



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

海水总碱度分析仪

校准规范

Calibration Specification for Seawater Total Alkalinity Analyzers

(草稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局

发布

海水总碱度分析仪校准规范

Calibration Specification for

Seawater Total Alkalinity Analyzers



归口单位：全国海洋专用计量器具计量技术委员会

主要起草单位：国家海洋标准计量中心

参加起草单位：厦门大学

自然资源部天津海洋中心

本规范委托全国海洋专用计量器具计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

王爱军（国家海洋标准计量中心）

郭利果（厦门大学）

赵 虹（国家海洋标准计量中心）

石超英（国家海洋标准计量中心）

参加起草人：

崔 健（自然资源部天津海洋中心）

屠建波（自然资源部天津海洋中心）

目 录

目 录	1
1 范围	1
2 引用文件	1
3 概述	1
4 计量性能	1
5 校准条件	2
5.1 校准环境条件	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 校准结果表达	4
7.1 校准记录	4
7.2 校准结果处理	4
8 复校时间间隔	5
附录 A 总碱度溶液和盐酸溶液的配制方法	6
附录 B 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表	9
附录 C 海水总碱度分析仪校准记录表	10
附录 D 海水总碱度分析仪校准证书内页格式	12
附录 E 海水总碱度分析仪校准结果的不确定度评定	13

引 言

本规范以 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》为基础型系列规范，参考了 HY/T 197—2015《海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法》的相关内容，结合海水总碱度分析仪的使用情况和现状，制定本规范。

本规范为首次发布。

海水总碱度分析仪校准规范

1 范围

本方法适用于基于电位滴定的海水总碱度分析仪的校准、内部质量控制。

2 引用文件

本规范引用以下文件：

JJG 814 自动电位滴定仪

HY/T 197—2015 海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法

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

基于 Gran 滴定的海水总碱度分析仪（以下简称“分析仪”）的测量原理是用已知浓度的盐酸标准溶液，逐步过量滴定定量的海水样品，以 pH 玻璃复合电极为指示电极，获得电位值与盐酸标准溶液滴加量关系，过量滴定时 GF 值与盐酸标准溶液的滴加量呈线性关系，由过量滴定后电位值 E 计算 GF 值，并以 GF 值对盐酸标准溶液的滴加量作图，用直线外推法回算至 $GF=0$ 即滴定等当点（海水中质子受体全部转化成游离酸）时盐酸标准溶液的滴加量，进而计算海水样品的总碱度。分析仪有进样系统、滴定系统和电极系统三部分组成。

4 计量性能

4.1 进样管容量误差

盐酸进样管容量误差不超过 ± 0.0007 mL。

4.2 总碱度示值误差

仪器总碱度的示值误差不超过 $\pm 0.1\%$ 。

4.3 总碱度测量重复性

仪器总碱度重复性测量的实验标准差不超过 0.1%。

5 校准条件

5.1 校准环境条件

恒温恒湿：环境温度：(25±1)℃；相对湿度：45%；

周围无影响仪器正常工作的机械振动、电磁干扰。

5.2 测量标准及其他设备

表 1 测量标准及其他设备的技术指标

检测设备/标准物质	测量范围	不确定度或准确度等级 或最大允许误差
温度计	(-5~40)℃	最大允许误差：±0.05℃
电子天平	(0~80)g	①
微量电子天平	(0~5)g	最小分度值：1μg
碳酸钠	纯度不小于 99.984%	$U=0.008\%$
盐酸容量分析用标准物质	约 0.1 mol/L	$U=0.0001\text{mol/L}$

注：除非另作说明，本标准所用化学试剂均为分析纯（AR），水为超纯水。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

进样管容量误差

总碱度示值误差

总碱度测量重复性

6.2 校准方法

首先检查仪器外观，确定没有影响计量特性的因素后再进行校准

6.2.1 进样管容量误差

(1) 将去离子水、海水总碱度分析仪、分析天平、若干玻璃容器等至少提前 12 小时放入恒温恒湿室平衡温度，保证水温与室温的温差不得超过 2℃；

(2) 连接海水总碱度分析仪。用温度计测量去离子水的温度，进行盐酸进样管容量误差校准，其体积为 1.0ml，多次充满和放空进样管内去离子水，直至确定进样管和导管中没有气泡；

