

中华人民共和国工业和信息化部  
石油和化工计量技术规范

JJF（石化）××××-202×

石油产品盐含量测定仪（电量法）

校准规范

Calibration Specification for

Petroleum Products Salt Content Testers

(Coulometric titration method)

（报批稿）

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

石油产品盐含量测定仪  
（电量法）校准规范  
Calibration Specification for

JJF（石化）××××-202×

Petroleum Products Salt Content Testers  
（Coulometric titration method）

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：山东省计量科学研究院

中国计量科学研究院

中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司

参加起草单位：东营华联石油化工厂有限公司

辽宁省计量科学研究院

本规范委托全国石油和化工行业计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

张森（山东省计量科学研究院）

张正东（中国计量科学研究院）

崔国居（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司）

王海（中国计量科学研究院）

**参加起草人：**

任丹华（中国计量科学研究院）

陈新建（东营华联石油化工厂有限公司）

郭波（山东省计量科学研究院）

黄清波（山东省计量科学研究院）

隋峰（山东省计量科学研究院）

熊兆洪（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司）

郭小岩（辽宁省计量科学研究院）

# 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 测量标准及其他设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 校准项目.....	(2)
6.2 校准方法.....	(2)
7 校准结果.....	(4)
7.1 校准记录.....	(4)
7.2 校准证书.....	(4)
7.3 不确定度.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(4)
附录 A 石油产品盐含量测定仪 (电量法) 校准记录格式.....	(5)
附录 B 石油产品盐含量测定仪 (电量法) 校准证书内页格式.....	(6)
附录 C 校准用盐含量标准溶液的配制方法及不确定度评定示例.....	(7)
附录 D 示值误差测量结果不确定度评定示例 (测量浓度 $x < 10.0 \text{ mg/L}$ ) ....	(12)
附录 E 示值误差测量结果不确定度评定示例 (测量浓度 $x \geq 10.0 \text{ mg/L}$ ) ....	(15)

# 引言

本规范依据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》和JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》等基础性系列规范进行编制。

本规范主要参考SY/T 0536—2008《原油盐含量的测定电量法》制定。

本规范为首次发布。

# 石油产品盐含量测定仪（电量法）校准规范

## 1 范围

本规范适用于电量法原理的石油产品盐含量测定仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071—2010 国家计量校准规范编写规则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

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

石油产品盐含量测定仪（电量法）（以下简称测定仪）适用于原油及其产品中盐含量的测量，其原理是在含有一定量银离子的醋酸电解液中，试样中的氯离子与银离子发生反应： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ 。反应消耗的银离子由发生电极电生补充，通过测量电生银离子消耗的电量，根据法拉第定律计算出试样中的盐含量。测定仪由滴定池、库仑计、数据处理单元等组成。测定仪示意图见图 1。

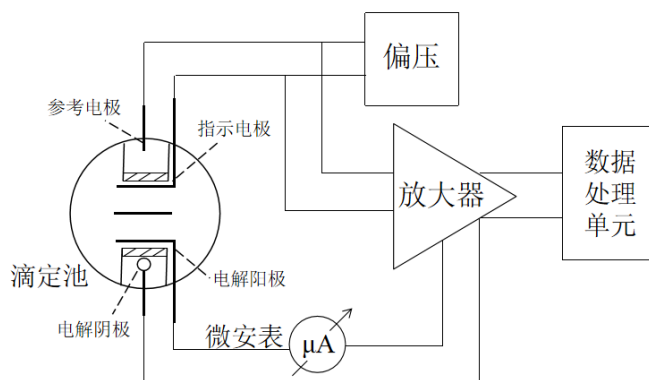


图 1 测定仪示意图

## 4 计量特性

计量特性见表 1。

表 1 测定仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求	
1	示值误差	<10 mg/L	MPE: ±0.8 mg/L
		≥10 mg/L	MPE: ±8%
2	重复性	<10 mg/L	≤0.3 mg/L
		≥10 mg/L	≤3%
注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。			

