

河北省地方计量技术规范

JJF(冀) 171—2020

水泥中氯离子测定仪

Chloride In Cement Determinators

2020-04-16 发布

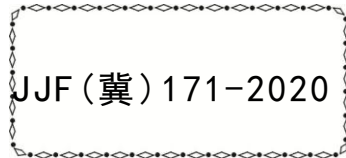
2020-05-31 实施

河北省市场监督管理局 发布

水泥中氯离子测定仪 校准规范

Calibration Specification for

Chloride In Cement Determinators

The logo consists of a rectangular border with a decorative, repeating diamond-like pattern. Inside the border, the text "JJF(冀)171-2020" is centered.

JJF(冀)171-2020

归口单位：河北省市场监督管理局

起草单位：秦皇岛市计量测试研究所

本规范委托秦皇岛市计量测试研究所负责解释

本规范主要起草人：

陈章彪（秦皇岛市计量测试研究所）

徐 婷（秦皇岛市计量测试研究所）

张翠亮（秦皇岛市计量测试研究所）

付宝山（秦皇岛市计量测试研究所）

宁 玉（秦皇岛市计量测试研究所）

目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 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.....	(3)
6.1 电计示值误差.....	(3)
6.2 电计示值重复性.....	(3)
6.3 电计输入阻抗.....	(4)
6.4 电计输入电流.....	(4)
6.5 滴定管容量误差.....	(5)
6.6 仪器示值误差.....	(6)
6.7 仪器示值重复性.....	(6)
7 校准结果表达.....	(7)
8 复校时间间隔.....	(7)
附录 A 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表	(9)
附录 B 电计示值误差测量结果的不确定度分析	(11)
附录 C 滴定管容量误差测量结果的不确定度分析	(13)
附录 D 仪器示值误差测量结果的不确定度分析	(15)
附录 E 校准记录格式	(18)
附录 F 校准证书内页格式	(20)

引 言

本规范依据 JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011 《通用计量术语及定义》和 JJF1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》进行制订，编写过程中参考了 JJG119-2018 《实验室 pH（酸度）计》、JJG196-2006 《常用玻璃量器》、JJG814-2015 《自动电位滴定仪》、GB/T176-2017 《水泥化学分析方法》、GB/T8077-2012 《混凝土外加剂匀质性试验方法》和 GB/T11165-2005 《实验室 pH 计》中的部分内容。

本规范为首次发布。

水泥中氯离子测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于电位滴定法原理的水泥中氯离子测定仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG119-2018	实验室 pH (酸度) 计
JJG196-2006	常用玻璃量器
JJG814-2015	自动电位滴定仪
GB/T176-2017	水泥化学分析方法
GB/T8077-2012	混凝土外加剂匀质性试验方法
GB/T11165-2005	实验室 pH 计

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规则。

3 概述

水泥中氯离子测定仪（以下简称仪器）是根据电位滴定法原理设计、用于测定水泥、外加剂、混凝土中氯离子含量的一种专用仪器。

仪器分电计系统、滴定系统和电极系统三大部分。

工作原理：选用氯离子电极和参比电极与被测溶液组成一个工作电池，随着滴定剂的加入，由于发生化学反应，氯离子的浓度不断发生变化，因而指示电极的电位随之变化。在滴定终点附近，氯离子浓度发生突变，引起电极电位的突跃。因此，根据电极电位的突跃可确定滴定终点。图 1 所示即为电位滴定曲线，A 点是滴定终点。