(3) 取一只洁净干燥的 1.0 ml 具塞玻璃瓶，用天平进行空瓶称量，记录天平读数 m_0 ；

(4) 将盐酸进样管中的去离子水移入具塞玻璃瓶内中，旋紧瓶塞，用天平称取纯水和瓶的质量，记录天平读数 m_1 ；

(5) 利用公式 (1) 计算称得纯水的表观质量 m ；

$$m = m_1 - m_0 \quad (1)$$

式中：

m ——纯水的表观质量，单位为克 (g)；

m_1 ——纯水和具塞玻璃瓶的质量，单位为克 (g)；

m_2 ——具塞玻璃瓶的质量，单位为克 (g)。

(6) 利用温度计测量纯水的温度 t ，查表得到水温对盐酸进样管容量的影响系数 $K(t)$ ，按照公式 (2) 计算盐酸进样管在标准温度 20℃ 时的容量误差 ΔV_1 。

$$\Delta V_1 = V_c - m \times K(t) \quad (2)$$

式中：

ΔV_1 ——盐酸进样管在标准温度 20℃ 时的容量误差，单位为毫升 (mL)；

V_c ——进样管的标称体积，单位为毫升 (mL)；

m ——纯水的表观质量，单位为克 (g)；

$K(t)$ ——(水的温度为 t 时) 水温对盐酸进样管容量的影响系数，单位为毫升每克 (mL/g)。

(7) 盐酸进样管容量分别测量 2 次，并取 2 次平均值作为进样管在标准温度 20℃ 时的容量误差 ΔV 。

6.2.2 总碱度示值误差

(1) 校准点：2000 $\mu\text{mol/kg}$ 、2250 $\mu\text{mol/kg}$ 、2500 $\mu\text{mol/kg}$

(2) 按照附录 A 的要求配制系列总碱度溶液。

(3) 运行海水总碱度分析仪，按照 HY/T 197—2015 中 8.2 进行 pH 玻璃复合电极标定。选择适当的搅拌速度，利用盐酸容量分析用标准物质滴定系列总碱度溶液，得到总碱度测量值 A_T 。重复测定 3 次，计算其平均值 $\overline{A_T}$ 。按公式 (3) 计算总碱度示值误差 ΔA_T 。

$$\Delta A_T = \frac{\overline{A_T} - A_{Ts}}{A_{Ts}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

ΔA_T ——总碱度示值误差，%；

A_{Ts} ——系列总碱度溶液的总碱度标准值，单位为微摩尔每千克（ $\mu\text{mol/kg}$ ）；

$\overline{A_T}$ ——海水总碱度分析仪的测量平均值，单位为微摩尔每千克（ $\mu\text{mol/kg}$ ）；

6.2.3 总碱度测量重复性

海水总碱度分析仪在校准点 2500 $\mu\text{mol/kg}$ 重复测量 6 次，然后按照公式(4)计算总碱度测量重复性 S 。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_T - \overline{A_T})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

A_T ——系列总碱度溶液的总碱度测量值，单位为微摩尔每千克（ $\mu\text{mol/kg}$ ）；

$\overline{A_T}$ ——海水总碱度分析仪的测量平均值，单位为微摩尔每千克（ $\mu\text{mol/kg}$ ）；

n ——测量次数， $n=6$ ；

S ——总碱度测量重复性，%。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录格式参见附录 C。

7.2 校准结果处理

校准证书由封面和内页组成。校准证书内页格式参见附录 D。

校准证书至少包含以下内容和信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识、校准员和核验员的签名；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的说明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

- a) 新购置或修理后的仪器，建议及时校准；
- b) 在使用过程中，如对仪器的技术指标产生怀疑，建议重新校准；
- c) 为确保仪器准确可靠，通常情况下建议仪器出海前后校准。
- d) 复校时间间隔由用户根据使用情况自行确定，推荐为1年。

附录 A

总碱度标准溶液配制方法

A.1 准备工作

A.1.1 容量瓶

容量瓶须经过充分冲洗，提前一天完成。冲洗过程可先用清水再使用纯水。

A.1.2 微量电子天平

微量电子天平提前一天开机。对微量电子天平进行试称后，再进行正式称量。

A.1.3 碳酸钠

将样品放于称量瓶中，在 $(270 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下干燥 4h，取出置于硅胶干燥器中冷却至室温，再进行称量。样品质量必须进行浮力校正。

A.2 人工海水

称取 NaCl 35.83g，溶于 1L 的无二氧化碳纯水中，即制备成 0.6 mol/kg 的人工海水。

A.3 系列总碱度溶液配制

1) 将国家标准物质——碳酸钠放在温度为 270°C 的烘箱中，时间超过 2h，烘干至恒重，然后将其置于硅胶干燥器中冷却至室温。

2) 用人工海水装满容量瓶的 3/4，通过一段小管缓缓注入，盖好瓶塞；

3) 用天平称量盘称出一定的碳酸钠重量，缓缓倒入 2 L 容量瓶中，冲洗天平称量盘并将洗液转移至容量瓶中，以保证在转移过程中损失最小；

4) 用人工海水定容容量瓶，并摇匀。

5) 将容量瓶中的溶液转移至 500 mL 的窄口试剂瓶中，用涂少许油脂的磨口瓶塞塞住试剂瓶。

A.2.4 依据公式 (A.1)、(A.2)、(A.3) 计算总碱度溶液的标准总碱度值：

$$A_T = A_T(\text{空白}) + \frac{2m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{105.988} \times \frac{1}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 溶液})} \quad (\text{A.1})$$

