PCCP

ARTICLE TYPE

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

化学动力学中的误差量化†

Skyla B. White, *[a, b] Paul B. Rimmer, [a] Miles Cramner[c, d] 以及 Alex T. Archibald [e, f]

Received Date
Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

arXiv:2611.30921v1 [physics.chem-ph] 23 Nov 2026

动力学测量的物理结构决定了对其不确定度进行量化时所应采用的统计框架，然而，在化学动力学文献中，这一框架从未被明确推导或系统应用。在本文中，我们基于对测量过程的一组最小化明确假设，推导出动力学观测的正向模型，并将每个动力学参数的正确统计处理确定为该模型的直接结果。随后，我们针对一种经过充分研究的反应，对相关文献进行审查，考察高锰酸盐氧化的动力学，以确定其偏离正确框架的程度。我们发现，在330次测量中，有35.8%完全未进行任何形式的不确定性量化，且没有一次测量附带所有不确定度的完整传播。为展示偏离正确框架所产生的实际后果，我们重新分析了一个具有代表性的动力学数据集：首先检验数据是否与正向模型一致，随后应用正确的处理程序。我们发现，对于所考察的数据集，其影响较为有限；对于在低不确定度范围内确定的量而言，这一结果符合预期。然而，当以观测到的而非假定的测量精度作为回归权重的依据时，活化能的不确定度会被系统性低估。我们强调，在当前实验方法的极限条件下，这些后果会变得显著得多；此时测量不确定度较大，正确的分布处理已无法再用标准方法近似。基于此，我们提出了一套化学动力学误差报告的最低建议，这些建议直接源自我们的正向模型。

I引言

C化学动力学在理解
i和预测复杂动态系统的行为方面长期发挥着关键作用。
I在药学领域，动力学模型可用于预测
o最佳抗生素治疗策略，直接指导临床
d决策[1]。在气候科学中，这些模型有助于对生物
g地球化学循环，影响着有关如何最佳应对
d气候变化[2]的政策讨论。同样，在生命起源研究中，动力学指导着关于生命
i基本组成单元形成过程的实验，
i识别可能有利于特定化学途径的环境[3]。近年来，计算方法和基础设施的进步，使动力学框架与大规模计算模型相结合变得越来越可行，从而极大拓展了系统动力学能够支撑的复杂性和目标范围[4]。动力学不再仅仅作为一种描述性框架，而是以过去难以企及的规模，推动着各种科学领域中的决策。

随着动力学被纳入规模和影响日益扩大的模型，基础数据的准确性变得至关重要。不确定度在动力学研究中一直举足轻重，但如今动力学数据的使用方式已大幅改变了其重要性。大型预测模型越来越多地采用动力学参数，而这些参数往往是为其他主要研究目标开展研究时附带报告的，因此原本并非用于以这种方式提取和重用。适用于原始情境的不确定度标准，未必足以应对新的情境。尽管如此，对动力学结果进行严格统计处理尚未成为标准做法[5]。这或许并不令人意外，原因涉及多个方面。首先，出版周期短，难以优先进行细致的不确定性报告[6]；其次，现有指南在一手文献中并无强制执行机制[7–11]；第三，动力学领域的报告惯例几十年来变化不大，作者自然会遵循本领域既有规范[5]；最后，值得承认的是，更严格的不确定性报告并不会带来更好的数值，只会揭示现有数值的不确定程度；在许多情况下，所呈现的不确定度会高于以往报告的数值。在缺乏任何通用标准的情况下，这种误差“膨胀”是许多研究人员合理的顾虑。缺乏严格统计处理的后果是，报告动力学数据的研究往往省略不确定度量化，或采用不一致的方法来估算等效参数的不确定度。因此，不同研究报告的数值无法直接比较。此外，这也限制了这些数据在模型中的效用：不确定性界限可能缺失或定义不一致，导致预测无法涵盖所有可能结果的范围。重要的是，了解测量的真实不确定度，是降低不确定度的前提，无论采用的是改进实验设计、优化仪器设备，还是更合适的计算方法。

[a] 卡文迪许实验室，剑桥大学，*JJ Thomson Avenue*，剑桥 *CB3 0US*，英国[b] 现地址：空间与宜居性中心（*CSH*），伯尔尼大学，Gesellschaftsstrasse 6，3012 伯尔尼，瑞士[c] 应用数学与理论物理系，剑桥大学，*Wilberforce Road*，剑桥 *CB3 0WA*，英国[d] 天文研究所，剑桥大学，*Madingley Road*，剑桥 *CB3 0HA*，英国[e] 优素福·哈米德化学系，剑桥大学，剑桥 *CB2 1EW*，英国[f] 国家大气科学中心，剑桥大学，剑桥，英国

* 通讯作者：*Skyla B. White* 邮箱：*skyla.white@unibe.ch*

然而，更严格的不确定性报告并不会带来更好的数值，只会揭示现有数值的不确定程度；在许多情况下，所呈现的不确定度会高于以往报告的数值。在缺乏任何通用标准的情况下，这种误差“膨胀”是许多研究人员合理的顾虑。缺乏严格统计处理的后果是，报告动力学数据的研究往往省略不确定度量化，或采用不一致的方法来估算等效参数的不确定度。因此，不同研究报告的数值无法直接比较。此外，这也限制了这些数据在模型中的效用：不确定性界限可能缺失或定义不一致，导致预测无法涵盖所有可能结果的范围。重要的是，了解测量的真实不确定度，是降低不确定度的前提，无论采用的是改进实验设计、优化仪器设备，还是更合适的计算方法。

误差报告这一概念长期以来已为各科学领域所认可[13,14]，然而，在化学动力学领域，对于如何量化或传达不确定度仍缺乏共识。动力学参数可以通过多种实验和计算方法获得[15]，每种方法都会引入不同的不确定度来源，并需要采用不同的误差传播策略[16–18]。尽管人们已开发出多种不确定性量化方法，且计算研究在评估和减轻由此产生的不确定度方面取得了重大进展[19–21]，但这些方法通常以零散的方式应用，并未明确考虑动力学测量的底层物理结构，也就是将实验观测转化为所报告动力学参数的一系列操作。如今广泛采用蒙特卡洛和自助法便是一个很好的例子；人们常将其视为一种稳健的方法，无需进行解析推导即可获得不确定度。然而，蒙特卡洛传播要求指定每个输入的分布；而自助法虽不依赖分布，却只有在样本量足以包含相关信息时，才能还原底层分布[22],而动力学数据集很少能满足这一条件。此外，这两种方法的结果仍须加以汇总和报告，而方法本身恰当，并不意味着对其结果的呈现也恰当。因此，当前的报告实践缺少一个共同且以物理原理为基础的统计框架。

动力学测量的物理结构并非任意，因此，用于量化其不确定度的正确统计框架也不是任意的。动力学参数是派生量，其分布特性取决于它们的计算方式以及作用于它们的不确定性来源。有些参数服从对数正态分布，另一些则服从正态分布，因此适当的估计量、报告不确定性界限的形式以及合适的回归程序也各不相同[23,24]。通过指定一个描述实验观测如何产生的正向模型，便可推导出这一框架；由此得出的统计程序都是该模型的必然结果。尽管如此，相关文献并未反映这一框架。

