

环境监测 3 种不确定度评定方法的比较 ——以水中化学需氧量的测定为例

柏贊刚

(桐乡市环境保护监测站,浙江 嘉兴 314500)

摘要:利用环境监测实验室积累的数据,通过线性拟合法、GUM 法和控制图法对水中化学需氧量的不确定度进行了评定。结果表明:3 种不确定度评定方法的评定结果相似。在量化过程中存在两种主要不确定度评定的类型:一种是不确定度的正向传播,另一种是模型不确定度和参数不确定度的反向评定。GUM 法明显是正向的不确定度,线性拟合法和控制图法是反向不确定度。GUM 法应用复杂且烦琐,操作性差;相比,控制图法和线性拟合法更加简单实用,可代替 GUM 法来评估监测实验室的不确定度。

关键词:线性拟合法;控制图法;GUM 法;不确定度

中图分类号:X830.5

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)01-0034-08

Comparison of Three Uncertainty Evaluation Methods for Environmental Monitoring— Taking the Determination of Chemical Oxygen Demand in Water as an Example

BAI Yun-gang

(Tongxiang Environmental Protection Monitoring Station, Jiaxing, Zhejiang 314500, China)

Abstract: Utilizing the data accumulated in the environmental monitoring laboratory, the uncertainty of chemical oxygen demand in water was evaluated by linear fitting method, GUM method and control chart method. The results showed similarity of the three uncertainty evaluation method. There are two main types of uncertainty evaluation in the quantification process: one is the forward propagation of uncertainty and the other is the inverse assessment of model uncertainty and parameter uncertainty. GUM method is obviously forward uncertainty, linear fitting method and control graph method are inverse uncertainty. GUM method is complex and cumbersome, and it is hard to manipulate. In contrast, the control chart method and linear fitting method are more simple and practical, they can be the replacement of GUM method to assess the uncertainty of the test laboratory.

Key words: Linear fitting method; Control graph method; GUM method; Uncertainty

随着社会生产力的发展和科技进步,人们对测量数据的准确性和可靠性提出了更高的要求,而测量不确定度则可以很好地表征测量结果的质量。

测量不确定度评定方法分为两类:GUM 法和蒙特卡洛法(MCM)。

为了满足环境监测中不确定度评定的需求,CNAS 根据《GB/T 27411》^[1] 和《GL06》^[2] 的要求简化了 GUM 法,并提供了 4 种简化版本来为环境监测测量不确定度服务,分别为精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模拟法。实验室内常用前 3 种方法,经验模拟法在实验室间使用。

现对线性拟合法、控制图法和 GUM 法评估水中化学需氧量测量不确定度的结果进行比较,阐明几种方法的优缺点。

1 实验数据

按照国家质量保证与质量控制的技术规范要求,采用《GB 11914—89》^[3] 法对 GSbz 有证标物进行检测,根据所得结果进行不确定度评定。

1.1 线性拟合法实验原始数据

选择 9 种不同浓度的 COD 标准样品,每个浓度重复测量 5 次,隔 1 d 测定 1 次,结果见表 1。

1.2 GUM 法实验原始数据

取 10.00 mL COD 标准样品 [200195, (126 ± 7) mg/L, k = 2] 稀释至 250 mL 作为质控样品,连续 10 个工作日进行测定,结果见表 2。

收稿日期:2017-8-29;修订日期:2017-12-19

作者简介:柏贊刚(1977—),男,工程师,本科,从事环境监测工作。

表1 标准样品参考值与试验数据的汇总 mg/L

参考值 x_n	测定值				
	y_{n1}	y_{n2}	y_{n3}	y_{n4}	y_{n5}
78.9	82.5	77.4	77.4	79.6	79.6
182	178	185	180	184	185
59.7	60.2	58.2	58.2	62.2	62.2
122	125	124	120	125	119
107	110	110	104	109	108
135	129	136	131	137	137
75.7	77.5	77.5	75.4	75.4	78.2
126	125	130	125	130	130
63.9	62.2	64.6	63.2	66.6	65.4

表2 重复性试验结果 mg/L

测定值						平均值	标准偏差 σ
132.0	125.5	129.5	125.2	123.5	126.4	3.29	
130.0	123.8	125.5	121.5	127.5			

重铬酸钾纯度 $P: (99.8 \pm 0.2)\%$; 重铬酸钾称重质量 $m: 12.2581\text{ g}$, $\sigma = 0.09$; 容量瓶体积 $V_d: 1000\text{ mL}$, $\sigma = 0.3$; 硫酸亚铁铵溶液消耗量 $V_t: 25.10\text{ mL}$; 单标线吸量管流出体积 $V_k: 10.00\text{ mL}$; 水样体积 $V_0: 20.00\text{ mL}$; 空白滴定体积 $V_1: 25.78\text{ mL}$; 样品滴定体积 $V_2: 22.60\text{ mL}$ 。

1.3 控制图法实验原始数据

使用 COD 有证标样(200195)制备 750 mL 质控样品, 1 d 测 1 次, 共测定 30 d, 测定结果 x_i 值和移动极差绝对值 $|\text{MR}_i|$ 见表 3。

