

紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪校准规范

不确定度分析报告

规范起草小组

2026 年 9 月

示值误差测量结果不确定度评定示例

1 概述

1.1 测量方法

按照监测仪使用说明书要求对监测仪进行预热稳定，分别选取量程上限 20%、50% 和 80% 的标准溶液进行测量，每个测量点重复测量 3 次，计算 3 次平均值与标准溶液浓度值的差值作为监测仪的示值误差。分别选取测量范围为（0~100）mg/L 和（0~20）mg/L 为例进行不确定度计算。

1.2 测量标准及对象

标准物质：化学需氧量（COD_{Cr}）测定仪检定用标准溶液，浓度标准值 1000 mg/L，相对扩展不确定度 $U_{rel}=2\%$ ， $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、单标线吸量管，分度吸量管，A 级。

校准对象：紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪，量程为（0~100）mg/L。

2 测量模型

2.1 示值误差

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

式中：

ΔC ——示值绝对误差，mg/L；

$\bar{C}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

C_s ——COD 标准溶液的浓度值，mg/L。

2.2 不确定度计算公式

式（1）中各输入量不确定度互不相关时，得到方差：

$$u^2(\Delta C) = c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2 \quad (2)$$

根据求导公式计算灵敏系数 c_1 和 c_2 ：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1$$
$$c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

3 不确定度来源分析

示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

a) 监测仪测量引入的标准不确定度 $u_1(\bar{C})$ ，包括示值重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{C})$ 和监测仪分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{C})$ ；

b)标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$ ，包括标准物质自身的标准不确定度 $u_1(C_s)$ 和标准溶液配制引入的标准不确定度 $u_2(C_s)$ 。

4 标准不确定度评定

4.1 监测仪测量引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$

4.1.1 监测仪示值重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{C})$

对一台被校监测仪，用 3 个不同浓度的溶液分别进行测量，在相同条件下重复测量 10 次，根据贝塞尔公式计算实验标准偏差，实际测量中，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，根据 A 类不确定度评定公式计算重复性引入的不确定度分量，结果如表 1 所示。

表 1 重复性引入的不确定度分量

标准溶液 (mg/L)	测量值 (mg/L)					平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	$u_1(\bar{C})$
量程为 (0~100) mg/L								
20	20.22	20.25	20.31	20.26	20.39	20.39	0.15	0.09
	20.42	20.36	20.37	20.58	20.68			
50	50.42	51.24	50.47	51.09	50.61	50.84	0.36	0.21
	51.07	50.44	50.61	51.15	51.26			
80	80.72	80.36	81.15	81.07	80.76	80.89	0.28	0.17
	80.92	80.69	80.79	81.17	81.26			

4.1.2 监测仪分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{C})$

被校监测仪的分辨力为 0.01 mg/L，引入的标准不确定度为：

$$u_2(\bar{C}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} \approx 0.006 \text{ mg/L} \quad (\text{舍})$$

分辨力引入的不确定度小于测量重复性所引入的不确定度，依据 JJF1033-2023 中 C.1.4，不再考虑分辨力引入的不确定度分量，舍去。

4.2 标准物质引入的标准不确定度 $u(C_s)$

4.2.1 有证标准物质自身引入的标准不确定度 $u_{1r}(C_s)$

化学需氧量 (COD_{Cr}) 测定仪检定用标准溶液，浓度标准值 1000 mg/L，其相对扩展不确定度为为 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)。则有：

$$u_{1r}(C_s) = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

4.2.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$

用 2 mL A 级单标吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质至 100 mL A 级容

量瓶中，用水稀释至刻线，得到 20 mg/L COD 标准溶液。

用 5 mL A 级单标吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 50 mg/L COD 标准溶液。

用 10 mL A 级分度吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质 8 mL 至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 80 mg/L COD 标准溶液。

2 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 ± 0.010 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.010}{2 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.289\%$$

5 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 ± 0.015 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.174\%$$

10 mL A 级分度吸量管的最大允许误差 ± 0.05 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.05}{8 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.361\%$$

100 mL A 级容量瓶的最大允许误差 ± 0.10 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_2) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.058\%$$

在移液及定容的过程中由于实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 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 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm (2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，引入的相对标准不确定度为 0.024%。

标准溶液配制过程中，以上各输入量不确定度互不相关，则：

浓度 20 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为：

$$u_{2r}(C_s) = \sqrt{(0.289\%)^2 + (0.058\%)^2 + (0.024\%)^2 + (0.024\%)^2} \approx 0.30\%$$

浓度 50 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为

$$u_{2r}(C_s) = \sqrt{(0.174\%)^2 + (0.058\%)^2 + (0.024\%)^2 + (0.024\%)^2} \approx 0.19\%$$

浓度 80 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为

$$u_{2r}(C_s) = \sqrt{(0.361\%)^2 + (0.058\%)^2 + (0.024\%)^2 + (0.024\%)^2} \approx 0.37\%$$

4.2.3 COD 标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_r(C_s)$

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s) = \sqrt{u_{1r}(C_s)^2 + u_{2r}(C_s)^2} = \sqrt{(1\%)^2 + (0.30\%)^2} \approx 1.05\%$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s) = \sqrt{u_{1r}(C_s)^2 + u_{2r}(C_s)^2} = \sqrt{(1\%)^2 + (0.19\%)^2} \approx 1.02\%$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s) = \sqrt{u_{1r}(C_s)^2 + u_{2r}(C_s)^2} = \sqrt{(1\%)^2 + (0.37\%)^2} \approx 1.07\%$$

4.2.4 COD 标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s) = 20.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s) = 20.0 \text{ mg/L} \times 1.05\% = 0.21 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s) = 50.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s) = 50.0 \text{ mg/L} \times 1.02\% = 0.51 \text{ mg/L}$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s) = 80.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s) = 80.0 \text{ mg/L} \times 1.07\% = 0.86 \text{ mg/L}$$

5 标准不确定度汇总

结果汇总如表 2 所示。

表 2 标准不确定度汇总表

测量点 (mg/L)	不确定度来源		标准不确定度 (mg/L)	灵敏 系数 c_i
20	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.09	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.21	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		
50	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.21	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.51	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		
80	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.17	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.86	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		

6 合成标准不确定度

根据不确定度计算公式，以上各输入量互不相关，则：

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.09^2 + 0.21^2} \approx 0.23 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.21^2 + 0.51^2} \approx 0.55 \text{ mg/L}$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.17^2 + 0.86^2} \approx 0.88 \text{ mg/L}$$

7 扩展不确定度

取 $k=2$ ，示值误差测量结果的扩展不确定度：

20 mg/L 浓度点： $U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.23 \approx 0.5 \text{ mg/L}$ ， $k=2$

50 mg/L 浓度点： $U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.55 \approx 1.1 \text{ mg/L}$ ， $k=2$

80 mg/L 浓度点： $U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.88 \approx 1.8 \text{ mg/L}$ ， $k=2$

8 结论

根据以上不确定度评定结果可知，各校准点示值误差测量结果的扩展不确定度均能够达到 $U/MPEV$ 小于 1/3 的要求。