在气相大气化学领域，NASA 喷气推进实验室（JPL）[25]和国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）[26] 等评估小组通过在对数空间中以乘法因子报告不确定度，隐含地承认了这种结构；然而，这些小组对其因子的概率含义并不一致，而且都明确承认，其不确定度代表的是专家判断，而非正式的统计分析[25,27]。此外，这种做法并未在相关一手文献[28], 中得到一致采用，在水相动力学等领域也同样如此；这些领域没有相应的评估数据库。在更广泛的动力学文献中，对称的加性区间仍是常见做法，这实际上无论正态性假设是否合理，都默认数据服从正态分布；回归分析通常也依赖普通最小二乘法（OLS），却不验证测量不确定度是否与观测到的离散程度相符。这些偏离正确做法的做法会产生无法如实反映可能取值范围的不确定性界限；将其传播至预测模型时，还会导致过度自信的输出。

从历史上看，这些偏差的影响曾部分通过专家解读得到缓解。研究人员可以评估方法学背景，识别异常值，并在评估已发表数据时运用非正式判断。然而，在预测建模和大规模数据提取的背景下，尤其是随着大语言模型的兴起，这种保障作用正在减弱[29–31]。这些系统缺乏评估实验局限性或方法学注意事项所需的领域直觉。当动力学参数在未报告不确定度范围或采用不恰当假设的情况下被报告时，大语言模型可能会将其视为精确量。由此，在预测框架中传播被错误表征的不确定度，可能导致产生误导性的结果，因此，严格报告动力学不确定度已成为必要要求。

迄今为止，尚不存在负责化学动力学误差报告的单一监管机构。相反，报告实践由多个机构共同塑造。例如，IUPAC提供了化学数据报告指南[7], ，详细说明了完整性、纳入元数据以及遵循FAIR（可查找、可访问、可互操作、可重用）数据共享原则的重要性[8,9]。此外，还存在由计量学指南联合委员会（JCGM）和美国国家标准与技术研究院（NIST）等机构提供的指南[10,32] ，用于规定报告测量误差和不确定度的标准原则。还有诸如良好实验室规范（GLP）之类的质量框架，通过提供确保数据可靠的结构化框架，在测量不确定度的量化中发挥作用[11]。如前所述，最成熟的动力学专门工作来自NASA/JPL数据评估小组[25] 和IUPAC大气化学动力学数据评估工作组[27] 。最后，还有大量论文对这一主题进行了深入讨论[12,33,34]。尽管开展了这些工作，许多包含动力学数据的论文并未讨论误差，即使讨论了误差的论文，也很少采用统计一致的框架。

当前实践偏离统

计学上正确框架的程度尚未得到系统性刻画；对于实践中遇到的全范围动力学参数，该框架本身也尚未经过明确推导。本研究旨在弥补这两方面的不足。我们首先根据测量过程的物理结构，推导出针对动力学观测的正向模型，并由此确定适用于各类动力学参数的正确统计方法。随后，我们利用一个独立汇编的大型高锰酸盐氧化有机化合物速率常数数据集，审查当前的误差报告实践，明确了57年来文献中偏离正确实践的程度。接着，我们将根据正向模型推导出的正确方法应用于一个具有代表性的动力学数据集，展示采用恰当统计框架所产生的实际影响。基于这些发现，我们提出了一套化学动力学误差报告的最低限度建议，这些建议均直接源自正向模型。

动力学参数的统计框架

对动力学参数进行正确的统计处理，源于对实验观测如何产生的生成模型。本节将从动力学测量的物理结构出发推导这一模型，并将各种动力学参数所适用的正确统计程序明确地视为该模型的直接推论。

正向模型的物理基础

中心极限定理指出，许多相互独立的随机变量之和会收敛于正态分布，而与各个变量自身的分布无关。对于乘积，也存在类似结果：由于取对数可将乘积转换为加法，许多相互独立的不确定量相乘会产生对数正态分布。因此，动力学测量的关键问题在于：不确定度是以加法方式还是乘法方式进入的；动力学实验的物理结构表明，后者更为合理。浓度通过称量和稀释制备，这两者都是乘法操作；此外，仪器精度通常会随被测量的量值而变化，而不是在绝对意义上保持恒定。随后，动力学参数又通过进一步的乘法关系由这些量值推导得到。当多个乘法不确定度来源共同作用时，中心极限定理因此为将许多动力学参数视为对数正态分布提供了理论依据。我们强调，这是一项有充分依据、建立在测量过程物理学基础上的假设，而非已被证明的事实；下文推导出的所有统计程序都以该假设成立为前提。

正向模型

速率常数是动力学中的基本量，所有其他参数要么由它推导而来，要么对它有所贡献。因此，我们用 $\ln(k)$ 表示正向模型，由此可得出其他动力学参数的分布特性。

对于每种化合物 j，我们假设存在一个真实的速率常数 k_j，其对数 $\ln(k_j)$ 是一个固定的物理量。每次对 k_j 的实验测量都被视为对该真实值的一次含噪观测，因此：

$$\ln(k_{\mathrm{obs},i,j}) \sim \mathcal{N}(\ln(k_j), \sigma^2_{\ln,j}) \tag{1}$$

其中，i 表示独立重复测量的索引，$\sigma^2_{\ln,j}$ 用于表征化合物 j 的测量噪声。这等价于假设 k_{obs} 围绕真实 k_j 呈对数正态分布。对于跨越不同温度 k_j 的测量，T 可以用阿伦尼乌斯方程描述：

$$\ln(k_j(T)) = \ln(A_j) - \frac{E_{\mathrm{a},j}}{RT} \tag{2}$$

其中，$\ln(A_j)$ 和 $E_{\mathrm{a},j}$ 是每种化合物对应的潜在参数，而温度 $T_{t,j}$ 被视为已知的观测量。R 是通用气体常数。在此情况下，模型扩展为：

$$\ln(k_{\mathrm{obs},i,t,j}) \sim \mathcal{N}(\ln(A_j) - \frac{E_{\mathrm{a},j}}{RT_{t,j}}, \sigma^2_{\ln,j}) \tag{3}$$

图 1 展示了描述上述正向模型中变量之间关系的概率图模型。

基于图 1 的联合概率方程如下：

$$P = \prod_j \Bigg[p(A_j) \cdot p(E_{\mathrm{a},j}) \cdot p(\sigma_j) \cdot \prod_t \Big[p(k_{t,j} \mid A_j, E_{\mathrm{a},j}, T_{t,j}) \cdot \prod_i p(k_{\mathrm{obs},i,t,j} \mid k_{t,j}, \sigma_j) \Big] \Bigg] \tag{4}$$

我们注意到，推导出的正向模型假设速率常数对温度的依赖关系可以由阿伦尼乌斯方程充分描述。阿伦尼乌斯方程本身是一种模型，而非物理定律；已有充分记录的案例表明它可能失效[35]。在此类情况下，无论采用何种统计方法，将线性模型拟合于 $\ln(k)$ 与 T^{-1} 之间在物理上都是不恰当的，并且由此类回归得到的不确定度也无法有意义地表征潜在动力学参数的不确定度。此处提出的统计框架本身并不依赖于阿伦尼乌斯参数化，对于不确定度以乘法方式引入的任何动力学模型仍然有效。然而，对于非阿伦尼乌斯系统，需要修正回归模型的具体形式以及分配不确定度的参数，以反映温度依赖关系的适当物理描述。

