科技量值的品质评定—校准、测样两阶段矢量合成法计算测量不确定度

胡 丰,董亚萍
(中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008)

摘 要:实现单位统一、量值准确可靠的检测,是科技工作成功的前提,务必使用法定计量单位,在硬件、软件受控满足法制计量要求条件下,获取优质可溯源的量值,完整的量值应为,$A_{opt} \pm u(A_{opt}) = (\bar{A} - \Delta A) \pm u(\bar{A} - \Delta A) = (\bar{A} - \Delta A) \pm \sqrt{u_j^2(A) + u_i^2(A)}$;由此导出校准$j$、测量$i$两阶段矢量合成简化计算测量不确定度的方法;特别有利于有多种标样的实验室,以标样做加密质控样,随机插入批样中,由管理者对$n(\geqslant 11)$批质控样结果做出统计的系统误差ΔA和标准测量不确定度$u(A)$,同时完成签发检测报告、考核检验员素质和常态化提供测量不确定度三大使命,履行对客户的检测值品质的承诺。

关键词:品质评定;不准确度;矢量合成
中图分类号:TP274.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1008-858X(2017)01-0024-06

引 言

科技量值是受控条件下的随机变量。1927年德国核物理学家海森堡(Heisenberg)提出"测不准原理",确定"真值"无法绝对测得,1932年他荣获诺贝尔物理学奖,得到世界公认,"准确"的概念被"测定不确定度"替代,要求科技量值,通过其计量校准链,最终溯源到7个基本量的国际单位制(SI)基本单位定义值。

国家计量技术规范(JJF1059)[1],原则上等同于国际标准化组织(ISO)起草的以七个国际组织名义发表的《测量不确定度表示指南》[2],至今已超过15年,但难点在于建立完整的数学模型和掌握的影响量有限,直至今天仍不易普及到基层检测实验室,以至于"检验检测机构资质认定评审准则"[3](以下简称"准则")不得不降低准入门槛,仅在原版JJF1059-1999(5.8.3c)、新版JJF1059-2012(4.5.15)和(4.5.21)款涉及相关要求。

本文基于量值溯源和"准则"要求,提出"校准、测样两阶段矢量合成计算测量不确定度"简捷方法,最适宜于有标准样品的行业,如冶金、化工、地质等行业的实验室,将其作为质控样,加密插入日常批样,获取优质、完整的科技量值。

1 量值的完整表述

国家标准物质研究中心提供有证标准物质/样品的证书值,如

$$A_0 \pm u(A_0)$$

前者系可溯源的最佳值,$A_0 = A_{opt} = \bar{A} - \Delta A$,标量为测量的算术平均值扣除系统误差;后者$u(A_0)$为矢量,系校准值的测量不确定度。则

$$A_0 \pm u(A_0) = A_{opt} \pm u(A_{opt}$$

收稿日期:2016-03-28;**修回日期**:20165-06-07
基金项目:青海省应用基础研究计划项目(2014-ZJ-707);国家自然科学基金项目(41273032,41472078)
作者简介:胡 丰(1936-),男,研究员,主要从事盐湖分析化学和实验室资质认定咨询与检测质控培训。
通信作者:董亚萍。Email:dyp811@126.com。

$$= (\bar{A} - \Delta A) \pm \sqrt{u_j^2(A_0) + u_i^2(A_0)}$$

下标“i”为测样分量;“j”为校准分量。

现以三等分析天平称量为例说明称样的标准测量不确定度

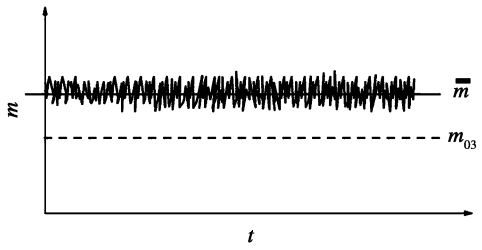
$u^2(m_s) = u_j^2(m_s) + u_i^2(m_s) = u^2(m_{03}) + s^2(m_s)$,