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

#### 5.1.1 温度条件

环境温度：（15~35）℃。

#### 5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 80%。

#### 5.1.3 其他条件

供电电压（220 $\pm$ 22）V，频率（50 $\pm$ 1）Hz；周围无强烈震动，无强电、磁场干扰。

### 5.2 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 2。

表 2 校准项目和测量标准

序号	校准项目	测量标准名称及技术要求
1	示值误差	(1) 有证标准物质，范围（1~100）mg/L，扩展不确定度：（0.1~3）mg/L（ $k=2$ ）。若无国家有证标准物质也可使用盐含量标准溶液（配制方法见附录 C）：氯化钠纯度标准物质，纯度不低于 99.98%，扩展不确定度不超过 0.05%（ $k=2$ ）；正丁醇和甲醇：优级纯或色谱纯；实验用水，符合 GB/T6682-2008 中二级水的要求。 (2) 天平：准确度为①级，分度值不大于 0.1 mg。 (3) 移液管、容量瓶：A 级。 (4) 进样器：最大允许误差不大于 8%。
2	重复性	

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 校准项目

校准项目见表 2。

### 6.2 校准方法

### 6.2.1 校准前准备

检查测定仪外观，不应有影响校准结果的缺陷，测定仪各调节部件应能正常工作。测定仪开机预热，按照测定仪说明书要求向滴定池注入新鲜电解液后，将其放置在搅拌器平台中央，打开搅拌器电源，调整搅拌速度使电解液产生轻微旋涡。调整测定仪工作参数，待测定仪稳定工作后，选择与待测盐含量标准物质/标准溶液浓度相近的标准样品，用进样器定量取样，注入滴定池电解液内，测定仪自动滴定至终点。当测定标准样品回收率在90%~110%之间再进行校准。

### 6.2.2 示值误差

选择同标准样品相近浓度的标准物质/标准溶液，按照测定仪操作程序进样测量，重复测量3次，记录示值。标准物质/标准溶液浓度  $x < 10.0 \text{ mg/L}$  时，按照式（1）计算示值误差；标准物质/标准溶液浓度  $x \geq 10.0 \text{ mg/L}$  时，按照式（2）计算示值误差。

$$\Delta = \bar{x} - x_s \quad (1)$$

$$\Delta_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\Delta$ ——测定仪的示值误差，mg/L；

$\Delta_r$ ——测定仪的相对示值误差，%；

$\bar{x}$ ——3次测量结果的算术平均值，mg/L；

$x_s$ ——标准物质的标准值，mg/L。

### 6.2.3 重复性

在 6.2.2 的测量条件下，按使用需求选取适当浓度的标准物质/标准溶液重复测量7次，记录测量值。标准物质/标准溶液浓度  $x < 10.0 \text{ mg/L}$  时，按照式（3）计算重复性；标准物质/标准溶液浓度  $x \geq 10.0 \text{ mg/L}$  时，按照式（4）计算重复性。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$



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

式中:

$s$ ——重复性, mg/L;

$s_r$ ——重复性, %;

$x_i$ ——第  $i$  次测量值, mg/L;

$\bar{x}$ ——7 次测量结果的算术平均值, mg/L。

$n$ ——测量次数,  $n=7$ 。

## 7 校准结果

### 7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果, 推荐的校准记录格式见附录 A。

### 7.2 校准证书

经校准的测定仪应出具校准证书, 校准结果应在校准证书上反映。校准证书包括的信息应符合 JJF 1071—2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准证书内页格式见附录 B。

### 7.3 不确定度

校准证书应给出各校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 D 和 E。

## 8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由测定仪的使用情况、使用者、测定仪本身质量等诸因素所决定的, 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, 建议一般不超过 1 年。

## 附录 A

## 石油产品盐含量测定仪（电量法）校准记录格式

委托单位：地址：

仪器名称				证书编号			
制造厂		型号		出厂编号			
校准依据	JJF（石化）xxxx-202x 石油产品盐含量测定仪（电量法）校准规范			温度	℃	湿度	%RH
校准日期				校准地点			
校准员				核验员			