正向模型的影响

给定这一正向模型，每个动力学参数的正确统计处理便可直接推导得出。我们在此明确推导这些处理方法。

根据正向模型，速率和速率常数服从对数正态分布，因为它们要么是测量量的乘积，要么是通过乘法关系从测量量推导而来。因此，真实速率常

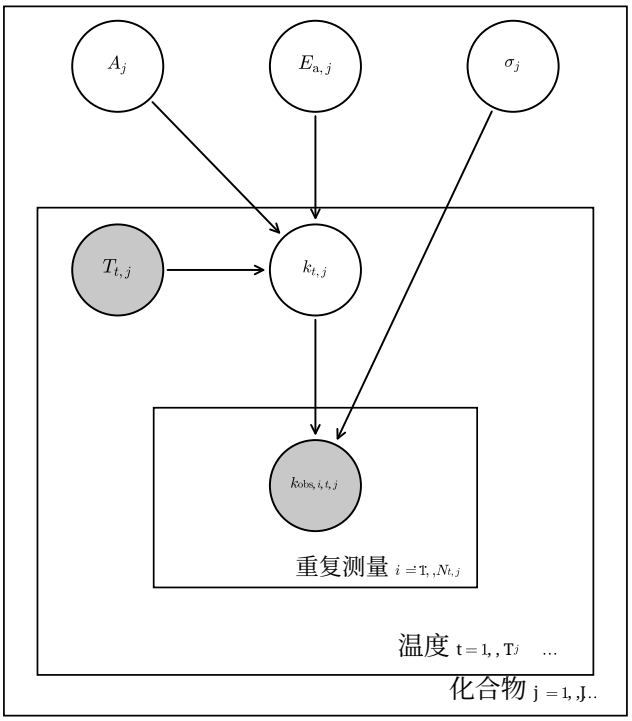


图 1 概率图模型。该示意图描述了动力学观测的生成模型。白色节点表示模型估计的量。灰色节点表示观测量：$T_{t,j}$ 是已知的实验协变量，而 $k_{obs,i,t,j}$ 是模型拟合的测量结果。箭头表示变量之间的条件依赖，即此处 $k_{t,j}$ 依赖于 A_j,活化能$_{a,j}$ 和 $T_{t,j}$；而 $k_{obs,i,t,j}$ 依赖于 σ_j 和 $k_{t,j}$。板表示重复结构：化合物板中的所有变量对于每个化合物 j 都存在一次；温度板中的所有变量对于每个温度 t 都存在一次；重复测量板中的所有变量对于每次重复测量 i 都存在一次。当有温度相关数据时，该模型完整适用。当速率常数仅在单一温度下确定时，阿伦尼乌斯层会塌缩，模型简化为每个化合物对应一个真实的 k_j 。

数的最大似然估计量是重复测量的几何平均值：

$$\bar{k}_{\text{geo}} = \exp\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\ln(k_i)\right) \tag{5}$$

其中n 是重复测量的次数，i 为每个单独数值的索引。

由于速率是浓度与速率常数的乘积，且不确定度通过相同的乘法机制传递，因此适用相同的正向模型；真实速率的最大似然估计量再次为几何平均值，其形式与上文给出的k完全相同，但改用r表示。

因此，速率常数和速率的离散程度的自然概括指标是经过对数转换的测量值的标准差（$\sigma_{\ln}$），而不确定性应表示为非对称界限。这里，对数空间中的标准差计算如下：

$$\sigma_{\ln} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(\ln(k_{,i}) - \ln(\bar{k}_{\text{geo}})\right)^2} \tag{6}$$

对于速率也有类似的表达式，其中用r 替代k。

对于速率常数，其界限表示为：

$$\text{upper bound} = \bar{k}_{\text{geo}} \cdot \exp(\sigma_{\ln}) \tag{7}$$

$$\text{lower bound} = \bar{k}_{\text{geo}} \cdot \exp(-\sigma_{\ln}) \tag{8}$$

将k 替换为r，即可得到速率的等价表达式。

另一个相关量是反应级数，其定义为 ln(rate) 对 ln(concentration) 进行线性回归所得的斜率。在正向模型下，ln(rate) 服从正态分布，因为它是对数正态量的对数，同时也是正态随机变量的线性组合。具有正态分布误差的线性回归，其斜率本身也服从正态分布。因此，反应级数服从正态分布，采用对称误差界限是正确的表示方式。以下讨论假定速率定律遵循简单的幂律，此时反应级数是定义明确的常数。

此外，正向模型还决定了应如何进行回归。正向模型规定，对数变换后的动力学量服从方差为 $\sigma_{\ln}^2$ 的正态分布。因此，对于因变量为对数变换后的动力学量且已知 $\sigma_{\ln}$ 的任何回归，回归参数的最大似然估计量均为采用权重 $\omega = 1/\sigma_{\ln}^2$ 的加权最小二乘法（WLS）。普通最小二乘法只是一个特殊情形，仅当所有数据点的 $\sigma_{\ln}$ 均为常数时才适用，未经验证不应直接采用。这既适用于反应级数的确定，也适用于活化能的确定。

由此回归分析得出的参数不确定度，并由回归权重传播而来，反映了所假设的测量精度。当通过重复测量估计 $\sigma_{\ln}$ 时，回归权重会捕捉观测到的测量变异，因此所得不确定度以数据为依据。然而，即使权重设定正确，数据点围绕回归线的观测散布仍可能超过这些权重所预测的散布，这表明存在正向模型未能捕捉的其他变异来源。约化卡方统计量可用于诊断这种一致性。当该统计量大于 1 时，应以 $\sqrt{\chi^2_{red}}$ 缩放不确定度，作为一种保守修正。需要指出的是，这种缩放并非正向模型的直接推论，而是一种用于防范未建模变异的实用保障措施。

活化能本身也是通过对 ln(k) 与 T^{-1} 进行线性回归，以其斜率推导得出的。在正向模型下，ln(k) 服从正态分布，因此 E_a 作为对数空间中的回归斜率，也服从正态分布，采用对称的误差界限是正确的。然而，与反应级数一样，E_a 的最大似然估计量是上文所述的加权最小二乘回归。

最后，指前因子 A 可以作为对数空间中同一阿伦尼乌斯回归的截距推导得出。

因此，在正向模型下，ln(A)服从正态分布。A本身因而服从对数正态分布，所以采用非对称误差界限是正确的，尽管由同一回归得出的E_a 带有对称界限。

这些参数及其相关分布的汇总见表1。

表1呈现的情况错综复杂：即使不同动力学参数源自同一数据集，也需要采用不同的统计处理。这是正向模型直接导致的结果。它说明，为何必须在进行任何分析之前明确指定模型，也说明为何一概采用对称正态分布的误差界限并不正确——即使这种做法对某些参数恰好适用，对另一些参数却不适用。

方法

本研究分两个阶段进行。首先，通过系统性审查已发表的速率常数，评估化学动力学文献中的误差报告实践。其次，将根据正向模型推导出的正确统计程序应用于一组已发表的动力学数据集，从而直接比较在正确框架下获得的结果与按标准实践报告的结果。

文献审查

为确定实际做法偏离上述统计框架的程度，我们审查了化学动力学文献，系统性地评阅了报告高锰酸盐氧化有机化合物速率常数的论文。这些论文此前由 Laszakovits 等人汇编[36]。选择该数据集，是因为它是一个全面且独立编制的资料集，涵盖57年的研究（1965–2022年），来源于90篇不同的出版物，包含216种独特有机化合物的330项速率常数测定结果。对于每条记录，我们都查阅原始出版物，以确定实验不确定度是如何量化和传达的。如果 Laszakovits 等人对多项研究的数值取了平均，或根据报告的假一级速率常数（k_{obs}）推导出二级速率常数（k_2），则不会将由此产生的不确定度归于原始出版物；我们评估的是原始出版物中关于k_2 或k_{obs} 所报告的不确定度。

