

# 微库仑法硫氯分析仪校准结果不确定度评定

## 一、硫含量示值误差测量结果的不确定度评定示例

### 1.1 概述

1.1.1 环境条件：温度（15~35）℃，相对湿度≤80%。

1.1.2 计量标准：国家有证硫含量标准物质。

### 1.1.3 测量方法

开机预热，按仪器使用要求调整载气流速、汽化段及燃烧段温度，待仪器稳定工作后，对标准物质重复测量 3 次，记录仪器测量值。微库仑法硫氯分析仪的硫含量示值误差是根据仪器测量结果与标准物质的标准值进行比较来确定的，下面以 50.0mg/L 的硫含量标准物质为例，对示值误差的不确定度进行评定。

### 1.2 测量模型及不确定度计算公式

#### 1.2.1 建立测量模型

根据微库仑法硫氯分析仪校准规范，按照式（1.1）计算仪器测量示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (1.1)$$

式中：

$\Delta c_r$ ——仪器相对示值误差，%；

$\bar{c}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ ——标准物质的标准值，mg/L。

#### 1.2.2 不确定度传播律

测量量  $\bar{c}$  与  $c_s$  彼此不相关，有：

$$u_c^2(\Delta c_r) = c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s) \quad (1.2)$$

灵敏系数为：

$c_1 = \frac{\partial(\Delta c_r)}{\partial(\bar{c}_r)} = \frac{1}{c_s}$

$c_2 = \frac{\partial(\Delta c_r)}{\partial(c_r)} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$

1.2.3 不确定度计算公式

示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度和标准溶液的标准值引入的不确定度分量，因各输入量彼此独立不相关，则由式（1.2）得出不确定度计算式（1.3）：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{\left(\frac{1}{c_s}\right)^2 \cdot u^2(\bar{c}) + \left(-\frac{\bar{c}}{c_s^2}\right)^2 \cdot u^2(c_s)}$$

(1.3)

式中， $u_c(\Delta c)$ 、 $u(\bar{c})$ 、 $u(c_s)$ 分别是示值误差的不确定度，以及测量平均值、标准溶液的标准值输入量引入的不确定度分量。

将 $u(\bar{c}) = \bar{c} \times u_r(\bar{c})$ 、 $u(c_s) = c_s \times u_r(c_s)$ 代入式（1.3），简化为式（1.4）：

$$u_c(\Delta c) = \frac{\bar{c}}{c_s} \cdot \sqrt{[u_r(\bar{c})]^2 + [u_r(c_s)]^2}$$

(1.4)

式中， $u_r(\bar{c})$ 、 $u_r(c_s)$ 分别测量平均值、标准溶液的标准值输入量引入的相对标准不确定度分量。

1.3 标准不确定度分析与评定

1.3.1 标准不确定度分量来源及其描述

各标准不确定度分量来源及其描述见表 1.1。

表 1.1 标准不确定度分量来源及其描述

标准不确定度分量	不确定度来源	分量描述
$u_r(\bar{c})$	测量结果平均值引入的相对不确定度	测量重复性引入的相对不确定度分量 $u_{r1}(\bar{c})$
		读数分辨力引入的相对不确定度分量 $u_{r2}(\bar{c})$
$u_r(c_s)$	校准点的标准值引入	有证标准物质定值引入的相对不确定度分量 $u_{r1}(c_s)$

	的相对不确定度	微量进样器引入的相对不确定度分量 $u_{r2}(c_s)$
--	---------	--------------------------------

### 1.3.2 输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u_r(\bar{c})$ 的评定

输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度分量 $u(\bar{c})$ 的来源有两个，一是测量重复性引入的相对不确定度分量 $u_{r1}(\bar{c})$ ；二是读数分辨力引入的相对不确定度分量 $u_{r2}(\bar{c})$ 。

#### 1.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_{r1}(\bar{c})$

测量重复性引入的不确定度分量 $u_{r1}(\bar{c})$ ，可以通过连续测量得到测量列，重复性引入的标准不确定度采用 A 类方法进行评定。

选择一台性能稳定、工作正常的仪器，选取标准值为 50.2mg/L 的硫含量标准物质，连续测量 10 次，所得测量数据如下 (mg/L): 49.82、49.75、50.13、50.15、49.92、50.02、50.04、49.97、49.96、50.09，计算得到的平均值为 49.98mg/L，实验标准偏差为 0.13mg/L。

