

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1135—2005

化学分析测量不确定度评定

Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement

2005—09—05 发布

2005—12—05 实施

国家质量技术监督局 发布

化学分析测量不确定度评定
Evaluation of Uncertainty in Chemical
Analysis Measurement

JJF 1135—2005

本规范经国家质量监督检验检疫总局于 2005 年 9 月 5 日批准，并自 2005 年 12 月 5 日起实施。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会
起草单位：国家标准物质研究中心

本规范由全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

倪晓丽（国家标准物质研究中心）

参加起草人：

邵明武（国家标准物质研究中心）

卢晓华（国家标准物质研究中心）

宋小平（国家标准物质研究中心）

目 录

| | | |
|------|---|------|
| 1 | 应用范围 | (1) |
| 2 | 引用文件 | (1) |
| 3 | 基本术语及定义 | (1) |
| 4 | 化学分析测量结果不确定度的主要来源 | (3) |
| 4.1 | 被测对象的说明 | (3) |
| 4.2 | 取样 | (3) |
| 4.3 | 样品制备 | (3) |
| 4.4 | 针对测量系统的标准物质的选择 | (3) |
| 4.5 | 仪器检定/校准 | (3) |
| 4.6 | 分析测量 | (4) |
| 4.7 | 数据处理 | (4) |
| 5 | 化学分析测量结果不确定度评定过程 | (4) |
| 5.1 | 详细说明被测量 | (4) |
| 5.2 | 识别不确定度来源 | (5) |
| 5.3 | 量化不确定度 | (5) |
| 5.4 | 合成标准不确定度的计算 | (7) |
| 5.5 | 扩展不确定度的给出 | (8) |
| 6 | 化学测量不确定度评定结果的表示 | (8) |
| 6.1 | 用标准不确定度表示 | (8) |
| 6.2 | 用扩展不确定度表示 | (8) |
| 6.3 | 测量结果不确定度的有效数字表示 | (9) |
| 附录 A | 化学分析测量不确定度的评定程序示意图 | (10) |
| 附录 B | 分布函数与标准不确定度计算表 | (11) |
| 附录 C | t 分布在不同置信概率 p 与自由度 ν 的 $t_p(\nu)$ 值(t 值) | (12) |

JJF 1135-2005 《化学分析测量不确定度评定》

(Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement)

本技术规范遵循《测量不确定度表示指南》(GUM)和《化学分析中不确定度的评估指南》()的基本原理,结合化学分析测量的特点,从科学性、规范性、实用性的角度出发,建立评定模型,规范化学分析测量不确定度的评定及表示方法。

1 应用范围

本规范适用于所有准确度要求的化学分析测量和从基础研究到例行分析测量的各个领域。例如

- a) 建立国家化学计量基、标准及国际比对;
- b) 标准物质的研制;
- c) 化学测量方法的制定与评价、能力验证;
- d) 化学分析仪器的检定/校准、型式评价;
- e) 化学测量研究、开发和产品仲裁检验;
- f) 科研、生产中的质量控制、质量保证等。

2 引用文件

JJF 1059-1999 《测量不确定度评定与表示》

JJF 1001-1998 《通用计量学术语及定义》

JJF 1071-2000 《国家计量校准规范编写规则》

EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement(《化学分析中不确定度的评估指南》)

ISO 5625 Accuracy of Measurement Methods and Results

使用本规范时,应注意使用上述引用文件的现行有效版本。

3 基本术语及定义

3.1 [测量]不确定度 uncertainty [of a measurement]

表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数。

注:

- 1 此参数可以是诸如标准偏差(或其指定倍数),或说明了置信水平的区间半宽度。
- 2 测量不确定度由多个分量组成。其中一些分量可用测量列结果的统计分布估算,并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。
- 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。

3.2 标准不确定度 $u(x_i)$ standard uncertainty

以标准偏差表示的测量结果 x_i 的不确定度。

3.3 不确定度的 A 类评定(A 类不确定度的评定) u_A type A evaluation of uncertainty

用对观测列进行统计分析的方法, 来评定标准不确定度。

3.4 不确定度的 B 类评定(B 类不确定度的评定) u_B type B evaluation of uncertainty

用不同于观测列进行统计分析的方法, 来评定标准不确定度。

3.5 合成标准不确定度 $u_c(y)$ combined standard uncertainty

当测量结果是由若干个其他量的值求得时, 按其他量的方差或和协方差算得的标准不确定度。

3.6 扩展不确定度 U expanded uncertainty

确定测量结果区间的量, 合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间。

注:

1 可将这部分看作包含概率或区间的置信水平。

2 为使特定的置信水平与扩展不确定度确定的区间联系, 需要明晰或暗示测量结果及其合成标准不确定度所表征的概率分布的假定。对赋予这个区间的置信水准的了解只能达到证明这些假定正确的程度。

3 用合成标准不确定度 u_c 和包含因子 k 计算得到扩展不确定度。

3.7 包含因子 coverage factor

为求得扩展不确定度, 对合成标准不确定度所乘之数字因子。

注:

1 包含因子等于扩展不确定度与合成标准不确定度之比。

2 包含因子一般为 2 或 3。

3.8 自由度 degrees of freedom

在方差计算中, 和的项数减去对和的限制数。

3.9 置信概率 coverage factor

与置信区间或统计包含区间有关的概率值。

3.10 算术平均值 \bar{x} arithmetic mean (or average)

N 次测量结果的算术平均值。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1, n} x_i}{n}$$

3.11 实验标准[偏]差 \bar{s} experimental standard deviation

n 次测量结果的标准差是总体标准差 σ 的估计值, 对同一被测量作 n 次测量, 表征测量结果分散性的量 s 可按下式算出:

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

式中: x_i ——第 i 次测量的结果;

\bar{x} —— n 次测量结果的算术平均值。

3.124 平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ standard deviation of average

取自总体的 n 个独立结果的平均值 \bar{x} 的标准偏差为:

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

3.13 相对标准偏差(RSD) relative standard deviation

实验标准差除以该样本的平均值。常表示为变异系数(CV)。也常表示为百分数。

$$\text{RSD} = \frac{s}{x}$$

4 化学分析测量结果不确定度的主要来源

一般分析测量过程：被测对象的说明——取样——样品制备——针对测量系统的物质(CRM)选择——仪器检定/校准——分析测量——获得数据——数据处理——结果表示和必要说明。

4.1 被测对象的说明

- a) 被测对象的了解不完全，例如被测定的物质缺少确切的结构说明；
- b) 样品均匀性和稳定性。

4.2 取样

- a) 样品代表性；
- b) 特定取样方法的影响(如随机、定向等)；
- c) 样品移动的影响(如密度)；
- d) 物质的物理状态(如固体、液体、气体)；
- e) 温度和压力的影响；
- f) 取样过程对组分的影响(如在取样系统中吸附不同)。

4.3 样品制备

- a) 均匀性和/或次级取样的影响；
- b) 干燥；
- c) 粉碎；
- d) 溶解；
- e) 萃取；
- f) 沾污(痕量分析尤为突出)；
- g) 衍生(化学影响)；
- h) 失活(生物样品)；
- i) 稀释；
- j) 富集；
- k) 称量和容量器具；
- l) 环境条件的影响或测量。

4.4 针对测量系统的标准物质选择

- a) 标准物质的不确定度；
- b) 标准物质与样品匹配。

4.5 仪器检定/校准

- a) 仪器检定/校准过程；
- b) 检定/校准用标准物质及不确定度；
- c) 样品与检定/校准用标准物质的匹配；

d) 仪器重复性和复现性。

4.6 分析测量

- a) 分析方法本身的局限性;
- b) 分析仪器的响应滞后;
- c) 仪器的分辨率、灵敏度、稳定性、噪声水平、仪器的偏倚等;
- d) 操作的影响(如颜色的盲区、视差和其他系统影响);
- e) 基体干扰、背景扣除、试剂或其他分析物的影响;
- f) 试剂纯度;
- g) 仪器参数设定;
- h) 分析测量的重复性;
- i) 分析过程中的随机影响。

4.7 数据处理

- a) 平均值的获得(如算术平均值、中位值等);
- b) 引用、换算的常数或其他参数;
- c) 数据修约;
- d) 统计;
- e) 分析方法和过程中的某些近似和假设;
- f) 处理数字模型的选择(如线性最小二乘法)。