$u(m_{03})$ 得自上级校准实验室定值,可继续上溯源到基准(千克原器)$u(m_{0k})$;$u(m_{0k})$ 为 n 次测量中的第 k 次测量值,$s(m_s)$ 由测样实验室统计获得

$$u^2(m_s) = u^2(m_{0_k}) + s^2(m_s) = \Sigma s^2(m_{0k}) + s^2(m_s) \quad (1)$$

故标准测量不确定度可定义为可溯源量值的总合成标准偏差,是环绕约定真值具数理统计意义的离散度,而标准偏差是环绕算术平均值的离散度。

当有证标样作加密质控样插入批样,考核 n 个连续批,将相应结果记录统计,如图 1。



质控样证书值 $m_0 \pm u(m_0)$,n 批实测平均值 $\bar{m}$

图 1　用加密质控样考核测量值 m

Fig. 1　The measured value of m *checked by* adding the reference samples

被考核检验员的系统误差

$$\Delta A = \bar{A} + A_0$$

该检验员测 A 的单次测量标准偏差

$$s(A_k) = \sqrt{\frac{\Sigma(A_k - \bar{A})^2}{n-1}} \quad (2)$$

该检验员测 A 的单次测量标准不确定度

$$u^2(A_s) = u_j^2(A_s) + u_i^2(A_s)$$

$$u(A_s) = \sqrt{u^2(A_0) + s^2(A_s)} \quad (3)$$

遗憾的是标准样品种类有限,未必完全匹配实际样品。校准分量 $u_j(A)$ 要根据影响量 $s(\alpha)$,$s(\beta)$,… 的贡献量进行矢量合成。

2　校准分量与测样分量获取

因　$u^2(A) = u_j^2(A) + u_i^2(A)$　(4)

表 1 列示校准实验室与测样实验室的重大区别,JJF1059 易于在校准实验室普及,而很难推广于测样实验室。要求 $u_i(A)$ 既不漏任一影响量,又不重复任一影响量很不易;校准分量 $u_j(A)$ 直接用证书值 $u(A_0)$ 按贡献量合成;测样分量 $u_j(A)$ 由统计稳定质控样结果(A_1,A_2,…,A_k,…,A_n)获得 $s(A_s)$。即

$$u_i(A_s) = s(A_s) = \sqrt{\frac{\Sigma(A_{sk} - \bar{A}_s)^2}{n-1}}$$

3　矢量合成原理

前苏联学者纳里莫夫(Налимов В В)[4]1963 年将标准偏差当作矢量,用于化学分析结果标准偏差计算。

表 1　校准与测量的重要差别

Table 1　The main differences between calibration and measurement

比较项	校准实验室	测样实验室
比较装置	上级量具(如二等天平)	下级量具(如三等天平)
实物量具	上级有证标准(如二级砝码)	下级工作标准(如三级砝码)
样品	下级量具/实物量具(三级)	天然/人造物
环境控制	更严格〔满足如(20.0 ± 0.5)℃〕	满足方法标准要求如(20 ± 5)℃
比较对象	理化性很接近标准物质	差别大,难一致的标准样品
重复性/复现性	均优,影响量少而小	较差,影响量多而大
目标不确定度	小	较大
标准不确定度(随机误差)	$u_j(x_s) = u(x_0)$,易矢量合成	$u_i(x_s) = s(x_s) = \sqrt{\frac{\Sigma(x_n - \bar{x})^2}{n-1}}$ 易 n 次质控统计
系统误差	小	较大
溯源性	严格	易失控

极坐标图2显示平行四边形法则的合成结果,不难导出

$$\overrightarrow{OR}^2 = \overrightarrow{OA}^2 + \overrightarrow{OB}^2 + 2\overrightarrow{OA}\cdot\overrightarrow{OB}\cdot\cos\theta$$