表3 测试结果 x_i 和移动极差值 $|\text{MR}_i|$ 汇总 mg/L

天	x_i	$ \text{MR}_i $	天	x_i	$ \text{MR}_i $
1	130.2		16	125.2	1.00
2	125.6	4.60	17	129.7	4.50
3	126.4	0.80	18	127.2	2.50
4	125.2	1.20	19	124.2	3.00
5	123.5	1.70	20	125.2	1.00
6	130.3	6.80	21	124.9	0.30
7	124.2	6.10	22	122.3	2.60
8	125.6	1.40	23	125.6	3.30
9	121.3	4.30	24	123.1	2.50
10	126.4	5.10	25	126.4	3.30
11	125.6	0.80	26	129.2	2.80
12	129.1	3.50	27	126.4	2.80
13	126.4	2.70	28	125.4	1.00
14	127.4	1.00	29	123.2	2.20
15	126.2	1.20	30	121.5	1.70

$\bar{x}_i = 125.8, \sigma = 2.36, \sum |\text{MR}_i| = 75.7$

2 评定过程

2.1 线性拟合法评估水中化学需氧量不确定度

2.1.1 模型假设

2.1.1.1 常数模型的假定

假设测定结果符合常数模型 $y_n = \beta_0 + \beta_1 x_n$, 根据表 1 中的数据拟合工作曲线有 $\hat{y}_n = 0.9109 + 0.9974 x_n$ 。

残差值由式 $e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$ 求得, 结果见表 4。

表4 拟合值与常数残差值汇总 mg/L

参考值 x_n	拟合值 \hat{y}_n	常数残差值				
		e_{n1}	e_{n2}	e_{n3}	e_{n4}	e_{n5}
78.9	79.60	2.90	-2.20	-2.20	-0.003	-0.003
182	182.43	-4.43	2.57	-2.43	1.57	2.57
59.7	60.45	-0.25	-2.25	-2.25	1.75	1.75
122	122.59	2.41	1.41	-2.59	2.41	-3.59
107	107.63	2.37	2.37	-3.63	1.37	0.37
135	135.56	-6.56	0.44	-4.56	1.44	1.44
75.7	76.41	1.09	1.09	-1.01	-1.01	1.79
126	126.58	-1.58	3.42	-1.58	3.42	3.42
63.9	64.64	-2.44	-0.04	-1.44	1.96	0.76

根据表 4, 绘制与 \hat{y}_n 拟合值相对应的 e_{nk} 残差图(见图 1), 结果显示残差以 0 为中心线, 上下随机分布, 但随着拟合值的增大, 数据往外扩散, 表明该拟合假设方程 $\hat{y}_n = 0.9109 + 0.9974 x_n$ 不成立。

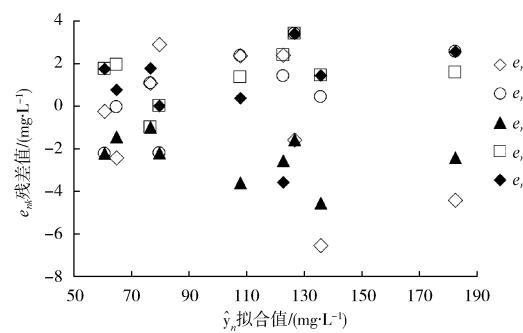


图1 常数模型残差

采用 t 双尾检验 ($df = 7$) 得到: $t = 3.841 > t_{0.025}(7) = 2.365$ (概率 $p = 0.006 < 0.05$), 也证明拟合假定 $\hat{y}_n = 0.9109 + 0.9974 x_n$ 不成立。

2.1.1.2 比例模型的假定

当假设的常数拟合线性回归模型不成立时, 通常通过变量变换获得良好的线性关系, 其中最常用的变换为比例变换。

现假设 $\hat{Z}_n = \hat{y}_1 + \hat{y}_0 \times w_n$, 其中 $\hat{Z}_n = \hat{y}_n / x_n$, $w_n = 1/x_n$ 。

通过计算, 得 $\hat{Z}_n = 1.0005 + 0.5996 w_n = 1.0005 + 0.5996/x_n$ 。求得 \hat{Z}_n 拟合值, 从 Z_{nk} 中减去 \hat{Z}_n 拟合值得到 u_{nk} 加权残差值, 见表 5。

通过变换得加权工作曲线 $\hat{y}_n = 0.5996 + 1.0005x_n$ 。

表 5 拟合值与加权残差值汇总 mg/L

参考值	\hat{Z}_n	加权残差值				
		u_{n1}	u_{n2}	u_{n3}	u_{n4}	u_{n5}
78.9	1.0081	-0.0375	0.0271	0.0271	-0.0008	-0.0008
182	1.0038	0.0258	-0.0127	0.0148	-0.0072	-0.0127
59.7	1.0106	0.0022	0.0357	0.0357	-0.0313	-0.0313
122	1.0054	-0.0192	-0.0110	0.0218	-0.0192	0.0300
107	1.0061	-0.0219	-0.0219	0.0342	-0.0126	-0.0032
135	1.0050	0.0494	-0.0025	0.0346	-0.0099	-0.0099
75.7	1.0084	-0.0153	-0.0153	0.0124	0.0124	-0.0246
126	1.0053	0.0132	-0.0265	0.0132	-0.0265	-0.0265
63.9	1.0099	0.0365	-0.0011	0.0209	-0.0324	-0.0136

根据表 5, 绘制 \hat{Z}_n 值对应的 u_{nk} 残差图(见图 2), u_{nk} 值呈随机分布, 稳定分布在 0 附近, 并且图 2 中的扩散趋势消失, 说明比例模型的拟合假定 $\hat{Z}_n = 1.0005 + 0.5996/x_n$ 成立。

