，例如 $y=(p \times q \times r \times \dots)$ 或 $y=p/(q \times r \times \dots)$ ，合成标准不确定度 $u_c(y)$ 如下：

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

其中， $u(p)/p$ 等是参数表示为相对标准偏差的不确定度。

注：减法的处理原则与加法相同，除法与乘法相同。

8.2.7 合成不确定度分量时，为方便起见，应将原始的数学模型分解，将其变为只包括上述原则之一所覆盖的形式。例如：表达式 $(o+p)/(q+r)$ 应分解成两个部分： $(o+p)$ 和 $(q+r)$ 。每个部分的临时不确定度用规则1计算，然后将这些临时不确定度用规则2合成为合成标准不确定度。

8.2.8 下述例子说明了上述规则的使用。

例1：

$$y=(p-q+r), \text{ 其中 } p=5.02, q=6.45, r=9.04,$$

$$\text{标准不确定度 } u(p)=0.13, u(q)=0.05, u(r)=0.22.$$

$$\text{则, } y=5.02-6.45+9.04=7.61$$

$$u(y) = \sqrt{0.13^2 + 0.05^2 + 0.22^2} = 0.26$$

例2:

$y=(op/qr)$, 其中 $o=2.46$, $p=4.32$, $q=6.38$, $r=2.99$,

标准不确定度 $u(o)=0.02$, $u(p)=0.13$, $u(q)=0.11$, $u(r)=0.07$.

则 $y=(2.46 \times 4.32)/(6.38 \times 2.99)=0.56$

$$u(y) = 0.56 \times \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.46}\right)^2 + \left(\frac{0.13}{4.32}\right)^2 + \left(\frac{0.11}{6.38}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{2.99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0.56 \times 0.043 = 0.024$$

8.2.9 很多情况下, 不确定度分量的大小随着分析物浓度水平的不同而变化。例如, 回收率的不确定度对于高浓度的物质可能要小些, 光谱信号可能会近似按与强度成比例的方式随机地变化(恒定变化系数)。在这种情况下, 必须考虑合成不确定度随被分析物的浓度变化情况。方法包括:

- 将规定的程序或不确定度评估限制到被分析物浓度的小范围内;
- 将不确定度估计值以相对标准偏差的形式给出;
- 明确计算相关性并对给定的结果重新计算不确定度。

附录E5中给出了这些方法的其他信息。

8.3 扩展不确定度

8.3.1 最后一步是将合成标准不确定度和所选的包含因子相乘得到扩展不确定度。扩展不确定度需要给出一个期望区间, 合理地赋予被测量的数值分布的大部分会落在此区间内。

8.3.2 在选择包含因子 k 的数值时, 需要考虑很多问题, 包括:

- 所需的置信水平;
- 对所基于的分布的了解;
- 对于评估随机影响所用的数值的个数的了解(见下面的8.3.3节)。

8.3.3 大多数情况下, 推荐 k 为2。然而, 如果合成不确定度是基于较小自由度(大约小于6)的统计观察的话, 选择这个 k 值可能不充分。此时 k 的选择取决于有效自由度。

8.3.4 当合成标准不确定度由某个自由度小于6的分量占决定作用时, 推荐将 k 设成与该分量自由度数值以及所需置信水平(通常95%)相当的学生 t 分布的双侧检验数值。表1中给出了经常使用的 t 的主要数值, 包括自由度大于6的。

例子:

称量操作的合成标准不确定度, 由标准不确定度分量 $u_{cal}=0.01$ mg和5次重复实验的标准偏差 $s_{obs}=0.08$ mg合成。合成标准不确定度 $u_c = \sqrt{0.01^2 + 0.08^2} = 0.081$ mg。很明显基于5次重复性实验并具有 $5-1=4$ 自由度的重复性分量 s_{obs} 占主要。因此 k 要基于学生 t 分布。对于自由度为4, 置信水平为95%, 查表双边数值 t 为2.8; 因此 k 值设为2.8, 扩展不确定度 $U=2.8 \times 0.081=0.23$ mg。

8.3.5 对于使用少数几次的测量来评估大的随机影响, JJF 1059.1[H.2]对 k 值的选择方法给出了额外的指南, 当评估有几个显著分量的自由度时应参照此指南。

8.3.6 当所涉及的分布是正态分布时, 包含因子2(或根据第8.3.3-8.3.5节选择的包含因子, 置信水平设

为95%)给出了大约包含95%分布数值的区间。在没有有关分布的信息时,该区间并不意味着是在95%的置信水平下的区间。

表1: 95%置信(双边)的学生 t 分布

| 自由度 ν | t |
|-----------|------|
| 1 | 12.7 |
| 2 | 4.3 |
| 3 | 3.2 |
| 4 | 2.8 |
| 5 | 2.6 |
| 6 | 2.4 |
| 8 | 2.3 |
| 10 | 2.2 |
| 14 | 2.1 |
| 28 | 2.0 |

t 值修约到一位小数。对于位于中间部位的自由度 ν , 要么使用下一个较低的 ν 值, 要么引用表中的 ν 值, 要么使用软件。

9. 不确定度的报告

9.1 总则

9.1.1 报告测量结果所需要的信息取决于其预期的用途。本指南的原则如下:

- 提供足够的信息, 以便出现新的信息或数据时可重新进行评估;
- 提供的信息越充分越好。

9.1.2 当相关信息描述中不确定度评估引用了已发布的文件时, 应保证所获得的文件最新有效且与所使用的方法一致。

9.2 内容要求

9.2.1 测量结果的完整报告应包括, 或者引用包括下列信息的文件:

- 根据实验观察值及输入数据进行测量结果及其不确定度计算的方法描述;
- 在计算和分析不确定度中使用的所有修正值和常数的数值和来源;
- 所有不确定度分量的清单, 包括每一个分量是如何评的完整文件。

9.2.2 数据和分析的表达方式应能在必要时容易地重复所有重要步骤并重复计算结果:

9.2.3 如需报告更全面的内容, 包括中间输入数值时, 报告应:

- 给出每一个输入值的数值及其标准不确定度和获取方法的描述;
- 给出结果和输入值之间的关系式及其任何偏导数、用来说明相关性影响的协方差或相关系数;
- 给出每个输入值的标准不确定度的自由度的评估值(评估自由度的方法见JJF 1059.1[H.2])。

注: 当函数关系极其复杂或没有明确的函数关系时(例如, 可能仅以计算机程序的形式存在), 可以用通用术语或引用适当的文献来描述上述关系。在这种情况下, 必须清楚地说明结果值及其不确

定度是如何得到的。

9.2.4 报告日常分析的结果时，给出扩展不确定度的数值和 k 值即可。

9.3 报告标准不确定度

9.3.1 当不确定度是以合成标准不确定度 u_c 的形式表达时(即一个标准偏差)，推荐采用下面的形式：

“(结果)： x (单位) [和]标准不确定度 u_c (单位) (其中该标准不确定度是GUM中所定义的标准不确定度，相当于一个标准偏差)”。

注：当使用标准不确定度时，不建议使用 \pm 符号，因为该符号通常与高置信水平的区间有关。

括号[]中的术语根据需要可以忽略或精简。

例子：

总氮含量：3.52 g/100 g

标准不确定度：0.07 g/100 g *

*标准不确定度相当于一个标准偏差

9.4 报告扩展不确定度

9.4.1 除非另有要求，结果 x 应跟使用包含因子 $k=2$ （或按8.3.3节所描述，给出 k 值）计算的扩展不确定度 U 一起给出。推荐采用以下方式：

“(结果)： $(x \pm U)$ (单位)”

其中报告的不确定度是第二版VIM中所定义的扩展不确定度，计算时使用的包含因子为2，[其给出了大约95%的置信水平]”。

括号[]中的术语根据需要可以忽略或精简。当然，包含因子应加以调整以反映实际使用的数值。

例子：

总氮量： (3.52 ± 0.14) g/100 g *

*报告的不确定度是扩展不确定度，使用的包含因子是2，对应的置信水平大约是95%。

9.5 结果的数值表示

9.5.1 结果及其不确定度的数值表示中不可给出过多的数字位数。无论是给出扩展不确定度 U ，还是标准不确定度 u ，通常不确定度的有效数字不要多于两位的。测试结果应根据所给出的不确定度进行适当修约。

9.6 非对称区间

9.6.1 在某些情况下，特别是结果接近零(附录F)时的不确定度或按照Monte Carlo评估(附录E.3)时，结果的分布可能是非常不对称的。将一个单一值引用作为不确定度可能不恰当，而应该给出所估计的覆盖区间的限值。如果结果及其不确定度有可能用于进一步计算，那么应当给出标准不确定度。

例：

纯度(质量分数)可报告为：

纯度:0.995,大约95%置信区间为0.983至1.000,标准不确定度为0.005,自由度为11。

9.7 与法规限值的符合性

9.7.1 法规通常要求被测量（例如：有毒物质的含量）符合规定限值。本文中的测量不确定度明显地有解释分析结果的含义，特别是：

- 评价符合性时可能需要考虑分析结果的不确定度；
- 限值中可能已经给出不确定度的允许量。

在评估中需考虑这两个因素。

9.7.2 EURACHEM指南“不确定度信息在符合性评估中的使用”[H.24]给出了在评估符合性时如何考虑不确定度的详细指导。下面的段落概括了参考文献[H.24]的原则。

9.7.3 决定是否接受测试样品的基本要求是：

- 相关规范给出了受控指标（被测量）的允许上限或下限；
- 相关判定规则说明了当根据规范和测量结果接受或拒绝一个产品时应如何考虑测量不确定度；
- 从判定规则导出接受或拒绝的区间（即结果范围），根据测量结果所位于的区间做出接受或拒绝的决定。

例子：

目前使用比较广泛的判定规则是如果测量值超过上限一个扩展不确定度时结果判定为不符合上限。按照这个规则，图2中只有第一种情况是不符合的。类似的，对于只有结果低于限值一个扩展不确定度时才能判定为符合的判定规则，只有第四种情况是符合的。

9.7.4 通常判定规则会比上述情况更复杂一些。更深入的讨论见参考文献H. 24。

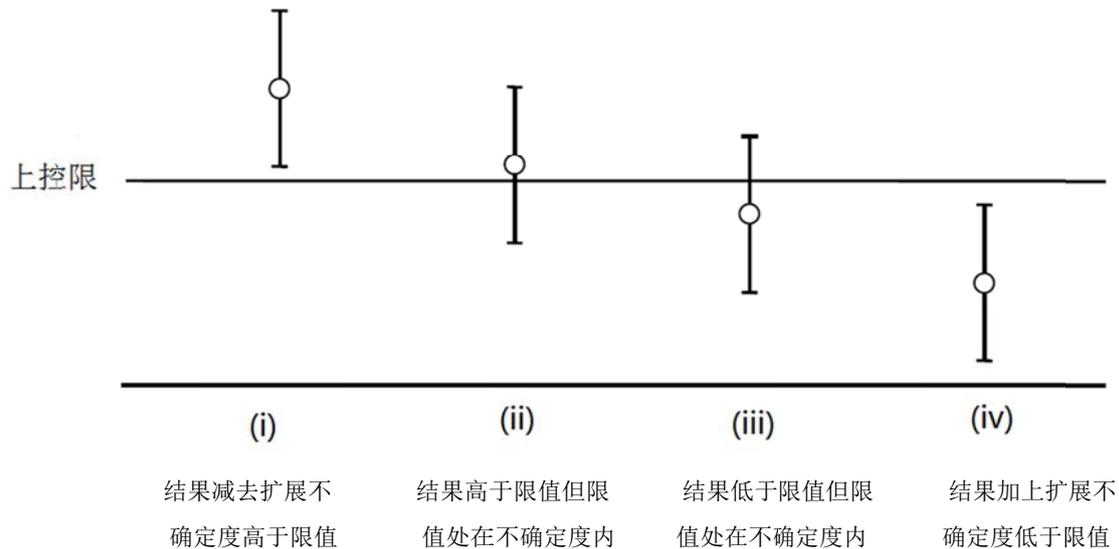


图2 不确定度和符合性限值

附录 A 示例

介绍

本节示例解释了第 5 章至 7 章所描述的不确定度评估技术的具体应用。它们均按照流程图所给出的步骤进行（图 1）。识别不确定度来源并在因果图中列出（见附录 D），既避免了不确定度来源的双重计算，也能将评估合成效应的分量组合在一起。例 1-6 展示了应用附录 E.2 的电子表格方法，从已计算出的分量 $u(y, x_i)^*$ 计算合成不确定度。

例 1-6 的每一个例子均有一个介绍性的摘要。给出了分析方法的概要、不确定来源表格及其各自的分量、不同分量的图形比较、以及合成不确定度。

例 1-3 和 5 分别阐述了通过量化每一个来源的不确定度来评估不确定度。每一个均给出了与使用容量玻璃器皿进行体积测量和不同称重方法称量质量有关的不确定度的详细分析。该例子是为了说明目的，不应作为所需详细程度或所采用的方法的通用建议。对于许多分析，与这些操作有关的不确定度不是显著的，这样详细的评估将是没必要的。使用这些操作的典型值并适当考虑所使用的质量和体积的实际值就足够了。

示例 A1: 示例 A1 是一个为原子吸收光谱法（AAS）制备镉的 HNO_3 标准溶液的非常简单的例子。其目的是说明如何评估体积测量和称重的基本操作所引入的不确定度分量，以及这些分量如何合成得出总的的不确定度。

示例 A2: 示例 A2 是一个通过滴定标准邻苯二甲酸氢钾（KHP）标定氢氧化钠（NaOH）标准溶液的例子。它包括了示例 A1 所述的简单体积测量和称量的不确定度评估和对与滴定法测量有关的不确定度检查。

示例 A3: 示例 A3 是示例 A2 的延伸，其增加了用制备好的 NaOH 滴定 HCl。

示例 A4: 示例 A4 说明了按 7.7 节所述使用内部确认数据，以及如何使用这些数据来评估许多来源的合成效应所引起的不确定度。也说明了如何评估与方法偏差有关的不确定度。

示例 A5: 示例 A5 是针对使用规定程序测量陶瓷中溶出的重金属含量这种标准或经验方法（empirical method），按照 7.2-7.8 节所述，评估结果的不确定度。其目的是说明如何在缺乏协同实验数据或稳健性试验结果的情况下，有必要考虑方法定义所允许的参数（例如温度、浸泡时间和酸度）范围所引起的不确定度。当可获取协同研究数据时，该过程变得相当简单，如下一个例子所示。

示例 A6: 示例 A6 是粗（食用）纤维测定的不确定度评估。因为被分析物由该标准方法定义，所以该方法是操作程序定义的方法，或经验方法（empirical method）。在这个例子中，协同研究数据、内部质量保证核查以及文献研究数据均是现成的，允许使用 7.6 节所描述的方法。内部研究证实该方法的性能达到以协同研究所预期的结果。该例子说明了使用内部方法性能核查所支持的协同研究数据如何能大大地降低在此情况下不确定度评估所需要的不同分量的数目。

示例 A7: 示例 A7 详细说明了使用同位素稀释质谱法（IDMS）测量水样中铅含量的不确定度评估。除了识别可能的不确定度来源并用统计方法量化之外，该例子说明了如何有必要按 7.15 节所述的基于判断来评估不确定度分量。使用判断是 JJF 1059.1 [H.2] 所描述的 B 类评估的一个特定例子。

示例 A1：校准标准溶液的制备

概要

目的

由高纯金属（镉）制备浓度约为 1000mg/L 的校准标准溶液。

测量步骤

清洁高纯金属的表面以去除金属氧化物的污染，称量并将金属溶于容量瓶的硝酸中。该步骤的各个阶段见下述流程图。

被测量：

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot p}{V} [\text{mg/L}]$$

其中：

c_{Cd} ：镉校准标准溶液的浓度 [mg/L]

1000：从[mL]到[L]的换算系数

m ：高纯金属的质量 [mg]

p ：以质量分数给出的金属纯度

V ：校准标准溶液的体积

不确定度来源的识别

有关的不确定度来源见下面的因果图。

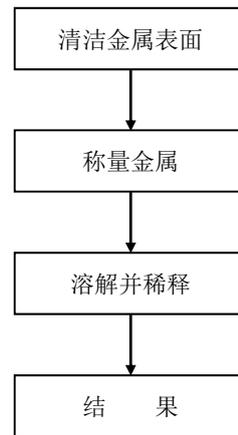
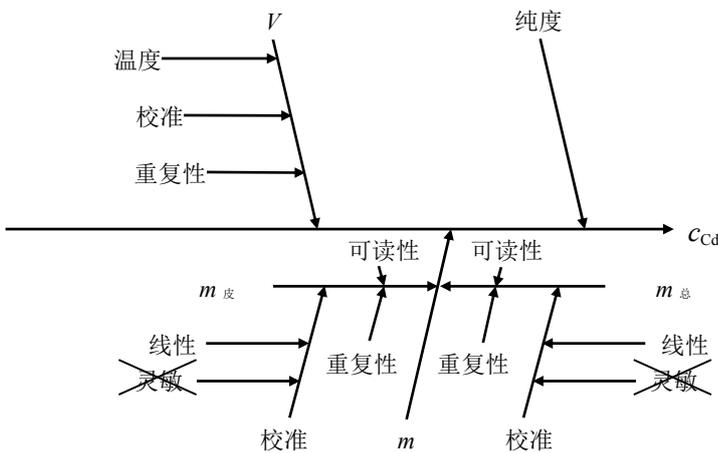


图 A1.1 镉标准溶液的制备



不确定度分量的量化

数值及其不确定度见表 A1.1。

表 A1.1 数值和不确定度

| | 描述 | 数值 | 标准不确定度 | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ |
|----------|-----------|------------|----------|-------------------|
| p | 金属纯度 | 0.9999 | 0.000058 | 0.000058 |
| m | 金属质量 | 100.28mg | 0.05 mg | 0.0005 |
| V | 量瓶容积 | 100.0mL | 0.07 mL | 0.0007 |
| c_{Cd} | 校准标准溶液的浓度 | 1002.7mg/L | 0.9 mg/L | 0.0009 |

合成标准不确定度

制备 1002.7mg/L 的 c_{Cd} 校准标准溶液的合成标准不确定度为 0.9mg/L。

图 A1.2 以图表形式列出了不确定度不同分量的大小。

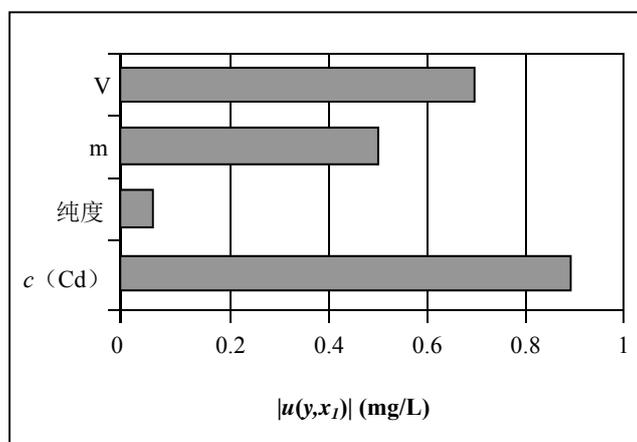


图 A1.2 镉校准标准溶液制备过程中的不确定分量

$$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i) \text{ 的数值取自表 A1.3}$$

示例 A1：校准标准溶液的制备

详细讨论

A1.1 引言

第一个引导性的例子讨论了从相应的高纯金属制备原子吸收光谱（AAS）所使用的校准标准溶液（本例子是制备浓度约为 1000mg/L 的镉的稀 HNO₃ 溶液）。尽管本例并不代表整个分析测量过程，但校准标准溶液的使用几乎是每一次测量的组成部分，因为现代日常分析测量都是相对测量，需使用参考标准以溯源至 SI。

A1.2 步骤 1：技术规定

该第一步骤的目的是清楚地写出被测量的清楚描述。该技术规定包括校准标准溶液制备以及被测量和其所依赖的参数之间的数学关系。

程序

关于如何制备校准标准溶液的具体信息通常在标准操作程序（SOP）中给出。制备由下列各阶段组成：

各步骤是：

i) 高纯金属的表面用酸混合物来除去任何金属氧化物污染。清洁方法由金属制造商提供，需要参照执行以便获得证书上所声明的纯度。

ii) 分别称量容量瓶（100mL）盛放净化的金属之前与之后的重量。使用的天平应精确至 0.01mg。

iii) 先后加入 1mL 的硝酸（65g/100g）和 3mL 的去离子水至容量瓶中溶解镉（约 100mg，精确称量）。然后用去离子水稀释至刻度，并且倒转容量瓶至少 30 次以充分混合。

计算

本例子中的被测量是校准标准溶液的浓度，取决于高纯度金属（Cd）的称重、纯度以及溶解所用的液体体积。该浓度由下列公式给出：

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg/L}$$

其中 c_{Cd} ：校准标准溶液的浓度[mg/L]

1000：从[mL]到[L]的换算系数

m ：高纯金属的质量 [mg]

p ：以质量分数给出的金属纯度

V ：校准标准溶液的体积

A1.3 步骤 2：识别和分析不确定度来源

第二步的目的是列出所有影响被测量数值的各个参数的不确定度来源。

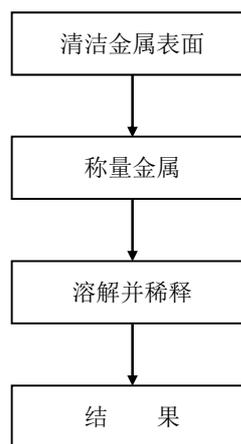


图 A1.3 镉标准溶液的制备

纯度

供应商证书上给出的金属（Cd）纯度是 $(99.99 \pm 0.01)\%$ 。因此 P 是 0.9999 ± 0.0001 。这些数值取决于清洁高纯度金属表面的有效性。如果严格按照制造商给出的步骤，就无需将由于金属表面氧化物污染引起的额外不确定度加到证书所给的数值中。

质量 m

制备的第二阶段涉及到高纯金属的称重。要制备 100mL 浓度为 1000mg/L 镉溶液。

镉的相应质量由已扣除皮重的称量给出，得出 $m=0.10028\text{g}$ 。

制造商的说明书确认扣除皮重称量的三个不确定度来源：重复性、可读性（数字分辨率）以及由于天平校准产生的不确定度分量。该校准操作有两个潜在的不确定度来源，即天平的灵敏度及其线性。灵敏度可忽略，因为减量称量是用同一架天平在很窄范围内进行。

注：浮力修正不加以考虑，因为所有的称量结果都是按常规在空气中称量 [H.33]，且镉和钢的密度相近。参见附录 G 的注 1。残余的不确定度很小而不加以考虑。

体积 V

容量瓶中的溶液体积主要有三个不确定度来源：

- 确定容量瓶内部体积时的不确定度
- 定容至刻度的变异性
- 容量瓶和溶液温度与容量瓶体积校准时的温度不同

不同的因素及其影响见图 A1.4 的因果图（见附录 D 的说明）

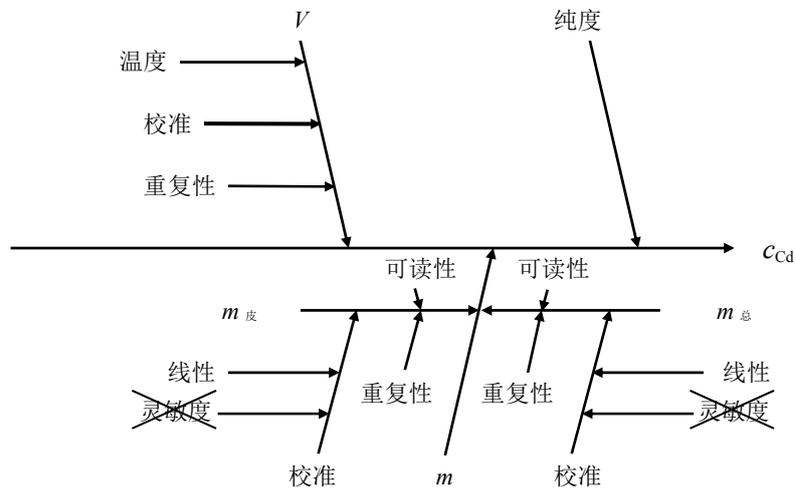


图 A1.4 Cd 标准溶液制备的不确定度

A1.4 步骤 3：不确定度分量的量化

在步骤 3 中，每一个已识别的潜在来源的不确定度的大小，或者使用以前的实验结果直接测量、评估，或者从理论分析导出。

纯度

在证书上给出的 Cd 的纯度是 0.9999 ± 0.0001 。由于没有不确定度数值的附加信息，故假设是矩形分布。标准不确定度 $u(P)$ 的值为 0.0001 值除以 $\sqrt{3}$ （见附录 E1.1）。

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

质量 m

利用校准证书的数据和制造商关于不确定度评估的建议，对 Cd 质量有关的不确定度进行估算，结果为 0.05mg。这种评估考虑了前面已识别的三种分量（A1.3 节）。

注：质量不确定度的详细计算可能会非常复杂，当质量不确定度是显著的时候，参考制造商提供的资料是很重要的。在本例中，为简明起见省略了这些计算。

体积 V

该体积有三个主要的影响因素：校准、重复性和温度影响。

i) 校准：制造商提供的容量瓶在 20°C 的容积为 $100\text{mL} \pm 0.1\text{mL}$ ，给出的不确定度的数值没有置信水平或分布情况信息，因此假设是必要的。在这里，计算标准不确定度时是假设三角形分布。

$$\frac{0.1\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.04\text{mL}$$

注：选择三角形分布是因为在一个有效的生产过程中标定值比极端值可能性更高。最终分布用三角形分布比矩形分布表示更好。

ii) 重复性：由于充满液体量的变化引起的不确定度可通过该容量瓶的典型样品的重复性实验来评估。通过对典型的 100mL 容量瓶充满 10 次并称量的实验，得出标准偏差为 0.02mL。这可直接用作标准不确定度。

iii) 温度：根据制造商提供的信息，该容量瓶已在 20°C 校准，而实验室的温度在 $\pm 4^\circ\text{C}$ 之间变动。该影响引起的不确定度可通过估算该温度范围和体积膨胀系数来进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀，因此只需考虑前者即可。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，因此产生的体积变化为

$$\pm(100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084\text{mL}$$

计算标准不确定度时假设温度变化是矩形分布，即

$$\frac{0.084\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.05\text{mL}$$

三种分量合成得到体积的标准不确定度 $u(V)$

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07\text{mL}$$

表 A1.2 数值和不确定度

| 内容 | 数值 | $u(x)$ | $u(x)/x$ |
|------------------|--------|----------|----------|
| 金属纯度 P | 0.9999 | 0.000058 | 0.000058 |
| 金属质量 m (mg) | 100.28 | 0.05mg | 0.0005 |
| 量瓶体积 V (mL) | 100.0 | 0.07mL | 0.0007 |

A1.5 步骤 4：计算合成标准不确定度

c_{Cd} 等于

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} [\text{mg/L}]$$

中间值及其标准不确定度和相对标准不确定度汇总在表 A1.2。

使用这些数值，得标准溶液的浓度为

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100.28 \times 0.9999}{100.0} = 1002.7 \text{mg/L}$$

对于这个简单的乘法表达式，与每一个分量有关的不确定度合成如下：

$$\frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2}$$

$$= 0.0009$$

$$u_c(c_{Cd}) = c_{Cd} \times 0.0009 = 1002.7 \text{mg/L} \times 0.0009 = 0.9 \text{mg/L}$$

使用附录 E 给出的电子表格方法导出合成标准不确定度 $u_c(c_{Cd})$ 更好，因为即使复杂的表达式也能用它。已填好的电子表格见表 A1.3。

不同参数的分量大小见图 A1.5。容量瓶体积的不确定度分量是最大的，称量步骤的不确定度分量类似。镉纯度的不确定度实际上对总的 uncertainty 没有影响。

将合成标准不确定度乘以包含因子 2 得到扩展不确定度 $U(c_{Cd})$ 。

$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0.9 \text{mg/L} = 1.8 \text{mg/L}$$

表 A1.3 不确定度的电子表格计算

| | A | B | C | D | E |
|----|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | | | P | m | V |
| 2 | | 数值 | 0.9999 | 100.28 | 100.00 |
| 3 | | 不确定度 | 0.000058 | 0.05 | 0.07 |
| 4 | | | | | |
| 5 | p | 0.9999 | 0.999958 | 0.9999 | 0.9999 |
| 6 | m | 100.28 | 100.28 | 100.33 | 100.28 |
| 7 | V | 100.0 | 100.00 | 100.00 | 100.07 |
| 8 | | | | | |
| 9 | c_{Cd} | 1002.69972 | 1002.75788 | 1003.19966 | 1001.99832 |
| 10 | $u(y, x_i)^*$ | | 0.05816 | 0.49995 | -0.70140 |
| 11 | $u(y)^2, u(y, x_i)^2$ | 0.74529 | 0.00338 | 0.24995 | 0.49196 |
| 12 | | | | | |
| 13 | $U(c_{Cd})$ | 0.9 | | | |

*保留减后的负号。

将参数的值输入到第二行的 C2 至 E2。其标准不确定度在下面一行 (C3-E3)。电子表格将 C2 至 E2 值复制到第二列的 B5 到 B7。使用这些值得出的结果 ($c(Cd)$) 见 B9。C5 为 C2 的 p 值加上其在 C3 的不确定度。使用 C5-C7 数值得出的计算结果见 C9。D 和 E 列按照类似的步骤。第 10 行 (C10-E10) 的值是行 (C9-E9) 减去 B9 之值的差。第 10 行 (C10-E10) 值的平方放在第 11 行 (C11-E11)，其平方和的结果值在 B11。B13 给出合成标准不确定度，也就是 B11 的平方根。

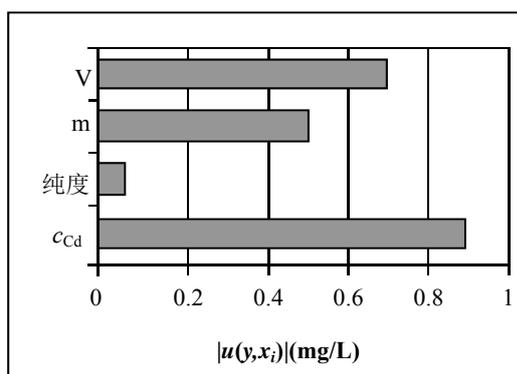


图 A1.5 镉标准溶液制备中的不确定分量

$$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i) \text{ 的数值取自表 A1.3}$$

例 A2 : 氢氧化钠溶液的标定

概要

目的

用邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 滴定标准品标定氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

测量步骤

干燥并称取滴定标准品 KHP。配制 NaOH 溶液后, 将滴定标准物 (KHP) 溶解, 并用 NaOH 溶液滴定。具体的测定步骤见流程图 A2.1

被测量

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{mol/L}]$$

其中,

c_{NaOH} : NaOH 溶液的浓度[mol/L]

1000: 由[mL]转化为[L]的换算系数

m_{KHP} : 滴定标准物 KHP 的质量[g]

p_{KHP} : 滴定标准物的纯度, 以质量分数表示

M_{KHP} : KHP 的摩尔质量[g/mol]

V_{T} : NaOH 溶液的滴定体积[mL]

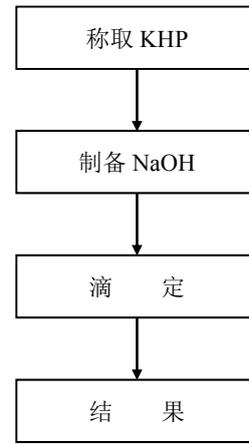


图 A2.1 标定 NaOH

不确定来源的识别:

图 A2.2 的因果关系图表明了不确定度的有关来源。

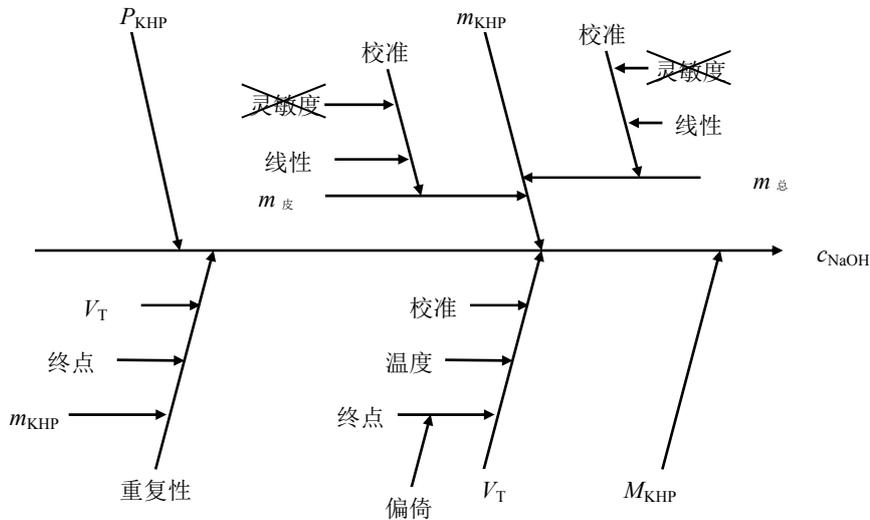


图 A2.2 建立滴定因果图

不确定度分量的量化:

表 A2.1 列出了各不确定度分量, 图 A2.3 以图示方式列出。0.10214mol/L NaOH 溶液的合成标准不确定度为 0.00010mol/L。

表 A2.1: NaOH 标定中的数值和不确定度

| | 名称 | 数值 x | 标准不确定度 u | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ |
|------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------|
| Rep | 重复性 | 1.0 | 0.0005 | 0.0005 |
| m_{KHP} | KHP 的质量 | 0.3888 g | 0.00013 g | 0.00033 |
| P_{KHP} | KHP 的纯度 | 1.0 | 0.00029 | 0.00029 |
| M_{KHP} | KHP 的摩尔质量 | 204.2212g/mol | 0.0038 g/mol | 0.000019 |
| V_T | KHP 滴定耗用 NaOH 的体积 | 18.64 mL | 0.013 mL | 0.0007 |
| c_{NaOH} | NaOH 溶液浓度 | 0.10214 mol/L | 0.00010 mol/L | 0.00097 |

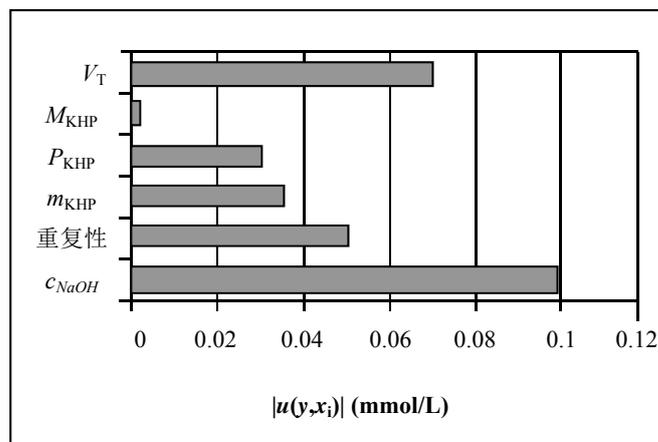


图 A2.3 滴定不确定度分量大小

$$u(y, x_i) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right) \cdot u(x_i) \text{ 的数值取自表 A2.3}$$

