

《光电比色法甲醛测定仪校准规范》

不确定度评定报告

A 波长误差测量不确定度评定示例

A.1 甲醛仪波长误差的校准

A.1.1 校准用计量器具及校准对象

校准用计量器具：测量范围能覆盖(350~700)nm 的光纤光谱仪，波长最大允许误差±3.0 nm。

校准对象：光电比色法甲醛测定仪，光源波长 412 nm。

A.1.2 校准方法

将光纤光谱仪探头至于仪器样品室中，测量仪器的峰值波长，分别测量三次，取算术平均值，并按照公式（A.1）计算仪器波长误差。

A.2 测量模型

波长误差计算公式

$$\Delta\lambda = \lambda_n - \bar{\lambda} \quad (\text{A.1})$$

式中：

$\Delta\lambda$ —— 波长误差，nm；

λ_n —— 波长标称值，nm；

$\bar{\lambda}$ —— 3 次峰值波长测量结果的算术平均值，nm。

因此，波长示值误差的标准不确定度可由公式（A.2）计算：

$$u(\Delta\lambda) = u(\bar{\lambda}) \quad (\text{A.2})$$

A.3 不确定度来源分析与计算

A.3.1 光纤光谱仪波长示值误差引入的标准不确定度 $u_1(\bar{\lambda})$

光纤光谱仪，波长最大允许误差±3.0 nm，按照均匀分布：

$$u_1(\bar{\lambda}) = \frac{3.0 \text{ nm}}{\sqrt{3}} = 1.732 \text{ nm}$$

A.3.2 光纤光谱仪测量峰值波长重复性引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\lambda})$

光纤光谱仪测量甲醛仪在 412 nm 下的透射比，重复测量 10 次，测量结果为

(nm): 414.06、414.06、414.06、414.12、414.06、414.06、414.08、414.06、414.10、414.06。10次重复的标准偏差 s 为 0.021 nm，实际测量时，在重复条件下只测量 3 次，计算测量重复性引入的标准不确定度为 $u_2(\bar{\lambda}) = s / \sqrt{3} = 0.012 \text{ nm}$ 。

A.3.3 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度： $u(\Delta\lambda) = u_c(\bar{\lambda}) = \sqrt{u_1^2(\bar{\lambda}) + u_2^2(\bar{\lambda})}$ ，扩展不确定度：

$$U = u(\Delta\lambda) \times k, \quad k=2$$

代入相应数据，得到： $u(\Delta\lambda) = \sqrt{1.732^2 + 0.012^2} = 1.732 \text{ nm}$ ，

波长误差的扩展不确定度 $U = 3.5 \text{ nm}$ ， $k=2$ 。

B 透射比示值误差测量不确定度评定示例

B.1 甲醛仪透射比示值误差的校准

B.1.1 校准用计量器具及校准对象

校准用计量器具：在测量波长下透射比值约为 10%、20%、30%的光谱中性滤光片，扩展不确定度 0.5%， $k=2$

校准对象：光电比色法甲醛测定仪，光源波长 412 nm。

B.1.2 校准方法

将透射比约为 10%、20%、30%的光谱中性滤光片，依次放入仪器样品室中，以空气为参比，分别测量三次，取算术平均值，并按照公式 (B.1) 计算仪器透射比示值误差。

B.2 测量模型

B.2.1 透射比示值误差计算公式

$$\Delta T = \bar{T} - T_s \quad (\text{B.1})$$

式中：

ΔT ——透射比示值误差；

\bar{T} ——3次透射比测量结果的算术平均值；

T_s ——透射比标准值。

B.2.2 透射比示值误差合成标准不确定度计算公式

$$u_c^2(\Delta T) = c_1^2 u^2(\bar{T}) + c_2^2 u^2(T_s)$$

根据求导公式得出灵敏系数 c_1 和 c_2 ， $c_1=1$ ； $c_2=-1$ 。

$$\text{故： } u_c(\Delta T) = \sqrt{u^2(\bar{T}) + u^2(T_s)}$$

B.3 采用 30% 的光谱中性滤光片对光电比色法甲醛测定仪进行校准的不确定度评定

B.3.1 光谱中性滤光片定值引入的标准不确定度 $u(T_s)$

光谱中性滤光片扩展不确定度 0.5%， $k=2$ 。则由光谱中性滤光片定值引入的相对标准不确定度为：

$$u(T_s) = \frac{0.5\%}{2} = 0.25\%$$

B.3.2 透射比测量值引入的标准不确定度 $u(\bar{T})$

B.3.2.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{T})$

光电比色法甲醛测定仪对 30% 光谱中性滤光片进行分析，测量其在 412 nm 下的透射比，重复测量 10 次，测量结果为：0.306、0.302、0.305、0.305、0.304、0.305、0.306、0.303、0.304、0.305。10 次重复的标准偏差 s 为 1.3×10^{-3} ，实际测量时，在重复条件下只测量 3 次，计算测量重复性引入的标准不确定度为 $u_1(\bar{T}) = s / \sqrt{3} = 0.075\%$ 。