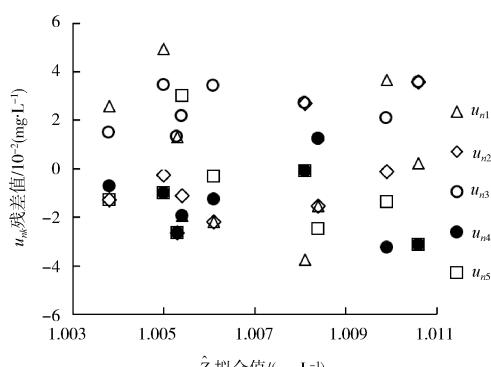


图 2 比例模型残差

采用 t 双尾检验 ($df = 7$) 得到: $t = -0.810 > -t_{0.025}(7) = -2.365$ (概率 $p = 0.44 > 0.05$), 表明比例模型拟合假定 $\hat{Z}_n = 1.0005 + 0.5996/x_n$ 成立。

采用失拟误差检验:

$$\text{WSSE} = \sum_{n=1}^n \sum_{k=1}^k (Z_{nk} - \hat{Z}_n)^2$$

$$= \sum_{n=1}^n \sum_{k=1}^k (u_{nk})^2$$

$$\text{WSSP} = \sum_{n=1}^n \sum_{k=1}^k (Z_{nk} - \bar{Z}_n)^2$$

$$\hat{\tau}^2 = \text{WSSE}/(nk - 2)$$

$$\hat{\tau}_1^2 = (\text{WSSE} - \text{WSSP})/(nk - 2)$$

$$\hat{\tau}_p^2 = \text{WSSP}/(nk - n)$$

式中 WSSE 为加权残差的平方和, $\text{WSSE} = 0.02385$; WSSP 为加权实验平方和; $\hat{\tau}^2$ 为测量系统的精密度估计值; $\hat{\tau}_1^2$ 为加权失拟误差均方; $\hat{\tau}_p^2$ 为加权实验误差均方。

表 6 显示了比例残差模型假设下的方差分析结果最终比值 $F = \hat{\tau}_1^2/\hat{\tau}_p^2 = 0.41 < F_{0.95}(7, 36) = 2.28$ 。表明比例模型 $Z_n = 1.0005 + 0.5996/x_n$ 拟合正确。

表 6 $\hat{Z}_n = 1.0005 + 0.5996/x_n$ 失拟误差和实验误差的比较^①

来源	自由度 df	平方和 SS	均方 SS/df	F 比值
残差	$nk - 2 = 43$	0.02385	$\hat{\tau}^2 = 5.55 \times 10^{-4}$	
失拟误差	$n - 2 = 7$	0.00175	$\hat{\tau}_1^2 = 2.50 \times 10^{-4}$	0.41
实验误差	$nk - n = 36$	0.02210	$\hat{\tau}_p^2 = 6.14 \times 10^{-4}$	

① $n = 9$ 为不同浓度标样个数, $k = 5$ 为每个标样重复测试次数。

2.1.2 控制限的确定和后续测量值的变换

已知 $\hat{\tau}^2 = 5.55 \times 10^{-4}$, $\hat{y}_1 = 1.0005$, $nk = 45$, $k = 5$ 。根据 $\text{UCL} = +3\hat{\tau}/\hat{y}_1$ 和 $\text{LCL} = -3\hat{\tau}/\hat{y}_1$ 得控制限 $\text{UCL} = 0.07 \text{ mg/L}$, $\text{LCL} = -0.07 \text{ mg/L}$ 。

选择 COD 标准样品 (59.7 和 182 mg/L) 连续 7 d 测量, 根据 $x_i^* = (y_i - \hat{y}_0)/\hat{y}_1$ 和 $\rho_i = (x_i^* - x_i)/x_i$ 转换数据, 结果见表 7。由表 7 可知, 监控值 ρ_i 未落在控制限之外。

表 7 后续测量值及其变换值

mg/L

标准样品及 其参考值 x_i	参数	天数						
		1	2	3	4	5	6	7
标准样品 1 (59.7 mg/L)	测量值 y_i	61.3	60.6	61.8	61.5	61.6	61.2	61.3
	变换值 x_i^*	60.7	60.0	61.2	60.9	61.0	60.6	60.7
	监控值 ρ_i	0.016	0.005	0.025	0.02	0.021	0.015	0.016
标准样品 2 (182 mg/L)	测量值 y_i	180	183	184	180	184	180	183
	变换值 x_i^*	179.3	182.3	183.3	179.3	183.3	179.3	182.3
	监控值 ρ_i	-0.015	0.002	0.007	-0.015	0.007	-0.015	0.002

2.1.3 不确定度的评定

$$S_r = \sqrt{\sum_{j=1}^J (\rho_{lj}^2 + \rho_{mj}^2) / 2J}$$

式中 ρ_{lj} 、 ρ_{mj} 为两种标准物质的监控值; S_r 为重复性标准差, J 为测量次数。计算得 $S_r = 0.0146 \text{ mg/L}$ 。

根据 $U_{\text{rel}} = x_i \pm t_{0.025}(df) \times S_r \times x_i^*$, 得 $U_{\text{rel}} = x_i \pm 0.0345 x_i^*$ 。

若 COD 标准物质测量值 x_i 为 128 mg/L , 那么变换值 $x_i^* = 128.7 \text{ mg/L}$, 在包含概率 95% 下, 扩展不确定度 $U_{\text{rel}} = (128 \pm 4.44) \text{ mg/L}$ 。

