

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

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:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_s - V_c = V_s - \frac{m}{\rho_w} \left[\frac{1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}}{1 - \frac{\rho_A}{\rho_w}} \right] [1 + \beta(20 - t)] \\ &= V_s - \frac{m}{\rho_B} \left[\frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_w - \rho_A} \right] [1 + \beta(20 - t)] \\ &= V_s - mK_{(t)}\end{aligned}\quad (1)$$

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

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。

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

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

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

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

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

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。

1.4 各分量标准不确定度计算

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 1。

表 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：

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

1.4.2 B 类评定的分量标准不确定度 u_B

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（以下用简写为 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：

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

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：

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

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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，经测量，纯水的温度为 25.8°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：

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

(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°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：

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

(3) 膨胀系数引入的标准不确定度 $u_3(K_t)$

玻璃器皿在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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 $t=25.85^\circ\text{C}$ ， $\rho_A=0.0012\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_w=0.996835\text{ g/cm}^3$ ， $\beta=(5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6})^\circ\text{C}^{-1}$ ，计算得出 $K_t=(1.00415 \sim 1.00420)\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

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

(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 $t=25.8^\circ\text{C}$ ， $\rho_A=0.0011 \sim 0.0013\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_w=0.996835\text{ g/cm}^3$ ， $\beta=10 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，计算得出 $K_t=1.00409 \sim 1.00426\text{ cm}^3/\text{g}$ ，以均匀分布估计，则：

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

(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 $\rho_A=0.0012\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_B=8.00$

g/cm^3 , $\beta=10\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, 计算得出 $K_t=1.00407\sim 1.00428\text{ cm}^3/\text{g}$, 以均匀分布估计, 则:

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

1.5 合成标准不确定度的评定

1.5.1 标准不确定度分量汇总表

在表 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 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	$1.2\times 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{g}$		

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(13)计算得到:

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

盐酸进样管容量 1 ml:

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

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

2.1 数学模型

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

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 $\mu\text{mol/kg}$ 。

2.2 灵敏度系数

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

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

2.3 测量不确定度来源分析

根据公式(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 $u(A_{Ts})$ 。

2.4 不确定度分量的评定

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 $u_c(\overline{A_T})$ 。

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(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。

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

表 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

$$u_s(\overline{A_T})=0.80 \mu\text{mol/kg}$$

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 $u_c(\overline{A_T})$

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

被校海水总碱度分析仪总碱度测量值是按照公式（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 $u_{\text{relcHCl}}(\overline{A_T})$ ，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 $u_{\text{relcvSW}}(\overline{A_T})$ 。

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

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：

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

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：

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

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：

$$u_{\text{relcvHCl}}(\overline{A_T}) = \frac{0.0088}{2 \times 25} \times 100\% = 0.018\% \quad (21)$$

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：

$$u_c(\bar{A}_T) = \bar{A}_T \times \sqrt{u_{relcHCl}^2(\bar{A}_T) + u_{relcvHCl}^2(\bar{A}_T) + u_{relcvSW}^2(\bar{A}_T)} \quad (22)$$

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：

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

则按照公式 (E.22) 和 (E.23) 计算的标准不确定度见表 4。

表 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

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

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

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：

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

3) 碳酸钠摩尔质量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(M)$

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。

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

表 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:

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

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

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

表 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

2.4.3 合成标准不确定度

表 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	$u(A_{\text{Ts}})$	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:

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

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 $k=2$, 则各标准点的扩展不确定度见表 8。

表 8 各总碱度标准点示值误差的扩展不确定度一览表

标准总碱度值 $\mu\text{mol/kg}$	被校海水总碱度 分析仪的测量结 果 $u(\overline{A_T})$ $\mu\text{mol/kg}$	总碱度标准溶液 配制 $u(A_{Ts})$ $\mu\text{mol/kg}$	合成标准不确定 度 $u(\Delta A_T)$ $\mu\text{mol/kg}$	扩展不确定度 U $\mu\text{mol/kg}$
2464.06	1.94	0.12	0.00080	0.0016
2243.62	1.94	0.11	0.00087	0.0018
1959.51	1.68	0.10	0.00086	0.0017