所有这些影响不确定度的因素对总不确定度的贡献要做全面的分析评定, 但有时这些因素之间并不一定都是独立的, 所以必须考虑相互之间的影响对不确定度的贡献, 即要考虑协方差。

5 化学分析测量不确定度的评定过程

5.1 详细说明被测量

在全面了解测量过程的基础上, 明确要测量的量, 包括被测量和所依赖的输入量的关系(如待测量、常数、校准的标准值等)。

确定被测量及其参数之间的关系, 并对已知的系统性影响进行修正。建立被测对象和输入量的函数关系为: $y=f(x_1, x_2, x_3, \dots)$, 即通过对等 x_1, x_2, x_3, \dots 每一个输入量的不确定度给出 y 的不确定度。

要注意影响函数或校准因子对测量结果的影响。

a) 对于具有稳定物理含义的参数测量和经典的化学分析测量, 测量过程有确切的测量模型或数学模型, 在这种情况下, 可依据该模型和不确定度传播方法, 计算或评估不确定度。

例如, 用邻苯二甲酸氢钾标准物质标定氢氧化钠溶液的浓度。则有:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000m_{\text{KHP}}P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}V_{\text{T}}} \text{ (mol/L)} \quad (1)$$

式中 c_{NaOH} ——NaOH 溶液的浓度, mol/L;

1000——由 mL 转化为 L 的换算系数;

m_{KHP} ——邻苯二甲酸氢钾标准物质的质量, g;

P_{KHP} ——邻苯二甲酸氢钾标准物质的纯度, g/g;

M_{KHP} ——邻苯二甲酸氢钾标准物质的摩尔质量, g/mol;

V_{T} ——NaOH 溶液的滴定体积, mL。

b) 在仪器分析中,有些被测量通过与相应的标准物质相比较得到估计值,可按影响量得到测量数学模型。

例如,在气相色谱仪分析中,欲测量某氮中甲烷气体的摩尔分数,使用同类型含量相近的气体标准物质校准气相色谱仪(例如测量色谱峰面积),然后,用校准后的气相色谱仪测量待测气体(测量色谱峰面积),则有:

$$C_{\text{样}} = C_{\text{标}} \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \quad (2)$$

式中 $C_{\text{样}}$ ——待测气体的摩尔分数;

$C_{\text{标}}$ ——气体标准物质的摩尔分数(已知);

$A_{\text{标}}$ ——标准气体的色谱峰面积;

$A_{\text{样}}$ ——待测气体的色谱峰面积。

c) 在仪器分析中,有些测量需先用一系列浓度不同的标准物质做工作曲线,然后,测量未知样品,得到其量值。由此建立数学期望。

例如,用原子吸收光谱法测定某溶液中镉的浓度,首先用五个不同浓度的镉的标准溶液拟合出一条镉的浓度与吸光度的工作曲线,该方程为:

$$A = B_1 c + B_0$$

式中 A ——溶液中镉的吸光度;

c ——溶液的浓度;

B_1 ——标准曲线的斜率;

B_0 ——标准曲线的截距。

由上式可得:

$$c = \frac{A - B_0}{B_1} \quad (3)$$

用原子吸收光谱仪测量被测溶液的吸光度,则由式(3)即可求得被测溶液的浓度。

d) 如果难以建立函数关系,就需要从实验或其他方式估计这些量对被测量的影响,最终合成给出被测量的不确定度。

5.2 识别不确定度来源

列表给出可能的不确定度来源。包括对上述关系式中参数的不确定度有贡献的来源,还可包括其他来源,特别是由化学假定产生的来源。

也可将相关不确定度源绘制成因果关系图,以便于识别和计算。

例如,用邻苯二甲酸氢钾标准物质标定氢氧化钠溶液的浓度中,相关不确定度源的因果关系图如图 1 所示。

5.3 量化不确定度

测量或估算与每个已识别的不确定度分量的大小。估计每一个分量对合成不确定度的贡献,根据测量要求,可以舍去贡献小于最大分量 1/10 的分量,以便简化不确定度分量的列表。

