

# 酸度(pH)计示值误差测量结果的不确定度评定

## Evaluation of Measurement Uncertainty of Indication Error of pH Meter

□ 郝允浩 Hao Yunhao

【作者简介】郝允浩,男,助理工程师。工作单位:安徽省淮北市计量测试研究所。通讯地址:235000 安徽省淮北市淮海路 109 号。

【摘要】本文详细介绍了酸度(pH)计示值误差测量结果的不确定度评定方法。

【关键词】酸度(pH)计 不确定度 自由度

【收稿时间】2004-06-21

### 1. 概述

#### 1.1 测量依据

JJG119-1984《实验室酸度(pH)计检定规程》。

#### 1.2 测量环境

温度(10~30)℃;相对湿度:(50%~85%)RH。

#### 1.3 测量标准

酸度计检定仪;型号:PC-1;精度等级为0.001级。

#### 1.4 被测对象

pHS-3C型酸度计,量程为0~14pH,最小分度值为0.01pH。

#### 1.5 测量过程

将被测酸度计与酸度计检定仪直接连接,由酸度计检定仪输出pH信号给被测酸度计,将被测表示值减去检定仪示值,其差值为酸度计示值误差。

#### 1.6 评定结果的使用

在符合上述条件下的测量结果,一般可以直接使用本不确定度的评定结果,其它类型的酸度计的测量结果的不确定度的评定可以采用此方法。

### 2. 数学模型

$$\Delta pH = pH - pH_s$$

式中: $\Delta pH$ —酸度计的示值误差; $pH$ —酸度计示值; $pH_s$ —酸度计检定仪示值。

### 3. 输入量的标准不确定度的评定

#### 3.1 输入量 $pH$ 的标准不确定度 $u(pH)$ 的评定

输入量  $pH$  的不确定度来源主要有两部分:测量的重复性和仪表的分辨力。

(1)测量重复性导致的标准不确定度  $u(pH_1)$

可以通过连续测量得到测量列,采用A类评定方法进行评定。

对一台pHS-3C型,精度为0.01的酸度计,在pH=6.00点,进行10次连续测量,得到测量列:6.003,6.005,6.002,6.001,6.001,6.005,5.998,6.000,5.996,5.997pH。

$$\bar{pH} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{10} x_i = 6.001 \text{ pH}$$

单次实验标准偏差为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} =$$

0.0031pH

再任意选取2台同类型酸度计,各在重复条件下连续测量10次,与第一台共得3组测量列,每组测量列按上述方法得到单次实验标准差(见表1)。

表1

实验标准差 $S_j(pH)$	$S_1$ 0.0031
	$S_2$ 0.0029
	$S_3$ 0.0030

合并样本标准差为

$$S_p = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 S_j^2} = 0.003 \text{ pH}$$

由于  $\sigma(S) \leq S_p/4$ , 因此可以用  $S_p$  代替所有同类仪表的实验标准偏差。

实际情况下是在重复性条件连续测量3次,以3次测量的平均值作为测量结果,则可得:

$$u(pH_1) = S_p / \sqrt{3} = 0.0017 \text{ pH}$$

自由度:  $\nu_{01} = 27$

(2)仪表分辨力导致的标准不确定度  $u(pH_2)$

可以采用B类方法来评定,仪表分辨力  $\sigma_i = 0.01 \text{ pH}$

$$u(pH_2) = 0.29 \sigma_i = 0.0029 \text{ pH}$$

估计  $\Delta u(pH_2) / u(pH_2) = 0.10$ , 其自由度:  $\nu_{02} = 50$

(3)输入量  $pH$  标准不确定度  $u(pH)$  计算

由于  $pH_1$  和  $pH_2$  相互独立,因此

$$u(pH) =$$

$$\sqrt{u^2(pH_1) + u^2(pH_2)} = 0.0034 \text{ pH}$$

自由度:

$$\nu_1 = \frac{u^4(pH)}{\frac{u^4(pH_1)}{\nu_{01}} + \frac{u^4(pH_2)}{\nu_{02}}} = 77$$

3.2 输入量  $pH_s$  标准不确定度  $u(pH_s)$  的评定

输入量  $pH_s$  标准不确定度  $u(pH_s)$  主要由检定仪误差引起,故采用B类方法进行评定。考虑到检定仪的稳定度,及读数分辨力所引起的不确定度已包含在重复性条件下所得的测量列之分散性中,故在此不另作分析。(下转第41页)

以某汽车空调系统制冷量的测试为例,其测试数据如表1所示。

根据以上计算,利用式(1)可以求得平均制冷量  $\bar{Q} = 3.8753 \text{ kW}$ 。

根据式(3),分别用各分量的平均值不确定度  $u(\bar{q}_a)$ ,  $u(\bar{h}_2)$  和  $u(\bar{h}_1)$  代替平均值的测量标准偏差  $s(\bar{q}_a)$ ,  $s(\bar{h}_2)$  和  $s(\bar{h}_1)$ ,可以求得汽车空调系统制冷量测量的合成标准不确定度:

$$u_c(\bar{Q}) = 0.0186 \text{ kW}.$$

从而可以导出汽车空调系统制冷量测量的相对合成标准不确定度为:  $0.0186/3.8753 = 0.48\%$ 。

### 3. 测量不确定度来源分析

#### 3.1 温度测量不确定度

在测量回风口和送风口的焓值

时必须测量干球温度  $t_{w2}$  和  $t_{w1}$ , 湿球温度  $t_{s2}$  和  $t_{s1}$  等。由此产生了不确定度  $u(\bar{h}_2)$  和  $u(\bar{h}_1)$ 。温度测量不确定度来源主要包括:

(1) 温度传感器测量误差、传递误差;

(2) 变送器基本误差、变送器温度影响;

(3) 二次仪表误差等。

#### 3.2 空气质量流量不确定度

在测量送风口的空气质量流量  $q_a$  时,用喷嘴作为节流元件,利用压差法进行测量,不确定度  $u(\bar{q}_a)$  产生的主要来源是:

(1) 压差传感器测量误差、传递误差。

(2) 变送器基本误差、传递误差。

(3) 喷嘴直径测量误差。

#### 4.2 标准不确定度汇总表(见表2)

表2

标准不确定度分量 $u(X_i)$	不确定度来源	灵敏系数 $C_i$	$ C_i  \cdot u(X_i)$	$v_i$
$u(\text{pH})$	被检酸度计测量重复性及其分辨力	1	0.0034pH	77
$u(\text{pH}_s)$	检定仪误差	-1	0.0006pH	50

#### 4.3 合成标准不确定度的计算

输入量  $\text{pH}$  与  $\text{pH}_s$  彼此独立不相关,所以合成不确定度可以按下式计算:

$$u_c(\Delta \text{pH}) =$$

$$\sqrt{[C_1 u(\text{pH})]^2 + [C_2 u(\text{pH}_s)]^2} = 0.0035 \text{ pH}$$

#### 4.4 合成标准不确定度的有效

自由度  $v_{\text{eff}}$

$$v_{\text{eff}} =$$

(4) 流量系数误差。

(5) 空气密度测量引起的误差等。

### 4. 结论

通过建立汽车空调系统制冷量测量不确定度的数学计算模型,利用相关系数法求得了各分量的不确定度以及合成标准不确定度。为制冷量测量误差的分析与评定提供了行之有效的方法。讨论了各分量不确定度产生的主要原因,为提高测量精度提供了方向。

#### 参考文献

- [1] 刘智敏. 不确定度及其实践[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000
- [2] 钱绍圣. 测量不确定度: 实验数据的处理与表示[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002
- [3] QC/T 657-2000 汽车空调制冷装置试验方法[S]

(上接第39页) 检定仪经上级多年传递,符合技术指标要求,检定仪误差为  $0.001 \text{ pH}$ , 即不确定度区间为  $u_1 = 0.001 \text{ pH}$ , 在区间内可以认为服务均匀分布,取包含因子  $k_1 = \sqrt{3}$ , 则标准不确定度为:

$$u(\text{pH}_s) = \frac{u_1}{k_1} = 0.0006 \text{ pH}$$

估计  $\Delta u(\text{pH}_s) / u(\text{pH}_s) = 0.10$ , 其自由度  $v_2 = 50$

### 4. 合成标准不确定度的评定

#### 4.1 灵敏系数

数学模型:  $\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_s$

灵敏系数:  $C_1 = \partial \Delta \text{pH} / \partial \text{pH} = 1$

$C_2 = \partial \Delta \text{pH} / \partial \text{pH}_s = -1$

$$\frac{u_c^4(\Delta \text{pH})}{[C_1 u(\text{pH})]^4} + \frac{u_c^4(\Delta \text{pH})}{[C_2 u(\text{pH}_s)]^4} = 81$$

### 5. 扩展不确定度的评定

取置信概率  $p = 95\%$ ,  $v_{\text{eff}} = 81$ , 查  $t$  分布表并将有效自由度值近似取整为  $50$ , 得到  $K_{95} = t_{95}(v_{\text{eff}}) = t_{95}(50) = 2.01$ , 扩展不确定度  $U_{95} = K_{95} u_c(\Delta \text{pH}) = 0.007 \text{ pH}$

### 6. 不确定度的报告与表示

$0.01$  级  $\text{pH}_s - 3\text{C}$  型酸度计, 在  $\text{pH} = 6.00$  点示值误差测量结果的扩展不确定度为:

$$U_{95} = 0.007 \text{ pH}, v_{\text{eff}} = 50$$

## 信息动态

7月14日,国家环保总局在京召开标准开题论证会,正式启动国家环保标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》的制订工作。

国家环保总局有关负责人指出,按照国务院要求,国家环保总局组织有关科研机构对车内空气污染问题进行了调查研究,并在此基础上启动了国家环保标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》的制订工作。目前国内虽有许多机构在进行车

## 车内空气污染检测有望有“国标”

内环境污染检测、调查和相关宣传活动,但由于环境温度、气象条件、环境背景、车辆状况等因素对车内环境中污染物浓度的检测结果影响各异,检测方法应统一、规范,污染调查方案应严密,抽取样本应具有代表性,否则检测结果将无法真实地反映污染物聚积水平,调查结论也无法客观地反映污染状况。他强调,车内空气污染物标准并不等同于室内空气质量标准,其制订工作存在较多的技术难题,因而至今国

内外尚没有一部类似的标准。这些技术难题主要有测量方法的研究与制定、主要污染物的筛选、测量工况的确定及大量的测试等。

据悉,该标准由中国兵器装备集团公司、北京市环境保护监测中心、北京市劳动保护科学研究所、中国标准化研究院、中国兵器工业集团公司环境科技开发中心等单位专家组成的标准编制组负责编制。

中国环境报(2004-7-19)