式中： $A_T(\text{空白})$ 是 NaCl 背景溶液的总碱度；

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 是用于制备溶液的 Na_2CO_3 的质量；

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 溶液})$ 是所准备的 Na_2CO_3 溶液的质量。

其中 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 必须按公式 (A.2) 进行浮力修正：

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times \left(\frac{1 - \rho(\text{空气}) / \rho(\text{砝码})}{1 - \rho(\text{空气}) / \rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \right) \quad (\text{A.2})$$

式中： $\rho(\text{空气})$ 为空气密度，取 $0.0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

$\rho(\text{砝码})$ 为标准砝码的密度，取 $8.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为固体碳酸钠的密度，取 $2.532 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

利用碳酸钠配制总碱度溶液时，人工海水基体（ 0.6 mol/kg 氯化钠溶液）的密度详见公式（A.3）：

$$\begin{aligned} \frac{10^3 \times (\rho(\text{NaCl}) - \rho_{SMOW})}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = & \left(\frac{m}{m^\circ} \right) \times \left[45.5655 - 0.2341 \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) + 3.4128 \times 10^{-3} \times \right. \\ & \left. \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 - 2.7030 \times 10^{-5} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^3 + 1.4037 \times 10^{-7} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^4 \right] + \left(\frac{m}{m^\circ} \right)^{3/2} \times \left[1.8527 + \right. \\ & \left. 5.3956 \times 10^{-2} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) - 6.2635 \times 10^{-4} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 \right] + \left(\frac{m}{m^\circ} \right)^2 \times \left[-1.6368 - 9.5653 \times \right. \\ & \left. 10^{-4} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) + 5.2829 \times 10^{-5} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 \right] + 0.2274 \times \left(\frac{m}{m^\circ} \right)^{5/2} \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

其中， $\rho_{SMOW} = 999.842594 + 6.793952 \times 10^{-2} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) - 9.095290 \times 10^{-3} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 + 1.001685 \times 10^{-4} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^3 - 1.120083 \times 10^{-6} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^4 + 6.53632 \times 10^{-9} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^5$

式中： t 为1968温标范围的温度，因为国际使用温度范围1968（IPTS68）已经被国际温度范围1990（IPTS68），因此温度（ $0 \sim 40$ ） $^\circ\text{C}$ 之间时，可以利用 $t_{90}/^\circ\text{C} = 0.0002 + 0.99975 \times t_{68}/^\circ\text{C}$ 进行转化。

利用（A.4）将 mol/kg 氯化钠溶液转化为 $\text{mol/kg H}_2\text{O}^{-1}$ ：

$$\frac{m}{m^\circ} = \frac{10^3 \times C(\text{NaCl})}{10^3 - 58.443 \times C(\text{NaCl})} \quad (\text{A.4})$$

表 A.1 利用碳酸钠配制总碱度溶液记录表

日期	地点	环境温度 (°C)	相对湿度 (% RH)
电子天平型号	电子天平称量范围	电子天平最小称量量	
水温 (°C)	空气密度 (g/cm ³)	标准砝码密度 (g/cm ³)	固体碳酸钠密度 (g/cm ³)
总碱度标准海水批次	容量瓶体积 (mL)	总碱度标准值 (μmol/L)	滴定后的盐酸浓度 (mmol/L)

称量记录:

序号	项目	称量 1	称量 2	平均值
1 称量	称量盘重/g			
	(称量盘+碳酸钠)重/g			
	碳酸钠重量/g			
	浮力修正后碳酸钠质量/g			
2 称量	称量盘重/g			
	(称量盘+碳酸钠)重/g			
	碳酸钠质量/g			
	浮力修正后碳酸钠质量/g			
3 称量	称量盘重/g			
	(称量盘+碳酸钠)重/g			
	碳酸钠质量/g			
	浮力修正后碳酸钠质量/g			

实验员:

核验员:

年 月 日

附录 B 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表表 B.1 *硼硅玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表(硼硅玻璃体胀系数取 $10 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, 空气密度 0.0012g/cm^3)