校准用测量标准与其他设备	名称	测量范围	扩展不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书号	证书有效期至

## 校准内容

## A.1 示值误差

标准值 (mg/L)	仪器测量值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	示值误差	扩展不确定度 ( $k=2$ )
	1	2	3			

## A.2 重复性

标准值 (mg/L)	仪器测量值 (mg/L)							平均值 (mg/L)	重复性
	1	2	3	4	5	6	7		

以下空白

## 附录 B

## 石油产品盐含量测定仪（电量法）校准证书内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX					
校准机构授权说明					
校准的技术依据 JJF（石化）XX-202X《石油产品盐含量测定仪（电量法）校准规范》					
校准环境条件及地点					
地点					
环境温度	℃	相对湿度	%	其他	
校准使用的计量（基）标准装置					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量（基）标准证书编号	有效期至	
校准结果					
示值误差和重复性					
标准值（mg/L）	测量值（mg/L）	示值误差	扩展不确定度（ $k=2$ ）	重复性	
以下空白					
备注					



## 附录 C

### 校准用盐含量标准溶液的配制方法及不确定度评定示例

#### C.1 配制用试剂及设备

##### C.1.1 实验环境

温度：(20±2)℃。

相对湿度：不大于 80%。

##### C.1.2 试剂

氯化钠纯度有证标准物质，纯度不低于 99.98%，扩展不确定度不超过 0.05% ( $k=2$ )。正丁醇、甲醇：优级纯或色谱纯。实验用水：符合 GB/T6682—2008 中二级水的要求。

##### C.1.3 仪器和玻璃量器

天平：准确度为①级，分度值不大于 0.1 mg。

移液管、容量瓶：A 级

#### C.2 混合醇溶液

将正丁醇、甲醇、水按 630:370:3 (体积) 的比例混合均匀备用。

#### C.3 盐含量标准溶液的配制

##### C.3.1 盐含量标准溶液 (10.0 g/L)

氯化钠纯度标准物质经 125℃±5℃干燥 2 h，在干燥器中冷却至室温，准确称取 1.0000 g 于 100 mL 烧杯中，用 25 mL 水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中，再用混合醇溶液稀释至刻度，摇匀备用。

##### C.3.2 盐含量标准溶液 (100.0 mg/L)

用移液管移取 1.0 mL 氯化钠标准溶液 (10.0 g/L) 于 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL 水，然后用混合醇溶液定容。

##### C.3.3 盐含量标准溶液 (50.0 mg/L)

用移液管移取 0.5 mL 氯化钠标准溶液 (10.0 g/L) 于 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL 水，然后用混合醇溶液定容。

##### C.3.4 盐含量标准溶液 (10.0 mg/L)

用移液管移取 10.0 mL 盐含量标准溶液 (100.0 mg/L) 于 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL 水，然后用混合醇溶液定容。

### C.3.5 盐含量标准溶液 (5.0 mg/L)

用移液管移取 5.0 mL 盐含量标准溶液 (100.0 mg/L) 于 100 mL 容量瓶中, 加入 25 mL 水, 然后用混合醇溶液定容。

### C.3.6 其他浓度盐含量标准溶液参照上述步骤配制。

## C.4 盐含量标准溶液的不确定度

### C.4.1 盐含量标准溶液 (10.0 g/L)

根据 C.3.1, 10.0 g/L 盐含量标准溶液的不确定度由有证标准物质引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$ 、称量引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$  和定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s3})$  组成。