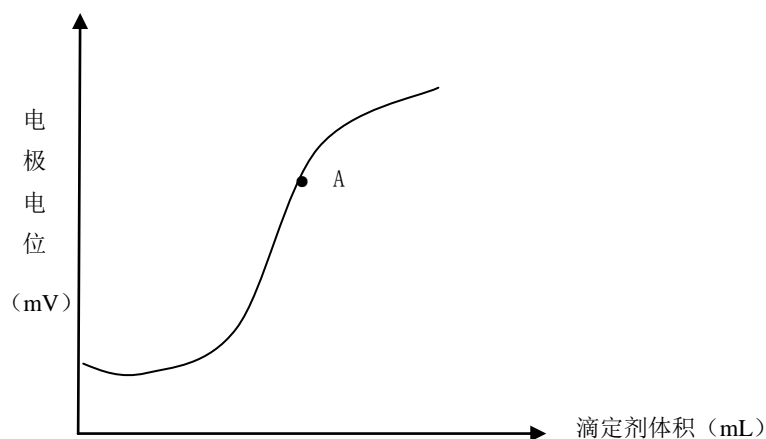


图 1 电位滴定曲线示意图

4 计量特性

水泥中氯离子测定仪的计量性能要求见表 1、表 2

表 1 仪器计量性能一览表

序号	计量特性	
1	电计示值最大允许误差	$\pm 2\text{mV}$
2	电计示值重复性	$\leq 0.05\%$
3	电计输入电流	$\leq 2 \times 10^{-12}\text{A}$
4	电计输入阻抗	$\geq 1 \times 10^{12}\Omega$
5	仪器示值最大允许误差	$\pm 2.0\%$
6	仪器示值重复性	$\leq 0.2\%$

表 2 滴定管容量最大允许误差

滴定管标称总容量 (mL)	2	5	10	15	20	25	50	100
滴定管容量 最大允许误差 (mL)	± 0.010	± 0.010	± 0.025	± 0.030	± 0.035	± 0.04	± 0.05	± 0.10

注: 以上指标不是用于合格性判定, 仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

- 5.1.1 环境温度: 室内温度: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 室温变化不大于 1°C/h ;
- 5.1.2 相对湿度: $\leq 80\%$;
- 5.1.3 附近无机械振动和电磁干扰;
- 5.1.4 仪器机壳必须接地; 校准过程中, 应使用高绝缘输出接头、屏蔽导线等。

5.2 测量标准及其他设备

- 5.2.1 pH 计检定仪: 0.003 级及以上;
- 5.2.2 温度计: 测量范围: $(0 \sim 50)^\circ\text{C}$, 分度值 0.1°C ;
- 5.2.3 天平: 测量范围: $0.1\text{mg} \sim 200\text{g}$, 分度值 0.1mg ; ①级;
- 5.2.4 分度吸量管或单标线吸量管: $(2 \sim 20)\text{mL}$, A 级;
- 5.2.5 国家有证标准物质

氯化钠容量分析用标准物质: 标称值 0.1mol L^{-1} , $U_{\text{rel}} \leq 0.3\%$ $k=2$

硝酸银容量分析用标准物质: 标称值 0.1mol L^{-1} , $U_{\text{rel}} \leq 0.3\%$ $k=2$

注: 以上校准用设备均应经检定或校准, 并符合要求。

6 校准项目和校准方法

6.1 电计示值误差

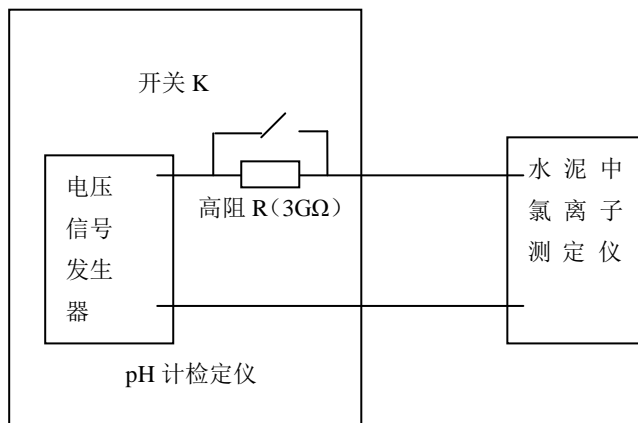


图 2 电计校准线路示意图

按照仪器说明书的要求对仪器进行预热。按图 2 接好线路，接通开关 K，高阻 R 短路，调节 pH 检定仪，使其输出标准电位信号值 E_b ，输入仪器电计，测量并记录电计读数。在满量程范围内设置校准点 0mV、10mV、100mV、200mV、300mV、400mV、500mV、仪器满量程电位值。用递增和递减的方法各测量一次，计算电计示值平均值 \bar{E}_a 。按公式 (1) 计算电计示值误差 ΔE 。

$$\Delta E = \bar{E}_a - E_b \quad (1)$$

式中：

ΔE —— 电计示值误差，mV；

\bar{E}_a —— 电计示值平均值，mV；

E_b —— 标准电位信号值，mV。

6.2 电计示值重复性

按图 2 接好线路，断开开关 K，接入高阻 R，调节 pH 检定仪，使其向仪器电计输入 300mV 电压信号，同时记录电计示值 E_i 。上述操作重复 7 次，按公式 (2) 计算电计示值重复性 s_r 。

$$s_r = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}}}{\bar{E}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

s_r ——电计示值重复性;

n ——测量次数, $n=7$;

