



天津市地方计量技术规范

JJF(津)89-2023

溶解氧水质在线分析仪校准规范

Calibration Specification for On-line Dissolved
Oxygen Water Quality Analyzers

2023-03-01 发布

2023-06-01 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) 89-2023

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《低浓度溶解氧仪标定方法》、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。

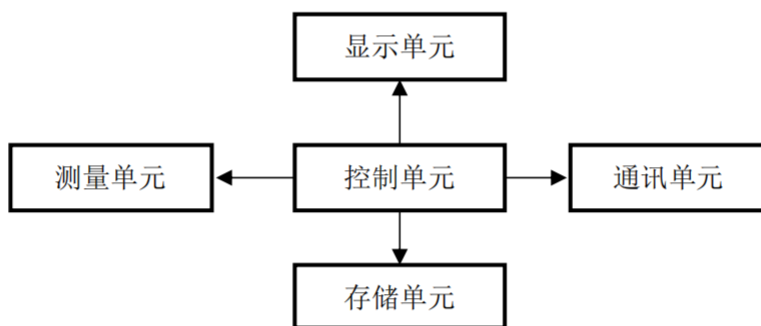


图 1 溶解氧水质在线分析仪仪器结构框图

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。

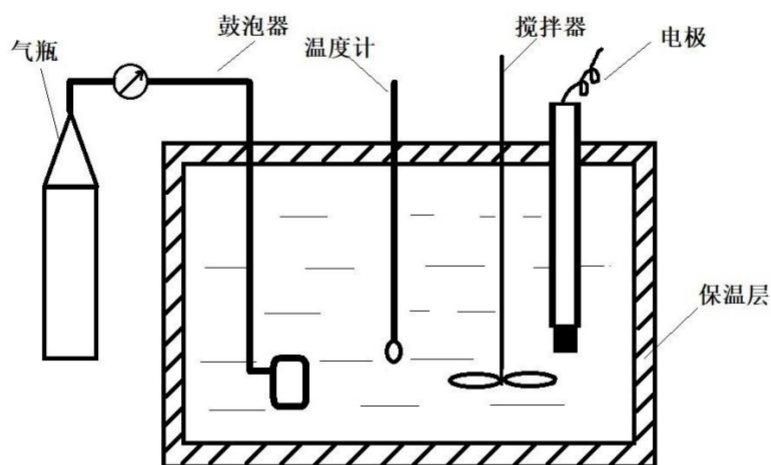


图 A 溶解氧水质在线分析仪校准装置结构图

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 条件下的水中饱和溶解氧浓度。

查表 B.1 可知，在 21°C、1000hPa 条件下饱和溶解氧浓度为 8.79mg/L，21°C、1013hPa 条件下饱和溶解氧浓度为 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 条件下饱和溶解氧浓度为 8.63 mg/L，22°C、1013hPa 条件下饱和溶解氧浓度为 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 (°C)	± 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下式得到。

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

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

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

