

天津市地方计量技术规范

JJF(津)XX-202X

溶解氧水质在线分析仪校准规范

Calibration Specification for On-line Dissolved
Oxygen Water Quality Analyzers

(报批稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

溶解氧水质在线分析仪 校准规范

Calibration Specification for On-line
Dissolved Oxygen Water Quality Analyzers

JJF(津) XX-202X

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：天津市水文水资源管理中心

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

白玉洁（天津市计量监督检测科学研究院）

常子栋（天津市计量监督检测科学研究院）

李红亮（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

孙银合（天津市计量监督检测科学研究院）

王旭丹（天津市水文水资源管理中心）

蔡 旭（天津市水文水资源管理中心）

蒋君杰（天津市计量监督检测科学研究院）

目 录

| | |
|--------------------------|------|
| 引 言 | (II) |
| 1 范围 | (1) |
| 2 引用文件 | (1) |
| 3 概述 | (1) |
| 4 计量特性 | (1) |
| 5 校准条件 | (2) |
| 5.1 环境条件 | (2) |
| 5.2 测量标准及配套设备 | (2) |
| 6 校准项目和校准方法 | (2) |
| 6.1 零值误差 | (2) |
| 6.2 响应时间 | (3) |
| 6.3 溶解氧浓度示值误差 | (3) |
| 6.4 重复性 | (4) |
| 6.5 稳定性 | (4) |
| 6.6 温度示值误差 | (4) |
| 7 校准结果表达 | (5) |
| 8 复校时间间隔 | (5) |
| 附录 A 标准溶解氧水的制备 | (6) |
| 附录 B 溶解氧浓度参考值的计算 | (7) |
| 附录 C 溶解氧水质在线分析仪校准记录 (推荐) | (9) |
| 附录 D 校准证书内页格式 (推荐) | (11) |
| 附录 E 仪器示值误差的测量不确定度评定 | (12) |
| 附录 F 温度示值误差的测量不确定度评定 | (16) |

引言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范计量特性的制定参考了 JJG 291-2018《溶解氧测定仪》、GB/T 34042-2017 在线分析仪器系统通用规范、DL/T 1002-2006《微量溶解氧仪标定方法——标准气体标定法》、HJ/T 99-2003《溶解氧(DO)水质自动分析仪技术要求》、HJ 506-2009《水质溶解氧的测定 电化学探头法》、HJ 925-2017《便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法》等相关标准内容。

本规范为首次制定。

溶解氧水质在线分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围为（0~20）mg/L 的溶解氧水质在线分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 291-2018 溶解氧测定仪

HJ 506-2009 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

凡是注明日期的引用文件，仅注明日期的版本适用于本规范。

3 概述

溶解氧水质在线分析仪（以下简称仪器）是用于连续、实时监测水中常量溶解氧（DO）浓度的仪器，其工作原理主要分为原电池法、覆膜法和荧光法。

仪器主要由测量单元、控制单元、显示单元、通讯单元，存储单元等部分组成。仪器结构如图 1 所示。

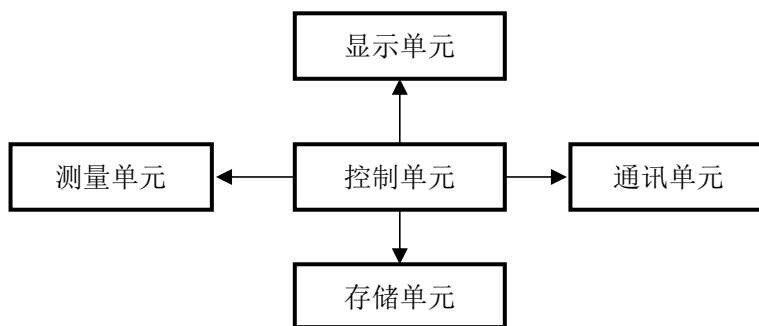


图 1 溶解氧水质在线分析仪仪器结构框图

4 计量特性

仪器的计量特性指标见表 1。

表 1 仪器的计量特性指标

| 计量特性 | 技术指标 |
|------|-----------------|
| 零值误差 | ≤ 0.1 mg/L |

表 1 仪器的计量特性指标 (续)

| 计量特性 | 技术指标 |
|----------------------|-----------------|
| 响应时间 | ≤ 60 s |
| 溶解氧浓度示值误差 | ± 0.8 mg/L |
| 重复性 | ≤ 0.2 mg/L |
| 稳定性 | ± 1.0 mg/L |
| 温度示值误差 | ± 0.5 °C |
| 注：以上指标不用于合格性判别，仅作参考。 | |