E_i ——电计示值的测量值, mV;

\bar{E} ——电计示值的7次测量平均值, mV。

6.3 电计输入阻抗

按图2接好线路, 接通开关 K , 高阻 R 短路, 调节 pH 检定仪, 使其向仪器电计输入 300mV 电压信号, 记录电计示值 E_0 ; 断开开关 K , 接通高阻 R , 重新调节 pH 检定仪使其输出 300mV 的信号, 记录电计示值 E_1 。重复操作 3 次, 分别计算 E_0 和 E_1 的平均值 \bar{E}_0 和 \bar{E}_1 。按公式 (3) 计算电计的输入阻抗 R_d 。

$$R_d = \left| \frac{\bar{E}_0}{\bar{E}_1 - \bar{E}_0} \right| \times R \quad (3)$$

式中:

R_d ——电计的输入阻抗, Ω ;

\bar{E}_0 ——电计示值 E_0 的平均值, mV;

\bar{E}_1 ——电计示值 E_1 的平均值, mV;

R —— $3G\Omega$ 。

6.4 电计输入电流

按图2接好线路, 接通开关 K , 高阻 R 短路, 调节 pH 检定仪, 使其输出零电位, 记录仪器电计示值; 断开开关 K , 接通高阻 R , 再次记录仪器电计示值。计算电计示值变化量 ΔE 。重复测量 3 次, 计算 3 次变化量的平均值 $\overline{\Delta E}$ 。按公式 (4) 计算电计的输入电流 I :

$$I = \frac{\overline{\Delta E}}{R} \times 10^{-3} \quad (4)$$

式中:

I —— 电计的输入电流, A;

$\overline{\Delta E}$ —— 电计示值变化量的 ΔE 的平均值, mV;

R —— 3G Ω 。

6.5 滴定管容量误差

首先将滴定系统液路采用适当洗涤剂(如重铬酸钾洗液、酒精或乙醚)洗净,并用纯水冲洗3次以上。取一只与室温接近、容量略大于被校总容量的洁净有盖称量杯,用天平称量,记录天平读数 m_0 。根据表3所给的校准点设定仪器滴定体积 V_c ,启动仪器将纯水(水温与室温之差不得大于2 $^{\circ}\text{C}$)接入称量杯,盖好盖后用天平进行称量,记录天平读数 m_1 。根据公式(5)计算称得纯水的表观质量 m 。

$$m = m_1 - m_0 \quad (5)$$

式中:

m —— 纯水的表观质量, g;

m_1 —— 纯水和有盖称量杯质量, g;

m_0 —— 有盖称量杯质量, g。

测量纯水的温度 t , 根据附录A查得水温对滴定管容量校准的影响系数 $K(t)$ (滴定系统为钠钙玻璃查附录表A.1; 滴定系统为硼硅玻璃查附录表A.2)。按公式(6)计算滴定管在标准温度20 $^{\circ}\text{C}$ 时的容量误差 ΔV 。

$$\Delta V = V_c - m \cdot K(t) \quad (6)$$

式中:

ΔV —— 滴定管在标准温度20 $^{\circ}\text{C}$ 时的容量误差, mL;

V_c —— 设定仪器滴定体积, mL;

m —— 纯水的表观质量, g;

$K(t)$ ——(水的温度为 t 时)水温对滴定管容量校准的影响系数, mL/g。

每个校准点校准次数至少 2 次, 2 次校准数据的差值不超过被校滴定管允差的 1/4, 并取 2 次的平均值。计算滴定管在标准温度 20℃时的容量误差 ΔV , 按上述校准步骤校准表 3 中容量分段的其他校准点。