当检测结果 $R = A + B$ 时,

$$s^2(R) = s^2(A) + s^2(B) + 2s(A)\cdot s(B)\cdot r(A,B) \quad (5a)$$

当检测结果 $R = A\cdot B^*$ 时,

$$\frac{s^2(R)}{R^2} = \frac{s^2(A)}{A^2} + \frac{s^2(B)}{B^2} + 2\frac{s(A)}{A}\cdot\frac{s(B)}{B}\cdot r(A,B) \quad (5b)$$

这里 $s^2(R)$、$s^2(A)$、$s^2(B)$ 为方差;$s(A,B) = s(A)\cdot s(B)\cdot r(A,B)$ 为协方差;$r(A,B)$ 为相关系数,系 $s(A)$ 与 $s(B)$ 矢量相位角 θ 的余弦,

$$r(A,B) = \cos\theta = \frac{s(A,B)}{s(A)\cdot s(B)} = \frac{\Sigma[(A_k-\bar{A})(B_k-\bar{B})]}{\sqrt{\Sigma(A_k-\bar{A})^2}-\sqrt{\Sigma(B_k-\bar{B})^2}} \quad (6)$$

方差,可视为以 $s(A)$、$s(B)$、$s(R)$ 为边长的正方形面积;协方差,可视为 $s(A)$、$s(B)$ 相互投影下长方形面积。

图2示量值 A 的标准偏差的影响量 α 贡献,即 $s(A) = \frac{\partial A}{\partial\alpha}\cdot s(\alpha)$;而输入量 B 的标准偏差分别由 α 和 β 贡献,即 $s(B) = \frac{\partial B}{\partial\alpha}\cdot s(\alpha) + \frac{\partial B}{\partial\beta}\cdot s(\beta)$;

故式(5a)可改为

$$s^2(R) = \left(\frac{\partial A}{\partial\alpha} + \frac{\partial B}{\partial\alpha}\right)^2\cdot s^2(\alpha) + \left(\frac{\partial B}{\partial\beta}\right)^2\cdot s^2(\beta) \quad (5c)$$

4 相关关系的判断与计算

图2中,矢量 $\overrightarrow{OA}$ 与 $\overrightarrow{OB}$ 的相位角,决定结果矢量合成分别按下列5种相关关系进行。

当 $R = A + B$ 时,

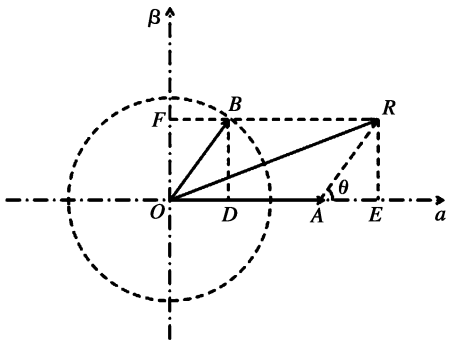
$\theta = 0$, $\cos\theta = 1$,完全正相关 $s(R) = s(A) + s(B)$

$\theta = \frac{\pi}{2}$, $\cos\theta = 0$,独立不相关

$s^2(R) = s^2(A) + s^2(B)$

$\theta = \pi$, $\cos\theta = -1$,完全负相关

$s(R) = |s(A) - s(B)|$



$\overrightarrow{OB}$、$\overrightarrow{OA}$ 为输入量的贡献量,$\overrightarrow{OR}$ 为测量结果的贡献量,$s(\alpha)$、$s(\beta)$ 为影响量受控条件下的标准偏差

图2 矢量合成原理(极坐标图)

Fig. 2 Schematic of the vector synthesis principle

$0 < |\theta| < \frac{\pi}{2}$, $1 > \cos\theta > 0$,部分正相关

$s^2(R) = s^2(A) + s^2(B) + 2s(A)\cdot s(B)\cos\theta$(协方差项为正值);

$\frac{\pi}{2} < |\theta| < \frac{\pi}{2}$, $0 > \cos\theta > -1$,部分负相关,$s^2(R) = s^2(A) + s^2(B) + 2s(A)\cdot s(B)\cos\theta$(协方差项为负值)。