例 A2：氢氧化钠溶液的标定

详细讨论

A2.1 介绍

第二个例子讨论的是氢氧化钠（NaOH）溶液浓度的标定实验。NaOH 由滴定标准物邻苯二甲酸氢钾（KHP）标定。假设 NaOH 溶液浓度为已知达到 0.1mol/L 数量级左右。滴定的终点由自动滴定装置判断，在该装置中装有测定 pH 曲线形状的组合 pH 电极。滴定标准物 KHP 的功能成分，即与其分子总数有关的自由质子的数目，使标定的 NaOH 溶液的浓度可溯源至 SI 国际单位制。

A2.2 步骤 1：技术规定

步骤 1 描述了测量的具体步骤，包括列出测定步骤、被测量的数学计算公式及其所依据的参数。程序：

NaOH 溶液的标定包括以下步骤：

各步骤是：

i) 按供应商的说明，将原级标准品 KHP 干燥。

供应商的说明在其提供的产品证书中，并且注明了滴定标准物的纯度及其不确定度。滴定约 19mL 浓度为 0.1mol/L 的

NaOH 溶液大约需要消耗 KHP 的量为：

$$\frac{204.2212 \times 0.1 \times 19}{1000 \times 1.0} = 0.388\text{g}$$

称量应使用最后一位为 0.1 mg 的天平。

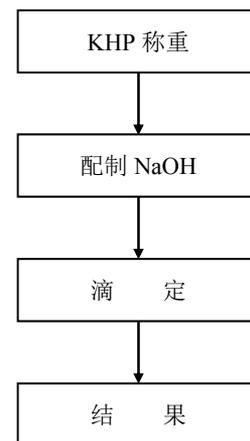


图 A2.4 氢氧化钠溶液的标定

ii) 配制 0.1mol/L 的 NaOH 溶液。为配制 1L 的 NaOH 溶液，大约需要称取 4g NaOH。然而，由于 NaOH 溶液的浓度是通过一级标准物 KHP 滴定的方法来测定，而不是直接计算得到，因此不需要与 NaOH 的分子量或其质量有关的不确定度来源信息。

iii) 将称取的滴定标准物 KHP 溶解于约 50mL 去离子水中，再以 NaOH 溶液滴定。采用自动滴定装置来控制 NaOH 溶液的滴加，并记录 pH 曲线。根据记录的 pH 曲线形状判定滴定终点。

计算：

被测量，即 NaOH 溶液的浓度，取决于 KHP 的质量、纯度、分子量和滴定终点时消耗的 NaOH 的体积

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{mol/L}]$$

其中,

c_{NaOH} : NaOH 溶液的浓度 [mol/L]

1000: 由[mL]转化为[L]的换算系数

m_{KHP} : 滴定标准物 KHP 的质量 [g]

P_{KHP} : 滴定标准物 KHP 的纯度, 以质量分数表示

M_{KHP} : KHP 的摩尔质量[g/mol]

V_{T} : NaOH 溶液滴定消耗的体积[mL]

A2.3 步骤 2: 不确定度来源的识别和分析

本步骤的目的是确定各主要不确定度来源, 了解其对被测量及其不确定度的影响。本步骤是分析测定的不确定度评估中最困难的, 因为一方面有些不确定度来源可能被忽略, 另一方面有些不确定度来源可能会被重复计算。绘制因果图(附录 D)是防止这类问题发生的一个可行的方法。制作因果图的第一步就是先画出被测量计算公式中的四个参数作为主要的分支干。

然后, 考虑分析测定方法的每一步骤, 再沿主要影响因素将其它进一步的影响量添加在图中。对每一个分支干均进行同样的分析, 直到影响因素对结果的影响变得忽略不计。

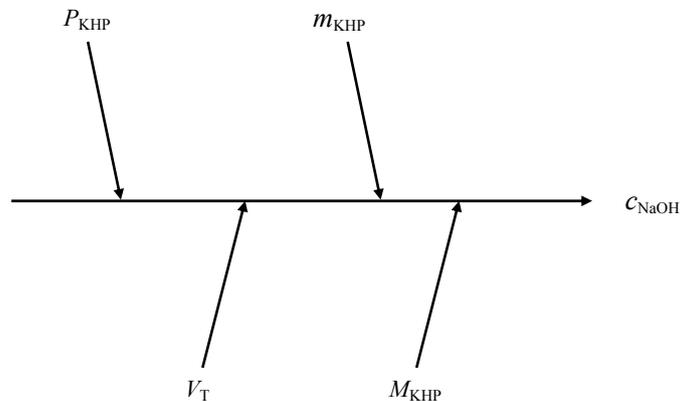


图 A2.5 建立因果图的第一步

质量 m_{KHP}

大约称取 388mgKHP 来标定 NaOH 溶液。称重为减量称量。因此在因果图上应画出净重称量($m_{\text{净}}$)和总重称量($m_{\text{总}}$)两条支干。每一次称重都会有随机变异和天平校准带来的不确定度。天平校准本身有两个可能的不确定度来源: 灵敏度和校准函数的线性。如果称量是用同一台天平且称量范围很小, 则灵敏度带来的不确定度可忽略不计。

所有不确定度来源均添加在因果图上(见图 A2.6)。

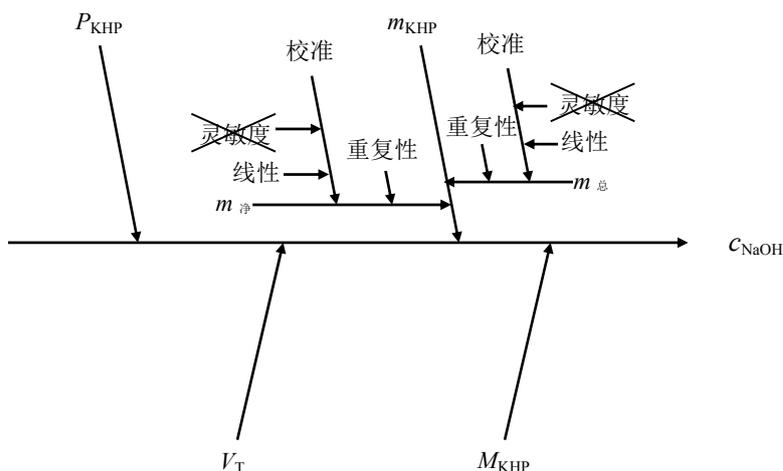


图 A2.6 增加称量步骤不确定度来源的因果图

纯度 P_{KHP}

供应商目录中标注的 KHP 的纯度介于 99.95% 至 100.05% 之间。因此 P_{KHP} 等于 1.0000 ± 0.0005 。如果干燥过程完全按供应商的规定进行，则无其它不确定度来源。

摩尔质量 M_{KHP}

邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 的传统分子式为 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 。该化合物的摩尔质量的不确定度可以通过合成各组成元素原子量的不确定度得到。IUPAC 每两年在《纯粹和应用化学杂志》上发表一次包括不确定度评估值的原子量表。摩尔质量可以直接由该表计算得到；为求简洁，因果图 (图 A2.7) 省略了各个原子的质量。

体积 V_{T}

滴定过程借助于 20mL 的活塞滴定管。正如前面例子中定容到容量瓶一样，NaOH 溶液从活塞滴定管滴定的体积有三个同样的不确定度来源。这三个来源是滴定体积的重复性、该体积校准时的不确定度、以及由实验室温度与活塞滴定管校准时温度不一致而带来的不确定度。此外，终点检测过程也有影响，有两个不确定来源。

1. 终点检测的重复性，它独立于滴定体积的重复性。
2. 由于滴定过程中吸入二氧化碳及由滴定曲线计算终点的不准确，滴定终点与等当量点之间可能存在的系统误差。

以上各项均标明在图 A2.7 因果图中。

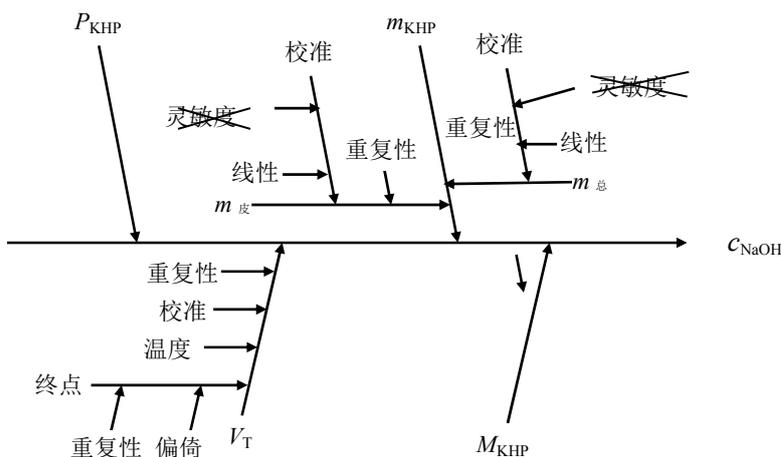


图 A2.7 因果图（所有来源）

A2.4 步骤 3：不确定度分量的量化

步骤 2 确定的各不确定度来源在步骤 3 中进行量化，并转化为标准不确定度。通常，各类实验都至少包含了活塞滴管滴定体积的重复性和称量操作的重复性。因此，将各重复性分量合并为总试验的一个分量，并且利用方法确认的数值将其量化是合理的，由此导致对因果图的修订，见图 A 2.8。

方法确认表明滴定实验的重复性为 0.05%。该值可直接用于合成不确定度的计算。

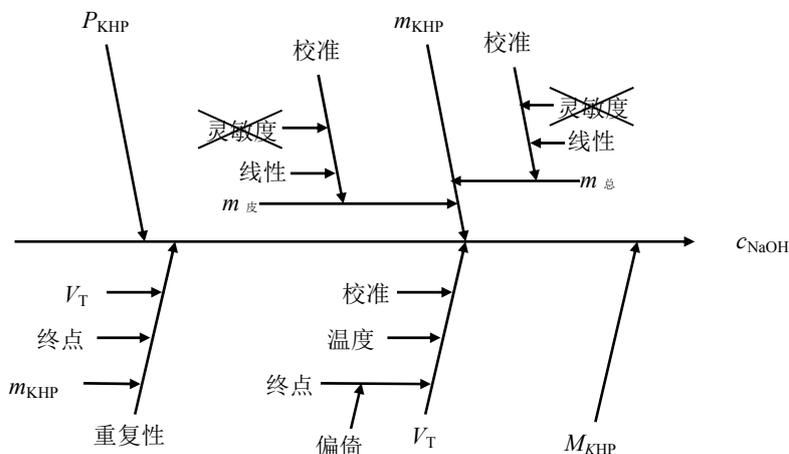


图 A2.8 因果图（将重复性合并后）

质量 m_{KHP}

相关称量有：

容器加上 KHP：60.5450g（观测值）

容器减去 KHP：60.1562g（观测值）

KHP：0.3888g（计算值）

由于引入了前面已经确定的合成重复性，因此没有必要考虑称量的重复性。天平量程范围内的

系统偏移也将被抵消。因此，不确定度仅限于天平的线性不确定度。

线性：天平校准证书标明其线性为 $\pm 0.15\text{mg}$ 。该数值是托盘上的实际重量与天平读数的最大差值。天平制造商自身的不确定度建议采用矩形分布将线性分量转化为标准不确定度。

因此，天平不确定度的线性分量为 $\frac{0.15\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.09\text{mg}$

上述分量必须计算二次，一次作为空盘，另一次为总重，因为每一次称重均为独立的观测结果，两者的线性影响间是不相关的。

由此得到质量 m_{KHP} 的标准不确定度 $u(m_{\text{KHP}})$ 数值为：

$$u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times (0.09)^2} = 0.13\text{mg}$$

注 1：由于称量均是按常规在空气中进行的，因此不考虑浮力修正 [H.33]。其它不确定度分量太小，不予考虑。见附录 G 的注 1。

注 2：称量滴定标准物时还存在其它问题。当标准物的温度与天平的温度即使只差 1°C ，也会产生与重复性分量数量级相当的漂移。滴定标准物已完全干燥，但称量的环境湿度在约 50% 的相对湿度时，也会吸收一些湿气。

纯度 P_{KHP}

P_{KHP} 为 1.0000 ± 0.0005 。供应商在目录中没有给出不确定度的进一步的信息，因此可将该不确定度视为矩形分布，标准不确定度 $u(P_{\text{KHP}}) = 0.0005 / \sqrt{3} = 0.00029$ 。

摩尔质量 M_{KHP}

从测量时现行有效的 IUPAC 原子量表中查得的 KHP ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) 中各元素的原子量和不确定度：

| 元素 | 原子量 | 不确定度 | 标准不确定度 |
|----|---------|---------------|----------|
| C | 12.0107 | ± 0.0008 | 0.00046 |
| H | 1.00794 | ± 0.00007 | 0.000040 |
| O | 15.9994 | ± 0.0003 | 0.00017 |
| K | 39.0983 | ± 0.0001 | 0.000058 |

对于每一个元素来说，标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布的边界计算得到的。因此相应的标准不确定度等于查得数值除以 $\sqrt{3}$ 。

各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量为：

| | 计算式 | 结果 | 标准不确定度 |
|--------------|--------------------|---------|----------|
| C_8 | 8×12.0107 | 96.0856 | 0.0037 |
| H_5 | 5×1.00794 | 5.0397 | 0.00020 |
| O_5 | 4×15.9994 | 63.9976 | 0.00068 |
| K | 1×39.0983 | 39.0983 | 0.000058 |

上表各数值的不确定度是由前表各元素的标准不确定度数值乘以原子数计算得到的。

KHP 的摩尔质量为:

$$M_{\text{KHP}} = 96.0856 + 5.0397 + 63.9976 + 39.0986 = 204.2212 \text{ g/mol}$$

上式为各独立数值之和, 因此标准不确定度 $u(M_{\text{KHP}})$ 就等于各不确定度分量平方和的平方根:

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.0002^2 + 0.00068^2 + 0.000058^2} = 0.0038 \text{ g/mol}$$

注: 由于 M_{KHP} 的元素不确定度分量仅是单个原子不确定度分量之和, 那么按照不确定度分量合成的通用规则预期每个元素的不确定度可以通过单个原子分量的平方和来计算, 也就是, 如对于碳元素, 即 $u(M_{\text{C}}) = \sqrt{8 \times 0.00046^2} = 0.0013 \text{ g/mol}$ 。然而, 请记住该规则只适用于独立的分量, 也就是不同测定值的分量。对于本例, 总量是通过单一值乘 8 得到的。注意各元素的不确定度分量是独立的, 因此可以用常规方式合成。

体积 V_{T}

1. 滴定体积的重复性: 如前所述, 该重复性已通过实验合成重复性考虑了。

2. 校准: 制造商已给出了滴定体积的准确性范围为 \pm (数值)。对于 20mL 活塞滴定管, 这个数值通常为 $\pm 0.03 \text{ mL}$ 。假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ mL}$ 。

注: 如果有理由认为出现在一个区间中心位置的机率大于两极端值附近时, ISO 指南 (F.2.3.3) 建议采用三角形分布。例子 A1 和 A2 中的玻璃容器均假定为三角形分布 (见例子 A1 中体积不确定度的讨论)。

3. 温度: 由于对温度缺乏控制而产生的不确定度按前例方式计算, 但这一次假定温度的波动范围为 $\pm 3^\circ \text{C}$ (置信水平为 95%)。同样用水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ \text{C}$ 得到

$$\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.006 \text{ mL}$$

因此因温度控制不充分而产生的标准不确定度为 0.006mL。

注: 当处理不能完全控制的环境因素而产生的不确定度时 (如温度), 有必要考虑这些影响间的相关性对不同中间值的影响。本例中, 溶液温度的主要影响是考虑不同溶剂不同的热效应, 也就是说溶液与周围温度并不平衡。因此, 本例中, 在 STP (标准温度和压力) 下温度对每种溶液浓度的影响是不相关的, 因此作为独立不确定度分量处理。

4. 终点检测误差: 滴定是在氩气层下进行的以避免滴定液吸收 CO_2 带来的误差。这样做主要是考虑防止误差远比修正误差要好。由于是强碱滴定强酸, 没有其他迹象表明从 pH 曲线形状判定的终点会与等当点不一致。所以假定终点判定偏倚及其不确定度可以忽略。

V_{T} 为 18.64mL, 合并各不确定度分量得到体积 V_{T} 的不确定度 $u(V_{\text{T}})$ 。

$$u(V_{\text{T}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.006^2} = 0.013 \text{ mL}$$

表 A2.2 滴定中的数值与不确定度

| | 名称 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ |
|-----------|--------------------|----------------|---------------|-------------------|
| rep | 重复性 | 1.0 | 0.0005 | 0.0005 |
| m_{KHP} | KHP 的重量 | 0.3888 g | 0.00013 g | 0.00033 |
| P_{KHP} | KHP 的纯度 | 1.0 | 0.00029 | 0.00029 |
| M_{KHP} | KHP 的摩尔质量 | 204.2212 g/mol | 0.0038 g/mol | 0.000019 |
| V_T | 滴定 KHP 用去 NaOH 的体积 | 18.64 mL | 0.013 mL | 0.0007 |

A2.5 步骤 4: 合成标准不确定度的计算

c_{NaOH} 由下式计算获得

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol/L}]$$

表 A2.2 列出了上述各参数的数值、标准不确定度和相对标准不确定度。

代入上述数值后, 得到:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0}{204.2212 \times 18.64} = 0.10214 \text{ mol/L}$$

对于乘法表示式 (如上式), 按下式使用标准不确定度:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} &= \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2} \\ \Rightarrow \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} &= \sqrt{0.0005^2 + 0.00033^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.00070^2} \\ &= 0.00097 \\ \Rightarrow u_c(c_{NaOH}) &= c_{NaOH} \times 0.00097 = 0.000099 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

为简化上式合成标准不确定度的运算, 引用了电子表格 (见附录 E.2)。表 A2.3 为填入适当数值的电子表格, 并加注了解释。

建议检查不同参数的影响大小。各参数的影响大小可以很直观地用直方图表示。图 A2.9 显示了从表 A2.3 计算得到的 $|u(y, x_i)|$ 的大小。

滴定体积 V_T 的不确定度分量是最大的, 其次是重复性。称量过程和滴定标准物的纯度处于同一数量级, 而摩尔质量的不确定度却几乎小了一个数量级。

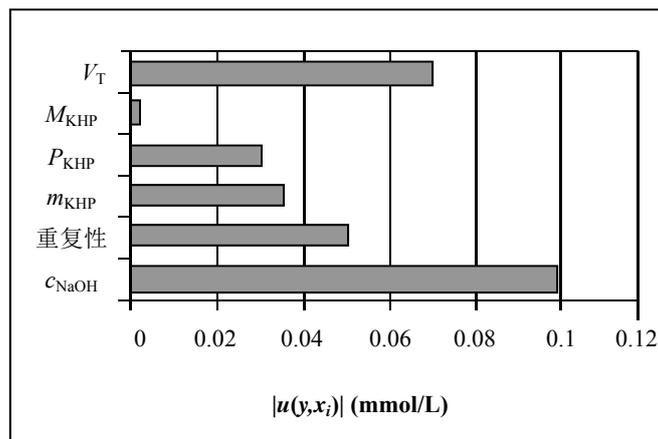


图 A2.9 标定 NaOH 的不确定度分量大小

A2.6 步骤 5: 重新评估显著的不确定度分量

V_T 不确定度分量是最大的。滴定 KHP 消耗 NaOH 的体积 V_T 受四种量的影响：滴定所消耗体积的重复性、活塞滴定管的校准、滴定管滴定时的温度与滴定管校准时的温度之间差异，以及终点判定的重复性。对比各分量的大小，校准是最大的。所以该分量必须研究透彻。

V_T 校准的标准不确定度是由供应商假定为三角形分布计算得到的数据。分布形状选择的影响见表 A2.4。

根据 GUM 第 4.3.9 注 1:

“对于正态分布，期望值为 μ ，标准偏差为 σ ，区间 $\mu \pm 3\sigma$ 覆盖了 99.97% 的分布。因此，如果上下限 a_+ 和 a_- 规定了 99.73% 界限，而不是 100% 的界限，则 X_i 可以假定大致为正态分布，而不是对 X_i （在区间内）所知无几，那么， $u_2(x_i) = a^2/9$ 。相对地，半宽度为 a 的对称矩形分布的方差为 $a^2/3$ ……而半宽度为 a 的对称三角形分布的方差为 $a^2/6$ 。虽然这三种分布的假定的基础不同，但是三种分布的方差却所处的数量级却惊人的相似。”

因此，影响量的分布函数的选择对合成标准不确定度 ($u_c(c_{\text{NaOH}})$) 数值的影响并不明显，所以将之假定为三角形分布比较合适。

扩展不确定度 $U(c_{\text{NaOH}})$ 可由合成标准不确定度乘以包含因子 2 后得到。

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 0.00010 \times 2 = 0.0002 \text{ mol/L}$$

所以，NaOH 溶液的浓度为 $(0.1021 \pm 0.0002) \text{ mol/L}$ 。

表 A2.3：滴定不确定度的电子表格计算

| | A | B | C | D | E | F | G |
|----|-----------------------|----------|------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| 1 | | | <i>Rep</i> | m_{KHP} | P_{KHP} | M_{KHP} | V_{T} |
| 2 | | 数值 | 1.0 | 0.3888 | 1.0 | 204.2212 | 18.64 |
| 3 | | 不确定度 | 0.0005 | 0.00013 | 0.00029 | 0.0038 | 0.013 |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | <i>rep</i> | 1.0 | 1.0005 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 6 | m_{KHP} | 0.3888 | 0.3888 | 0.38893 | 0.3888 | 0.3888 | 0.3888 |
| 7 | P_{KHP} | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.00029 | 1.0 | 1.0 |
| 8 | M_{KHP} | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2250 | 204.2212 |
| 9 | V_{T} | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.653 |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | c_{NaOH} | 0.102136 | 0.102187 | 0.102170 | 0.102166 | 0.102134 | 0.102065 |
| 12 | $u(y, x_i)$ | | 0.000051 | 0.000034 | 0.000030 | -0.000002 | -0.000071 |
| 13 | $u(y)^2, u(y, x_i)^2$ | 9.72E-9 | 2.62E-9 | 1.16E-9 | 9E-10 | 4E-12 | 5.041E-9 |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | $u(c_{\text{NaOH}})$ | 0.000099 | | | | | |

各参数的数值列于第二行 C2-G2。它们的标准不确定度列于下一行 C3-G3。将 C2-G2 的数据用电子表格程序复制到第二列 B5-B9。运用上述数据计算的结果(c_{NaOH})列于 B11。C5 是 C2 加上它的不确定度 C3 得到的重复性数值。由 C5-C9 计算得到的结果列于 C11。列 D 和 G 重复以上步骤得到。第 12 行 (C12-G12) 的数值是行 (C11-G11) 减去 B11 的数值得到的含符号的差值。第 13 行 (C13-G13) 是第 12 行 (C12-G12) 的平方，相加后得到的数值列入 B13。B15 是合成标准不确定度，它等于 B13 的平方根。

表 A2.4：不同分布假定的影响

| 分布 | 因子 | $u(V_{\text{T,cal}})$ (mL) | $u(V_{\text{T}})$ (mL) | $u_c(c_{\text{NaOH}})$ (mol/L) |
|---------------------|------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 矩形 | $\sqrt{3}$ | 0.017 | 0.019 | 0.00011 |
| 三角形 | $\sqrt{6}$ | 0.012 | 0.015 | 0.00009 |
| 正态 ^(注 1) | $\sqrt{9}$ | 0.010 | 0.013 | 0.000085 |

注 1：因子 $\sqrt{9}$ 来源于 GUM 4.3.9 注 1 的因子 3。

示例 A3： 酸碱滴定

概要

目标

以已知浓度的氢氧化钠（NaOH）溶液标定盐酸（HCl）溶液。

测定步骤

以邻苯二甲酸氢钾（KHP）标定氢氧化钠（NaOH）溶液，再以氢氧化钠（NaOH）溶液来标定盐酸（HCl）的浓度。其过程如图 A3.1 所示。

被测量：

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}} \text{ [mol/L]}$$

其中，上式各代号已在表 A3.1 中列出。1000 是由 mL 转化为 L 的换算系数。

不确定度来源的识别：

各相关不确定度来源如图 A3.2 所示。

不确定度分量的量化：

最终不确定度评估值为 0.00016 mol/L。表 A3.1 列出了各数值及其不确定度；图 A3.3 以直方图表示了各数值大小。

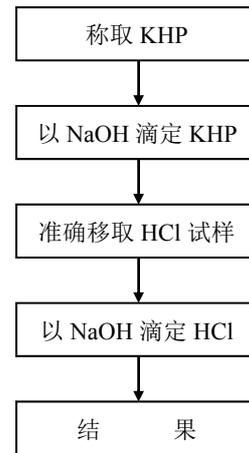


图 A3.1 滴定过程

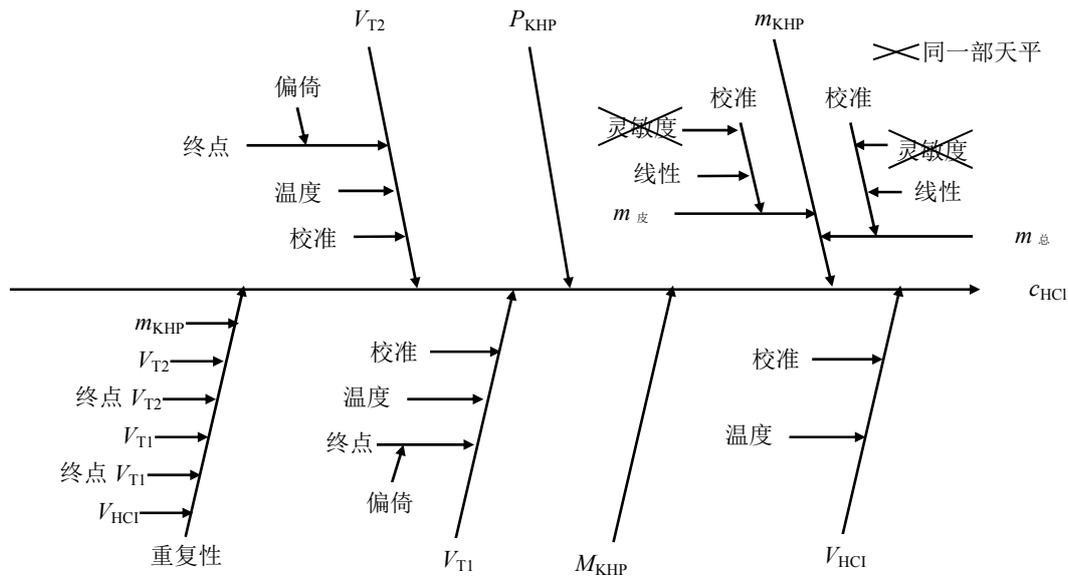


图 A3.2 酸碱滴定的因果图

表 A3.1 酸碱滴定数据及其不确定度

| | 名称 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ |
|-----------|----------------------|---------------|---------------|-------------------|
| rep | 重复性 | 1 | 0.001 | 0.001 |
| m_{KHP} | KHP 的重量 | 0.3888 g | 0.00013g | 0.00033 |
| P_{KHP} | KHP 的纯度 | 1.0 | 0.00029 | 0.00029 |
| V_{T2} | 滴定 HCl 消耗 NaOH 的体积 | 14.89 mL | 0.015 mL | 0.0010 |
| V_{T1} | 滴定 KHP 消耗 NaOH 的体积 | 18.64 mL | 0.016 mL | 0.00086 |
| M_{KHP} | KHP 的摩尔质量 | 204.2212g/mol | 0.0038g/mol | 0.000019 |
| V_{HCl} | 用 NaOH 滴定移取的 HCl 的体积 | 15mL | 0.011mL | 0.00073 |
| c_{HCl} | HCl 溶液的浓度 | 0.10139mol/L | 0.00016mol/L | 0.0016 |

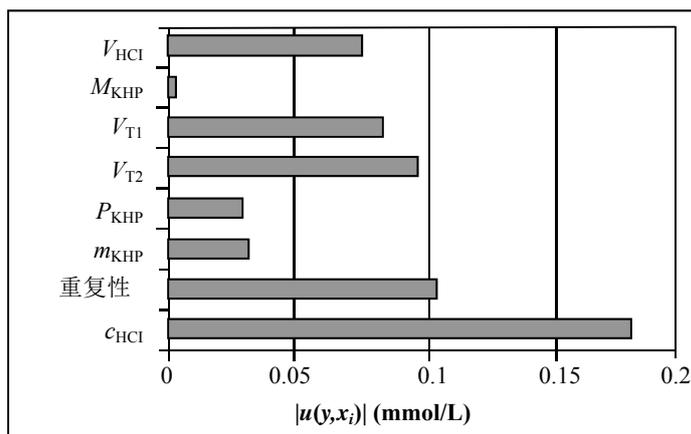


图 A3.3 酸碱滴定不确定度分量

$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 A3.3

例 A3：酸碱滴定

详细讨论

A3.1 介绍

本例探讨了标定盐酸（HCl）溶液浓度的一系列实验。另外，对滴定技术的几个特殊方面进行了专门的讨论。HCl 用刚由邻苯二甲酸氢钾（KHP）标定的氢氧化钠（NaOH）溶液滴定。与前例 A2 一样，假定 HCl 的浓度已知要达到 0.1mol/L 数量级，滴定终点用自动滴定装置通过 pH 曲线的形状判断。本评估给出的测量不确定度以 SI 单位表示。

A3.2 步骤 1：技术规定

步骤 1 详细叙述了测量步骤，包括罗列了一系列的测量步骤和被测量的数学表达式。

步骤

测定 HCl 溶液浓度包括以下各个步骤（可参见图 A3.4）

- 1) 干燥滴定标准物邻苯二甲酸氢钾(KHP)，以确保其纯度符合其供应商提供的证书上所标数值。称取大约 0.388g 干燥的标准 KHP 以标定 19mLNaOH。
- 2) 将滴定标准物 KHP 溶解于约 50mL 的去离子水中，以 NaOH 滴定。滴定装置自动地控制 NaOH 的加入量，同时绘出 pH 曲线。通过记录的 pH 曲线形状确定终点。
- 3) 用移液管移取 15mL HCl 溶液。用去离子水稀释至约 50mL 于滴定瓶中。
- 4) 用同一台自动滴定装置测定 HCl 溶液的浓度。

计算：

被测量是 HCl 溶液的浓度 c_{HCl} 。它取决于 KHP 的质量、纯度、分子量、两次滴定终点时消耗 NaOH 的体积和 HCl 的移取量：

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}} \quad [\text{mol/L}]$$

其中

c_{HCl} ：HCl 溶液的浓度[mol/L]

1000:：由 mL 转化为 L 的换算系数

m_{KHP} : 称取的 KHP 质量[g]

P_{KHP} : 以质量分数表示的 KHP 纯度

V_{T2} : 滴定 HCl 所用 NaOH 溶液的体积[mL]

V_{T1} : 滴定 KHP 所用 NaOH 溶液的体积[mL]

M_{KHP} : KHP 的摩尔质量[g/mol]

V_{HCl} : 被 NaOH 滴定的 HCl 的体积[mL]

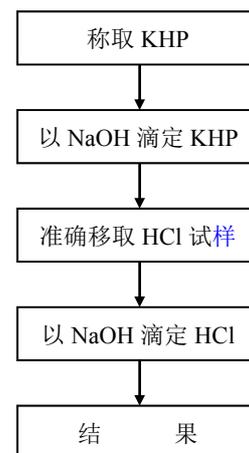


图 A3.4 HCl 溶液浓度的测定

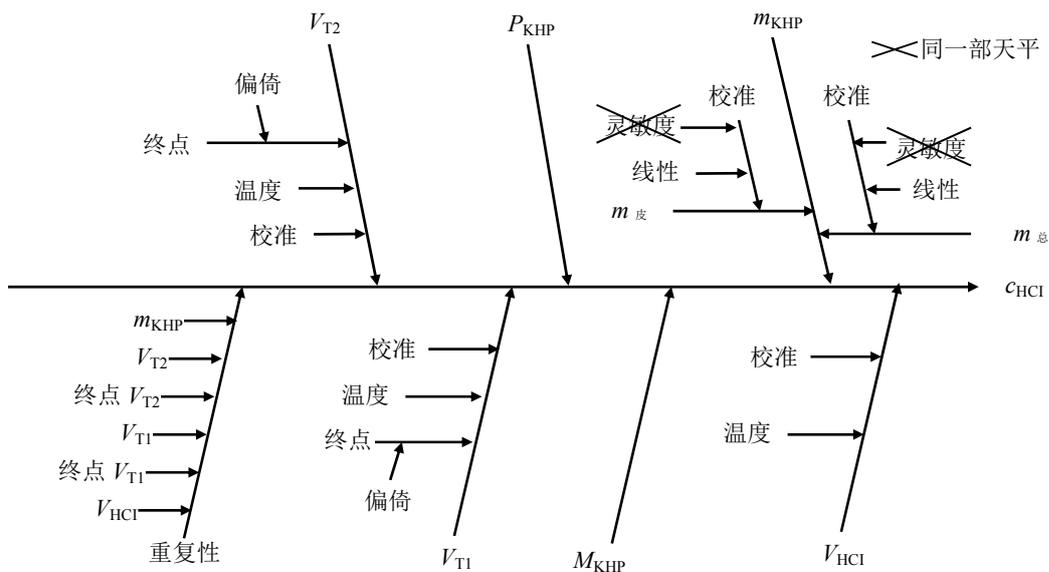


图 A3.5 最终因果图

A3.3 步骤 2：识别和分析不确定度来源

用直观的因果图（图 A3.5）表示出各不确定来源及其对被测量的影响是分析测量不确定度分量的最好方法。

重复性评估作为整体可以在方法确认研究中得到，因此无需分别考虑所有重复性的分量。因此这些重复性分量可以组合为一种分量（见修订后的因果图 A3.5）。

对参数 V_{T2} 、 V_{T1} 、 M_{KHP} 、 P_{KHP} 和 M_{KHP} 的影响因素已在前几个例子中有详尽的探讨，因此只有 V_{HCl} 影响量在本节中详细讨论。

体积 V_{HCl}

用移液管移取 15mL 待测 HCl 溶液。从移液管排出的 HCl 溶液的体积与所有容量测量装置一样有三种同样的不确定度来源：

1. 排出体积的变化或重复性
2. 移液管所标体积的不确定度
3. 移液管移取的溶液温度与校准时温度的差异。

A3.4 步骤 3：不确定度分量的量化

本步骤的目的就是量化步骤 2 中分析的各不确定度来源。各分支或不同组分不确定度分量的量化在前两个例子中有详细的描述。因此，本节只给出不同分量的评估信息。

重复性

方法确认表明测定的重复性为 0.1%（同相对标准偏差 RSD）。该数值可以直接用来计算与各重复性有关的合成标准不确定度。

质量 m_{KHP}

校准 / 线性：天平制造商给出了 $\pm 0.15\text{mg}$ 的线性分量。该数值代表了托盘上被称量的实际重量与从天平所读取的数值的最大差值。线性分量被假设成矩形分布，换算成标准不确定度为：

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mg}$$

线性不确定度分量应重复计算两次，一次是皮重，另一次为总重，产生的不确定度 $u(m_{\text{KHP}})$ 为：

$$u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times (0.087)^2} = 0.12\text{mg}$$