表 3 滴定管的校准点

单位: mL

滴定管容量	校准点				
2	2				
5	2.5	5			
10	5	10			
20	5	10	15	20	
25	5	10	15	20	25
50	10	20	30	40	50
100	20	40	60	80	100

6.6 仪器示值误差

用分度吸量管或单标线吸量管吸取一定体积(例如 10mL) c_s 为 0.1mol L^{-1} 的 NaCl 标准溶液于一定体积的蒸馏水中, 溶液的总体积不超过反应杯容量的 2/3, 选择适当的搅拌速度进行搅拌。用 0.1mol L^{-1} 的 AgNO_3 标准滴定溶液进行滴定, 根据 AgNO_3 溶液消耗体积计算 NaCl 标准溶液的浓度 c_i 。重复测定 3 次, 计算其平均值 \bar{c} 。按公式 (7) 计算仪器示值误差 Δc ,

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

Δc —— 仪器示值误差;

\bar{c} —— 仪器测量值 c_i 的平均值, mol L^{-1} ;

c_s —— NaCl 标准溶液的标准值, mol L^{-1} ;

6.7 仪器示值重复性

按 6.6 中校准方法, 重复测量 7 次, 按公式 (8) 计算仪器示值重复性 s'_i 。

$$s'_r = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}{\frac{n-1}{\bar{c}}} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

c_i —— NaCl 标准溶液的仪器测量值, mol L⁻¹;

\bar{c} —— 仪器测量值 c_i 的平均值, mol L⁻¹;

n —— 测量次数, $n=7$;

s'_r —— 仪器示值重复性。

7 校准结果的表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书或报告应至少包括如下信息:

- 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) 送校单位的名称和地址;
- 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及应用有关时, 应说明被校对象的接收日期;
- h) 对校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- j) 校准环境的描述;
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- l) 对校准规范的偏离的说明;
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 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

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决

定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校间隔。建议不超过 1 年。

附录 A

常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表表 A.1 *钠钙玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表 (钠钙玻璃体胀系数取 $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 空气密度 0.0012g/cm^3)单位: $t/^\circ\text{C}$

水温	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	1.00208	1.00209	1.00210	1.00211	1.00213	1.00214	1.00215	1.00217	1.00218	1.00219
16	1.00221	1.00222	1.00223	1.00225	1.00226	1.00228	1.00229	1.00230	1.00232	1.00233
17	1.00235	1.00236	1.00238	1.00239	1.00241	1.00242	1.00244	1.00246	1.00247	1.00249
18	1.00251	1.00252	1.00254	1.00255	1.00257	1.00258	1.00260	1.00262	1.00263	1.00265
19	1.00267	1.00268	1.00270	1.00272	1.00274	1.00276	1.00277	1.00279	1.00281	1.00283
20	1.00285	1.00287	1.00289	1.00291	1.00292	1.00294	1.00296	1.00298	1.00300	1.00302
21	1.00304	1.00306	1.00308	1.00310	1.00312	1.00314	1.00315	1.00317	1.00319	1.00321
22	1.00323	1.00325	1.00327	1.00329	1.00331	1.00333	1.00335	1.00337	1.00339	1.00341
23	1.00344	1.00346	1.00348	1.00350	1.00352	1.00354	1.00356	1.00359	1.00361	1.00363
24	1.00366	1.00368	1.00370	1.00372	1.00374	1.00376	1.00379	1.00381	1.00383	1.00386
25	1.00389	1.00391	1.00393	1.00395	1.00397	1.00400	1.00402	1.00404	1.00407	1.00409

表 A.2 *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)单位: $t/^\circ\text{C}$

