

水中油分浓度分析仪 示值误差的测量不确定度评定

□宋健

水中油分浓度分析仪的测量原理是：用溶剂萃取水样中的有机碳氢化合物(包括矿物油、植物油和动物油)，利用在3.43μm附近碳氢化合物红外波段有强烈的吸收峰的特性，采用不分光(或分光)红外吸收法对其进行测量。

一、目的和适用范围

按照JJG950-2000《水中油分浓度分析仪》检定规程所规定的测量程序，用水中油分浓度分析仪测定已知油分浓度的标准溶液，读出相应的示值，重复测量，计算平均值和示值误差。

二、技术规定

1.在洗涤玻璃量器时，一定不要使用石油产品(丙酮、酒精等)作为洗涤剂或干燥剂。

2.零位校准液应采用优级纯四氯化碳(CCl₄)，并经蒸馏提纯，确保其在整个测量的波长范围内，空白值小于仪器最小分度值的5倍。

3.由于温度的变化对仪器示值会产生很大的影响，所以必须按照仪器说明书规定的时间恒温标准溶液。

4.使用比色皿应注意配套性。

5.CCl₄溶剂挥发性强，应加盖进行测量。

三、数学模型

由于本测量规定采用JJG950-2000给出的方法测量仪器的示值误差，故不考虑该方法本身的误差。因此，在测量不确定度评定中只考虑与实验室操作有关的不确定度分量。

示值误差δ可表示为

$$\delta = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中：δ——仪器示值误差，%； $\bar{C}$ ——仪器的平均值，mg/L； C_s ——标准溶液的油分质量浓度，mg/L。

四、不确定度分量

(一)输入量 C_s 的相对不确定度分量 $u_{rel}(C_s)$ 的评定

输入量 C_s 的不确定度来源主要有两部分：标准溶液定值的不确定度 u_{1rel} ，由该标准溶液稀释成40mg/L OCB

时稀释过程带来的不确定度 u_{2rel} 。

1.标准溶液的定值的不确定度 u_{1rel}

中国计量科学研究院烷苯混合标准物质(OCB)混合标准物质，其中O指isooctane(异丙烷)，C指cetane(十六烷)，B指benzene(苯)的质量浓度值的相对扩展不确定度为 $U_{rel}=3\%$ ($k=2$)，故其相对标准不确定度为

$$u_{1rel} = \frac{U_{rel}}{k} = \frac{3\%}{2} = 1.5\%$$

2.稀释过程带来的不确定度 u_{2rel}

采用2mL的A级移液管吸取1000mg/L OCB的标准溶液于50mL的容量瓶中，用CCl₄定容至刻度线，稀释成40mg/L OCB标准溶液。

(1)容量瓶体积的不确定度 u_{21rel}

①容量瓶体积的最大允许误差为±0.05mL，服从矩形分布，则不确定度为

$$u_1 = \frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.029\text{mL}$$

②容量瓶刻度的判读的变动性，通过重复称量10次，结果如表1所示。

表1 容量瓶测量数据

次数	1	2	3	4	5	s
测量值(mL)	50.12	50.15	50.17	50.08	50.05	
次数	6	7	8	9	10	0.048
测量值(mL)	50.21	50.14	50.15	50.14	50.19	

则不确定度为

$$u_2 = \frac{0.048\text{mL}}{\sqrt{10}} = 0.015\text{mL}$$

③容量瓶使用时与校正时温度不同引起的体积不确定度，假设最大允许误差为±5℃，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1}$ ，则体积变化的区间为 $50\text{mL} \times 5\text{℃} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1} = 0.0525\text{mL}$ ，服从矩形分布，则不确定度为

$$u_3 = \frac{0.0525\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.030\text{mL}$$

则容量瓶体积的不确定度

$$u_{21\text{rel}} = \frac{\sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}}{V_{\text{容量瓶}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\sqrt{0.029^2 + 0.015^2 + 0.030^2} \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$= 0.089\%$$