注 1：由于对非线性的形式未做任何假设，因此将该分量重复计算了两次。非线性被相应地看作是对每次称重的系统影响，在称量范围内影响的大小是随机变异的。

注 2：因为所有称重均是以常规方式在空气中完成的，因此未考虑浮力修正[H.33]。余下的不确定度太小，可以忽略不计。参见附录 G 中的注 1。

P_{KHP}

供应商证书上给出的 P_{KHP} 值为 $100\% \pm 0.05\%$ ，其引用的不确定度可考虑为矩形分布，标准不确定度为：

$$u(p_{\text{KHP}}) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029$$

V_{T2}

i) 校准：制造商提供的数值 ($\pm 0.03\text{mL}$)，按三角形分布处理， $u=0.03/\sqrt{6}=0.012\text{mL}$

ii) 温度：温度变化的范围为 $\pm 4^\circ\text{C}$ ，按矩形分布处理， $u=15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3}=0.007\text{mL}$

iii) 终点判定偏倚：在氩气中滴定可以消除空气中的 CO_2 造成判定的终点与等当点的偏倚。不确定度可不予考虑。

$$u(V_{\text{T2}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014\text{mL}$$

V_{T2} 为 14.89mL ，将两个分量合成为体积 V_{T2} 的不确定

度 $u(V_{\text{T2}})$ ：

体积 V_{T1}

除温度外，所有分量均与 V_{T2} 相同。

i) 校准： $0.03/\sqrt{6}=0.012\text{mL}$

ii) 温度：滴定 0.3888gKHP 大约消耗 NaOH 的体积为 19mL ，因此其不确定度分量为

$$19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009\text{mL}$$

iii) 偏倚：可忽略

V_{T1} 为 18.64mL ，其标准不确定度 $u(V_{\text{T1}})$ ：

$$u(V_{\text{T1}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015\text{mL}$$

摩尔质量 M_{KHP}

KHP($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$)各组成元素的原子量及其不确定度(从最新的 IUPAC 原子量表查得)为:

| 元素 | 原子量 | 不确定度 | 标准不确定度 |
|----|---------|---------------|----------|
| C | 12.0107 | ± 0.0008 | 0.00046 |
| H | 1.00794 | ± 0.00007 | 0.000040 |
| O | 15.9994 | ± 0.0003 | 0.00017 |
| K | 39.0983 | ± 0.0001 | 0.000058 |

对于每个元素来说,其标准不确定度可按 IUPAC 给出的数值以矩形分布求得。将所给的数值除以 $\sqrt{3}$ 可得到其标准不确定度。

KHP 摩尔质量 M_{KHP} 及其不确定度分别为:

$$M_{\text{KHP}} = 8 \times 12.0107 + 5 \times 1.00794 + 4 \times 15.9994 + 39.0983 = 204.2212 \text{g/mol}$$

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{(8 \times 0.00046)^2 + (5 \times 0.00004)^2 + (4 \times 0.00017)^2 + 0.000058^2} = 0.0038 \text{g/mol}$$

注:单个原子的不确定度分量并非独立的。因此计算原子分量的不确定度时将原子量的标准不确定度乘以原子数。

体积 V_{HCl}

i) 校准: 制造商给定 15mL 移液管的不确定度为 $\pm 0.02\text{mL}$, 按三角形分布处理, 其标准不确定度为

$$0.02 / \sqrt{6} = 0.008 \text{mL}$$

ii) 温度: 实验室温度变化介于 $\pm 4^\circ\text{C}$ 之间。采用矩形分布, 其标准不确定度为:

$$15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0.007 \text{mL}$$

合成上述不确定度分量:

$$u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.008^2 + 0.007^2} = 0.011 \text{mL}$$

表 A3.2 酸碱滴定数据及其不确定度(两次滴定过程)

| | 名称 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定 $u(x)/x$ |
|------------------|---------------------|---------------|---------------|------------------|
| rep | 重复性 | 1 | 0.001 | 0.001 |
| m_{KHP} | KHP 的质量 | 0.3888g | 0.00012g | 0.00031 |
| P_{KHP} | KHP 的纯度 | 1.0 | 0.00029 | 0.00029 |
| V_{T2} | 滴定 HCl 用去 NaOH 的体积 | 14.89mL | 0.014mL | 0.00094 |
| V_{T1} | 滴定 KHP 用去 NaOH 的体积 | 18.64mL | 0.015mL | 0.00080 |
| M_{KHP} | KHP 的摩尔质量 | 204.2212g/mol | 0.0038g/mol | 0.000019 |
| V_{HCl} | 用 NaOH 滴定移取 HCl 的体积 | 15mL | 0.011mL | 0.00073 |

A3.5 步骤 4：计算合成标准不确定度

c_{HCl} 由下式计算得到：

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}}$$

注：本例中，重复性估计值按相对影响处理；因此完整的公式应为

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}} \times \text{rep}$$

先后两次滴定实验的所有中间值及其标准不确定度均列于表 A3.2 中。代入这些数值后

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{18.64 \times 204.2212 \times 15} \times 1 = 0.10139 \text{ mol/L}$$

相应地合成各不确定度分量：

$$\frac{u(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{\text{KHP}})}{m_{\text{KHP}}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{\text{KHP}})}{P_{\text{KHP}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{T2}})}{V_{\text{T2}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{T1}})}{V_{\text{T1}}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{\text{KHP}})}{M_{\text{KHP}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}}\right]^2 + u(\text{rep})^2}$$

$$= \sqrt{0.00031^2 + 0.00029^2 + 0.00094^2 + 0.00080^2 + 0.000019^2 + 0.00073^2 + 0.001^2}$$

$$= 0.0018$$

$$\Rightarrow u_c(c_{\text{HCl}}) = c_{\text{HCl}} \times 0.0018 = 0.00018 \text{ mol/L}$$

电子表格方法（见附录 E）可用于简化上述合成不确定度的计算。表 A3.3 中的电子表格已填入了相应数值，并附有相应的解释。

不同不确定度分量的大小可以用直方图的形式比较。图 A3.6 将表 A3.3 中各分量 $|u(y, x_i)|$ 的值用直方图表示。

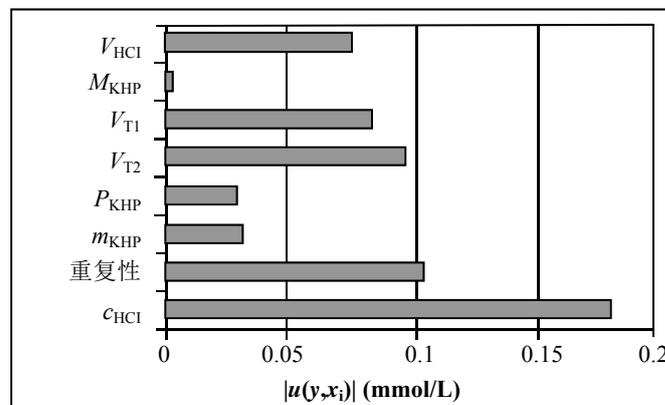


图 A3.6 酸碱滴定的不确定度

将合成标准不确定度乘以包含因子 2 计算扩展不确定度 $U(c_{\text{HCl}})$:

$$U(c_{\text{HCl}}) = 0.00018 \times 2 = 0.0004 \text{ mol/L}$$

HCl 溶液的浓度为: $(0.1014 \pm 0.0004) \text{ mol/L}$

表 A3.3 酸碱滴定---电子表格计算不确定度

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|----|------------------------------|----------|----------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | | | rep | m_{KHP} | P_{KHP} | V_{T2} | V_{T1} | M_{KHP} | V_{HCl} |
| 2 | | 数值 | 1.0 | 0.3888 | 1.0 | 14.89 | 18.64 | 204.2212 | 15 |
| 3 | | 不确定度 | 0.001 | 0.00012 | 0.00029 | 0.014 | 0.015 | 0.0038 | 0.011 |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | rep | 1.0 | 1.001 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 6 | m_{KHP} | 0.3888 | 0.3888 | 0.38892 | 0.3888 | 0.3888 | 0.3888 | 0.3888 | 0.3888 |
| 7 | P_{KHP} | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.00029 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 8 | V_{T2} | 14.89 | 14.89 | 14.89 | 14.89 | 14.904 | 14.89 | 14.89 | 14.89 |
| 9 | V_{T1} | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.64 | 18.655 | 18.64 | 18.64 |
| 10 | M_{KHP} | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2212 | 204.2250 | 204.2212 |
| 11 | V_{HCl} | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15.011 |
| 12 | | | | | | | | | |
| 13 | c_{HCl} | 0.101387 | 0.101489 | 0.101418 | 0.101417 | 0.101482 | 0.101306 | 0.101385 | 0.101313 |
| 14 | $u(y, x_i)$ | | 0.000101 | 0.000031 | 0.000029 | 0.000095 | -0.000082 | -0.000019 | -0.000074 |
| 15 | $\frac{u(y)^2}{u(y, x_i)^2}$ | 3.34E-8 | 1.03E-8 | 9.79E-10 | 8.64E-10 | 9.09E-9 | 6.65E-9 | 3.56E-12 | 5.52E-9 |
| 16 | | | | | | | | | |
| 17 | $u(c_{\text{HCl}})$ | 0.00018 | | | | | | | |

各参数的数值列于第二行 C2 到 I2。它们的标准不确定度列于下一行 (C3-I3)。用电子表格将 C2-I2 的数值复制到第二列从 B5 到 B11。利用上述数据计算得到的结果 (c_{HCl}) 列于 B13。C5 显示的是重复性的数值, 它等于 C2 加上其不确定度 C3。将 C5-C11 的数据计算的结果列于 C13。列 D 至列 I 重复类似的过程。第 14 行(C14-I14)的数值是行(C13-H13)减去 B13 的带符号的差值结果。第 15 行(C15-I15) 是第 14 行(C14-I14)的平方, 其平方和列于 B15。B17 给出了合成标准不确定度, 等于 B15 的平方根。

A3.6 滴定例子中的特殊性

滴定实验的三个特殊性在本例第二部分中进行探讨。本节研究了实验准备或滴定过程中什么因素的变化会对最终结果及其合成标准不确定度产生的影响。

25°C 平均室温的影响

对于常规分析, 分析人员很少会对实验室温度对体积的系统影响进行修正。这种情况涉及到修正所引入的不确定度。

体积测量装置是在 20°C 条件下校准的。但是很少有实验室配备了温度控制装置来保持在该温度。为了说明, 考虑对 25°C 的平均室温进行修正。

应使用修正后的体积来计算最终分析结果, 而不是按 20°C 校准时的体积计算。按照下式, 修正温度对体积的影响:

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

其中

V' : 20℃时的溶液体积

V : 平均温度 T 时的实际体积

α : 水溶液的膨胀系数[℃⁻¹]

T : 实验室实际观测到的温度[℃]

被测量的计算公式应重写为:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{\text{T}_2}}{V'_{\text{T}_1} \cdot V'_{\text{HCl}}}$$

加入温度修正项后:

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{\text{T}_2}}{V'_{\text{T}_1} \cdot V'_{\text{HCl}}} \\ &= \left(\frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \times \left(\frac{V_{\text{T}_2} [1 - \alpha(T - 20)]}{V_{\text{T}_1} [1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{\text{HCl}} [1 - \alpha(T - 20)]} \right) \end{aligned}$$

上式在假设平均温度 T 和水溶液的膨胀系数 α 对于三个体积均是相同的, 可以简化为:

$$c_{\text{HCl}} = \left(\frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \times \left(\frac{V_{\text{T}_2}}{V_{\text{T}_1} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

上式得出的 HCl 浓度与 20℃时有稍微差别:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{204.2236 \times 18.64 \times 15 \times [1 - 2.1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} = 0.10149 \text{ mol/L}$$

该数值仍然落在平均温度为 20℃时结果的合成标准不确定度给出的范围内, 说明对结果无显著影响。由于 25℃平均室温的温差变化还是假设为 ±4℃, 因此, 温度的变化并不影响合成标准不确定度的评估。

肉眼判断滴定终点

如果用酚酞指示剂代替由 pH 曲线求等当点的自动滴定装置作终点判断, 就会引入误差。颜色由透明向红/粉红色转变时, pH 值介于 8.2 至 9.8 之间, 这会额外增加滴定量, 相对测定 pH 值的自动终点识别装置来说引入了误差。研究显示这会使体积增加 0.05mL, 同时肉眼判断的标准不确定度大约为 0.03mL。应在最终结果计算时考虑过量滴定导致的误差。肉眼判断时实际的体积为:

$$V_{\text{T}_1; \text{Ind}} = V_{\text{T}_1} + V_{\text{Excess}}$$

其中:

$V_{\text{T}_1; \text{Ind}}$: 肉眼判断终点时的体积

V_{T_1} : 等当点时的体积

V_{Excess} : 使酚酞变色需要增加的体积

上述体积的修正导致被测量计算式的改变:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot (V_{\text{T2;Ind}} - V_{\text{Excess}})}{M_{\text{KHP}} \cdot (V_{\text{T1;Ind}} - V_{\text{Excess}}) \cdot V_{\text{HCl}}}$$

标准不确定度 $u(V_{\text{T2}})$ 和 $u(V_{\text{T1}})$ 必须用肉眼判断终点的标准不确定度作为终点判断重复性的不确定度分量重新计算,

$$u(V_{\text{T1}}) = u(V_{\text{T1;Ind}} - V_{\text{Excess}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2 + 0.03^2} = 0.034\text{mL}$$

$$u(V_{\text{T2}}) = u(V_{\text{T2;Ind}} - V_{\text{Excess}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2 + 0.03^2} = 0.033\text{mL}$$

合成标准不确定度 $u_c(c_{\text{HCl}}) = 0.0003\text{mol/L}$ 比以前大得多。

三次测定求得最终结果

两次滴定实验重复了三次后, 求得最终结果。三次测定可减少重复性的分量, 减少总不确定度。

正如本例第一部分所述, 将所有重复实验的变化进行合并作为总的实验重复性, 见图 A3.5 所示的因果关系图。

各不确定度分量通过下列方式计算:

质量 m_{KHP}

$$\text{线性: } 0.15/\sqrt{3} = 0.087\text{mg} \Rightarrow u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times 0.87^2} = 0.12\text{mg}$$

纯度 P_{KHP}

$$\text{纯度: } 0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$$

体积 V_{T2}

$$\text{校准: } 0.03/\sqrt{6} = 0.012\text{mL}$$

$$\text{温度: } 15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007\text{mL} \Rightarrow u(V_{\text{T2}}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014\text{mL}$$

重复性

三次测定的质量记录显示长期的实验平均标准偏差为 0.001(以 RSD 表示)。不建议使用三次测定的实际标准偏差, 因为它本身包含了 52% 的不确定度。三次测定(三次独立测定)的标准不确定度由 0.001 除以 $\sqrt{3}$ 得到:

$$Rep = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058 \quad (\text{RSD})$$

体积 V_{HCl}

$$\text{校准: } 0.02/\sqrt{6} = 0.008\text{mL}$$

$$\text{温度: } 15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007\text{mL}$$

$$u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.01\text{mL}$$

摩尔质量 M_{KHP} :

$$u(M_{\text{KHP}}) = 0.0038 \text{ g/mol}$$

体积 V_{T1}

$$\text{校准: } 0.03/\sqrt{6} = 0.012\text{mL}$$

$$\text{温度: } 19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009\text{mL}$$

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015\text{mL}$$

所有不确定度分量的值均列于表 A3.4。合成标准不确定度为 0.00016 mol/L，由于是三次测定因此是略有下降。各不确定度分量的直方图图示对比见图 A3.7，可明显看出不确定度的主要来源。虽然重复性分量大大降低了，体积的不确定分量仍保持原来的数值，限制了进一步的改善。

表 A3.4 重复酸碱滴定的数值和不确定度

| | 名称 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定 $u(x)/x$ |
|-----------|--------------------|---------------|---------------|------------------|
| Rep | 重复性 | 1.0 | 0.00058 | 0.00058 |
| m_{KHP} | KHP 的质量 | 0.3888g | 0.00013g | 0.00033 |
| P_{KHP} | KHP 的纯度 | 1.0 | 0.00029 | 0.00029 |
| V_{T2} | 滴定 HCl 用去 NaOH 的体积 | 14.90mL | 0.014mL | 0.00094 |
| V_{T1} | 滴定 KHP 用去 NaOH 的体积 | 18.65mL | 0.015mL | 0.0008 |
| M_{KHP} | KHP 的摩尔质量 | 204.2212g/mol | 0.0038g/mol | 0.000019 |
| V_{HCl} | 用 NaOH 滴定的 HCl 体积 | 15mL | 0.01mL | 0.00067 |

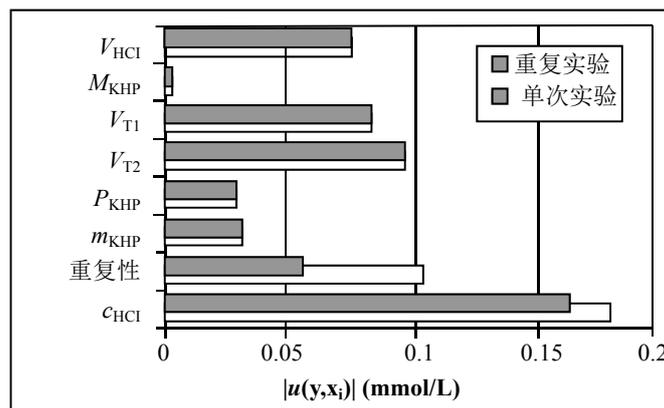


图 A3.7 重复实验酸碱滴定的值和不确定度

示例 A4 利用实验室内部确认研究进行不确定度评估 面包中有机磷农药的测定

概要

目的

使用萃取和气相色谱（GC）方法测定面包中有机磷农药残留量。

测定程序

有机磷农药残留测定所需步骤见图 A4.1。

被测量

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot C_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ mg/kg}$$

其中：

P_{op} 样品中农药的质量分数[mg/kg]

I_{op} 样品萃取液的峰响应值

C_{ref} 参考标准的质量浓度[μg/mL]

V_{op} 提取液的最终体积 [mL]

I_{ref} 参考标准的峰响应值

Rec : 回收率

m_{sample} :待测子样品的质量[g]

F_1 :表示中间条件下中间精密度影响的修正系数

F_{hom} :样品非均匀性修正因子

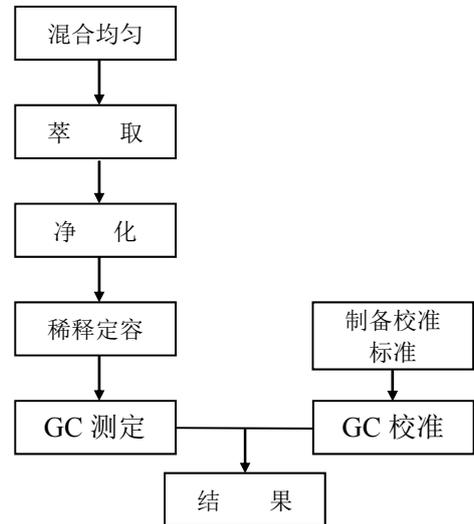


图 A4.1 有机磷农药分析

不确定度来源识别

相关不确定度来源见图 A4.2 因果关系图。

不确定度分量的量化

基于实验室内部确认数据，三个主要的分量见表 A4.1，其直观比较见直方图 A4.3（数值取自表 A4.5）

表 A4.1: 农药分析的不确定度

| 描述 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ | 评述 |
|----------------|--------|---------------|-------------------|---------------|
| 精密度 (1) | 1.0 | 0.27 | 0.27 | 基于不同类型样品的平行试验 |
| 偏倚 (回收率) (2) | 0.9 | 0.043 | 0.048 | 加标样品 |
| 其它来源 (3) (均匀性) | 1.0 | 0.2 | 0.2 | 基于假设模型的评估 |
| P_{op} | ---- | ---- | 0.34 | 相对标准不确定度 |

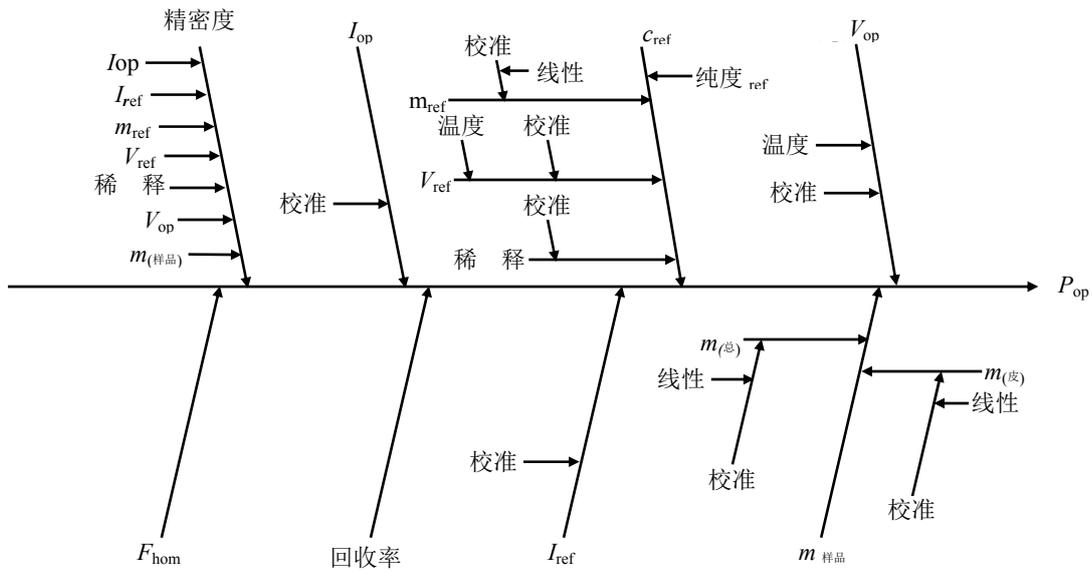
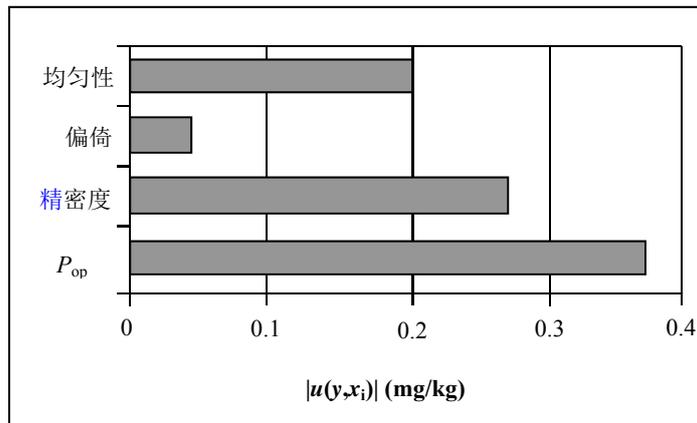


图 A4.2 农药分析的不确定度来源



$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 A4.5

图 A4.3 农药分析的不确定度

例 A4 面包中有机磷农药的测定

详细讨论

A4.1 介绍

本例说明了用实验室内部确认的数据计算测量不确定度的方法。本测量的目的是测定面包中有机磷农药残留量。通过测定加标样品确认方案和实验确定了方法性能。假设样品中加标物和原有的分析物由于测量响应不同而导致的不确定度相对于结果的总不确定度来说是比较小的。

A4.2 步骤 1：技术规定

被测量是面包样品中农药残留的质量分数。对于大量的分析方法来说，被测量的技术规定最好是在分析方法的不同阶段进行详细说明，同时提供被测量的计算公式。

程序：

图A4.4给出了测量程序的简要步骤。各步骤如下：

i) 均匀化：将完整的样品切成小碎片（约 2cm），从中随机选择 15 个小碎片，并把该子样品混合均匀。当怀疑极度不均匀时，则混合前按比例取样。

ii) 称量分析用的子样品，得到 m_{sample}

iii) 萃取：用有机溶剂定量萃取被分析物，转移进硫酸钠柱进行脱水，用 Kuderna-Danish 装置浓缩萃取液。

iv) 液-液萃取：

v) 乙腈/己烷分配液，用己烷冲洗乙腈萃取液，通过硫酸钠柱干燥己烷层。

vi) 通过用气体把萃取液吹至近干，以达到浓缩洗过的萃取液。

vii) 在 10mL 刻度管内将浓缩液稀释至标准体积 V_{op} （约 2mL）。

viii) 测定：注射 $5\mu\text{L}$ 样品萃取液至 GC 中测量，得到峰响应值 I_{op} 。

ix) 制备浓度约 $5\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液（实际质量浓度为 c_{ref} ）。

x) 用制备的标准溶液作 GC 校准。注射 $5\mu\text{L}$ 标准溶液到 GC 中，得到参考标准峰响应值 I_{ref} 。

计算：

最终样品萃取液的质量浓度 c_{op} 为：

$$c_{\text{op}} = c_{\text{ref}} \cdot \frac{I_{\text{op}}}{I_{\text{ref}}} \mu\text{g/mL}$$

总试样中的农药含量水平 P_{op} （以 mg/kg 计）估值为：

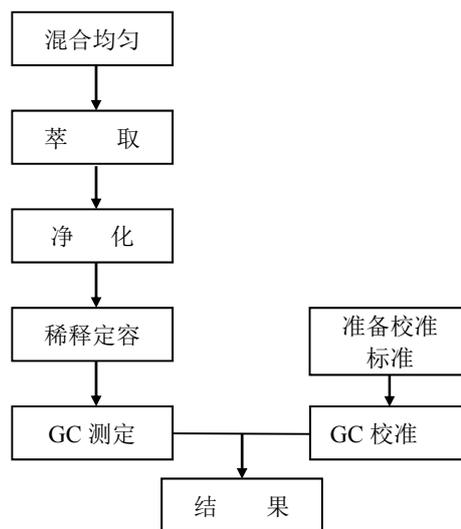


图 A4.4 有机磷农药分析

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Rec \cdot m_{sample}} \text{mg/kg}$$

或将 c_{op} 替换得:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \text{mg/kg}$$

其中:

P_{op} :样品中农药的质量分数[mg/kg]

I_{op} :样品萃取液的峰响应值

c_{ref} :参考标准的质量浓度[μg/mL]

V_{op} :萃取液的最终体积[mL]

I_{ref} :参考标准的峰响应值

Rec : 回收率

m_{sample} :待测子样品的质量[g]

范围: 此方法适用于化学性质相近、含量介于 0.01 至 2 mg/kg 小范围的不同面包类基质中的农残分析。

A4.3 步骤 2 识别和分析不确定度来源

对这样一个复杂的分析程序，识别所有的不确定度来源最好方法是绘制一个因果关系图，被测量计算公式中的参数在图中作为主要分支。分析程序 (A4.2) 的每一步，将更多影响因素添加到该图上，直到贡献因素对结果的影响变得足够小而忽略不计。

样品的非均匀性不是原始被测量公式中的参数，但很显然它在分析程序中对分析结果有很大的影响。因此在因果图中加上了一个新的分支 F_{hom} ，该因子代表样品的非均匀性 (图 A4.5)。

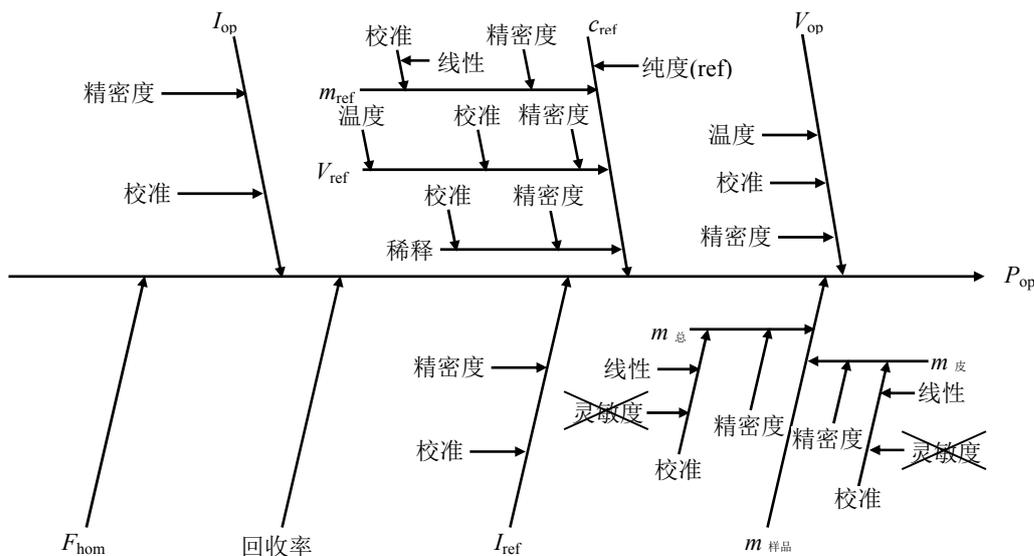


图 A4.5 将样品非均匀性作为一个主要分支加入后的因果图

最后，样品非均匀性引入的不确定度分量应引入被测量的计算公式。为了明确地表明非均匀性带

来的影响，被测量计算公式改写成下式：

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \quad [\text{mg/kg}]$$

其中 F_{hom} 是修正因子，在原先计算公式中设为 1。这就明确了修正因子的不确定度必须包括在总的评估中。这个最终的公式也表明了不确定度是怎样应用的。

注：修正因子：这个方法非常通用，但可能对突出那些隐藏着的假设很有价值。原则上，每次测量都与这些通常设为 1 的修正因子相关。例如， c_{op} 的不确定度可以被表示为 c_{op} 的标准不确定度，或是代表修正因子不确定度的标准不确定度。对于后者，该数值等同于以相对标准偏差表示的 c_{op} 的不确定度。

A4.4 步骤 3：不确定度分量的量化

依据第 7.7 节，各类不确定度分量的量化可以利用实验室内部开发和确认研究中的数据。

- 现有分析过程总体随机效应导致的最佳估计值
- 总体偏倚（回收率）的最佳可能估计值及其不确定度
- 总的性能研究中没有完全考虑的其他影响因素导致的不确定度的量化

为使这些输入数据的关系和覆盖面更加明确，有必要对因果图做些重新调整（图 A4.6）。增加“精密度”分支以代表中间精密度研究所覆盖的所有影响因子。但这次重新调整并不包括纯度对 C_{ref} 的影响，因为在平行样测试中每次均加入了同样纯度的标准物质（标准样品）。

注：通常，样品按小批次进行检测，每一批次包括一套标准品，一个控制偏倚的回收率检查样和检查批内精密度的随机平行样。如果这些检查表明显著偏离在确认过程中所确定的性能，则应采取纠正措施。这些基本的质量控制满足使用确认数据进行常规检测不确定度评估的主要要求。

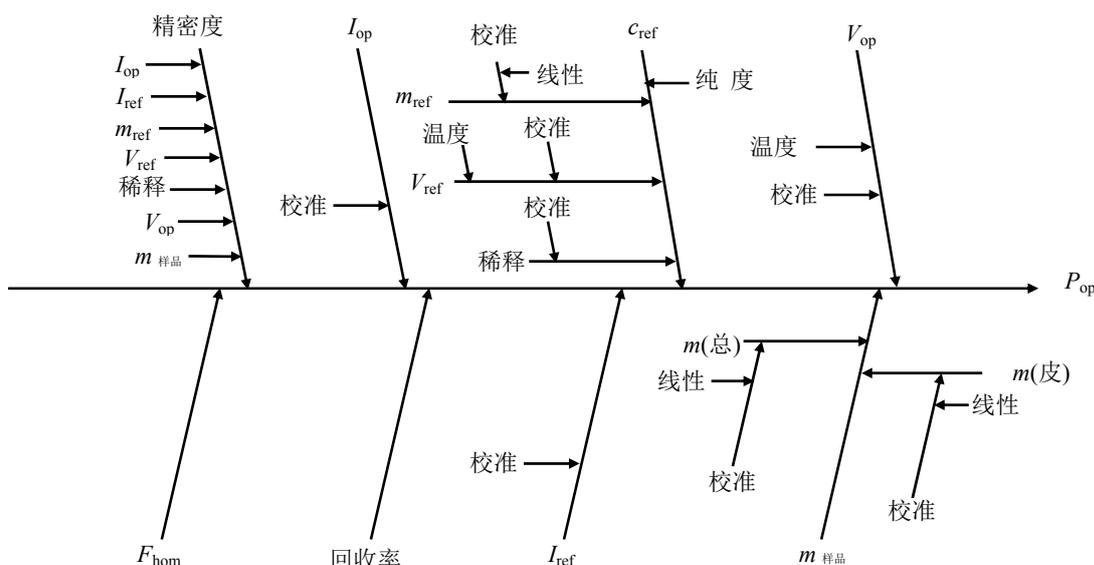


图 A4.6 使用方法确认研究的数据后重新调整的因果图

在因果图中插入“精密度”额外影响分支，计算 P_{op} 的模型变为：

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \quad \text{mg/kg} \quad \text{公式 A4.1}$$

其中 F_1 是中间精密度条件下变量影响因子。为了计算方便,像考虑均匀性一样,精密度也用乘法因子 F_1 表示。

现在讨论不同的影响因素的不确定度评估。

1. 精密度研究

对不同面包样品中的典型有机磷农药进行一系列平行测试(同一均匀样品、完整的萃取/测定程序重复两次),以获得该分析程序总的随机变异(精密度)。测定结果见表 A4.2。

标准化差值数据(差值除以平均值)给出了总的随机变异(中间精密度)的数值。为了得到单次测量的相对标准不确定度的估计值,求该标准化差值的标准偏差并除以 $\sqrt{2}$,这样就可以把成对差值的标准偏差修正为单次测定值的标准不确定度,得到总的测试程序随机变异的标准不确定度:

$0.382/\sqrt{2} = 0.27$, 它包括回收率的随机变异,但不包括样品均匀性影响。

注:乍看起来平行测试提供的自由度可能不够,但本文的目的并不是为了得到某种面包中某种特定农药分析过程的精密度的准确数据。而是对一系列不同物质(本例中是不同类型的面包)和不同分析物水平进行测试研究,筛选出有代表性的典型有机磷农药。通过对许多物质开展平行测试,该方法中每一种物质平行测试的自由度约为 1,总自由度为 15。

表 A4.2: 农药分析平行测试的结果^{#1}

| 农药残留 | D1 (mg/kg) | D2 (mg/kg) | 平均值 (mg/kg) | D1 与 D2 的差值 D1-D2 | 差值/平均值 |
|-------|---------------|---------------|----------------|----------------------|--------|
| 马拉硫磷 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 0.00 | 0.000 |
| 马拉硫磷 | 1.30 | 0.90 | 1.10 | 0.40 | 0.364 |
| 马拉硫磷 | 0.57 | 0.53 | 0.55 | 0.04 | 0.073 |
| 马拉硫磷 | 0.16 | 0.26 | 0.21 | -0.10 | -0.476 |
| 马拉硫磷 | 0.65 | 0.58 | 0.62 | 0.07 | 0.114 |
| 甲基嘧啶磷 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.000 |
| 甲基毒死蜱 | 0.08 | 0.09 | 0.085 | -0.01 | -0.118 |
| 甲基嘧啶磷 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.000 |
| 甲基毒死蜱 | 0.01 | 0.02 | 0.015 | -0.01 | -0.667 |
| 甲基嘧啶磷 | 0.02 | 0.01 | 0.015 | 0.01 | 0.667 |
| 甲基毒死蜱 | 0.03 | 0.02 | 0.025 | 0.01 | 0.400 |
| 甲基毒死蜱 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | -0.02 | -0.400 |
| 甲基嘧啶磷 | 0.07 | 0.08 | 0.75 | -0.01 | -0.133 |
| 甲基毒死蜱 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.00 | 0.000 |
| 甲基嘧啶磷 | 0.06 | 0.03 | 0.045 | 0.03 | 0.667 |