水温 $t/$ $^{\circ}\text{C}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
20	1.0028 5	1.0028 6	1.0028 8	1.0029 0	1.0029 2	1.0029 4	1.0029 6	1.0029 8	1.0030 0	1.0030 3
21	1.0030 5	1.0030 7	1.0030 9	1.0031 1	1.0031 3	1.0031 5	1.0031 7	1.0031 9	1.0032 2	1.0032 4
22	1.0032 7	1.0032 9	1.0033 1	1.0033 3	1.0033 5	1.0033 7	1.0033 9	1.0034 1	1.0034 3	1.0034 6
23	1.0034 9	1.0035 1	1.0035 3	1.0035 5	1.0035 7	1.0035 9	1.0036 2	1.0036 4	1.0036 6	1.0036 9
24	1.0037 2	1.0037 4	1.0037 6	1.0037 8	1.0038 1	1.0038 3	1.0038 6	1.0038 8	1.0039 1	1.0039 4
25	1.0039 7	1.0039 9	1.0040 1	1.0040 3	1.0040 5	1.0040 8	1.0041 0	1.0041 3	1.0041 6	1.0041 9

“*”引用 JJG196—2006 《常用玻璃量器》

附录 C 海水总碱度分析仪校准记录表

计量器具名称		证书编号			
型号/规格		出厂编号			
仪器测量范围		最大允许误差		分辨力	
送校单位					
仪器制造单位					
校准依据					
外观检查	<input type="checkbox"/> 铭牌清晰，有型号、出厂编号、制造厂商等 <input type="checkbox"/> 各紧固件、接插件不应有松动现象 <input type="checkbox"/> 通电后正常工作 其他：				
校准所使用的主要计量器具					
名称	测量范围	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号	有效期至	溯源单位
校准时间、地点及其环境条件					
地点			时间	年 月 日	
温度	°C		相对湿度		

海水总碱度分析仪校准记录表

校准结果						
进样管容量误差						
水温: _____ °C		K(t): _____ mL/g				
标称容量 mL	空瓶质量 m_0 g	接入纯水后质量 m_1 g	纯水质量 m g	20°C容量值 mL	容量误差 ΔV mL	
1.000						
总碱度示值误差结果						
标准值 ($\mu\text{mol/kg}$)	总碱度测量值($\mu\text{mol/kg}$)			平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)	示值误差 %	
	1	2	3			
总碱度测量重复性结果						
标准值 ($\mu\text{mol/kg}$)	总碱度测量值($\mu\text{mol/kg}$)					测量重复性 %
	1	2	3	4	5	
备注						

校准员

核验员

核验日期

附录 D 海水总碱度分析仪校准证书内页格式

校准项目：海水总碱度					
校准中使用的主要计量器具					
名称	测量范围	最大允许误差/不确定度/ 准确度等级	证书编号	有效期至	溯源单位
校准日期、地点及环境条件					
地点：		日期：			
温度：	℃	相对湿度：			
校准结果					
进样管容量误差			测量重复性		
标称值 mL	20℃容量值 mL	容量误差 ΔV mL	标准浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	实验标准差%	
总碱度示值误差					
标准值 ($\mu\text{mol/kg}$)	总碱度测量值($\mu\text{mol/kg}$)			平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)	示值误差 %
	1	2	3		
校准结果的扩展不确定度为： $U=$ ， $k=$ 以下空白					
注：					
1. XXXXX 仅对加盖“XXXXX 校准专用章”的完整报告负责；未经书面批准，不得复制本报告。					
2 本证书的校准结果仅对收到的样品负责；对证书内的所有信息负责，客户提供的信息除外（如送检产品信息等）。					
3 送检单位如对本报告有异议，须在收到本报告十五日内提出复核申请，逾期不予受理。					

附录 E 海水总碱度分析仪校准结果的不确定度评定

一.进样管容量误差的不确定度评定

E.1.1 数学模型

在标准参考温度 20°C 下, 被校总碱度分析仪进样管容量的误差 ΔV 可表示为:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_S - V_C = V_S - \frac{m}{\rho_W} \left[\frac{1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}}{1 - \frac{\rho_A}{\rho_W}} \right] [1 + \beta(20 - t)] \\ &= V_S - \frac{m}{\rho_B} \left[\frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_W - \rho_A} \right] [1 + \beta(20 - t)] \\ &= V_S - mK_{(t)}\end{aligned}\quad (E.1)$$

$$\text{其中: } K_{(t)} = \frac{(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_W - \rho_A)} [1 + \beta(20 - t)] \quad (E.2)$$

式中:

V_S ——被校总碱度分析仪进样管标称值, ml;

V_C ——去离子水实际测量体积在标准温度 20°C 下的校正值, ml;

m ——被校总碱度分析仪输出去离子水的质量值, g;

ρ_W ——去离子水在 t °C 时的密度, g/cm³;

ρ_A ——实验室内空气密度, 取 0.0012 g/cm³;

ρ_B ——砝码密度, 取 8.00 g/cm³;

