

# “精密度法则”是分析化学的基础技术

袁秉鉴

国营5409厂, 山西 运城

收稿日期: 2023年7月3日; 录用日期: 2023年7月24日; 发布日期: 2023年8月3日

## 摘要

实践证明, “精密度法则”, 即“保持各个因素对同一测定系列各个样品影响的一致性”, 是分析化学的基础技术: 1) 可保证光度法“校准曲线”的高度线性。对它几何图形的解析, 导出了光度法的“两标样测定法”。它与分析化学“校准曲线”的共同特点, 是它们的直线方程都是“两点式”而不是“点斜式”。光度法的“两标样测定法”同样适用于分析化学, 只是把其信息量吸光度 $A$ 换成共同的信息量 $I$ 。实例证明了这种替换的正确性, 它展现了分析化学的基本原理: 物质信息量的改变量正比于其物质含量的改变量; 2) 保证了分析化学的样本测得值在极差 $R$ 区间内的正态分布, 其图解展现了“小样本”最大残差 $eR$ 处于 $0.5R \sim R$ 之间。作者参照国标正态样本离群值判断, 在大量 $n > 5$ 的“小样本”中寻找 $eR$ , 使其超出 $(\bar{x}' \pm eR)$ 的测得值即应剔除统计离群值, 最终确定 $eR = 0.65R$ , 超出 $(\bar{x}' \pm 0.65R)$ 的测得值即统计离群值应予剔除, 确保了测定结果的可靠性; 3) 保证了样本测量的重复性, 在其A类标准不确定度公式的基础上, 建立了样本测定结果的不确定度数学模型。表明“小样本”均值的不确定度是样本极差及样本容量的函数, 而且应小于 $0.5R$ 。既符合了JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》要求, 简便且切合实际。

## 关键词

“精密度法则”, “校准曲线”, 信息, 系统误差, 统计离群值, 不确定度

# The “Precision Rule” Is the Basic Technology of Analytical Chemistry

Bingjian Yuan

State Owned Plant No. 5409, Yuncheng Shanxi

Received: Jul. 3<sup>rd</sup>, 2023; accepted: Jul. 24<sup>th</sup>, 2023; published: Aug. 3<sup>rd</sup>, 2023

## Abstract

Practice has proved that the “precision rule”, that is “to maintain infection consistency of each

factor for each sample in the same measurement series”, is the basic technology of analytical chemistry: 1) It can ensure the high straightness of the photometric calibration curve. The analysis of its geometric figure has led to the “two standard sample determination method” of photometry. The common characteristic of analytical chemistry “calibration curves” is that their straight line equations are “two point equations” rather than “point oblique equations”. The “two standard sample determination method” of photometry is also applicable to analytical chemistry, but its information content absorbance  $A$  is replaced by the common information content  $I$ . The example proves the correctness of this replacement, which shows the basic principle of analytical chemistry: The amount of change in material information is proportional to the amount of change in its material content; 2) It ensures the normal distribution of the measured values of analytical chemistry samples within the range  $R$ , and its diagram shows that the maximum residual  $eR$  of “small samples” is between  $0.5R$  and  $R$ . The author refers to the national standard normal sample outlier to judge, look for  $eR$  in a large number of “small samples” with  $n > 5$ , and eliminate statistical outlier if the measured value exceeds  $(\bar{X}' \pm eR)$ . The final determination of  $eR = 0.65R$ . The measured value exceeding  $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ , *i.e.* statistical outlier, shall be eliminated, which ensures the reliability of the measurement results; 3) To ensure the repeatability of sample measurement, the mathematical model for the uncertainty of sample measurement results was established based on its Class A standard uncertainty formula. The uncertainty of the mean of “small samples” is a function of sample range and sample size, and should be less than  $0.5R$ . It meets the requirements of JJF1059.1-2012 “Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement” and is concise and practical.