#### C.4.1.1 有证标准物质引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(x_{s1})$

校准所用氯化钠纯度标准物质的证书上可查到标准值的扩展不确定度和包含因子, 有证标准物质的扩展不确定度为  $U_{\text{rel}}=0.02\%$ ,  $k=2$ , 故:

$$u_{\text{rel}}(x_{s1}) = \frac{0.02\%}{2} = 0.01\% \quad (\text{C.1})$$

#### C.4.1.2 称量引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x_{s2})$

用分度值  $d=0.1 \text{ mg}$  的分析天平称量  $1.0000 \text{ g}$  标准物质, 天平检定分度值  $e=1 \text{ mg}$ , 示值在  $\leq 50 \text{ g}$  时, 最大允许误差为  $\pm 0.5e$ , 按均匀分布, 取  $k=\sqrt{3}$ , 在称量时天平一次作为空盘, 一次作为毛重称量, 则天平称量引入的标准不确定度按下式计算:

$$u_{\text{rel}}(m_1) = \frac{\sqrt{2 \times \left( \frac{0.5 \times 1}{\sqrt{3}} \right)^2}}{1 \times 10^3} \times 100\% = 0.041\% \quad (\text{C.2})$$

称量时天平不同位置偏载误差为  $0.8 \text{ mg}$ , 服从均匀分布, 则其引入的标准不确定度按下式计算:

$$u_{\text{rel}}(m_2) = \frac{\frac{0.8}{\sqrt{3}}}{1 \times 10^3} \times 100\% = 0.046\% \quad (\text{C.3})$$

天平实际分度值为  $0.1 \text{ mg}$ , 服从均匀分布, 则其引入的标准不确定度按下式计算:

$$u_{\text{rel}}(m_3) = \frac{0.1}{1 \times 10^3} \times 100\% = 0.003\% \quad (\text{C.4})$$

则称量引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$  按下式计算:

$$u_{\text{rel}}(x_{s2}) = \sqrt{0.041\%^2 + 0.046\%^2 + 0.003\%^2} = 0.06\% \quad (\text{C.5})$$

#### C.4.1.3 定容引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x_{s3})$

配制 10.0 g/L 标准溶液时, 需要用 100 mL 容量瓶 1 次。100 mL 的 A 级容量瓶的容量允差为  $\pm 0.10$  mL, 按三角分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{6}} \times 100\% = 0.041\% \quad (\text{C.6})$$

在移液及定容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, 溶剂体积膨胀系数估计为  $1.2 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ , 因此产生的体积变化率为  $\pm (2 \times 1.2 \times 10^{-3})$ , 按均匀分布, 则温度变化引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{2 \times 1.2 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} \times 100\% = 0.14\% \quad (\text{C.7})$$

因此 10.0 g/L 标准溶液定容引入的标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(x_{s3}) = \sqrt{0.041\%^2 + 0.14\%^2} = 0.15\% \quad (\text{C.8})$$

#### C.4.1.4 盐含量标准溶液 (10.0 g/L) 的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(x_s) = \sqrt{0.01\%^2 + 0.06\%^2 + 0.15\%^2} = 0.16\% \quad (\text{C.9})$$

#### C.4.2 盐含量标准溶液 (100.0 mg/L)

根据 C.3.2, 100.0 mg/L 盐含量标准溶液的不确定度由 10.0 g/L 盐含量标准溶液引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$  和定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$  组成。

##### C.4.2.1 10.0 g/L 盐含量标准溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(x_{s1})$ 为 0.16%。

##### C.4.2.2 定容引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x_{s2})$

100 mg/L 标准溶液配制时, 需要用 1 mL 移液管 1 次和 100 mL 容量瓶 1 次。

1 mL 的 A 级移液管最大允许误差为  $\pm 0.008$  mL, 按三角分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.008}{1 \times \sqrt{6}} \times 100\% = 0.32\% \quad (\text{C.10})$$

100 mL 的 A 级容量瓶引入的相对标准不确定度分量为 0.041%。

温度变化引入的相对标准不确定度分量为 0.14%。

移液及定容过程共操作 2 次，且单次操作不相关，因此 100 mg/L 标准溶液稀释引入的标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(x_{s2}) = \sqrt{0.32\%^2 + 0.041\%^2 + 2 \times 0.14\%^2} = 0.38\% \quad (\text{C.11})$$