β ——称量瓶(硼硅玻璃)的体胀系数, 取 10×10^{-6} °C⁻¹;

t ——校准时去离子水的温度, °C。

$K_{(t)}$ 可通过查表获得。

E.1.2 灵敏系数

在不考虑各输入量之间相关性的情况下, 合成方差 $u_c^2(\Delta V)$ 可以表示为

$$u_c^2(\Delta V) = K_{(t)}^2 u_{(m)}^2 + m^2 u_{(K_{(t)})}^2 \quad (E.3)$$

式中 c_i 为灵敏系数, 等于被测量 ΔV 对各对应输入量的偏导数, 即

$$c_1 = \frac{\partial \Delta V}{\partial m} = -K_{(t)}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta V}{\partial K_{(t)}} = -m$$

于是，对应的不确定度分量为

$$u_1(m) = c_1 u_{(m)} = -K_{(t)} u_{(m)} \quad (\text{E.4})$$

$$u_2(K_{(t)}) = c_2 u_{(K_{(t)})} = -m u_{(K_{(t)})} \quad (\text{E.5})$$

E.1.3 不确定度来源分析

经过分析测量模型与实验操作步骤，发现进样管容量的测量不确定度主要来源于以下几个方面：

- (1) 重复性称量进样管中去离子水质量引入的标准不确定度；
- (2) 电子天平示值误差引入的标准不确定度；
- (3) 查衡量法用表中的 $K_{(t)}$ 值引入的标准不确定度。

E.1.4 各分量标准不确定度计算

E.1.4.1 A 类评定的分量标准不确定度 u_A

盐酸进样管内去离子水测量重复性可以通过多次重复性称量，用统计方法得到，用 A 类方法评定不确定度，重复性测量数据相见表 E.1。

表 E.1 盐酸进样管测量重复性数据

标称值 /mL	1.0000					
称量值 /mL	1.0006	1.0004	1.0002	1.0001	1.0001	1.0000
误差/mL	0.0006	0.0004	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000

假设实际操作时每个校准点重复测量 2 次，计算公式为 $u_A = s/\sqrt{2}$ ，则：

$$\text{盐酸标准溶液进样管 } V_{s\text{-HCl}} = 1 \text{ ml} \quad u_{A\text{-HCl}} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.16 \text{ mg}$$

E.1.4.2 B 类评定的分量标准不确定度 u_B

E.1.4.2.1 电子天平引入的标准不确定度 $u_B(m)$

校准中使用的电子天平，已经计量部门检定，实际检定分度（以下用简称为 e ）为 0.1 mg。其标准不确定度 $u_{B1}(m)$ 可根据天平的最大允许误差，采用 B 类方法进行评定。依据 JJG 1036-2008 《电子天平》，载荷在 (0~5) g 所对应的最大允许误差为 $\pm 0.5e$ ，即 0.05 mg。盐酸进样管校准所用载荷为 (0~5) g，按均匀分布 ($k = \sqrt{3}$) 估计，则校准过程中由上述两种不同载荷范围所引入的不确定度分别为：

$$\text{载荷}(0\sim 5)\text{ g} \quad u_{B1}(m)=0.05/\sqrt{3}=0.029\text{mg} \quad (\text{E.6})$$

上述分量必须计算 2 次，一次是称量空瓶，另一次是称量去离子水和瓶，因此每一次称量均为独立的观测结果，是互不相关的。因此由电子天平称量引入的标准不确定度分量分别为：

$$u_{B-HCl}(m)=\sqrt{2 \times 0.029^2}=0.041\text{mg} \quad (\text{E.7})$$

E.1.4.2.2 查衡量法用表中的质量值时引入的标准不确定度 $u_B(K_t)$

(1) 温度计读数引入的标准不确定度 $u_1(K_t)$

由于所使用的温度计最大允许误差为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，经测量，纯水的温度为 $25.8\text{ }^\circ\text{C}$ 时引入的不确定度分量可查表得到，由可得 $K(t=25.7)=1.00413\text{ cm}^3/\text{g}$ ， $K(t=25.9)=1.00419\text{ cm}^3/\text{g}$ ， K_t 取得最大差值为 $6 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g}$ ，半宽度为 $3 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

$$u_1(K_t)=3 \times 10^{-5}/\sqrt{3}=1.7 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{E.8})$$

(2) 蒸馏水的温度变化引入的标准不确定度 $u_2(K_t)$

测量过程中蒸馏水的温度变化范围的半宽度约为 $0.2\text{ }^\circ\text{C}$ ， K_t 取得最大差值为 $1.2 \times 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

$$u_2(K_t)=1.2 \times 10^{-4}/\sqrt{3}=6.9 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{E.9})$$

(3) 膨胀系数引入的标准不确定度 $u_3(K_t)$

玻璃器皿在 $(20 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内其膨胀系数的变化界限为 $\pm 5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，若取 $t=25.85\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\rho_A=0.0012\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_w=0.996835\text{ g/cm}^3$ ， $\beta=(5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6})\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，计算得出 $K_t=(1.00415 \sim 1.00420)\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

$$u_3(K_t)=5.0 \times 10^{-5}/\sqrt{3}=2.9 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{E.10})$$