## Keywords

“Precision Rule”, “Calibration Curve”, Information, Systematic Errors, Statistical Outlier, Uncertainty

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

分析化学是关于化学物质(原子和分子,以下简称“物质”)存在的科学。其方法多种多样,但都要用多个标样绘制其信息量  $I$  与其含量  $C$  的“校准曲线”,作线性回归确立线性方程[1]-[7]。不仅程序繁杂,而且测定结果可靠性无法保证,不确定度评定难以实施。作者发现,在每个方法实施过程,遵循“精密度法则”,即“保持各个因素对同一测定系列各个样品影响的一致性”,可以确保测定系列的“校准曲线”高度直线性,具有自己的直线方程,无需再做线性回归,确立线性方程。而且重复性“小样本”近似正态分布,最大残差容易确定,测定结果可靠性能得到保证,不确定度也可在其 A 类标准不确定度公式基础上,采用 A 类评定方法,建立起扩展不确定度的数学模型,既简便又切合实际。

## 2. “精密度法则”的提出

“精密度”是“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值间的一致程度”[8]。各种化学分析方法,都必然受到实施过程中“人、机、料、法、环”因素的干扰,破坏了样本各个测得值之间的一致性。为此,作者想到了“保持各个因素对同一测定系列各个样品影响的一致性”,并称其为“精密度法则”[9]。具体细节如下。

## 2.1. 人的因素控制

同一测量系列的测定可以多人协作,但同一测定系列各个样品的同一程序(如称量或溶样等)必须由同一人员完成。

## 2.2. 机械因素控制

分析化学的机械有天平、容器、仪器等。必须保持它们在同一测定系列测试中的同一性。

## 2.3. 物料因素控制

首先必须保证标准物质要与被测试样的同一性。其次是保证同一测定系列所用试剂、溶剂、溶液等的同一性。

## 2.4. 方法因素控制

这里是指测定方法实施的方式、方法。比如标准物和样品制备的方式方法、信息量采集的方式方法等。要保持它们在同一测量系列中的同一性。

## 2.5. 环境因素控制

环境因素主要是方法实施过程所处环境的污染程度、温度、湿度、样品完成测定的时间等,要保持它们在同一测量系列中的同一性。

## 3. “精密度法则”揭示了分析化学的基本原理

分析化学各种测定方法都存在“人、机、料、法、环”影响因素的干扰,只有遵循“精密度法则”,即“保持各个因素对同一测定系列各个样品影响的一致性”,使它们对同一测定系列各个样品的影响趋于一致,测定结果才能只显出物质信息量与其含量之间的关系。

### 3.1. “精密度法则”条件下锰的光度法测定

选取同一碳钢系列的锰标样含量(%): 0.19、0.48、0.77、0.96、1.40、1.78、2.02。

所有试样要由同一人在同一天平的同一样程(天平的不同量程的产生的称量误差是不同的),称取同样 0.2000 g;再由同一人用同一量杯加硝酸(1+4) 30 mL;再由同一人加热溶解,并以同一方式流水冷却至室温;再由同一人在同一 100 mL 容量瓶中加水(必须是蒸馏水!)定容至 100 mL,作为样品“母液”;再由同一人用同一 10 mL 刻度移液管,移取 10 mL “母液”置于锥形瓶中;再由同一人用同一 5 mL 刻度移液管,分别加入硝酸银溶液(1%)、过硫酸铵溶液(5%)各 5 mL;再由同一人在 80°C~100°C 水浴中摇动加热 40 s,取出后,流水冷却至室温;30 min 内,由同一人在 721 光度计上用同一只 1 cm 比色皿,以水作参比,在 520 nm (或 540 nm)处测定  $\text{MnO}_4^-$  吸光度。表 1 列举了用同一只 1 cm 比色皿和 3 个不同 1 cm 比色皿的测定结果。

**Table 1.** Absorption of manganese standard sample at 520 nm

**表 1.** 锰标准样品 520 nm 的吸光度

标准含量 C (%)	0.19	0.48	0.77	0.96	1.40	1.78	2.02
吸光度 A (同一个比色皿)	0.114	0.235	0.350	0.428	0.608	0.760	0.860
吸光度 A (3 个不同比色皿)	0.114	0.238	0.354	0.426	0.604	0.764	0.860

根据表 1 中同一个 1 cm 比色皿数据绘制锰“校准曲线”的几何图形(图 1)。(3 个不同 1 cm 比色皿的“校准曲线”也是同一条,但其线性性要比同一个比色皿的差。表明遵循“精密度法则”与否,对于保证“校准曲线”的线性性至关重要!)