B.3.2.2 仪器读数分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{T})$

光电比色法甲醛测定仪透射比读数的分辨力为 0.001，则其引起的标准不确定度为： $u_2(\bar{T}) = 0.29 \times 0.001 = 0.029\%$ 。

B.3.2.3 透射比测量值引入的标准不确定度 $u(\bar{T})$

由于被校仪器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{T})$ 小于测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{T})$ ，取 $u_1(\bar{T})$ 作为被校仪器引入的标准不确定度，即：

$$u(\bar{T}) = 0.075\%$$

B.3.3 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度： $u_c(\Delta T) = \sqrt{u^2(\bar{T}) + u^2(T_s)}$ ；扩展不确定度：

$$U = u_c(\Delta T) \times k, k=2$$

代入相应数据，得到：

$$\text{示值误差的合成标准不确定度 } u_c(\Delta T) = \sqrt{0.075\%^2 + 0.25\%^2} = 0.26\%$$

$$\text{示值误差的扩展不确定度 } U = 0.6\%, k=2$$

B.4 其他测量点合成与扩展不确定度

其他测量点不确定度参照上述步骤评定，结果如表 B.1 所示。

表 B.1 透射比示值误差合成不确定度与扩展不确定度汇总表

测量点透射比 (%)	不确定度来源及其标准不确定度 (%)		$u_c(\Delta T)$ (%)	$U (k=2)$ (%)
10	光谱中性滤光片定值	0.25	0.26	0.6
	透射比测量重复性	0.058		
20	光谱中性滤光片定值	0.25	0.26	0.6
	透射比测量重复性	0.058		
30	光谱中性滤光片定值	0.25	0.26	0.6
	透射比测量重复性	0.075		

C 浓度示值误差测量不确定度评估

C.1 甲醛仪浓度示值误差的校准

C.1.1 校准用计量器具及校准对象

校准用标准物质：水中甲醛溶液标准物质，标称值 100 mg/L，相对扩展不确定度 3%， $k=2$ 。

校准用玻璃量器：单标线容量瓶、单标线吸量管，A 级。

校准对象：光电比色法甲醛测定仪，测量范围(0.00~5.00) mg/L。

C.1.2 校准方法

用实验用水将水中甲醛溶液标准物质配制成甲醛仪(0.00~5.00)mg/L 测量范围约 20%、50%和 80%处的低中高三个浓度，甲醛仪按照仪器说明书方法对每个

浓度标准溶液分别独立测量 3 次，计算出 3 次测量值的算术平均值，并按照公式 (F.1) 计算仪器示值误差。

C.2 测量模型

C.2.1 浓度示值误差计算公式

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

式中：

Δc ——示值误差，mg/L；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液浓度值，mg/L。

C.2.2 浓度示值误差合成标准不确定度计算公式

$$u_c^2(\Delta c) = c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)$$

根据求导公式得出灵敏系数 c_1 和 c_2 ， $c_1=1$ ； $c_2=-1$ 。

$$\text{故： } u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)}$$

C.3 采用 2.5 mg/L 标准溶液对甲醛仪进行校准的不确定度评定

C.3.1 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

C.3.1.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{1\text{rel}}(c_s)$

水中甲醛溶液标准物质浓度为 100 mg/L，相对扩展不确定度 3%， $k=2$ 。则由标准物质引入的相对标准不确定度为：

$$u_{1\text{rel}}(c_s) = \frac{3\%}{2} = 1.5\%。$$

C.3.1.2 溶液稀释引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(c_s)$

2.5 mg/L 溶液稀释方法：用 5 mL 单标线吸量管吸取 100 mg/L 水中甲醛溶液标准物质，加入到 200 mL 容量瓶中并定容至刻度，得到浓度为 2.5 mg/L 的溶液。

