

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

水中五日生化需氧量 全自动测定仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Biochemical Oxygen Demand
after 5 Days (BOD₅) Apparatus in Water

XXXX - XX - XX 发布 XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局发布

水中五日生化需氧量 全自动测定仪校准规范

JJF XXX—XXXX

Calibration Specification for Automatic Biochemical

Oxygen Demand after 5 Days (BOD₅) Apparatus in Water

归口单位：全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位：天津市生态环境监测中心

河北省产品质量安全检测技术中心

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：中国环境监测总站

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

王琳（天津市生态环境监测中心）

XXX（单位）

参加起草人：

XXX（单位）

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.....	(2)
5.3 测量设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 溶解氧校准.....	(2)
6.2 BOD ₅ 浓度校准.....	(3)
6.3 温度.....	(4)
6.3.1 偏差.....	(4)
6.3.2 波动度.....	(5)
6.3.3 均匀度.....	(5)
7 校准结果表达.....	(5)
8 复校时间间隔.....	(6)
9 方法比较.....	(6)
附录 A 标准溶液及溶解氧校准用水配制附录.....	(8)
附录 B 氧在不同水温、大气压的水中饱和浓度值及内插法计算水中饱和溶解氧浓度.....	(9)
附录 C 校准原始记录格式(推荐)	(11)
附录 D 校准证书内页格式(推荐)	(13)
附录 E BOD ₅ 示值误差测量不确定度评定示例.....	(14)
附录 F 环境试验设备温度偏差测量不确定度评定示例.....	(17)

引言

本规范依据 JJF 1071 国家计量校准规范编写规则、JJF 1001 通用计量术语及定义和 JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示制定，共同构成支撑本规范的基础性系列标准。

本规范参考了 HJ 505-2009《水质五日生化需氧量（BOD₅）的测定稀释与接种法》GB/T 5170.2-2017《环境试验设备检验方法第 2 部分：温度试验设备》等相关内容。

本规范为首次发布。

水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于自动稀释与接种方法的水中五日生化需氧量（BOD₅）全自动测定仪的校准。

2 引用文件

JJF 1101-2019 环境试验设备温度、湿度参数校准规范

JJG 291-2018 溶解氧测定仪检定规程

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本规范。

3 概述

水中五日生化需氧量全自动测定仪（以下简称 BOD₅ 测定仪）通过电极测定水样培养五天前后的溶解氧浓度并计算差值，可监测地表水、生活污水和工业废水等水体中五日生化需氧量浓度。

生化需氧量是指规定的条件下，微生物分解水中的某些可氧化的物质，特别是分解有机物的生物化学过程消耗的溶解氧。通常情况下是指水样充满完全密闭的溶解氧瓶中，在（20±1）℃ 的暗处培养 5 d±4 h，分别测定培养前后水样中溶解氧的质量浓度，由培养前后溶解氧的质量浓度之差，计算每升样品消耗的溶解氧量，以 BOD₅ 形式表示。

BOD₅ 测定仪主体包含机械臂、测定探头、蠕动泵、样品盘等部分，由程序控制机械臂实现自动样品稀释、试剂加注、自动开盖与加盖。可按程序设置采用稀释与接种法由测定探头自动完成水中溶解氧浓度的测定，实现溶氧电极自动清洗等功能，配有 20℃ 生化培养箱对样品恒温培养，最后由内置计算程序根据溶氧浓度和相应的稀释倍数自动计算出五日生化需氧量结果数据。

4 计量特性

仪器的计量特性见表 1。

表 1 仪器计量特性

计量特性		计量特性指标
溶解氧	浓度示值误差	$\pm 0.50 \text{ mg/L}$
	重复性	不超过 0.15 mg/L
BOD_5	示值误差	$\pm 15\%$
	重复性	$\leq 5\%$
温度	偏差	$\pm 1.0^\circ\text{C}$
	波动度	$\pm 0.5^\circ\text{C}$
	均匀度	0.5°C
注：以上计量特性要求仅供参考，不作为符合性依据		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（10~40） $^\circ\text{C}$ ，校准过程中温度变化不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 供电电源：交流电压（220 $\pm$ 22）V，频率（50 $\pm$ 0.5）Hz。