首先,从图 1 可看出,由于严格遵循“精密度法则”,所有标准样品的坐标点,几乎全部都落在同一条“校准曲线”上。这种特性不是偶然,因为无论何人何时何地,只要严格遵循“精密度法则”,都可以得到如图 1 的“校准曲线”。而表 1 数据表明,仅在最后测定中用了 3 个不同的 1 cm 比色皿,“校准曲线”虽然不变,但其中几个样品的坐标点却偏离了“校准曲线”。

其次是,“校准曲线”不通过“0”点。在无法测得一个原子或一个分子信息量之前,其“校准曲线”只能不同程度地逼近“0”点,而不会到达“0”点,所以各种方法“校准曲线”的数学方程都不会是“点斜式”,而是“两点式”:

$$(A_x - A_1)/(A_{II} - A_1) = (C_x - C_1)/(C_{II} - C_1) \quad (1)$$

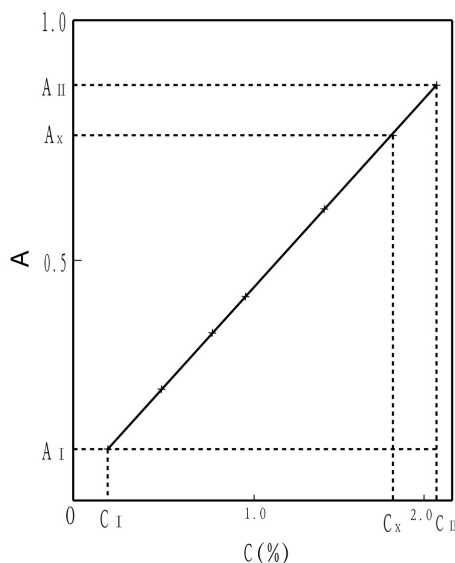


Figure 1. Mn calibration curve  
图 1. 锰的“校准曲线”

从图 1 还可看出,  $(A_{II} - A_1)/(C_{II} - C_1)$  就是“校准曲线”的斜率  $k$ 。如果以  $\Delta A$  表示吸光度的改变量,  $\Delta C$  表示相应物质含量的改变量,则图 1 “校准曲线”还有如下方程式:

$$\Delta A = k \Delta C \quad (2)$$

上述事实表明:遵循“精密度法则”,回避了各种影响因素对“校准曲线”的干扰,其线性方程式 2 才体现出了光度法的真实规律:“吸光度改变量与吸光物质含量改变量成正比”。这也正是光度法实际偏离比尔定律的根本原因。这一规律的存在表明,在遵循“精密度法则”条件下,所有样品的坐标点,都会落在  $C_1$  与  $C_{II}$  两个坐标点的连线上,所以,这条连线可替代“校准曲线”,作为样品含量  $C_x$  的“测定线”。同时根据式(1)样品含量  $C_x$  还有如下的数学模型:

$$C_x = [(A_x - A_1)(C_{II} - C_1)/(A_{II} - A_1)] + C_1 \quad (3)$$

同批样品测定  $(C_{II} - C_1)/(A_{II} - A_1)$  是同一的,以大写的  $K$  表示,则式(3)可简化为:

$$C_x = K(A_x - A_1) + C_1 \quad (4)$$

样品含量  $C_x$  既可从“测定线”上查得，也可由式(4)计算求得。它们都只用上、下限两个标准样品，所以统一简称作“两标样测定法”。“测定线”简化了“校准曲线”的绘制，而式(4)则是对“校准曲线”的彻底摆脱，是光度法科学性的体现，也是对光度法的重新认知。

### 3.2. “两标样测定法”的普适性

实际上，在无法获得一个原子或一个分子信息量之前，分析化学各种方法的“校准曲线”都只能不同程度地逼近坐标点“0”，而不能真正达到“0”。所以分析化学的“校准曲线”方程都不会是“点斜式”而只会是“两点式”。遵循“精密度法则”，同样会保障它们高度的直线性。所以光度法“校准曲线”解析所得的“两标样测定法”，对它们都是适用的，只要将其信息量吸光度  $A$ ，代之以共同信息量  $I$ ，将式(2)、式(4)变为如下形式：

$$\Delta I = K \Delta C \quad (5)$$

$$C_x = K(I_x - I_1) + C_1 \quad (6)$$

它们表明，严格遵循“精密度法则”，各种“校准曲线”都会具有高度的直线性，它们显示了分析化学的基本原理：“物质信息量的改变量与其物质含量的改变量成正比”。

#### 例 1. 在光度法中的应用

表 1 中锰含量上限  $C_{II} = 2.02\%$ 、 $A_{II} = 0.860$ ，下限  $C_I = 0.19\%$ 、 $A_I = 0.114$ ， $K = (C_{II} - C_I)/(A_{II} - A_I) = 2.45$ 。按照“两标样测定法”确定表 1 中吸光度分别为 0.235、0.350、0.428、0.608、0.760 的锰含量。结果见表 2。