则标准样品 COD 的测定结果报告为 $\rho(\text{COD}) = (128 \pm 4.4) \text{ mg/L}$, $k = 2$ 。

2.2 GUM 法评估水中化学需氧量不确定度

2.2.1 化学需氧量不确定度评定因果图

COD 各测量值的不确定度因果关系见图 3。

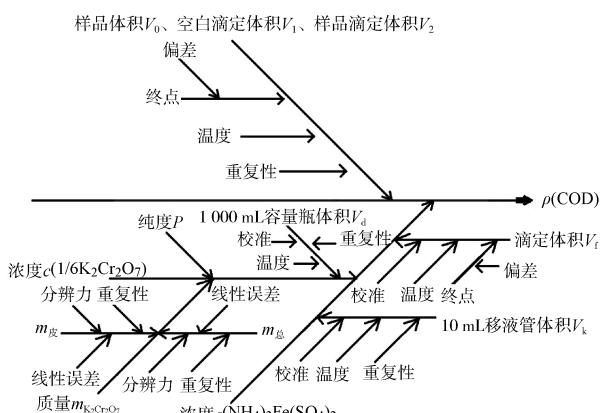


图 3 化学需氧量各测量值的不确定度因果图

2.2.2 数学模型

2.2.2.1 水中 $\rho(\text{COD})$ 的计算公式

$$\rho(\text{COD}) = [c \times (V_1 - V_2) \times 8000] / V_0$$

式中: $\rho(\text{COD})$ 为 COD 的质量浓度 ($\text{O}_2, \text{mg/L}$); c 为硫酸亚铁铵标液的浓度, mol/L ; V_1 为空白滴定量, mL ; V_2 为样品滴定量, mL ; V_0 为样品体积, mL ; 8 000 为以 mg/L 为单位换算值的 O_2 的 $1/4$ 摩尔质量。

2.2.2.2 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6)$ 的计算公式

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6) = (m \times P \times 10^3) / (M \times V_d) \times 6$$

式中: m 为重铬酸钾的称量质量, g ; P 为重铬酸钾纯度, $\%$; V_d 为重铬酸钾溶液定容体积, mL ; M 为重铬酸钾的摩尔质量, 294.1846 g/mol 。

2.2.2.3 重铬酸钾标定硫酸亚铁溶液的计算公式

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_k / V_f$$

式中: V_k 为重铬酸钾标准溶液体积, 10.00 mL ;

V_f 为滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, mL 。

2.2.3 不确定度计算

2.2.3.1 标准样品测量重复性引起的不确定度

表 2 显示数据是正态分布, 根据 A 类评定, 按照贝塞尔法计算, 10 次 COD 测定值的标准偏差是 3.29 mg/L , 包含因子 $k = \sqrt{10}$, 则重复测量引起的不确定度 $u(\text{Rep}) = (3.29 \text{ mg/L}) / \sqrt{10} = 1.04 \text{ mg/L}$ 。

2.2.3.2 配制重铬酸钾溶液不确定度的分量量化

配置重铬酸钾溶液过程中的不确定度主要受重铬酸钾纯度 P 、重铬酸钾质量 m 称量、重铬酸钾溶液定容体积 V_d 及重铬酸钾摩尔质量 M 的影响。

2.2.3.2.1 重铬酸钾纯度 P 引入的不确定度 $u_{\text{cr}}(P)$

重铬酸钾的纯度为 $(99.8 \pm 0.2)\%$, 假定为矩形分布, 包含因子 $k_p = \sqrt{3}$, 因此, 重铬酸钾的标准不确定度是 $u_c(P) = 0.2\% / \sqrt{3} = 0.115\%$, 其相对不确定度是 $u_{\text{cr}}(P) = u_c(P) / P = 0.115\%$ 。

2.2.3.2.2 重铬酸钾质量 m 引入的不确定度 $u_c(m)$

由于 $m = m_{\text{总}} - m_{\text{皮}}$, 所以重铬酸钾称量过程的不确定来源于 $m_{\text{皮}}$ 和 $m_{\text{总}}$ 的不确定度。

(1) $m_{\text{皮}}$ 的不确定度 $u_c(m_{\text{皮}})$ 。 $m_{\text{皮}}$ 的不确定度主要来自电子天平称量线性误差、重复测量和电子天平的分辨力。所用电子天平示值误差为 0.2 mg , 服从矩形分布, $k = \sqrt{3}$ 。因此, 电子天平称量线性误差的标准不确定度是 $u_1(m_{\text{皮}}) = 0.2 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.115 \text{ mg}$ 。重复 10 次称重称量纸, 平均值为 0.2763 g , 标准偏差为 0.090 mg , 标准不确定度等于 1 倍的标准偏差, 即测量重复性的标准不确定度 $u_2(m_{\text{皮}}) = 0.090 \text{ mg}$ 。检定证书上天平分辨力为 $d = 0.1 \text{ mg}$, 则区间半宽度为 0.05 mg , 服从矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 故其天平分辨力标准不确定度 $u_3(m_{\text{皮}}) = 0.05 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.0289 \text{ mg}$ 。

由于不确定度分量 $u_1(m_{\text{皮}})$ 、 $u_2(m_{\text{皮}})$ 和 $u_3(m_{\text{皮}})$ 三者相互独立, 互不相关。因此质量 $m_{\text{皮}}$ 的合成标准不确定度 $u_c(m_{\text{皮}})$ 为:

$$u_c(m_{\text{皮}}) = \sqrt{u_1(m_{\text{皮}})^2 + u_2(m_{\text{皮}})^2 + u_3(m_{\text{皮}})^2} \\ = 0.149 \text{ mg}$$