注 1: 平行样均分别测定。

2. 偏倚研究

在实验室内部确认研究中是通过使用加标样品(将均匀的样品分份,其中 1 份加标)来获得分析程序的偏倚。表 A4.3 收集了对各种类型加标样品长期研究的结果。

和本研究相关的数据行（灰色标记行）是“面包”行，数据显示了 42 个样品的平均回收率为 90%，标准偏差为（ s ）为 28%。标准不确定度采用平均值的标准偏差计算得到：

$$u(\overline{Rec}) = 0.28 / \sqrt{42} = 0.0432$$

用 t 检验来确定平均回收率是否与 1.0 有显著性差异。检验统计量 t 用下式来计算：

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0.9)}{0.0432} = 2.31$$

该值与 95%置信度， $n-1$ 自由度下的双侧临界值 t_{crit} 比较（其中 n 是用来评估 \overline{Rec} 的测试结果的数目），假如 t 大于或等于 t_{crit} 值，则 \overline{Rec} 与 1 有显著性差异。

$$t = 2.31 \geq t_{crit,41} \cong 2.021$$

本例中，使用了修正因子（ $1/\overline{Rec}$ ），因此 \overline{Rec} 被明确地包含在结果的计算中。

表 A4.3：农药残留的回收率研究

| 基质 | 残留类型 | 浓度(mg/kg) | N ¹⁾ | 平均值 ²⁾ (%) | s ²⁾ (%) |
|-----------|------|-----------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| 废油 | PCB | 10.0 | 8 | 84 | 9 |
| 黄油 | OC | 0.65 | 33 | 109 | 12 |
| 复合动物饲料 I | OC | 0.325 | 100 | 90 | 9 |
| 动物和蔬菜油脂 I | OC | 0.33 | 34 | 102 | 24 |
| 1987 芸苔 | OC | 0.32 | 32 | 104 | 18 |
| 面包 | OP | 0.13 | 42 | 90 | 28 |
| 甜面包干 | OP | 0.13 | 30 | 84 | 27 |
| 肉和骨粉饲料 | OC | 0.325 | 8 | 95 | 12 |
| 玉米麸质 | OC | 0.325 | 9 | 92 | 9 |
| 油菜饲料 I | OC | 0.325 | 11 | 89 | 13 |
| 小麦饲料 I | OC | 0.325 | 25 | 88 | 9 |
| 大豆饲料 I | OC | 0.325 | 13 | 85 | 19 |
| 大麦饲料 I | OC | 0.325 | 9 | 84 | 22 |

(1) 测试次数。

(2) 平均值和样品标准偏差 s 以回收率百分比给出。

3. 其它不确定度来源

图 A4.7 的因果图表明哪些其它不确定度来源是：

- (1) 被精密度数据合理地覆盖；
- (2) 被回收率数据覆盖；或
- (3) 必须进一步研究，并最终在不确定度计算中加以考虑。

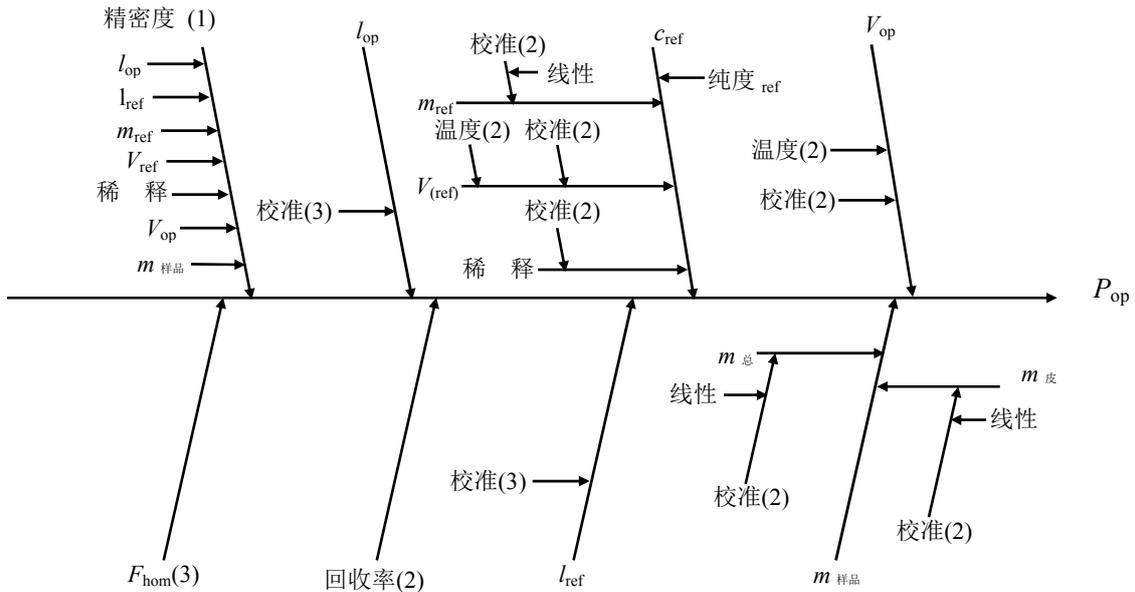


图 A4.7 不确定度其它来源的评估

- (1) 其贡献量（公式 A4.1 中的 F_1 ）包含在分析程序中间精密度研究计算的相对标准偏差中。
- (2) 在分析程序的偏倚研究中加以考虑。
- (3) 将在其它来源的不确定度评价中加以考虑。

所有的天平和重要的体积测量装置处于常规控制下。精密度和回收率研究已经考虑了不同体积测量装置校准的影响，因为在研究中使用了不同的容量瓶和移液管。超过半年的持续广泛的随机变异研究也考虑了环境温度对结果的影响。因此只剩下参考物质的纯度、GC 响应中可能的非线性（在图中用校准项 I_{ref} 和 I_{op} 表示）和样品的均匀性这些额外分量需要研究。

制造商给出了标准物质（标准样品）的纯度为 $99.53\% \pm 0.06\%$ 。纯度是潜在的不确定度来源，其标准不确定度为 $0.0006 / \sqrt{3} = 0.00035$ （矩形分布）。但是这个分量很小（例如：与精密度估计值相比），所以很明显可以忽略这个分量。

在确认研究中已建立了给定的浓度范围内相关有机磷农药的响应线性关系。此外，表 A4.2 和表 A4.3 中展示的不同分析水平的研究也表明非线性对所观测的精密度有贡献，因此不需要额外考虑非线性影响。实验室内部确认方法研究已经证明了这一点。

面包子样品的均匀性是其他的不确定度来源最后一个要加以研究的。尽管已经进行了大规模的文献检索，但还是没有找到有关面包产品中痕量有机成分分布的文献数据（乍看这很令人惊讶，但大多数食品检测人员总是尽量使样品均匀，而不愿意单独对非均匀性做出评估），而直接测定均匀性也是不实际的。因此，不均匀性不确定度分量的评估必须基于所使用的抽样方法。

为了有助于估算，考虑了一系列可能的农药残留分布情形，并使用简单的二项式统计分布来计算被分析样品中农药总量的标准不确定度（见 A4.6 节）。农药残留分布情形和最终样品中农药含量的相对标准不确定度计算结果如下：

- 分布 (a) 农药残留仅分布在样品顶表面：0.58

·分布 (b) 农药残留仅均匀地分布在样品表面: 0.20

·分布 (c) 农药残留均匀地分布在整个样品中, 但是因为蒸发和分解的原因, 越靠近表面农药残留的浓度越低: 0.05-0.10 (取决于“表面层”的厚度)。

分布(a)特别适于比例取样或者是完全均匀的情况 (见 4.2 小节, “程序” i 段落), 只有在装饰性添加物 (全谷物) 加到一个表面上时才会是这种分布。分布(b)被认为可能是最差的情况, 分布(c)被认为最有可能的情况, 但是不易与(b)区别。基于以上分析, 选择 0.20 这个数值。

注: 非均匀性模型详细描述见本例的最后一节。

A4.5 步骤 4: 计算合成标准不确定度

在分析程序的实验室内部确认研究中, 对中间精密度、偏倚和所有其它可能的不确定度来源进行了彻底研究。相关数值和不确定度列在表 A4.4 中。

表 A4.4: 农药分析的不确定度

| 描述 | 数值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ | 备注 |
|--------------|-----------|---------------|-------------------|-------------|
| 精密度 (1) | 1.0 | 0.27 | 0.27 | 不同类型样品的平行测试 |
| 偏倚(回收率) (2) | 0.9 | 0.043 | 0.048 | 加标样品 |
| 其它来源(3)(均匀性) | 1.0 | 0.2 | 0.2 | 基于假设模型的评估 |
| P_{op} | ---- | ---- | 0.34 | 相对标准不确定度 |

因为数学模型 (方程 A4.1) 中都是相乘关系, 因此这些相对数值可以被合成为:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0.27^2 + 0.048^2 + 0.2^2} = 0.34 \Rightarrow u_c(P_{op}) = 0.34 \times P_{op}$$

本例的电子表格采用了表 A4.5 的形式。注意电子表格计算的是标称修正结果 1.1111 的绝对值的不确定度(0.373), 由此得到相对标准不确定度 $0.373/1.111=0.34$ 。

三个不同的不确定度分量的相对大小可用直方图来比较, 图 A4.8 所示的值 $|u(y, x_i)|$ 取自表 A4.5。

精密度是测量不确定度的最大分量。由于这个分量是从方法总的变异性演化而来, 应进一步开展实验查明可以进行哪些改进。例如, 在取样前均匀一整条面包可以显著地降低不确定度。

扩展不确定度 $U(P_{op})$ 由合成标准不确定度乘以包含因子 2 计算得到:

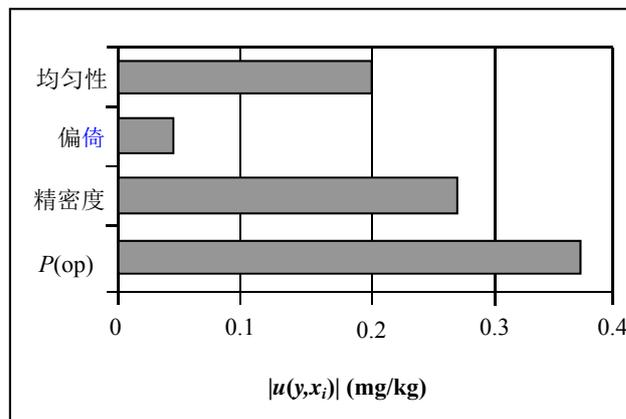
$$U(P_{op}) = 0.34 \times P_{op} \times 2 = 0.68 \times P_{op}$$

表 A4.5: 农药分析的不确定度

| | A | B | C | D | E |
|---|-----|------|------|-------|-----|
| 1 | | | 精密度 | 偏倚 | 均匀性 |
| 2 | | 数值 | 1.0 | 0.9 | 1.0 |
| 3 | | 不确定度 | 0.27 | 0.043 | 0.2 |
| 4 | | | | | |
| 5 | 精密度 | 1.0 | 1.27 | 1.0 | 1.0 |
| 6 | 偏倚 | 0.9 | 0.9 | 0.943 | 0.9 |
| 7 | 均匀性 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.2 |
| 8 | | | | | |

| | | | | | |
|----|-----------------------|--------|------------------------------|---------|---------|
| 9 | P_{op} | 1.1111 | 1.4111 | 1.0604 | 1.333 |
| 10 | $u(y, x_i)$ | | 0.30 | -0.0507 | 0.222 |
| 11 | $u(y)^2, u(y, x_i)^2$ | 0.1420 | 0.09 | 0.00257 | 0.04938 |
| 12 | | | | | |
| 13 | $u(P_{op})$ | 0.377 | (0.377/1.111=0.34, 相对标准不确定度) | | |

各个参数的值输入到第二行 C2 到 E2。它们的标准不确定度在其下行 (C3:E3)。表中把 C2-E2 的数据复制到第二列 B5-B7。使用这些值计算出的值在 B9 (=B5×B7/B6, 基于公式 A4.1)。C5 是 C2 精密度值加上 C3 其不确定度后的结果。使用 C5: C7 的数据计算得到的结果在 C9。在 D 和 E 列遵循相同的程序。第 10 行 (C10: E10) 的数据是第 9 行 (C9:E9) 的数据减去 B9 得到的带符号的差值。第 11 行数据 (C11:E11) 是第 10 行 (C10:E10) 的数据平方, 把 (C11:E11) 相加得到 B11。B11 平方根得到 B13, 这是合成不确定度。



$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 A4.5

图 A4.8 农药分析的不确定度

A4.6 特殊部分：非均匀性模型

假设样品中所有有关的被分析物质, 无论其状态如何, 均可以萃取出来进行分析, 非均匀性最糟糕的情况是所有待测的物质全部集中在样品的某个或几个部位。常见的与样品非均匀性密切相关的例子是在整个样品的不同部分有两个不同含量的待测物质, 在这里分别叫做 L_1 和 L_2 。在随机二次抽样前提下, 这类非均匀性的影响可使用二项式统计法评估。所需的数值有: 在切开样品后随机选取的 n 个等份样品中待测物质含量的平均值 μ 和标准偏差 σ 。

这些数值可由下式计算得到:

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow \mu = n p_1 (l_1 - l_2) + n l_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = n p_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

其中 l_1 和 l_2 分别是总量为 X 、 L_1 和 L_2 代表的样品区域所抽取的等份样品中的待测物含量; p_1 和 p_2 分别代表从这些区域中所抽取的概率, 与总数量相比, 所抽取的样品数 n 应该小。

假设一个典型的面包样品, 大小约为 $12 \times 12 \times 24 \text{cm}$, 每一小等份样品的尺寸为 $2 \times 2 \times 2 \text{cm}$ (总共有 432 个等份样品), 从中随机选择 15 份样品, 混匀, 前述不确定数值计算如下。

分布 (a)

待测物质只分布于样品某个单独的较大表面 (顶表面)。因此 L_2 是 0, l_2 也是 0; L_1 是 1, 每一份含有顶表面的样品待测物质含量为 l_1 , 根据给出的尺寸, 显然等份样品的六分之一 ($2/12$) 满足该标准, 因此 p_1 是 $1/6$ 或 0.167, l_1 是 $X/72$ (也就是有 72 份“顶表面”等份样品), 可以给出:

$$\mu = 15 \times 0.167 \times l_1 = 2.5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.167 \times (1 - 0.17) \times l_1^2 = 2.08l_1^2 \Rightarrow \sigma = \sqrt{2.08l_1^2} = 1.44l_1 \Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.58$$

注：为了计算在整个样品中的含量 X ， μ 乘以 $432/15$ ，得到 X 的平均值的估计值：

$$X = \frac{432}{15} \times 2.5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

这个结果是典型的随机取样；平均值的期望值正好等于总体的平均值。对于随机取样，除了已在这里表示为 σ 或 RSD 的重复性变化外，对总的不确定度没有其他贡献。

分布 (b)

待测物质均匀地分布在所有表面上。遵循以上相似的讨论，并假设所有的表面等份样品包含相同的物质含量 l_1 ， l_2 也是 0，根据所给的尺寸 p_1 计算如下：

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0.63$$

也就是 p_1 是“外层”2cm 样品的概率分数。使用相同的假设，则 $l_1 = X/272$

注：与分布 (a) 相比数值有变化。

$$\mu = 15 \times 0.63 \times l_1 = 9.5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.63 \times (1 - 0.63) \times l_1^2 = 3.5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5 \times l_1^2} = 1.87l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.2$$

分布 (c)

由于蒸发或其它损失，物质含量在接近表面时减少至 0。这个例子可以简单地考虑为分布 (b) 的反面， $p_1 = 0.37, l_1 = X/160$ ，计算如下：

$$\mu = 15 \times 0.37 \times l_1 = 5.6l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times l_1^2 = 3.5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5 \times l_1^2} = 1.87l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.33$$

可是假如损失延伸的深度小于移取样品的尺寸，如预期的情况，每小块都含有一定待测物质， l_1 和 l_2 都不为零。例如，所有外部等份样品均含有样品的 50% 的“中心”部分和 50% 的“外部”部分。

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X/296$$

$$\mu = 15 \times 0.37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2 = 15 \times 0.37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20.6l_2$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3.5l_2^2$$

给出 RSD 是： $1.87/20.6=0.09$

该模型对应待测物质损失厚度为 1cm 的情况，典型的面包样品其面包皮厚度小于或等于 1cm，把这作为待测物质损失的深度，（面包皮的形成抑制了该深度下待测物质的损失），因此断定，分布(c)的实际变化，所得的值 σ/μ 不会超过 0.09。

注：在本例中，与被抽取作均匀性的等份样品相比，非均匀性部分相对较少，这将会使不确定度的贡献降低。据此，当较大量的内含物（例如含在面包块中的谷物颗粒）中含有不成比例的待测物质的量时，就无需另外建立模型。只要所抽取的含有待测物的均匀性样品概率足够大，则其不确定度的贡献均不会超出上述分布的计算范围。

示例 A5：原子吸收光谱法测定陶瓷中镉溶出量

概要

目的

用原子吸收光谱法测定陶瓷器皿中镉溶出量。为执行理事会指令 84/500/EEC，所使用的方法是标准方法 BS6748。

测量程序

流程图（图 A5.1）列出了测定陶瓷器皿中镉溶出量的各个步骤。

被测量

根据 BS6748 的规定，被测量为单位面积的镉溶出量，对于特定测试样从下式可以计算：

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \quad \text{mg/dm}^2$$

表 A5.1 描述了式中各个变量。

不确定度来源的识别

相关的不确定度来源如图 A5.2 的因果图所示。

图 A5.1 可浸取金属测量程序

不确定度来源的量化

各不确定度分量的大小列于表 A5.1 中，图 A5.3 进行了直方图比较。

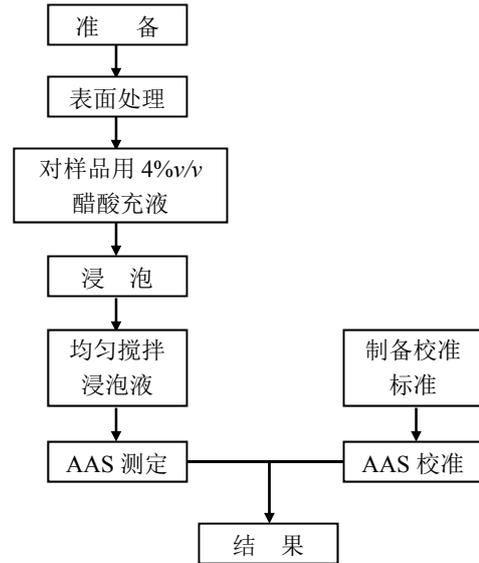


表 A5.1: 镉溶出量测定中的不确定度

| | 描述 | 值 x | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确定度 $u(x)/x$ |
|------------|-----------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| c_0 | 浸取液中镉含量 | 0.26 mg/L | 0.018 mg/L | 0.069 |
| d | 稀释系数（如使用） | 1.0 ^{注1} | 0 ^{注1} | 0 ^{注1} |
| V_L | 浸取液体积 | 0.332 L | 0.0018 L | 0.0054 |
| a_V | 液体表面积 | 5.73 dm ² | 0.19dm ² | 0.033 |
| f_{acid} | 酸浓度的影响 | 1.0 | 0.0008 | 0.0008 |
| f_{time} | 浸泡时间的影响 | 1.0 | 0.001 | 0.001 |
| f_{temp} | 温度的影响 | 1.0 | 0.06 | 0.06 |
| r | 每单位面积镉溶出量 | 0.015mg/dm ² | 0.0014mg/dm ² | 0.092 |

注 1：本例中没有稀释，因此 d 正好为 1.0。

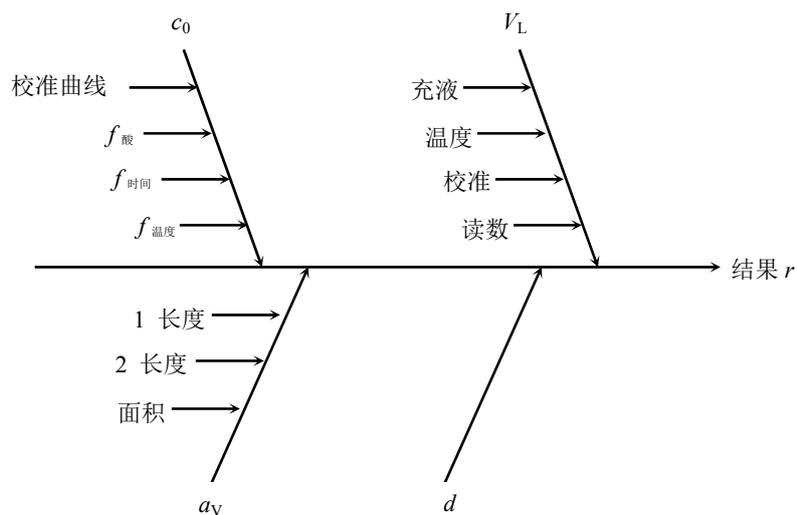
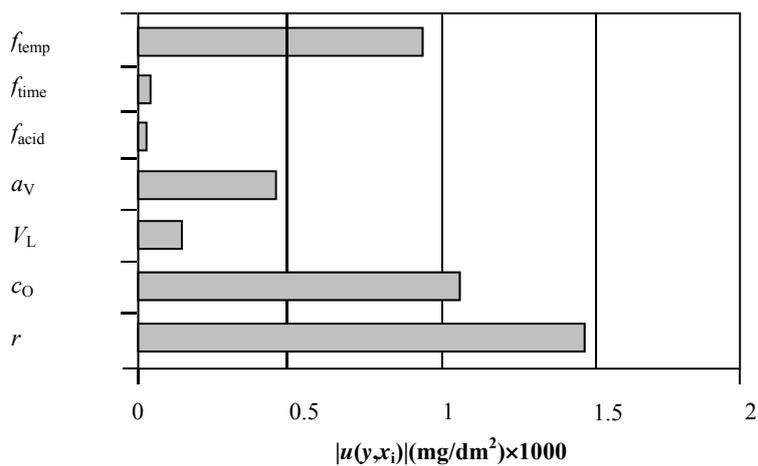


图 A5.2 测定浸出镉的不确定度来源



$u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 A5.4

图 A5.3 测定浸出镉的不确定度

示例 A5：原子吸收光谱法测定陶瓷中镉溶出量

详细讨论

A5.1 介绍

这是评估一个程序规定（经验）方法的不确定度的示例。在遵守理事会指令 84/500/EEC 前提下，本实验按方法 BS 6784S 测定“类别 1”陶瓷样品金属溶出量。该检测利用 4%（v/v）醋酸水溶液作介质，使用原子吸收光谱仪（AAS）测定陶瓷表面溶出的铅或镉的量。此分析方法获得的结果仅与用相同方法得到的其它结果相比较。

A5.2 步骤 1：技术规定

英国标准 BS 6748：1986 “陶瓷、玻璃、玻璃-陶瓷和搪瓷器皿中溶出的金属限量”给出了完整的测定程序，由此形成了被测量的技术规定。在此仅对相关规定进行大概描述。

A5.2.1 仪器和试剂的技术要求

影响不确定度的试剂规格：

- 新配制的 4%（v/v）冰醋酸水溶液，用水将 40mL 冰醋酸稀释至 1 升来制备。
- 用 4%（v/v）醋酸配制浓度为 (1000 ± 1) mg/L 的铅标准溶液。图 A5.4 浸取金属程序
- 用 4%（v/v）醋酸配制浓度为 (500 ± 1) mg/L 的镉标准溶液。

实验用玻璃仪器要求至少是 B 级，测定过程中在 4%醋酸溶液中浸泡不可检测到铅或镉。要求原子吸收光谱仪的检出限为：铅 0.2 mg/L，镉 0.02 mg/L。

A5.2.2 程序

图 A5.4 概括说明了整个测定程序。影响不确定度评估的技术规定有：

i) 将样品放在 (22 ± 2) °C 下进行预处理，适当情况下（例如本例中“类别 1”的产品），测量样品的表面积。本例中，测得表面积是 5.73dm^2 （表 A5.1 和 A5.3 列出了本例的实验数据）。

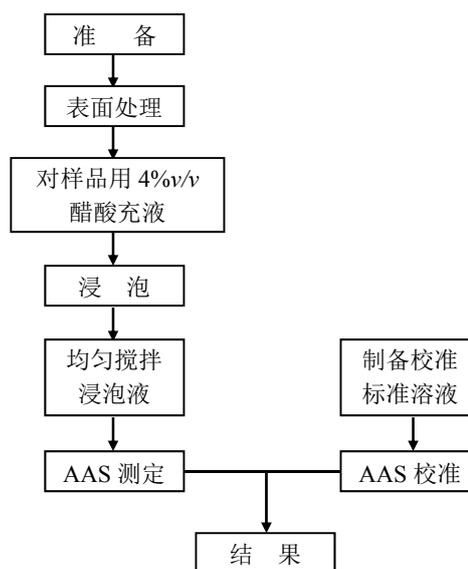
ii) 将 (22 ± 2) °C 的 4% v/v 醋酸溶液注入经预处理后的样品中，直到离溢出点不超过 1mm 的距离，从上口边缘计起，对于扁平边缘或倾斜边缘的样品，则注到离样品最外边缘不超过 6mm。

iii) 记录 4% v/v 醋酸溶液的用量，精确至 $\pm 2\%$ （本例使用了 332mL 醋酸）。

iv) 样品在 (22 ± 2) °C 的条件下放置 24 小时（测镉时要避光放置），并采取适当的措施防止挥发损失。

v) 放置后，搅拌溶液使其充分混匀，取一部分测试样，必要时进行稀释（稀释系数为 d ），选用适当的波长在 AA 仪器上进行分析，本例中采用最小二乘法校准曲线计算。

vi) 计算结果（见下面）并报告总浸取液中铅和/或镉的量，对于类别 1 的产品，用每平方分米表



面积含多少毫克铅或镉的方式表示，对于类别 2 和 3 的产品，用每升体积含多少毫克铅或镉表示。

A5.3 步骤 2：识别和分析不确定度来源

步骤 1 描述了整个“经验方法（empirical method）”。如果这个方法在定义范围内使用，方法的偏倚被定义为零。因此偏倚的评估与实验室的操作有关，而与方法固有的偏倚无关。由于该标准方法没有可以使用的有证标准物质（标准样品），偏倚的总体控制与影响结果的方法参数的控制有关。这些影响参数有时间、温度、质量和体积等。

稀释后醋酸溶液中铅或镉的浓度 c_0 用原子吸收光谱法测定，

计算公式如下：

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \quad \text{mg/L}$$

其中：

c_0 ：在浸取液中铅或镉的浓度[mg/L]

A_0 ：浸取液中金属的吸光度

B_0 ：校准曲线的截距

B_1 ：校准曲线的斜率

对于类别 1 所列容器，经验方法（empirical method）要求结果用每单位面积溶出的铅或镉的质量 r 来表示， r 的计算式如下：

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \quad \text{mg/dm}^2$$

其附加参数是：

r ：每单位面积溶出的铅或镉的质量[mg/dm²]

V_L ：浸取液的体积[L]

a_v ：液体半月体的表面积[dm²]

d ：样品的稀释系数

上述被测量公式的前面部分被用于绘制初步因果图（图 A5.5）。

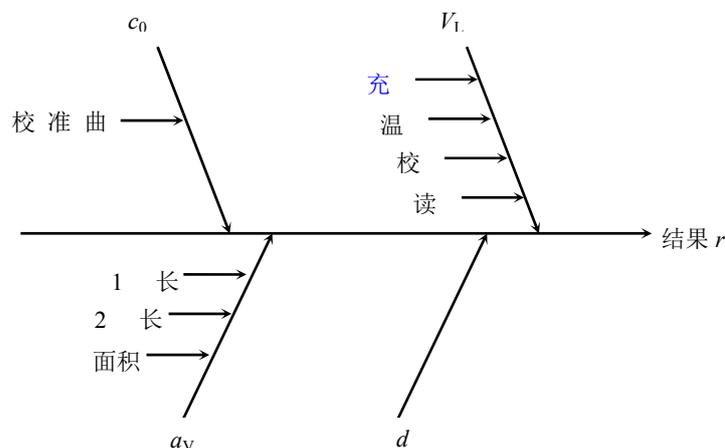


图 A5.5 初步因果图

对于本经验方法(empirical method), 目前还没用于评估实验室操作的有证标准物质(标准样品)。因此所有可能的影响量都要考虑, 如温度、浸泡时间和酸度。为了考虑附加的影响量, 需加入各自的修正因子, 公式因此扩大为:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{\text{acid}} \cdot f_{\text{time}} \cdot f_{\text{temp}}$$

这些修正因子也包含在已修正的因果图中(图 A5.6), 在图中显示为 c_0 的影响因素。

注: 该标准所允许的温度浮动范围会引入不确定度, 这是由于被测量技术规定不完善而产生。在遵从经验方法(empirical method)要求和实际可行性前提下, 对报告的结果范围进行温度影响的评估。尤其要注意在规定幅度内不同操作温度引起的结果变化。需要注意, 这些结果变化是按照技术规定所获得的结果, 所以并非偏倚。

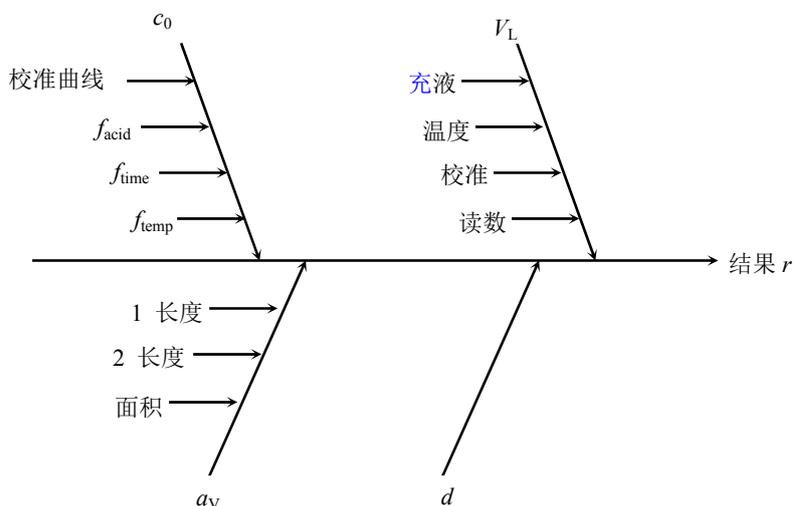


图 A5.6 添加了隐含假设(修正因子)的因果关系图

5.4 步骤 3: 量化不确定度来源

这个步骤的目的是对先前识别的每一个不确定度的来源进行量化。可以用实验数据或基于良好的假定来进行量化。

稀释系数 d

对于本例, 无需稀释浸取液, 因此无需计算相应的不确定度分量。

体积 V_L

充液: 经验方法(empirical method)要求容器被溶液注至“距离边缘 1mm 以内”, 对于倾斜边缘的浅盘, 距离边缘 6mm 以内。对于典型的近似圆柱型的饮用和厨房用具, 1mm 将代表器皿高度的 1%。因此容器被充液的部分为 $99.5 \pm 0.5\%$ (即 V_L 大约是容器体积的 0.995 ± 0.005)。

温度: 醋酸的温度必须保持在 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 。显然液体与容器相比具有更大的体积膨胀, 这个温度范围导致体积测量的不确定度。假定温度分布为矩形分布, 则 332mL 体积的标准不确定度是:

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.08 \text{ mL}$$

读数：液体用量体积 V_L 的记录要求精度控制在 2% 范围内，实际上使用量筒时允许约 1% 的不准确性（即 $0.01V_L$ ）。用三角形分布来估算标准不确定度。

校准：体积校准是根据制造商的技术规程进行的，500mL 量筒容量允差为 $\pm 2.5\text{mL}$ ，按三角形分布计算标准不确定度。

本例中体积为 332mL，其四个不确定度分量按下式合成得到体积不确定度：

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.08^2 + \left(\frac{0.01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83 \text{ mL}$$

镉浓度 c_0

使用手工绘制的校准曲线计算镉溶出量，为此需用 $(500 \pm 0.5) \text{ mg/L}$ 镉标准溶液配制五个校准溶液其浓度分别为 0.1 mg/L、0.3 mg/L、0.5 mg/L、0.7 mg/L 和 0.9 mg/L。

使用线性最小二乘法拟合曲线程序的前提是假定横坐标值的不确定度远小于纵坐标值的不确定度。因此通常的 c_0 不确定度计算程序仅仅反映由于吸光度随机变异产生的不确定度，而不是标准溶液的不确定度，也不是从同一储备溶液中逐级稀释产生的必然的相关性。如有需要附录 E.3 提供了标准值不确定度的计算指南，然而在本例中，校准标准溶液的不确定度足够小以至可以忽略。

测量五个校准标准溶液，每个点各三次，结果见表 A5.2。

表 A5.2：校准结果

| 浓度 (mg/L) | 吸光度（重复测试） | | |
|--------------|-----------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 0.1 | 0.028 | 0.029 | 0.029 |
| 0.3 | 0.084 | 0.083 | 0.081 |
| 0.5 | 0.135 | 0.131 | 0.133 |
| 0.7 | 0.180 | 0.181 | 0.183 |
| 0.9 | 0.215 | 0.230 | 0.216 |

校准曲线为： $A_i = c_i \cdot B_1 + B_0 + e_i$

其中：

A_i ：第 i 次吸光度测量值

c_i ：对应于第 i 次吸光度测量的校准标准溶液的浓度

B_1 ：斜率

B_0 ：截距

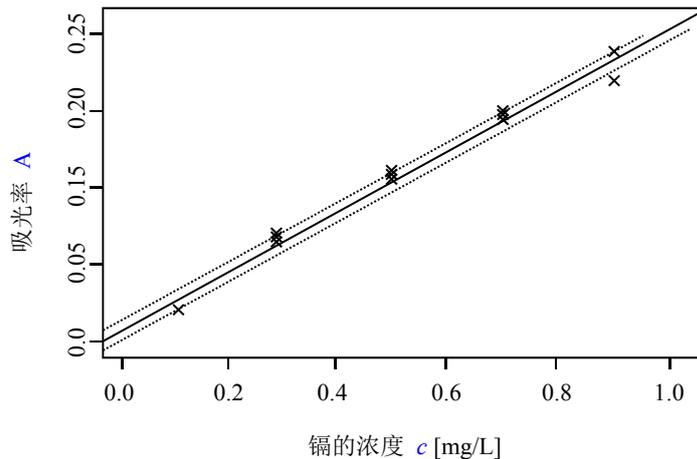
e_i ：残差

| | 值 | 标准偏差 |
|-------|--------|--------|
| B_1 | 0.2410 | 0.0050 |
| B_0 | 0.0087 | 0.0029 |

线性最小二乘法拟合结果：

线性最小二乘法拟合曲线的相关系数 r 为 0.997，拟合曲线见图 A5.7。残余标准偏差 S 是 0.005486。

尽管该校准曲线有轻微的弧度，但线性模型和残余校准偏差足以满足测量要求。



虚线表示该线性 95% 的置信区间
图 A5.7 两次测量的线性最小二乘法拟合和不确定度区间

测量浸出溶液两次得到浓度 c_0 为 0.26 mg/L，附录 E4 详细说明了与线性最小二乘法拟合曲线程序有关的不确定度 $u(c_0)$ 计算。因此这里只是简述不相同的计算步骤。