**Table 2.** Results of “Two standard sample determination method” for Manganese (%)

**表 2.** 锰“两标样测定法”结果(%)

520 nm 吸光度 $A$	0.235	0.350	0.428	0.608	0.760
实际标称值(%)	0.48	0.77	0.96	1.40	1.78
“测定线”测定结果(%)	0.49	0.77	0.96	1.40	1.76
“式(6)”测定结果(%)	0.49	0.77	0.96	1.40	1.77

#### 例 2. 在“增量法”[10]中的应用

应用本文  $MnO_4^-$  光度法，对含锰量低于 0.19% 的铁粉(标称值 0.030%)的测定。

选取不含锰的纯铁粉作为  $C_I = 0.00\%$ ，含锰量 0.96% 的碳钢样品作为  $C_{II}$ ，并以  $C_{II}$  作为测定系列的“增量”。

按照本文 3 中的方法，称取各个试样 0.2000 g，制成各自的“母液”100 ml。每种“母液”都用同一 10 ml 刻度移液管移取 10 ml，分别置于 200 ml 的锥形瓶中。再用同一 10 ml 刻度移液管向 3 个锥形瓶中分别加入  $C_{II}$  “母液”10 ml 作为测定系列的“增量”。再用同一 5 ml 刻度移液管向 3 个锥形瓶中分别加入硝酸银溶液、过硫酸铵溶液各 5 ml。按照本文 2.3 方法显色、测定各自  $MnO_4^-$  的吸光度。

由于所有样品都加入了 10 ml  $C_{II}$  作为测定系列的系统“增量”，测定液体积从原方法的 20 ml 稀释至 30 ml，所以标样锰的实际含量  $C_{II} = 0.96(2/3) = 0.64\%$ 。测定系列为 0.00%、 $C_x$  和 0.64%。3 个样品的吸光度  $A$  分别为 0.300、0.315、0.560， $K = 0.64/(0.560 - 0.300) = 2.46$ 。以其“测定线”确定  $I_x = 0.315$  的  $C_x = 0.037\%$ 。以式(6)计算  $I_x = 0.315$  的  $C_x = 0.037\%$ 。

“增量法”表明，所谓“检出限”的提法是不科学的，低于“检测限”含量，是可通过“增量法”，使它的信息量进入“信息量下限”而被测定。

### 例 3. 在摄谱法中的应用

摄谱法的信息量  $I$  是被测元素分析线对的“黑度差”。下面是摄谱仪对含 Cr18.41%、含 Ni8.09% 的不锈钢样品的测定结果[11]。

Cr 的分析线对为 Cr2590/Fe2588。测定结果列于表 3，“校准曲线”省略。

**Table 3.** Cr standard sample series “blackness difference”

**表 3.** Cr 标样系列“黑度差”

Cr 标样标称值(%)	13.20	14.90	18.41	19.96
Cr 的分析线对“黑度差” $I$	-0.850	-0.755	-0.586	-0.524

$C_{II} = 19.96\%$ 、 $I_{II} = -0.524$ ， $C_I = 13.20\%$ 、 $I_I = -0.850$ ， $K = (19.96 - 13.20) / (-0.524 + 0.850) = 20.74$ 。样品“黑度差” $I_x = -0.586$  相应 Cr 含量从“测定线”查得 18.68%，由式(6)测得 18.68%；

Ni 的分析线对 Ni3510/Fe3498。测定结果列于表 4，“校准曲线”省略。

**Table 4.** Ni standard sample series “blackness difference”

**表 4.** Ni 标样系列“黑度差”

Ni 标样标称值(%)	7.11	8.09	11.13	12.51
Ni 的分析线对“黑度差” $I$	0.110	0.197	0.437	0.534

标样  $C_{II} = 12.51\%$ 、 $I_{II} = 0.534$ ， $C_I = 7.11\%$ 、 $I_I = 0.110$ ， $K = (12.51 - 7.11) / (0.534 - 0.110) = 12.74$ 。样品“黑度差” $I_x = 0.197$  相应 Ni 含量  $C_x$  从“测定线”查得 8.33%，由式(6)测得 8.22%。

