# 不确定度在化学分析评定中的应用

来源：网络 作者：悠然小筑 更新时间：2023-12-28

*>摘要：在分析化学中化学定量分析是占主导地位的部分,很多重要的决策都是建立在化学定量分析的结果基础上,在过去主要是把重点放在通过特定的方法获得的结果的精密度,这导致人们所从事的分析工作经常被要求证明其结果的质量,特别是通过度量结果的可信度...*

>摘要：在分析化学中化学定量分析是占主导地位的部分,很多重要的决策都是建立在化学定量分析的结果基础上,在过去主要是把重点放在通过特定的方法获得的结果的精密度,这导致人们所从事的分析工作经常被要求证明其结果的质量,特别是通过度量结果的可信度来证明结果的适宜性,而这通常与所使用的分析方法。

> 关键词：化学分析;不确定度;评定;因素

> 1概述

在我国过去沿用的国家化学基础标准中,对于分析结果的评定一直是使用精密度来度量,即对结果数据的平均偏差和极差进行计算并要求其不超出一定的范围,现今国家最新使用的基础标准版本已经对此进行了很大的改动,主要就是把对分析结果的偏差度量改为使用不确定度来评估结果。侧重于评估这些实验结果在多大程度上是可靠的。

这就大大满足用户对于实验结果的信心。而达到这一目的的前提是必须建立对非用户自身机构所得数据的信心,这就客观要求实验室必须引进质量保证措施来确保其能够并且正在提供所需质量的数据。这些质量保证措施包括:使用经确认的分析方法、使用规定的内部质量控制程序、建立测量结果的溯源性。这也是实验室评估不确定度所应具备的必需条件。

> 2不确定度的计算及评估

在评估不确定度时,同样也有一定的方法和程序,它同时要求分析人员注意产生不确定度的所有可能来源,正确的做法是集中精力分析最大的不确定分量,因为合成不确定的数值几乎完全取决于那些重要的不确定分量,实际上初步的分析就可快速确定不确定度的来源,当完成不确定度评估后,经过有关质量控制数据验证后,这一不确定度估计值能可靠地使用于以后该方法所得到的结果中。

为获得测量结果的不确定度估计值所要进行的工作可概括为以下:

2.1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的关系。

2.2识别不确定度的来源

列出不确定度的可能来源,包括前一步所规定的关系式中所含参数的不确定度来源,但是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。

2.3不确定度分量的量化

测量或估计所识别的每一个潜在的不确定度来源相关的不确定分量的大小,通常可能评估或确定与大量独立来源相关的不确定度的单个分量,还要考虑数据是否足以反映所有的不确定度来源,计划其他的实验来保证所有的不确定度来源都得到考虑。

2.4计算合成不确定度

以上得到的信息是总不确定度的一些量化分量,他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影响有关。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。

2.5扩展不确定度

我们以用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度为例,标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度应主要由以下项共同合成:① 工作基准试剂的质量的数值的相对标准不确定分量;② 工作基准试剂的质量分数的数值的相对标准不确定分量;③ 被标定溶液体积的数值的相对标准不确定度分量;④ 工作基准试剂摩尔质量的数值的相对标准不确定分量;⑤ 被标定溶液浓度的数值修约的相对标准不确定分量;⑥ 标准滴定溶液浓度平均值的相对不确定度分量。以上不确定度分量的计算可以通过电子天平称量数值校正,滴定标准溶液温度补正,滴定用玻璃仪器读数校正,计算操作人员正常操作产生的平均偏差等通常方法得到,再把以上计算得到的不确定度分量代入规定的计算公式就可以得出标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度。

通常在扩展不确定度的计算中,我们应该根据不同的分析测试目的和方法,找出对最终不确定度计算影响最为显著的几个不确定度分量,而对于最终结果影响很小的分量可以引用包括经验公式或经验数值带入计算,如上例中主要的不确定分量包括电子天平称量引入的仪器误差,玻璃仪器本身具有的仪器误差以及滴定溶液温度带入的系统误差,而工作基准试剂摩尔质量的数值误差和质量分数的误差在试剂确定的基础上几乎在不同次实验中保持一致,因此可以在以后的滴定不确定度计算中沿用固定的经验数值或代入经验公式计算。

