

国家计量技术规范制修订

氟化物（ F^- ）在线监测仪校准规范

不确定度评定报告

（征求意见稿）

南京市计量监督检测院

2024年4月

示值误差及不确定度评定示例

1 测量方法

仪器预热稳定后,按照使用说明书要求,根据仪器的实际设置量程对仪器进行校正。选取适宜浓度的标准溶液进行测量,重复测量 3 次,计算 3 次测量值的算术平均值与标准值的绝对或相对误差。

2 绝对误差及不确定度评定

以仪器使用 1mg/L 标准溶液进行校准为例。

2.1 测量模型与灵敏系数

2.1.1 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s$$

式中: Δc ——绝对误差;

\bar{c} ——3次测量值的平均值, mg/L;

c_s ——标准溶液的浓度值, mg/L。

2.1.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1; \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$$

2.2 不确定度来源

1) 仪器重复测量引入的不确定度;

2) 标准溶液的不确定度,包括有证标准物质的不确定度和稀释引入的不确定度。

2.3 标准不确定度评定

2.3.1 仪器重复测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

仪器重复测量引入的标准不确定度可通过连续测量得到测量列来估算。将 1mg/L 的标准溶液导入仪器,连续测量 10 次,得到测量列如表 C.1 所示。

表 C.1 1 mg/L 标准溶液的测量值

c_i (mg/L)	1.03	1.05	0.96	0.94	0.98	0.95	1.06	1.02	1.07	1.04
-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$$\bar{c}_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} = 1.01 \text{ mg/L}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.048 \text{ mg/L}$$

实际测量时，以连续 3 次仪器示值的平均值作为测量结果，则重复测量引入的标准不确定度为

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.028 \text{ mg/L}$$

仪器分辨力引入的不确定度约为重复测量引入不确定度的十分之一，故忽略前者。

2.3.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

2.3.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s1})$

有证标准物质的定值不确定度由其证书给出， $U_{rel}=1\%$ ，包含因子 $k=2$ ，其相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s1}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$$

2.3.2.2 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

用 2 mL A 级单标线吸管量取 2 mL 浓度为 1000 mg/L 的氟离子有证标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 20 mg/L 的标准溶液。再用 5 mL A 级单标线吸管量取 5 mL 上述浓度为 20 mg/L 的氟离子标准溶液至 100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 1 mg/L 的标准溶液。

2.3.2.2.1 单标线吸管引入的相对标准不确定度 $u_{1rel}(V)$ 、 $u_{2rel}(V)$

2 mL A 级单标线吸管的允许误差为 ± 0.010 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{1rel}(V) = \frac{0.010}{2 \times \sqrt{3}} = 0.29\%$$

5 mL A 级单标线吸管的允许误差为 ± 0.015 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{2rel}(V) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} = 0.17\%$$

2.3.2.2.2 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{3rel}(V)$

100 mL A 级容量瓶的最大允许误差为 ±0.10 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{3rel}(V) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} = 0.058\%$$

2.3.2.2.3 环境温度波动引入的相对标准不确定度 $u_{4rel}(V)$

在移液和定容过程中室温在 ±2°C 内波动，温度变化引入的不确定度可通过温度变化范围和体积膨胀系数进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶和移液管的体积膨胀，因此只考虑前者。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ ，取均匀分布，温度变化引入的相对标准不确定度为

$$u_{4rel}(V) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 2}{\sqrt{3}} = 0.024\%$$

2.3.2.2.4 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

稀释过程中移液及定容共操作四次，100 mL A 级容量瓶共使用两次，故稀释过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s2}) = \sqrt{u_{1rel}^2(V) + u_{2rel}^2(V) + u_{3rel}^2(V) \times 2 + u_{4rel}^2(V) \times 4} = 0.35\%$$

2.3.2.2.5 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

1 mg/L 标准溶液的浓度标准值的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c_{s1}) + u_{rel}^2(c_{s2})} = 0.61\%$$