稀释中分别使用到 5 mL 单标线吸量管以及 200 mL 容量瓶，玻璃量器的最大允许误差分别为： ± 0.015 mL 和 ± 0.15 mL，按均匀分布计算玻璃量器误差引入的相对标准不确定度分量：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.015 \text{ mL}}{\sqrt{3} \times 5 \text{ mL}} \times 100\% = 0.17\% \quad , \quad u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.15 \text{ mL}}{\sqrt{3} \times 200 \text{ mL}} \times 100\% = 0.043\%$$

在移液和定容过程中，实验室温度在(20±3)°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 $\pm(3 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，按均匀分布计算，引入的相对标准不确定度分量为0.036%，稀释过程中移液及定容合计2次。

溶液稀释移液定容整个操作过程引入的不确定度分量经验估计值为0.30%。

以上各不确定度分量互不相关，故溶液稀释引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(c_s)$ 为：

$$u_{2\text{rel}}(c_s) = \sqrt{(0.17\%)^2 + (0.043\%)^2 + 2 \times (0.036\%)^2 + (0.30\%)^2} = 0.35\%$$

C.3.1.3 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

$$u_{\text{rel}}(c_s) = \sqrt{u_{1\text{rel}}(c_s)^2 + u_{2\text{rel}}(c_s)^2} = \sqrt{(1.5\%)^2 + (0.35\%)^2} = 1.54\%$$

$$u(c_s) = 1.54\% \times 2.5 \text{ mg/L} = 0.03850 \text{ mg/L}$$

C.3.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

被校甲醛仪正常工作条件下，对2.5 mg/L标准溶液进行分析，测量其浓度，重复测量10次，测量结果为（单位mg/L）：2.48、2.48、2.48、2.48、2.48、2.48、2.49、2.48、2.49、2.48。10次重复的标准偏差 s 为0.0042 mg/L，实际测量时，在重复条件下只测量3次，计算测量重复性引入的标准不确定度为 $u(\bar{c}) = s / \sqrt{3} = 0.00242 \text{ mg/L}$ 。

C.3.3 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度： $u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)}$ ；扩展不确定度： $U = u_c(\Delta c) \times k$ ， $k=2$ 代入相应数据，得到：

$$\text{示值误差的合成标准不确定度 } u_c(\Delta c) = \sqrt{0.03850^2 + 0.00242^2} = 0.0386 \text{ mg/L}$$

$$\text{示值误差的扩展不确定度 } U = 0.0772 \text{ mg/L}, \quad k=2$$

C.4 (0.00~5.00)mg/L 测量范围的测量点合成与扩展不确定度

测量点不确定度参照上述步骤评定，结果如表 C.1 所示。

表 C.1 示值误差合成不确定度与扩展不确定度汇总表

建议 测量 点 (mg/L)	实际 测量 点 (mg/L)	所用 移液 管 (mL)	所用 容量 瓶 (mL)	不确定度来源及其标准 不确定度 (mg/L)		$u_c(\Delta c)$ (mg/L)	$U(k=2)$ (mg/L)	示值误差的相对扩展 不确定度 U_{rel} ($k=2$)
1.00	1.00	2	200	标准溶液的 配制	0.01560	0.0158	0.0316	3.2%
				测量重复性	0.00242			
2.50	2.50	5	200	标准溶液的 配制	0.03850	0.0386	0.0772	3.1%
				测量重复性	0.00242			
4.00	4.00	2	50	标准溶液的 配制	0.06240	0.0626	0.1252	3.1%
				测量重复性	0.00485			

C.5 参照测量点不确定度参照(0.00~5.00)mg/L 测量范围的步骤评定，对其他测量范围的测量点不确定度进行评定，结果如下

C.5.1 (0.00~0.50)mg/L 测量范围的测量点合成与扩展不确定度，结果见表 C.2。

表 C.2 示值误差合成不确定度与扩展不确定度汇总表

建议 测量 点 (mg/L)	实际 测量 点 (mg/L)	所用 移液 管 (mL)	所用 容量 瓶 (mL)	不确定度来源及其标准 不确定度 (mg/L)		$u_c(\Delta c)$ (mg/L)	$U(k=2)$ (mg/L)	示值误差的相对扩展 不确定度 U_{rel} ($k=2$)
0.10	0.10	1	1000	标准溶液的 配制	0.00158	0.0016	0.0032	3.2%
				测量重复性	0.00000			
0.25	0.20	1	500	标准溶液的 配制	0.00316	0.0032	0.0064	3.2%
				测量重复性	0.00000			
0.40	0.40	1	250	标准溶液的 配制	0.00632	0.0068	0.0136	3.4%
				测量重复性	0.00242			