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(0~40) °C。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%，或按仪器说明书规定。

5.1.3 仪器周围空气中无腐蚀气体存在，且远离强电强磁及振动区域。

5.2 测量标准及配套设备

5.2.1 氮中氧气气体标准物质：国家有证标准物质，浓度约为 0.05mol/mol、0.10 mol/mol、0.25mol/mol，相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)。

5.2.2 溶解氧水质在线分析仪校准装置：使用范围(0~40)°C，温度波动度不大于 ± 0.5 °C，见附录 B。

5.2.3 电子秒表：分度值不大于 0.1s，最大允许误差： ± 0.5 s/d。

5.2.4 数字温度计：测量范围(0~50)°C，分度值 0.1 °C，最大允许误差： ± 0.15 °C。

5.2.5 气压表：测量范围(800~1060) hPa，分度值 1 hPa，最大允许误差： ± 2.5 hPa。

5.2.6 试剂：亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 试剂：分析纯；二价钴盐试剂：分析纯。

6 校准项目和校准方法

6.1 零值误差

校准零值误差需要新制备无氧水，即使用 500mL 烧杯加入 250mL 蒸馏水，然后加入 500mg 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和微量二价钴盐，可采用六水合氯化钴 (0.5mg) 作催化剂，搅

拌均匀，现用现配。

将电极从空气中浸入新制备的无氧水中，15 分钟后的仪器示值，即为残余电流引起的零值误差。

6.2 响应时间

用浓度约为 0.25mol/mol 的氮中氧气气体标准物质制备标准溶解氧水（制备方法参见附录 B）。将电极放入其中，数值稳定后读取示值 c_0 ，随后将电极从标准溶解氧水中取出，迅速浸入无氧水中，同时开始计时，当仪器显示值为 c_0 的 10% 时停止计时，记录此时的秒表示值，重复测量三次，三次示值的均值即为响应时间。

6.3 溶解氧浓度是指误差

分别用浓度约为 0.05mol/mol、0.10mol/mol、0.25mol/mol 的氮中氧气气体标准物质制备标准溶解氧水。不同浓度的氮中氧气气体在不同水温、大气压力下的水中饱和浓度参考值 c_s 可由公式（1）换算，即：

$$c_s = \frac{c_b c_q p}{\chi \times P_0} \quad (1)$$

式中：

c_s ——某一浓度的氮中氧气气体在水中饱和浓度值，mg/L；

c_b ——通过查表（附录 C）或内插法计算出来的空气中氧在水中饱和浓度值，mg/L；

c_q ——氮中氧气气体标准物质的浓度值，%；

p ——实测大气压力，Pa；

χ ——空气中的氧含量 20.94%。

P_0 ——标准大气压力值 101325Pa。

将电极由空气中放入标准溶解氧水中，稳定后读取示值。重复测量 3 次，按公式（2）计算溶解氧浓度示值误差，取绝对值最大的 Δc 作为校准结果。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (2)$$

式中：

Δc ——溶解氧浓度示值误差，mg/L；

\bar{c} ——仪器测量平均值，mg/L；

c_s ——溶解氧浓度参考值，mg/L。

6.4 重复性

将电极放入用浓度约为 0.25mol/mol 的氮中氧气气体标准物质制备的标准溶解氧水，连续重复测量 6 次，重复性以标准偏差 s 表示，按公式 (3) 计算标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

式中：

s ——仪器示值重复性，mg/L；

c_i ——第 i 次测量值，mg/L；

\bar{c} ——仪器测量平均值，mg/L；

n ——测量次数。

6.5 稳定性

将电极放入用浓度约为 0.25mol/mol 的氮中氧气气体标准物质制备的标准溶解氧水中，待示值稳定后读取并记录示值 c_0 ，之后每小时测量一次，连续测量 24h，按公式 (4) 计算仪器稳定性。

$$M = |c_i - c_0|_{\max} \quad (4)$$

式中：

M ——仪器示值稳定性，mg/L；

c_0 ——仪器初始测量值，mg/L；

c_i ——仪器第 i 次测得值，mg/L。

6.6 温度示值误差

将仪器电极与标准温度计放入校准装置中，并尽可能靠近，重复测量 3 次，按公式 (5) 计算仪器的温度示值误差 ΔT_b 。

$$\Delta T_b = \bar{T} - \bar{T}_b \quad (5)$$

式中:

ΔT_b ——仪器的温度示值误差, °C;

\bar{T} ——仪器温度测量平均值, °C;

\bar{T}_b ——标准温度计测量平均值, °C。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- a) 标题:“校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点(如果与实验室的地址不同);
- d) 证书的唯一性标识(如编号), 页码及总页数的标识;
- e) 客户名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明;
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定, 送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔, 建议不超过 1 年。如果对仪器的测量数据有怀疑, 或仪器更换主要部件及维修后, 应对仪器重新校准。

附录 A

标准溶解氧水的制备

在校准装置中灌入约 4/5 容积的新鲜蒸馏水（约 2L），将鼓泡器连接于不同浓度（约为 0.05mol/mol、0.10mol/mol、0.25mol/mol）氮中氧气瓶上，调节流量计，用 50mL/min 的流量向水中通入标准气体，连续曝气 40min 以上，使仪器读数达到稳定，校准过程需要连续通气。

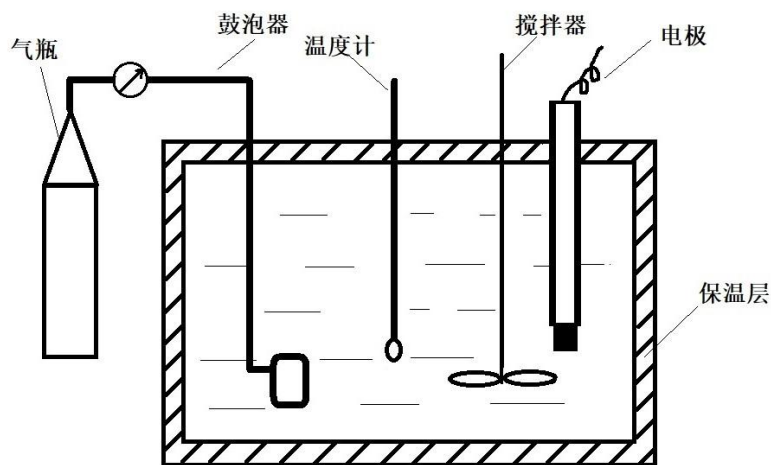


图 A 溶解氧水质在线分析仪校准装置结构图

注：该校准装置通过外部保温层，使装置内水温变化不超过 0.5°C/h。

附录 B

溶解氧浓度参考值的计算

B.1 空气中氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值见表 B.1。

表 B.1 氧在不同水温大气压力的水中饱和浓度值表

mg/L

| 温度 /℃ | 大气压/hPa | | | | | | | | | |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 800 | 833 | 867 | 900 | 933 | 967 | 1000 | 1013 | 1033 | 1066 |
| 0 | 11.53 | 12.01 | 12.49 | 12.98 | 13.46 | 13.94 | 14.43 | 14.62 | 14.91 | 15.39 |
| 1 | 11.21 | 11.68 | 12.15 | 12.62 | 13.09 | 13.56 | 14.03 | 14.22 | 14.50 | 14.97 |
| 2 | 10.90 | 11.36 | 11.82 | 12.27 | 12.73 | 13.19 | 13.65 | 13.83 | 14.10 | 14.56 |
| 3 | 10.61 | 11.05 | 11.50 | 11.94 | 12.39 | 12.84 | 13.28 | 13.45 | 13.73 | 14.17 |
| 4 | 10.33 | 10.76 | 11.20 | 11.63 | 12.06 | 12.50 | 12.93 | 13.11 | 13.37 | 13.80 |
| 5 | 10.06 | 10.48 | 10.91 | 11.33 | 11.75 | 12.18 | 12.60 | 12.77 | 13.02 | 13.45 |
| 6 | 9.80 | 10.22 | 10.63 | 11.04 | 11.46 | 11.87 | 12.28 | 12.45 | 12.69 | 13.11 |
| 7 | 9.56 | 9.96 | 10.37 | 10.77 | 11.17 | 11.57 | 11.98 | 12.14 | 12.38 | 12.78 |
| 8 | 9.33 | 9.72 | 10.11 | 10.51 | 10.90 | 11.29 | 11.69 | 11.84 | 12.08 | 12.47 |
| 9 | 9.10 | 9.48 | 9.87 | 10.25 | 10.64 | 11.02 | 11.41 | 11.56 | 11.79 | 12.17 |
| 10 | 8.88 | 9.26 | 9.64 | 10.01 | 10.39 | 10.76 | 11.14 | 11.29 | 11.51 | 11.89 |
| 11 | 8.68 | 9.04 | 9.41 | 9.78 | 10.15 | 10.51 | 10.88 | 11.03 | 11.25 | 11.61 |
| 12 | 8.48 | 8.84 | 9.20 | 9.56 | 9.92 | 10.27 | 10.63 | 10.78 | 10.99 | 11.35 |
| 13 | 8.29 | 8.64 | 8.99 | 9.34 | 9.69 | 10.04 | 10.40 | 10.54 | 10.75 | 11.10 |