其标准不确定度为

$$u(c_s) = 0.61\% \times 1 = 0.006 \text{ mg/L}$$

2.4 合成标准不确定度

2.4.1 标准不确定度汇总

表 C.2 各分量的标准不确定度汇总表

不确定度来源 (x_i)	$u(x_i)$	c_i	$ c_i u(x_i)$
仪器重复测量	0.028 mg/L	1	0.028 mg/L
标准溶液	0.006 mg/L	-1	0.006 mg/L

2.4.2 合成标准不确定度

表 C.2 中各分量互不相关, 则合成标准不确定度为

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{[c_1 u(\bar{c})]^2 + [c_2 u(c_s)]^2} = 0.029 \text{ mg/L}$$

2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则 1mg/L 测量点的扩展不确定度为

$$U = k u_c(\Delta c) = 0.06 \text{ mg/L}$$

综上, 1mg/L 测量点测量值为 1.01 mg/L, 绝对误差为 0.01mg/L, 扩展不确定度为 $U = 0.06 \text{ mg/L}$ ($k=2$)。

3 相对误差及不确定度评定

以仪器使用 20 mg/L 标准溶液进行校准为例。

3.1 测量模型与灵敏系数

3.1.1 测量模型

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% = \left(\frac{\bar{c}}{c_s} - 1 \right) \times 100\%$$

式中: Δc_r —— 相对误差。

3.1.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}; \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

3.2 不确定度来源

不确定度来源同 C.2.2。

3.3 标准不确定度评定

3.3.1 仪器重复测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

仪器重复测量引入的标准不确定度评定方法同 C.2.3.1。将 20 mg/L 的标准溶液导入仪器, 连续测量 10 次, 得到测量列 c_i (mg/L): 20.43685、20.75612、21.03452、19.88365、19.72183、20.46457、20.56082、21.03515、20.49768、19.83524。

$$\bar{c}_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} = 20.42264 \text{ mg/L}$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.273 \text{ mg/L}$$

仪器分辨力引入的不确定度小于重复测量引入不确定度的十分之一，故忽略前者。

3.3.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

3.3.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s1})$

有证标准物质的定值不确定度同 C.2.3.2.1: $u_{rel}(c_{s1}) = 0.5\%$ 。

3.3.2.2 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

用 2 mL A 级单标线吸管量取 2 mL 浓度为 1000 mg/L 的氟离子有证标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 20 mg/L 的标准溶液。

3.3.2.2.1 单标线吸管引入的相对标准不确定度 $u_{1rel}(V)$

2 mL A 级单标线吸管的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.1: $u_{1rel}(V) = 0.29\%$ 。

3.3.2.2.2 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{2rel}(V)$

100 mL A 级容量瓶的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.2: $u_{2rel}(V) = 0.058\%$ 。

3.3.2.2.3 环境温度波动引入的相对标准不确定度 $u_{3rel}(V)$

温度变化引入的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.3: $u_{3rel}(V) = 0.024\%$ 。

3.3.2.2.4 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

稀释过程中移液及定容共操作两次，稀释过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s2}) = \sqrt{u_{1rel}^2(V) + u_{2rel}^2(V) + u_{3rel}^2(V)} \times 2 = 0.30\%$$

3.3.2.2.5 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

20 mg/L 标准溶液的浓度标准值的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c_{s1}) + u_{rel}^2(c_{s2})} = 0.58\%$$

其标准不确定度为

$$u(c_s) = 0.58\% \times 20 = 0.116 \text{ mg/L}$$

3.4 合成标准不确定度

3.4.1 标准不确定度汇总

表 C.3 各分量的标准不确定度汇总表

不确定度来源 (x_i)	$u(x_i)$	c_i	$ c_i u(x_i)$
仪器示值重复性	0.273 mg/L	$0.050 \text{ (mg/L)}^{-1}$	0.014
标准溶液	0.116 mg/L	$-0.051 \text{ (mg/L)}^{-1}$	0.006

3.4.2 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{[c_1 u(\bar{c})]^2 + [c_2 u(c_s)]^2} = 1.5\%$$

3.5 扩展不确定度

$$U = k u_c(\Delta c_r) = 3\% \quad (k=2)$$

综上，20 mg/L 测量点测量值为 20.42264 mg/L，相对误差为 2.1%，扩展不确定度为 $U = 3\%$ ($k=2$)。