每项测量均归入以下六类之一：(i) 未报告误差，即既未对k_2 也未对k_{obs} 给出量化不确定性，包括仅作笼统说明的情况（例如“标准差通常在 5% 以内”）；(ii) 无法获取或无法验证，即无法获得原始出版物，或无法在其中及其补充信息中找到 Laszakovits 等人报告的数值；(iii) 已给出误差但未描述来源，即给出了数值不确定度，但未说明其类型、重复次数或获取方法；(iv) 部分描述误差，即上述三项中说明了一部分，但并未全部说明。例如，Chen等报告了k_{obs} 值及其不确定度，用于$n = 10$，并据此推导出k_2，但未说明该不确定度是标准差、标准误还是置信区间；(v) 完整描述误差，即在正文、表格或图注中说明了不确定度类型、重复次数和方法。例如，Hossain 和 McLaughlan[38] 报告氯酚氧化的k_{obs}为三次重复实验的均值 ± 95% 置信区间，并根据k_{obs}的均值计算二级速率常数$k_{app} = k_{obs}/[KMnO_4]_0$；值得注意的是，$k_{app}$ 本身并未给出不确定度；以及 (vi) 完整不确定性处理，即除满足 (v) 外，还将所有相关不确定度来源（例如试剂浓度、回归和重复实验）传播至所报告的k_2中。必须通过推断才能获得的信息（例如通过数图中的数据点得出）不视为已明确说明。

尽管原始出版物对不确定性的描述方式各不相同且往往并不完整，不可避免地引入了一定的主观性，但每项归类的完整依据，包括相关引文以及与 Laszakovits 等人报告值存在的任何差异，均已提供于补充信息中，以便对该分类进行独立评估。

统计再分析

由正向模型推导出的统计程序被应用于 Huang 等人报告的数据集[39]，作为化学动力学文献中标准实践的代表性示例。选择该数据集是因为其研究范围和方法学均体现了实验动力学研究的典型特征，并且提供了足够的重复测量，可针对正向模型进行经验性一致性检查，尽管由于每种化合物的重复测量数量较少，其统计功效有限。因此，这些检查所报告的结果应被视为指示性的，而非决定性的；其用途是确认数据中没有任何内容与正向模型相矛盾，而不是证明该模型正确。在正确的统计框架下获得的结果随后与 Huang 等人最初报告的结果进行了比较，从而能够直接评估偏离正确统计框架所产生的实际后果。

数据集

数据取自 Huang 等人[39]的一项研究。该研究旨在确定高锰酸盐氧化氯代乙烯的动力学参数。在这项工作中，他们测定了高锰酸盐与四氯乙烯（PCE）、三氯乙烯（TCE）、顺式-1,2-二氯乙烯（顺式-DCE）、反式-1,2-二氯乙烯（反式-DCE）和1,1-二氯乙烯（1,1-DCE）反应在10–25°C温度范围内的速率常数。为确定速率常数，他们进行了高锰酸盐过量的时间序列实验，以确保反应相对于氯代乙烯呈拟一级动力学。通过这些实验，他们能够确定k_{obs}。随后根据关系式$k_{obs} = k_2[KMnO_4]_0$确定二级速率常数。对于上述多种化合物，均获得了k_2 值；在 20°C下测得的数值涵盖多种高锰酸盐浓度。最终数据集包含27次速率常数测量。随后，他们还通过对上述各化合物在10、15、20和C下进行实验所得的ln(速率)与T关系图进行线性回归分析，报告了活化能。

表1 正向模型下动力学参数的统计处理。

参数	分布	中心估计	不确定性界限
Rate	对数正态分布	几何平均值	非对称
速率常数	对数正态分布	几何平均值	非对称
反应级数	正态分布	加权最小二乘回归斜率	对称
活化能	正态分布	加权最小二乘回归斜率	对称
指前因子	对数正态分布	加权最小二乘截距的反变换	非对称

对上述各化合物在10、15、20和25 ℃下进行实验后，他们通过对ln(速率)与T^{-1}关系图进行线性回归分析，报告了活化能。

分布分析

通过对k_{obs}的重复测量（即在 20℃ 下对k_2 进行重复测定）计算三个诊断指标，对 Huang 等人的数据集与正向模型的一致性进行了经验评估。这些指标分别是k_2 的绝对标准差（σ_{k_2}）、变异系数（CV）以及对数空间标准差（$\sigma_{\ln(k_2)}$）。在正向模型下，不确定度以乘法方式引入，因此 CV 和 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 在不同化合物之间应保持近似恒定。相反，如果不确定度以加法方式引入，则预期绝对标准差保持恒定。因此，这三个指标的变化模式为判断误差机制是否与正向模型一致提供了依据。

CV 的计算公式为：

$$CV = \frac{\sigma_{k_2}}{k_2} \tag{9}$$

其中，k_2 为速率常数，σ_{k_2} 为在 20℃下重复测量所得结果的绝对标准差。CV 与 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 之间的关系为：

$$CV = \sqrt{\exp(\sigma^2_{\ln(k_2)}) - 1} \tag{10}$$

化简得：

$$CV \approx \sigma_{\ln(k_2)} \tag{11}$$

当 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 较小时。因此，常数 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 意味着变异系数近似恒定，二者都能等效地检验结果与正向模型的一致性。有关这些参数及其关系的推导，请参阅补充信息。

由于每种化合物的重复测量次数为 $n = 5 - 6$，统计功效不足，因此未对单个化合物应用 Shapiro-Wilk 检验等正式正态性检验，也未采用 Q-Q 图等图形评估。因此，使用这三项指标在不同化合物之间的比较，作为间接的一致性检查。只要各化合物的测量程序一致，这种方法就是有效的；本研究满足这一条件，因为所有五种化合物均在相似的实验条件下测量，具体见 Huang 等人[39]的说明。

在完成这一致性检查后，将根据正向模型推导出的正确估计量应用于 Huang 等人的数据。对于每种化合物，均在 20℃ 下计算了几何平均值和$\sigma_{\ln(k_2)}$。随后，按照正向模型的定义计算了非对称不确定性界限。接着，将这些结果与 Huang 等人最初报告的算术均值和对称置信区间进行比较，以说明采用正确框架而非标准做法所产生的实际影响。

回归分析

根据正向模型，使用 Huang 等人的数据集，通过对 $\ln(k_2)$ 与 T^{-1}进行加权最小二乘回归，确定活化能；权重 $\omega_i = 1/\sigma^2_{\ln(k_2)}$ 由各温度下的重复测量得出。假定每种化合物的不确定性在不同温度下保持恒定。这不同于 Huang 等人采用的普通最小二乘回归；只有当 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 在所有数据点上均为常数且对所有化合物都相等时，普通最小二乘回归才是正向模型下的正确估计方法。

计算了六个加权矩以支持回归。权重总和计算如下：

$$S = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \tag{12}$$

其中，N 为数据点的数量，即 4 个，每个温度 T对应一个；i 表示四个测量温度的索引。倒数温度值的加权和计算如下：

$$S_T = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \cdot x_i \tag{13}$$

其中，$x_i = 1/T_i$。倒数温度值平方的加权和计算如下：

$$S_{TT} = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \cdot x_i^2 \tag{14}$$

对数变换后的速率常数的加权和计算如下：

$$S_R = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \cdot y_i \tag{15}$$

其中 $y_i = \ln(k_{2,i})$。对取对数后的速率常数的平方计算加权和，结果如下：

$$S_{RR} = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \cdot y_i^2 \tag{16}$$

最后，交叉乘积的加权和计算如下：

$$S_{TR} = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \cdot x_i \cdot y_i \tag{17}$$