| 14 | 8.10 | 8.45 | 8.79 | 9.14 | 9.48 | 9.82 | 10.17 | 10.31 | 10.51 | 10.86 |
| 15 | 7.93 | 8.26 | 8.60 | 8.94 | 9.28 | 9.61 | 9.95 | 10.08 | 10.29 | 10.62 |
| 16 | 7.76 | 8.09 | 8.42 | 8.75 | 9.08 | 9.41 | 9.74 | 9.87 | 10.07 | 10.40 |
| 17 | 7.59 | 7.92 | 8.24 | 8.56 | 8.89 | 9.21 | 9.54 | 9.67 | 9.86 | 10.18 |
| 18 | 7.43 | 7.75 | 8.07 | 8.39 | 8.70 | 9.02 | 9.34 | 9.47 | 9.66 | 9.98 |
| 19 | 7.28 | 7.59 | 7.91 | 8.22 | 8.53 | 8.84 | 9.15 | 9.28 | 9.46 | 9.77 |
| 20 | 7.13 | 7.44 | 7.75 | 8.05 | 8.36 | 8.66 | 8.97 | 9.09 | 9.28 | 9.58 |
| 21 | 6.99 | 7.29 | 7.59 | 7.89 | 8.19 | 8.49 | 8.79 | 8.92 | 9.10 | 9.40 |
| 22 | 6.85 | 7.15 | 7.45 | 7.74 | 8.04 | 8.33 | 8.63 | 8.74 | 8.92 | 9.21 |
| 23 | 6.72 | 7.01 | 7.30 | 7.59 | 7.88 | 8.17 | 8.46 | 8.58 | 8.75 | 9.04 |
| 24 | 6.59 | 6.88 | 7.16 | 7.45 | 7.73 | 8.02 | 8.30 | 8.42 | 8.59 | 8.87 |
| 25 | 6.47 | 6.75 | 7.03 | 7.31 | 7.59 | 7.87 | 8.15 | 8.26 | 8.43 | 8.71 |
| 26 | 6.35 | 6.62 | 6.90 | 7.18 | 7.45 | 7.73 | 8.00 | 8.11 | 8.28 | 8.55 |
| 27 | 6.23 | 6.50 | 6.77 | 7.05 | 7.32 | 7.59 | 7.86 | 7.97 | 8.13 | 8.40 |
| 28 | 6.12 | 6.38 | 6.65 | 6.92 | 7.19 | 7.45 | 7.72 | 7.83 | 7.99 | 8.25 |
| 29 | 6.01 | 6.27 | 6.53 | 6.80 | 7.06 | 7.32 | 7.59 | 7.69 | 7.85 | 8.11 |
| 30 | 5.90 | 6.16 | 6.42 | 6.68 | 6.94 | 7.20 | 7.46 | 7.56 | 7.71 | 7.97 |
| 31 | 5.80 | 6.05 | 6.31 | 6.56 | 6.82 | 7.07 | 7.33 | 7.43 | 7.58 | 7.84 |

表 B.1 氧在不同水温大气压力的水中饱和浓度值表 (续)

mg/L

| 温度 /°C | 大气压/hPa | | | | | | | | | |
|-----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 800 | 833 | 867 | 900 | 933 | 967 | 1000 | 1013 | 1033 | 1066 |
| 32 | 5.69 | 5.95 | 6.20 | 6.45 | 6.70 | 6.95 | 7.20 | 7.31 | 7.46 | 7.71 |
| 33 | 5.59 | 5.84 | 6.09 | 6.34 | 6.59 | 6.84 | 7.08 | 7.18 | 7.33 | 7.58 |
| 34 | 5.50 | 5.74 | 5.99 | 6.23 | 6.48 | 6.72 | 6.97 | 7.07 | 7.21 | 7.46 |
| 35 | 5.40 | 5.64 | 5.89 | 6.13 | 6.37 | 6.61 | 6.85 | 6.95 | 7.09 | 7.34 |
| 36 | 5.31 | 5.55 | 5.78 | 6.03 | 6.26 | 6.50 | 6.74 | 6.84 | 6.98 | 7.22 |
| 37 | 5.22 | 5.46 | 5.69 | 5.93 | 6.16 | 6.40 | 6.63 | 6.73 | 6.87 | 7.10 |
| 38 | 5.13 | 5.36 | 5.60 | 5.83 | 6.06 | 6.29 | 6.53 | 6.62 | 6.76 | 6.99 |
| 39 | 5.04 | 5.27 | 5.50 | 5.73 | 5.96 | 6.19 | 6.42 | 6.52 | 6.65 | 6.88 |