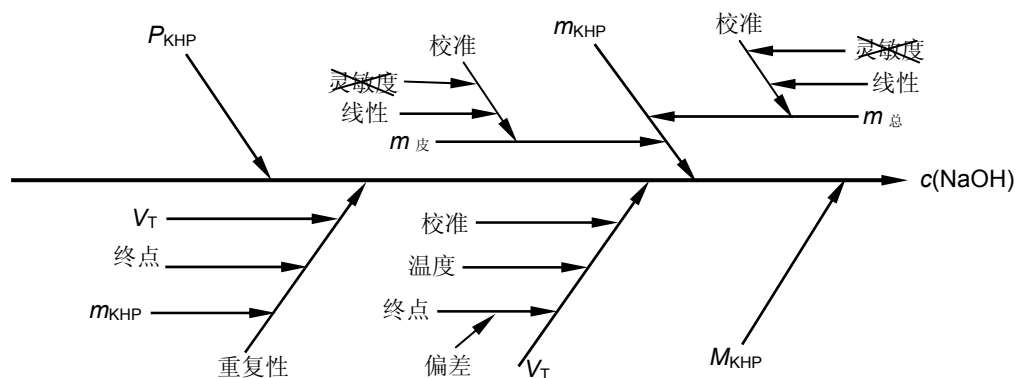


图 1

5.3.1 标准不确定度 A 类评定

从重复测量的分散性实验估计得到的不确定度分量，单次测量结果的标准不确定度(u_A)以实验标准偏差 $[s(x)]$ 表征，对于经过平均的结果，平均值的标准不确定度 $[u_A(\bar{x})]$ 采用平均值的标准偏差 $[s(\bar{x})]$ 。计算公式如下：

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$u_A = s(x) \quad (5)$$

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

$$u_A(\bar{x}) = s(\bar{x}) \quad (7)$$

5.3.2 标准不确定度 B 类评定

B 类不确定度一般不需要对被测量在统计控制状态下(重复性或复现性条件下)进行重复观测而是按照现有信息加以评定。

B 类不确定度评定的通用计算公式如下：

$$u_B = \frac{a}{k} \quad (8)$$

式中 a ——被测量可能值的区间半宽度；

k ——包含因子。

其中， a 的信息来源有

- 以前的测量数据；
- 经验和一般知识；
- 技术说明书；
- 校准证书、检定证书、测试报告及其他材料；
- 手册参考资料。

a) 如从有关技术资料给出的结果和数据推出的不确定度估计值(x_i)是标准偏差的 k 倍，并指出了包含因子 k 的大小，则标准不确定度 $u_B(x_i) = U(x_i)/k$ 。

b) 如果不确定度估计值是在给出一个置信概率下的置信区间(表示为在 $p\%$)时,一般按照正态分布考虑,评定其标准不确定度 $u_B(x_i) = U(x_i)/k_p$, 其中置信概率与包含因子之间的关系见表 1。

表 1 正态分布情况下的置信概率 p 与包含因子 k 的关系

| | | | | | | | |
|---------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| $p(\%)$ | 50 | 64.27 | 90 | 95 | 96.45 | 99 | 95.73 |
| k_p | 0.67 | 1 | 1.645 | 1.96 | 2 | 2.576 | 3 |

c) 如果只给出 $\pm a$ 上下限而没有置信水平,并且假定每个值都以相同可能性落在上、下限之间的任何地方,即矩形分布或均匀分布,其标准差为 $u_B(x_i) = a/\sqrt{3}$ 。

d) 如果只给出 $\pm a$ 上下限而没有置信水平,但如果已知测量的可能值出现在 $-a$ 至 $+a$ 中心附近的可能性大于接近区域边界时,一般假定为三角分布,其标准差为 $u_B(x_i) = a/\sqrt{6}$ 。

e) 化学分析中最通用的分布函数的标准不确定度估计值计算见附录 B。

f) 在一些方法的文件中,按规定的测量条件,当明确指出同一实验室两次测量结果之差的重复性限 r 和两个实验室测量结果平均值之差的复现性限 R 时,则结果的标准不确定度为: $u_B(x_i) = r/2.83$ 或 $u_B(x_i) = R/2.83$ 。(参见 ISO5725 Accuracy of measurement methods and results)。

5.4 合成标准不确定度的计算

在以上定量标准分析的基础上,确定各不确定度分量对总不确定度的定量贡献,这些贡献无论与单独不确定度来源有关,还是与几个不确定度来源的联合效应有关,都应转化为标准偏差并按合成规则合成,给出合成标准不确定度。