回归的斜率对应于 $-E_a/R$，随后由下式得到：

$$m = \frac{S \cdot S_{TR} - S_T \cdot S_R}{S \cdot S_{TT} - S_T^2} \tag{18}$$

根据所述测量精度，通过误差传播得到 E_a 的基础不确定度：

$$\sigma_{base}^2 = \frac{R^2 \cdot S}{S \cdot S_{TT} - S_T^2} \tag{19}$$

为评估所述测量不确定度是否与拟合直线周围观测数据的离散程度一致，计算了约化卡方统计量：

$$\chi_{red}^2 = \frac{1}{N-2}\left(S_{RR} - \frac{S_R^2}{S} - \frac{(S \cdot S_{TR} - S_T \cdot S_R)^2}{S(S \cdot S_{TT} - S_T^2)}\right) \tag{20}$$

其中，$N-2$ 表示拟合两个参数（斜率和截距）后剩余的自由度。当 $\chi_{red}^2 > 1$ 时，表明观测到的离散程度超过了所述 σ 所预测的水平，因此相应地放大了所报告的不确定度：

$$\sigma_{E_a} = \begin{cases} \sigma_{base}, & \text{if } \chi_{red}^2 \le 1 \\ \sqrt{\chi_{red}^2} \cdot \sigma_{base}, & \text{if } \chi_{red}^2 > 1 \end{cases} \tag{21}$$

随后，将得到的活化能不确定度与 Huang 等人最初报告的不确定度进行了比较，以评估采用正确框架所产生的实际影响。

结果

结果分为两部分呈现。首先，我们报告文献审查的发现，说明在长达57年的高锰酸盐氧化动力学研究中，偏离正确统计框架的程度。随后，我们重新分析 Huang 等人的数据集，报告针对正向模型进行一致性检查的结果，并阐述对速率常数和活化能测定应用正确统计方法所带来的影响。

当前误差报告实践

我们评估了 Laszakovits 等人汇编的330项速率常数测量中的误差报告实践。[36] 本次调查的结果见表 2。

在 330 项测量中，我们发现有 118 项（35.8%）在 k_2 或 k_{obs} 上均未报告量化不确定性。另有 73 项测量（22.1%）无法获取或无法验证，也就是说，无法获得原始论文，或无法在论文中找到所报告的数值。在 42 个案例（12.7%）中，报告了数值不确定度，但未说明其推导方法。在 61 个案例（18.5%）中，描述不完整，只提供了不确定度类型、重复次数和方法中的部分信息，例如提到了重复测量或求平均，但未说明不确定度是标准差还是置信区间。只有 36 项测量（10.9%）附有完整的不确定度说明，且没有一项将所有相关不确定度来源传播到所报告的速率常数中。此外，在 139 项报告了不确定度的测量中，有 17 项（12%）仅报告了伪一级速率常数 k_{obs} 的不确定度，而未报告 k_2 的不确定度。

代表性研究中的动力学参数一致性分析

我们根据 Huang 等人对所研究的全部五种化合物在 20°C 下进行的 k_2 重复测量，计算了三项诊断指标。这些结果见图2。

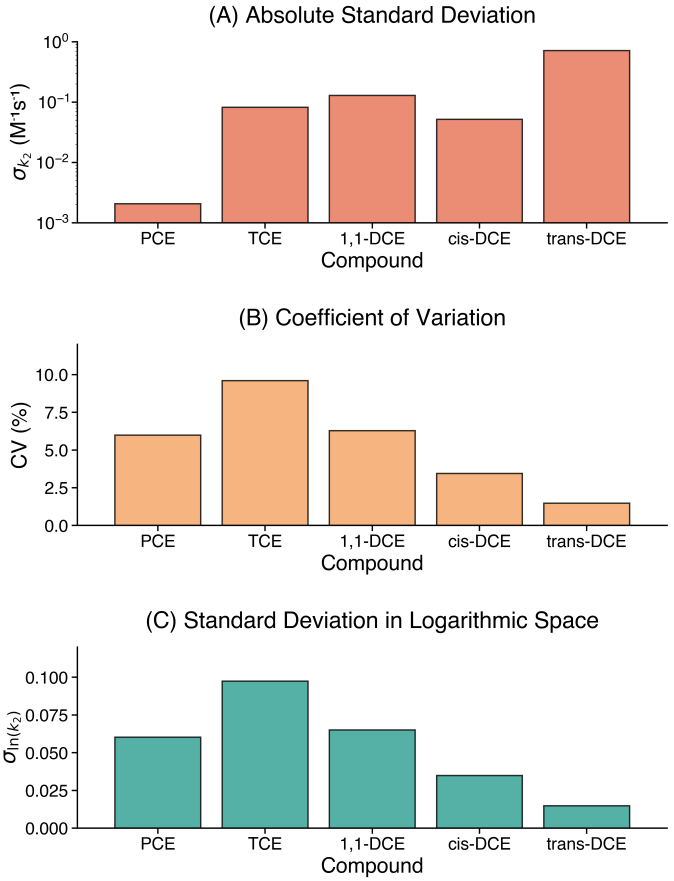


图2 Huang 等人在 20°C 下测量的五种氯代乙烯化合物的变异性指标比较。(A) 绝对标准差。(B) 变异系数。(C) 对数空间标准差。在正态分布下，预计 A 图中的数值在不同化合物间大致保持恒定；在对数正态分布下，预计 B 图和 C 图中的数值大致保持恒定。

我们发现，k_2 的绝对标准差从 0.002 $M^{-1}s^{-1}$ (PCE) 到 0.71 $M^{-1}s^{-1}$ (*trans*-DCE) 不等，在不同化合物间相差 355 倍（图2(A)）。相比之下，变异系数的范围为 1.5% 至 9.6%，相差 6.4 倍（图 2(B)）；而 $\sigma_{\ln,j}$ 的范围为 0.015 至 0.097，相差 6.5 倍（图 2(C)）。变异系数和 $\sigma_{\ln,j}$ 在不同化合物间都并非完全恒定，二者均系统性地依赖于反应

表 2 化学动力学文献中的误差报告实践

类别	数量（%）	描述
（i）未报告误差	118（35.8%）	k_2 和k_{obs} 均未量化不确定度
(ii) 无法获取或无法验证	73（22.1%）	论文无法获取，或未能在论文中找到 Laszakovits 等人报告的数值或其补充信息
(iii) 给出了误差，但未说明来源——已描述	42（12.7%）	报告了不确定度，但未说明其类型、重复次数或其获取方式次数或其获取方式
（iv）误差描述不完整	61（18.5%）	其中部分而非全部细节——不确定度类型、重复次数和方法——均有报告。
(v) 对误差进行了完整描述	36 (10.9%)	已说明不确定度类型、重复次数和方法
(vi) 完整的不确定性处理	0（0.0%）	As（v），将所有相关不确定度来源传播至所报的速率常数

速率。

在完成此次一致性检查后，我们将根据正向模型推导出的正确估计量应用于 Huang 等人的数据集。对于每种化合物，我们计算了几何平均值和非对称不确定性界限，并将其与 Huang 等人在表 3 中最初报告的算术均值和对称置信区间一并列出。

表 3 Huang 等人报告的速率常数与采用正确统计框架得到的速率常数比较。Huang 等人的数值以算术均值及 ± 95% 置信区间表示。重新分析的数值以几何平均值表示，其非对称界限对应于 $\pm\sigma_{\ln(k_2)}$ 反变换回原始空间后的结果。有效数字按照 Huang 等人研究中给出的位数提供。我们将数值报告为三位有效数字。