水温	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	1.00200	1.00201	1.00203	1.00204	1.00206	1.00207	1.00209	1.00210	1.00212	1.00213
16	1.00215	1.00216	1.00218	1.00219	1.00221	1.00222	1.00224	1.00225	1.00227	1.00229
17	1.00230	1.00232	1.00234	1.00235	1.00237	1.00239	1.00240	1.00242	1.00244	1.00246
18	1.00247	1.00249	1.00251	1.00253	1.00254	1.00256	1.00258	1.00260	1.00262	1.00264
19	1.00266	1.00267	1.00269	1.00271	1.00273	1.00275	1.00277	1.00279	1.00281	1.00283
20	1.00285	1.00286	1.00288	1.00290	1.00292	1.00294	1.00296	1.00298	1.00300	1.00303
21	1.00305	1.00307	1.00309	1.00311	1.00313	1.00315	1.00317	1.00319	1.00322	1.00324
22	1.00327	1.00329	1.00331	1.00333	1.00335	1.00337	1.00339	1.00341	1.00343	1.00346
23	1.00349	1.00351	1.00353	1.00355	1.00357	1.00359	1.00362	1.00364	1.00366	1.00369
24	1.00372	1.00374	1.00376	1.00378	1.00381	1.00383	1.00386	1.00388	1.00391	1.00394
25	1.00397	1.00399	1.00401	1.00403	1.00408	1.00408	1.00410	1.00413	1.00416	1.00419

“*” 引用 JJG 196-2006 《常用玻璃量器》

附录 B

电计示值误差测量结果的不确定度评定分析

B.1 数学模型

$$\Delta E = \bar{E}_a - E_b$$

式中:

ΔE —— 仪器示值误差, mV;

\bar{E}_a —— 电计示值平均值, mV;

E_b —— 标准电位信号, mV。

B.2 输入量的标准不确定度评定

B.2.1 不确定度来源

B.2.1.1 测量重复性引入不确定度分量 $u(\bar{E}_a)$;

B.2.1.2 被校仪器分辨率引入不确定度分量 $u(E_b)$;

B.2.1.3 测量标准引入的不确定度 $u(E_c)$ 。

B.2.2 测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{E}_a)$

选一台满量程为400mV的水泥中氯离子测定仪为例,按照规范要求对被校仪器进行重复性测量,在量程范围内选取300mV校准点进行重复性测量。

并将测量结果代入公式(1)和(2)

计算得单次实验标准差 $s(\bar{E})$

$$s(\bar{E}) = \sqrt{\frac{\sum (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} \quad (1)$$

实际校准中,在重复性条件下连续测量2次,以2次测量值的算术平均值为测量结果,则可得到该结果的标准不确定度为:

$$u(\bar{E}_a) = \frac{s'(\bar{E})}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

对300mV校准点进行10次测量,测量结果如下:

300.0 mV, 300.1 mV, 300.1 mV, 300.1 mV, 300.2 mV, 300.0 mV, 300.1 mV, 300.0 mV,

300.1mV, 300.0mV, 得到平均值 $\bar{E}=300.07\text{mV}$, $s'(\bar{E})=0.0675\text{mV}$, $u(\bar{E}_a)=0.0477\text{mV}$

B. 2. 3 被校仪器分辨率引入的不确定度分量 $u(E_b)$

被校仪器分辨率导致的不确定分量按服从均匀分布, 被校仪器分辨率为0.1mV, 区间半宽为0.05mV。其标准不确定度:

$$u(E_b) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mV}$$

由于被校仪器分辨率引入的不确定度小于测量重复性引入的不确定度, 因此本次评定中不予考虑。

B. 2. 4 测量标准准确度引入不确定度分量 $u(E_c)$

根据规范中要求 pH 计检定仪准确度等级为 0.003 级

$$u(E_c) = \frac{U}{k} = \frac{0.03\% \times 2000}{\sqrt{3}} = 0.3464\text{mV}$$

B. 2. 5 合成标准不确定度的评定

根据公式计算仪器电计示值误差测量结果的合成标准不确定度

$$\begin{aligned} u_c(\Delta E) &= \sqrt{u(\bar{E}_a)^2 + u(E_c)^2} \\ &= 0.3497\text{mV} \end{aligned}$$

B. 3 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_c(\Delta E) = 2 \times 0.3497 = 0.7\text{mV} \quad k=2$$

B. 4 测量结果不确定度的报告与表示

电计示值校准点 300mV 时: $U=0.7\text{mV} \quad k=2$

附录 C

滴定管容量误差测量结果的不确定度评定分析

评定示例以 25mL 滴定管的 20mL 校准点为例

C.1 数学模型

$$\Delta V = V_c - m \cdot K(t)$$

式中:

ΔV —— 滴定管在标准温度 20℃时的容量误差, mL

V_c —— 设定仪器滴定体积, mL

m —— 纯水的表观质量, g

$K(t)$ —— (水的温度为 t 时)水温对滴定管容量校准的影响系数, mL/g

传播系数,由上述测量方法和数学模型得:

$$C_V = 1 \quad C_m = K(t) \quad C_{K(t)} = m$$

C.2 不确定度的来源

C.2.1. 测量重复性引入的不确定度分量 $u(V_c)$

C.2.2. 电子天平误差引入的不确定度分量 $u(m)$;

C.2.3. 水温对滴定管容量校准的影响系数引入的不确定度分量 $u(K(t))$

C.3 不确定度分量的分析计算

C.3.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u(V_c)$

按照规范对被校仪器滴定管容量进行重复性测量,测量结果为: 20.018mL, 20.023 mL, 20.026mL, 20.025mL, 20.022mL, 20.018mL, 20.024mL, 20.021mL, 20.021mL, 20.016mL

计算得单次实验标准差 $s(\bar{V}_c)$

$$\bar{V}_c = 20.0214 \text{ mL}$$

$$s(\bar{V}_c) = \sqrt{\frac{\sum (\bar{V}_i - \bar{V}_c)^2}{n-1}} = 0.0033 \text{ mL}$$

实际校准中,在重复性条件下连续测量两次,以该两次测量值的算术平均值为测量结果,则可得到该结果的标准不确定度为:

$$u(V_c) = \frac{s(\bar{V}_c)}{\sqrt{2}} = \frac{0.0033}{\sqrt{2}} = 0.0024\text{mL}$$

C. 3.2 电子天平误差引入的不确定度分量 $u(m)$

天平最大允许误差，用 B 类方法评定。天平在此称量段的最大允许误差为 $\pm 0.001\text{g}$ ，服从均匀分布，故

$$u(m) = \frac{0.0005\text{g}}{\sqrt{3}} = 0.00029\text{g}$$

C. 3.3 水温对滴定管容量校准的影响系数引入的不确定度分量 $u[K(t)]$

水温对滴定管容量校准的影响变化量为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ，采用 B 类方法评定，服从均匀分布，故

$$u[K(t)] = \frac{1.9 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mL g}^{-1}$$

C. 4 合成标准不确定度 u_c

校准时：校准水温为 $t=20.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ；滴定管容量 25mL ；钠钙玻璃量器 $K(t)=1.00287\text{mL/g}$ ；纯水表观质量 19.9193g

标准不确定度	传播系数	$C_i u_i$
$u(V_c)=0.0024\text{mL}$	$C_V=1$	0.0024mL
$u(m)=0.00029\text{g}$	$C_m=1.00287\text{mL/g}$	0.00029mL
$u(K(t))=1.1 \times 10^{-4}\text{mL/g}$	$C_{K(t)}=19.9193\text{g}$	0.0022 mL

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (C_i u_i)^2} = 0.0033\text{mL}$$

C. 5 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.0033 = 0.007\text{mL} \quad k=2$$

C. 6 测量结果不确定度的报告与表示

滴定管容量校准点 20mL 时： $U=0.007 \text{ mL} \quad k=2$

附录 D

仪器示值误差测量结果的不确定度评定分析

D.1 数学模型

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Δc —— 仪器示值误差;

\bar{c} —— 仪器测量值 c 的平均值, mol L^{-1} ;

c_s —— NaCl 容量分析用标准物质标准值, mol L^{-1} 。

D.2 不确定度的来源

D.2.1 仪器测量重复性引入不确定度分量 $u_{rel}(\bar{c})$;

D.2.2 测量标准引入不确定度分量 $u_{rel}(c_s)$;

D.3 不确定度分量

D.3.1 重复性测量引入的不确定度分量 $u_{rel}(\bar{c})$

依据规范仪器对被校仪器进行重复性测量, 测量结果为: $0.1005 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1006 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1003 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1004 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1007 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1005 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1002 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1001 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1006 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1007 \text{ mol L}^{-1}$,

