

总有机碳分析仪有机碳示值误差测量结果的不确定度评定

Evaluation of Uncertainty about Indication Error of Measurement on the Organic Carbon of Total Organic Carbon Analyzer

吴颖

(大庆市计量检定测试所,黑龙江 大庆 163311)

摘要:文章介绍了总有机碳分析仪有机碳示值误差的测量结果的不确定度评定。

关键词:有机碳分析仪;误差;不确定度;评定

1 概述

1.1 测量依据:JJG821-2005 总有机碳分析仪

1.2 环境条件:实验室温度(19~22);相对湿度 85% RH

1.3 测量标准

(1)标准溶液用水

(2)GBW(E)080650 水中有机碳溶液标准物质,相对扩展不确定度 $U_{rel} = 2\%$, $k = 2$ 。

1.4 被测对象:总有机碳(TC)分析仪

1.5 测量过程

(1)有机碳标准溶液的配制按表 1

表 1 标准溶液配制表

| TOC 标准溶液 $C_{O_i}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 10 | 20 | 50 | 100 |
|--|-----|-----|-----|-----|
| 取母液体积/mL | 1 | 2 | 5 | 10 |
| 定容体积/mL | 100 | 100 | 100 | 100 |

(2)检定过程

首先用空白水调零点,再用浓度为 100mg/L 的有机碳标准溶液校正仪器的满量程,然后测量 10、20、50、100mg/L 系列标准溶液。每个样品重复测量 3 次。其采集的数据用最小二乘法对标准溶液浓度(c_{O_i})和峰面积(y_i)进行线性回归,求出拟合曲线方程 $y_i = a + b c_{O_i}$,其中截距 a ,斜率 b ,利用公式拟合曲线上示值的算术平均值 c_{O_i} 与 c_{O_s} 有机碳标准溶液的相对示值误差用数学模型公式(1)计算。

1.6 评定结果:对符合上述条件的测量,一般可直接使用本不确定度的评定结果。

2 数学模型

$$d_o = \frac{c_o - C_{O_s}}{C_{O_s}} \times 100\% \quad \text{公式(1)}$$

式中:

d_o —总有机碳分析仪有机碳检测的示值误差;

c_o —仪器 3 次测量值的算术平均值,mg/L;

c_{O_s} —有机碳标准溶液的浓度标准值,mg/L。

3 输入量的标准不确定度评定

3.1 输入量 c_{O_s} 的标准不确定度 $u(c_{O_s})$

输入量 c_{O_s} 的不确定度主要来源于有机碳溶液标准物质定值的不确定度;由该标准物质稀释成一定浓度的溶液过程中带来的不确定度。对此可根据证书和规程给出的不确定度来评定,因此应采用 B 类评定方法进行评定。

(1)有机碳标准物质定值的标准不确定度 $u(c_{O_{s1}})$

GBW(E)080650 水中有机碳溶液标准物质证书上给出 $U_{rel} = 2\%$, $k = 2$,正态分布,则标准溶液的不确定度 $u(c_{O_{s1}})$:

$$u(c_{O_{s1}}) = \frac{1}{k} = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

(2)稀释有机碳标准物质配制系列标准溶液过程中的标准不确定度 $u(c_{O_{s2}})$

以配制 20mg/L 的有机碳标准溶液,用移液管移取 2mL 有机碳标准物质定容在 100mL 容量瓶里为例进行分析:

移液管体积的标准不确定度

JJG196-2006《常用玻璃量具》给出 A 级 2mL 移液管允差 $\pm 0.012\text{mL}$,引用的该不确定度可考虑为三角形分布,其标准不确定度为:

$$u(V_{5\text{mL}}) = \frac{2}{6} = \frac{0.012}{6} = 0.002\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel}(V_{5\text{mL}}) = \frac{0.002}{5} \times 100\% = 0.10\%$$

容量瓶体积的不确定度

JJG196-2006《常用玻璃量具》给出 A 级 100mL 容量瓶允差 $\pm 0.10\text{mL}$,引用的该不确定度可考虑为三角形分布,其标准不确定度为:

$$u(V_{100\text{mL}}) = \frac{3}{6} = \frac{0.10}{6} = 0.016\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel}(V_{100\text{mL}}) = \frac{0.016}{100} \times 100\% = 0.016\%$$

温度对体积的影响而产生的不确定度,由于水的膨胀系数很小,配制溶液期间温度变化也很小,故所产生

的不确定度可忽略。因此稀释有机碳标准物质系列过程中产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{O_2})$ 为:

$$u_{rel}(c_{O_2}) = u_{rel}^2(V_{5mL}) + u_{rel}^2(V_{100mL}) = (0.10\%)^2 + (0.041\%)^2 = 0.102\%$$

(3) 输入量 c_{O_8} 的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{O_8})$ 合成:

$$u_{rel}(c_{O_8}) = u_{rel}^2(c_{O_{81}}) + u_{rel}^2(c_{O_{82}}) = (1.00\%)^2 + (0.102\%)^2 = 1.01\%$$

3.2 输入量 c_O 测量中的标准不确定度 $u(c_O)$ 评定

(1) 输入量 c_O 测量中的不重复性

输入量 c_O 的不确定度主要来源于测量中的不重复性,可通过连续测量得到测量列来估算,用 A 类评定方法进行评定。

用浓度为 20.0mg/L 的有机碳标准物质溶液为样品,重复测量 7 次,得到测量列 20.47、20.30、20.16、20.39、20.21、20.32、20.14mg/L 计算单次实验标准偏差:

平均值 $c_O = 20.28\text{mg/L}$
 单次实验标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (c_{O_i} - c_O)^2}{n-1}} = 0.122\text{mg/L}$$

实际测量时是在重复性条件下连续测量 3 次,取其平均值为测量结果,所以

$$u(c_O) = \frac{s}{3} = \frac{0.122}{3} = 0.0704\text{mg/L}$$

则相对标准不确定度:

$$u_{rel}(c_O) = \frac{0.0704}{20} \times 100\% = 0.352\%$$

3.3 输入量的标准不确定度分量汇总表(见表 2)

4 合成标准不确定度的确定

4.1 数学模型

$$d_O = \frac{c_O - C_{O_8}}{c_{O_8}} \times 100\%$$

式中: d_O —总有机碳分析仪有机碳检测的示值误

差; c_O —仪器 3 次测量值的算术平均值,mg/L; c_{O_8} 有机碳标准溶液的浓度标准值,mg/L。

4.2 灵敏系数计算

$$c_1 = \frac{\partial d_O}{\partial c_O} = \frac{1}{c_{O_8}}; c_2 = \frac{\partial d_O}{\partial c_{O_8}} = -\frac{c_O}{c_{O_8}^2}$$

表 2 输入量的标准不确定度分量汇总表

| 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 相对标准不确定度 $u_{rel}(x_i)$ | c_i | $ c_i \cdot u(x_i)$ |
|-----------------|------------------|-------------------------|-------|----------------------|
| $u(c_{O_8})$ | 输入量的标准不确定度 | 1.01% | 1 | 1.01% |
| $u(c_{O_{81}})$ | 标准物质定值 | 1% | | |
| $u(c_{O_{82}})$ | 稀释无机碳标准物质系列溶液过程中 | 0.102% | | |
| $u(c_O)$ | 输入量测量中的不重复性 | 0.352% | -1 | 0.352% |

4.3 标准不确定度的合成

$$u_c(d_O) = \sqrt{[c_1 u(c_O)]^2 + [c_2 u(c_{O_8})]^2} = \sqrt{\left[\frac{u(c_O)}{c_{O_8}}\right]^2 + \left[-\frac{c_O u(c_{O_8})}{c_{O_8}^2}\right]^2} = u_{rel}(c_O + c_{O_8}) = 1.13\%$$

5 扩展不确定度 U 的计算

取包含因子 $k=2$

扩展不确定度

$$U = k \times u_c(d_O) = 2 \times 1.13\% = 2.26\% \approx 2.3\%$$

6 检定结果不确定度的报告与表示

总有机碳分析仪有机碳的示值误差检定结果的扩展不确定度为:

$$U = 2.3\% \quad k = 2$$

参考文献

[1] 曹文祺,任雅娟. JJG821 - 2005 总有机碳分析仪检定规程. 北京: 中国计量出版社, 2005.
 [2] 李慎安,刘风. JJF1059 - 1999 测量不确定度评定与表示. 北京: 中国计量出版社, 1999.

作者简介: 吴颖,女,工程师. 工作单位: 大庆市计量检定测试所. 通讯地址: 163311 黑龙江省大庆市开发区发展路 149 号。

收稿时间: 2008 - 11 - 12

(上接第 79 页)

4 合成标准不确定度的评定

方差和灵敏系数:

由式(1)可得合成方差为

$$u_c(D)^2 = c_1^2 \cdot u(D_m)^2 + c_2^2 \cdot u(D_n)^2 + c_3^2 \cdot u(D_{分})^2$$

$$C_1 = \frac{\partial D}{\partial D_m}, C_2 = \frac{\partial D}{\partial D_n}, C_3 = \frac{\partial D}{\partial D_{分}}$$

$$u_c(D) = \sqrt{c_1^2 (D_m)^2 + c_2^2 (D_n)^2 + c_3^2 (D_{分})^2}$$

$$= \sqrt{0.004^2 + 0.02^2 + 0.003^2} = 0.02\text{m}^{-1}$$

5 合成标准不确定度的有效自由度

$$v_{eff} = \frac{u_c(D)^4}{\frac{c_1^4 \cdot u(D_m)^4}{v_1} + \frac{c_2^4 \cdot u(D_n)^4}{v_2} + \frac{c_3^4 \cdot u(D_{分})^4}{v_3}} =$$

6 扩展不确定度的评定

扩展不确定度 U_p 可按下式计算: $U_p = k_p \cdot u_c(D)$

取置信概率 $p=95\%$, 有效自由度 $v_{eff} =$, 查 t 分布表。

包含因子 $k = t_{95}(\quad) = 1.96$

$$U_p = k_p \cdot u_c(D)$$

$$U_p = 1.96 \times 0.02 = 0.04\text{m}^{-1}$$

7 测量不确定度的报告与表示

焦度计示值误差测量结果的扩展不确定度为:

$$U_p = 0.04\text{m}^{-1} \quad v_{eff} =$$

作者简介: 王静,女,工程师. 工作单位: 广东省珠海市质量计量监督检测所. 通讯地址: 519000 广东省珠海市香洲人民东路 240 号。

收稿时间: 2009 - 01 - 12