C.4.2.3 盐含量标准溶液（100 mg/L）的相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(x_s) = \sqrt{0.16\%^2 + 0.38\%^2} = 0.41\% \quad (\text{C.12})$$

C.4.3 盐含量标准溶液（50.0 mg/L）

根据 C.3.3, 50.0 mg/L 盐含量标准溶液的不确定度由 10.0 g/L 盐含量标准溶液引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$  和定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$  组成。

C.4.3.1 10.0 g/L 盐含量标准溶液引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$  为 0.16%。

C.4.3.2 定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$

50.0 mg/L 标准溶液配制时，需要用 0.5 mL 移液管 1 次和 100 mL 容量瓶 1 次。

0.5 mL 的 A 级移液管最大允许误差为  $\pm 0.005$  mL，按三角分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.005}{0.5 \times \sqrt{6}} \times 100\% = 0.41\% \quad (\text{C.13})$$

100 mL 的 A 级容量瓶引入的相对标准不确定度分量为 0.041%。

温度变化引入的相对标准不确定度分量为 0.14%。

移液及定容过程共操作 2 次，且单次操作不相关，因此 50.0 mg/L 标准溶液稀释引入的标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(x_{s2}) = \sqrt{0.41\%^2 + 0.041\%^2 + 2 \times 0.14\%^2} = 0.46\% \quad (\text{C.14})$$

C.4.3.3 盐含量标准溶液（50.0 mg/L）的相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(x_s) = \sqrt{0.16\%^2 + 0.46\%^2} = 0.49\% \quad (\text{C.15})$$

C.4.4 盐含量标准溶液（5.0 mg/L）

根据 C.3.5, 5.0 mg/L 盐含量标准溶液的不确定度由 100.0 mg/L 盐含量标准溶



液引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$  和定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$  组成。

C.4.4.1 100.0 mg/L 盐含量标准溶液引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s1})$  为 0.41%。

C.4.4.2 定容引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}}(x_{s2})$

5.0 mg/L 标准溶液配制时, 需要用 5.0 mL 移液管 1 次和 100 mL 容量瓶 1 次。

5.0 mL 的 A 级移液管最大允许误差为  $\pm 0.025$  mL, 按三角分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.025}{5 \times \sqrt{6}} \times 100\% = 0.20\% \quad (\text{C.16})$$

100 mL 的 A 级容量瓶引入的相对标准不确定度分量为 0.041%。

温度变化引入的相对标准不确定度分量为 0.14%。

移液及定容过程共操作 2 次, 且单次操作不相关, 因此 5.0 mg/L 标准溶液稀释引入的标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(x_{s2}) = \sqrt{0.20\%^2 + 0.041\%^2 + 2 \times 0.14\%^2} = 0.28\% \quad (\text{C.17})$$

C.4.4.3 盐含量标准溶液 (5.0 mg/L) 的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(x_s) = \sqrt{0.41\%^2 + 0.28\%^2} = 0.50\% \quad (\text{C.18})$$

C.4.5 其他浓度盐含量标准溶液不确定度参照上述步骤评定。

## 附录 D

### 示值误差测量结果不确定度评定示例（测量浓度 $x < 10.0$ mg/L）

#### D.1 校准方法

校准方法如本规范 6.2.2。

#### D.2 测量模型

D.2.1 当测量浓度  $x < 10.0$  mg/L 时，示值误差的测量模型见式（D.1）：

$$\Delta = \bar{x} - x_s \quad (\text{D.1})$$

式中：

$\Delta$ ——测定仪的示值误差，mg/L；

$\bar{x}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$x_s$ ——标准溶液的标准值，mg/L。