5.2 测量标准

5.2.1 水中五日生化需氧量成分分析国家标准物质：相对扩展不确定度不大于 5%（ $k=2$ ）。

5.2.2 溶解氧校准用水：校准用水的制备见附录 A.2。

5.3 测量设备

5.3.1 恒温水槽：恒温可满足 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 范围，温度波动度不大于 0.2°C ，均匀性不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，搅拌速度稳定，并附有多孔塑料浮盖。

5.3.2 温度计：多通道温度显示仪表或多路温度测量装置，传感器应选用四线制铂电阻温度计，通道传感器数量不少于 9 个，分辨率不低于 0.01°C 。

5.3.3 气压表：测量范围（80~106）kPa，0.1 级。

5.3.4 鼓泡器：多孔。

5.3.5 单标线容量瓶：A 级

5.3.6 单标线吸量管：A 级

6 校准项目和校准方法

6.1 溶解氧校准

6.1.1 溶解氧浓度示值误差

将恒温水槽温度调节至 20℃ 左右，按照附录 A.2.2 制备饱和溶解氧。按说明书要求校正电极（测定电极的零点和满量程），将电极插入水中在此温度点轻轻摆动测定（荧光法电极校准时无需摆动），稳定后读取示值，重复测量 2 次，计算测量算术平均值，按公式（1）计算溶解氧浓度示值误差。

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

式中：

Δc — 溶解氧示值误差，mg/L；

c_s — 溶解氧浓度参考值，查表（附录C）与内插法计算，mg/L；

$\bar{c}$ — 溶解氧测定值的平均值，mg/L。

6.1.2 溶解氧重复性

重复性校准在与室温接近的饱和溶解氧水中进行。连续重复测量 6 次，分别记录仪器的示值，按公式（2）计算溶解氧测量的重复性。

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

式中：

s — 溶解氧重复性，mg/L；

c_i — 第*i*次测定值，mg/L；

$\bar{c}$ — 6次测定值的平均值，mg/L；

n — 测量次数， $n = 6$ 。

6.2 BOD₅浓度校准

6.2.1 浓度示值误差

按照仪器使用说明书要求对仪器进行初始化。根据需要均匀选取水中五日生化需氧

量标准物质溶液三个浓度点，进行包含稀释过程在内的全程序测量，每个点重复测量 3 次。计算出 3 次测量值的平均值，按式（3）计算仪器示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

Δc_r —示值相对误差，%；

$\bar{c}$ —3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

c_s —标准物质浓度值，mg/L。

6.2.2 重复性

选取测量量程 50% 浓度点的标准溶液，重复测量 6 次，按照公式（4）计算仪器示值重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

s_r —仪器重复性，%；

c_i —仪器第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{c}$ —6 次测量值的平均值，mg/L；

n —测量次数， $n=6$ 。

6.3 温度

6.3.1 偏差

在样品室中按照对角线的原则均放置 9 个温度传感器，如样品室体积小于 1 m^3 放置 5 个温度传感器即可（见示意图 1），各布点与设备内壁距离为各边长的 $1/10$ ，温度设定 20°C ，待仪器显示温度稳定后开始记录各测量点温度。记录时间间隔为 2min，连续运行 30 min，按公式（5）计算温度偏差。