化合物	Huang 等人（$M^{-1}s^{-1}$）	本研究（$M^{-1}s^{-1}$）
PCE	0.035 ± 0.004	$0.0345^{+0.00210}_{-0.00200}$
TCE	0.80 ± 0.12	$0.850^{+0.0889}_{-0.0805}$
顺式-DCE	1.52 ± 0.05	$1.50^{+0.0532}_{-0.0514}$
1,1-DCE	2.1 ± 0.2	$2.06^{+0.138}_{-0.130}$
反式-DCE	48.6 ± 0.9	$48.3^{+0.719}_{-0.708}$

在进行一致性检查后，我们使用加权最小二乘回归确定了全部五种化合物的活化能（E_a）。结果如图3所示。

我们发现，此处获得的活化能与 Huang 等人报告的结果在全部五种化合物中都非常一致，在所有情况下差异均小于 0.5 kcal mol^{-1} 。然而，此处获得的不确定性对全部五种化合物而言都更大。对于 PCE，增幅较为温和，

顺式-DCE 和 1,1-DCE，但对 TCE 的影响更为显著，其不确定度从 0.3 增至 1.490 kcal mol^{-1}；对 反式-DCE 也是如此，不确定度从 0.1 增至 0.221 kcal mol^{-1}。

我们仅对一种化合物 PCE（$\chi^2_{red} = 1.024$）获得了$\chi^2_{red} > 1$，对其应用了卡方缩放，但产生的调整可以忽略不计。对于其余四种化合物 $\chi^2_{red} < 1$，未应用缩放。

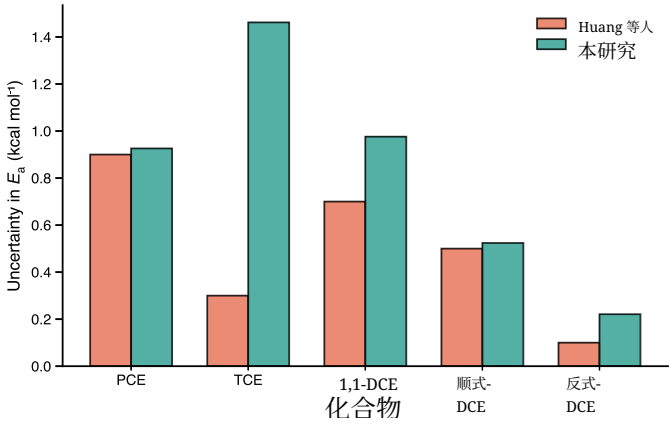


图 3 Huang 等人的原始分析与本文进行的加权最小二乘再分析所得活化能不确定度的比较。橙色柱表示将给定的测量精度通过标准线性回归传播后得到的不确定度。青绿色柱表示使用经验推导的 $\sigma_{\ln}$ 值作为权重进行加权最小二乘回归所得的不确定度，并在 $\chi^2_{red} > 1$ 时应用卡方校正。

讨论

在本研究中，我们提出了一个正向模型，用于描述动力学参数应如何分布。该模型建立在独立于任何特定数据集的理论框架之上，为确定用于量化不确定度的适当统计程序提供了基础。这里提出的框架并不是研究人员可以选择遵循或忽略的一套建议，而是对以下问题的描述：鉴于动力学测量的物理结构，正确的统计实践应当是什么样的。

在这一背景下，我们开展的文献审查突出了当前误差报告和量化方式中的关键问题。我们的研究结果表明，不仅有35.8%的测量结果未报告任何不确定性量化，而且仅有10.9%的测量结果附带了对不确定度获取方法的完整说明，没有任何一项采用能够传播所有相关不确定度来源的完整不确定性处理。需要指出的是，本研究仅考察了围绕一种非常具体反应——高锰酸盐氧化动力学——的一小部分动力学数据，因此可能无法完全反映有关动力学参数测定的文献情况；

不过，我们预计，在相关文献中也会观察到类似趋势，许多与我们研究相似的研究同样报告了缺乏有意义的误差量化[5,16,18,40]，便证明了这一点。更根本的是，不同研究之间报告实践的不一致表明，文献中很大程度上缺乏正确理解动力学测量中不确定度的概念框架。我们还要指出，所考察的论文涉及的测量均具有相似性，这些测量既能够进行不确定性量化，也易于实施，因此，误差的缺失不能归因于实际操作上的限制。

鉴于这些发现，我们着手确定偏离正确统计框架在实践中会造成什么影响。我们重新分析了 Huang 等人的一项代表性研究，从而评估了这种影响。在采用正确的程序之前，我们首先考察数据本身是否有理由让人怀疑正向模型，也就是说，数据是否与模型假设的乘性噪声结构不一致。我们的结果表明，与绝对标准差相比，CV 和 $\sigma_{\ln(k_2)}$ 在不同化合物之间的一致性更高，这正是正向模型所预期的模式。我们强调，仅有五种化合物，且每种化合物只有 $n = 5-6$ 次重复测量，因此这项检验的统计功效有限；所以我们将其视为指示性结果，而非任何形式的确认。

完成这一致性检查后，我们将正确的框架应用于 Huang 等人的数据集，发现实际影响不大。需要指出的是，在整个重新分析过程中，我们使用的是先前推导出的动力学参数，因此这些参数也应具有相应的不确定度。由于可用数据有限，我们以这些参数作为分析起点。因此，本分析并非旨在代表我们认为数据理想情况下应如何重新分析。关于我们建议如何报告和量化误差的完整示例，请参阅补充信息。几何均值与最初报告的算术均值仅有细微差异；尽管对所有五种化合物而言，采用正确框架得到的活化能不确定度均较大，但其量级仍相近。我们认为，当$\sigma_{\ln(k_2)}$ 较小时，这种结果是可以预期的。当$\sigma_{\ln(k_2)}$ 较小时，正态分布和对数正态分布在包含大部分概率质量的区域内近似等效，因此集中趋势的推断对于分布族的选择具有稳健性。Huang 等人的数据集属于这种低-$\sigma_{\ln}$ 情形。我们的分析还表明，采用正确框架得到的活化能不确定度对所有五种化合物而言都始终较大，不过增幅仅为轻微，其中差异最大的是 TCE 和反式-DCE。这种差异源于两种不确定度估算方法之间一个细微但重要的区别。Huang 等人采用的方法是将报告的测量精度通过回归公式进行传播，它回答的是：如果测量精度确实与仪器所宣称的完全一致，活化能会有多大的不确定度？而本文采用的方法是将根据实际重复测量散布得到的$\sigma_{\ln(k_2)}$ 作为回归权重，它回答的是另一个更重要的问题：根据观测到的而非假定的测量变异性，活化能实际上会有多大的不确定度。五种化合物的结果不确定度均较大，这表明每种情况下的实际变异性都超过了报告的精度。我们还注意到，尽管卡方校正在此处可以忽略不计，但对于阿伦尼乌斯散布确实超过测量变异性的数据集，它仍是一项有价值的常规诊断。最后，还有一个相关的不一致之处值得明确指出。像 Huang 等人的原始研究那样，以对称界限报告k_2，隐含地假定了正态性；而在对数空间进行阿伦尼乌斯回归，则隐含地假定了对数正态性。这两种假设不可能同时成立，而前向模型清楚地表明哪一种才适用。这也揭示了化学动力学文献中普遍存在的一个更广泛的不一致问题。