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$= \frac{0.005486}{0.241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{1.2}} \Rightarrow u(c_0) = 0.018 \text{ mg/L}$$

残差标准偏差 S 为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2}} = 0.005486 \text{ (单位为 mg/L)}$$

$$\text{以及 } S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1.2 \text{ (单位为 (mg/L)}^2\text{)}$$

其中：

B_1 : 斜率

p : 测试 c_0 的次数

n : 测试校准溶液的次数

c_0 : 浸出液中镉的浓度

\bar{c} : 不同校准标准溶液的平均值 (n 次测试)

i : 表示校准溶液编号的下标

j : 表示获得校准曲线的测量次数的下标

面积 a_V

长度测量：按照 84/500/EEC 指令要求，1 类别产品的表面积可视为按照上述指令填充液体后上部形成的半月状区域的面积。测量样品容器的直径 $d=2.7\text{dm}$ ，其总表面积可计算得到：

$a_V = \pi r^2/4 = 3.142 \times (2.77/2)^2 = 5.73 \text{ dm}^2$ 。因为样品近似于圆筒但不完全规则，在 95%置信水平下测量偏差估计在 2mm 范围内。用其 95% 的数值除以 1.96 后，得到尺寸测量不确定度为 1mm (0.01dm)。面积计算涉及直径 d 的平方，使用 8.2.6 部分所述简单的规则无法获得合成不确定度，而应采用 8.2.2 章节中阐述的方法或数值方法，可以计算总面积中由于 d 的不确定度引起的标准不确定度。由 Kragten 方法（见附录 E.2）得到 a_V 中源于直径 d 的不确定度的标准不确定度为 0.042 dm^2 。

面积估算中形状的影响：由于样品没有完全规整的几何形状，面积计算也会产生不确定度，本例中，在 95%置信水平下，形状对面积计算不确定度的影响的额外贡献量估计有 5%，也就是说，它引入的面积标准不确定度是 $5.73 \times 0.05 / 1.96 = 0.146 \text{ dm}^2$ 。

以上两个不确定度合成得到

$$u(a_V) = \sqrt{0.042^2 + 0.146^2} = 0.19 \text{ dm}^2$$

温度影响 f_{temp}

目前已进行了温度对陶瓷器皿溶出金属影响的一些研究⁽¹⁻⁵⁾。一般来说，温度影响是相当大的并且随着温度变化，溶出金属呈指数级上升趋势，直至达到极限值。只有一个研究¹给出 20-25℃ 范围温度影响的指征。从图形资料上看，在 25℃ 附近金属溶出量随温度的变化近于线性，其斜率约为 5%/℃。经验方法（empirical method）允许 ±2℃ 的偏差范围导致温度系数 f_{temp} 为 1 ± 0.1 。按矩形分布将其转换为标准不确定度：

$$u(f_{\text{temp}}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.06$$

时间影响 f_{time}

对于相对较慢的过程，如浸泡过程，溶出量大约与时间的微小变化成正比。Krinitz 和 Franco 发现在浸泡过程的最后 6 个小时中，浓度的平均变化大约是 86mg/L 变化 1.8mg/L，即 0.3%/小时，因此对于 (24±0.5) 小时的浸泡时间， c_0 需要用系数 f_{time} 进行修正： $1 \pm (0.5 \times 0.003) = 1 \pm 0.0015$ 。

这是矩形分布，引入的标准不确定度为：

$$u(f_{\text{time}}) = \frac{0.0015}{\sqrt{3}} \cong 0.001$$

酸浓度 f_{acid}

根据酸浓度对铅溶出影响的研究结果显示，当酸浓度从 4% 改变为 5% (v/v) 时，某一特定批次陶瓷的铅溶出量从 92.9 变为 101.9 mg/L，即 f_{acid} 的变化为 $\frac{101.9 - 92.9}{92.9} = 0.097$ 或约为 0.1。其它研究使用热浸泡方法，结果显示类似的变化（浓度从 2% 变为 6% (v/v) 时，铅含量有 50% 的变化）³。假定这个影响与酸浓度近似于成线性关系，那么酸浓度的每变化 1% (v/v)， f_{acid} 估计变化值是 0.1。在另一个实验中，使用标准 NaOH 滴定液 (3.996% (v/v)， $u = 0.008 \text{ v/v}$) 由滴定法得到该酸浓度和它的标准不确定度。采用 0.008% (v/v) 作为该酸浓度的不确定度，则 f_{acid} 的不确定度为 $0.008 \times 0.1 = 0.0008$ 。因为该酸浓度的不确定度已用标准不确定度表示，该值可被直接作为与 f_{acid} 有关的不确定度。

注：原则上，该不确定度值要为所做的下列假设进行修正，即上述单个研究是充分代表所有陶瓷制品的。但是目前的数据确实已对不确定度进行了合理评估。

A5.5 步骤 4： 计算合成标准不确定度

假定没有稀释，则单位面积镉溶出量为：

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \quad \text{mg/dm}^2$$

中间值和标准不确定度列于表 A5.3，将这些数据代入：

$$r = \frac{0.26 \times 0.332}{5.73} \times 1.0 \times 1.0 \times 1.0 = 0.015 \text{ mg/dm}^2$$

为了计算相乘表示式（见上）的合成标准不确定度，将标准不确定度的每个分量代入下式：

$$\begin{aligned} \frac{u_c(r)}{r} &= \sqrt{\left[\frac{u(c_0)}{c_0}\right]^2 + \left[\frac{u(V_L)}{V_L}\right]^2 + \left[\frac{u(a_v)}{a_v}\right]^2 + \left[\frac{u(f_{acid})}{f_{acid}}\right]^2 + \left[\frac{u(f_{time})}{f_{time}}\right]^2 + \left[\frac{u(f_{temp})}{f_{temp}}\right]^2} \\ &= \sqrt{0.069^2 + 0.0054^2 + 0.033^2 + 0.0008^2 + 0.001^2 + 0.06^2} = 0.097 \\ &\Rightarrow u_c(r) = 0.097r = 0.0015 \text{ mg/dm}^2 \end{aligned}$$

表 A5.4 展示了计算合成标准不确定度的更简单的电子表格方法，附录 E 给出了该方法的详细说明。

图 A5.8 展示了不同参数和影响量对测量不确定度的贡献，将每个分量的大小（表 5.4 中的 C13 至 H13）与合成不确定度（B16）进行比较。

设定包含因子为 2，计算得到扩展不确定度 U_r ：

$$U_r = 0.0015 \times 2 = 0.003 \text{ mg/dm}^2$$

由上所述，按照 BS6748：1986 标准测量的镉溶出量为：

$$(0.015 \pm 0.003) \text{ mg/dm}^2$$

上述不确定度计算使用的包含因子为 2。

表 A5.3： 镉溶出量分析的中间值和不确定度

| | 描述 | 数值 | 标准不确定度 $u(x)$ | 相对标准不确 定度 $u(x)/x$ |
|------------|----------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| c_0 | 浸取液中镉的含量 | 0.26 mg/L | 0.018 mg/L | 0.069 |
| V_L | 浸取液的体积 | 0.332 L | 0.0018 L | 0.0054 |
| a_v | 液体的表面积 | 5.73 dm ² | 0.19 dm ² | 0.033 |
| f_{acid} | 酸浓度的影响 | 1.0 | 0.0008 | 0.0008 |
| f_{time} | 浸泡时间的影响 | 1.0 | 0.001 | 0.001 |
| f_{temp} | 温度的影响 | 1.0 | 0.06 | 0.06 |

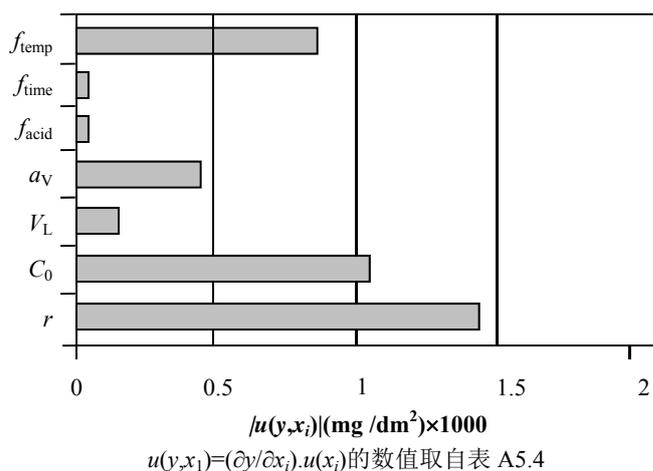


图 A5.8 溶出镉测定的不确定度

表 A5.4: 镉溶出量分析的不确定度电子表格计算

| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|----|-----------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|------------|------------|
| 1 | | | c_0 | V_L | a_v | f_{acid} | f_{time} | f_{temp} |
| 2 | | 数值 | 0.26 | 0.332 | 10.01 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | | 不确定度 | 0.018 | 0.0018 | 0.27 | 0.0008 | 0.001 | 0.06 |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | c_0 | 0.26 | 0.278 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 |
| 6 | V_L | 0.332 | 0.332 | 0.3338 | 0.332 | 0.332 | 0.332 | 0.332 |
| 7 | a_v | 5.73 | 5.73 | 5.73 | 5.92 | 5.73 | 5.73 | 5.73 |
| 8 | f_{acid} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.0008 | 1 | 1 |
| 9 | f_{time} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.001 | 1 |
| 10 | f_{temp} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.06 |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | r | 0.015065 | 0.016108 | 0.015146 | 0.014581 | 0.015077 | 0.015080 | 0.015968 |
| 13 | $u(y, x_i)$ | | 0.001043 | 0.000082 | -0.000483 | 0.000012 | 0.000015 | 0.000904 |
| 14 | $u(y)^2$, $u(y, x_i)^2$ | 2.15E-06 | 1.09E-06 | 6.67E-09 | 2.34E-07 | 1.45E-10 | 2.27E-10 | 8.17E-07 |
| 15 | | | | | | | | |
| 16 | $u_c(r)$ | 0.001465 | | | | | | |

在第二行从 C2 到 H2 输入参数值，它们的标准不确定度在下一行 (C3: H3)，电子表格将 C2: H2 值复制到第二列 B5: B10 处，用这些数值计算得到的结果 (r) 值在 B12 中。C5 显示了 c_0 的值，等于 C2 加上其在 C3 的不确定度，使用 C5: C10 值计算的结果在 C12 中给出，D 列和 H 列按照类似

的步骤，13 行（C13：H13）显示了 C12：H12 行减去 B12 值的带符号的差值结果，14 行（C14：H14）是 13 行（C13：H13）的值的平方，其和的结果在 B14 中给出，B16 是合成标准不确定度，它是 B14 的平方根。

A5.6 范例 5 的参考资料

- 1.B.Krinitz, V.Franco,J.AOAC 56 869-875(1973)
- 2.B.Krinitz,J.AOAC 61,1124-1129(1978)
- 3.J.H.Gould, S. W.Butler, K.W.Boyer, E.A.Stelle,J.AOAC 66,610-619(1983)
- 4.T.D.Seht,S.Sircar,M.Z.Hasan,Bull.Environ.Cintam.Toxicol. 10,51-56(1973)
- 5.J.H.Gould,S.W.Butler,E.A.Steele,J.AOAC 66,1112-1116(1983)

例 A6: 动物饲料中粗纤维的测定

概要

目的

用法定的标准方法测定粗纤维。

测定程序

该测定程序是一个标准的程序，其中包括的一般步骤如图 A6.1 所列。采用相同的步骤检测空白样获得空白值。

被测量

纤维含量以样品质量百分比表示：

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

a : 样品质量 (g) (约 1g)

b: 测试过程中灰化后的质量损失 (g)

c: 空白测试中灰化后的质量损失 (g)

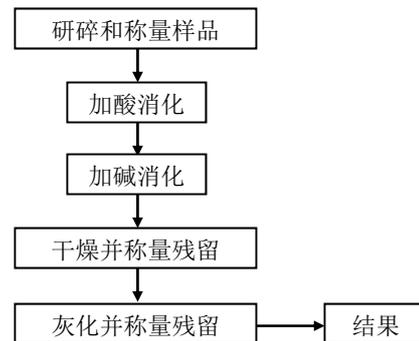


图 A6.1 纤维测定

不确定度来源的识别

图 A6.9 给出了完整的因果图。

不确定度分量的量化

实验表明该方法在实验室内部实施的方式是可以采用协同研究复现性数据。通常没有其它显著分量，在低含量时需要增加一个针对特定干燥程序的不确定度分量。典型结果的不确定度评估值如表 A6.1 内所列（以标准不确定度表示）。

表 A6.1: 合成标准不确定度

| 纤维含量 (%m/m) | 标准不确定度 $u_c (C_{\text{fibre}})$ (%m/m) | 相对标准不确定度 $u_c (C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$ |
|-------------|---|---|
| 2.5 | $\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$ | 0.12 |
| 5 | 0.4 | 0.08 |
| 10 | 0.6 | 0.06 |

例 A6: 动物饲料中粗纤维的测试

详细讨论

A6.1 介绍

在方法范围中粗纤维被定义为不溶于酸性和碱性介质的无脂有机物质。该程序是标准化的，其结果可直接使用。改变程序就改变了被测量，因此这可以说是程序定义的方法（经验方法（empirical method））的一个示例。

该法定方法有现成的协同研究数据（重复性和复现性）。所述的精密度实验已计划作为方法性能内部评估的一部分。本方法没有合适的标准物质（标准样品）（即被相同方法所赋值）。

A6.2 步骤 1: 技术规定

对于许多分析方法，被测量的技术规定最好是通过全面描述分析方法的不同阶段，并提供被测量的公式来体现。

程序

整个程序包括复杂消化、过滤、干燥、灰化、称重和空白坩埚平行，在图 A6.2 中均有概述。整个程序的目的是消化大多数的组分，留下所有不被消化的物质；有机物被灰化，留下无机残留物，干燥的有机/无机残留物重量与灰化后残留物重量之差就是“纤维含量”。主要步骤如下：

- i) 研碎样品使其通过 1mm 筛子；
- ii) 称量 1g 制备样品置于已称重的坩埚中；
- iii) 加入一份规定浓度和体积的酸消化试剂，如前所述煮沸一定时间，过滤和冲洗残渣；
- iv) 加入标准碱消化试剂，煮沸一定时间，过滤，用丙酮冲洗；
- v) 在标准规定的温度下干燥至恒重（“恒重”在公布的方法中没有定义；也没有给出其它干燥条件，如空气循环或残留物的散开）；
- vi) 记录干燥残渣的重量；
- vii) 在规定温度下灰化至“恒重”（实际上是通过内部实验研究确定的灰化时间来控制）；
- viii) 称量灰化残渣的重量，减去空白坩埚中残留物重量后计算纤维的含量。

被测量

纤维含量以占样品质量的百分比表示：

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b-c) \times 100}{a}$$

- a: 样品质量 (g)，称取约 1g 样品来分析
- b: 测试过程中灰化后的质量损失 (g)
- c: 空白测试中灰化后的质量损失 (g)

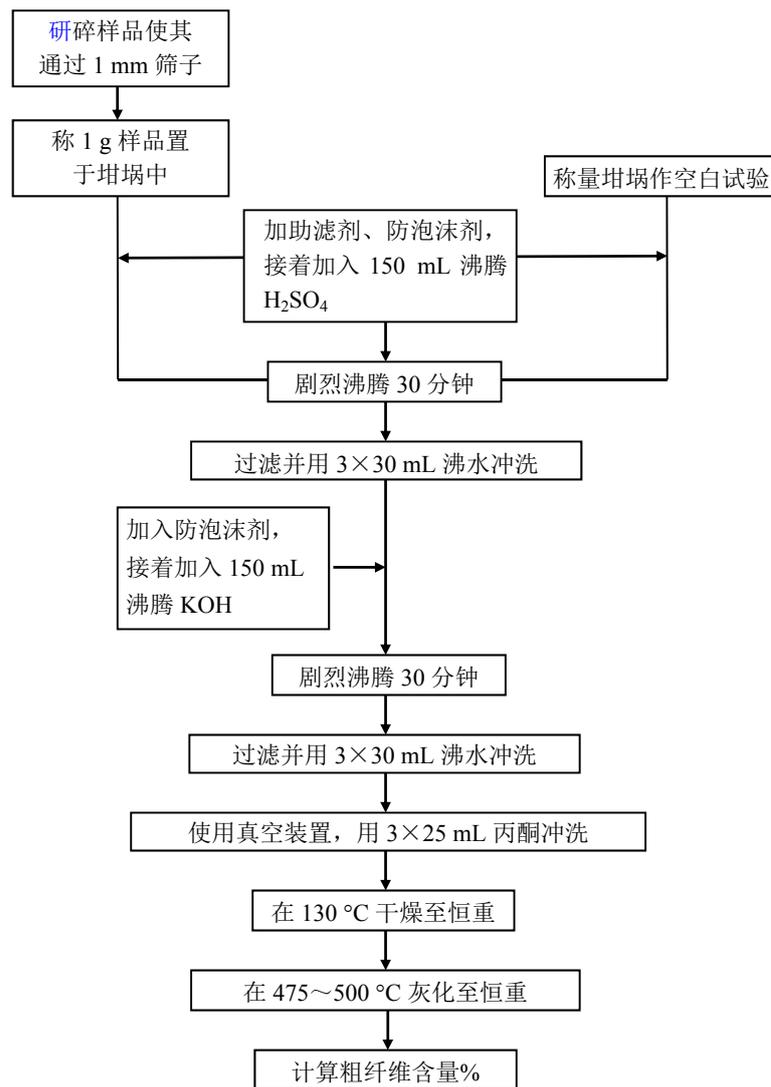


图 A6.2 动物饲料中纤维测定法定方法步骤流程图

A6.3 步骤 2：识别和分析不确定度来源

识别不确定度的各种来源，在该方法的因果图中进行说明（见图 A6.9），按照附录 D 的程序简化该图去掉重复的部分，去掉不显著的分量（特别是天平校准和线性），得到的简化因果图见 A6.10。

由于本方法使用了以前协同研究和内部研究的数据，这些数据的应用与不同分量的不确定度评估有密切关系，所以下面做进一步的讨论。

A6.4 步骤 3：不确定度分量的量化

协同试验结果

该方法是协同试验的主体。协同试验中分析了五种不同的，具有典型纤维和脂肪含量的饲料。试验人员按本方法的全部过程进行了试验，包括样品的研碎。从协同试验中获得的重复性和复现性估计值见表 A6.2。

作为方法内部评估的一部分，实验计划用与协同试验所分析样品中纤维浓度类似的饲料进行重复性（批精密度）评估，结果见表 A6.2，每一个内部重复性评估均基于 5 次重复实验数据。

表 A6.2: 方法的协同研究和内部重复性检查的结果汇总

| 样品 | 纤维含量 (% m/m) | | | |
|----|--------------|------------------|------------------|---------------|
| | 协同试验结果 | | | 内部重复性 标准偏差 |
| | 平均值 | 复现性标准偏差(s_R) | 重复性标准偏差(s_r) | |
| A | 2.3 | 0.293 | 0.198 | 0.193 |
| B | 12.1 | 0.563 | 0.358 | 0.312 |
| C | 5.4 | 0.390 | 0.264 | 0.259 |
| D | 3.4 | 0.347 | 0.232 | 0.213 |
| E | 10.1 | 0.575 | 0.391 | 0.327 |

内部试验得到的重复性估计值与协同试验获得的相当, 表明这个特定实验室的方法精密度与那些参加协同试验的实验室的方法精密度相近, 因此在评估方法的不确定度中可以使用协同试验的复现性标准偏差。为使不确定度评估预算表完整, 我们还要考虑是否有未被协同试验包括的其它影响因素。由于分析人员得到的样品需要在分析测试前研碎, 因而协同试验包括不同样品基体和样品的前处理, 因而与基体影响和样品前处理有关的不确定度不需要额外考虑。其它影响结果的参数与方法中使用的萃取和干燥条件有关, 虽然复现性标准偏差通常会包括这些参数变化的影响, 但还是要对这些参数分别研究以确保实验室偏倚得到控制 (远远小于复现性标准偏差)。要考虑的参数讨论如下。

灰化的质量损失

由于本方法没有合适的标准物质 (标准样品), 通过考虑与方法每一个步骤有关的不确定度来进行内部偏倚的评估。有几个因素对灰化后质量损失有不确定度贡献:

- 酸浓度
- 碱浓度
- 酸消化时间
- 碱消化时间
- 干燥温度和时间
- 灰化温度和时间

试剂浓度和消化时间

在以前发表的一些论文中已研究了酸浓度、碱浓度、酸消化时间和碱消化时间的影响, 在这些研究中, 评估了参数变化对分析结果的影响, 对每个参数计算了灵敏系数 (最终结果变化与参数变化的比率) 和参数的不确定度。

表 A6.3 中不确定度小于表 A6.2 中复现性数值。例如, 对于纤维含量为 2.3%(m/m) 的样品, 其复现性标准偏差为 0.293%(m/m), 与酸消化时间变化有关的不确定度评估值为 0.021%(m/m) (2.3×0.009), 因此我们可以安全地忽略掉与这些方法参数的变化有关的不确定度。

表 A6.3 与方法参数有关的不确定度

| 参数 | 灵敏度系数 ^{注1} | 参数的不确定度 | 最终结果的不确定度 RSD ^{注4} |
|-------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 酸浓度 | 0.23(mol/L) ⁻¹ | 0.0013mol/L ^{注2} | 0.00030 |
| 碱浓度 | 0.21(mol/L) ⁻¹ | 0.0023 mol/L ^{注2} | 0.00048 |
| 酸消化时间 | 0.0031 min ⁻¹ | 2.89 mins ^{注3} | 0.0090 |
| 碱消化时间 | 0.0025 min ⁻¹ | 2.89 mins ^{注3} | 0.0072 |

注 1: 通过制作纤维含量的标准化变化与试剂浓度或消化时间的关系图评估灵敏度系数。使用线性回归来计算分析结果随参数变化的变化率。

注 2: 从制备酸碱溶液所使用的容量瓶的精密度和准确性的估计值以及温度影响等来计算酸和碱溶液浓度的标准不确定度, 参阅示例 A1-A3 中进一步计算溶液浓度不确定度的例子。

注 3: 方法规定消化时间为 30 分钟, 消化时间控制在 ±5 分钟范围内, 这是一个矩形分布, 除以 $\sqrt{3}$ 后换算为标准不确定度。

注 4: 以相对标准偏差表示最终结果的不确定度, 通过将参数的不确定度乘以其灵敏度相关系数计算得到。

干燥温度和时间

没有以往的数据可用。方法要求样品在 130℃ 温度下干燥至“恒重”。本例中样品在 130℃ 温度下干燥 3 小时后称重, 然后再干燥一个小时称重。在这个实验室中恒重被定义为连续两次称重的质量变化小于 2mg。在内部实验研究中, 四种饲料的重复测试样分别在 110、130、150℃ 温度下干燥 3 和 4 小时后称重。在大多数情况下, 每个温度条件下样品干燥 3 小时和 4 小时其质量变化都小于 2mg, 因此将 2mg 作为干燥引起重量变化的不确定度的最坏情况进行评估。±2mg 的范围可看作矩形分布, 除以 $\sqrt{3}$ 转化为标准不确定度, 因此干燥至恒重后所记录质量的不确定度是 0.00115g, 方法规定样品量为 1g, 对于 1g 样品, 干燥至恒重的不确定度对应于 0.115% m/m 纤维含量的标准不确定度。这个不确定度来源独立于样品中纤维含量, 因此对于每一个样品, 不管样品中纤维浓度是多少, 其不确定度评估都将有固定的 0.115% m/m 的分量。对于所有纤维含量, 这个不确定度小于复现性标准偏差, 除了纤维浓度很低的情况以外, 都小于 $1/3S_R$ 值, 所以这个不确定度来源通常可以忽略。对于低纤维浓度, 这个不确定度大于 $1/3S_R$ 值, 因此在不确定度评估中要给予额外考虑一项 (见表 A6.4)。

表 A6.4: 合成标准不确定度

| 纤维含量(%m/m) | 标准不确定度 $U(C_{\text{fibre}})(\%m/m)$ | 相对标准不确定度 $u_c(C_{\text{fibre}})/C_{\text{fibre}}$ |
|------------|--|---|
| 2.5 | $\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$ | 0.12 |
| 5 | 0.4 | 0.08 |
| 10 | 0.6 | 0.06 |

灰化温度和时间

方法要求样品在 475℃ 至 500℃ 温度下灰化至少 30 分钟, 相关文献对灰化条件的影响进行了研

究，该研究在一系列不同灰化温度/时间组合条件下测量纤维含量，范围从 450℃持续 30 分钟到 650℃持续 3 小时之间。结果表明在不同条件下获得的纤维含量没有显著性差异，因此灰化温度和持续时间微小的变化对最终结果的影响可忽略不计。

空白灰化后质量损失

对于这个参数没有实验数据可用，然而其不确定度主要源自称重，该参数变化的影响因此可能是很小，并且在协同研究中已得到了充分地反映。

A6.5 步骤 4：计算合成标准不确定度

这是一个经验方法（empirical method）有现成协同试验数据的例子。内部重复性评估值与协同试验预测值相当，因此假如实验室偏倚受控，可以使用协同试验提供的 s_R 值。步骤 3 的讨论可以得出这样的结论，除了低纤维浓度下干燥条件的影响之外，因果图中所识别的其它不确定度来源与 s_R 值比都很小，在这类情况下，可根据从协同试验获得的复现性标准偏差 s_R 值进行不确定度评估。对于纤维含量为 2.5% m/m 的样品，应附加考虑与干燥条件有关的不确定度项。

标准不确定度

表 A6.4 给出了一定范围的纤维含量典型的标准不确定度。

扩展不确定度

表 A6.5 给出了典型的扩展不确定度，计算时使用包含因子为 2，置信水平约为 95%。

表 A6.5：扩展不确定度

| 纤维含量 (% m/m) | 扩展不确定度 $U(C_{\text{fibre}})$ (% m/m) | 扩展不确定度 (纤维含量 %) |
|-----------------|--|--------------------|
| 2.5 | 0.62 | 25 |
| 5 | 0.8 | 16 |
| 10 | 0.12 | 12 |

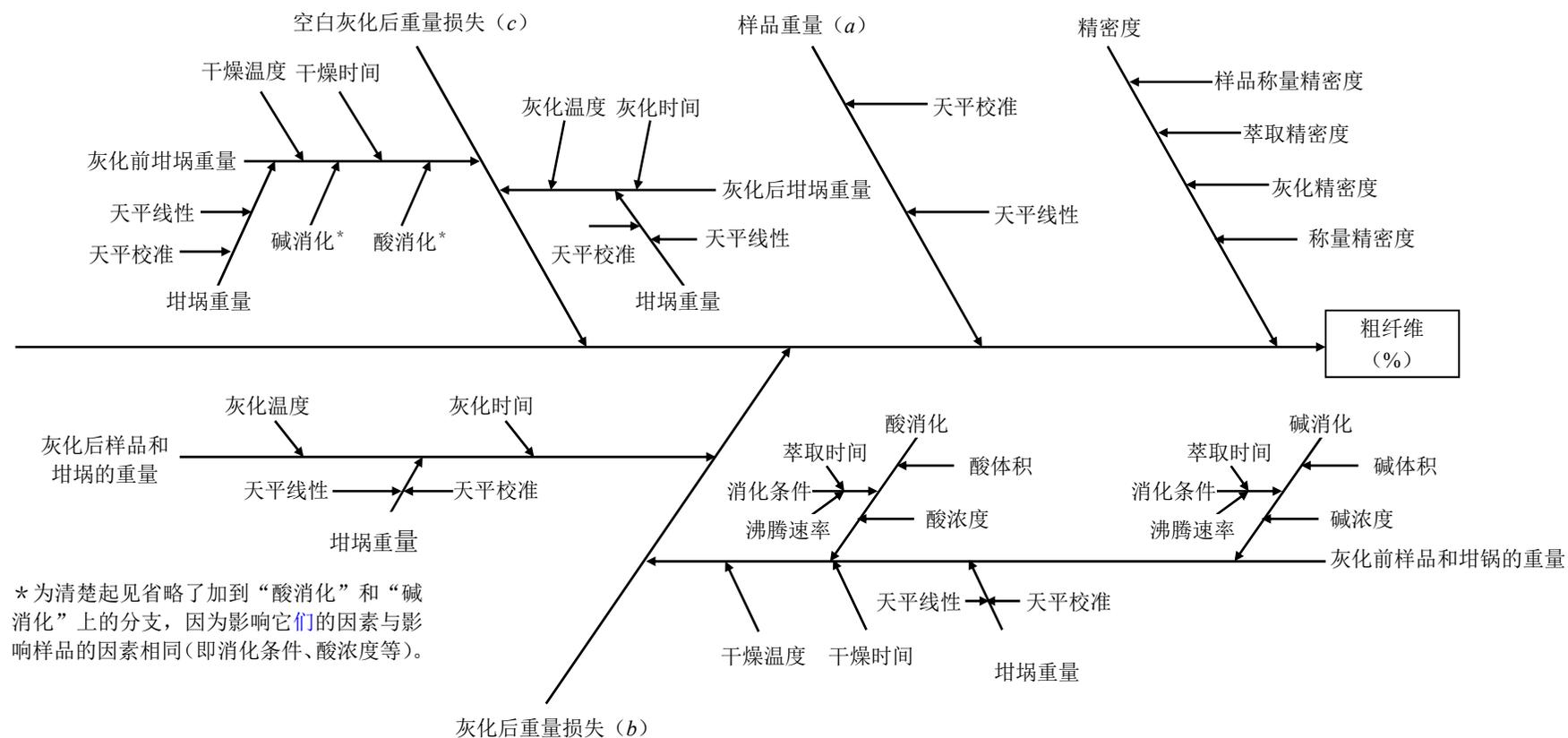


图 A6.9 动物饲料中纤维测定的因果关系图

示例 A7 使用双同位素稀释和电感耦合等离子体质谱测定水中的铅含量

A7.1 介绍

本例说明了如何将不确定度概念应用于同位素稀释质谱 (IDMS) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 技术测定水样中铅含量的过程中。

双 IDMS 概述:

IDMS 是被国际物质质量咨询委员会 (CCQM) 认可的可能成为基准测量方法的技术之一, 它有一个定义严格的表达式来描述被测量如何计算。在最简单的使用有证稀释剂 (一个的富含同位素的有证标准物质 (标准样品)) 的同位素稀释的例子中, 测量稀释剂、样品和已知质量的样品与稀释剂的混合物 b 中的同位素比率, 就可以得到待测样品中元素的含量 c_x 为:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x_1} \cdot R_{x_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{x_i} \cdot R_{x_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})} \quad (1)$$

其中: c_x 和 c_y 分别是样品和稀释剂的元素含量 (用符号 c 取代 k 代表含量是为了避免与 K -因子和包含 k 因子同符号而引起混乱)。 m_x 和 m_y 是样品和稀释剂的质量, R_x 、 R_y 和 R_b 是同位素含量比率。下标 x 、 y 和 b 分别代表样品、稀释剂和混合物。通常选择一种在样品中含量最丰富的同位素, 所有其它同位素的含量表示为它的相对比率。选择一对特定的同位素 (参考同位素和最好选择在稀释剂中含量最丰富的同位素), 作为监测比率, 如 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 。 R_{xi} 和 R_{yi} 分别是样品和稀释剂中所有可能的同位素含量比率。对于参考同位素, 这个比率是 1。 K_x 、 K_y 和 K_b 是样品、稀释剂和混合物中特定同位素丰度比率的质量歧视修正因子。使用有证的同位素标准物质 (标准样品), 根据公式 (2) 测定 K 因子。

$$K = K_0 + K_{\text{bias}}; \text{ 其中 } K_0 = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} \quad (2)$$

其中 K_0 是时间为 0 时的质量歧视修正因子, 在测量时, 当 K 因子用于修正不同时间测量的比率时, K_{bias} 作为偏倚因子就开始生效。 K_{bias} 还包括其它的可能的偏倚, 如倍增管检测器死时间修正, 基体效应等。

$R_{\text{certified}}$ 是同位素标准物质 (标准样品) 证书上的认定的同位素丰度, R_{observed} 是该同位素标准物质 (标准样品) 观测值。在 IDMS 实验中, 使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 时质量分馏会随时间改变, 因此要求对公式 (1) 中所有的同位素丰度分别进行质量歧视修正。

富含一种特定同位素的有证标准物质 (标准样品) 通常很难获得, 可使用“双”IDMS 来克服这个问题。做法是将一个特性没有完全确定但同位素富集化的稀释剂与一个具有天然同位素组分的有证物质 (标记为 z) 联合使用, 这个具有天然组分的有证物质作为基准定量分析标准品。“双”IDMS 需要使用两种混合物, 混合物 b 是样品和富集稀释剂的混合物, 如公式 (1) 所示; 为了执行“双”IDMS, 第二个混合物 b' 是由含量为 c_{z1} 的基准分析标准品与富集稀释剂 y 制备而成。这里给出了与公式 (1) 类

似的表达式:

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z_1} \cdot R_{z_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z_i} \cdot R_{z_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})} \quad (3)$$

其中: c_z 是基准分析标准溶液的元素含量, m_z 是制备新混合物时的基准分析标准的质量, m'_y 是富集稀释剂的质量。 K'_b 、 R'_b 、 K_{z_1} 和 R_{z_1} 分别是新的混合物和基准分析标准物的 K 因子和同位素比率。

下标 z 表示该基准分析标准。将公式 (1) 除以公式 (3) 得:

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x_1} \cdot R_{x_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{x_i} \cdot R_{x_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z_1} \cdot R_{z_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z_i} \cdot R_{z_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})}} \quad (4)$$

简化这个公式并引入方法空白 c_{blank} , 得到:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x_1} \cdot R_{x_1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z_1} \cdot R_{z_1}}{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{x_i} \cdot R_{x_i})}{\sum_i (K_{z_i} \cdot R_{z_i})} - c_{\text{blank}} \quad (5)$$

这是最终的公式, 其中 c_y 已经被消掉。在本测量中, 同位素含量的比率 R 的下标数字代表了以下实际同位素含量比率:

$$\begin{aligned} R_1 &= n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) & R_2 &= n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \\ R_3 &= n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) & R_4 &= n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \end{aligned}$$

作为参考, 所有参数汇总在表 A7.1 中。

表 A7.1 IDMS 参数概述

| 参数 | 描述 | 参数 | 描述 |
|----------|---|--------------------|--|
| m_x | 混合物 b 中样品的质量 (g) | m_y | 混合物中富集稀释剂的质量 (g) |
| m'_y | 混合物 b' 中富集稀释剂的质量 (g) | m_z | 混合物 b' 中基准分析标准的质量 (g) |
| c_x | 样品 x 的含量 (mol/g 或 $\mu\text{mol/g}$) ^{注 1} | c_z | 基准分析标准 z 的含量 (mol/g 或 $\mu\text{mol/g}$) 注 1 |
| c_y | 稀释剂 y 的含量 (mol/g 或 $\mu\text{mol/g}$) ^{注 1} | c_{blank} | 方法空白中所观测的含量 (mol/g 或 $\mu\text{mol/g}$) 注 1 |
| R_b | 所测得的混合物 b 的比率, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ | K_b | R_b 的质量偏倚修正因子 |
| R'_b | 所测得的混合物 b' 的比率, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ | K'_b | R'_b 的质量偏倚修正因子 |
| R_{y1} | 所测得的富集稀释剂中富集同位素与标准同位素的比率 | K_{y1} | R_{y1} 的质量偏倚修正因子 |

| | | | |
|----------|----------------------------------|----------|-------------------------|
| R_{zi} | 基准分析标准中的所有比率, R_{z1}, R_{z2} 等 | K_{zi} | R_{zi} 的质量偏倚修正因子 |
| R_{xi} | 样品中所有的比率 | K_{xi} | R_{xi} 的质量偏倚修正因子 |
| R_{x1} | 样品 x 中富集同位素与标准同位素的比率 | R_{z1} | 同 R_{xi} , 但是在基准分析标准中 |