计算得单次实验标准差 $s(\bar{c})$

$$\bar{c} = 0.10046 \text{ mol L}^{-1}$$

$$s(\bar{c}) = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.0002 \text{ mol L}^{-1}$$

$$s'(\bar{c}) = \frac{s(\bar{c})}{\bar{c}} = 0.206\%$$

实际测量情况是, 在重复性条件下连续测量 7 次, 以该 7 次测量值的算术平均值为测量结果, 则可得到该结果的标准不确定度为:

$$u_{rel}(\bar{c}) = \frac{s'(\bar{c})}{\sqrt{7}} = \frac{0.206\%}{\sqrt{7}} = 0.079\%$$

D. 3. 2 测量标准的准确度引入不确定度分量 $u_{rel}(c_s)$

水泥中氯离子测定仪内设软件, 对 c 的测量是通过: $c = \frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}$ 计算得到的:

式中:

c_{AgNO_3} —— $AgNO_3$ 标准物质的浓度标准值, $mol L^{-1}$;

V_{AgNO_3} —— 所用 $AgNO_3$ 标准物质的体积, $mol L^{-1}$;

V_{NaCl} —— 所用 $NaCl$ 标准物质的体积, $mol L^{-1}$;

$$u_1(c_{NaCl}) = \sqrt{\left(\frac{V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u^2(c_{AgNO_3}) + \left(\frac{c_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u^2(V_{AgNO_3}) + \left(-\frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}^2}\right)^2 u^2(V_{NaCl})}$$

$$u_{rel}(c) = \frac{1}{c_s} \sqrt{\left(\frac{V_{AgNO_3} \times c_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(c_{AgNO_3}) + \left(\frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(V_{AgNO_3}) + \left(-\frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(V_{NaCl})}$$

D. 3. 2. 1 $AgNO_3$ 标准物质引入的不确定分量 $u_{rel}(c_{AgNO_3})$

由规范中规定所用标准物质的不确定度要求和标准物质证书, 所用 $AgNO_3$ 标准物质的不确定度为 $U_{rel}=0.2\%$, $k=2$ 。因此, $u_{rel}(c_{AgNO_3}) = \frac{0.2\%}{2} = 0.1\%$

D. 3. 2. 2 所用 $AgNO_3$ 标准物质体积引入的不确定度分量 $u_{rel}(V_{AgNO_3})$

滴定 $AgNO_3$ 所用的滴定管体积为 10mL, 滴定管最大允许误差为 $\pm 0.025mL$ 。则由于 $AgNO_3$ 标准物质体积引入的不确定度分量按下式计算:

$$u_{rel}(V_{AgNO_3}) = \frac{MPEV}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\%$$

$$u_{rel}(V_{AgNO_3}) = \frac{0.025}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.145\%$$

D. 3. 2. 3 所用 $NaCl$ 标准物质体积引入的不确定度分量 $u_{rel}(V_{NaCl})$

根据规范规定用单标线吸量管吸取 10mL c_s 为 $0.1000 mol \cdot L^{-1}$ 的 $NaCl$ 容量分析用标准物质于一定体积的蒸馏水中, 单标线吸量管级别为 A 级, 其最大允许误差为 $\pm 0.020mL$, 则由于 $NaCl$ 标准物质体积引入的不确定度分量按下式计算:

$$u_{rel}(V_{NaCl}) = \frac{MPEV}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = \frac{0.020}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.12\%$$

D. 3. 2. 4 对以上三项进行合成, 计算 $u_{rel}(c)$

$$u_{rel}(c) = \frac{1}{c_s} \sqrt{\left(\frac{V_{AgNO_3} \times c_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(c_{AgNO_3}) + \left(\frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(V_{AgNO_3}) + \left(-\frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}\right)^2 u_{rel}^2(V_{NaCl})}$$

$$c_{AgNO_3} = 0.1005 \text{ mol L}^{-1} \quad V_{NaCl} = 10 \text{ mL} \quad V_{AgNO_3} = 9.996 \text{ mL}$$

$$\frac{V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3}}{V_{NaCl}} = 0.10046 \text{ mol L}^{-1} \quad c_s = 0.1000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$u_{rel}(c) = 0.189 \%$$