B.2 内插法计算水中饱和和溶解氧浓度示例

例：计算在 21.5°C，大气压力 1005hPa 条件下的水中饱和和溶解氧浓度。

查表 B.1 可知，在 21°C、1000hPa 条件下饱和和溶解氧浓度为 8.79mg/L，21°C、1013hPa 条件下饱和和溶解氧浓度为 8.92mg/L，所以，在 21°C，(1000~1013)hPa 条件下，大气压每升高 1hPa，饱和和溶解氧浓度变化量为：

$$(8.92-8.79)/(1013-1000)=0.01\text{mg/L};$$

所以，在 21°C、1005hPa 条件下的饱和和溶解氧浓度值为：

$$8.79+0.01\times(1005-1000)=8.84\text{mg/L};$$

在 22°C、1000hPa 条件下饱和和溶解氧浓度为 8.63 mg/L，22°C、1013hPa 条件下饱和和溶解氧浓度为 8.74mg/L，所以，在 22°C，(1000~1013)hPa 条件下，大气压每升高 1hPa，饱和和溶解氧浓度变化量为：

$$(8.74-8.63)/(1013-1000)=0.00846\text{mg/L};$$

所以，在 22°C、1005hPa 条件下的饱和和溶解氧浓度值为：

$$8.63+0.00846\times(1005-1000)=8.67\text{mg/L};$$

在 1005hPa，(21~22)°C 条件下，温度每升高 1°C，饱和和溶解氧浓度变化量为：

$$(8.67-8.84)/1=-0.17\text{mg/L};$$

所以，在 21.5°C，1005hPa 条件下，饱和和溶解氧浓度值为：

$$8.84+(-0.17)\times(21.5-21)=8.76\text{mg/L}。$$

附录 C

溶解氧水质在线分析仪校准记录（推荐）

第×页共×页

溶解氧水质在线分析仪校准记录（推荐）

委托单位：_____ 证书编号：_____

仪器名称：_____ 仪器型号：_____

生产厂家：_____ 出厂编号：_____

校准日期：_____ 校准地点：_____

校准环境温度：_____ 相对湿度：_____

校准大气压强：_____ 校准依据：_____

校准使用的标准器：

| 标准器名称 | 出厂编号 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级 /最大允许误差 | 证书编号 | 有效期至 | 溯源单位 |
|-------|------|------|-----------------------|------|------|------|
| | | | | | | |

C.1 零值误差_____

C.2 响应时间_____

C.3 溶解氧浓度示值误差

| 标气浓度 (mol/mol) | 标准值 (mg/L) | 仪器示值 (mg/L) | | | 平均值 (mg/L) | 示值误差 (mg/L) |
|-------------------|---------------|-------------|---|---|---------------|----------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

C.4 重复性

| 水温 (℃) | 仪器示值 (mg/L) | | | | | | 平均值 (mg/L) | 重复性 (mg/L) |
|-----------|-------------|---|---|---|---|---|---------------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| | | | | | | | | |

C.5 温度示值误差

| 温度标称值 (°C) | 仪器温度示值 (°C) | | | 平均值 (°C) | 示值误差 (°C) |
|---------------|-------------|--|--|----------|--------------|
| | | | | | |
| | | | | | |

C.6 稳定性

| | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 初始值 (mg/L) | | | | | | | | |
| 测量值 (mg/L) | 1h | 2h | 3h | 4h | 5h | 6h | 7h | 8h |
| | | | | | | | | |
| | 9h | 10h | 11h | 12h | 13h | 14h | 15h | 16h |
| | | | | | | | | |
| | 17h | 18h | 19h | 20h | 21h | 22h | 23h | 24h |
| | | | | | | | | |
| 稳定性 (mg/L) | | | | | | | | |

