

海水总碱度分析仪校准规范

(编制说明)

国家海洋标准计量中心

二零二三年六月

海水总碱度分析仪校准规范编制说明

一、任务来源

本规范是根据 2022 年国家计量技术法规制修订计划，项目计划号为《市场监管总局关于印发 2022 年国家计量技术规范项目制订、修订及宣贯计划的通知》（市监计量发〔2022〕70 号）。国家海洋标准计量中心为主要起草单位，厦门大学、自然资源部天津海洋环境监测中心站为参加起草单位，归口单位是全国海洋专用计量器具计量技术委员会。

二、校准规范制定的目的和意义

自工业革命以来，一方面迎来飞速发展的经济，另一方面 CO₂ 气体浓度激增，导致全球变暖，其中大气中 CO₂ 总量的 30% 被海洋吸收，但研究表明，海洋吸收 CO₂ 不仅破坏了海水碳酸盐体系的平衡，也影响了整个海洋生态系统。

海水总碱度（Alkalinity, ALK）是海洋碳酸盐体系的 4 大参数之一，与总溶解无机碳（DIC）、二氧化碳分压（*p*CO₂）及 pH 这三个参数之一随意结合，可以用来计算其他两个参数，进而表征海水碳酸盐系统的状态，因此，准确测量海水总碱度数据，不仅对于评估海洋碳循环和海洋酸化研究具有支撑作用，而且对海洋碳汇评估具有重要意义，也是落实“碳中和碳达峰”重大战略的体现。

测量海水总碱度有 3 种方法，敞口电位滴定法测量海水总碱度是基于 Gran 做图法判定终点具有快速准确、操作简便的优点而被广泛应用。目前市场上海水总碱度测定的成熟设备主要包含基于电位滴定法的美国 Apollo SciTech 公司的 AS-ALK2 总碱度测定仪、日本 Kimoto 株式会社开发的 TA 测定仪，基于可见吸收光谱的德国 Contros 公司 HydroFIA 总碱度分析仪等。目前，海水总碱度测量结果的质控手段是利用美国 SCRIPPS 研究所海水总碱度标准样品来评价测量的准确度，该标准样品仅有一个特性值，对于全量程的校准应用稍显不足，且于 2021 年该标准样品停止在国内销售；其次进样管体积的准确性、环境温度、pH 电极的准确度均会影响测量结果的准确度，间接影响海洋酸化效应的评估，因此定期校准海水总碱度分析仪尤为重要。

目前国内现行有效的总碱度标准有 HY/T 197-2015《海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法》，是用来规范实验室样品测量，因此如何评价海水总碱度分析仪的性能缺乏可靠的规范/标准，尤其是从进样管体积、环境温度、pH 电极准确

度、标准物质、测量结果等全方位评价仪器自身的稳定性和测量结果的准确性。因此需要制定海水总碱度分析仪的校准规范，全方位确保仪器的计量性能稳定和数据准确可靠。



图 1 电位滴定法的海水总碱度分析仪

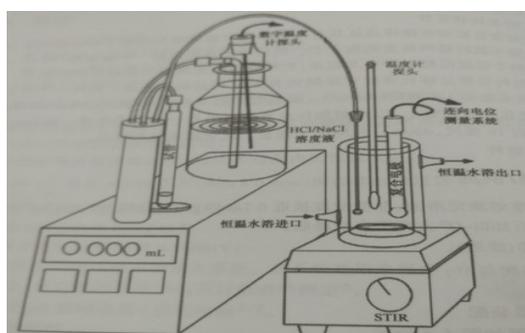


图 2 开放式电位滴定仪的测量原理图



图 3 分光光度法的海水总碱度走航分析仪

表 1 国内外海水总碱度分析仪技术指标一览表

仪器厂家	规格/型号	测量范围 $\mu\text{mol/kg}$	最大允许误差 $\mu\text{mol/kg}$	精密度 $\mu\text{mol/kg}$
美国 Apollo SciTech 公司	AS-ALK2 总碱度滴定仪	0~2500	—	2
日本 Kimoto 株式会社	TA 测定仪	0~2500	—	2
德国 Contros 公司	HydroFIA 总碱度分析仪	0~2500	25	5

三、校准规范编写依据

依据 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》编制。本规范的编写主要参考以下文件：

1. JJG 814《自动电位滴定仪》

2. HY/T 197—2015《海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法》

四、与“国际建议”“国际文件”“国际标准”“国内标准”等兼容情况

关于海水总碱度分析仪的校准方法，未查询到相关的“国际建议”“国际文件”“国际标准”。鉴于海水总碱度分析仪的工作原理，根据测量结果的关键影响因素，参照 JJG 814《自动电位滴定仪》的检定原理，制定海水总碱度分析仪校准方法。