由于实际测量是在重复性条件下测量 3 次，以 3 次的算术平均值为测量结果，则被校仪器的示值重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$ ：

$$u_{r1}(\bar{c}) = \frac{0.13}{\sqrt{3} \times 49.98} = 0.15\%$$

#### 1.3.2.2 读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$

由于仪器的读书分辨力引入的不确定度远小于仪器测量重复性引入的不确定度，因此本例忽略未考虑。

$$u_r(\bar{c}) = u_{r1}(\bar{c}) = 0.15\%$$

### 1.3.3 输入量 $c_s$ 的标准不确定度 $u_r(c_s)$ 的评定

输入量 $c_s$ 的标准不确定度分量 $u_r(c_s)$ 的来源有二个，一是有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_{r1}(c_s)$ ，二是微量进样器引入的不确定度分量 $u_{r2}(c_s)$ 。

#### 1.3.3.1 有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_{r1}(c_s)$

查标准物质证书得，硫含量标准物质的扩展不确定度  $U=1.2\text{mg/L}$  ( $k=2$ )，按 B 类方法进行评定，则：

$$u_{r1}(c_s) = \frac{1.2}{2 \times 50.2} = 1.2\%$$

1.3.3.2 微量进样器引入的不确定度分量 $u_{r2}(c_s)$

微量进样器的不确定度  $U_{rel}=2\%$  ( $k=2$ )，则由微量进样器引入的不确定度分量 $u_{r2}(c_s)$ ：

$$u_{r2}(c_s) = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

校准点的标准值引入的标准不确定度为：

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_{r1}^2(c_s) + u_{r2}^2(c_s)} = 1.56\%$$

1.4 不确定度分量汇总表

不确定度分量汇总表见表 1.2。

表 1.2 不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	$\frac{\bar{c}}{c_s}$
$u_r(\bar{c})$	测量平均值引入的不确定度	0.15%	0.995
$u_r(c_s)$	校准点的标准值引入的不确定度	1.56%	

1.5 合成标准不确定度

按式 (1.4) 计算合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta c) = \frac{\bar{c}}{c_s} \cdot \sqrt{[u_r(\bar{c})]^2 + [u_r(c_s)]^2} = 1.57\%$$

1.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ， $U_r = k \cdot u_{cr}(\Delta c_r) = 3.2\%$ ，该硫含量校准点示值误差校准结果的扩展不确定度为：

$$U_{rel}=3.2\%, k=2$$

## 二、氯含量示值误差测量结果的不确定度评定

### 2.1 概述

2.1.1 环境条件：温度（15~35）℃，相对湿度≤80%。

2.1.2 计量标准：国家有证氯含量标准物质。

### 2.1.3 测量方法

开机预热，按仪器使用要求调整载气流速、汽化段及燃烧段温度，待仪器稳定工作后，对标准物质重复测量 3 次，记录仪器测量值。微库仑法硫氯分析仪的示值误差是根据仪器测量结果与标准物质的标准值进行比较来确定的，下面以 5.0mg/L 的氯含量标准物质为例，对示值误差的不确定度进行评定。

### 2.2 测量模型及不确定度计算公式

#### 2.2.1 建立测量模型

根据微库仑法硫氯分析仪校准规范，按照式（2.1）计算仪器测量示值误差。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (2.1)$$

式中：

$\Delta c$ ——仪器的示值误差，mg/L；

$\bar{c}$ ——测量值的算术平均值，mg/L；

$c_s$ ——标准物质的标准值，mg/L。

#### 2.2.2 不确定度传播律

测量量 $\bar{c}$ 与 $c_s$ 彼此不相关，有：

$$u_c^2(\Delta c) = c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s) \quad (2.2)$$

灵敏系数为：  $c_1 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(\bar{c})} = 1$   $c_2 = \frac{\partial(\Delta c_s)}{\partial(c_s)} = -1$

2.2.3 不确定度计算公式

示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度和校准点的标准值引入的不确定度，因各输入量彼此独立不相关，则由式（2.2）得出不确定度计算式（2.3）：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)}$$
 (2.3)