以下空白

校准员: _____

核验员: _____

附录 D

校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

校准结果

| 校准项目 | 技术要求 | 实测值 |
|-----------------|------------|-----|
| 1、外观 | / | |
| 2、零值误差（mg/L） | ≤ 0.1 | |
| 3、响应时间（s） | ≤ 60 | |
| 4、溶解氧示值误差（mg/L） | ± 0.8 | |
| 5、重复性（mg/L） | ≤ 0.2 | |
| 6、稳定性（mg/L） | ± 1.0 | |
| 7、温度示值误差（℃） | ± 0.5 | |

注：仪器示值误差校准结果的不确定度：_____

以下空白

附录 E

仪器示值误差的测量不确定度评定

E.1 概述

E.1.1 测量标准：氮中氧气气体标准物质，相对扩展不确定度为 1% ($k=2$)。

E.1.2 被测对象：溶解氧水质在线分析仪（以下简称溶解氧测定仪）。

E.1.3 环境条件：环境温度：(0~40)℃；相对湿度：≤85%。

E.1.4 测量方法：分别用浓度约为 0.05mol/mol、0.10mol/mol、0.25mol/mol 的氮中氧气气体标准物质制备标准溶解氧水。将电极由空气中放入上述标准溶解氧水中并轻轻摆动（荧光法仪器检定时无需摆动），稳定后读取示值，重复测量三次。按公式 (E.1) 计算仪器示值误差。

E.2 测量模型

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

式中：

Δc ——溶解氧浓度示值误差；

\bar{c} ——仪器测量平均值，mg/L；

c_s ——溶解氧浓度参考值，mg/L。

根据不确定度的传递，由上述公式，得出：

$$\left[\frac{u(\Delta c)}{\Delta c}\right]^2 = \left[\frac{u(x_i)}{x_i}\right]^2 + \left[\frac{u(B)}{B}\right]^2 + \left[\frac{u(T_1)}{T_1}\right]^2 + \left[\frac{u(T_2)}{T_2}\right]^2 + \left[\frac{u(P)}{P}\right]^2$$

式中各不确定度分量彼此独立，灵敏系数为 1。

E.3 标准不确定度来源

E.3.1 被测溶解氧测定仪测量重复性引入的标准不确定度 $u(x_i)$ 。用 A 类标准不确定度评定。

E.3.2 标准物质引入的不确定度 $u(B)$ 。用 B 类标准不确定度评定。

E.3.3 校准装置水浴引入的不确定度 $u(T_1)$ 。用 B 类标准不确定度评定。

E.3.4 标准数字温度计引入的不确定度 $u(T_2)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

E.3.5 空盒气压表引入的不确定度 $u(P)$ ，用 B 类不确定度评定。

E.4 标准不确定度

E.4.1 输入量 x_i 的标准不确定度 $u(x_i)$ 的评定

输入量 x_i 的不确定度来源主要是被测仪器的测量结果得到的测量值，采用 A 类方法进行评定。被测对象在水温 20.0 °C，大气压力 1005 hPa 环境下对其进行校准的 $u(x_i)$ 评定与计算。根据不同浓度的氮中氧气气体在不同水温、大气压力下的水中饱和浓度参考值 c_s 作为标准值，可由式 (E.2) 换算，即：

$$c_s = \frac{c_b c_q p}{\chi \times P_0} \quad (\text{E.2})$$

式中：

c_s ——某一浓度的氮中氧气气体在水中饱和浓度值，mg/L；

c_b ——通过查表（附录 C）或内插法计算出来的空气中氧在水中饱和浓度值，mg/L；

c_q ——氮中氧气气体标准物质的浓度值，%；

p ——实测大气压力，Pa；

χ ——空气中的氧含量 20.94%；

P_0 ——标准大气压力值 101325Pa。

测量结果见表 E.1。由式 (E.3) 计算相对标准偏差，由式 (E.4) 计算重复性引入的标准不确定度 $u(x_i)$ ，计算结果见表 E.2。

$$s_r = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}{\bar{c}} \times 100\% \quad (\text{E.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \quad (\text{E.4})$$

式中：

s_r ——相对标准偏差，%；

\bar{c} ——测量结果的算术平均值，mg/L；

c_i ——第 i 次测量值, mg/L;

n ——测量次数, $n=10$ 。

表 E.1 测量结果

mg/L

| 标准值 (%) | 测量值 | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 5.4 | 2.34 | 2.34 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.34 | 2.35 | 2.36 | 2.36 | 2.35 |
| 12.6 | 5.43 | 5.44 | 5.44 | 5.45 | 5.45 | 5.45 | 5.46 | 5.47 | 5.46 | 5.47 |
| 25.5 | 8.92 | 8.92 | 8.93 | 8.93 | 8.94 | 8.94 | 8.94 | 8.95 | 8.95 | 8.95 |