除用(6)式计算相关系数处理部分正相关和部分负相关的 $s(R)$ 计算外,图3提供了简明判断方法。

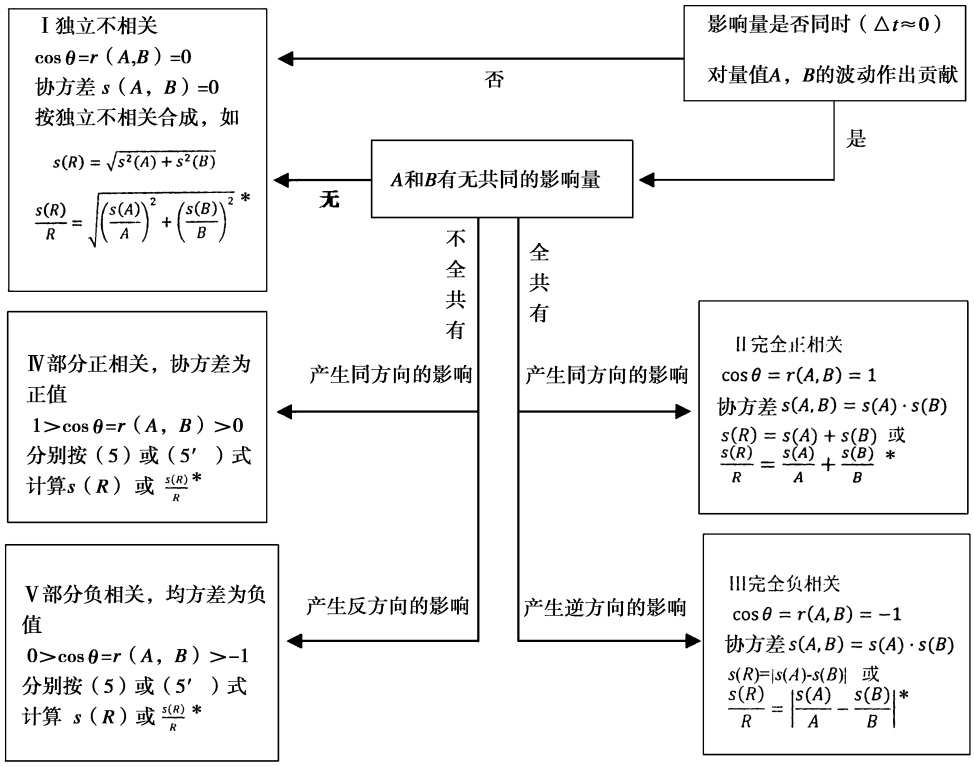
幸运的是,Ⅰ类情况正常发生在化学分析场合中,测样分量自 n 批同一质控样的结果由贝塞尔公式导出 $u_i(R_s)$;校准分量 $u_j(R_s)$ 按图3流程执行矢量合成;最后得样品的标准测量不确定度 $u(R_s) = \sqrt{u_j^2(R_s) + u_i^2(R_s)}$。

5 系统误差、随机误差的传播

表2总结了随机变量数理统计基础知识。由于检测实验室未知的影响量远多于校准实验室;影响量的数学模型已知者更少,形成了JJF1059和JJF1059.1推广的困难。

只要 $u_j(R) \leqslant 0.32u_i(R)$,$u_j(R)$ 可忽略不计,则 $u_s(R) = s(R_s)$,使测量不确定度计算大大简化。

没有有证标样时,可由输入量$(A,B,\cdots)$相关计量量具校准证书值矢量合成计算校准分量 $u_j(R)$;测样分量用量值已知而稳定的质控样统计得 $u_i(R)$。



* $R = A + B$ 及 $R = A \cdot B$ 时,分别用 $s(R)$、$s_r(R)$ 计算

图 3　等权直接/间接测定相关系数简明判断

Scheme of correlation coefficients judgement using direct or indirect measurements by equal weight method