当被测量只有一个影响因素时,则有:

$$u_c(x_i) = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (9)$$

当被测量的量 y 是若干个直接测量量 x_1, x_2, \dots, x_N 的函数时,即 $y=f(x_1, x_2, \dots, x_N)$, 则有:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u_c^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u_c(x_i, x_j) \quad (10)$$

式中 $u_c(y)$ —— y 的标准不确定度;

$u_c(x_i)$ —— x_i 的标准不确定度;

$u_c(x_i, x_j)$ —— x_i 和 x_j 的协方差。

当 x_i 和 x_j 彼此独立时,则有:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u_c^2(x_i) \quad (11)$$

按上式,则公式(1),(2)和(3)对应的不确定度公式分别为:

$$\frac{u_c(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}} = \sqrt{\left[\frac{u_c(m_{\text{KHP}})}{m_{\text{KHP}}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(P_{\text{KHP}})}{P_{\text{KHP}}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(M_{\text{KHP}})}{M_{\text{KHP}}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(V_T)}{V_T} \right]^2} \quad (12)$$

$$\frac{u_c(C_{\text{样}})}{C_{\text{样}}} = \sqrt{\left[\frac{u_c(C_{\text{标}})}{C_{\text{标}}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(A_{\text{样}})}{A_{\text{样}}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(A_{\text{标}})}{A_{\text{标}}} \right]^2} \quad (13)$$

$$u_c(c) = \frac{s_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^{n_2} (c_i - \bar{c})^2}} \quad (14)$$

将公式(14)变为:

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_2} [A_j - (B_0 + B_1 c_j)]^2}{n_2 - 2}} \quad (15)$$

式中 n_1 ——被测溶液测量次数;
 n_2 ——五个标准溶液总共测量次数;
 c_j ——标准溶液的浓度值;
 A_j ——标准溶液的吸收率测定值;
 \bar{c} ——标准溶液浓度平均值。

【注】

- 公式(14)中, 配制浓度为 c_j 的标准溶液, 测得 m 次吸收率 $A_{j1}, A_{j2}, \dots, A_{jm}$ 。拟合时则视为 m 个点, $(c_j, A_{j1}), (c_j, A_{j2}), \dots, (c_j, A_{jm})$, 所以拟合的总点数为 n_2 。
- 公式(14)成立的条件是用来做工作曲线的标准溶液浓度的不确定度的影响可以忽略。

只要对直接测量量 x_i , 通过分析 A 类和 B 类不确定度, 从而求得, 即可得到被测量 y 的不确定度。

5.5 扩展不确定度的给出

将 $u_c(y)$ 乘以给出概率 p 的包含因子 k , 即得到扩展不确定度 U 。

$$U = k u_c \quad (16)$$

k 值与自由度 ν 以及置信概率 p 有关。

k 由 t 分布临界值(简称 t 值, 见附录 C)给出。 $k = t_p(\nu)$, k 与 y 的分布有关, 当 y 接近正态分布时, 一般 p 值取 95% 或 99%。对于大多数测量, 采用 $p=95\%$, $k=2$; 对于计量基准或高质量要求的测量, 可以采用 $p=99\%$, $k=3$ 。

6 化学分析测量结果的表示

当给出完整的分析测量结果时, 应报告测量结果及其不确定度, 以便于使用者正确使用。

6.1 用标准不确定度表示

在报告中, 当采用合成标准不确定度 u_c (即作为单个标准差)或相对标准不确定度(u_{crel})表示结果时, 可采用如下的形式:

(结果): y 的值(单位), 标准不确定度 $u_c(y)$ 的值(单位)。

当只考虑 A 类不确定度时, 还应给出参加统计的数据组数 N 。

【注】 在使用标准不确定度时, 不使用 \pm 符号。

例如, 氢氧化钠测量浓度值: $c_{\text{NaOH}} = 0.10214(\text{mol/L})$, 合成标准不确定度 $u_c(c_{\text{NaOH}}) = 0.00010(\text{mol/L})$ 时, 结果表示为: $c_{\text{NaOH}} = 0.10214(\text{mol/L})$, $u_c(c_{\text{NaOH}}) = 0.00010(\text{mol/L})$ 。

6.2 用扩展不确定度表示

一般情况下, 扩展不确定度 U 与测量结果连在一起表示。其形式为:

(结果): $(x \pm U)$ (单位), $k=2$ (或 3)。

【注】通常情况下 k 取 2。

例如。氢氧化钠测量浓度值： $c_{\text{NaOH}}=0.10214(\text{mol/L})$ ，当扩展不确定度为 0.00020mol/L ，氢氧化钠测量浓度是 $(0.10214\pm 0.00020)\text{mol/L}$ ， $k=2$ 。

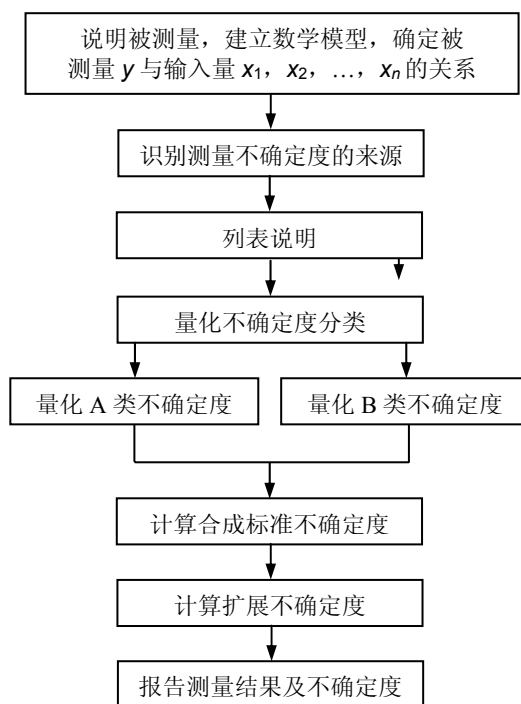
6.3 测量结果不确定度的有效数字表示

测量结果的不确定度的位数不应过多，无论给出扩展不确定度还是标准不确定度，有效数字最多二位，修约采用只进不舍的原则，给定的测量结果的位数应和不确定度的位数一致。

例如，氢氧化钠测量浓度值： $c_{\text{NaOH}}=0.10214(\text{mol/L})$ ，当扩展不确定度为 0.00023mol/L ，结果应表示为 $(0.1021\pm 0.0003)\text{mol/L}$ ， $k=2$ 或 $(0.10214\pm 0.00023)\text{mol/L}$ ， $k=2$ 。

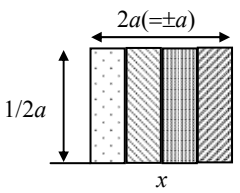
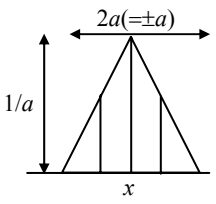
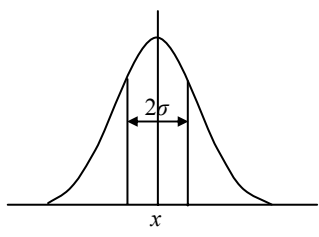
附录 A

化学分析测量不确定度的评定程序示意图



附录 B

分布函数与标准不确定度计算表

| 分布函数 | 形式 | 应用 | 不确定度 |
|------|--|---|--|
| 矩形分布 |  | <p>证书或其他说明书给出区间, 而未说明置信概率, 如(25±0.05)mL。</p> <p>估计值以最大范围的形式(±a)给出, 未给出分布形式。</p> | $u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ |
| 三角分布 |  | <p>有关 x 的可用信息比矩形分布的限制少。接近 x 的值比接近边界的值多。</p> <p>估计值以最大范围(±a)的形式给出, 并述为对称分布。</p> | $u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ |
| 正态分布 |  | <p>通过对随机变化过程的重复观测得到估计值。</p> | $u(x)=s$ |
| | | <p>不确定度以标准偏差 s、相对标准偏差 s/\bar{x} 或变异系数 CV% 的形式给出, 且没有规定分布。</p> | $u(x)=s$ $u(x) = x \left(\frac{s}{\bar{x}} \right)$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} x$ |
| | | <p>不确定度以 95% (或其他) 置信概率, 及 $x \pm c$ 置信区间的形式给出, 且没有规定分布。</p> | $u(x)=c/2$ (置信概率 95%) $u(x)=c/3$ (置信概率 99.73%) |

附录 C(略)

【注】参见 JJF 1059-1999 附录 A。