海水总碱度分析仪校准规范统一了国内海水总碱度测量设备的校准方法，使得今后相关仪器的验收、检验、质量评价有章可循，与“国内标准”等是兼容的。

五、校准规范内容说明

本规范是基于电位滴定法的海水总碱度分析仪的测量原理和实际使用情况基础上制定的，充分考虑仪器的工作原理、使用环境、任务需求，同时兼顾方法的科学性、权威性和实用性原则，确定规范内容说明为以下几项：

1. 关于范围的确定说明

海水总碱度分析仪主要是利用敞口电位滴定法测量海水中总碱度浓度，应用于海洋科学调查、海洋酸化研究等。因此本规范适用于基于电位滴定法的海水总碱度分析仪的校准。

2. 计量特性的确定说明

本规范充分考虑海水总碱度分析仪的测量原理，结合仪器特点、工作环境、技术参数，发现盐酸浓度、盐酸体积、海水样品体积、总碱度标准溶液的浓度是影响海水样品总碱度的要素。根据上述影响因素，设定校准项目如下：

2.1 进样管容量误差

因为进样管容量误差的校准是为了确保输送样品的体积准确无误，如果体积出现误差，尤其是盐酸的体积，几微升的差异必定会影响测量总碱度的测量结果。因此将进样管容量误差设为校准项目之一。本规范参考了 JJG 814-2015《自动电位滴定仪检定规程》、JJG 196-2006《常用玻璃量器》、JJG 10-2005《专用玻璃量器》，可以看出进行容量校准常用的方法是称量法，可以实现微升体积的校准，

因此采用称量法可以实现体积的准确校准。来确定海水总碱度分析仪进样管容量的校准方法。

2.2 总碱度示值误差

海水总碱度的定义是每千克海水中质子受体（在 25℃和离子强度为 0 条件下，海水中解离常数 $K \leq 10^{-4.5}$ 的组分）超过质子供体（同样条件下海水中解离常数 $K > 10^{-4.5}$ 的组分）的量相当的氢离子的摩尔数，单位为微摩尔每千克（ $\mu\text{mol/kg}$ ）。

根据海水样品与其所接受的 $[\text{H}^+]$ 浓度呈线性比例关系，因此配制不同浓度的标准使用液，其浓度为总碱度的标准值；然后将标准使用液与同一浓度的盐酸标准溶液反应来获得仪器的示值，比较标准值与仪器示值得到示值误差，以此来确定仪器的整机性能，既考察了仪器的滴定系统也考察了电极系统。

2.3 总碱度测量重复性

一般，精密分析仪器在使用一段时间后，重复性会下降，影响测量精度，因此需要对重复性进行校准。选用最大浓度的标准溶液为被测样品，根据贝塞尔公式计算仪器的实验标准差，以表征海水总碱度分析仪提供相近示值的能力。

3. 关于校准条件的说明

校准条件包括环境条件、测试用标准器具和配套设备。为了使测量结果具有较小的不确定度，需要建立一种较稳定的环境条件，降低环境因素对校准过程带来的附加误差，需要具备一定的准确度要求的标准器具和配套设备。

3.1 环境条件

根据海水总碱度分析仪的使用条件，规定环境条件确定如下：

环境温度：(25±1)℃；

相对湿度：45%~47%；

3.2 测试用标准器具和配套设备

根据海水总碱度测量原理可以知道，盐酸作为滴定剂，其浓度是决定海水总碱度测量准确的关键因素。因此购买有证标准物质——盐酸标准溶液作为总碱度校准的标准溶液。

①碳酸钠标准物质是碱量基准物质，具有确定的化学和计量学特征，所以认为利用碳酸钠校准海水总碱度分析仪是可行的，还可以实现校准的有效溯源。因此选

用有证标准物质——碳酸钠（质量分数为 99.984%）作为海水总碱度分析仪校准的标准物质。通过天平称量碳酸钠，再配制成系列标准使用液。

②电子天平：需要配备 2 台电子天平。

电子天平：测量范围（0~110）g，最小分度值 0.1 mg；置于恒温恒湿室，确保天平使用环境，消除静电干扰。用于称量进样管容量误差中用到的称量瓶质量，实现进样管容量误差的校准。