(4) 空气密度变化引起的标准不确定度 $u_4(K_t)$

空气密度为 0.0012 g/cm^3 ，最大允许误差为 0.0001 g/cm^3 ，故恒温恒湿室内空气密度变化在 $(0.0011 \sim 0.0013)\text{ g/cm}^3$ 之间，若取 $t=25.8\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\rho_A=0.0011 \sim 0.0013\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_w=0.996835\text{ g/cm}^3$ ， $\beta=10 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，计算得出 $K_t=1.00409 \sim 1.00426\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

$$u_4(K_t)=1.7 \times 10^{-4}/\sqrt{3}=9.8 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{E.11})$$

(5) 水密度变化引起的标准不确定度 $u_5(K_t)$

水密度在 25.8°C 时，查表得 $\rho_w=0.996835 \text{ g/cm}^3$ ，最大测量误差为 $\pm 0.01\%$ ， ρ_w 最大变化在 $(0.996735\sim 0.996935) \text{ g/cm}^3$ 之间，若取 $\rho_A=0.0012 \text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00 \text{ g/cm}^3$ ， $\beta=10\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，计算得出 $K_t=1.00407\sim 1.00428 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

$$u_5(K_t)=2.1\times 10^{-4}/\sqrt{3}=1.2\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{E.12})$$

E.1.5 合成标准不确定度的评定

E.1.5.1 标准不确定度分量汇总表

在表 E.2 中列出盐酸溶液进样管容量误差的测量不确定度分量。

表 E.2 进样管容量标准不确定度分量汇总

标准不确定度分量 $u(x_i)$	来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
		HCl	HCl	HCl
u_A	测量重复性	0.16 mg		
$u(m)$	电子天平示值误差	0.041 mg	-1.00416 cm^3/g	1.66×10^{-4}
$u(K_{(t)})$	温度计读数误差	$1.7\times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$		
	蒸馏水温度变化	$6.9\times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$		
	玻璃容器膨胀系数	$2.9\times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$	-0.99516 g	1.72×10^{-4}
	空气密度变化	$9.8\times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$		
	水密度变化	$1.2\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$		

E.1.5.2 合成标准不确定度的计算

输入量 m 与 $K(t)$ 彼此独立不相关，则合成标准不确定度可由公式(E.13)计算得到：

$$u_c(\Delta V)=\sqrt{K_{(t)}^2 u_{(m)}^2 + m^2 u_{(K_{(t)})}^2} \quad (\text{E.13})$$

盐酸进样管容量 1 ml:

$$u_c(\Delta V)=\sqrt{(1.66\times 10^{-4})^2 + (1.72\times 10^{-4})^2}=2.4\times 10^{-4} \text{ ml}$$

E.1.6 扩展不确定度的评定

按照 JJF1059.1-2012 的要求，在报告测量结果时，扩展不确定度 U 或者合成标准不确定度 u_c 都只能保留 1~2 位有效数字，取 $k=2$ ，因此盐酸进样管（1 ml 校准点）容量误差扩展不确定度为： $U=ku_c=2\times 2.4\times 10^{-4}=4.8\times 10^{-4} \text{ ml}$ 。

二. 海水总碱度分析仪示值误差的不确定度评定

E.2.1 数学模型

$$\Delta A_T = \frac{\overline{A_T} - A_{Ts}}{A_{Ts}} \times 100\% \quad (\text{E.14})$$

式中： ΔA_T ——总碱度示值误差，%；

A_{Ts} ——总碱度标准样品和标准使用液的总碱度标准值，单位为 $\mu\text{mol/kg}$ ；

$\overline{A_T}$ ——仪器总碱度测量的平均值，单位为 $\mu\text{mol/kg}$ 。

E.2.2 灵敏度系数

$$\overline{A_T} \text{ 的灵敏度系数: } c_1 = \frac{\partial(\Delta A_T)}{\partial(\overline{A_T})} = \frac{1}{A_{Ts}} \quad (\text{E.15})$$

$$A_{Ts} \text{ 的灵敏度系数: } c_2 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(c_s)} = -\frac{\overline{A_T}}{A_{Ts}^2} \quad (\text{E.16})$$

E.2.3 测量不确定度来源分析

根据公式 (E.14)，可知海水总碱度分析仪示值误差的合成标准不确定度 $u_c(\Delta A_T)$ 主要由以下两个分量组成：

- 1) 被校海水总碱度分析仪的测量结果引入的标准不确定度 $u(\overline{A_T})$ ；
- 2) 总碱度溶液配制引入的标准不确定度 $u(A_{Ts})$ 。