(2) $m_{\text{总}}$ 的不确定度 $u_c(m_{\text{总}})$ 。 $m_{\text{总}}$ 的标准不确定度评定方法和 $m_{\text{皮}}$ 的标准不确定度评定方法相

同,二者用的相同的电子天平,所以质量 $m_{\text{总}}$ 的合成标准不确定度 $u_e(m_{\text{总}})$ 为:

$$\begin{aligned} u_e(m_{\text{总}}) &= \sqrt{u_1(m_{\text{总}})^2 + u_2(m_{\text{总}})^2 + u_3(m_{\text{总}})^2} \\ &= 0.149 \text{ mg} \end{aligned}$$

所以,重铬酸钾质量 m 称量的不确定度 $u_e(m)$ 为:

$$u_e(m) = \sqrt{u_e(m_{\text{皮}})^2 + u_e(m_{\text{总}})^2} = 0.211 \text{ mg}$$

2.2.3.2.3 重铬酸钾溶液定容体积 V_d 引入的不确定度 $u_e(V_d)$

重铬酸钾溶液定容体积 V_d 引入的不确定度主要来自容量瓶允差、定容的重复性及定容温度。

根据容量瓶检定程序,所用A级1000mL单标线容量瓶的最大允差为 $\pm 0.4 \text{ mL}^{[4]}$,服从三角分布^[2], $k = \sqrt{6}$,故容量瓶允差引起的不确定度为 $u_1(V_d) = 0.4 \text{ mL}/\sqrt{6} = 0.163 \text{ mL}$ 。

1000mL容量瓶定容10次的标准偏差为0.3mL,因为其值是正态分布,包含因子为1,即定容重复性的标准不确定度为 $u_2(V_d) = 0.3 \text{ mL}$ 。

根据容量瓶检定规程《JJG 196—2006》规定^[4],设定容在 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 条件下进行。因为液体的体积膨胀系数远大于玻璃,所以只需考虑前者。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,产生的体积变化为 $\pm 1000 \text{ mL} \times 5^{\circ}\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C} = \pm 1.05 \text{ mL}$ 。设为矩形分布, $k = \sqrt{3}$,那么温度系数引起的标准不确定度为 $u_3(V_d) = 1.05 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.606 \text{ mL}$ 。

则重铬酸钾溶液定容体积 V_d 的合成标准不确定度 $u_e(V_d)$ 为:

$$u_e(V_d) = \sqrt{0.163^2 + 0.3^2 + 0.606^2} = 0.696 \text{ mL}$$

2.2.3.2.4 重铬酸钾摩尔质量 M 引入的不确定度 $u_e(M)$

根据国际纯应用化学联合会(IUPAC)2015版的原子量表,K₂Cr₂O₇的摩尔质量为294.1846 g/mol。其标准不确定度为 $u_e(M) = 0.0014 \text{ g/mol}^{[5]}$ 。

2.2.3.3 重铬酸钾标液标定硫酸亚铁溶液的不确定度 $u_e(V_k)$

重铬酸钾标液标定硫酸亚铁溶液过程的不确定主要来源于10.00mL单位标线吸量管的不确定度及硫酸亚铁铵滴定体积的不确定度。

2.2.3.3.1 使用单标线吸量管 V_k 的不确定度 $u_e(V_k)$

10.00mL单位标线吸量管引入的不确定度主要来自于吸量管允差、移液量的重复性及温度,其计算过程同2.2.3.2.3。

根据单标线吸量管检定规程,所用的A级10.00mL单标线移液管最大允差为 $\pm 0.02 \text{ mL}^{[4]}$,则 $u_1(V_k) = 0.02 \text{ mL}/\sqrt{6} = 0.00816 \text{ mL}$ 。

10.00mL单标线吸量管重复移液10次的标准偏差为0.02mL,则移液量测量重复性的不确定度为 $u_2(V_k) = 0.0200 \text{ mL}$ 。

温度系数引起的不确定度 $u_3(V_k) = 0.00606 \text{ mL}$ 。

则取10.00mL重铬酸钾标准溶液置于锥形瓶内的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_e(V_k) &= \sqrt{[u_1(V_k)]^2 + [u_2(V_k)]^2 + [u_3(V_k)]^2} \\ &= 0.0224 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2.3.3.2 硫酸亚铁铵滴定体积 V_f 的不确定度 $u_e(V_f)$

硫酸亚铁铵滴定体积的不确定度主要来自于50mL具塞滴定管允差、滴定温度及滴定终点。其滴定管允差和滴定温度引起的不确定度计算同2.2.3.2.3。

根据国家检定程序,所用A级50mL滴定管的最大允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}^{[4]}$,则 $u_1(V_f) = 0.05 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0204 \text{ mL}$ 。

温度系数引起的不确定度 $u_2(V_f) = 0.0303 \text{ mL}$ 。

根据《化学分析原理》^[6]理论,滴定终点与等当点将存在0.1%至0.2%的偏差,考虑滴定在空气中进行,假设滴定终点误差为0.1%,得到的终点误差为 $\pm 25.1 \text{ mL} \times 0.1\% = \pm 0.0251 \text{ mL}$,误差分布为矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则引入的标准不确定度为 $u_3(V_f) = 0.0251 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0145 \text{ mL}$ 。另外,用肉眼观察并判断滴定的终点,一滴会引入 $\pm 0.05 \text{ mL}$ 的误差,按矩形分布计算,由人眼判断滴定终点误差引起的标准不确定度为 $u_4(V_f) = 0.0289 \text{ mL}$ 。