基于我们的发现，我们认为，重视正确统计框架的理由并不在于这项特定数据集的研究结果，而在于低-$\sigma_{\ln}$ 区间并非普遍适用。例如，涉及高反应性物种的反应会带来显著的测量挑战，因为反应物和产物会参与相互竞争的次级反应，使实验数据难以解读。此类反应报道的速率常数在不同研究之间可能相差多个数量级[41]。恰恰是在这一领域，正态分布与对数正态分布之间的等价关系会失效，对称界限也会经常延伸至零以下。有趣的是，测量此类反应的单项研究通常报告称数据符合正态性；这或许是因为在单项研究中，观测到的离散程度较小，而在低-$\sigma_{\ln}$ 区间，分布假设影响不大。只有将多项研究的测量结果汇总起来，真实的离散程度才会显现出来，跨越多个数量级，这表明其底层分布可能并非正态分布。没有任何单项研究能够充分覆盖整个离散范围，从而检测出偏离正态性的情况；实际上，若有研究能够做到这一点，即使测量次数不多，也足以发现这种偏离，因为较大的 $\sigma_{\ln}$ 会使分布差异更容易被检测到。这说明，确定从哪个 $\sigma_{\ln}$ 开始分布假设会产生影响，以及检测这种影响需要多少个样本，是一个在实践中十分重要的问题，而仅凭任何一项研究都无法回答。对于大气化学、天体化学和前生物化学中动力学复杂的化学过程而言，这些问题尤为突出。

本文所呈现的发现，既为问题的严重程度提供了实证依据，也表明，即使是严格按照标准惯例开展的研究，也可能给出过于自信的不确定性估计，并采用内部不一致的统计处理方法。随着动力学数据聚合的规模不断扩大、自动化程度不断提高，这些误差将悄然传播到预测框架中，而且会越来越难以事后发现或纠正。这不仅是水相动力学参数领域需要关注的问题——该领域尚无评估数据库，且通常假定数据服从正态分布；即使在气相领域，尽管专家评估小组已隐含地采用了正确的分布框架[25,27]，非正式的不确定性赋值所带来的后果仍不容忽视。新的——

some 和 Evans[42] 表明，将 JPL 和 IU-PAC 的不确定性因子传播至全球大气化学模型后，政策相关的大气成分指标的不确定性可与气候评估中通常用作不确定性基准的模型间差异相当，甚至超过后者。这是因为所有模型都采用相同的评估速率常数，这意味着模型间比较在结构上无法发现这一不确定性来源。他们还指出，该估计本身是一个下限，其依据的不确定性因子是通过专家判断而非正式统计分析赋值的；这些因子又基于初级测量，而这些测量的不确定性表征正如本文所示，前后不一致且往往缺失。问题的根源并非人们没有意识到不确定性，而是在测量阶段缺乏任何公认的框架来正确表征不确定性——在其进入数据库、由专家小组评估，以及传播到为政策提供依据的模型输出之前，就应完成这一工作。要解决这一问题，不仅需要改进报告习惯，还需要从一开始就采用正确的统计框架。以下建议旨在使这一做法在实践中切实可行。

建议

以下建议直接源自本研究推导的正向模型，旨在让实验人员能够采用正确的统计实践。这些建议涉及识别不确定性来源、明确正向模型、以符合该模型的形式报告不确定度、正确处理回归得出的参数，以及支持这些程序所需的最低限度实验设计。

我们的第一条建议是**明确识别并传播所有仪器不确定性（R1）**。正向模型需要对不确定度进行估计，而这一估计以影响最终结果的各类仪器的不确定度为依据。因此，在进行测量之前，应将所有仪器标示的公差纳入考量。以溶液相动力学为例，质量测量的误差会影响计算所得的物质的量，进而影响配制浓度。体积测量的误差会影响稀释因子，同样也会影响浓度。此外，用于监测反应的分析仪器的精度会直接影响所测得的反应速率。我们建议根据这些来源计算两个量。第一个是统计量 σ：假设误差彼此独立且随机分布，通过对所有相对贡献进行平方和开方（即将各项不确定度分别平方后求和，再开平方）得到。第二个是最坏情况界限 δ：假设所有误差同时达到最不利的最大值，将各项公差直接相加得到。在整个分析过程中，应将这两个量分开处理。

其次，我们建议作者**根据测量过程的物理结构指定一个正向模型（R2）**。本研究推导出的正向模型可作为模板，适用于许多溶液相动力学测量，其中不确定度以乘法方式引入。对于其他测量过程，也应遵循相同的方法。正向模型应根据所涉及仪器和计算的物理结构，描述误差如何进入测量过程，而不是依据数据本身。模型指定后，可使用本研究所述的诊断指标检查数据是否与模型一致。应比较重复测量之间的绝对标准差、变异系数（CV）和对数转换后的标准差；在样本量允许的情况下，还应针对未转换和对数转换后的数据绘制 Q-Q 图。我们强调，进行一致性检查并非为了验证基于理论依据而确立的正向模型，而是为了识别异常数据集，并评估不同条件下的不确定度是否足够恒定，从而证明采用统一回归权重是合理的。

第三，我们建议**以与正向模型一致的方式报告不确定度（R3）**。正如本研究所确立的，所报告不确定度的正确形式取决于所报告的参数，并可直接由正向模型推导得出。速率常数、速率和指前因子服从对数正态分布，应以几何平均值及非对称界限报告。反应级数和活化能服从正态分布，应以对称界限报告。

第四，我们建议**采用加权最小二乘法而非普通最小二乘回归，并在所有基于回归的分析中计算约化卡方统计量（R4）**。正如正向模型所述，对于因变量为对数变换后的动力学量的任何回归，最大似然估计量都是采用权重 $\omega = 1/\sigma_{\ln}^2$的加权最小二乘法。此外，应计算约化卡方统计量，并将其与所有回归结果一并报告；若该统计量大于 1，则应将拟合参数的不确定度乘以 $\sqrt{\chi^2_{red}}$，作为对未建模变异性的保守修正。

遵循上述各项建议，**应同时报告统计估计值和绝对范围（R5）**。对于每个报告的量，都应提供两种并行结果。统计估计值是均值及其相关的不确定性界限，由正向模型确定。绝对范围通过穷举组合所有仪器容差界限和重复测量极值获得，不作任何分布假设，并提供无论正向模型是否成立都始终有效的保守界限。统计不确定度提供的信息更多，但依赖于应明确说明的假设。

最后，我们建议**至少进行三次独立重复测量（R6）**。正向模型要求根据重复测量估计不确定度，而单次测量既无法为此类估计提供依据，也无法用于计算范围或执行一致性检查。重复测量应采用独立制备，而不是对同一制备溶液进行技术重复，因为只有独立重复测量才能涵盖测量过程的全部不确定度。

这些建议如何应用于

实践，可参见补充信息。

结论

化学动力学长期以来一直支撑着预测建模；然而，随着动力学数据日益汇总并被重复利用，误差报告的质量和一致性变得愈发重要。本研究表明，正确进行不确定性量化的基础已蕴含于动力学测量本身的物理结构之中，而明确推导这一基础，不仅揭示了正确做法的样貌，也显示出当前文献与之相距甚远。我们对文献进行的示例性审查，以及对一项具有代表性的化学动力学研究所做的重新分析表明，目前的误差报告和量化方法往往缺失；即使有所报告，也常常存在错误和/或不一致。鉴于这些发现，我们提出了明确的误差报告和量化建议。遵循这些指南将提高未来模型和工具的可靠性，并有助于确保科学结论始终稳健，即使自动化分析和大语言模型在汇总化学动力学数据及预测模型结果方面的参与日益增多。

作者贡献

S. B. White：概念构思、数据整理、正式分析、调查研究、方法设计、可视化、撰写初稿、审阅与编辑。**P. B. Rimmer**：概念构思、审阅。**M. Cramner**：审阅。**A. T. Archibald**：审阅。

利益冲突

不存在需要声明的利益冲突。

数据可用性

支持本文的数据，包括所有电子表格和相关文件，均可在 GitHub 上获取：h
ttps://github.co
m/astroskyla/Quantifying-Errors-in-Chemical-Kinetics。另提供了一份补充信息（SI），其中包括变异系数及其关系的推导，以及一个按照本文所述建议报告和量化误差的实例。有关文献审查的完整说明，请读者参阅 GitHub。