#### D.2.2 不确定度传播率

测量量  $\bar{x}$  与  $x_s$  彼此不相关，有：

$$[u_c(\Delta)]^2 = c_1^2 [u(\bar{x})]^2 + c_2^2 [u(x_s)]^2 \quad (\text{D.2})$$

D.2.3 测量模型 D.1 的灵敏系数：

$$c_1 = 1; \quad c_2 = -1 \quad (\text{D.3})$$

#### D.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：测量结果平均值引入的标准不确定度  $u(\bar{x})$ ，包括测量结果重复性引入的标准不确定度  $u(\bar{x}_1)$  和读数分辨力引入的标准不确定度  $u(\bar{x}_2)$ ；测量点标准值引入的标准不确定度  $u(x_s)$ ，包括标准溶液配置值引入的标准不确定度  $u(x_{s1})$  和进样器引入的标准不确定度  $u(x_{s2})$ 。

#### D.4 标准不确定度的评定

##### D.4.1 测量结果平均值引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

##### D.4.1.1 测量结果重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x}_1)$

根据规范要求，选择 5.0 mg/L 的盐含量标准溶液对测定仪进行 7 次重复测量，测量结果见表 D.1。

表 D.1 测量重复性结果（单位：mg/L）

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差
测量结果	5.24	5.17	5.09	4.99	5.19	5.23	5.04	5.14	0.10

在平时的实际测量中，在重复条件下连续测量 3 次，以其算术平均值作为测量结果，则示值重复性引入的标准不确定度  $u(\bar{c})$ ：

$$u(\bar{x}_1) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.4})$$

读数分辨力引入的不确定度分量远小于重复性引入的不确定度分量，因此本例忽略未考虑。则：

$$u(\bar{x}) = 0.058 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.5})$$

#### D. 4. 2 测量点标准值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

##### D. 4. 2. 1 标准溶液配置值引入的标准不确定度 $u(x_{s1})$

根据附录 C 校准用盐含量标准溶液不确定度评定可得 5.0 mg/L 标准溶液的不确定度为：

$$u(x_{s1}) = 5.0 \times 0.50\% = 0.025 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.6})$$

##### D. 4. 2. 2 进样器引入的标准不确定度 $u(x_{s2})$

由 100  $\mu\text{L}$  进样器校准证书得到不确定度为  $U=0.22 \mu\text{L}$ ， $k=2$ ，则进样器引入的标准不确定度为：

$$u(x_{s2}) = 5.0 \times \frac{0.22}{2 \times 100} = 0.006 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.7})$$

$u(x_{s1})$  和  $u(x_{s2})$  彼此独立不相关，则：

$$u(x_s) = \sqrt{0.025^2 + 0.006^2} = 0.026 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.8})$$

#### D. 5 合成标准不确定度的评定

测量模型 D.1 标准不确定度分量汇总表见表 D.2：

表 D.2 标准不确定度汇总表

不确定度分量 ( $x_i$ )	不确定度来源	$u(x_i)$ 的值	灵敏系数 $c_i$	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量结果平均值引入的标准不确定度	0.058 mg/L	1	0.058 mg/L

$u(x_s)$	测量点标准值引入 的标准不确定度	0.026 mg/L	-1	0.026 mg/L
----------	---------------------	------------	----	------------

则合成的标准不确定度为：

$$u_c(\Delta) = \sqrt{c_1^2 [u(\bar{x})]^2 + c_2^2 [u(x_s)]^2} = 0.064 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.9})$$

#### D.6 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ ，在 5.0 mg/L 浓度时测量结果示值误差的扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c(\Delta) = 2 \times 0.064 = 0.13 \text{ (mg/L)} \quad (\text{D.10})$$

## 附录 E

示值误差测量结果不确定度评定示例（测量浓度  $x \geq 10.0$  mg/L）

## E.1 校准方法

校准方法如本规范 6.2.2。

## E.2 测量模型

E.2.1 当测量浓度  $x \geq 10.0$  mg/L 时，示值误差的测量模型见式（E.1）：

$$\Delta_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中：

$\Delta_r$ ——测定仪的相对示值误差，%；

$\bar{x}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$x_s$ ——标准溶液的标准值，mg/L。