### 例 4. 在滴定法中的应用

因为黄铜样品的含铜量范围很宽(56%~96%)，采用滴定度换算误差过大，甚至可达 1.2%，而采用“校准曲线”法，则可把误差降至 0.1% 以下[12]。

6 个含铜标样铜含量(%)：57.19、61.96、74.45、88.34、95.66、99.99。

称取 0.2000 g 试样加盐酸 5 ml、过氧化氢 3 ml，低温溶解，流水冷却至室温，在 200 ml 容量瓶中加水定容。用 10 ml 移液管移取 10 ml 试样于锥形瓶中(每个试样移取两个平行样品)，加氟化铵 1.5 g，摇匀。加碘化钾 4 g，立即用 0.1% 硫代硫酸钠溶液滴定。呈淡黄色后加淀粉溶液(0.5%) 3 ml，继续滴定至蓝色消失。滴定结果列于表 5。

**Table 5.** Consumption of titrant for brass samples (ml)

**表 5.** 黄铜样品滴定剂耗量(ml)

铜标样标称值(%)	57.19	61.96	74.45	88.34	95.66	99.99
硫代硫酸钠溶液用量(ml)	27.14	29.00	34.73	41.05	44.34	46.18

“校准曲线”(省略)。这里只展现它的“两标样测定法”应用：上限  $C_{II} = 99.99\%$ 、 $I_{II} = 46.18$  (ml)，下限  $C_I = 57.19\%$ 、 $I_I = 27.14$  (ml)， $K = (99.99 - 57.19) / (46.18 - 27.14) = 2.25$ 。

样品滴定液用量  $I_x = 34.73$  (ml) 的相应铜含量  $C_x$ ，从“测定线”查得 74.3%，由式(6)计算得 74.27%；样品滴定液用量  $I_x = 44.34$  (ml) 的相应铜含量  $C_x$ ，从“测定线”查得 95.8%，由式(6)计算得 95.89%。

以上实例表明分析化学不再是一项依赖于“校准曲线”的实验性技术，而是一门具有自己的基本原理、跨物理和化学两大学科的基础科学。



### 3.3. “两标样测定法”的实际应用

“测定线”，简化了“校准曲线”的绘制，而式(6)则是对“校准曲线”的彻底摆脱。从图1可以看出  $C_x$  处于  $K = (C_{II} - C_I) / (A_{II} - A_I)$  中的  $C_{II}$ 、 $C_I$  之间。 $C_{II}$ 、 $C_I$  并非必须是“校准曲线”的上、下限，只要是可包含  $C_x$  的上、下限。比如，用光度法测定含锰量在 0.5%~1% 的试样。即可选锰含量低于 0.5% 的标样作为所用区间的下限，选含量 > 1% 的标样作为所用的上限。例如，选  $C_I = 0.48\%$ 、 $I_I = 0.235$ ， $C_{II} = 1.40\%$ 、 $I_{II} = 0.608$ ，相应的  $K = 2.47$ 。按照式(6)  $I_x = 0.350$  的相应锰含量  $C_x = 0.76\%$ 。实际表2中吸光度  $A = 0.350$  的样品含量为 0.77%，基本与以下限  $C_I = 0.19\%$ ，上限  $C_{II} = 2.02\%$  的结果是相同的。

对于含量  $C_x$  低于下限的试样，则可采用“增量法”。只要选一个  $C_I = 0.00\%$  和一个含量大于  $C_x$  的标样作为其上限，并以其作为测定系列的“增量”即可。

式(6)的实用性，表明方法研究者，重要的是，提供方法可应用信息量的上、下限，而不是可测定物质含量的上、下限。因为同一信息量的上、下限，既可用于测定微含量，也可用于测定高含量。

### 4. “精密度法则”确保了样本在极差 $R$ 区间内的正态分布

概率论的中心极限定理表明，受一系列独立因素影响的随机变量，如果各个变量  $X_i$  的变化对其总合的影响“都很微小”，则变量  $X_i$  的分布极限是正态分布[13] [14]。遵循“精密度法则”，被测量  $\mu$  的同一样本各个测得值  $X_i$  就会“如出一模”，它们各自的变化对其总合的影响必然“都很微小”。所以，测得值  $X_i$  的分布极限就是正态分布。即  $\mu$  的“大样本”均值  $\bar{X}$  会与  $\mu$  重合于样本极差  $R$  的中心，各个测得值  $X_i$  会密度逐渐降低的、均称的分布于  $\mu(\bar{X})$  两侧的  $0.5R$  内(图2)。样本测得值在极值  $R$  区间内的正态分布，为系统误差和统计离群值的发现提供了有利条件。因为它们的存在，都会破坏这种分布的均称性[15]。系统误差可通过标准样品的测定而确定，统计离群值则是大于最大值  $(\bar{X} + 0.5R)$  或小于最小值  $(\bar{X} - 0.5R)$  值，即超出  $(\bar{X} \pm 0.5R)$  的测得值。

