

海水电导率仪校准规范

(不确定度评定报告)

主要起草单位：国家海洋局南海标准计量中心

参加起草单位：国家海洋标准计量中心

国家海洋局南海环境监测中心

二零二二年十二月

海水电导率仪校准结果的不确定度评定报告

本报告所表示温度均为 IPTS-90 温标下的温度，实际计算时换算为 IPTS-68 温标下的温度。

1 盐度与电导率换算公式

1978 实用盐标 (PSS-78) 是建立在 IPTS-68 基础上的，在温度 (-5~+40) °C 范围内，可利用公式 (C.1) 进行 IPTS-68 与 IPTS-90 温度换算。

$$t_{68} = 1.00024t_{90} \quad (1)$$

海水样品的实用盐度是以温度为 15 °C 时，一个标准大气压下的海水样品的电导率与相同温度和压力下，质量比为 32.4356×10^{-3} 的氯化钾标准溶液的电导率的比值 K_{15} 来确定的。当 K_{15} 精确等于 1 时，实用盐度值正好等于 35.000， K_{15} 用公式 (C.2) 表达。

$$K_{15} = C_{S,15,0}/C_{KCl} \quad (2)$$

式中： $C_{S,15,0}$ ——温度为 15 °C (IPTS-68 温标)、一个标准大气压力下实用盐度为 S 的海水溶液的电导率；

C_{KCl} ——温度为 15 °C (IPTS-68 温标)、一个标准大气压力下标准 KCl 溶液的电导率。

依据 1978 实用盐标，盐度计算公式见式 (C.3)。

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \frac{t-15}{1+k(t-15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2}) \quad (3)$$

式中：系数 $k=0.0162$, $a_0 = 0.0080$, $a_1 = -0.1692$, $a_2 = 25.3851$, $a_3 = 14.0941$, $a_4 = -7.0261$, $a_5 = 2.7081$, $b_0 = 0.0005$, $b_1 = -0.0056$, $b_2 = -0.0066$, $b_3 = -0.0375$, $b_4 = 0.0636$, $b_5 = -0.0144$ ；

S ——海水样品的标准盐度值 (PSS-78)；

t ——被测海水样品温度值 (IPTS-68 温标)，°C；

R_t ——实验室条件下，被测海水样品与实用盐度为 35.000 的海水于相同温度 t 下电导率之比，按式 (3) 利用牛顿迭代法计算。

参考海水实用盐度定义中电导率比值 K_{15} ，将标准 KCl 溶液用电导率相同的海水盐度标准物质代替。海水溶液电导率与温度为 15 °C (IPTS-68 温标)、1 个标准大气压下、盐度为 35 的海水盐度标准物质电导率的比值为 R ， R 的计算见式 (4)。

$$R = \frac{C_{S,t,p}}{C_{35,15,0}} = R_t R_p r_t \quad (4)$$

式中： R_p ——海水电导率与海水压力（深度）的函数，实验室校准过程中可以忽略压力变化对海水电导率产生的影响，取 $R_p = 1$ ；

r_t ——海水电导率与温度的函数， r_t 的计算见式（5）；

$C_{S,t,p}$ ——温度为 t （IPTS-68温标）、压力为 P 、实用盐度为 S 的海水的电导率；

$C_{35,15,0}$ ——温度为 15°C （IPTS-68温标）、压力为1个标准大气压、实用盐度为35的海水盐度标准物质的电导率，通常为 42.914 mS/cm 。

$$r_t = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + c_4 t^4 \quad (5)$$

式中：系数 $c_0 = 6.766097 \times 10^{-1}$ ， $c_1 = 2.00564 \times 10^{-2}$ ， $c_2 = 1.104259 \times 10^{-4}$ ， $c_3 = -6.9698 \times 10^{-7}$ ， $c_4 = 1.0031 \times 10^{-9}$ 。

C.5 根据式（C.4）和（C.5），计算海水电导率仪校准时标准电导率值，计算见式（6）。

$$C_{S,t,p} = R_t r_t C_{35,15,0} \quad (6)$$

式中： $C_{S,t,p}$ ——仪器校准时标准电导率值。

2 数学模型

$$\Delta C_i = C_{iM} - C_{iS} \quad (7)$$

式中：

ΔC_i ——海水电导率仪在第 i 个校准点上电导率示值误差， mS/cm ；

C_{iM} ——海水电导率仪在第 i 个校准点上电导率示值， mS/cm ；

C_{iS} ——海水电导率仪在第 i 个校准点上标准电导率值， mS/cm 。

3 测量不确定度来源分析

根据式（7），可知海水电导率仪校准结果的不确定度 $u(\Delta C_i)$ 主要有以下两个分量组成：

- 1) 海水样品标准电导率值引入的不确定度分量 $u(C_{iS})$ ；
- 2) 海水电导率仪测量引入的不确定度分量 $u(C_{iM})$ 。

在不同温度下，海水的电导率是不同的，本报告以海水恒温槽内海水样品盐度值复现电导率为例，进行 20°C 校准点上电导率示值误差校准结果的不确定评定（所用海水样品盐度值 36.409 ， 20°C 时标准电导率值为 49.629mS/cm ）。

4 不确定度评定

4.1 海水样品引入的不确定度分量 $u(C_{iS})$

根据不确定度传播规律，海水样品引入的不确定度的计算方法为：

$$u^2(C_{iS}) = Q_R^2 u^2(R_t) + Q_r^2 u^2(r_t) \quad (8)$$

式中:

$u(R_t)$ —— R_t 的标准不确定度;

Q_R —— R_t 的灵敏系数;

$u(r_t)$ —— r_t 的标准不确定度;

Q_r —— r_t 的灵敏系数。

根据式 (6), 灵敏系数为:

$$Q_R = \partial C_{S,t,P} / \partial R_t = 42.914 r_t \quad (9)$$

$$Q_r = \partial C_{S,t,P} / \partial r_t = 42.914 R_t \quad (10)$$

当 $t = 20^\circ\text{C}$ 、盐度为 36.409 时, $Q_r = 44.449$ 、 $Q_R = 47.918$ 。

4.1.1 不确定度分量 $u(R_t)$ 分析

根据式 (3) 反算 $u(R_t)$, 根据不确定度传播规律, 其标准不确定度为:

$$u(R_t) = u(S) / P_R \quad (11)$$

式中: $u(S)$ ——盐度标准值 S 的标准不确定度;

P_R —— R_t 的灵敏系数。

以海水恒温槽温度 $t = 20^\circ\text{C}$, 盐度为 36.409, 根据式 (3) 求导, 得 $P_R = 39.526$ 。

盐度计盐度示值误差 ± 0.01 , 按均匀分布计算, 其标准不确定度为:

$$u(S) = 0.01 / \sqrt{3} = 5.8 \times 10^{-3}$$

则 $u(R_t)$ 为:

$$u(R_t) = u(S) / P_R = 1.5 \times 10^{-4}$$

4.1.2 不确定度分量 $u(r_t)$ 分析

根据式 (5) 计算 $u(r_t)$, $u(r_t)$ 与温度标准值 t 相关, 根据不确定度传播规律, 其标准不确定度为:

$$u(r_t) = P_r u(t) \quad (12)$$

式中: $u(t)$ ——温度标准值 t 的标准不确定度;

P_r —— r_t 的灵敏系数。

以海水恒温槽温度 $t = 20^\circ\text{C}$, 根据式 (5) 求导, 得到 $P_r = 2.37 \times 10^{-2}$ 。根据海水恒温槽波动性、均匀性、温度计及配套设备引入的不确定度, 当前温度标准值的测量不确定度可达到 0.050°C , 按均匀分布计算, 取置信因子 $k = 2$, 其标准不确定度为:

$$u(t) = 0.025^{\circ}\text{C}$$

则 $u(r_t)$ 为:

$$u(r_t) = P_r u(t) = 5.9 \times 10^{-4}$$

4.1.3 海水样品引入的不确定度 $u(C_{iS})$

根据式(8)及灵敏系数,计算得海水标准电导率值在 20°C 附近的标准不确定度为:

$$u(C_{iS}) = \sqrt{Q_R^2 u^2(R_t) + Q_r^2 u^2(r_t)} = 0.027 \text{mS/cm}$$

4.2 海水电导率仪测量引入的不确定度分量 $u(C_{iM})$

4.2.1 重复性引入的不确定度分量 $u_1(C_{iM})$

海水恒温槽稳定在 20°C ,以盐度36.409的海水样品作为电导率标准溶液,待海水恒温槽温度稳定后开始测量,连续记录6个数据,取连续测量的平均值作为最佳估计值,表1给出了仪器测量重复性数据,以贝塞尔公式计算实验标准差 s ,则重复性引入的不确定度为:

$$u_1(C_{iM}) = s/\sqrt{6} = 0.008 \text{mS/cm}$$

表1 海水电导率仪重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值(mS/cm)	49.792	49.803	49.770	49.821	49.775	49.817

4.2.2 仪器示值分辨力引入的不确定度分量 $u_2(C_{iM})$

测量 20°C ,盐度36.409的海水样品时,仪器示值分辨力为 0.001mS/cm ,则不确定度半宽区间为 0.0005mS/cm ,一般服从均匀分布,因此取 $k = \sqrt{3}$,示值分辨力引入的不确定度为:

$$u_2(C_{iM}) = 2.9 \times 10^{-4} \text{mS/cm}$$

5 合成标准不确定度

各不确定度分量汇总见表2。

表2 标准不确定度汇总表

标准不确定度来源	标准不确定度分量	符号	标准不确定度 (mS/cm)
海水样品引入的标准不确定度 $u(C_{iS})$	标准电导率值误差引入的标准不确定度分量	$u(C_{iS})$	0.027
海水电导率仪测量引入的不确定度 $u(C_{iM})$	重复性引入的不确定度分量	$u_1(C_{iM})$	0.008
	仪器示值分辨力引入的不确定度分量	$u_2(C_{iM})$	2.9×10^{-4}

各分量相互独立,仪器电导率示值误差校准结果的合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta C_i) = \sqrt{u^2(C_{iS}) + u_1^2(C_{iM}) + u_2^2(C_{iM})} = 0.028 \text{mS/cm}$$

6 扩展不确定度

包含因子取 $k = 2$ ，则海水电导率仪示值误差校准结果的扩展不确定度为：

$$U = ku_c(\Delta C_i) = 0.056\text{mS/cm}$$

7 测量不确定度评定报告

海水电导率仪在 20°C，盐度 36.409 的海水样品复现电导率的校准点上，电导率示值误差校准结果的扩展不确定度为：

$$U = 0.056\text{mS/cm}, k = 2$$