注 1: 含量的单位通常在文件中说明。

A7.2 步骤 1: 技术规定

该测量总的步骤见表 A7.2 中, 所涉及的计算和测量见如下说明。

表 A7.2 总程序

| 步骤 | 描述 |
|----|--------------------|
| 1 | 制备基准分析标准 |
| 2 | 制备混合物 b 和 b' |
| 3 | 测定同位素比率 |
| 4 | 计算样品中 Pb 的含量 c_x |
| 5 | 评估 c_x 的不确定度 |

含量 c_x 的计算程序

在测定水中铅的过程中, 对每个混合物 b' (基准分析标准+稀释剂) 和 b (样品+稀释剂) 各制备了四份混合样, 这将得到 4 个 c_x 值。每一次测量将按表 A7.2 步骤 1 至 4 所述进行详细说明。报告值 c_x 是 4 次重复测试的平均值。

计算摩尔质量

由于某些元素 (如 Pb) 同位素组成的天然变化, 必须确定基准分析标准的摩尔质量 M , 因为它将会对含量 c_x 产生影响。注意若 c_x 以 mol/g 为单位表示时就不会出现这种情况。对于一个元素 E, 其摩尔质量 $M(E)$ 在数值上等于元素 E 的原子量 $A_r(E)$, 原子量可以根据通式进行计算:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

其中 R_i 是元素 E 所有的真实的同位素含量比率, $M(^iE)$ 是表中的核素质量。

注意公式 (6) 中的同位素含量比率必须是绝对的比率, 也就是, 它必须用质量歧视因子进行修正。

选用适当的下标得到公式 (7)。在进行计算时, 核素质量 $M(^iE)$ 取自文献数值², 而比率 R_{zi} 、 K_0 -因子 $K_0(z_i)$ 需通过测定得到, 见表 A7.8:

$$M(\text{Pb, Assay1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi} \cdot M_z({}^i\text{E})}{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi}} = 207.21034 \text{ g/mol} \quad (7)$$

测定 K-因子和同位素含量比率

为了修正质量歧视，在公式（2）中使用了修正因子 K ，可使用有已赋值的同位素组成的标准物质（标准样品）计算 K_0 -因子。本例中，使用已赋值的同位素标准物质（标准样品）NIST SRM 981 监测 K_0 -因子可能的变化。 K_0 -因子在将要修正的比率测定前后进行测定。典型的样品次序是：1.（空白），2.（NIST SRM 981），3.（空白），4.（混合物 1），5.（空白），6.（NIST SRM 981），7.（空白），8.（样品）等。

空白测定不仅仅是用来做空白修正，也可以用来监测空白计数，只有当空白样品计数率稳定并回到正常水平才能做新的测试。注意在测试前应把样品、混合物、稀释剂和基准分析标准品稀释至适合的含量水平。比率测定的结果、所计算的 K_0 -因子和 K_{bias} 的结果汇总在表 A7.8 中。

基准分析标准的制备和含量 c_z 的计算

制备两个基准分析标准，从化学纯度为 $w=99.999\%$ 的不同金属铅块上分别获得的。两块铅块都来自同一批的高纯度铅。将两个铅块样品溶于 10mL 的 HNO_3 水溶液中（1:3m/m），微微加热后加水进一步稀释。两个混合物各由这两个基准分析标准来制备。下面介绍一个分析标准的试验数据。

将 0.36544g (m_1) 铅用 HNO_3 (0.5 mol/L) 水溶液溶解并稀释至总重为 $d_1 = 196.14 \text{ g}$ 。此溶液定为标准 1(Assay1)。取质量为 $m_2 = 1.0292 \text{ g}$ 的标准 1，用 HNO_3 (0.5 mol/L) 水溶液稀释到总重为 $d_2 = 99.931 \text{ g}$ ，制备进一步的稀释液，这个溶液定为标准 2(Assay 2)。标准 2 中 Pb 含量 c_z 根据公式（8）计算如下：

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Assay1})} = 9.2605 \times 10^{-8} \text{ mol/g} = 0.092605 \mu\text{mol/g} \quad (8)$$

混合物的制备

稀释剂的质量分数是已知的，每克溶液中大约含 $20 \mu\text{g Pb}$ ，也已知该样品中 Pb 的质量分数在这个范围内。表 A7.3 列出了本例中使用的两个混合物的称量数值。

表 A7.3

| 混合物 | B | | b' | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 所使用的溶液 | 稀释剂 | 样品 | 稀释剂 | 标准 2 |
| 参数 | m_y | m_x | m'_y | m_z |
| 质量 (g) | 1.1360 | 1.0440 | 1.0654 | 1.1029 |

方法空白 c_{blank} 的测量

本例中用外标法测定方法空白，一个更完善的方法是将富集稀释剂加入到空白中，用与样品同样的方法测量空白。在本例中只使用高纯度的试剂，这样会导致混合物的极端比率并降低富集稀释过程的可靠性。测定 4 次外标校准方法空白，得到 c_{blank} 值为 $4.5 \times 10^{-7} \mu\text{mol/g}$ ，按 A 类不确定度评估，其标准不确定度为 $4.5 \times 10^{-7} \mu\text{mol/g}$ 。

计算未知含量 c_x

将测定和计算的数据(表 A 7.8)代入公式(5)中得到 $c_x=0.053738 \mu\text{mol/g}$ 。四次重复测定值见表 A 7.4。

表 A7.4

| | c_x ($\mu\text{mol/g}$) |
|----------------|-----------------------------|
| 重复试验 1 (本例子) | 0.053738 |
| 重复试验 2 | 0.053621 |
| 重复试验 3 | 0.053610 |
| 重复试验 4 | 0.053822 |
| 平均值 | 0.05370 |
| 实验标准偏差 (s) | 0.0001 |

A7.3 步骤 2 和 3：不确定度来源的识别和量化

不确定度计算的思路

如果把公式(2)、(7)和(8)代入最终的 IDMS 公式(5)，则公式会变得非常复杂。为了使公式简单化，将 K_0 -因子和基准标准分析溶液的含量及其相关的不确定度分别处理，然后才代入 IDMS 公式(5)。这样也不会影响 c_x 最终的合成不确定度。

使用表 A 7.2 中一次测量的数值计算合成标准不确定度 $u_c(c_x)$ 。使用附录 E 所描述的电子表格方法计算 c_x 的合成不确定度。

K-因子的不确定度：

i) K_0 的不确定度

K 值是用公式(2)计算得到，利用 K_{x1} 的数值作为例子计算出 K_0 ：

$$K_0(x_1) = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} = \frac{2.1681}{2.1699} = 0.9992 \quad (9)$$

为了计算 K_0 的不确定度，我们首先查看标准证书，证书给出的比率是 2.1681，在 95%置信度时其不确定度为 0.0008。为了把基于 95%置信度的不确定度转化为标准不确定度，我们把以上的不确定度除以 2 得到标准不确定度 $u(R_{\text{certified}})=0.0004$ 。观测到的数量比率 $R_{\text{observed}}=n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 的标准不确定度为 0.0025 (RSD)。K-因子的合成不确定度计算如下：

$$\frac{u_c(K_0(x_1))}{K(x_1)} = \sqrt{\left(\frac{0.0004}{2.1681}\right)^2 + (0.0025)^2} = 0.002507 \quad (10)$$

显然，证书给出的比率对不确定的贡献是可以忽略的。因此，测量的比率 R_{observed} 的不确定度将用作 K_0 的不确定度。

K_{bias} 的不确定度：

引入偏倚因子是因为考虑到质量歧视因子的数值可能会产生偏离。从上述公式 (2) 中看到，每一个 K -因子都有偏倚。这些偏倚的数值在本例中是未知的，所以取 0。当然每一个偏倚均有不确定度，当计算最终不确定度时必须考虑这些偏倚不确定度。原则上，应在公式 (11) 中加上偏倚项，通过摘录公式 (5) 和参数 K_{y1} 和 R_{y1} 来表示：

$$c_x = \dots \frac{(K_0(y_1) + K_{\text{bias}}(y_1) \cdot R_{y1} - \dots)}{\dots} \dots \quad (11)$$

所有偏倚值 $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ 在 (0 ± 0.0001) 之间。该估计值是基于铅 IDMS 测试的长期经验，所有的 $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ 参数没有详尽地包括在表 7.5，表 7.8 或公式 5 中，但是它们应用于所有不确定度计算中。

表 A7.5

| | 数值 | 标准不确定度 | 类型 ^{注1} |
|------------------------|------------|----------|------------------|
| $K_{\text{bias}}(z_i)$ | 0 | 0.001 | B |
| R_{z1} | 2.1429 | 0.0054 | A |
| $K_0(z1)$ | 0.9989 | 0.0025 | A |
| $K_0(z3)$ | 0.9993 | 0.0035 | A |
| $K_0(z4)$ | 1.0002 | 0.0060 | A |
| R_{z2} | 1 | 0 | A |
| R_{z3} | 0.9147 | 0.0032 | A |
| R_{z4} | 0.05870 | 0.00035 | A |
| M_1 | 207.976636 | 0.000003 | B |
| M_2 | 205.974449 | 0.000003 | B |
| M_3 | 206.975880 | 0.000003 | B |
| M_4 | 203.973028 | 0.000003 | B |

注 1：A 类（统计评估）或 B 类（其它）

所称质量的不确定度

本例中称量是由一个专业的质量计量实验室完成的。称量使用的程序是一种运用校正砝码和比较仪的插入技术，该技术测量每一个样品质量时至少重复 6 次，应用了浮力校正。本例中不涉及化学计算法和杂质修正。称量证书上的不确定度作为标准不确定度，见表 A7.8。

基准标准分析溶液含量 c_z 的不确定度：

i) Pb 原子量的不确定度：

首先计算基准标准溶液[标准 1 (Assay1)] 的摩尔质量的合成不确定度，表 A7.5 中的数值已知或已被测得。

根据公式 (7)，摩尔质量的计算如下：

$$M(\text{Pb, Assay1}) = \frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

使用了附录 E 中介绍的电子表格模型计算标准溶液中 Pb 摩尔质量的合成标准不确定度。每个比率和 K_0 测量 8 次：得出摩尔质量 $M(\text{Pb, Assay1})=207.2103\text{g/mol}$ ，由电子表格模型计算出不确定度为 0.0010g/mol 。

ii)测定 c_z 中合成标准不确定度的计算

使用表 A7.2 的数据和公式(8)计算标准溶液中 Pb 含量 c_z 的不确定度。其不确定度主要源自称量设备的证书，如表 A7.3 所示。公式(8)中使用的所有参数及其不确定度见表 A7.6。

使用公式(8)计算 c_z 含量。根据附录 D.5 计算得到 c_z 的合成标准不确定度： $u_c(c_z) = 0.000028$ 。浓度为 $c_z=0.092606\mu\text{mol/g}$ 时其标准不确定度为 $0.000028\mu\text{mol/g}$ （用 RSD 表示为 0.03%）时。

使用附录 E 的电子表格模型，计算重复测试 1 的 $u_c(c_x)$ 。重复测试 1 的不确定度评估代表该测量的不确定度。由于公式(5)的参数多，没有用电子表格显示出来。参数的数值和其不确定度以及 c_x 的合成不确定度见表 A7.8。

表 A7.6

| | 数值 | 不确定度 |
|---|----------|----------|
| 铅块质量, $m_1(\text{g})$ | 0.36544 | 0.00005 |
| 第一次稀释液的总质量 $d_1(\text{g})$ | 196.14 | 0.03 |
| 取自第一次稀释液的等份试样质量 $m_2(\text{g})$ | 1.0292 | 0.0002 |
| 第二次稀释液的总质量 $d_2(\text{g})$ | 99.931 | 0.01 |
| 金属铅块的纯度 w (质量分数) | 0.99999 | 0.000005 |
| 标准物质 (标准样品) 中 Pb 的摩尔质量 $M(\text{g/mol})$ | 207.2104 | 0.0010 |

A7.4 步骤 4: 计算合成不确定度

表 A7.7 列出了四次重复测定的平均值和实验标准偏差，其数值源自表 A7.4 和表 A7.8。

在 IDMS 和很多非常规分析中，测试程序的完整统计控制会耗费大量的资源。采用下述方法可检查出不确定度来源是否已被忽略：将按 A 类评估的所有不确定度来源得出的不确定度分量与四次重复测试的实验标准偏差相比较，假如实验标准偏差大于按 A 类评估的不确定度分量，表明测定过程有遗漏。使用表 7.8 的数据，取总的实验不确定度的 92.2%进行近似计算，得到 A 类评估的实验不确定度的总和为 $0.00041\mu\text{mol/g}$ 。这个数值明显高于 $0.00010\mu\text{mol/g}$ 的实验标准偏差（见表 A7.7）。这表明实验的标准偏差已被按 A 类评估的所有不确定度分量所包括，因此无需进一步考虑来自混合物制备的按 A 类评估的不确定度分量,但还是有可能存在与混合物制备有关的偏倚。在本例中，混合物制备中可能的偏倚与主要不确定度来源相比时，混合物制备的偏倚被判定为不显著的。

水样中 Pb 的含量为:

$$c_x = (0.05370 \pm 0.00036) \mu\text{mol/g}$$

该结果扩展不确定度的包含因子为 2。

表 A7.7

| 重复测定 1 | | 重复测定 1-4 的平均值 | | |
|------------|---------|---------------|------------------------|-------------------|
| c_x | 0.05374 | c_x | 0.05370 | $\mu\text{mol/g}$ |
| $u_c(c_x)$ | 0.00018 | s | 0.00010 ^{注 1} | $\mu\text{mol/g}$ |

注 1: 此为实验标准不确定度, 不是平均值的标准偏差。

例子 A7 参考资料

1. T.Cvitaš, *Metrologia*, 1996, 33, 35-39
2. G.Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear physics*, A565(1993)

表 A7.8

| 参数 | 不确定评估 | 数值 | 实验不确定度(注 1) | 对总不确定度的贡献 u_c (%) | 最终不确定度(注 2) | 对总不确定度的贡献 u_c (%) |
|--------------------------|-------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| ΣK_{bias} | B | 0 | 0.001 ^{注3} | 7.2 | 0.001 ^{注3} | 37.6 |
| c_z | B | 0.092605 | 0.000028 | 0.2 | 0.000028 | 0.8 |
| $K_0(b)$ | A | 0.9987 | 0.0025 | 14.4 | 0.00088 | 9.5 |
| $K_0(b')$ | A | 0.9983 | 0.0025 | 18.3 | 0.00088 | 11.9 |
| $K_0(x1)$ | A | 0.9992 | 0.0025 | 4.3 | 0.00088 | 2.8 |
| $K_0(x3)$ | A | 1.0004 | 0.0035 | 1 | 0.0012 | 0.6 |
| $K_0(x4)$ | A | 1.001 | 0.006 | 0 | 0.0021 | 0 |
| $K_0(y1)$ | A | 0.9999 | 0.0025 | 0 | 0.00088 | 0 |
| $K_0(z1)$ | A | 0.9989 | 0.0025 | 6.6 | 0.00088 | 4.3 |
| $K_0(z3)$ | A | 0.9993 | 0.0035 | 1 | 0.0012 | 0.6 |
| $K_0(z4)$ | A | 1.0002 | 0.006 | 0 | 0.0021 | 0 |
| m_x | B | 1.0440 | 0.0002 | 0.1 | 0.0002 | 0.3 |
| m_{y1} | B | 1.1360 | 0.0002 | 0.1 | 0.0002 | 0.3 |
| m_{y2} | B | 1.0654 | 0.0002 | 0.1 | 0.0002 | 0.3 |
| m_z | B | 1.1029 | 0.0002 | 0.1 | 0.0002 | 0.3 |
| R_b | A | 0.29360 | 0.00073 | 14.2 | 0.00026 ^{注4} | 9.5 |
| R'_b | A | 0.5050 | 0.0013 | 19.3 | 0.00046 | 12.7 |
| R_{x1} | A | 2.1402 | 0.0054 | 4.4 | 0.0019 | 2.9 |
| R_{x2} | Cons. | 1 | 0 | | 0 | |
| R_{x3} | A | 0.9142 | 0.0032 | 1 | 0.0011 | 0.6 |
| R_{x4} | A | 0.05901 | 0.00035 | 0 | 0.00012 | 0 |
| R_{y1} | A | 0.00064 | 0.00004 | 0 | 0.000014 | 0 |
| R_{z1} | A | 2.1429 | 0.0054 | 6.7 | 0.0019 | 4.4 |
| R_{z2} | Cons. | 1 | 0 | | 0 | |
| R_{z3} | A | 0.9147 | 0.0032 | 1 | 0.0011 | 0.6 |
| R_{z4} | A | 0.05870 | 0.00035 | 0 | 0.00012 | 0 |
| c_{blank} | A | 4.5×10^{-7} | 4.0×10^{-7} | 0 | 2.0×10^{-7} | 0 |
| c_x | | 0.05374 | 0.00041 | | 0.00018 | |
| | | | | $\Sigma A_{\text{contrib.}} = 92.2$ | | $\Sigma A_{\text{contrib.}} = 60.4$ |
| | | | | $\Sigma B_{\text{contrib.}} = 7.8$ | | $\Sigma B_{\text{contrib.}} = 39.6$ |

注 1: 实验不确定度在计算时没有考虑每个参数的测量次数。

注 2: 在最终不确定度的计算中考虑了测定次数。在本例中所有按 A 类评估的参数测定了 8 次。其标准不确定度要除以 $\sqrt{8}$ 。

注 3: 该数值是指 K_{bias} 的数值。用参数 ΣK_{bias} 来代替所有的 $K_{\text{bias}}(z_i, x_i, y_i)$ 的列表, 这些数值都是 (0 ± 0.001)。

注 4: 每个混合物其 R_b 测定 8 次, 总共测定 32 次。当没有混合物之间的差别时, 如本例, 应在此模型中计算所有混合物均重复测定时得到的所有 32 个测定值。这要花费很多时间, 然而在本例中因为它不会显著地影响不确定度, 就省略了。

附录 B 定义

总则

B.1 精密度

在规定条件下，对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得的量值间的一致程度。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.15, H.7]

注 1：测量精密度仅与随机误差的分散程度相关，与真值或规定值无关。

注 2：测量精密度通常以检测结果的标准偏差表示。标准偏差越大精密度越差。

注 3：“独立测量结果”意味着所获得的测量结果不受以前任何同样或类似物体测量结果的影响。重复性和再现性条件就是一组特别规定的极端条件。

B.2 真值

与量的定义一致的量值。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.11, H.7]

注 1：真值是一个理论概念，通常是不可知的。

注 2：量可以是基本量，例如质量、长度、时间或者是“导出量”，例如速度（长度/时间）。

B.3 影响量

在直接测量中不影响实际被测的量、但会影响示值与测量结果之间关系的量。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.52, H.7]

示例：

1. 用安培计直接测量交流电流恒定幅度时的频率。
2. 直接测量人体血浆样品血红蛋白浓度时的胆红素的浓度。
3. 用来测量杆长度的千分尺的温度，而不是被测量所定义的杆本身的温度。
4. 测量物质的量分数时，质谱仪离子源的背景压力。

注 1：间接测量包括了直接测量，每个直接测量又受到影响量的影响。

注 2：在 GUM 中，对“影响量”这个概念的定义采用了在 VIM 第 2 版中的定义，影响量不仅包括对测量系统有影响的量，还包括那些影响实际测得量的量。另外在 GUM 中释义中此概念不局限于直接测量。

测量

B.4 被测量

拟测量的量。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.3, H.7]

注 1：化学分析中的被测量[3.4]通常为某被分析物的浓度。但也可用于测量其他量，如颜色、pH 值等，所以本标准中使用了“被测量”这一通用术语。

注 2：在本标准中，未加限定词的术语“浓度”适用于任何具体的量，如质量浓度、数量浓度、数字浓度或体积浓度，除非引用了单位（例如，用 mg/L 表示的浓度为质量浓度）。质量分数、物

质含量和摩尔分数，也可直接表示浓度。

注：参见文献 H.5 中的全部注解和关于被测量及其与分析物的数量或浓度之间关系的详细阐述。

B.5 测量

通过实验获得并可合理赋予某量一个或多个量值的过程。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.1, H.7]

注：参见文献 H.5 中关于“测量”及“测量结果”的所有注解和详细阐述。

B.6 测量程序

根据一种或多种测量原理及给定的测量方法，基于测量模型，包括获得测量结果所需的计算，对测量所做的详细描述。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.6, H.7]

注：测量程序通常记录在其本身有时也叫测量程序（或测量方法）的文件中且内容详尽，操作者在进行测量时不再需要补充资料。

B.7 测量方法

进行测量时所用的，符合逻辑次序的一组操作。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.5, H.7]

注：测量方法可按不同方式分类，如替代法、微差法、零位法。

不确定度

B.8 （测量）不确定度

与测量结果相关联的参数，它表征了可以合理地赋予被测量的量值分散程度。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.26, H.7]

注 1：此参数可以是诸如标准偏差（或其指定倍数），或说明了置信水平的区间宽度。

注 2：测量不确定度一般由多个分量组成。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。

注 3：测量结果应理解为被测量之值的最佳估计，而所有的不确定度分量均对分散性有贡献，包括那些由系统效应引起的分量，如与修正值和参考标准有关的分量。

B.9 （计量）溯源性

通过文件规定的不间断的校准链，将测量结果与参照对象联系起来的测量结果的特性，校准链中的每项校准均会引入测量不确定度。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.42, H.7]

注 1：VIM 已用“计量溯源性”取代“溯源性”，因此本指南的溯源性均指计量溯源性。

注 2：参见文献 H.5 中所有注解以及关于“计量溯源”的阐述，以及本指南 3.3 章节有关本指南目的讨论。

B.10 标准不确定度

以标准偏差表示的测量不确定度。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.30, H.7]

B.11 合成标准不确定度

由在一个测量模型中各输入量的标准测量不确定度获得的输出量的标准测量不确定度。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.31, H.7]

B.12 扩展不确定度

合成标准测量不确定度与一个大于 1 的数字因子的乘积。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.35, H.7]

注 1：该部分可认为是该区间包含概率或区间的置信水平。

注 2：为了将特定的置信水平与扩展不确定度确定的区间联系起来，需要对表征测量结果及其合成不确定度的概率分布作出清晰或不容置疑的假设。赋予该区间的置信水平只需达到该假设所允许的合理程度。

注 3：扩展不确定度 U 按下述公式由合成标准不确定度 u_c 和包含因子 k 计算得到：

$$U=k \times u_c$$

B.13 包含因子

为获得扩展不确定度，对合成标准不确定度所乘的大于 1 的数。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.38, H.7]

注：包含因子一般在 2~3 范围内。

B.14 (不确定度的) A 类评定

对在规定测量条件下测得的量值用统计分析的方法进行的测量不确定度分量的评定。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.28, H.7]

B.15 (不确定度的) B 类评定

用不同于测量不确定度 A 类评定的方法对测量不确定度分量进行的评定。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.29, H.7]

误差

B.16 (测量) 误差

测得的量值减去参考量值。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.16, H.7]

注：参见文献 H.5 中关于“测量误差”以及相关术语的阐述。

B.17 随机误差

在重复测量中以不可预知的方式变化的测量误差的分量。[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.19, H.7]

注：可参见文献 H.5 中关于测量误差以及相关术语的阐述。

B.18 系统误差

在重复测量中保持不变或按可预知的方式变化的测量误差的分量。

[ISO/IEC Guide 99:2007, 2.17, H.7]。

注：可参见文献 H.5 中关于“测量误差”以及相关术语的详细讨论。

统计术语

B.19 算术平均值

\bar{x} ：一个样品 n 个结果的算术平均值。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

B.20 样本标准偏差

s : 由一个样品的 n 个结果得出的总体标准偏差 σ 的估计值。

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

B.21 平均值的标准偏差

$s_{\bar{x}}$: 从总体中抽取 n 个数值, 其平均值的标准偏差由下式给出:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

术语“标准误差”和“平均值的标准误差”也曾用来表达同样的量。

B.22 相对标准偏差 (RSD)

RSD: 由一个样品的 n 个结果得出总体标准偏差的估计值除以该样品的平均值, 也称变异系数(CV)。通常也用百分比表示 (本指南中记作%RSD 或%CV):

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$$

附录 C 分析过程中的不确定度

C.1 为了识别分析过程中的不确定度可能来源，可将分析过程分解为以下几个常见部分：

- 1: 抽样
- 2: 样品制备
- 3: 将有证标准物质（标准样品）使用于测试系统
- 4: 仪器的校准
- 5: 分析（数据采集）
- 6: 数据处理
- 7: 结果的表达
- 8: 结果的解释

C.2 这些步骤可按对不确定度的贡献进一步分组。下面所列出的内容，虽然不一定全面，但提供应考虑因素的指南。

1. 抽样

- 均匀性
- 具体的抽样方案的影响（例如，随机抽样、分层随机抽样、比例抽样等）
- 整批样品介质移动的影响（尤其是密度选择）
- 整批样品介质的物理状态（固体、液体、气体）
- 温度和压力影响
- 抽样过程是否影响组成，例如，在抽样系统中的差色吸附。

2. 样品制备

- 均匀性和/或二级抽样的影响
- 干燥
- 碾磨
- 溶解
- 萃取
- 污染
- 衍生（化学影响）
- 稀释误差
- （预）浓缩
- 形态影响的控制

3. 将有证标准物质（标准样品）使用于测试系统

- 有证标准物质（标准样品）的不确定度
- 有证标准物质（标准样品）基质是否与样品匹配

4. 仪器的校准

- 使用有证标准物质（标准样品）的仪器校准误差
- 标准物质（标准样品）及其不确定度
- 校准用的物质是否与样品匹配
- 仪器的精密度

5. 分析

- 自动分析仪的记忆效应
- 操作者的影响，例如色盲、视差、其他系统误差
- 基体、试剂或其他被分析物的干扰
- 试剂的纯度
- 仪器参数的设置，例如积分参数
- 重复性实验的精密度

6. 数据处理

- 求均值的计算过程
- 修约的控制
- 统计
- 运算法则（模型拟合，例如线性最小二乘法）

7. 结果的表达

- 最终结果
- 不确定度的估计
- 置信水平

8. 结果解释

- 对照限值/范围
- 与法规的符合性
- 符合目的要求

附录 D 分析不确定度来源

D.1 介绍

通常需要将分析方法有关的所有不确定来源分析出来并予以记录。将这一过程系统化既可保证考虑范围的全面性，又可避免重复计算。下面的步骤（基于以前出版的方法[H.26]），提供了一种合适的、系统地分析不确定度分量的可能方法。

D.2 方法的原理

D.2.1 分成两步：

- 识别对结果的影响因素

实际上，通过使用因果图（有时称作 Ishikawa 或“鱼骨”图）来进行必要的系统分析[H.27]。

- 简化并解决重复的情况

首次列出的内容要进行精简并且保证影响因素没有不必要地重复列出。

D.3 因果分析

D.3.1 构造因果图的原则在其他部分已有详细描述。所使用的步骤如下：

1. 写出结果的完整公式。该公式中的参数构成因果图的主要分支。有必要增加一个对总偏倚（通常以回收率来表示）进行名义修正的主要分支。因此，推荐在本步骤中适当增加此分支。

2. 考虑方法的每一步骤，并且从主要影响因素之外来考虑，在因果图上进一步增加其他因素，如环境及基质的影响。

3. 对每一个分支，增加有贡献的影响因素直至影响变得足够小，即直到对结果的影响可忽略。

4. 解决重复问题，并重新调整，澄清影响因素，将有关的有不确定度来源编成组。在此步骤，可适合地将所有精密度项组合在一起，并以单独的分支出现。

D.3.2 因果分析的最后步骤要求进一步说明。对每个输入参数的贡献量进行详细分析时，自然会产生重复问题。例如，对任何影响因素，重复性实验的变异性总是存在的，至少在名义上。这些影响因素作为总体已体现在所观测到的该方法的总方差上。因此，假如已有这样考虑了，就不需单独列出。同样，通常用同一台仪器称量物质，会导致校准不确定度的重复计算。出于这些考虑，就有了下述精简因果图的附加规则（虽然它同样地适用于系统地列出的影响因素）。

- 取消影响因素：两者均要去掉。例如，在差减称量中，称量两次，两次均受天平“零偏倚”的影响，“零偏倚”将由于重量差而消除。因此，可在分别列出的称量有关分支中取消。

- 类似的影响因素，同样时间：合成一个单一输入量。例如：许多输入量的重复性变化能合成一个总的重复性精密度“分支”。尤其需要注意，每一次测量单独操作间的变异性可以合成，而对多个完整批次操作间的变异性（例如仪器校准）只有用批次间精密度度量时才能观测到。

- 不同的情况：重新标注。通常会发现命名相近的影响因素实际上是指类似测量的不同情况。在进行下一步之前，必须清楚区分。

D.3.3 这种类型的分析不会导致单一结构的列表。在目前例子中，温度既可视作所测密度的直接影响因素，也可视为是对比重瓶中的物质所测质量的影响因素，两者均可成为首次构图内容。实际上不影响

方法的使用性。假如所有重要的影响因素在列表的某个地方只出现过一次，总的一套方法仍然有效。

D.3.4 一旦因果图分析完成，适当的做法是回到结果的原始公式，并增加任何新的项（例如温度）到公式中。

D.4 例子

D.4.1 本步骤通过参照简化了的直接密度测量例子来说明。考虑直接测量乙醇密度 $d(\text{EtOH})$ ，通过称量合适的带刻度容器的皮重 m_{tare} 以及加了乙醇后的毛重 m_{gross} 来获得已知体积为 V 的乙醇的质量。密度按下式计算

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{gross}} - m_{\text{tare}}) / V$$

为了清晰，仅考虑三个影响因素：仪器校准、温度和每次测量的精密度。

图 D1—D3 用图表的方式说明了这过程。

D.4.2 因果图是一个分级结构，最终只导致一个结果。在本实例中，结果就是具体的分析结果（图 D1 中的 ' $d(\text{EtOH})$ '）。指向该结果的‘各分支’是贡献因素，包括具体的中间测量结果和其他因素，诸如环境或基体影响。每一个分支接着又有自己的贡献因素。这些“因素”包含影响结果的各种因素，无论是变量或常数；这些因素的不确定度都明显地对结果的不确定度有贡献。

D.4.3 图 D1 显示了应用步骤 1—3 直接获得的一种可能的图表。主要分支是公式中的参数，对各参数的影响因素由次分支来表示。注意，有 2 个“温度”影响因素，3 个“精密度”影响因素和 3 个“校准”影响因素。

D.4.4 图 D2 显示了按照第二条规则（相同影响因素 / 时间）将精密度和温度各自组合在一起。温度可作为影响密度的单一因素，而每次测量的变异性均贡献给整个方法的重复实验所观测到的变异性。

D.4.5 按照第一个精简规则（取消），两个称量的校准偏倚相互抵消了，可以去除（图 D3）。

D.4.6 最后，余下的校准分支需要分成两个（不同）分量，一个可能是由于天平响应的非线性，另一个是与体积测量有关的校准不确定度。

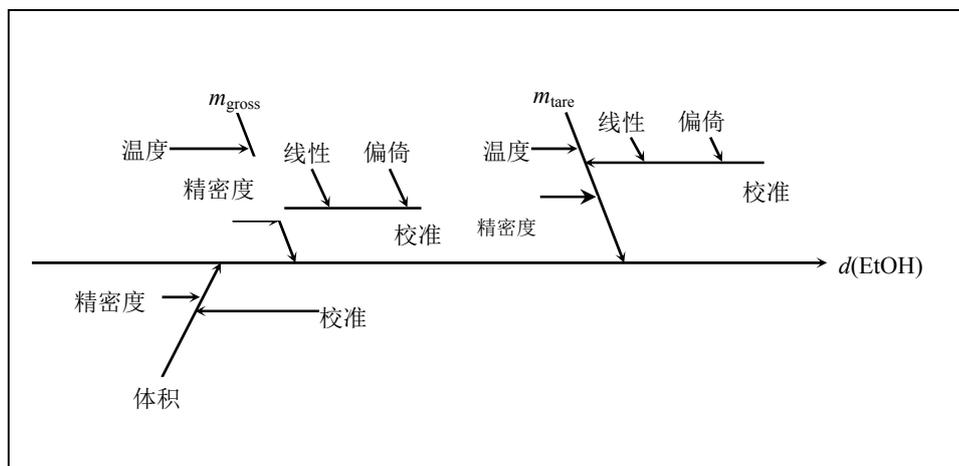


图 D1: 初始列表

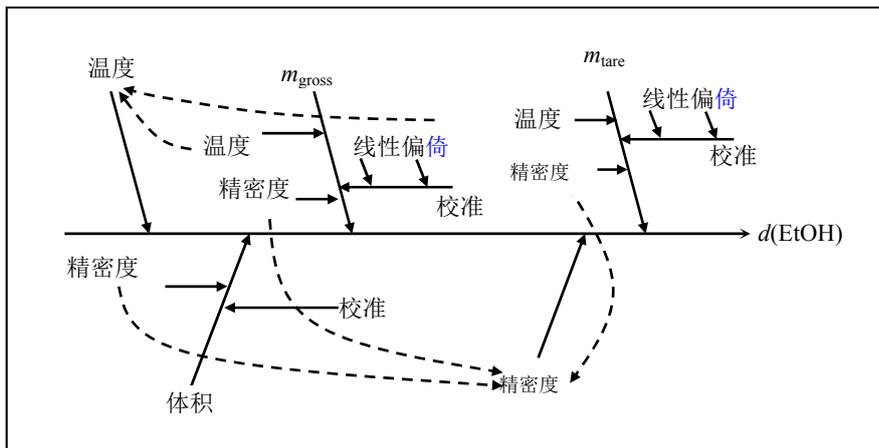


图 D2: 合并相似影响因子

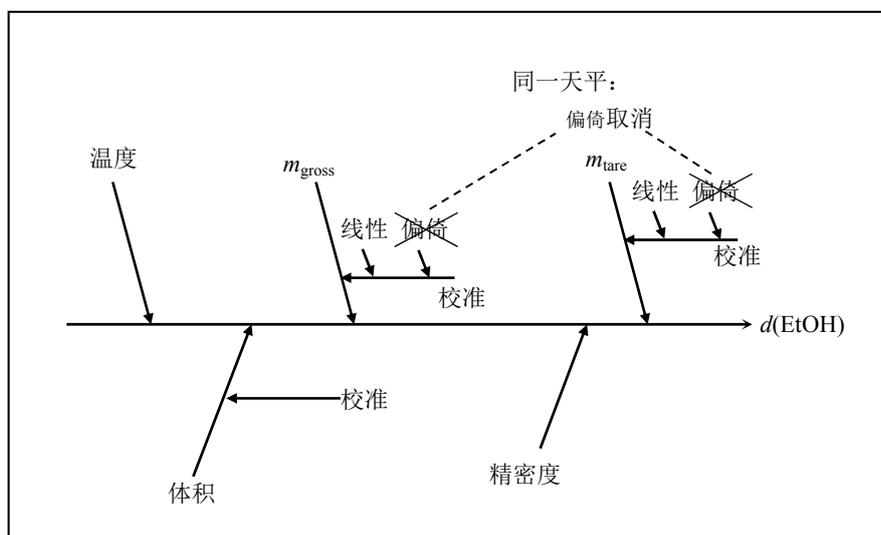


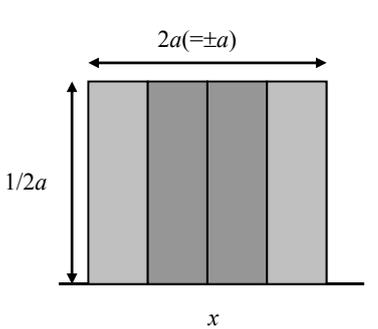
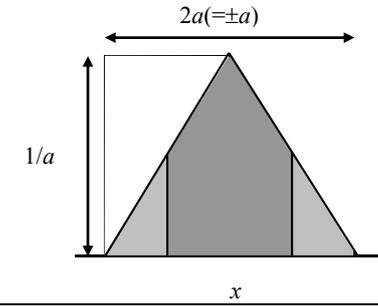
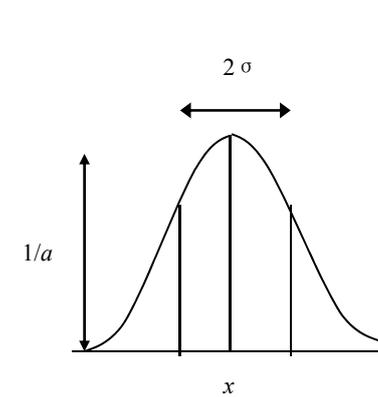
图 D3: 取消部分影响因子