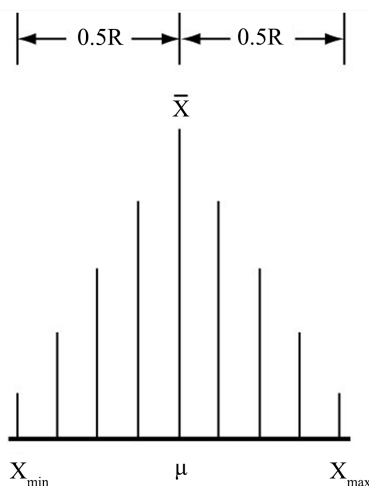


Figure 2. Normal distribution of large samples

图2. 大样本正态分布

“大样本”是正态分布，“小样本”必然近似正态分布。它的各个测得值  $X_i$  也会较均称的分布于其均值  $\bar{X}'$  的两侧，系统误差和统计离群值同样会破坏这种均称性。系统误差同样可通过对标准样品的测定而确定。由于“小样本”大于  $\mu$  的均值  $\bar{X}'$  处在  $\mu$  右侧距最小值的  $eR$  处，小于  $\mu$  的均值  $\bar{X}'$  处在  $\mu$  左侧距最大值的  $eR$  处，统计离群值就是超出  $(\bar{X}' \pm eR)$  区间的测得值。从图2可知， $eR$  值处于  $0.5R \sim R$  之间，根

据“小样本”近似正态分布，参照正态样本统计离群值判断中的格拉布斯法[16]， $eR$  值就容易确定。作者在大量  $n > 5$  “小样本”中应用“折半法”，选择超出  $(\bar{X}' \pm eR)$  区间的  $eR$  值。最终确定其为  $0.65R$ ，即超出  $(\bar{X}' \pm 0.65R)$  区间的测得值，就是应剔除的统计离群值。

排除了系统误差和统计离群值，就提高了测定结果的可靠性。比如，钢中锰(标称值 0.66%)的光度法测定结果(%): 0.66、0.67、0.68、0.66、0.68、0.67、0.68、0.67、0.74，均值  $\bar{X}' = 0.68\%$ ，极差  $R = 0.08\%$ 。9 个测得值 6 个小于均值，3 个大于等于均值，分布明显不均称，表明测得值中含有系统误差或统计离群值，所以均值  $\bar{X}' = 0.68\%$  不可靠。系统误差排除程序繁琐，可先判断统计离群值的存在。 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$  区间为 0.63%~0.73%，测得值 0.74% 超出了该区间，属于统计离群值，应予剔除。剔除 0.74% 后，均值  $\bar{X}' = 0.67\%$ ，极差  $R = 0.02\%$ 。8 个测得值 2 个小于均值，3 个大于均值，基本均称，表明不再有系统误差。其  $(\bar{X}' \pm 0.65R)$  为 0.66%~0.68%，8 个测得值均在其间。表明也不存在统计离群值，所以均值  $\bar{X}' = 0.67\%$  是可靠的。实际上它比 0.68% 更贴近标称值 0.66%。

## 5. “精密度法则”创造了分析化学样本测量不确定度评定的最佳条件

参与分析化学方法实施过程的“人、机、料、法、环”，都会影响它测量结果的不确定度。这些因素各自引入测量结果的不确定度分量很难估计，所以“合成法”评定结果常常不切合实际。惟有遵循“精密度法则”，保证样本测得值的重复性，才可以重复性测量均值  $\bar{X}'$  的 A 类标准不确定度公式为基础，采用 A 类评定方法评定。

规范 JJF1059.1-2012 [17] (以下简称“规范”) 4.3.2.6 指出，被测量  $\mu$  重复性测量均值  $\bar{X}'$  的 A 类标准不确定度公式为：

$$u(\bar{X}') = S/\sqrt{n} \quad (7)$$

统计学指出， $S/\sqrt{n}$  是“小样本”均值  $\bar{X}'$  的实验标准差。它表明  $\bar{X}'$  落在  $\mu \pm 2S/\sqrt{n}$  和  $\mu \pm 3S/\sqrt{n}$  两个区间的概率分别为 0.9545% 和 0.9973% [18]。“规范”之 4.5 指出，这两个包含区间的半宽度分别是  $\bar{X}'$  的两个扩展不确定度：