(2) 移液管体积的不确定度 $u_{22\text{rel}}$

① 移液管体积的最大允许误差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 服从矩形分布, 则不确定度为

$$u_4 = \frac{0.01 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$$

② 移液管的刻度的判读的变动性, 通过重复称量 10 次, 结果如表 2 所示。

表 2 移液管测量数据

次数	1	2	3	4	5	s
测量值 (mL)	2.02	2.03	2.03	2.01	2.03	
次数	6	7	8	9	10	0.0071
测量值 (mL)	2.02	2.03	2.02	2.03	2.03	

则不确定度为

$$u_5 = \frac{0.0071 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0.0022 \text{ mL}$$

③ 移液管使用时与校准时温度不同引起的体积不确定度, 假设最大允许误差为 $\pm 5^\circ \text{C}$, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$, 则体积变化的区间为 $2 \text{ mL} \times 5^\circ \text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1} = 0.0021 \text{ mL}$, 服从矩形分布, 则不确定度为

$$u_6 = \frac{0.0021}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ mL}$$

则移液管体积的不确定度

$$u_{22\text{rel}} = \frac{\sqrt{u_4^2 + u_5^2 + u_6^2}}{V_{\text{移液管}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\sqrt{0.0058^2 + 0.0022^2 + 0.0012^2} \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$= 0.32\%$$

稀释过程带来的不确定度

$$u_{2\text{rel}} = \sqrt{u_{21\text{rel}}^2 + u_{22\text{rel}}^2}$$

$$= \sqrt{(0.089\%)^2 + (0.32\%)^2} = 0.33\%$$

输入量 C_s 的相对标准不确定度分量

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{u_{1\text{rel}}^2 + u_{2\text{rel}}^2}$$

$$= \sqrt{(1.5\%)^2 + (0.33\%)^2} = 1.6\%$$

(二) 对输入量 $\bar{C}$ 的相对不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 的评定

u_3 包括仪器稳定性等因素影响在内, 表现为对标准物质连续 6 次测量 (40.7 mg/L、39.8 mg/L、40.6 mg/L、41.7 mg/L、41.2 mg/L、40.9 mg/L) 的平均值 (40.8 mg/L) 的相对实验标准差。

单次测量实验标准差为

$$s = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 0.637 \text{ mg/L}$$

测量平均值的相对实验标准差为

$$u_3 = \frac{s}{\bar{C} \times \sqrt{6}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.637 \text{ mg/L}}{40.8 \text{ mg/L} \times \sqrt{6}} \times 100\%$$

$$= 0.64\%$$

输入量 $\bar{C}$ 的相对不确定度分量

$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = u_3 = 0.64\%$$

五、标准不确定度分量一览表 (见表 3)

表 3 标准不确定度分量一览表

序号	来源	符号	不确定度分布	相对标准不确定度
1	OCB 标准溶液	$u_{1\text{rel}}$	正态分布	1.5%
2	容量瓶	$u_{21\text{rel}}$	均匀分布	0.089%
3	移液管	$u_{22\text{rel}}$	均匀分布	0.32%
4	重复性	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	正态分布	0.64%

六、合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\delta)$

由于各分量彼此独立, 且不相关, 则

$$u_{\text{rel}}(\delta) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_s) + u_{\text{rel}}^2(\bar{C})}$$

$$= \sqrt{(1.6\%)^2 + (0.64\%)^2}$$

$$= 1.8\%$$

七、扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度

$$U_{\text{rel}} = k u_{\text{rel}}(\delta) = 2 \times 1.8\% = 3.6\%$$

八、测量不确定度报告

水中油分浓度分析仪示值误差测量结果的扩展不确定度为

$$U_{\text{rel}} = 3.6\% (k=2)$$

以上所述为水中油分浓度分析仪示值误差测量结果的不确定度评定过程, 日常进行该类仪器的检定/校准时, 将被检仪器的单次测量实验标准差值代入其中, 即可得到被检仪器的不确定度结果。

作者单位【江苏省计量科学研究院】