致谢

SBW 感谢 Leverhulme Centre for Life in the Universe（资助编号 G112026，种子基金，项目 KKZA/253）、物理系（剑桥大学）以及 Newnham College（剑桥大学）的支持。ATA 感谢 NERC NE/W009412/1 项目的资助。SBW 感谢 Kaisey Mandel 对统计框架提出的反馈，以及 Jay Green 进行的许多有益讨论。

注释和参考文献

1 P. Abel zur Wiesch、F. Clarelli 和 T. Cohen，《*PLoS* 计算生物学》，2017年，**13**，e1005321。2 Y.-P. Wang、B. Houlton 和 C. Field，《*Global BiogeochemicalCycles*》，2007 年，**21**，。

3 S. B. White 和 P. B. Rimmer，《化学研究述评》，2024年，**58**，1–10。4 A. Grinberg Dana、K. M. Van Geem、C. Cavallotti 和 W. H. Green，《*ACS*工程*Au*》，2026年。5 P. Šimon、T. Dubaj 和 Z. Cibulková，《热分析与量热学杂志》，2022年，**147**，10083–10088。6 R. Ciriminna、G. Angellotti、G. L. Petri 和 M. Pagliaro，*Heliyon*，2024年，**10**，。7 A. Bazyleva、J. Abildskov、A. Anderko、O. Baudouin、Y. Chernyak、J.-C. de Hemptinne、V. Diky、R. Dohrn、J. R. Elliott、J. Jacquemin等，《纯粹与应用化学》，2021年，**93**，253–272。8 I. Bruno、S. Coles、W. Koch、L. McEwen、F. Meyers 和 S. Stall，《国际化学》，2021年，**43**，12–16。9 D. G. Shaw、I. Bruno、S. Chalk、G. Hefter、D. B. Hibbert、R. A. Hutchinson、M. C. F. Magalhães、J. Magee、L. R. McEwen、J. Rumble等，《纯粹与应用化学》，2023年，**95**，1107–1120。10 EURACHEM化学测量不确定度工作组，《分析测量中的不确定度量化》，英国泰丁顿，1995年。11 M. S. Verma 和 R. Gupta，《质量体系、认可与合格评定手册》，施普林格，2025年，第1–19页。12 R. Cvetanovic、D. Singleton 和 G. Paraskevopoulos，《物理化学杂志》，1979年，**83**，50–60。13 J. R. Taylor，《误差分析导论：物理测量中的不确定度研究》，麻省理工学院出版社，第3版，2022年。14 国际计量局、国际电工委员会、国际临床化学和检验医学联合会、国际实验室认可合作组织、国际标准化组织、IUPAC、国际纯粹与应用物理学联合会和国际法制计量组织，《测量数据评定——测量不确定度的表示指南》，计量指南联合委员会技术报告 JCGM 100:2008，2008年。15 A. Fernández-Ramos、J. A. Miller、S. J. Klippenstein 和 D. G. Truhlar，《化学评论》，2006年，**106**，4518–4584。16 C. F. Goldsmith、A. S. Tomlin 和 S. J. Klippenstein，《燃烧学会会刊》，2013年，**34**，177–185。17 A. Franco、M. Correia 和 J. Cruz，欧洲医学人工智能会议，2015年，第166–171页。18 H. Wang 和 D. A. Sheen，《能源与燃烧科学进展》，2015年，**47**，1–31。19 V. Wakelam、E. Herbst、J. Le Bourlot、F. Hersant、F. Selsis 和 S. Guilloteau，《天文学与天体物理学》，2010年，**517**，A21。20 J. Loison、E. Hébrard、M. Dobrijevic、K. Hickson、F. Caralp、V. Hue、G. Gronoff、O. Venot 和 Y. Bénilan，《伊卡洛斯》，2015年，**247**，218–247。21 E. Hébrard、A. S. Tomlin、R. Bounaceur 和 F. Battin-Leclerc，《燃烧学会会刊》，2015年，**35**，607–616。22 T. C. Hesterberg，《美国统计学家》，2015年，**69**，371–386。23 A. Andersson，《科学报告》，2021年，**11**，16418。24 H. J. Motulsky、T. Head 和 P. B. Clarke，《药理学评论》，2025年，**77**，100049。25 J. Burkholder、S. Sander、J. Abbatt、J. Barker、C. Cappa，

J. Crounse、T. Dibble、R. Huie、C. Kolb、M. Kurylo等，用于大气研究的化学动力学和光化学数据；第*19*号评估，帕萨迪纳，加利福尼亚州：喷气推进实验室、美国国家航空航天局……技术报告，2020年。26 A. Mellouki、M. Ammann、R. A. Cox、J. N. Crowley、H. Herrmann、M. E. Jenkin、V. F. McNeill、J. Troe 和 T. J. Wallington，大气化学与物理，2021年，**21**，4797–4808。27 R. Atkinson、D. Baulch、R. Cox、J. Crowley、R. Hampson、R. Hynes、M. Jenkin、M. Rossi、J. Troe 和 I. Subcommittee，大气化学与物理，2006年，**6**，3625–4055。28 M. R. McGillen、W. P. Carter、A. Mellouki、J. J. Orlando、B. Picquet-Varrault 和 T. J. Wallington，地球系统科学数据，2020年，**12**，1203–1216。29 M. S. Johnson、X. Dong、A. Grinberg Dana、Y. Chung、D. Farina Jr、R. J. Gillis、M. Liu、N. W. Yee、K. Blondal、E. Mazeau等，化学信息与建模杂志，2022年，**62**，4906–4915。30 E. Komp、N. Janulaitis 和 S. Valleau，物理化学化学物理，2022年，**24**，2692–2705。31 J. Yano、K. J. Gaffney、J. Gregoire、L. Hung、A. Ourmazd、J. Schrier、J. A. Sethian 和 F. M. Toma，《自然评论：化学》，2022年，**6**，357–370。32 A. Possolo，《评估和表示*NIST*测量结果不确定度简明指南》，美国国家标准与技术研究院技术报告NIST TN 1900，2015年。33 H. L. Pardue，分析化学学报，1989年，**216**，69–107。34 G. V. Hartland，《物理化学数据的统计分析：误差并非错误》，2020年。35 V. H. Carvalho-Silva、N. D. Coutinho 和 V. Aquilanti，《化学前沿》，2019年，**7**，380。36 J. R. Laszakovits、A. Kerr 和 A. A. MacKay，环境科学与技术，2022年，**56**，4728–4748。37 X. Chen、B. Xiao、J. Liu、T. Fang 和 X. Xu，毒理学，2005年，**45**，911–917。38 S. G. Hossain 和 R. G. McLaughlan，《水、空气与土壤污染》，2012年，**223**，1429–1435。39 K.-C. Huang、G. E. Hoag、P. Chheda、B. A. Woody 和 G. M. Dobbs，危险材料杂志，2001年，**87**，155–169。40 K. Héberger、S. Kemény 和 T. Vidóczy，国际化学动力学杂志，1987年，**19**，171–181。41 T. H. Speak、M. A. Blitz、D. J. Medeiros 和 P. W. Seakins，*JACS Au*，2023年，**3**，1684–1694。42 B. Newsome 和 M. Evans，大气化学与物理，2017年，**17**，14333–14352。