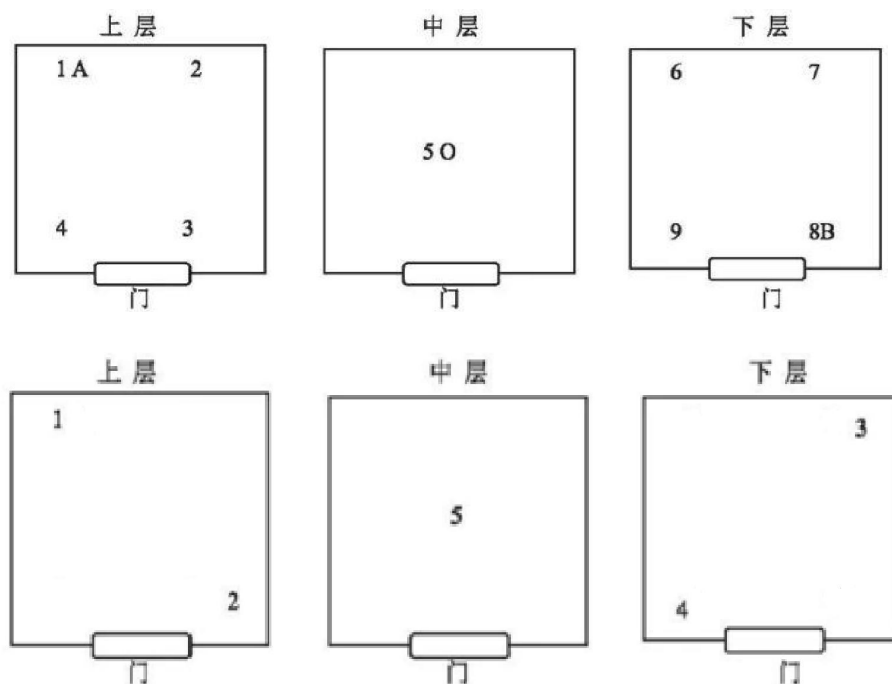


图 1 温度传感器探头放置示意图

$$\begin{aligned}\Delta t_{max} &= t_{max} - t_s \\ \Delta t_{min} &= t_{min} - t_s\end{aligned}\quad (5)$$

式中：

Δt_{max} — 温度上偏差，℃；

Δt_{min} — 温度下偏差，℃；

t_{max} — 各测量点规定时间内测量的最高温度，℃；

t_{min} — 各测量点规定时间内测量的最低温度，℃；

t_s — 设备设定温度，℃。

6.3.2 波动度

环境试验设备在稳定状态下，工作空间各测量点 30 min（每 2 min 测试一次）内实测最高温度与最低温度之差的一半，冠以“±”号，取全部测量点中变化量的最大值作为温度波动度校准结果。

按公式（6）计算温度波动度：

$$\Delta t_f = \pm \max[(t_{jmax} - t_{jmin}) / 2] \quad (6)$$

式中：

Δt_f — 温度波动度，℃；

t_{jmax} — 测量点j在测量中的最高温度，℃；

t_{jmin} — 测量点j在测量中的最低温度，℃。

6.3.3 均匀度

环境试验设备在稳定状态下，工作空间各测量点 30 min 内（每 2 min 测试一次）每次测量中实测最高温度与最低温度之差的算术平均值。

按公式（7）计算温度均匀度：

$$\Delta t_u = \sum_{i=1}^n (t_{imax} - t_{imin}) / n \quad (7)$$

式中：

Δt_u — 温度均匀度，℃；

t_{imax} — 各测量点在第*i*次测得的最高温度，℃；

t_{imin} — 各测量点在第*i*次测得的最低温度，℃。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少包含以下信息：

- 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) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送检客户的名称和地址；
- 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受日期
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，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) 校准证书和校准报告签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素决定，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

标准溶液及溶解氧校准用水配制

A.1 试验用空白水

使用去离子水或满足《分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682-2008）》中规定的实验室二级用水要求。

A.2 溶解氧校准用水的制备

A.2.1 无氧水的制备

500 ml 的烧杯中加入 250ml 蒸馏水，然后加入 500mg 的亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）及微量二价钴盐，例如六水合氯化钴（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）作催化剂。搅拌均匀后使用。

A.2.2 饱和溶氧水的制备

在恒温水浴内灌入 2/3 容积的新鲜蒸馏水，水温调节到检定时所需的温度，使用空气泵向水中连续曝气 60min 以上停止曝气，水静止 30min 后即可倒入检测瓶内使用。