C.5.2 (0.00~1.00)mg/L 测量范围的测量点合成与扩展不确定度，结果见表 C.3。

表 C.3 示值误差合成不确定度与扩展不确定度汇总表

建议 测量 点 (mg/L)	实际 测量 点 (mg/L)	所用 移液 管 (mL)	所用 容量 瓶 (mL)	不确定度来源及其标 准不确定度 (mg/L)		$u_c(\Delta c)$ (mg/L)	$U(k=2)$ (mg/L)	示值误 差的相 对扩展 不确定 度 U_{rel} ($k=2$)
0.20	0.20	1	500	标准溶液的 配制	0.00316	0.0032	0.0064	3.2%
				测量重复性	0.00000			
0.50	0.50	1	200	标准溶液的 配制	0.00790	0.0083	0.0166	3.3%
				测量重复性	0.00242			
0.80	0.80	2	250	标准溶液的 配制	0.01248	0.0128	0.0256	3.2%
				测量重复性	0.00300			

C.5.3 (0.00~2.00)mg/L 测量范围的测量点合成与扩展不确定度，结果见表 C.4。

表 C.4 示值误差合成不确定度与扩展不确定度汇总表

建议 测量 点 (mg/L)	实际 测量 点 (mg/L)	所用 移液 管 (mL)	所用 容量 瓶 (mL)	不确定度来源及其标 准不确定度 (mg/L)		$u_c(\Delta c)$ (mg/L)	$U(k=2)$ (mg/L)	示值误 差的相 对扩展 不确定 度 U_{rel} ($k=2$)
0.40	0.40	1	250	标准溶液的 配制	0.00632	0.0068	0.0136	3.4%
				测量重复性	0.00242			
1.00	1.00	2	200	标准溶液的 配制	0.01560	0.0158	0.0316	3.2%
				测量重复性	0.00242			
1.60	1.50	3	200	标准溶液的 配制	0.02340	0.0236	0.0472	3.1%
				测量重复性	0.00277			

C.6 其他单位的测量点换算成 mg/L 单位的实际测量浓度

部分型号不同项目不同量程实际测量浓度点如表 C.5 所示。

表 C.5 部分型号不同项目不同量程实际测量浓度点汇总表

型号	项目	仪器量程	实际测量甲醛标液浓度点(mg/L)		
			20%量程	50%量程	80%量程
GDYJ-201MA	纺织品	(0~500)mg/kg	1.00	2.50	4.00
	家具人造板-干燥器法	(0~5.0)mg/L	1.00	2.50	4.00
	家具人造板-穿孔萃取法	(0~80.0)mg/100g	1.00	2.50	4.00
	家具人造板-气候箱法	(0~25.0)mg/m ³	1.00	2.50	4.00
	胶粘剂	(0~1.25)g/kg	1.00	2.50	4.00
	涂料	(0~625.0)mg/kg	1.00	2.50	4.00
	空气甲醛	(0~2.00)mg/m ³	0.20	0.50	0.80
	壁纸	(0~250)mg/kg	1.00	2.50	4.00
GDYK-201S	空气甲醛	(0~1.00)mg/m ³	0.10	0.20	0.40
GDYK-206S	空气甲醛	(0~1.00)mg/m ³	0.20	0.50	0.80

结论

根据以上不确定度评定结果可以看到：

1、仪器的波长误差在(350~700)nm 的测量范围内示值误差的扩展不确定度为 3.5 nm($k=2$)，校准规范征求意见稿中对于仪器示值误差要求不超过 ± 10 nm。波长误差的扩展不确定度接近 1/3MPE，符合量传要求。

2、仪器的透射比示值误差 (0~100) %的测量范围内示值误差的扩展不确定度为 0.6%($k=2$)。校准规范征求意见稿中对于仪器示值误差要求不超过 ± 2.0 %。透射比示值误差的相对扩展不确定度小于 1/3MPE，符合量传要求。

3、仪器的浓度示值误差在 (0.00~0.50) mg/L、(0.00~1.00) mg/L、(0.00~2.00) mg/L、(0.00~5.00) mg/L 的测量范围内示值误差的相对扩展不确定度在 3.1%~3.4%($k=2$)，校准规范征求意见稿中对于仪器示值误差要求不超过 ± 10 %。浓度示值误差的相对扩展不确定度接近 1/3MPE，符合量传要求。