表 E.2 各校准点标准不确定度计算结果

mg/L

| 标准值 | 平均值 | s_r (%) | $u(\bar{c})$ (%) |
|-------|-------|-----------|------------------|
| 2.325 | 2.349 | 0.314 | 0.181 |
| 5.425 | 5.452 | 0.241 | 0.139 |
| 9.016 | 8.937 | 0.130 | 0.075 |

$$u_{\text{rel}}(x_i) = 0.181\%$$

E.4.2 标准物质引入的不确定度 $u(B)$

依据气体标准物质证书可知, 标准气体物质的相对扩展不确定度为 $u_{\text{rel}}=2\%$, $k=3$, 则:

$$u_{\text{rel}}(B) = \frac{2\%}{3} \times 100\% = 0.667\%$$

E.4.3 校准装置水浴引入的不确定度 $u(T_1)$

输入量 T_1 的不确定度主要来源于校准装置水浴温度波动带来的不确定度, 其波动不超过 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$, 查表, 可知溶解氧饱和度每变化 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 其不确定度变化优于 2.0% , 则:

$$u_{\text{rel}}(T_1) = 0.5 \times 2.0\% = 1\%$$

E.4.4 标准数字温度计引入的不确定度 $u(T_2)$

输入量 T_2 的不确定度主要来源于标准数字温度计引入, 其不确定度引入量与校准装置水浴近似, 由标准数字温度计校准证书可得, 其相对标准偏差为 0.1% , $k=2$, 则由其引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(T_2) = \frac{0.1\%}{2} \times 100\% = 0.05\%$$

E. 4.5 空盒气压表引入的不确定度 $u(P)$

输入量 P 引入的不确定度主要是由测量大气压力的空盒气压表引入的，由空盒气压表校准证书可得，其相对标准偏差为 0.1%， $k=2$ ，则由其引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(P) = \frac{0.1\%}{2} = 0.05\%$$

E. 5 合成标准不确定度

E. 5.1 标准不确定度汇总表

表 E.3 输入量的标准不确定度汇总表

| 标准不确定度分量 $u(x)$ | 不确定度来源 | 标准不确定度 | c_i | $ c_i u(x)$ |
|-----------------------|-------------------|--------|-------|--------------|
| $u_{\text{rel}}(x_i)$ | 输入量 x_i 的标准不确定度 | 0.181% | 1 | 0.181% |
| $u_{\text{rel}}(B)$ | 标准物质引入的不确定度 | 0.667% | 1 | 0.667% |
| $u_{\text{rel}}(T_1)$ | 校准装置水浴引入的不确定度 | 1% | 1 | 1% |
| $u_{\text{rel}}(T_2)$ | 标准数字温度计引入的不确定度 | 0.05% | 1 | 0.05% |
| $u_{\text{rel}}(P)$ | 空盒气压表引入的不确定度 | 0.05% | 1 | 0.05% |

E. 5.2 标准不确定度的合成

输入量 $u_{\text{rel}}(x_i)$ 、 $u_{\text{rel}}(B)$ 、 $u_{\text{rel}}(T_1)$ 、 $u_{\text{rel}}(T_2)$ 、 $u_{\text{rel}}(P)$ 彼此独立不相关，所以合成标准不确定度可按式得到。

$$u_{\text{crel}}(\Delta c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(x_i) + u_{\text{rel}}^2(B) + u_{\text{rel}}^2(T_1) + u_{\text{rel}}^2(T_2) + u_{\text{rel}}^2(P)}$$

$$u_{\text{crel}}(\Delta c) = \sqrt{0.181^2 + 0.667^2 + 1^2 + 0.05^2 + 0.05^2} = 1.2\%$$

E. 5.3 不确定度的扩展

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度 U 为：

$$u_{\text{crel}}(\Delta c) = k \cdot u_{\text{crel}}(\Delta c) = 3\%$$

附录 F

温度示值误差的测量不确定度评定

F.1 概述

F.1.1 测量标准：标准数字温度计，测量范围（0~50）℃，分度值 0.1℃，最大允许误差：±0.15℃。

F.1.2 被测对象：溶解氧水质在线分析仪（温度测量部分）。

F.1.3 环境条件：环境温度：（0~40）℃；相对湿度：≤85%。

F.1.4 测量方法：将标准数字温度计和溶解氧水质在线分析仪电极放入校准装置中，标准温度计应和温度传感器尽量靠近，待数值稳定后同时读取标准数字温度计测量值 t_s 和溶解氧水质在线分析仪温度测量值，重复测量 3 次，按公式（F.1）计算仪器温度示值误差。