附录 B

氧在不同水温、大气压的水中饱和浓度值

及内插法计算水中饱和溶解氧浓度

B.1 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

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	13.46	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

表 B.1 (续)

温度/℃	大气压/hPa									
	800	833	867	900	933	967	1000	1013	1033	1066
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
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	5.79	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

注：引用 ISO 5814：2012《水质溶解氧的测定电化学探头法》数据，未在表上列出的水中饱和溶解氧浓度通过内插法计算得到。

B.2 内插法计算水中饱和溶解氧浓度示例

计算温度 20.3℃，大气压力 1020hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

查表得到 20℃、1013 hPa 饱和溶解氧浓度为 9.09 mg/L，21℃、1013 hPa 饱和溶解氧浓度为 8.92 mg/L，20℃、1033 hPa 饱和溶解氧浓度为 9.28 mg/L，21℃、1033h Pa 饱和溶解氧浓度为 9.10mg/L。

(20~21)℃附近、1013 hPa 下，温度每升高 1℃，饱和溶解氧浓度变化量：

$$(8.92 \text{ mg/L} - 9.09 \text{ mg/L}) \div 1^\circ\text{C} = -0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

(20~21)℃附近、1033hPa 下，温度每升高 1℃，饱和溶解氧浓度变化量：

$$(9.10 \text{ mg/L} - 9.28 \text{ mg/L}) \div 1^\circ\text{C} = -0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

20.3℃、1013hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

$$9.09 \text{ mg/L} + (-0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (20.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 9.039 \text{ mg/L}$$

20.3℃、1033 hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

$$9.28 \text{ mg/L} + (-0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (20.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 9.226 \text{ mg/L}$$

20.3℃下，(1013~1033) hPa，大气压力每升高 1hPa，饱和溶解氧浓度变化量：

$$(9.226 \text{ mg/L} - 9.039 \text{ mg/L}) \div 1 \text{ hPa} = 0.00935 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$$

20.3℃，1020hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

$$9.039 \text{ mg/L} + 0.00935 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1} \times (1020 \text{ hPa} - 1013 \text{ hPa}) = 9.10 \text{ mg/L}。$$

即在温度 20.3℃，大气压力 1020hPa 下，水中饱和溶解氧浓度为 9.10 mg/L。

附录 C

校准原始记录格式（推荐）

校准证书编号：

客户名称		仪器名称			
生产厂家		型号规格			
出厂编号		校准日期			
环境温度/℃		相对湿度/%			
校准地址		其他			
校准人员		核验人员			
校准依据					
校准使用的标准物质及设备					
名称	测量范围	不确定度/准确 度等级/最大 允许误差	设备编号	检定/校准 证书编号	有效期

1 溶解氧示值误差

标准溶液		测量值 mg/L		平均值 mg/L	示值误差 mg/L
温度℃	对应浓度 mg/L	1	2		

2 BOD₅ 示值误差

标准溶液浓度 mg/L	测量值 mg/L			平均值 mg/L	示值误差%
	1	2	3		

3 重复性

测量值 mg/L						浓度测定 平均值 mg/L	重复性 mg/L 或%
1	2	3	4	5	6		

4 温度

温度设定值：_____℃

次数	实测温度值								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
最大值									
最小值									

附录 D

校准证书内页格式（推荐）

校准项目及结果表达					
序号	校准项目		校准结果		
1	溶解氧	浓度示值误差			
2		重复性			
4	BOD ₅	示值误差			
5		重复性			
6	温度	偏差			
7		波动度			
8		均匀度			

以下空白

第 X 页，共 X 页

附录 E

BOD₅ 示值误差测量不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 测量方法

按照仪器使用说明书要求对仪器进行初始化，选取水中五日生化需氧量国家有证标准物质，取 1000 mg/L 五日生化需氧量标准溶液 10.0 ml 至 250 ml 单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 40.0mg/L 五日生化需氧量标准中间液。再取 40.0 mg/L 五日生化需氧量标准中间液 100 ml 至 1000 ml 单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 4.0mg/L 五日生化需氧量标准溶液，用此溶液进行测定。