则由具塞滴定管滴定硫酸亚铁铵体积 V_f 的合成不确定度为:

$$\begin{aligned} u_e(V_f) &= \sqrt{[u_1(V_f)]^2 + [u_2(V_f)]^2 + [u_3(V_f)]^2 + [u_4(V_f)]^2} \\ &= 0.0488 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2.3.4 样品体积 V_0 的不确定度 $u_e(V_0)$

样品体积 V_0 的不确定度主要来自吸量管允差、移液量的重复性及温度几个方面。其计算过程

同 2.2.3.2.3。

根据单标线吸量管检定规程, 所用 A 级 20.00 mL 单标线移液管的最大允许误差为 $\pm 0.03 \text{ mL}$ ^[4], 则 $u_1(V_0) = 0.03 \text{ mL}/\sqrt{6} = 0.0122 \text{ mL}$ 。

单标线吸量管连续 10 次移液的标准偏差为 0.03 mL, 则 20 mL 单标线吸量管的重复性标准不确定度为 $u_2(V_0) = 0.03 \text{ mL}$ 。

温度系数引入的不确定度 $u_3(V_0) = 0.0121 \text{ mL}$ 。

则当样品种体积 V_0 为 20.00 mL 时, 样品种体积 V_0 引入的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_c(V_0) &= \sqrt{[u_1(V_0)]^2 + [u_2(V_0)]^2 + [u_3(V_0)]^2} \\ &= 0.0346 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2.3.5 空白滴定体积 V_1 的不确定度 $u_c(V_1)$

使用 50 mL 酸式滴定管进行硫酸亚铁铵溶液的空白滴定与用于标定硫酸亚铁铵溶液的 50 mL 酸式滴定管是相同的滴定管, 因此其不确定度评定过程相似。故 50 mL 具塞滴定管允差引入的不确定度 $u_1(V_1) = 0.0204 \text{ mL}$; 由温度系数引起的不确定度 $u_2(V_1) = 0.0303 \text{ mL}$; 由滴定终点误差引起的不确定度 $u_3(V_1) = 0.0149 \text{ mL}$; 由人眼判断滴定终点误差引起的不确定度为 $u_4(V_1) = 0.0289 \text{ mL}$ 。

故空白滴定体积 V_1 引入的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_c(V_1) &= \\ &\sqrt{[u_1(V_1)]^2 + [u_2(V_1)]^2 + [u_3(V_1)]^2 + [u_4(V_1)]^2} \\ &= 0.0489 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2.3.6 样品滴定体积 V_2 的不确定度 $u_c(V_2)$

使用 50 mL 酸式滴定管进行硫酸亚铁铵溶液的样品滴定, 与空白滴定使用的 50 mL 酸式滴定管是相同的滴定管, 因此其不确定度评定过程是相似的。故 50 mL 具塞滴定管允差引入的不确定度 $u_1(V_2) = 0.0204 \text{ mL}$; 由温度系数引起的不确定度 $u_2(V_2) = 0.0303 \text{ mL}$; 由滴定终点误差引起的不确定度 $u_3(V_2) = 0.0130 \text{ mL}$; 由人眼判断滴定终点误差引起的不确定度 $u_4(V_2) = 0.0289 \text{ mL}$ 。

则样品滴定体积 V_2 的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_c(V_2) &= \\ &\sqrt{[u_1(V_2)]^2 + [u_2(V_2)]^2 + [u_3(V_2)]^2 + [u_4(V_2)]^2} \\ &= 0.0484 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

全体不确定分量来源及其大小详见表 9。

根据表 9 的所有分量合成的相对标准不确定

度结果如下:

$$\begin{aligned} u_{cr}[\rho(\text{COD})] &= \{ [u_{cr}(m)]^2 + [u_{cr}(M)]^2 + \\ &[u_{cr}(V_f)]^2 + [u_{cr}(V_k)]^2 + [u_{cr}(V_d)]^2 + \\ &[u_{cr}(V_0)]^2 + [u_{cr}(V_1)]^2 + [u_{cr}(V_2)]^2 + \\ &[u_{cr}(P)]^2 + [u_{cr}(\text{Rep})]^2 \}^{1/2} = (0.0000172^2 + \\ &0.00000476^2 + 0.00194^2 + 0.00224^2 + \\ &0.000696^2 + 0.0173^2 + 0.00189^2 + 0.00213^2 + \\ &0.00115^2 + 0.00823^2)^{1/2} = 0.0196 \end{aligned}$$

因为各分量之间相互独立, 互不相关。COD 测量结果的所有分量的合成不确定度 $U_c[\rho(\text{COD})] = 0.0196 \times 126.4 \text{ mg/L} = 2.48 \text{ mg/L}$ 。

置信区间为 95% 时, 对于包含因子 $k = 2$, 化学需氧量测量的扩展不确定度为:

$$U = 2U_c[\rho(\text{COD})] = 2 \times 2.48 \text{ mg/L} = 4.96 \text{ mg/L}$$

故本次 COD 测试的结果可以报告为: $\rho(\text{COD}) = (126 \pm 5.0) \text{ mg/L}; k = 2$ 。

表 9 不确定度各分量

变量	不确定度来源	标准不确定度 u_c	相对标准不确定度 u_{cr}
P	重铬酸钾纯度	0.115%	0.00115
m	重铬酸钾质量	0.000211 g	0.0000172
M	重铬酸钾摩尔质量	0.0014 g/mol	0.00000476
V_f	标定硫酸亚铁铵体积	0.0488 mL	0.00194
V_k	重铬酸钾取样体积	0.0224 mL	0.00224
V_d	重铬酸钾定容体积	0.696 mL	0.000696
V_0	样品种体积	0.0346 mL	0.0173
V_1	空白滴定体积	0.0489 mL	0.00189
V_2	样品滴定体积	0.0484 mL	0.00213
Rep	重复测量	1.04 mg/L	0.00823