D. 3. 2. 5 根据 NaCl 滴定溶液标准物质证书, $U_{rel} = 0.2\%$, $k=2$

$$u_{rel}(c_{NaCl}) = \frac{U_{rel}}{k} = \frac{0.2\%}{2} = 0.1\%$$

D. 3. 2. 6 对 D. 3. 2. 4 和 D. 3. 2. 5 进行合成, 计算 $u_{rel}(c_s)$

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(c_{NaCl})} = 0.214\%$$

D. 4 合成标准不确定度 u_c

$$\bar{c} = 0.1005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_s = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \frac{\bar{c}}{c_s} = 1.005$$

$$\begin{aligned} u(\Delta c) &= \sqrt{\left(\frac{\bar{c}}{c_s}\right)^2 u_{rel}^2(\bar{c}) + \left(\frac{\bar{c}}{c_s}\right)^2 u_{rel}^2(c_s)} \\ &= \sqrt{1.005^2 \times 0.079\%^2 + 1.005^2 \times 0.0214\%^2} \\ &= 0.23\% \end{aligned}$$

D. 5 相对扩展不确定度

$$U_{rel} = k_{\times} u(\Delta c) = 2 \times 0.23\% = 0.5\% \quad k=2$$

D. 6 测量结果不确定度报告

仪器示值测量结果的扩展不确定度为: $U_{rel} = 0.5\%$ $k=2$

附录 E

校准记录格式 (仅供参考)

客户名称			
客户地址			
仪器名称		型号规格	
出厂编号		生产厂家	
环境温度		相对湿度	
校准依据		校准地点	
校准员		核验员	
校准日期		证书编号	

主要测量设备:

名称	测量范围	不确定度/准确度等级 /最大允许误差	证书编号	有效期

校准结果:

1 电计示值误差: 仪器电压量程范围 _____ mV

标准值/mV	电计示值/mV			示值误差/mV
	1	2	平均	

2 电计示值重复性:

串联电阻 / Ω	电位 设置 /mV	电计示值/mV							平均值 /mV	示值 重复 性/%
		1	2	3	4	5	6	7		
3.00×10^9	300									

3 电计输入阻抗:

串联电阻 / Ω	输入电位 /mV	电计示值/mV				电计输入阻 抗/ Ω
		1	2	3	平均值	
0	300					
3.00×10^9	300					

4 电计输入电流:

串联电阻/ Ω	电计示值/mV				电计输入电流/A
	1	2	3	平均值	
0					
3.00×10^9					

5 滴定管容量误差:

滴定管容量: _____ mL, 水温: _____ °C, $K(t)$: _____ mL g⁻¹。

滴定管容量 /mL	容量校准点 /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	容量误差平均值 ΔV/mL

6 仪器示值误差:

所用 NaCl 浓度标准值: _____ mol L⁻¹, 所用 NaCl 体积 _____ mL。

测量次数	1	2	3	平均值 /mol · L ⁻¹	示值误差 /%	示值重复性 /%
消耗 AgNO ₃ 测量值/ mL						
NaCl 浓度测量值 /mol · L ⁻¹						

7 仪器示值重复性:

所用 NaCl 浓度标准值: _____ mol L⁻¹, 所用 NaCl 体积 _____ mL。

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值 /mol L ⁻¹	示值误差 /%	示值重复性 /%
消耗 AgNO ₃ 测量值/mL										
NaCl 浓度测量值 /mol L ⁻¹										

8 不确定度信息:

附录 F

校准证书 (内页) 格式 (仅供参考)

证书编号: XXXXXXXXXX

校准结果

1 电计示值误差: 仪器电压量程范围_____ mV

标准值/mV	平均值/mV	示值误差/mV	不确定度

2 电计重复性:

3 电计输入阻抗:

4 电计输入电流:

5 滴定管容量误差:

滴定管容量: _____ mL, 水温: _____ °C; K(t): _____ mL/g。

校准点/mL	20°C容量值/ mL	容量误差/ mL	不确定度

6 仪器示值误差 所用 NaCl 浓度标准值: _____ mol·L⁻¹

NaCl 浓度 标准值/mol·L ⁻¹	平均值/mol·L ⁻¹	示值误差/%	示值重复性/%	不确定度

以下空白