表 2　含权受控量值的特征量及其系统误差、随机误差

Table 2　The characteristic quantity, system error and random error of the controllable values from equal weight method

特征量	计算公式	
影响量	$\alpha \pm s(\alpha), \beta \pm s(\beta), \cdots$;方法标准规定 α_0, β_0 系统误差 $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0, \Delta\beta = \beta - \beta_0$	
输入量	$A \pm s(A), B \pm s(B), \cdots$;系统误差 $\Delta A = \bar{A} - A_{opt}, \Delta B = \bar{B} - B_{opt}$	
检测结果	未溯源 $R \pm s(R)$;可溯源 $R_{opt} = R - \Delta R, u(R_{opt}) = \sqrt{u_j^2(R) + u_i^2(R)}$	
权	a, b	
方差	$(A_k - \bar{A})^2, (B_k - \bar{B})^2, s^2(A), s^2(B), s^2(R)$	
协方差	$s(A,B) = \frac{\Sigma[(A_k - \bar{A})(B_k - \bar{B})]}{n-1}$	
相关系数	$r(A,B) = \cos\theta = \frac{s(A,B)}{s(A) \cdot s(B)} = \frac{\Sigma[(A_k - \bar{A})(B_k - \bar{B})]}{\sqrt{\Sigma(A_k - \bar{A})^2} - \sqrt{\Sigma(B_k - \bar{B})^2}}$	
测量方法	直接测量 $R = a \cdot A + b \cdot B$	间接测量 $R = A^a \cdot B^b$
传播 / 灵敏	系数 $\frac{\partial A}{\partial \alpha}, \frac{\partial A}{\partial B}, \frac{\partial B}{\partial \alpha}, \frac{\partial B}{\partial \beta}$ 因数 $\frac{\partial R}{\partial A} = \alpha, \frac{\partial R}{\partial B} = b$	系数 $\frac{\partial A}{\partial \alpha}, \frac{\partial A}{\partial \beta}, \frac{\partial \beta}{\partial \alpha}, \frac{\partial B}{\partial \beta}$ 系数 $\frac{\partial R}{\partial A} = \alpha \cdot \frac{R}{A}, \frac{\partial R}{\partial B} = b \cdot \frac{R}{B}$