附录 E 相关统计程序

E.1 分布函数

下列表格显示了如何从两个最重要的分布函数的参数来计算标准不确定度，并给出它们使用的环境。

例：如果一个影响因素经估计不小于7或不大于10，但具体数值可能位于这个区间的任何地方，那么则属于区间宽 $2a=3$ （半宽 $a=1.5$ ）的矩形分布函数的情况。利用下面矩形分布的函数，可计算出标准不确定度的估计值。使用上面的区间($a=1.5$)可得到标准不确定度的结果为 $(1.5/\sqrt{3})=0.87$ 。

| | 图形 | 使用情况 | 不确定度 |
|-------|---|--|---|
| 矩形分布 |  | <ul style="list-style-type: none"> 证书或其他技术规定给出了界限，但没有指定置信水平（例如：25mL±0.05mL） 估计值是以最大区间（±a）形式给出的，但没给出分布的形状信息 | $u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ |
| 三角形分布 |  | <ul style="list-style-type: none"> 所获得的有关 x 的信息没有矩形分布有那么多的限制。数值更有可能靠近 x 而不是接近两边界。 估计值是以最大区间（±a）形式给出并呈对称分布 | $u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ |
| 正态分布 |  | <ul style="list-style-type: none"> 估计值是对随机变异过程的重复测量作出的 不确定度是以标准偏差 s，相对标准偏差 s/\bar{x} 或方差系数 %CV 的形式给出，未指定分布 不确定度以 95%（或其他）置信水平，区间为 $x \pm c$，未规定分布 | $u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s/\bar{x})$ $u(x) = \frac{\%CV}{100} \cdot x$ $u(x) = c/2$ (95%置信水平) $u(x) = c/3$ (99.7%置信水平) |

E.2 电子表格方法计算不确定度

E.2.1 电子表格软件可用来简化第 8 节的计算。该程序利用微分法的近似数字方法，并且只要求知道用来导出最终结果（包括任何必要的修正因子或影响）的计算以及参数的数值及其不确定度。此处所描述的是按照 Kragten 的方法[H.22]。

E.2.2 在不确定度 $u(y(x_1, x_2 \cdots x_n))$ 的表达式中

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

假如 $y(x_1, x_2 \cdots x_n)$ 与 x_i 呈线性或与 x_i 相比 $u(x_i)$ 值很小，偏导 $(\partial y / \partial x_i)$ 可近似为：

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

乘以 $u(x_i)$ 获得因 x_i 不确定度引起的 y 的不确定度 $u(y, x_i)$ ，得：

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2 \cdots (x_i + u(x_i)) \cdots x_n) - y(x_1, x_2, \cdots x_i \cdots x_n)$$

因此， $u(y, x_i)$ 只是分别用 $[x_i + u(x_i)]$ 和 x_i 计算出来的 y 值之差。

E.2.3 并不是在所有的情况下， y 与 x 呈线性或小的 $u(x_i)/x_i$ 的假设都充分得到满足。然而实际运用中，需要对评估 $u(x_i)$ 的值进行必要的近似估算时，该方法确实能提供可接受的准确性。参考文献 H.22 对这点讨论更详细并且建议核查假设有效性的方法。

E.2.4 基础的电子表格设立如下，假设结果 y 是四个参数 p 、 q 、 r 和 s 的函数。

i) 在电子表格 A 栏内输入 p 、 q 等值以及计算 y 的公式。按照 y 中的变量数将栏 A 复制到其他各栏，一个变量复制一次（见图 E2.1）。如图所示将不确定度 $u(p)$ 、 $u(q)$ 等的值放在第一行。

ii) 将 $u(p)$ 加到单元 B3 的 p 中，将 $u(q)$ 加到单元 C4 的 q 中等等，见图 E2.2。重新计算电子表格后，单元 B8 就变成 $f(p+u(p), q, r, \cdots)$ （在图 E2.2 和 E2.3 中用 $f(p', q, r, \cdots)$ 表示），单元 C8 就变成 $f(p, q+u(q), r, \cdots)$ 等。

iii) 在第九行输入第 8 行减 A8（例如，单元 B9 变成 $B8 - A8$ ），给出 $u(y, p)$ 的值为

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \cdots) - f(p, q, r, \cdots)$$

注：这给出了一个带符号的差值；大小表示标准不确定度的值，符号表示变化的方向。

iv) 为了得到 y 的标准不确定度，各个分量分别平方，并加在一起，然后开平方根，即通过在 10 行输入 $u(y, p)^2$ （图 E2.3），并且将这些和的平方根放在 A10。即，单元 A10 相当于下列公式

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(B10+C10+D10+E10))$$

它给出了 y 的标准不确定度。

E2.5 单元 B10、C10 等的内容显示了 y 不确定度的各个不确定度分量的平方分量 $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ ，很容易识别出显著的分量。

E2.6 随着个别参数值改变或不确定度的更新，可直接进行即时更新计算。在上面的步骤 i)，不是直接将栏 A 复制到栏 B 至 E 中，而是通过引用将 p 至 s 值复制，即单元 B3 至 E3 均引用 A3、单元 B4 至 E4 均引用 A4、单元 B5 至 E5 均引用 A5、单元 B6 至 E6 均引用 A6、单元 B7 至 E7 均引用 A7、单元 B8 至 E8 均引用 A8、单元 B9 至 E9 均引用 A9、单元 B10 至 E10 均引用 A10。即，单元 B3 至 E3 均引用 A3、单元 B4 至 E4 均引用 A4、单元 B5 至 E5 均引用 A5、单元 B6 至 E6 均引用 A6、单元 B7 至 E7 均引用 A7、单元 B8 至 E8 均引用 A8、单元 B9 至 E9 均引用 A9、单元 B10 至 E10 均引用 A10。

E4 引用 A4 等。图 2.1 的水平箭头表明第 3 行引用情况。注意单元 B8 至 E8 还分别引用列 B 至列 E 的值，如图 2.1 的 B 列竖箭头所示。在上面的步骤 ii) 中，通过引用加上第一行的引用值（如图 E2.2）箭头所示）。例如单元 B3 变成 A3+B1，单元 C4 变成 A4+C1 等。参数或不确定度的变化将立刻在 A8 的总结果中及 A10 的合成标准不确定度中反映出来。

E2.7 假如变量是相关的，要在 A10 的 SUM 计算中增加必要的附加项。例如，若 p 和 q 相关，其相关系数为 $r(p,q)$ ，则附加项 $2 \times r(p,q) \times u(y,p) \times u(y,q)$ 要在开平方根之前加到所计算的和中。因此通过电子表格中增加适当的附加项就可以很容易将相关性包括进去。

| | A | B | C | D | E |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | | u(p) | u(q) | u(r) | u(s) |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | p | p | p | p |
| 4 | q | q | q | q | q |
| 5 | r | r | r | r | r |
| 6 | s | s | s | s | s |
| 7 | | | | | |
| 8 | y=f(p,q,...) | y=f(p,q,...) | y=f(p,q,...) | y=f(p,q,...) | y=f(p,q,...) |
| 9 | | | | | |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |

图 E2.1

| | A | B | C | D | E |
|----|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | | u(p) | u(q) | u(r) | u(s) |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | p+u(p) | p | p | p |
| 4 | q | q | q+u(q) | q | q |
| 5 | r | r | r | r+u(r) | r |
| 6 | s | s | s | s | s+u(s) |
| 7 | | | | | |
| 8 | y=f(p,q,...) | y=f(p'...) | y=f(...q'...) | y=f(...r'...) | y=f(...s'...) |
| 9 | | u(y,p) | u(y,q) | u(y,r) | u(y,s) |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |

图 E2.2

| | A | B | C | D | E |
|----|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | | u(p) | u(q) | u(r) | u(s) |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | p+u(p) | p | p | p |
| 4 | q | q | q+u(q) | q | q |
| 5 | r | r | r | r+u® | r |
| 6 | s | s | s | s | s+u(s) |
| 7 | | | | | |
| 8 | y=f(p,q,...) | y=f(p'...) | y=f(...q'...) | y=f(...r'...) | y=f(...s'...) |
| 9 | | u(y,p) | u(y,q) | u(y,r) | u(y,s) |
| 10 | u(y) | u(y,p) ² | u(y,q) ² | u(y,r) ² | u(y,s) ² |
| 11 | | | | | |

图 E2.3

E.3 使用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟法计算不确定度

E.3.1 引言

2008 年, JCGM 第一工作组(WG1)发表了一篇 GUM 的补充说明文件 (GS1) [H.23]。该文件介绍了一种被称作“分布的传播”通用方法来评估测量不确定度。此方法通过蒙特卡罗模拟法 (MCS) 来实现数值计算。此方法原理简单, 如有合适的软件, 操作更方便。几乎所有 GUM 和 Kragten 方法适用的情况下, 此方法也基本可用。此外, 它可用于当测定结果是由一个迭代数值计算程序获得的情况。本节对此方法进行了简单的介绍。

E.3.2 原理

如附录 E.2, 蒙特卡罗模拟法(MCS)要求建立一个测量模型, 利用所有影响结果的独立因子来描述测量过程。测量模型可以是公式的形式(如附录 E.2)或者是可输出测量结果的计算程序或函数。此外, 要求已知输入量的概率分布(又称作概率密度函数或 PDFs), 例如附录 E.1 中的正态分布、矩形分布、三角形分布等。第 8.1 节介绍了如何通过输入量的常用可获得信息, 例如: 下限或上限, 或估计值及其标准不确定度, 来获得概率密度函数 (PDFs), GS1 中对其他的情况进行了说明。

蒙特卡罗模拟法计算的结果分别对应每一个从其概率密度函数 (PDF) 随机抽取的输入量的值, 并重复计算许多次 (试验), 通常为 10^5 到 10^6 次。这个过程生成的一组模拟结果, 在一定假设条件下, 形成一个被测量值的近似的概率密度函数 (PDF)。根据这组模拟结果, 可计算出平均值和标准偏差, 在 GUM 补充说明 1 里, 它们被分别当作被测量的估计值及其不确定度, 具体过程见图 E.3.1B。蒙特卡罗模拟法与常用 GUM 计算程序的比较见图 E.3.1A。GUM 程序通过合并那些输入量估计值的标准不确定度, 得出与被测量的估计值的标准不确定度; 补充说明 1 里的程序 (图 1B) 则使用输入分布来计算输出的分

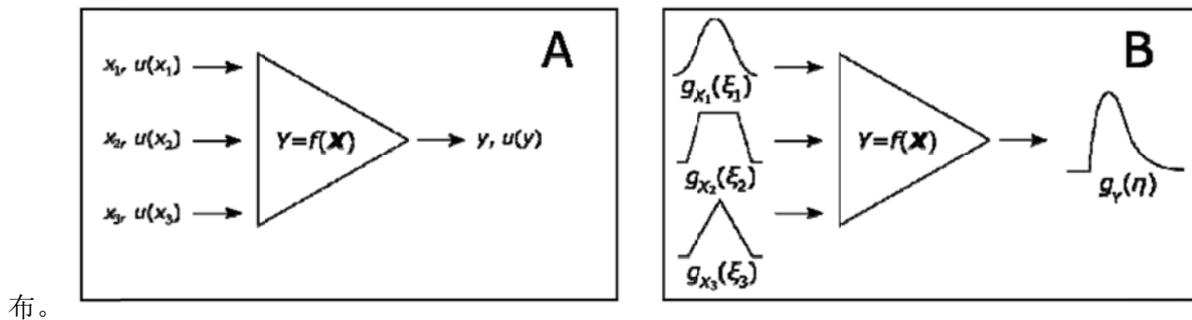


图 E.3.1 不确定度的传播定律(图 A)和三个独立的输入量的分布传播(图 B)的比较, 其中 $g(\xi_i)$ 是 x_i 的概率密度函数(PDF), $g(\eta)$ 为结果的密度函数。

E.3.3 MCS、GUM 和 Kragten 方法之间的关系

在大多数情况下, GUM、Kragten 和 MCS 方法计算得出的被测量值的标准不确定度几乎相同。当分布远远偏离正态分布或者测量结果非线性地取决于一个或多个输入量时, 三者计算结果差异变得明显。当有明显的非线性时, 第 8 节给出的基本 GUM 方法, 应用比较差。GUM 中提到, 通过扩展计算包括引入高阶方程, 来解决非线性的问题(更多详细信息参考 H.2)。这种情况下, 与 8.2.2 节的一阶方程相比, Kragten 方法 (附录 E2) 可能给出一个更现实的不确定度估计。因为当输入量以标准不确定度

的幅度变化时，Kragten 方法可计算出结果中的实际变化。MCS（足够多的模拟次数）给出了一个更好的近似值，因为它另外探讨了输入和输出分布的极端值情况。当分布的非正态极严重时，Kragten 和 GUM 方法仅给出了估计的标准不确定度，而 MCS 能给出估计的输出分布，因此更好地体现出真正的“包含区间”，而不是简单的区间 $y \pm U$ 。

MCS 的主要缺点包括

- 计算更复杂和计算时间更多，尤其需要获得可靠的区间时；
- 由于模拟的有意随机性，这次计算的不确定度与下一次计算的是不一样的；
- 不通过重复模拟，很难确定对合成不确定度的最重要的贡献。

然而，基础GUM法，Kragten方法和MCS一起使用时是有助于制定适当的方案，因为三者能关注到问题的不同方面。GUM法和Kragten的方法之间存在显著差异往往意味着非线性比较严重，而当Kragten方法或基础GUM法和MCS之间存在大的差异时，可能预示着明显的正态偏离。当不同的方法给出的结果显著不同时，应调查产生差异的原因。

表 E3.1 蒙特卡罗模拟法的电子表格公式

| 分布 | 适用于PDF的公式 ^{注1} |
|-------------------|-------------------------------|
| 正态分布 | NORMINV(RAND(), x,u) |
| 矩形分布 | |
| 给定半宽 a : | $x+2*a*(RAND()-0.5)$ |
| 给定标准不确定度 u : | $x+2*u*SQRT(3)*(RAND()-0.5)$ |
| 三角形分布 | |
| 给定半宽 a : | $x+a*(RAND()-RAND())$ |
| 给定标准不确定度 u : | $x+u*SQRT(6)*(RAND()-RAND())$ |
| t ^{注2} | $x+u*TINV(RAND(),v_{eff})$ |

注1: 公式里, x 应该被替换为输入量的值 x_i , u 为相关的标准不确定度, a 为矩形分布和三角形分布的半宽, v 表示自由度。

注2: 这个公式适用于标准不确定度已知, 且为 t 分布(已知自由度为 v)。这是所报告的一个典型的标准不确定度, 其所报告的有效自由度为 v_{eff} 。

E.3.4 电子表格应用

MCS最好是在专门为此设计的软件中实现。但是, 也可以利用电子表格的功能, 如表E3.1所列, 对MCS做中等模拟次数的估算。下面通过简单的例子来说明这个过程。其中, 输入值为 a , b 和 c , y 值通过下面公式得到: $y = \frac{a}{b-c}$

(例如, 这可能为通过测量分析物的质量 a 、总重 b 和皮重 c , 计算质量分数的公式)。表E3.2中第3行至第5行中分别列出 a 至 c 的值、标准不确定度和指定的分布。

表 E3.2 蒙特卡罗模拟法的电子表格

| | A | B | C | D | E | F | G |
|-------|---|--------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|---------------------|
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | a | b | c | | y |
| 3 | | 参数值 | 1.00 | 3.00 | 2.00 | | =C3/(D3E3) |
| 4 | | 标准不确定度 | 0.05 | 0.15 | 0.10 | | =STDEV (G9:G507) |
| 5 | | 分布 | 正态 | 正态 | 正态 | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | 模拟 | a | b | c | | y |
| 8 | | | =NORMINV (RAND(), C\$3,C\$4) | =NORMINV(RAND(), D\$3,D\$4) | =NORMINV(RAND(), E\$3,E\$4) | | =C8/(D8E8) |
| 9 | | | 1.024702 | 2.68585 | 1.949235 | | 1.39110 |
| 10 | | | 1.080073 | 3.054451 | 1.925224 | | 0.95647 |
| 11 | | | 0.943848 | 2.824335 | 2.067062 | | 1.24638 |
| 12 | | | 0.970668 | 2.662181 | 1.926588 | | 1.31957 |
| | | | | | | | |
| 506 | | | 1.004032 | 3.025418 | 1.861292 | | 0.86248 |
| 507 | | | 0.949053 | 2.890523 | 2.082682 | | 1.17480 |
| 508 | | | | | | | |

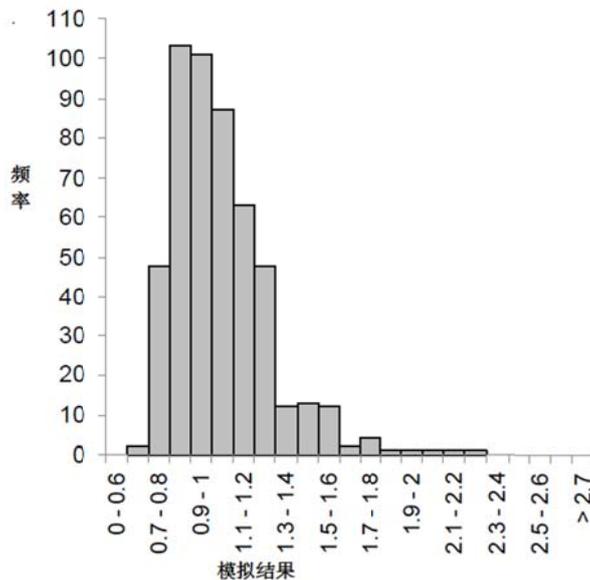
在第3行C3至E3中输入参数值，下一行的C4至E4中输入对应的标准不确定度。G3单元格中输入计算结果y。第8行中输入适当的产生随机数的公式，以及复制结果的计算公式（G8）。注意，G8为第8行的模拟值。往下复制第8行，直到得到所需的蒙特卡洛重复次数；图中显示的为从第9行算起的随机值。y的标准不确定度为所有模拟值的标准偏差。

E3.2也说明了以下步骤：

- i) 电子表格第3行和第4行中分别输入输入量参数值和标准不确定度（或可选矩形分布或三角形分布、半宽）
- ii) 电子表格第3行，输入量值最右侧列中输入计算结果y。
- iii) 在参数值和不确定度所在行以下，选择合适的行作为起始行（表E3.2选择第8行作为起始行）输入每个输入量分布对应的公式，表E3.1列出了从不同概率密度函数(PDFs)产生随机样本的有用电子表格公式。请注意，该公式必须包括固定引用行中的参数值及其不确定度（在公式中以\$表示）。
- iv) 该结果y的计算被复制到随机值的第一行，输入量值列表的最右侧。
- v) 随机值及相应结果y的计算公式所在行被向下复制以给出所希望的重复次数（例如表E3.2，重复500次）
- vi) 如表E3.2单元格G4所示，该MCS估计的y的标准不确定度是所有模拟值y的标准偏差。

可以通过内置的电子表格功能，生成直方图来检查分布。本例中，使用表E3.2中的值，500次重复计算所得y的标准不确定度为0.23。重复十次模拟（通过重新计算电子表格）得到的标准不确定度范围在0.197~0.247。基础GUM法计算得到的标准不确定度为0.187。两者比较得出，模拟计算一般给予较高的标准不确定度估计。从模拟结果的直方图（图E3.1）可看出，产生这种情况的原因为虽然输入量参数分布呈正态分布，但输出显示出明显的正偏，从而产生一个比预期更高的标准不确定度。

这是由于明显的非线性；注意b和c的不确定度所占分母b-c的比重相当大，导致非常小的分母值和相应高y估计值的比例关系。



图E3.1: 模拟结果的直方图示例

E.3.5 MCS进行不确定度评估的实际考虑

MCS样本数

仅基于几百次的试验模拟，MCS法就能对标准不确定度提供一个很好的估计值。试验模拟次数约200次时，MCS法所得到的标准不确定度估计值与最佳估计值之间仅有约±10%的差异，而对于1000和10000次试验模拟，预期差异范围约为±5%和±1.5%（基于卡方分布，95%的置信区间）。值得注意的是，许多输入量的不确定度估计值是基于少的多的观测值而计算得出的。相比较而言，对于探索性研究或者一般的标准不确定度报告来说，选用500-5000次的MCS模拟可能就足够了。对于这样的目标，可用电子表格进行MCS计算。

MCS置信区间

原则上我们也可以从MCS结果来估计置信区间，而无需使用有效自由度。例如，通过使用相关的分位数。然而，重要的是不要被结果中所获取的PDF的明显细节信息所误导。需要牢记输入量的PDF缺乏详细信息，因为这些PDF基于的信息并不总是可靠。PDFs的尾端对这种信息特别敏感。因此，如GUM第G部分的1.2节中指出，“通常尝试区分极其类似的置信水平（比如94%和96%的水平）是不明智的”。此外，GUM表明获得在99%或更高的置信水平时的区间是特别困难的。另外，为了获得足够的输出量PDF的尾部信息，要求至少是 10^6 次试验计算的结果。然后，很重要的一点，确保软件所使用的随机数发生器能够从输入量PDF提取如此大量数据时保持随机性，这需要性能良好的数值计算软件。GS1中建议了一些可靠的随机数发生器。

输出分布的不对称导致的偏倚

当测量模型是非线性的，并且估计值y的标准不确定度相比y较大（即， $u(y)/y$ 大于10%），MCS的

PDF可能是不对称的。在这种情况下，模拟结果的平均值和通过计算输入量的估计（如GUM中所述）获得的被测量的值将是不同的。从化学测量实用性角度考虑，应报告从原始输入值计算出的结果；然而，MCS方法可用来估计相关的标准不确定度。

E.3.6 MSC方法进行不确定评估示例

下面的例子基于例子A2，用标准邻苯二甲酸氢钾（KHP）标定氢氧化钠（NaOH）溶液。NaOH的浓度 c_{NaOH} 的测试函数：

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V} \quad [\text{mol/L}],$$

其中，

m_{KHP} : 滴定标准物 KHP 的质量;

P_{KHP} : 滴定标准物的纯度;

M_{KHP} : KHP 的摩尔质量;

V : NaOH 溶液的滴定体积

测量公式的部分输入量可以进一步用其他输入量来表示。公式需要用基本量来表示，因为这些基本量的任何一个必须能分别被一个概率密度函数(PDF)来描述，作为蒙特卡罗计算的基础。

m_{KHP} 可通过差减称量获得：

$$m_{\text{KHP}} = m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2}$$

M_{KHP} 的计算公式中包括分子式里四种不同元素：

$$M_{\text{KHP}} = M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}$$

V 取决于温度和测量系统的校准：

$$V = V_T [1 + \alpha(T - T_0)]$$

其中， α 为水的体积膨胀系数， T 为实验室的温度， T_0 为烧瓶校准时的温度，此外， R 代表重复性。

因此，测量公式变成：

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000(m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2})}{(M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}})V_T [1 + \alpha(T - T_0)]}$$

根据提供的有关信息，这些输入量各自的特征分别由一个适当的PDF给出。表A2.4列出了这些量及其特征PDF。

由于 V_T 的贡献是主要的，除矩形分布外，考虑为这个量使用2个PDF分布（三角形分布和正态分布），看对计算结果的影响。

让 V_T 的不确定度具有3种PDF，为浓度 c_{NaOH} 所计算的标准不确定度 $u(c_{\text{NaOH}})$ 跟用常规方法如GUM法（表E3.3）或Kragten方法所得的结果完全一致。另外，对结果数据进行组织，进行使得尾端的2.5%落

在这些结果数据的下面和另外2.5%落在这些数据的上面，并通过这些结果数据获得包含因子 k ，其对应于正态分布的哪些数值并支持使用 $k=2$ 作为扩展不确定度。然而，让 V_T 的不确定度具有矩形分布时，会明显影响浓度 c_{NaOH} 的PDF。使用多次蒙特卡罗试验（从 10^4 到 10^6 不等）进行计算，当进行 10^4 次试验时，计算出的 k 和 $u(c_{\text{NaOH}})$ 的值足够稳定。较大数量的试验提供PDF的更平滑逼近。

表 E3.3: 例A2中各输入量的值、不确定度和分布

| 输入量 | 描述 | 单位 | 值 | 标准不确定度或半宽 | 分布 |
|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------|-----------|----|
| R | 重复性 | 1 | 1.0000 | 0.0005 | 正态 |
| $m_{\text{KHP},1}$ | 容器和KHP的总重量 | g | 60.5450 | 0.00015 | 矩形 |
| $m_{\text{KHP},2}$ | 容器减去KHP的重量 | g | 60.1562 | 0.00015 | 矩形 |
| P_{KHP} | KHP的纯度 | 1 | 1.0000 | 0.0005 | 矩形 |
| M_{C_8} | C_8 的摩尔质量 | mol^{-1} | 96.0856 | 0.0037 | 矩形 |
| M_{H_5} | H_5 的摩尔质量 | mol^{-1} | 5.0397 | 0.00020 | 矩形 |
| M_{O_4} | O_4 的摩尔质量 | mol^{-1} | 63.9976 | 0.00068 | 矩形 |
| M_{K} | K的摩尔质量 | mol^{-1} | 39.0983 | 0.000058 | 矩形 |
| V_T | 滴定KHP用去NaOH的体积 | mL | 18.64 | 0.03 | 矩形 |
| $T-T_0$ | 温度校准因子 | K | 0.0 | 1.53 | 正态 |
| α | 体积膨胀系数 | $^{\circ}\text{C}^{-1}$ | 2.1×10^4 | 可忽略 | |

表E3.3 V_T 的不确定度的PDF为不同分布时，GUM和MCS方法计算获得的不确定度值 $u(c_{\text{NaOH}})$ 的比较

| | V_T 的三角形分布概率密度 | V_T 的正态分布概率密度 | V_T 的矩形分布概率密度 |
|------|------------------|-----------------|-----------------|
| GUM* | 0 000099 mol/L | 0.000085 mol/L | 0.00011 mol/L |
| MCS | 0 000087 mol/L | 0.000087 mol/L | 0.00011 mol/L |

*GUM和Kragten[E.2]方法计算结果至少有2位有效数字一致。

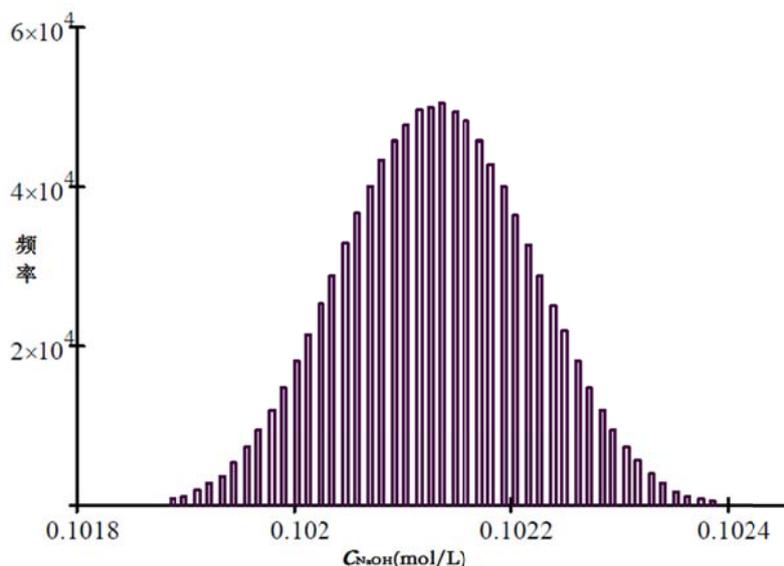


图 E3.2: 基于 V_T 表征为三角形PDF所获得的浓度 C_{NaOH} , $k_{95}=1.94$, $u=0.000087$, GUM值为0.00009

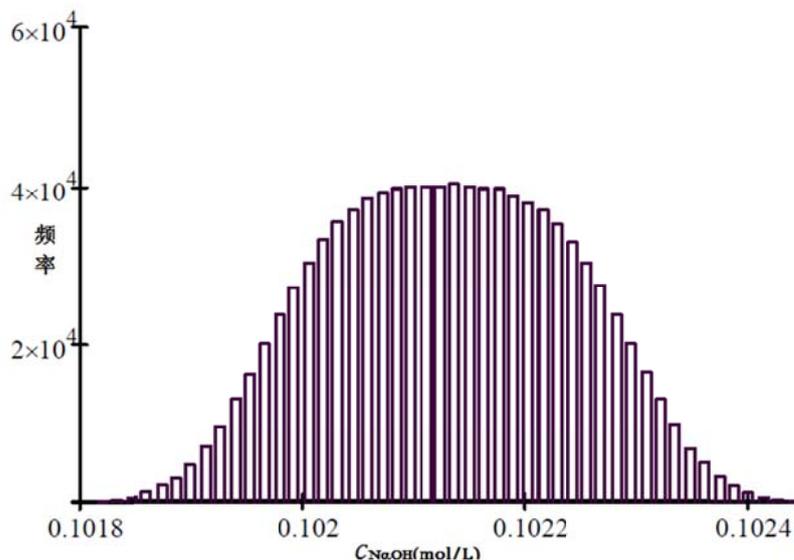


图 E3.3: 与上图类似, 但 V_T 表征为矩形分布PDF, $k_{95}=1.83$, $u=0.00011$

E.4 线性最小二乘法校准的不确定度

E.4.1 分析方法或仪器通常是通过观察被分析物 x 的不同浓度的响应值 y 来校准的。在大多数情况下, 这种关系被认为是线性的, 即

$$y = b_0 + b_1 x \quad \text{公式 E3.1}$$

利用该校准线, 可通过样品中被分析物产生的响应值 y_{obs} , 由下式测得其浓度 x_{pred} :

$$x_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - b_0) / b_1 \quad \text{公式 E3.2}$$

通常通过对一组 n 对数值 (x_i, y_i) 的加权或未加权最小二乘法回归来确定常数 b_1 和 b_0

E.4.2 为了获得估计值浓度 x_{pred} 的不确定度, 四种主要不确定度来源需要考虑。

·测量 y 时的随机变异, 既影响标准响应值 y_i , 又影响被测量的响应值 y_{obs} 。

- 导致标准值赋值 x_i 误差的随机效应
- x_i 和 y_i 值可能受恒定的未知偏移的影响，例如当 x 值取自储备溶液的连续稀释时所产生的偏移
- 线性的假设未必有效

上面因素中，在正常操作中最显著的是 y 的随机变异，该种来源的不确定度评估方法将在此详述。其它来源也简要地加以考虑以便指出所用的方法。

E.4.3 由于 y 的（随机）变化性，预估值 x_{pred} 的不确定度 $u(x_{pred}, y)$ 可按以下几种方法来评估：

从计算所得的方差和协方差来获取

假如 b_1 和 b_0 的值，它们的方差 $\text{var}(b_1), \text{var}(b_0)$ 以及它们的协方差 $\text{covar}(b_1, b_0)$ 是由最小二乘法获得， x 的方差 $\text{var}(x)$ 通过使用第八章提供的公式，并对该标准公式求微分，得：

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{\text{var}(y_{obs}) + x_{pred}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{pred} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{公式 E3.3}$$

对应的 $u(x_{pred}, y)$ 表示成 $\sqrt{\text{var}(x_{pred})}$

从校准数据获得

上述 $\text{var}(x_{pred})$ 的公式可用测量校准函数所使用的一组 n 个数据点 (x_i, y_i) 来表示：

$$\text{var}(x_{pred}) = \text{var}(y_{obs}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum (w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i)} \right) \quad \text{公式 E3.4}$$

其中 $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{(n-2)}$, $(y_i - y_{fi})$ 是第 i 个点的余差， n 是校准的数据点的数目， b_1 是计算所得的最佳拟合斜率， w_i 是赋与 y_i 的权以及 $(x_{pred} - \bar{x})$ 是 x_{pred} 与 n 个 $x_1, x_2 \dots$ 值的平均值 \bar{x} 之间的差。

对未加权数据以及 $\text{var}(y_{obs})$ 是基于 p 次测量，公式 E3.4 变成：

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n)} \right) \quad \text{公式 E3.5}$$

这是例子 5 所使用的公式，其中 $S_{xx} = \left[\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right] = \sum (x_i - \bar{x})^2$ 。

由用来导出校准曲线的软件提供的信息

某些软件给出 S 的值，不同叫法如 RMS 误差或残余标准误差。然后可用在 E3.4 或 E3.5 中。然而，一些软件也可给出从某些新的 x 值的拟合线上计算所得的 y 值的标准偏差 $s(y_c)$ ，因此这可以用来计算 $\text{var}(x_{pred})$ ，对于 $p=1$

$$s(y_c) = S \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n)}}$$

对照 E3.5，给出

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = [s(y_c)/b_1]^2 \quad \text{公式 E3.6}$$

E.4.4 标准值 x_i 各有自己的不确定度，并通过传播律传给最终结果。实际上，这些数值的不确定度与系统的响应值 y_i 的不确定度相比通常是小的，因此可以忽略。由于具体标准值 x_i 的不确定度引起的对预估值 x_{pred} 的不确定度近似值为：

$$u(x_{\text{pred}}, x_i) \approx u(x_i)/n \quad \text{公式 E3.7}$$

其中 n 是用于校准的 x_i 值的数目。这个表达式可用来检查 $u(x_{\text{pred}}, x_i)$ 的显著性。

E.4.5 由于假设 y 和 x 的线性关系引起的不确定度通常不会大到要求做额外的评估。假如余差没有表明与这种假设关系有重大系统偏差，由这种假设所引起的不确定度可忽略（除了已被导致 y 方差的增加所覆盖外）。假如余差表明有系统偏离趋势，在校准函数有必要包括较高阶项式。在这些情况下的 $\text{var}(x)$ 的计算方法见标准文本。基于系统偏离的大小也可做出判断。