微量电子天平：测量范围（0~5）g，最小分度值 1 μg，置于恒温恒湿室，确保天平使用环境，消除静电干扰。用于称量有证标准物质碳酸钠，配置系列标准溶液，实现总碱度分析仪示值准确性的校准。

③容量瓶：A 级，通过法定计量检定机构检定的容量瓶，用于系列标准使用液的定容配制。

④温度计：测量范围（0~50）℃，MPE：±0.05 ℃；用于测量纯水和溶液温度。

⑤具盖玻璃瓶：1mL。用于盐酸溶液进样管容量误差的校准。

⑥人工海水：根据文献认为水介质中的总碱度对标准溶液的贡献可忽略，因此本规范利用超纯水配制人工海水，并以此为介质配制系列标准使用液，是为了把标准溶液的离子强度调节至接近海水，以消除水中二氧化碳气体和离子效应对总碱度测量的影响。

称量 35.064 g 的氯化钠（摩尔质量 58.44），溶于 1 L 的超纯水中，即获得 0.6 mol/Kg 的氯化钠溶液，利用该溶液作为系列标准使用液的背景介质。

4. 校准项目和校准方法

考虑到海水总碱度分析仪的工作原理和工作环境，在本规范中确定校准项目为进样管容量误差、总碱度示值误差、总碱度测量重复性。下面就具体的测试方法和数据处理方法做详尽的说明。

4.1 进样管容量误差

提前将纯水、仪器、电子天平和具塞玻璃瓶放置于恒温恒湿环境下，恒温 12 h。利用电子天平先称量具塞玻璃瓶的质量 m_1 ，然后将仪器的盐酸进样管的水放于具塞玻璃瓶中，称量水和具塞玻璃瓶的总质量 m_2 ，计算 m_2 和 m_1 的误差。

由于盐酸的容量对总碱度测量结果有影响，因此为了确保总碱度测量结果的准确性，首先保证盐酸容量的准确性，根据文献^[1]，确定盐酸容量误差不超过

0.0007 mL。

4.2 总碱度示值误差

标准点确定：根据 ISO 22719:2008 《水质：用高精度电位滴定仪测定海水总碱度》(ISO 22719:2008 Water quality —Determination of total alkalinity in sea water using high precision potentiometric titration) 的适用范围，确定其标准点为 2000 $\mu\text{mol/kg}$ 、2250 $\mu\text{mol/kg}$ 、2500 $\mu\text{mol/kg}$ 。

总碱度标准溶液：利用国家基准物质——碳酸钠，配制总碱度系列标准溶液；配好后放置到恒温恒湿实验室，充分恒温后再利用仪器进行测定，记录 3 个数据作为其测量平均值，通过比较测量平均值和系列溶液的标准值，得到该仪器的示值误差，以此来表征该仪器提供数值准确与否的能力。

pH 电极：在滴定过程中，pH 电极的效率影响滴定结果。因此要求在校准实验前或实验间歇，均需按照 HY/T 197-2015 中的方法活化 pH 电极，即将其浸泡于饱和 KCl 溶液，浸泡时间需足够长。因为活化时间越长，电极越稳定。在盐酸标定和海水样品测定时，每人均需使用恒温的 pH 标准缓冲溶液校正 pH 电极，计算 pH 电极的效率（即 pH 电极校准时的相关系数），若系数大于 95%，说明 pH 电极处于良好状态且反应灵敏，可以继续实验，反之，重新校正电极。

4.3 总碱度测量重复性

选择总碱度标准溶液浓度最大点，进行重复性测量，测量 6 次，根据贝塞尔公式计算仪器的实验标准差，以表征该仪器提供相近示值的能力。

5. 关于校准结果的表达和复校时间间隔

校准结果的描述采用了 JJF1071-2010 中规定的内容。其中“校准结果及其测量不确定度的说明”中给以具体化的要求：应给出每个被校点对应的测量值，及相应的不确定度和包含因子，可取最大的扩展不确定度作为最终结果。

一般，仪器复校时间间隔的长短是由仪器的稳定性等自身质量情况和使用情况所决定的，使用者可根据实际情况按照本规范进行自校，但是根据实践建议复校时间不超过 1 年。新购置或经过调试维修后的仪器应及时进行校准。

参考文献：

1. A.G. Dickson, J.D. Afghan, G.C. Anderson. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity[J]. Marine Chemistry.

2003(80):185-197.

2. JJG 814-2015《自动电位滴定仪检定规程》[S].国家质量监督检验检疫总局发布.中国质检出版社.2015年.

3. HY/T 197-2015 海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法[S]. 国家海洋局发布.中国标准出版社.2016年.