式中，  $u_c(\Delta c)$ 、  $u(\bar{c})$ 、  $u(c_s)$  分别是示值误差的不确定度以及测量平均值、校准点的标准值二个输入量引入的不确定度分量。

2.3 标准不确定度分析与评定

2.3.1 标准不确定度分量来源及其描述

各标准不确定度分量来源及其描述见表 2.1。

表 2.1 标准不确定度分量来源及其描述

标准不确定度分量	不确定度来源	分量描述
$u(\bar{c})$	测量结果平均值引入的相对不确定度	测量重复性引入的相对不确定度分量 $u_1(\bar{c})$
		读数分辨力引入的相对不确定度分量 $u_2(\bar{c})$
$u(c_s)$	校准点的标准值引入的相对不确定度	有证标准物质定值引入的相对不确定度分量 $u_1(c_s)$
		微量进样器引入的相对不确定度分量 $u_2(c_s)$

2.3.2 输入量  $\bar{c}$  的标准不确定度  $u(\bar{c})$  的评定

输入量  $\bar{c}$  的标准不确定度分量  $u(\bar{c})$  的来源有两个，一是测量重复性引入的相

对不确定度分量  $u_1(\bar{c})$ ；二是读数分辨力引入的相对不确定度分量  $u_2(\bar{c})$ 。

### 2.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$

测量重复性引入的不确定度分量  $u_1(\bar{c})$ ，可以通过连续测量得到测量列，重复性引入的标准不确定度采用 A 类方法进行评定。

选择一台性能稳定、工作正常的仪器，选取标准值为 5.07mg/L 的氯含量标准物质，连续测量 10 次，所得测量数据如下 (mg/L)：5.06、5.10、5.03、4.98、4.95、4.92、4.92、5.06、5.01、5.02，计算得到的平均值为 5.00mg/L，实验标准偏差为 0.062 mg/L。

由于实际测量是在重复性条件下测量 3 次，以 3 次的算术平均值为测量结果，则被校仪器的示值重复性引入的不确定度分量  $u_1(\bar{c})$ ：

$$u_1(\bar{c}) = \frac{0.062}{\sqrt{3}} = 0.036 \text{ mg/L}$$

### 2.3.2.2 读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$

由于仪器的读书分辨力引入的不确定度远小于仪器测量重复性引入的不确定度，因此本例忽略未考虑。

$$u(\bar{c}) = u_1(\bar{c}) = 0.036 \text{ mg/L}$$

### 2.3.3 输入量 $c_s$ 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

输入量  $c_s$  的标准不确定度分量  $u(c_s)$  的来源有二个，一是有证标准物质定值引入的不确定度分量  $u_1(c_s)$ ，二是微量进样器引入的不确定度分量  $u_2(c_s)$ 。

#### 2.3.3.1 有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_1(c_s)$

查标准物质证书得，氯含量标准物质的扩展不确定度  $U=0.15\text{mg/L}$  ( $k=2$ )，按 B 类方法进行评定，则：

$$u_{r1}(c_s) = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{ mg/L}$$

#### 2.3.3.2 微量进样器引入的不确定度分量 $u_2(c_s)$

#### C.3.3.2 微量进样器引入的不确定度分量 $u_{r2}(c_s)$

微量进样器的不确定度  $U_{\text{rel}}=2\%$  ( $k=2$ )，则由微量进样器引入的不确定度分量  $u_{r2}(c_s)$ ：

$$u_{r2}(c_s) = \frac{2\%}{2} \times 5.07 = 0.057\text{mg/L}$$

校准点的标准值引入的标准不确定度为：

$$u(c_s) = \sqrt{u_1^2(c_s) + u_2^2(c_s)} = 0.094\text{mg/L}$$

2.4 不确定度分量汇总表

不确定度分量汇总表见表 2.2。

表 2.2 不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度
$u(\bar{c})$	测量平均值引入的不确定度	0.036mg/L
$u(c_s)$	校准点的标准值引入的不确定度	0.094mg/L

2.5 合成标准不确定度

按式 (2.4) 计算合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = 0.1\text{mg/L}$$

2.6 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ ， $U = k \cdot u_c(\Delta c) = 0.2\text{mg/L}$ ，该氯含量校准点示值误差校准结果的扩展不确定度为：

$$U=0.2\text{mg/L}, \quad k=2$$