E.4.6 x 和 y 的值可受恒定的未知偏移影响（例如当 x 的值取自给出有证值不确定度的储备溶液的连续稀释时所引起的），假如这些影响对 y 和 x 产生的标准不确定度分别为 $u(y, \text{const})$ 和 $u(x, \text{const})$ ，内插值 x_{pred} 的不确定度为

$$u(x_{\text{pred}})^2 = u(x, \text{const})^2 + (u(y, \text{const})/b_1)^2 + \text{var}(x) \quad \text{公式 E3.8}$$

E.4.7 E.4.2 所述的四个不确定度分量可用公式 E3.3 至公式 E3.8 进行计算。线性校准计算引起的总不确定度可按常规的方式合成这四个分量来计算。

E.4.8 对于线性最小二乘回归的最常见情况，上述计算能提供合适的办法，他们并不适用于更普遍的考虑了 x 或 x 和或 y 之间相关性的不确定度的回归建模方法。ISO TS28037 中找到解决这些更复杂情况的方法(直线校准函数的确定和使用[H.28])。

E.5 与被分析物浓度相关的不确定度的表示

E.5.1 引言

E.5.1.1 在化学测试中，经常观测到在被分析物浓度（水平）的大范围中，在总的不确定度中占支配作用的分量几乎与被分析物的浓度成比例变化，即 $u(x) \propto x$ 。在这类例子中，以相对标准偏差或如变异系数（如%CV）来表述不确定度是明智的。

E.5.1.2 当不确定度不受浓度的影响，例如在低浓度或被分析物的浓度范围较窄时，不确定度以绝对值表述更合理。

E.5.1.3 在某些情况下，恒定影响和按比例的影响都很重要。当不确定度随受分析物浓度的变化而变化，简单地报告一个变异系数不合适的情况下，本节给出了记录不确定度信息的通用方法。

E.5.2 方法的基础

E.5.2.1 既要考虑到不确定度按比例随被分析物浓度变化，又要考虑不随被分析物浓度变化的基本恒定数值的可能性，使用下列通用公式：

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

其中 $u(x)$ 是结果 x 的合成标准不确定度（即，用标准偏差表示的不确定度）

s_0 代表对总不确定度的贡献恒定的分量

s_1 是比例常数

该表达式是基于常用的将两个不确定度分量合成总不确定的方法，并假设分量(s_0)是常数，而分量(xs_1)与结果成比例，表达式的形式见图 E.5.1。

注：上述方法只有当可能计算大量的数值时才可行。当进行实验研究时，通常不能建立相关的抛物线关系。在这种情况下，通过对在不同的被分析物浓度获取的四个或更多的合成不确定度进行简单的线性回归可获得合适的近似值。该程序与根据 GB/T 6379.1-2004 进行的重现性和重复性的程序是一致的。有关的表达式为 $u(x) \approx s_0' + x \cdot s_1'$ 。

E.5.2.2 该图可分为大致的区域（见图 A 至 C）

A：在不确定度中 s_0 项占支配地位，并且不确定度基本恒定，约等于 s_0 。

B：两项均相当重要。最终的不确定度比 s_0 或 xs_1 高出许多，可见一部分曲线。

C： xs_1 项占支配地位。不确定度随 x 的增加几乎呈线性增长，因此约等于 xs_1 。

E.5.2.3 注意在许多实际例子中，没有明显的完整曲线形式。极常见的是，方法范围所允许的被分析物浓度的整个报告范围落在一个单一图区。下面更详细介绍的一些特殊例子的结果就是这样。

E.5.3 与浓度相关的不确定度数据的表示

E4.3.1 一般来说，不确定度可用 s_0 和 s_1 的每一个值的形式来表示。在整个方法的范围内可用这些数值提供不确定度的估计值。当在计算机系统上对成熟的方法进行计算时，其中该公式的通用形式可以独立于参数的值（其中之一可为 0，见下面）进行计算，这尤其重要。因此建议，除下面给出的特定情况外，或当相关性较强并且不是线性*之外，不确定度可由一个常数项 s_0 和一个变量 s_1 的形式表示。

* 一个非线性相关的重要例子是仪器噪音在接近仪器性能上限的高吸光值时对噪音测量的影响。当吸光度是通过透射比率（如在红外光谱中）来计算时尤其明显。在这种情况下，基线噪音使得高吸光度数值有非常大的不确定度，并且不确定度值增长地比简单的线性估计所预测地更快。通常的做法是降低吸光度，尤其是通过稀释，使得吸光度的数值刚好落在工作范围内。此处所使用的线性模型因此变得合适了。其他例子包括一些免疫测定方法的“s 形”响应。

E.5.4 特殊情况

E.5.4.1 不确定度与被分析物的浓度无关（ s_0 起支配作用）

不确定度通常会有效地独立于所观测的被分析物的浓度，当：

- 结果接近于零（例如在方法规定的检出限内）。图 E.5.1 的区域 A。
- 结果的可能范围（在方法范围中规定的或在不确定度评估范围声明中规定的）与所观测到的浓

度相比是小的。

在这些情况下， s_1 的值可记为零。 s_0 通常是所计算的标准不确定度。

E.5.4.2 不确定度完全与被分析物的浓度相关 (s_1 占支配作用)

当结果远大于零（例如，高于“检测限”）以及有明显的证据表明在方法范围所允许的被分析物浓度范围内，不确定度随着被分析物的浓度而按比例变化， xs_1 项起支配作用（见图 E.5.1 的区域 C）。在这种情况下，以及方法范围不包括约为零的被分析物的浓度， s_0 可合理地记为零， s_1 简单地以相对标准偏差表示的不确定度。

E.5.4.3 中间相关

在中间的情况，以及尤其当情况对应于图 E.5.1 区域 B 时，可采取两种方法：

a) 使用变量相关

更常用的方法是测量、记录和使用 s_0 和 s_1 。当需要时，不确定度的评估基于所报告的结果。可行时推荐该方法。

注：见 E.5.2 注

b) 使用固定的近似值

在通常测试中可使用的另一个方法，当：

- 相关性不强（即，比例性的证据不强），或
- 所期望的结果范围是中等时。

上面任一情况均导致不确定度变化不超过平均不确定度估计值的 15%，因此基于所期望的结果平均值，计算和引用一个不确定度的固定值作为一般用途是合理的。即：或者用 x 的平均值或特征值来计算固定的不确定度估计值，并且以此来代替个别计算的估计值；或基于对覆盖所允许的被分析物浓度的全范围（在不确定度估计值的范围内）的物质研究，得到单一的标准偏差，并且几乎没有证据说明比例性的假设是合理的。一般应该将它作为零相关的情况，有关的标准偏差记为 s_0 。

E.5.5 测定 s_0 和 s_1

E.5.5.1 在一个项式占支配作用的特殊情况下，分别以标准偏差或相对标准偏差表示的不确定度作为 s_0 和 s_1 的值通常是足够的。然而，当相关性不甚明显时，有必要从一系列不确定度估计值来间接地确定在不同的被分析物浓度下的 s_0 和 s_1 。

E.5.5.2 假定从不同的分量进行合成不确定度的计算，其某些分量与浓度有关而另外一些则不相关，通常可通过模拟来研究总不确定度与被分析物浓度的相关性。程序如下：

1. 计算（或通过实验获取）涵盖所允许的全范围内至少十个被分析物浓度的不确定度 $u(x)$ ；
2. 画 $u(x_i)^2$ 对 x_i^2 的图；
3. 通过线性回归，获得 $u(x)^2 = mx^2 + c$ 的线中 m 和 c 的估计值；
4. 从 $s_0 = \sqrt{c}$ ， $s_1 = \sqrt{m}$ 计算 s_0 和 s_1 ；
5. 记录 s_0 和 s_1 。

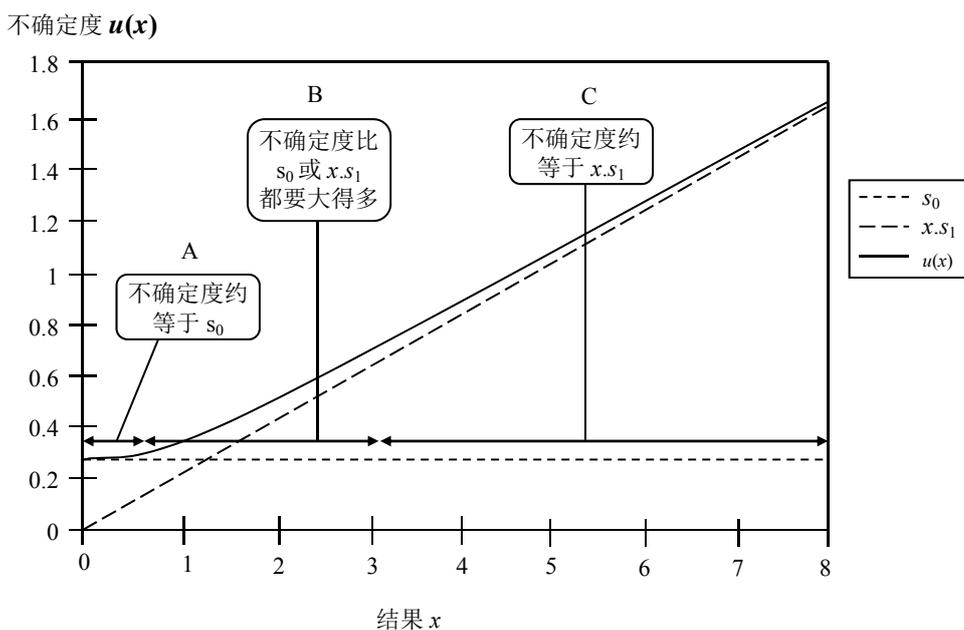


图 E.5.1 不确定度随观测结果的变化

E.5.6 报告

E.5.6.1 此处所列出的方法允许评估任何单次结果的标准不确定度。原则上，当报告不确定度信息时，将以下述形式给出，

$$[\text{结果}] \pm [\text{不确定度}]$$

其中以标准偏差表示的不确定度按上述计算，并且必要时扩展(通常乘以因子 2)以增加置信水平。然而，当许多结果一起报告时，可给出适用于所有报告结果的一个不确定度估计值。

E.5.6.2 表 E.5.1 可供参考。一系列不同被分析物的不确定度值可按同样的原则进行列表。

注：当用“检出限”或“报告限”并以“ $<x$ ”或“未检出 (nd)”形式给出检测结果时，除给出大于该限值的結果的不确定度外，通常还有必要给出“检出限”或“报告限”。

表 E.5.1 几个样品例子的不确定度汇总

| 场合 | 占支配的项 | 报告的例子(s) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 所有结果的不确定度基本恒定 | s_0 或固定的近似值 (E.5.4.1 或 E.5.4.3a 节) | 标准偏差: 扩展不确定度; 95%置信水平的区间 |
| 不确定度通常与浓度成比例 | $x \cdot s_1$ (见 E.5.4.2 节) | 相对标准偏差: 方差系数, 可选用百分比 |
| 比例性和不确定度低限值的混合 | 中间例子(节 E.5.4.3) | 引用 CV 或 RSD, 可选用百分比以及标准偏差表示的低限 |

附录 F 检出限/定量限的测量不确定度

F.1 引言

F.1.1 低浓度时，很多因素的影响会增加，例如

- 噪音或基线波动
- 干扰物对（总）信号的干扰作用
- 所使用的分析空白的影响
- 在萃取、分离或净化过程中的损失

因为这些影响的存在，随着被分析物浓度的越来越低，结果的相对不确定度越来越大，首先是不确定度在结果中的占比非常大，最终达到一个浓度点其（对称的）不确定度区间包含零。该区间典型的与所用方法的实际检出限相关。

F.1.2 与测量和报告低浓度分析物相关的术语和约定已经在其他地方（见文献[H.29-H.32]例子和定义）广泛讨论过了。这里，术语“检出限”采用参考文献 H.31 中 IUPAC 的建议，即检出限为“在规定的判定准则下，能以高概率得出被分析物存在的结论时，该被分析物真实的量。”该判定准则（“临界值”）通常设定为对于不存在的分析物，只有较低概率声明分析物存在。按照这个约定，当观测响应值高于临界值时就可以说分析物是存在的。检出限通常大约是临界值的 2 倍，用分析物浓度表示。

F.1.3 普遍认为，“检出限”最重要的用途显示方法不能提供可靠的定量测量、需要改进的区域，理想状况下该区域不宜进行定量测量。但是很多分析物在低浓度下也很重要，因此在这个区域进行测量并报告结果不可避免。

F.1.4 当结果值较小，但不确定度与结果相比较大时，GUM并没有给出不确定度评估的明确指南。确实，本指南第8章所描述的“不确定度传播律”也不宜在此区域使用。该计算基于的假设之一是与被测量的值相比不确定度较小。GUM给出的不确定度定义将产生另一个理论上的困难：尽管在这个区域观测值很有可能出现负值，并且甚至相当常见，但当被测量是浓度时，所包括零以下的检测值的分散性并不能“合理地作为量值赋予被测量”，因为浓度本身不能为负。

F.1.5 上述问题不影响本指南所描述的方法的使用。但是在解释和报告该区域的测量不确定度结果时要谨慎。本附录仅对其他途径获得的评估指南作补充。

注：其他区域也应有相同考虑，例如，摩尔或质量分数接近100%时可产生类似的困难。

F.2 观测值和估计值

F.2.1 测量学的基本原则是结果为真值的估计值。例如，分析结果开始是以所观测到的信号为单位的，如 mV，吸光度单位等。为了便于客户理解，尤其是实验室的客户或其他官方机构，原始数据需要转换成化学量，如浓度或物质的量。这种转换通常需要一个校准程序（可包括，如对所观测到并且特性已完全清楚的损失的修正）。然而，无论何种转换，所产生的数值仍为观测值或信号，假如实验操作正确，该观测值数值仍为被测量的最佳估计值。

F.2.2 观测值通常不受实际浓度所适用的基本限值所限制。例如，报告一个“观测到的浓度”，也就是估

计值，即便低于零也是完全合理的。可能的观测值分布在低于零的区域也同样是合理的。例如，当对一个不含被分析物的样品进行无偏测量时，可能有约一半观测值低于零。例如：

$$\text{观测到的浓度} = 2.4 \pm 8 \text{mg/L}$$

$$\text{观测到的浓度} = -4.2 \pm 9 \text{mg/L}$$

上述观测浓度不仅可能存在，还应被视为关于观测值和它们平均值的有效表达。

F2.3 当向专业人士报告观测值及其不确定度时，即使结果意味着一个不可能的情况，也可直接报告最佳估计值及其不确定度。确实，在某些情况下（例如，当报告一个被用来修正其他结果的分析空白值时），报告该观测值及其不确定度（不管多大）是绝对有必要的。

F2.4 无论结果的最终用途如何，只有观测值及其不确定度能被直接使用（例如用于进一步计算、在趋势分析或重新解释中），原始观测值应当始终能够获得。

F2.5 因此理想的情况是如实报告有效观测值及其不确定度，而不管其值如何。

F.3 经解释的结果和符合性声明

F3.1 尽管存在上述情况，为了满足客户需求，许多分析报告和符合性声明已经包含了解释。通常，这种解释会包括对材料中可能存在被分析物浓度水平的相关推断。由于是对实际情况的推论，因此最终用户也期望此类解释符合实际限制。因此，对“真”值不确定度的估计值也是如此。下面的段落总结了一些公认的方法。F.4（使用“小于”或“大于”）通常是与现有实际做法是一致的。F.5中的方法是基于经典置信区间的方法。这种方法易于使用，能够满足常规用途。但是观测值可能落在低于零或者高于100%的区域时，经典方法可能会得出小得不切实际的区间；在这种情况下，F.6给出的贝叶斯方法可能更适用。

F.4. 报告中使用“小于”或“大于”

F.4.1.当充分了解报告结果的最终用途，也不可能告知最终用户测量观测值的性质时，对于低浓度结果的报告，应当按照有关的通用指南（如参考文献H.31中）来使用“小于”、“大于”等。

F.4.2.有一点需要注意，很多文献的检测能力严重依赖于重复观测的统计数据。但本指南的使用者应当清楚所观测到的变异性极少能代表结果的所有不确定度。正如报告其他区域的结果一样，在报出结果前应充分考虑可能影响结果的所有的不确定度。

F.5. 接近零的扩展不确定度区间：经典方法

F.5.1.若想得到理想的结果，扩展不确定度区间需满足以下三个要求：

1. 区间可能的范围（“可能的范围”是指浓度为零或零以上）；
2. 包含水平接近规定的置信水平时，所声称的对应于大约95%置信水平的扩展不确定度区间应预期有接近95%的概率包含真值；
3. 报告的结果具有长期最小偏倚。

F.5.2. 按照定义，如果扩展不确定度用经典统计学方法计算得到的，那么这个区间（包括低于零的任何部分）便具有95%的包含概率。然而，既然被测物的（真）值不可能位于可能范围之

外，那么在可能范围的边缘处简单截短后的区间仍能满足95%的包含概率的要求。截短后的经典的置信区间依旧具有95%的包含概率。这个过程比较简单，使用现有的工具即可。

F.5.3.当平均观测值也落在了可能范围之外，并且需提供真实浓度的区间时，报告的结果就可以简单调整至零。但是，这种调整会导致一些小的长期偏倚，对于需要利用这些原始数据进行统计分析的客户（或PT提供者）来说是不愿接受的。这些客户会继续要求获得原始观测值而不会考虑实际限值。尽管如此，将结果在零点截断是目前情况下偏倚最小的方式。

F.5.4.若按此程序处理，扩展不确定度区间在结果接近限值时会变得越来越不对称。图3说明了结果接近零时的情况，在平均值大于零时以平均值报出结果，而当平均值小于零时，结果报告为零。

F.5.5.最后，经典区间完全落在实际限值之外，这就意味着调整后的区间变为 $[0,0]$ 。由此表明所得结果与真实的浓度不一致。通常分析人员应当调阅原始数据，查找原因，方式可参考查找质量控制中的异常数据。

F.5.6.如果必须报告标准不确定度以及(非对称)扩展不确定度区间，则建议报告确定置信区间时所用的未作修改的标准不确定度。

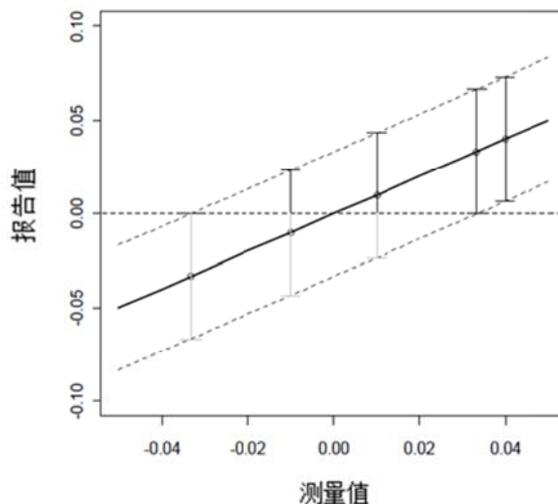


图3.结果接近零时截短的经典置信区间。平均值在-0.05至0.05之间变化，标准偏差固定为0.01。粗体对角斜线表示按观测值报告的结果（缩小区间之前）；对角虚斜线表示结果对应的区间。实心线段表示缩小区间后所报告的不确定度区间。需要注意的是观测平均值小于零时，经缩小后的区间小到不合理。

F.6. 接近零的扩展不确定度区间:贝叶斯方法

F.6.1.贝叶斯方法允许结合测量信息和关于被测量值可能（或很可能）分布的先验信息。该方法将一个实际概率分布(仅由测量结果推断出的分布)与“先验”分布结合获得一个描述合理地赋予被测量值的分布的“后验分布”。然后选择扩展不确定度区间以包含适当比例的该分布,同时报告值可以是任何易于描述该分布位置的点值。平均值、中位数和后验概率的模型均可能被用到。

F.6.2.当已知一个量值限定属于某一特定范围(例如,大于零),而且以测量结果显示属于 t -分布时,如[H.32]所示所得到的可能值的分布可能是一个截短的 t -分布。为了获得最小偏倚的结果和适宜覆盖率的扩展不确定度区间,建议如下:

i) 报告后验概率模型。对于截短的 t -分布,报告观测平均值或零(当观测平均值小于零时)。

ii) 计算出的扩展不确定度区间是包含后验分布所需部分的最大密度区间。这个最大密度区间也是包含该分布所需部分的最小区间。

F.6.3.对于一个观测值为 \bar{x} ,标准不确定度为 u , (有效)自由度为 ν_{eff} 的 t -分布,当结果的下限为零的最大密度区间,以及置信度 p ,可通过下式获得:

i) 计算

$$P_{\text{tot}}=1-P_t(-\bar{x}/u,\nu_{\text{eff}})$$

$P_t(q,\nu)$ 是学生 t 的累积概率。

ii) 设

$$q_1=q_t(1-(1-pP_{\text{tot}})/2,\nu_{\text{eff}})$$

$q_t(P,\nu)$ 是累积概率为 P 的学生 t 分布的分位点, ν_{eff} 为自由度, p 为所要求的置信水平(通常是0.95)。

iii) 如果 $(\bar{x}-uq_1)\geq 0$, 设区间为 $\bar{x}\pm uq_1$ 。如果 $(\bar{x}-uq_1)< 0$, 区间设置为

$$[0, \bar{x} + uq_t(P_t(-\bar{x}/s, \nu_{\text{eff}}) + pP_{\text{tot}} \cdot \nu_{\text{eff}})]$$

注:使用电子表格MS Excel或OpenOffice Calc, P_t 和 q_t 的计算如下:

$$P_t(q,\nu)=\begin{cases} \text{TDIST}(\text{ABS}(q),\nu,2)/2 & q < 0 \\ 1 - \text{TDIST}(q,\nu,2)/2 & q \geq 0 \end{cases}$$

$$q_t(P,\nu) = 1 - \text{TINV}(2*(1-P),\nu),$$

在电子表格公式中 q 和 ν 用所要求的分位点 $(-\bar{x}/u)$ 和自由度 ν_{eff} 替代, p 是所要求的累积概率(比如,0.95)。

实际存在的另一种复杂情况是,TDIST函数只提供上尾侧概率 P_t ,TINV只提供两尾侧的 q_t 数值。

F.6.4. 贝叶斯区间能提供同第五部分F.5所描述的经典方法一样小的偏倚,其最为有用的特性是当观测平均值远低于零时,报告的不确定度会增大。所以该法特别适合报告那些接近极限值,如零或者100%的结果,如评估高纯材料的纯度。然而这个区间明显窄于经典区间 $0 < \bar{x} < 5u$,所以不能达到准确的95%的成功率。

F.6.5.至于经典方法,只有在其他所有的计算已经完成后才能计算报告值以及不确定度区间。例如,如果要合成许多接近于零的值,首先应进行计算和评估所报结果的标准不确定度,然后再计算不确定度区间。

F.6.6. 如果报告需要给出标准不确定度以及(非对称)扩展不确定度区间,则建议按照经典方法,

报告确定置信区间时所用的未作修改的标准不确定度。

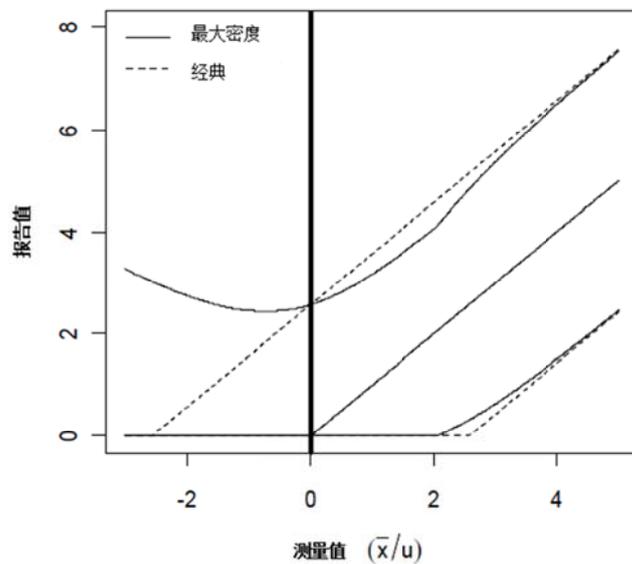


图 4. \bar{x} 的函数，自由度为 5 的贝叶斯最大密度区间（实线）。虚线表示相应的经典区间。

附录 G 不确定度的常见来源和数值

下表概括了一些不确定度分量的典型例子。该表给出：

- 具体的被测量或实验程序（测定质量、体积等）
- 每一例中不确定度的主要分量和来源
- 确定每一个来源的不确定度所建议的方法
- 典型的例子

该表旨在总结在分析测量中评估一些典型测量不确定度分量数值的方法。它们并不旨在全面，所给的值也不可未经独立判断而直接使用。然而，这些数值可帮助决定某个具体分量是否显著。

| 测量 | 不确定度分量 | 原因 | 测量方法 | 典型值 | |
|----|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| | | | | 例子 | 数值 |
| 质量 | 天平校准不确定度 | 校准的有限准确度 | 将校准证书上声明的值转换为标准偏差 | 4 位天平 | 0.5mg |
| | 线性 | | i) 在有证砝码范围内实验 ii) 制造商的规格 | | 约 0.5×最后一位有效数字 |
| | 日偏移 | 不同因素, 包括温度 | 长期核查称量的标准偏差。必要时计算成 RSD | | 约 0.5×最后一位有效数字 |
| | 可读性 | 显示器或刻度的有限分辨率 | 来自最后一位有效数字 | | $0.5 \times \text{最后有效位} / \sqrt{3}$ |
| | 批次变化 | 不同 | 连续样品或核查称量的标准偏差 | | 约 0.5×最后一位有效数字 |
| | 密度影响 (约定质量) ^{注 1} | 校准块 / 样品密度不匹配引起空气浮力效应的不同 | 从已知或假设的密度和典型的空气条件来计算 | 钢铁、镍 铝 有机固体 水 烃 | 1×10^{-6} (注 2) 20×10^{-6} $(50-100) \times 10^{-6}$ 65×10^{-6} 90×10^{-6} |
| | 密度影响 (真空中) | 见上 | 计算空气浮力影响并从校准块减去浮力影响 | 100g 水 10g 镍 | +0.1g(效应) <1mg(效应) |

注 1: 对于基本常数或 SI 单位定义, 通过称量测定质量通常修正到真空中的重量。在大多数其他实际场合中, 引用的重量是基于 OIML 所定义的约定质量 [H.33]。该约定是引用在空气密度为 1.2kg/m 和样品密度为 8000kg/m 的重量, 相当于在正常大气条件下处于海平面称量钢。当样品密度为 8000kg/m 或空气密度为 1.2kg/m 时, 对约定质量的浮力修正是零。因为空气密度通常非常接近后者, 对约定质量的修正通常可忽略。上表所给出的在约定质量条件下称量的与密度有关的影响所产生的标准不确定度数值, 足够用于初步评估基于约定质量的称量而无须考虑修正水平面的浮力。然而, 基于约定质量测得的质量与“质量真值”(在真空中)相差 0.1%或更多(见上表最后一行的影响因素)。

注 2: 原文中此处以 ppm 表示, 考虑到 ppm 为非标准单位, 本文件改为 10^{-6} 。

| 测量 | 不确定度 | 原因 | 测量方法 | 典型值 | |
|------------|--------|-------------------------|---|------------|---|
| | | | | 例子 | 值 |
| 体积 (液体) | 校准不确定度 | 校准有限的准确度 | 制造商所声明的规格转换为标准偏差 对体积为 V 的 ASTM 的 A 级玻璃仪器，限值约为 $V^{0.6}/200$ | 10mL (A 级) | $0.02/\sqrt{3} = 0.01\text{mL}^*$ |
| | 温度 | 与校准温度不同引起的与在标准温度下的体积的差别 | $\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ 给出相对标准偏差，其中 ΔT 是可能的温度范围， α 是液体的体积膨胀系数，对于水， α 约为 $2 \times 10^{-4}\text{k}^{-1}$ ；对于有机液体为 $1 \times 10^{-4}\text{k}^{-1}$ 对于塑料容量设备，其容器的膨胀系数应需要考虑 | 100mL 水 | 在规定的操作温度 3℃ 内进行测试为 0.03mL 对于聚丙烯材料 α 典型值为 4×10^{-4} |
| | 重复性变化 | 不同 | 连续核查排出的体积的标准偏差（通过称量决定） | 25mL 移液管 | 重复充满 / 称量 $s=0.0092\text{mL}$ |

* 假设矩形分布

| 测量 | 不确定度分量 | 原因 | 测量方法 | 典型值 | |
|-----------------------|----------------|--------------------------------|---|--|---|
| | | | | 例子 | 数值 |
| 从标准物质(标准样品)证书获得的分析物浓度 | 纯度 | 不纯降低了标准物质(标准样品)的实际含量,活性不纯可干扰测量 | 制造商证书标示值。标准物质(标准样品)证书对限值没有更详细的信息。因此可按矩形分布处理,除以 $\sqrt{3}$ 。 注:当不纯的性质未给出时,可能需要额外的考虑或核查来建立干扰限。 | 标准邻苯二甲酸氢钾的证书值为 $99.9 \pm 0.1\%$ | $0.1/\sqrt{3} = 0.06\%$ |
| | 浓度(证书) | 标准物质(标准样品)证书中浓度的不确定度 | 制造商证书标示值。标准物质(标准样品)证书对限值没有更详细的信息。因此可按矩形分布处理,除以 $\sqrt{3}$ 。 | 在4%醋酸中的醋酸镉,证书值为 $(1000 \pm 2)\text{mg/L}$ | $2/\sqrt{3} = 1.2\text{mg/L}$ (RSD为0.0012) |
| | 浓度(经有证纯物质所配制的) | 标准值和中间步骤的不确定度的合成 | 合成前面步骤的数值作为整个过程的RSD | 三次稀释后醋酸镉:从1000mg/L到0.5mg/L | $\sqrt{0.0012^2 + 0.0017^2 + 0.0021^2 + 0.0017^2}$ $= 0.0034$ 作为RSD |

* 假设为矩形分布

| 测量 | 不确定度分量 | 原因 | 测量方法 | 例子 | 数值 |
|-----------|---|--|---|--|---|
| 吸光度 | 仪器校准 注：该分量是指相对于标准吸光度的吸光度读数，而不是以吸光度的读数对浓度校准 | 校准的有限准确度 | 校准证书给出的作为限值，然后转换为标准偏差 | | |
| | 重复性变化 | 不同 | 重复测量的标准偏差或 QA 性能 | 7 个吸光度读数的平均， $s=1.63$ | $1.63/\sqrt{7} = 0.62$ |
| 抽样 | 均匀性 | 不均匀材料的二级抽样通常不能正确的代表整批物质。 注：随机抽样通常导致零偏倚。有必要检查抽样确实是随机的。 | i)不同的二级抽样结果的标准偏差（假如与分析准确度比非均匀性较大） ii)从已知或假设的总体参数所估计的标准偏差 | 从假设的二项式不均匀性的面包中抽样（见例 A4） | 从 72 份污染和 360 份未污染整体中抽样 15 份：RSD = 0.58 |
| 萃取 回收率 | 平均回收率 | 萃取很少是完全的，并且可能加入或包括干扰物 | 回收率从相匹配的标准物质（标准样品）或代表性加标的百分比回收率来计算。 从回收率实验的平均值的标准偏差可得不确定度 注：回收率也可直接从以前测量所得的配合系数计算而得 | 面包农药的回收率； 42 次实验，平均值为 90%， $s=28\%$ （见例 A4） | $28/\sqrt{42}=4.3\%$ (RSD 为 0.048) |
| | 回收率的重复性变化 | 不同 | 重复实验的标准偏差 | 从成对平行试验的数据所得的面包农药的回收率（见例 A4） | RSD 为 0.31 |

附录 H 参考文献

- [1] CNAS-CL01:2018 检测和校准实验室能力认可准则(ISO/IEC 17025:2017. IDT).
- [2] GB/T 27418-2017 测量不确定度评定与表示 (ISO Guide 98-3 :2008.MOD).
- [3] EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995). ISBN 0-948926-08-2
- [4] 化学分析中不确定度的评估指南, 中国计量出版社, 2002年, ISBN 7-5026-1716-7
(EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition. Laboratory of the Government Chemist, London (2000). <http://www.eurachem.org>.IDT)
- [5] EURACHEM Guide, Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). Available from <http://www.eurachem.org>.
- [6] EURACHEM/CITAC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. EURACHEM, (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- [7] 指南 99 国际计量学词汇基础和通用概念及相关术语 (ISO/IEC Guide 99:2007, IDT)
- [8] GB/T 3358.2-2009 统计学词汇及符号第2部分: 应用统计 (ISO 3534-2:2006.IDT)
- [9] EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement (2003). Available from <http://www.eurachem.org> and <http://www.citac.cc>.
- [10] Analytical Methods Committee, *Analyst* (London).120, 29-34 (1995).
- [11] EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods. (1998) (ISBN 0-948926-12-0)
- [12] GB/T 15000.8-2003 标准样品工作导则(8) 有证标准样品的使用 (ISO Guide 33:2000,IDT) [13. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 67, 331-343, (1995).
- [14] GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第1部分:总则与定义 (ISO 5725:1994, IDT)
- [15] ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).
- [16] M Thompson, S L R Ellison, R Wood; The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report); *Pure Appl. Chem.* 78(1) 145-196 (2006).
- [17] EUROLAB Technical Report 1/2002, Measurement uncertainty in testing, EUROLAB (2002). Available from <http://www.eurolab.org>.
- [18] EUROLAB Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Eurolab (2006). Available from <http://www.eurolab.org>.
- [19] EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007). Available from <http://www.eurolab.org>.
- [20] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NORDTEST 2003 (www.nordtest.org)
- [21] I. J. Good, Degree of Belief, in *Encyclopaedia of Statistical Sciences*, Vol. 2, Wiley, New York (1982).
- [22] J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable

spreadsheet technique, *Analyst*, 119, 2161-2166 (1994).

[23] Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, JCGM 101:2008,

<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>

[24] EURACHEM/CITAC Guide: The use of uncertainty information in compliance assessment (2007).

Available from <http://www.eurachem.org>.

[25] British Standard BS 6748:1986, Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.

[26] S. L. R. Ellison, V. J. Barwick. *Accred. Qual. Assur.* **3** 101-105 (1998).

[27] GB/T 19004.4-1994 质量管理和质量体系要素第4部分质量改进指南(ISO 9004-4:1993, IDT).

[28] ISO/TS 28037:2010, Determination and use of straight-line calibration functions. ISO, Geneva (2010).

[29] H. Kaiser, *Anal. Chem.* 42 24A (1970).

[30] L.A. Currie, *Anal. Chem.* 40 583 (1968).

[31] L. A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 10, pp. 1699-1723, (1995).

[32] Analytical Methods Committee. Measurement uncertainty evaluation for a non-negative measurand: an alternative to limit of detection. *Accred. Qual. Assur.* Vol 13, pp 29-32 (2008)

[33] OIML D 28:2004 Conventional value of the result of weighing in air.