续表 2：

特征量	计算公式	
系统误差（代数运算、标量、直角坐标示值）	$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial \alpha}\cdot\Delta\alpha + \frac{\partial A}{\partial \beta}\cdot\Delta\beta$ $\Delta B = \frac{\partial B}{\partial \alpha}\cdot\Delta\alpha + \frac{\partial B}{\partial \beta}\cdot\Delta\beta$ $\Delta R = \frac{\partial R}{\partial A}\cdot\Delta A + \frac{\partial R}{\partial B}\cdot\Delta B$ $\Delta R = \alpha\cdot\Delta A + b\cdot\Delta B$	$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial \alpha}\cdot\Delta\alpha + \frac{\partial A}{\partial \beta}\cdot\Delta\beta$ $\Delta B = \frac{\partial B}{\partial \alpha}\cdot\Delta\alpha + \frac{\partial B}{\partial \beta}\cdot\Delta\beta$ $\Delta R = \frac{\partial R}{\partial A}\cdot\Delta A + \frac{\partial R}{\partial B}\cdot\Delta B$ $\frac{\Delta R}{R} = \alpha\cdot\frac{\Delta A}{A} + b\cdot\frac{\Delta B}{B}$
随机误差（几何运算、矢量、极坐标示值）	$s(\alpha), s(\beta), \cdots$ 彼此独立不相关时 $s^2(A) = [\frac{\partial A}{\partial \alpha}\cdot s(\alpha)]^2 + [\frac{\partial A}{\partial \beta}\cdot s(\beta)]^2$ $s^2(B) = [\frac{\partial B}{\partial \alpha}\cdot s(\alpha)]^2 + [\frac{\partial B}{\partial \beta}\cdot s(\beta)]^2$ $s^2(R) = [\frac{\partial R}{\partial A}\cdot s(A)]^2 + [\frac{\partial R}{\partial B}\cdot s(B)]^2 + 2\frac{\partial R}{\partial A}\cdot\frac{\partial R}{\partial B}\cdot r(A,B)\cdot s(A)\cdot s(B)$ $s^2(R) = a^2\cdot s^2(A) + b^2\cdot s^2(B) + 2a\cdot b\cdot r(A,B)\cdot s(A)\cdot s(B)$	$s(\alpha), s(\beta), \cdots$ 彼此独立不相关时 $s^2(A) = [\frac{\partial A}{\partial \alpha}\cdot s(\alpha)]^2 + [\frac{\partial A}{\partial \beta}\cdot s(\beta)]^2$ $s^2(B) = [\frac{\partial B}{\partial \alpha}\cdot s(\alpha)]^2 + [\frac{\partial B}{\partial \beta}\cdot s(\beta)]^2$ $s^2(R) = [\frac{\partial R}{\partial A}\cdot s(A)]^2 + [\frac{\partial R}{\partial B}\cdot s(B)]^2 + 2\frac{\partial R}{\partial A}\cdot\frac{\partial R}{\partial B}\cdot r(A,B)\cdot s(A)\cdot s(B)$ $\frac{s^2(R)}{R^2} = a^2\cdot\frac{s^2(A)}{A^2} + b^2\cdot\frac{s^2(B)}{B^2} + 2a\cdot b\cdot r(A,B)\cdot\frac{s(A)}{A}\cdot\frac{s(B)}{B}$
样品标准测量不确定度	$u_s^2(R) = u_j^2(R) + u_i^2(R) = u^2(R_0) + s^2(R_s)$ *	$u_s^2(R) = u_j^2(R) + u_i^2(R) = u^2(R_0) + s^2(R_s)$ *

* 当用有证标样作加密质控样，随机插入日常批样中，由管理者对批量值作数理统计，则检测分量 $u_i(R) = s(R_s) = \sqrt{\frac{\sum(R_{sk} - \bar{R}_s)}{n-1}}$，$u_j(R) = u(R_0)$（证书值），要求连续批 $n \geqslant 11$ 次

6 典型例析

6.1 长方体的体积 $V \pm u(V)$ 计算

用校准过的量具游标卡尺分别测长方体长宽高各 11 次，计算得 $\bar{l} \pm s(l)$、$\bar{b} \pm s(b)$、$\bar{h} \pm s(h)$；游标卡尺的校准证书量值分别为 $l_0 \pm u(l_0)$、$b_0 \pm u(b_0)$、$h_0 \pm u(h_0)$；求长方体体积 $V \pm u(V)$？

解：体积测得值 $V = l\cdot b\cdot h$；系统误差 $\Delta V = V[\frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta h}{h}]$；测量不确定度校准分量取自校准证书，$l$、$b$、$h$ 同属长方体，同步接受全同影响量同方向影响，故按完全正相关合成

$$u_j(V) = V[\frac{u(l_0)}{l} + \frac{u(b_0)}{b} + \frac{u(h)}{h}] \quad (7)$$

实测时有先后 $\Delta t \neq 0$，故测样分量按独立不相关合成

$$u_i(V) = V\sqrt{\frac{s^2(l)}{l^2} + \frac{s^2(b)}{b^2} + \frac{s^2(h)}{h^2}} \quad (8)$$

校准与测样分别在不同实验室进行，故两者按独立不相关合成得

$$u(V) = \sqrt{u_j^2(V) + u_i^2(V)} \quad (9)$$

6.2 试样稀释的系统误差

工艺在线控制分析可用原子吸收光谱法测定锂产品中的锂。按方程

$$\omega(Li^+) = \frac{\rho(Li^+)}{m_s}\times\frac{V_1\cdot V_3\cdot V_5}{V_2\cdot V_4} \quad (10)$$