$$U_{95} = 2S/\sqrt{n}, \quad k_p = 2 \quad (8)$$

$$U_{99} = 3S/\sqrt{n}, \quad k_p = 3 \quad (9)$$

$S$  是样本观察值  $X_i$  的标准差。根据“规范” 4.3.2.3，近似正态分布条件下， $S$  可按照极差法  $S = R/C$  评估。“规范” 4.3.2.6 要求，“小样本”容量  $n$  应取 10，所以  $C \approx 3$ ， $S = R/3$ 。将  $S = R/3$  代入式(8)、式(9)，得到均值  $\bar{X}'$  的扩展不确定度的数学模型：

$$U_{95} = 0.67R/\sqrt{n}, \quad k_p = 2 \quad (10)$$

$$U_{99} = R/\sqrt{n}, \quad k_p = 3 \quad (11)$$

它们表明，“小样本”均值  $\bar{X}'$  的不确定度与样本极差  $R$  成正比，与样本容量  $\sqrt{n}$  成反比。而且因为  $\sqrt{n} > 2$ ，所以它们都应小于  $0.5R$ ，这是判断不确定度合格与否的简单尺度。实践证明，虽然它们是在样本容量为 10 下确定的，但其适用于  $n > 5$  的重复性测量。而且它是“规范”中“在任何给定被测量的测量中实际可达到的最小测量不确定度”。本法不仅比“合成法”简便，而且应用效果切合实际[19]。

**例 1.** 样品茶叶中敌敌畏残留量 10 次独立测定结果(mg/kg): 0.055、0.053、0.050、0.049、0.045、0.054、0.046、0.052、0.049、0.042，均值  $\bar{X}' = 0.050$ ，极差  $R = 0.013$ 。10 个测得值 5 个大于等于均值，5 个小于均值，基本均衡，所以不存  $(\bar{X}' \pm 0.65R)$  在系统误差。 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$  区间 0.042~0.058，10 个测得值均在



其间,不存在统计离群值,均值 $\bar{X}'=0.050$ 有效。其 $U_{95}=0.67R/\sqrt{n}=0.0028$ ,检测结果为 $(0.050\pm 0.003)$  mg/kg、 $k=2$ 。而合成法 $U_{95}=0.008$  [20],几乎是 $0.67R/\sqrt{n}=0.0028$ 的3倍,而且大于 $0.5R$ 表明它是不符合不确定度要求的。

**例2.** X-3600X 荧光光谱仪检测含金量(99.994%)的千足金样品 10 次重复测得值(%): 99.99、99.99、99.99、99.99、99.95、99.96、99.99、99.96、99.95、99.99、99.98, 均值 $\bar{X}'=99.98\%$ , 极差 $R=0.04\%$ 。10 个测得值分布基本均衡,也都没有超出 $(\bar{X}'\pm 0.65R)$ 区间,表明没有系统误差和统计离群值;根据式(10) $U_{95}=0.67R/\sqrt{n}=0.01\%$ , 测定结果为 $(99.98\pm 0.01)\%$ 、 $k_p=2$ , 结果与样品实际含金量相符。而合成法的 $U_{95}=0.52\%$  (是极差的13倍!)、 $k_p=2$  [21], 测定结果 $(99.98\pm 0.52)\%$ 、 $k_p=2$ , 该结果已经远远超出了应当剔除的统计离群值 $(\bar{X}'\pm 0.65R)$ , 实际上它是对实际的检测结果的否定,也是对千足金样品的否定。

**例3.** 差示扫描量热法对标准物纯度为 $(99.95\pm 0.03)\%$ 苯的 8 个重复测得值(%): 99.93、99.93、99.94、99.97、99.98、99.98、99.98、99.96, 均值为 99.96%, 极差 $R=0.05\%$ 。8 个测得值分布均衡,而且都没有超出它的 $(\bar{X}'\pm 0.65R)$ 区间,表明没有系统误差和统计离群值。根据式(11) $U_{99}=R/\sqrt{n}=0.02\%$ , 测定结果为 $(99.96\pm 0.02)\%$ 、 $k_p=3$ , 符合样品实际。而依据 JJF1059-1999 的合成标准不确定度计算,置信概率为 0.99 时,扩展不确定度 $U=0.11\%$ 、 $k_p=1.71$  [22]。测定结果为 $(99.96\pm 0.11)\%$ 、 $k_p=1.71$ 。该结果同样超出了应当剔除的统计离群值,同样是对实际测定结果的否定,也是对差示扫描量热法的否定。