## E.2.2 不确定度传播率

测量量  $\bar{x}$  与  $x_s$  彼此不相关，有：

$$[u_c(\Delta)]^2 = c_1^2 [u(\bar{x})]^2 + c_2^2 [u(x_s)]^2 \quad (\text{E.2})$$

E.2.3 测量模型 E.1 的灵敏系数：

$$c_1 = \frac{1}{x_s}; \quad c_2 = -\frac{\bar{x}}{x_s^2} \quad (\text{E.3})$$

## E.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：测量结果平均值引入的标准不确定度  $u(\bar{x})$ ，包括测量结果重复性引入的标准不确定度  $u(\bar{x}_1)$  和读数分辨力引入的标准不确定度  $u(\bar{x}_2)$ ；测量点标准值引入的标准不确定度  $u(x_s)$ ，包括标准溶液配置值引入的标准不确定度  $u(x_{s1})$  和进样器引入的标准不确定度  $u(x_{s2})$ 。

## E.4 标准不确定度的评定

E.4.1 测量结果平均值引入的标准不确定度  $u(\bar{x})$ E.4.1.1 测量结果重复性引入的标准不确定度  $u(\bar{x}_1)$

根据规范要求,选择 50 mg/L 的盐含量标准溶液对测定仪进行 7 次重复测量,测量结果见表 E.1。

表 E.1 测量重复性结果 (单位: mg/L)

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差
测量结果	51.86	52.06	52.70	49.40	51.60	49.69	51.12	51.20	1.23

在平时的实际测量中,在重复条件下连续测量 3 次,以其算术平均值作为测量结果,则测定仪示值重复性引入的标准不确定度  $u(\bar{c})$ :

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1.23}{\sqrt{3}} = 0.71 \text{ (mg/L)} \quad (\text{E.4})$$

读数分辨力引入的不确定度分量远小于重复性引入的不确定度分量,因此本例忽略未考虑。则:

$$u(\bar{x}) = 0.71 \text{ (mg/L)} \quad (\text{E.5})$$

#### E. 4. 2 测量点标准值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

##### E. 4. 2. 1 标准溶液配置值引入的标准不确定度 $u(x_{s1})$

根据附录 C 校准用盐含量标准溶液不确定度评定可得 50 mg/L 标准溶液的不确定度为:

$$u(x_{s1}) = 50 \times 0.49\% = 0.245 \text{ (mg/L)} \quad (\text{E.6})$$

##### E. 4. 2. 2 进样器引入的标准不确定度 $u(x_{s2})$

由 10  $\mu\text{L}$  进样器校准证书得到不确定度为  $U=0.19 \mu\text{L}$ ,  $k=2$ , 则进样器引入的标准不确定度为:

$$u(x_{s2}) = 50 \times \frac{0.19}{2 \times 10} = 0.475 \text{ (mg/L)} \quad (\text{E.7})$$

$u(x_{s1})$  和  $u(x_{s2})$  彼此独立不相关, 则:

$$u(x_s) = \sqrt{0.245^2 + 0.475^2} = 0.53 \text{ (mg/L)} \quad (\text{E.8})$$

#### E. 5 合成标准不确定度的评定

测量模型 E.1 标准不确定度分量汇总表见表 E.2:

表 E.2 标准不确定度汇总表

不确定度分量 ( $x_i$ )	不确定度来源	$u(x_i)$ 的值	灵敏系数 $c_i$	$ c_i u(x_i)$
------------------	--------	-------------	------------	---------------

$u(\bar{x})$	测量结果平均值引入的标准不确定度	0.71 mg/L	0.020 L/mg	1.4%
$u(x_s)$	测量点标准值引入的标准不确定度	0.53 mg/L	-0.020 L/mg	1.1%

则合成的标准不确定度为：

$$u_c(\Delta) = \sqrt{c_1^2 [u(\bar{x})]^2 + c_2^2 [u(x_s)]^2} = 1.8\% \quad (\text{E.9})$$

#### E.6 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ ，在 50 mg/L 浓度时测量结果示值误差的扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c(\Delta) = 2 \times 1.8\% = 3.6\% \quad (\text{E.10})$$