

全国物理化学计量技术委员会（MTC17）

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范
不确定度评定报告

2026 年 8 月

示值误差测量不确定度评定示例

1 校准条件及测量方法

1.1 环境条件：温度 20.5℃，相对湿度 46%。

1.2 校准用标准物质：轻质油品中氯含量国家有证标准物质，标准值分别为（50.0 ± 1.0）mg/kg（ $k=2$ ）和（5.00 ± 0.15）mg/kg（ $k=2$ ）。

1.3 测量方法：

开机预热，按测氯仪说明书调整仪器至正常工作状态。将标准物质倒入样品杯，膜封后放入样品室进行测试，重复测量 3 次，记录测量值。测氯仪示值误差是根据氯浓度测量结果与标准物质的标准值进行比较来确定的，下面分别以氯浓度 50.0 mg/kg 和 5.00 mg/kg 为例，对示值误差的不确定度进行评定。

2 50.0 mg/kg 测量点不确定度评定示例

2.1 测量模型及不确定度计算公式

2.1.1 建立测量模型

示值误差测量模型见（1）

$$\Delta x_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

Δx_r ——仪器示值误差，%；

$\bar{x}$ ——3 次测量值的算术平均值，mg/kg；

x_s —— 标准物质标准值，mg/kg。

2.1.2 不确定度传播率

测量值 $\bar{x}$ 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见（2）：

$$u_c^2(\Delta x_r) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x_r}{\partial \bar{x}} = \frac{1}{x_s} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x_r}{\partial x_s} = -\frac{\bar{x}}{x_s^2}$$

2.1.3 不确定度计算公式

测氯仪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测量点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，则由公式(2)得出不确定度计算公式(3):

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{\left[\frac{1}{x_s} \right]^2 u^2(\bar{x}) + \left[-\frac{\bar{x}}{x_s^2} \right]^2 u^2(x_s) \dots \dots \dots (3)}$$

式中， $u_c(\Delta x_r)$ 是示值误差的不确定度； $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别为测量重复性及标准物质标准值输入量引入的不确定度分量。

2.2 不确定度评定

2.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定，用测氯仪对标准值 50.00 mg/kg 的标准物质进行 10 次测量，得到测量结果见表 1:

表 1 50.00 mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 mg/kg	50.5	50.2	50.1	49.8	50.1	50.6	50.0	50.1	50.2	50.2

计算得到 10 次测量的平均值为 50.2 mg/kg，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.230 mg/kg，按规范校准时示值误差取 3 次重复测量的平均值，由此测量重复性引入的不确定度为:

$$u(\bar{x}) = \frac{0.230}{\sqrt{3}} = 0.133 \text{ mg/kg}$$

2.2.2 标准物质的不确定度

氯标准物质的扩展不确定度为 $U=1.0 \text{ mg/kg}$ ($k=2$)，因此标准物质引入的不确定度为:

$$u(x_s) = \frac{1.0}{2} = 0.50 \text{ mg/kg}$$

2.3 不确定度分量汇总

仪器分辨力的不确定度可忽略不计，因此各标准不确定度分量见表 2

表 2 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.133 mg/kg	0.0200 kg/mg	0.0027
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.50 mg/kg	-0.0201 kg/mg	0.0101

2.4 合成标准不确定度

示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{0.0027^2 + 0.0101^2} \times 100\% = 1.05\%$$

2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则 50.0mg/kg 测量点示值误差校准结果扩展不确定度为：

$$U = 2 \times 1.05\% \approx 2.1\%$$

3 5.00 mg/kg 测量点不确定度评定示例

3.1 测量模型及不确定度计算公式

3.1.1 测量模型

示值误差测量模型见 (4)

$$\Delta x = \bar{x} - x_s$$

(4)

式中：

Δx —— 仪器示值误差，mg/kg；

$\bar{x}$ —— 3 次测量值的算术平均值，mg/kg；

x_s —— 标准物质标准值，mg/kg。

3.1.2 不确定度传播律

测量量 $\bar{x}$ 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见（5）：

$$u_c^2(\Delta x) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \quad (5)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

3.1.3 不确定度计算公式

仪器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测量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（5）得出不确定度计算式（6）：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} \quad (6)$$

式中： $u_c(\Delta x)$ 、 $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别是示值误差的合成标准不确定度以及测量平均值、测量点的标准值引入的标准不确定度。

3.2 不确定度评定

3.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定，用氯含量分析仪对标准值 5.00 mg/kg 的标准物质进行 10 次测量，得到测量结果见表 3：

表 3 5.00 mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 mg/ kg	5.2	4.9	5.1	5.0	5.1	4.9	5.0	5.0	4.8	5.1

计算得到 10 次测量的平均值为 5.0 mg/kg，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.119mg/ kg，按规范校准时示值误差取 3 次重复测量的平均值，由此测量重复性引入的不确定度为：

$$u(\bar{x}) = \frac{0.119}{\sqrt{3}} = 0.0687 \text{ mg/kg}$$

3.2.2 标准物质引入的不确定度

氯标准物质的扩展不确定度为 $U=0.15 \text{ mg/kg}$ ($k=2$), 因此标准物质引入的不确定度为:

$$u(x_s) = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{ mg/kg}$$

3.3 不确定度分量汇总

器分辨力的不确定度可忽略不计, 因此各标准不确定度分量见表 4

表 4 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.0687 mg/kg	1	0.0687 mg/kg
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.075 mg/kg	-1	0.075 mg/kg

3.4 合成标准不确定度

按式 (6) 计算合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = \sqrt{0.0687^2 + 0.075^2} = 0.10 \text{ mg/kg}$$

3.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则 5.00 mg/kg 测量点示值误差校准结果扩展不确定度为:

$$U = 2 \times 0.10 = 0.2 \text{ mg/kg}$$