E.2.4 不确定度分量的评定

E.2.4.1 被校海水总碱度分析仪的测量结果引入的标准不确定度 $u(\overline{A_T})$

被校海水总碱度分析仪的测量结果引入的标准不确定度由两个分量组成：1) 由被校海水总碱度分析仪测量重复性引入的标准不确定度 $u_S(\overline{A_T})$ ；2) 由被校海水总碱度分析仪测量引入的标准不确定度 $u_C(\overline{A_T})$ 。

E.2.4.1.1 被校海水总碱度分析仪测量重复性引入的标准不确定度 $u_S(\overline{A_T})$

最大校准点，取被校海水总碱度分析仪连续测量的平均值作为最佳估计值，重复测量 6 次，以贝塞尔公式计算得出重复性测量的标准偏差即为 $s(\overline{A_T})$ ，然后按公式 (E.17) 计算标准不确定度 $u_S(\overline{A_T})$ 。表 E.3 给出了被校总碱度分析仪重

复性测量的数据。

$$u_S(\overline{A_T}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (A_{Ti} - \overline{A_T})^2}{n-1}} \quad (\text{E.17})$$

表 E.3 被校海水总碱度分析仪的重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6	平均值 μmol/kg	相对标准 偏差%
测量值 μmol/kg	2463.94	2465.12	2464.14	2465.03	2463.45	2463.16	2464.14	0.03

$$u_S(\overline{A_T}) = 0.80 \text{ μmol/kg}$$

E.2.4.1.2 被校海水总碱度分析仪总碱度测量引入的标准不确定度 $u_c(\overline{A_T})$

$$A_T = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{SW}}} \quad (\text{E.18})$$

被校海水总碱度分析仪总碱度测量值是按照公式 (E.18) 计算得到的, 由该公式分析可以得出海水总碱度分析仪总碱度测量引入的标准不确定度由 2 部分组成, 一是由盐酸标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{relHCl}}(\overline{A_T})$, 一是由消耗盐酸的体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{relcvHCl}}(\overline{A_T})$, 一是由海水总碱度标准溶液体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{relcvSW}}(\overline{A_T})$ 。

E.2.4.1.2.1 盐酸标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{relHCl}}(\overline{A_T})$

校准过程中用到盐酸容量分析用标准物质, 其标称值约为 0.1 mol/L, $U=0.0001$ mol/L, 包含因子 $k=2$, 因此由盐酸标准物质引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{relHCl}}(\overline{A_T}) = \frac{0.0001}{2 \times 0.1} \times 100\% = 0.05\% \quad (\text{E.19})$$

E.2.4.1.2.2 总碱度溶液消耗的盐酸体积引入的相对标准不确定度

以碳酸钠配制的总碱度溶液消耗的盐酸体积在 0.50 mL~0.60 mL 之间, 盐酸进样管的容量误差引入的不确定度为 0.00048 mL, 包含因子 $k=2$, 则由盐酸标准物质体积引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{relcvHCl}}(\overline{A_T}) = \frac{0.00048}{2 \times 0.50} \times 100\% = 0.048\% \quad (\text{E.20})$$

E.2.4.1.2.3 总碱度溶液体积引入的相对标准不确定度

海水总碱度标准溶液的体积为 25 mL, 海水进样管的容量误差引入的不确定

度为 0.0088mL，包含因子 $k=2$ ，则由总碱度溶液体积引入的相对标准不确定度为：

$$u_{relvHCl}(\bar{A}_T) = \frac{0.0088}{2 \times 25} \times 100\% = 0.018\% \quad (E.21)$$

综上，被校海水总碱度分析仪总碱度测量引入的标准不确定度 $u_c(\bar{A}_T)$ 为：

$$u_c(\bar{A}_T) = \bar{A}_T \times \sqrt{u_{relcHCl}^2(\bar{A}_T) + u_{relvHCl}^2(\bar{A}_T) + u_{relvSW}^2(\bar{A}_T)} \quad (E.22)$$

由于被校海水总碱度分析仪测量重复性和总碱度测量互不相关，因此被校海水总碱度分析仪的测量结果的不确定度为：

$$u(\bar{A}_T) = \sqrt{u_s^2(\bar{A}_T) + u_c^2(\bar{A}_T)} \quad (E.23)$$

则按照公式 (E.22) 和 (E.23) 计算的标准不确定度见表 E.4。

表 E.4 被校海水总碱度分析仪测量结果的各标准不确定度分量及合成标准不确定度

被校仪器的测量平均值 $\mu\text{mol/kg}$	被校仪器测量重复性 $u_s(\bar{A}_T)$ $\mu\text{mol/kg}$	被校仪器总碱度测量 $u_c(\bar{A}_T)$ $\mu\text{mol/kg}$	合成标准不确定度 $u(\bar{A}_T)$ $\mu\text{mol/kg}$
2464.06	0.80	1.77	1.94
2243.62	1.08	1.61	1.94
1959.51	0.92	1.41	1.68