同理,在计算较为复杂的扩展不确定度(如分析农业产品中的农药残留)时,同样使用上述的方法对主要的不确定度引入分量进行区分,通过其特定的计算公式或方法得出具体的不确定度分量,最后合成得到总的扩展不确定度,只是要多考虑影响因素的复杂性和多样性,计算结果也更加的周全和科学。对实验方法的评估更为准确和客观。

最后还有需要强调的一点是不论在任何扩展不确定度的计算中,都要严格禁止由于人员操作或仪器故障所产生的过失误差,并且当条件(如人员、环境、计量器具)改变时,应重新进行不确定度的计算,这是保障分析测试工作正常进行的前提。也是保障扩展不确定度计算正确的基础。

> 3影响标准物质在化学分析中不确定度贡献的因素

3.1分析方法的差异与待分析、测量样品的匹配程度

因使用不同的标准物质进行检定/校准仪器和对化学分析方法进行校准,使用与标准物质定值方法不同的分析方法进行仪器检定/校准和进行样品分析,标准物质的不确定性与生产者提供的会有差异,与待分析、测量样品的匹配程度差异也会影响标准物质对分析、测量结果不确定度的贡献。

3.2保存条件的影响

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。存储时间以及存储条件因此也被认为是不确定度来源。

金属元素标准物质的稳定性高于非金属标准物质的稳定性。非金属元素如硫等元素随时间的推移、受保管储存条件的影响,其特性量值呈缓慢下降的趋势。溶剂挥发导致标准溶液的质量下降速率随气温的升高而增大。塑料瓶保存标准溶液的效果优于容量瓶。实验未得出不同介质对于标准溶液质量减小的影响差异。在塑料瓶中以正常条件保存一年,标准溶液的质量减轻0.18%。按0.18%均匀分布考虑。由此引起的标准溶液的浓度不确定度为0.11%。

3.3前处理及实验过程的影响因素

在标准物质进行分析、测量时,取样、样品制备过程,用的介质(溶剂)的种类和浓度,萃取、富集、解析、稀释以及污染、分解等因素都会对标准物质的不确定度产生影响。在计算所获得浓度的理论值时,应考虑称量标准样品质量、测定溶剂的容积、基体等有关参数所引入的系统误差和温度、压力、相对湿度等引入的随机误差。

> 4讨论

1)选用合适的标准物质,减少标准物质对分析结果不确定度的贡献标准曲线导致的标准不确定度不是最大的,但由于其灵敏系数较大,以至于对总不确定度的贡献最大。因此,在进行化学分析时,应注意称样量、定容、分取比例,降低灵敏系数,减少对总不确定度的贡献,标准曲线制备的质量是影响不确定度的关键因素,应选择高质量的标准物。

样品越接近标准溶液系列浓度平均值,不确定度越小,在设计实验时应使标准溶液系列浓度平均值尽量与未知样品浓度接近,虽然在不确定度公式中没有直接反映分析仪器、方法原理等方面带来的影响,但实际上这些不确定度包括在实验标准差中。掌握了与不确定度有关的因素,可以更好地做好实验设计,降低不确定度,提高分析结果的准确度。

2)认识不确定度的重要性,正确评估测定结果的不确定度测定结果的不确定度则是评价测定结果质量的依据,不确定度越小,说明测定结果的质量越好,水平越高,使用价值也越高,反之则说明测定结果差。化学分析测定结果不确定度评估人员应充分认识不确定度的重要性,正确评估不确定度。

初步的分析就可快速确定不确定度最重要的来源,合成不确定度的数值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最大的不确定度分量。

> 参考文献

[1]CNAS-GL06.化学分析中不确定度的评估指南[S].202\_.

[2]GB/T15000.9-202\_.标准样品工作导则(9)分析化学中的校准和有证标准样品的使用[S].

[3]丁仕兵.等1化学分析法测量结果不确定度的计算[J].分析测试技术与仪器,202\_,11(3):206-2101.

[4]王彦刚.化学实验室仪器分析法不确定度的计算[J].计量技术,202\_,11:58.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！