

示值误差的不确定度评定报告

1 概述

1.1 测量方法

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定和调整。选用浓度值为量程上限 50%左右的标准溶液，分别重复测量 3 次，按公式 (B.1) 计算示值误差 Δc 。

1.2 标准物质、计量设备和校准对象

标准物质：硫化物溶液标准物质，相对扩展不确定度 2.3% , $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、分度吸量管，A 级。

校准对象：本次测量所用硫化物水质在线自动监测仪量程为 (0~2) mg/L。

2 测量模型

2.1 示值误差

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{B.1})$$

式中：

- Δc ——示值误差；
 \bar{c} —— 3 次测量平均值，mg/L；
 c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

2.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$$

3 不确定度来源分析

示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

- 仪器示值重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ ；
- 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$ ，包括有证标准物质的标准不确定度 $u(c_{s1})$ 以及标准物质稀释引入的标准不确定度 $u(c_{s2})$ 。

4 标准不确定度评定

4.1 仪器示值重复性引入的标准不确定度

被测仪器测量范围为 (0~2) mg/L，选择 50% 量程左右的硫化物标准溶液，

连续测量 10 次，测量值为，1.10、1.10、1.06、1.07、1.05、1.10、1.14、1.13、1.07、1.12，单位 mg/L。

根据贝塞尔公式得到单次测量标准偏差为：

$$s = 0.031 \text{ mg/L}$$

实际测量中，以 3 次测量 1.10 mg/L、1.10 mg/L、1.06 mg/L 的平均值作为测量结果，所以：

$$u(\bar{c}) = \frac{0.031 \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 0.018 \text{ mg/L}$$

4.2 标准溶液引入的标准不确定度

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

有证标准物质的相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2.3\%$ ， $k=2$ 。

$$u_{\text{rel}}(c_{s1}) = \frac{2.3\%}{2} = 1.15\%$$

4.2.2 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{s2})$

用 5 mL 分度吸量管移取 2.5 mL 79.5 mg/L 硫化物溶液标准物质至 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 0.99 mg/L 硫化物标准溶液。

5 mL 分度吸量管的最大允许误差 ± 0.025 mL，按均匀分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.025}{2.5 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.58\%$$

200 mL 容量瓶的最大允许误差 ± 0.15 mL，按均匀分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.15}{200 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.044\%$$

在移液及定容过程中，实验室温度在 (20 ± 2) °C 之间变动，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm (2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，按均匀分布计算，引入的相对标准不确定度为 0.024%。

标准物质稀释引入的相对标准不确定 $u_{\text{rel}}(c_{s2})$

$$u_{\text{rel}}(c_{s2}) = \sqrt{(0.58\%)^2 + (0.044\%)^2 + 2 \times (0.024\%)^2} = 0.59\%$$

4.2.3 相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_s)$

$$u_{\text{rel}}(c_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_{s1}) + u_{\text{rel}}^2(c_{s2})} = \sqrt{(1.15\%)^2 + (0.59\%)^2} = 1.3\%$$

4.2.4 标准不确定度 $u(c_s)$

$$u(c_s) = 0.99 \text{ mg/L} \times u_{\text{rel}}(c_s) = 0.99 \text{ mg/L} \times 1.3\% = 0.013 \text{ mg/L}$$

5 合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{[u(\bar{c})]^2 + [u(c_s)]^2} = \sqrt{0.018^2 + 0.013^2} = 0.026 \text{ mg/L}$$

6 扩展不确定度

取 $k=2$ ，测量点 50% 量程左右的硫化物标准溶液示值误差测量结果的扩展不确定度：

$$U = ku_c(\Delta c) = 2 \times 0.023 \text{ mg/L} = 0.046 \text{ mg/L}$$