## 6. 结论与建议

1) “精密度法则”不仅展现了“物质吸光规律”,揭开了光度法实际与比尔定律不符的根本原因,而且也呈显了分析化学的基本原理,导出了“两标样测定法”,使其摆脱了对“校准曲线”的依赖。不仅简化了操作,还展现了它既可测定微含量,也可测定高含量的科学性;

2) 确保了分析化学样本测定结果在 $R$ 区间内的正态分布,为排除系统误差和统计离群值创造了条件,保证了测定结果的可靠性;

3) 确保了样本测得值的重复性,为应用其 A 类不确定度公式,采用其 A 类评定方法创造了条件,导出了“小样本”测量结果的 $U_{95}$ 和 $U_{99}$ 数学模型。达到了“在任何给定被测量的测量中实际可达到的最小测量不确定度”。不仅比合成法简便,而且应用效果切合实际[19];

4) 分析化学各种方法中,必然存在着“人、机、料、法、环”各种因素的干扰。只有遵循“精密度法则”,才可凸现出它们的基本原理,并具备了保证测定结果可靠性的条件和测定结果的不确定度数学模型,成为了完善的“关于化学物质存在的基础科学”。所以,作者认为它是分析化学必备的基础技术。

## 参考文献

- [1] 王璇, 金涛, 王浩伟, 等. 紫外分光光度法测定聚硫密封胶中二氧化钛[J]. 化学分析计量, 2017, 26(4): 24-27.
- [2] 倪文山, 姚明星, 高小飞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铀铍铅矿重选流程样品中铀[J]. 冶金分析, 2017, 37(5): 25-28.
- [3] 年季强, 华剑, 刘青青, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅锆合金中锆[J]. 冶金分析, 2017, 37(5): 64-67.
- [4] 严洪连, 王华, 何毅华. 气相色谱-质谱法测定塑胶中 8 种苯并三唑紫外吸收剂[J]. 化学分析计量(增刊), 2017, 2017(4): 49-52.
- [5] 冯晓军. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定蛇纹石中主次组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 27-31.
- [6] 徐东峰, 刘伯韬, 卢晓东. 气相色谱-质谱法测定棉花中苯氧羧酸类除草剂[J]. 化学分析计量(增刊), 2017, 2017(4): 13-16.
- [7] 周阳, 尹强, 毛沅文, 等. 傅里叶变换红外光谱法测定食品添加剂二氧化碳中的二氧化氮[J]. 化学分析计量, 2020, 29(增刊): 27-34.

- [8] 全国法制计量管理计量技术委员会. JJF1001-2011 通用计量术语及定义[J]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [9] 袁秉鉴. 关于分光光度法的新发现 [J]. 化学分析计量, 2011, 20(5): 54-57.
- [10] 袁秉鉴. “精密度法则”在分光光度法中的作用 [J]. 分析化学进展, 2020, 10(1): 1-7.
- [11] 袁秉鉴. 高含量光谱分析探讨[J]. 理化检验(化学分册), 1981, 17(5): 11-14.
- [12] 袁秉鉴. 紫铜滴定分析与“尾数微滴”法[J]. 理化检验(化学分册), 1987, 23(1): 11-14.
- [13] 杨振明. 概率论[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2008: 74.
- [14] 黄坚, 刘德光. 概率论与数理统计[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 93.
- [15] 刘智敏. 误差与数据处理[M]. 北京: 原子能出版社, 1981: 80-81.
- [16] 于振凡, 丁文兴, 陈敏, 荆广珠, 房祥忠, 吴建国, 崔恒建, 陈玉忠. GB/T4883-2008 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
- [18] 郑德如. 统计学[M]. 上海: 立信会计出版社, 1994: 173-177.
- [19] 袁秉鉴. 重复测量的不确定度评定[J]. 中国计量, 2015(1): 89-90.
- [20] 陈章捷, 郑宗展, 陈金凤, 等. 茶叶中敌敌畏残留量检测的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2011, 20(5): 11-13.
- [21] 山萍. X-3600X 荧光光谱法检测含金量测量不确定度评定[J]. 工业计量, 2012(增刊 1): 194-197.
- [22] 魏莉萍, 林景雪, 马月琴, 等. 差示扫描量热法测量纯度的不确定度分析[J]. 化学分析计量, 2001, 10(4): 4-6.