E.2.4.2 总碱度溶液配制引入的标准不确定度 $u(A_{Ts})$

总碱度溶液配制是微量电子天平称量碳酸钠，然后用人工海水定容得到的，其不确定度由 4 部分组成，一是微量电子天平称量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$ ，一是由碳酸钠纯度引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(w_0)$ ，一是由碳酸钠摩尔质量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(M)$ ，一是由 2 000 mL 容量瓶定容引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V)$ 。

1) 微量电子天平引入的相对标准不确定度分量 $u_{rel}(m)$

电子天平主要是称量盘 m_0 、称量盘和碳酸钠重 m_1 。2 次称量用同一台电子天平。微量电子天平称量 0.27 g，其检定证书实际分度为 0.005 mg，其最大允许误差为 0.0075 mg，按均匀分布，则不确定度为

$$u_{rel}(m) = \frac{\sqrt{2 \times \left(\frac{0.0075}{\sqrt{3}}\right)^2}}{0.27} / 1000 = 0.0023\% \quad (E.24)$$

2) 碳酸钠纯度引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(w_0)$

根据碳酸钠标准物质证书，其纯度为 99.984%，其扩展不确定度为 0.008%，

包含因子 $k=2$ ，其不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(w_0) = \frac{\frac{0.008\%}{2}}{99.984\%} = 0.004\% \quad (\text{E.25})$$

3) 碳酸钠摩尔质量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M)$

从 IUPAC 的 2007 年国际原子量表中查的碳酸钠各元素中原子量和不确定度见表 E.5 所示。对每一个元素来说，标准不确定度是由 IUPAC 所列的不确定度作为矩形分布的极差来计算的。因此，相应的标准不确定度按均匀分布，按照其对摩尔质量的攻下你大小，其标准不确定度等于得到的不确定度乘以原子数。

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(M) = \frac{1}{105.988} \times \sqrt{0.00024^2 + 0.00046^2 + 0.00024^2} = 0.0007\% \quad (\text{E.26})$$

表 E.5 碳酸钠各元素中原子量及不确定度分析

元素	原子量	分子式	查表各元素扩展 不确定度	各元素的标准不 确定度	化合物中各元素 的标准不确定度
Na	22.9898	45.9796	0.0002	0.00012	0.00024
C	12.0107	12.0107	0.0008	0.00046	0.00046
O	15.9994	47.9982	0.0003	0.00017	0.00051

4) 2 000 mL 容量瓶定容引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

2 000 mL 容量瓶的最大允许误差为 ± 0.06 mL，按均匀分布，其不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.06}{\sqrt{3} \times 2000} = 0.0017\% \quad (\text{E.27})$$

则总碱度溶液配制引入的标准不确定度 $u(A_{\text{TS}})$ 为：

$$u(A_{\text{TS}}) = A_{\text{TS}} \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(w_0) + u_{\text{rel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (\text{E.28})$$

表 E.6 各总碱度溶液配制时引入的标准不确定度

标准总碱度值 $\mu\text{mol/kg}$	$u_{\text{rel}}(m)$	$u_{\text{rel}}(w_0)$	$u_{\text{rel}}(M)$	$u_{\text{rel}}(V)$	$u(A_{\text{TS}})$ $\mu\text{mol/kg}$
2464.06	0.0023%	0.004%	0.0007%	0.0017%	0.12
2243.62	0.0026%	0.004%	0.0007%	0.0017%	0.11
1959.51	0.0029%	0.004%	0.0007%	0.0017%	0.10

E.2.4.3 合成标准不确定度

表 E.7 标准不确定度一览表

不确定度来源	符号	标准不确定度 ($\mu\text{mol/kg}$)	灵敏系数
--------	----	----------------------------------	------

被校海水总碱度分析仪的测量结果	$u(\overline{A_T})$	1.94	0.00041
总碱度标准溶液配制	$u(A_{Ts})$	0.12	-0.00032

由于上述分量各自独立，互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u(\Delta A_T) = \sqrt{c^2(\overline{A_T}) \times u(\overline{A_T})^2 + c^2(A_{Ts}) \times u(A_{Ts})^2} = 0.0008 \mu\text{mol/kg} \quad (\text{E.29})$$

E.2.4.4 扩展不确定度

根据海水总碱度分析仪示值误差的不确定度分量，其合成不确定度近似为正态分布，其包含因子 $k=2$ ，则其扩展不确定度为：

$$U = 2 \times u_c = 2 \times 0.0008 = 0.0016 \mu\text{mol/kg} \quad (\text{E.30})$$