系统误差取决于校准，有相互补偿作用，

$$\frac{\Delta\omega_s(Li^+)}{\omega_s(Li^+)} = \frac{\Delta\rho(Li^+)}{\rho(Li^+)} - \frac{\Delta m_s}{m_s} + [\frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_3}{V_3} + \frac{\Delta V_5}{V_5}] - [\frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_4}{V_4}] \quad (11)$$

式(11)中若 V_1、V_3 均为 250.00 mL；V_5 为 50.00 mL；V_2 为 10.00 mL；V_4 为 5.00 mL。若

m_s 为 1.000 0 g,在室温(20 ± 5)℃条件下,产品中 Li^+ 稀释 62 500 倍,不可思议! 但在消干扰剂和稀释剂空白锂忽略不计的情况下,(11)式后两项对结果相对系统误差贡献远小于原子吸收吸光度测得 $\rho(Li^+)$ 相应的贡献量,这时仍可保持 2 ~ 3 位有效数字的测定结果。

随机误差主要取决于检验员的素质,可由加密质控样 $n(\geqslant 11)$ 连续批考核。按

$$s[\omega_s(Li^+)] = \sqrt{\frac{\sum[\omega_{sk}(Li^+) - \omega_s(Li^+)^2]}{n-1}} \qquad (12)$$

合格的检验员并不会影响到正常原子吸收光谱三位有效数值的获取。

7　结　论

1)按加密质控样连续批次 $n \geqslant 11$ 统计方法,执行校准测样两阶段矢量合成方法,可同步完成判定检验报告合格否,定量考核检验员素质和常态化提供结果的测量不确定度,特别适用于标样齐备的冶金、化工、地质等行业实验室。

2)质控样可由实验室管理者随机安排和进行数据处理,也可由第三方加密安排处理,以保证客观公正;由客户加密质控对检测结果更放心。

3)因为校准实验室与检测实验室差别很大,本法回避了在检测实验室影响量评定及数学模型建立的困境。

致谢:作者受惠于魏恒星高级工程师及陕西省质量认证协会的有效教学启迪;并承蒙中国科学院青海盐湖研究所宋彭生研究员的深度支持和中国计量科学院施昌彦研究员的热心指导,在此深表感谢。

参考文献:

[1] JJF 1059 - 1999, JJF1059.1 - 2012, 测量不确定度评审与表示[S].

[2] ISO/TAG4/WG3. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement [S]. 1973.

[3] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室质量认定工作指南[M]. 第 2 版. 北京:中国计量出版社,2007.

[4] Налимов В В (Nalimov V V). The Application of Mathematics to Chemical Analysis [M]. New York: Pergamon, 1963.

The Evaluation of the Quality of Measurements in Science and Technologies-calculation of Standard Uncertainty Using the Synthesis of the Calibration Vectors and Test Vectors

HU Feng, DONG Ya-ping

(*Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: A successful scientific and technological work is based on uniform units, accurate and reliable measurements. We must use legal units, and obtain the quality traceable values in the required of hardware and software controlled conditions. The value will be the complete in the form of $A_{opt} \pm u(A_{opt}) = (\bar{A} - \Delta A) \pm u(\bar{A} - \Delta A) = (\bar{A} - \Delta A) \pm \sqrt{u_j^2(A) + u_i^2(A)}$. The method for getting the uncertainty can deduced by using synthesis calibration (j) vector and measurement (i) vector. It is particularly advantageous for the laboratory which owned a variety of standard samples. Using standard sample as increasing density sample, inserting into the sample batch randomly, the results of systematic errors (ΔA) standard measurement uncertainty $u(A)$ in the statistical $n(\geqslant 11)$ batch were made by the manager of quality control sample. Complete of the issuance of inspection reports, inspectors assess the quality and provide a measurement uncertainty normally, are the three basic missions to manager, and to fulfill the customer's commitment to obtain quality detection value.

Key words: Quality evaluation; Uncertainty; Vectorial Resultant