F.2 测量模型

$$\Delta t = t_R - t_S \quad (\text{F.1})$$

式中：

Δt ——溶解氧水质在线分析仪温度示值误差，℃；

t_R ——标准数字温度计的示值，℃；

t_S ——仪器温度示值，℃。

灵敏系数为：

$$c_1 = \partial \Delta t / \partial t = 1$$

$$c_2 = \partial \Delta t / \partial t_S = -1$$

F.3 标准不确定度来源

F.3.1 被测溶解氧水质在线分析仪测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{t})$ ，用 A 类标准不确定度评定。

F.3.2 被测溶解氧水质在线分析仪温度分辨力引入的不确定度 $u(B)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

F.3.3 标准数字温度计引入的不确定度 $u(T_1)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

F.3.4 校准装置波动引入的不确定度 $u(T_3)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

F.4 标准不确定度

F.4.1 输入量 t_i 的标准不确定度 $u(\bar{t})$ 的评定

输入量 t_i 的不确定度来源主要是被测仪器的测量结果得到的测量值，采用 A 类方法进行评定。被测对象在环境温度 20.2 °C，大气压力 1005 hPa 环境下对其进行校准的 $u(\bar{t})$ 评定与计算。测量结果见表 F.1。由公式 (F.2) 计算相对标准偏差，由公式 (F.3) 计算重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{t})$ ，计算结果见表 F.2。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}} \quad (\text{F.2})$$

$$u(\bar{t}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{F.3})$$

式中：

s ——实验标准偏差，°C；

\bar{t} ——测量结果的算术平均值，°C；

t_i ——第 i 次测量值，°C；

n ——测量次数， $n=10$ 。

表 F.1 测量结果

°C

| 标准值 (%) | 测量值 | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 20.2 | 20.3 | 20.3 | 20.4 | 20.3 | 20.4 | 20.3 | 20.4 | 20.4 | 20.3 | 20.5 |

经计算， $s=0.070^\circ\text{C}$ ，实际测量 3 次，取算术平均值为估计值，则：

$$u(\bar{t}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.040^\circ\text{C}$$

F.4.2 被测溶解氧水质在线分析仪温度分辨力不确定度 $u(B)$ 的评定。

被测溶解氧水质在线分析仪温度分辨力为 0.1°C，则不确定度区间半宽为 0.05°C，按均匀分布计算，则：

$$u(B) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ } ^\circ\text{C}$$

由于 $u(\bar{t})$ 大于 $u(B)$ ，则表示重复性引入的不确定度已包含分辨率引起的不确定度，则不考虑分辨率引起的不确定度。

F.4.3 标准数字温度计引入的不确定度 $u(T_1)$ 。

由标准数字温度计校准证书可得，其最大允许误差不超过 $\pm 0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，则不确定度区间半宽为 $0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，按均匀分布计算，则：

$$u(T_1) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ } ^\circ\text{C}$$

F.4.4 校准装置波动引入的不确定度 $u(T_3)$

由校准装置波动不超过 $\pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，按均匀分布计算，则由校准装置波动性引入的不确定度为：

$$u(T_3) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ } ^\circ\text{C}$$

F.5 合成不确定度

输入量 $u(\bar{t})$ 、 $u(T_1)$ 、 $u(T_2)$ 、 $u(T_3)$ 彼此独立不相关，所以合成标准不确定度可按下式得到。

$$u_c(\Delta t) = \sqrt{u^2(\bar{t}) + u^2(T_1) + u^2(T_2) + u^2(T_3)}$$

$$u_c(\Delta t) = \sqrt{0.040^2 + 0.029^2 + 0.029^2 + 0.289^2} = 0.295 \text{ } ^\circ\text{C}$$

F.6 扩展不确定度的评定

取包含因子 $k=2$ ，则溶解氧水质在线分析仪温度示值误差测量结果扩展不确定度为：

20 $^\circ\text{C}$ 点： $U=2 \times u_c(\Delta t)=2 \times 0.295 \text{ } ^\circ\text{C}=0.59 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