2.3 控制图法评估水中化学需氧量不确定度

2.3.1 正态性和独立性检验

Anderson-Darling 和 Shapiro-Wilk 检验都是检测偏离正态性的最强大的统计工具。经测试发现^[7] Anderson-Darling 测试不如 Shapiro-Wilk 那么好, 但是比其他测试好。为了防止 Excel 计算出错, 用 Wolfram Mathematica 计算, 得到调整后的 A^{2*} 值和 Pearson χ^2 值。

根据表 3 结果和 Mathematica 代码 Data = { x_1, \dots, x_n };

DistributionFitTest[Data, Automatic, "HypothesisTestData"]["TestDataTable", All] 计算, 得出 Anderson-Darling 调整后的 A^{2*} 值为 0.5118, P 概率为 0.195; 独立性 Pearson χ^2 为 11.07, P 概率为

0.05; Shapiro-Wilk 值为 0.957 7, P 概率为 0.27。这三种检验的 P 概率均 >0.05 , 因此, 接受数据是正态性和独立性的原假设。

2.3.2 偏倚检验

据表 3 的移动极差 $|MR|$ 值, 根据 $\overline{MR} = \sum |MR_i| / (n - 1)$ 计算得极差平均值 $\overline{MR} = 2.61 \text{ mg/L}$ 。根据 $S_r = \overline{MR}/1.128$, 计算得重复性标准差 $S_r = 2.31 \text{ mg/L}$ 。

根据 $t_{MR} = 1.128 \times (\sqrt{n} |\bar{x} - RQV|) / MR$, RQV 为标物参考值, $n = 30$, 得 $t_{MR} = 0.473$ 。

根据 $t = (\sqrt{n} |\bar{x} - RQV|) / S_{xi}$, 得 $t = 0.464$ 。

由 t 表查出 $t_{0.025}(29)$ 的临界值为 2.045, t 和 t_{MR} 校验均小于临界值, 故表明测量系统上不存在统计学上的系统误差。

2.3.3 绘制平均值和 $EWMA_i$ 移动平滑值叠加图

平均值和 $EWMA_i$ 移动平滑值叠加图需要运行序列图和简单指数平滑图, 组合两张图, 并绘制了平均值线、行动限和控制限, 见图 4。

2.3.4 简单平滑指数

$$EWMA_0 = (x_1 + \dots + x_6) / 6$$

$$EWMA_i = \lambda EWMA_{i-1} + (1 - \lambda) EWMA_{i-1}, i > 0$$

根据上述公式计算简单指数平滑图初始值 $EWMA_0 = 126.9$, λ 值根据《GL34》^[8] 规定为 0.4, 因此得出移动平滑值 $EWMA_i$, 结果见表 11。

表 11 $EWMA_i$ 移动平滑值 mg/L

天	$EWMA_i$	天	$EWMA_i$	天	$EWMA_i$
1	128.2	11	125.2	21	125.4
2	127.2	12	126.8	22	124.2
3	126.9	13	126.6	23	124.7
4	126.2	14	126.9	24	124.1
5	125.1	15	126.6	25	125.0
6	127.2	16	126.1	26	126.7
7	126.0	17	127.5	27	126.6
8	125.8	18	127.4	28	126.1
9	124.0	19	126.1	29	124.9
10	125.0	20	125.7	30	123.6

2.3.5 行动限和控制限

均值图的 CL 称为行动限, 分为上、下行动限:

$$UCL = \bar{x} + 2.66 \overline{MR}$$

$$DCL = \bar{x} - 2.66 \overline{MR}$$

EWMA 图的 CL 称为控制限, 分为上、下控制限:

$$UCL_\lambda = \bar{x} + 3S_r \sqrt{\lambda / (2 - \lambda)}$$

$$DCL_\lambda = \bar{x} - 3S_r \sqrt{\lambda / (2 - \lambda)}$$

通过计算上行动限 $UCL = 132.7 \text{ mg/L}$, 下行动限 $DCL = 118.9 \text{ mg/L}$, 上控制限 $UCL_\lambda = 129.3 \text{ mg/L}$, 下控制限 $DCL_\lambda = 122.3 \text{ mg/L}$ 。平均值和移动平滑值 $EWMA_i$ 叠加图见图 4。

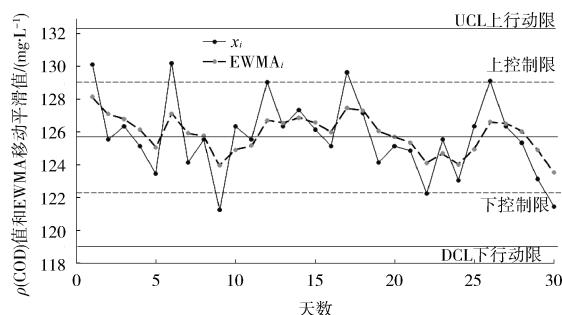


图 4 平均值和移动平滑值 $EWMA_i$ 叠加图

根据《GB/T 27407》^[9] 失控准则、表 3 和图 4, 超出行动限表明系统失控, 如果出现以下现象之一, 表明还有问题: ① 连续 3 点中有 2 点落在平均值线同一侧的 $2S_r$ 以外; ② 连续 5 点落在平均值线同一侧的 S_r 以外; ③ 连续 9 点或更多点落在平均值线同一侧; ④ 连续 7 点递增或递减; ⑤ $EWMA_i$ 超出控制限。