重复测量 3 次，计算 3 次平均值与标准溶液浓度值的相对误差作为仪器的示值误差。

E.1.2 测量标准及对象

标准物质：水中五日生化需氧量国家有证标准物质，编号 GBW (E) 080550，保证值 1000 mg/L，相对扩展不确定度 5%， $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、单标线吸量管，A 级。

校准对象：水中五日生化需氧量全自动测定仪。

E.2 测量模型

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中：

Δc_r —示值相对误差，%；

$\bar{c}$ —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。

E.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s} \quad (\text{E.2})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2} \quad (\text{E.3})$$

E.3 不确定度来源分析

测量结果的不确定度来源主要有以下几个：

a)测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$;

b)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 $u_1(c_s)$ ，以及标准物质稀释引入的标准不确定度 $u_2(c_s)$ 。

E.4 标准不确定度评定

E.4.1 仪器示值重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

选择配制好的 4.0 mg/L 五日生化需氧量标准物质，连续测量 10 次，测量值为 4.2、4.0、4.1、3.9、4.1、4.2、3.9、4.1、3.8、3.9mg/L。

根据贝塞尔公式得到单次测量标准偏差：

$$s=0.140 \text{ mg/L}$$

实际测量中，以 3 次测量的平均值作为测量结果，所以：

$$u(\bar{c}) = \frac{0.14}{\sqrt{3}} = 0.08 \text{ mg/L}$$

E.4.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

E.4.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$

有证标准物质的相对扩展不确定度为 5%， $k=2$ 。

$$u_r(c_s) = \frac{5\%}{2} = 0.025$$

E.4.2.2 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$

用 10 ml A 级单标线吸量管移取 10 mg/L 五日生化需氧量标准溶液至 250 ml A 级单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 40.0mg/L 五日生化需氧量标准溶液。用 100 ml A 级单标线吸量管移取 40 mg/L 五日生化需氧量标准溶液至 1000 ml A 级单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 4.0 mg/L 五日生化需氧量标准溶液。

10 ml A 级单标线吸量管的最大允许误差 $\pm 0.020 \text{ ml}$ ，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.020 \text{ ml}}{10 \text{ ml} \times \sqrt{3}} = 0.00115$$

250 ml A 级单标线容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.15 \text{ ml}$ ，按均匀分布计算：

$$u_r(V_2) = \frac{0.15 \text{ ml}}{250 \text{ ml} \times \sqrt{3}} = 0.00035$$

100 ml A 级单标线吸量管的最大允许误差 $\pm 0.080 \text{ ml}$ ，按均匀分布计算：

$$u_r(V_3) = \frac{0.080 \text{ ml}}{100 \text{ ml} \times \sqrt{3}} = 0.00046$$

1000 ml A 级单标线容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.40 \text{ ml}$ ，按均匀分布计算：

$$u_r(V_4) = \frac{0.40 \text{ ml}}{1000 \text{ ml} \times \sqrt{3}} = 0.00023$$

在移液及定容过程中，实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 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 $2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ ，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%，稀释过程移液及定容共 4 次。

标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(c_s)$ ：

$$u_{2r}(c_s) = \sqrt{4 \times (0.00024)^2 + (0.00115)^2 + (0.00035)^2 + (0.00046)^2 + (0.00023)^2} = 0.0014$$

E.4.2.3 浓度 4.0 mg/L 五日生化需氧量标准溶液的标准不确定度 $u(c_s)$

$$u(c_s) = 4.0 \times u_r(c_s) = 4.0 \times \sqrt{u_{1r}(c_s)^2 + u_{2r}(c_s)^2} = 4.0 \times \sqrt{(0.025)^2 + (0.0014)^2} = 0.10 \text{ mg/L}$$