从图 5 的曲线图形中的数据分布看, 测量系统有 5 点明显偏离控制限, 但不会与控制限持续偏离。没有发现上述①~⑤的失控现象存在。然而, 需要持续改进措施, 在动态统计跟踪下进一步实施受控假设中的正常模型描述。

2.3.6 控制图法不确定度评定

通过质控标准样品, 假设实验室是无偏倚操作, 用 S_r 来预测不确定度。

故扩展不确定度为:

$$\begin{aligned} U_{\text{rel}} &= t_{0.025}(df) \times S_r = t_{0.025}(29) \times 2.31 \text{ mg/L} \\ &= 4.72 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

因此 COD 控制图法的测定结果报告为:

$$\rho(\text{COD}) = (126 \pm 4.7) \text{ mg/L}; k = 2.$$

3 结果与讨论

3 种不确定度评定方法的比较见表 12。由表 12 可知, 通过线性拟合法、控制图法和 GUM 法对水中化学需氧量的不确定度评定的结果相似。

表 12 3 种不确定度评定方法的比较

不确定度评定方法	产品编号	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	扩展不确定度 U_{rel}	k	df
GUM 法	200195 [#]	126	± 5.0	2	7
线性拟合法	200195 [#]	128	± 4.4	2	14
控制图法	200195 [#]	126	± 4.7	2	29

[#]:《GSBZ 50001—88》水质化学需氧量标准样品批号 200195 标准值为 126 mg/L, 扩展不确定度(包含因子 k=2)为 $\pm 7 \text{ mg/L}$ 。

从不确定度的 3 种评定方法, 可以看出量化过程中存在两种不确定度类型: 一种是不确定度的正向传播, 另一种是模型和参数不确定度的反向评定。

正向不确定度是对不确定输入传播系统输出的不确定度的量化, 其侧重于对不确定度来源中列出的参数变化对整体评定的影响。GUM 法从整个评定过程看就属于不确定度的正向传播。它是基于对测量系统全面、客观分析后, 识别出每个不确定度来源, 通过统计学方法合成标准不确定度。

反向不确定度是给定实验测量数据, 结合数学模型用计算机模拟, 量化估计实验和数学模型之间的差异(称为偏倚校正), 并估计模型中未知参数的值。偏倚校正的结果, 使模型更加靠近实际情况(更新平均值, 更新置信区间)。通过线性拟合法和控制图法, 可发现它们属于反向不确定度评定。

因此, 线性拟合法和控制图法不是 GUM 法的完全简化, 而是反向评定方法, 其应用范围较窄, 必须了解 QC 数据或方法验证报告数据才能评定。

线性拟合法利用方差分析保证校准曲线偏倚受控状态, 并利用校准曲线有效性控制图技术, 对线性回归曲线的残差监控起来。在实验室精密度条件下, 通过合并最低和最高的两个浓度的标准

样品测试结果方差的办法来评估不确定度。通过对 GUM 法评估化学需氧量的不确定度, 避免了复杂的分量计算, 减小了分量计算失误的风险, 有助于简化不确定度评定的过程。

控制图法比 GUM 法简单, 控制图法首先要求基本数据符合正态分布和独立性检验, 其次, 计算已知定值的标准样品的重复性标准差 S_r , 估计质控数据的离散程度, 然后使用 $t_{0.025}(df) \times S_r$ 作为扩展不确定度, 该过程包含整个测量系统所引入的所有不确定度分量, 计算方便, 可监控较长时间实验室内的质控状况。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示: GB/T 27411—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS - GL06 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 国家环境保护局. 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法: GB 11914—89 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006 [S]. 2006.
- [5] 杨凯, 王晓慧, 滕恩江. 水质化学需氧量(COD_{Cr})测定的不确定度[J]. 中国计量, 2005(5): 66-68.
- [6] 张锡瑜. 化学分析原理[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [7] RAZALI N M; WAH Y B. Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests [J]. Journal of Statistical Modeling and Analytics. 2011, 2 (1): 21-33.
- [8] 中国合格评定国家认可委员会. 基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南: CNAS - GL34 [S]. 2013.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能: GB/T 27407—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

· 简讯 ·

《环境保护税法实施条例》2018 年 1 月 1 日起施行

据新华社电 国务院总理李克强日前签署国务院令, 公布《中华人民共和国环境保护税法实施条例》(以下简称《条例》), 自 2018 年 1 月 1 日起与环境保护税法同步施行。

《中华人民共和国环境保护税法》于 2016 年 12 月 25 日第十二届全国人民代表大会常务委员会第二十五次会议通过, 自 2018 年 1 月 1 日起施行。这部法律对于保护和改善环境、减少污染物排放、推进生态文明建设, 具有十分重要的意义。为保障环境保护税法顺利实施, 有必要制定实施条例, 细化征税对象、计税依据、税收减免、征收管理的有关规定, 进一步明确界限、增强可操作性。《条例》对《环境保护税税目税额表》中其他固体废物具体范围的确定机制、城乡污水集中处理场所的范围、固体废物排放量的计算、减征环境保护税的条件和标准, 以及税务机关和环境保护主管部门的协作机制等做了明确规定。

《条例》明确, 2003 年 1 月 2 日国务院公布的《排污费征收使用管理条例》同时废止。

摘自 www.zhb.gov.cn 2018-01-02