E.5 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 E.1。

表 E.1 标准不确定度汇总表

标准 不确定度	不确定度来源		标准不确 定度 mg/L	灵敏系数 c_i
$u(\bar{c})$	输入量 $\bar{c}$ 引入的 标准不确定度	仪器示值重复性引入 的标准不确定度	0.08	0.25
$u(c_s)$	输入量 c_s 引入 的标准不确定度	有证标准物质引入的相对标准 不确定度 $u_{1r}(c_s) = 0.025$	0.10	-0.25
		标准物质稀释引入的相对标准 不确定度 $u_{2r}(c_s) = 0.0014$		

E.6 扩展不确定度

取 $k=2$ ，测量点 4.0 mg/L 五日生化需氧量示值误差测量结果的相对扩展不确定度：

$$U_{rel} = k u_c(\Delta c_r) = k \sqrt{c_1^2 u(\bar{c})^2 + c_2^2 u(c_s)^2} = 2 \times \sqrt{(0.25)^2 \times (0.08)^2 + (-0.25)^2 \times (0.10)^2} = 2 \times 3.2\% = 6.4\%$$

附录 F

环境试验设备温度偏差测量不确定度评定示例

F.1 概述:

F.1.1 被校对象:

恒温箱，温度设定分辨力：0.1℃，校准点：温度 20℃。

F.1.2 测量标准:

温湿度场巡检仪，温度指示分辨力：0.001℃。测量时带修正值使用，温度不确定度 $U=0.04^\circ\text{C}$ ， $k=2$ 。

F.1.3 校准方法:

按照本规范对温度偏差的校准要求，将标准器——温湿度场巡检仪的温度传感器按规范图 1 测试点要求布置。恒温箱设定值：20℃，开启运行。试验设备达到设定值并稳定后开始记录设备的温度值及各布点温度，记录时间间隔为 2min，30min 内共记录 16 组数据。

计算各温度测试点 30min 内测量的最高温度与设定温度的差值，即为温度上偏差；各测试点 30min 内测量的最低温度与设定温度的差值，即为温度下偏差。

F.2 测量模型

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_s$$

式中：

$\Delta t_{\max}$ — 温度上偏差，℃；

$t_{\max}$ — 各测量点规定时间内测量的最高温度，℃；

t_s — 设备设定温度，℃。

F.3 不确定度来源分析:

被校对象测量重复性引入的标准不确定度分量；标准器分辨力引入的标准不确定度分量；标准器修正值引入的标准不确定度分量；标准器的稳定性引入的标准不确定度分量。

由于上偏差与下偏差不确定度来源和数值相同，因此本示例仅以温度上偏差为例进行不确定度评定。

F.4 标准不确定度评定

F.4.1 温度测量重复性引入的标准不确定度分量 u_1

在 20℃ 校准点重复测量 16 次，标准偏差 s 用下式计算：

$$u_1 = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.039^\circ\text{C}$$

F.4.2 标准器温度分辨力引入的标准不确定度分量 u_2

标准器温度分辨力为 0.001℃，不确定度区间半宽 0.0005℃，服从均匀分布，则分辨力引入的标准不确定度分量：

$$u_2 = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.0003^\circ\text{C}$$

F.4.3 标准器温度修正值引入的不确定度分量 u_3

标准器温度修正值的不确定度 $U=0.04^\circ\text{C}$ ， $k=2$ ，则标准器温度修正值引入的标准不确定度分量：

$$u_3 = \frac{U}{k} = 0.02^\circ\text{C}$$

F.4.4 标准器温度稳定性引入的标准不确定度分量 u_4

本标准器相邻两次校准温度修正值最大变化 0.10℃，按均匀分布，由此引入的标准不确定度分量：

$$u_4 = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058^\circ\text{C}$$

F.5 温度上偏差校准标准不确定度分量汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度
u_1	温度测量重复性	0.039
u_2	标准器温度分辨力	0.0003
u_3	标准器温度修正值	0.02
u_4	标准器温度稳定性	0.058

F.6 温度上偏差校准合成标准不确定度 u_c 计算

由于 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 相互独立，则合成标准不确定度 u_c 按下式计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 0.073^\circ\text{C}$$

F.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，温度上偏差校准不确定度为：

$$U=k \times u_c=0.15^{\circ}\text{C}$$
