



中华人民共和国工业和信息化部 建材计量技术规范

JJF(建材) 252—202X

氯离子自动电位滴定仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Potentiometric Chloride Titration Analyzers

(报批稿)

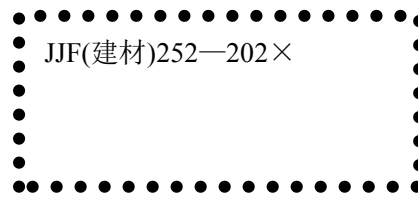
××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

氯离子自动电位滴定仪 校准规范

Calibration Specification for Automatic
Potentiometric Chloride Titration Analyzers



归口单位：中国建筑材料联合会

主要起草单位：北京环科环保技术有限公司

天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：河北省绿色建材产品质量检测有限公司

天津市贰拾壹站检测技术有限公司

山东省产品质量检验研究院

河北省产品质量监督检验研究院

本规范委托全国建材工业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人： 白静国（北京环科环保技术有限公司）

姚 尧（天津市计量监督检测科学研究院）

王晓明（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人： 林 菁（北京环科环保技术有限公司）

张 楠（山东省产品质量检验研究院）

李雪艳（天津市贰拾壹站检测技术有限公司）

张 伟（河北省绿色建材产品质量检测有限公司）

刘 进（河北省产品质量监督检验研究院）

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.....	(3)
6.1 校准前检查.....	(3)
6.2 电计电位示值误差.....	(3)
6.3 电计电位示值重复性.....	(4)
6.4 氯离子浓度相对示值误差.....	(5)
6.5 氯离子浓度测量重复性.....	(5)
6.6 滴定管容量误差.....	(6)
7 校准结果表达.....	(7)
8 复校时间间隔.....	(8)
附录 A 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表.....	(9)
附录 B 校准原始记录格式.....	(11)
附录 C 氯离子自动电位滴定仪校准证书内页参考格式.....	(13)
附录 D 电计电位示值误差校准结果的测量不确定度评定示例.....	(14)
附录 E 氯离子浓度相对示值误差校准结果的测量不确定度评定示例.....	(17)
附录 F 滴定管容量误差校准结果的测量不确定度评定示例.....	(21)

引 言

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》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成制定本规范的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 119—2018《实验室 pH(酸度)计》、JJG 814—2015《自动电位滴定仪》和 JGJ/T 322《混凝土中氯离子含量检测技术规程》中相关定义和技术内容。

本规范为首次发布。

氯离子自动电位滴定仪校准规范

1 范围

本规范适用于通过电位滴定法测量氯离子浓度的氯离子自动电位滴定仪（以下简称“测定仪”）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JGJ/T 322 混凝土中氯离子含量检测技术规程

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

氯离子自动电位滴定仪是用于 JGJ/T322 进行氯离子含量测定的一种专用仪器。

测定仪由电计部分、滴定部分和电极部分组成。电计部分通过指示电极和参比电极间的电位，进行信号放大、滴定终点判定后完成电计转换过程。滴定部分由滴定管组成。电极部分由指示电极和参比电极组成。结构示意图见图 1。

测定仪工作原理：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 2 所示为电位滴定曲线，A 点是滴定终点。

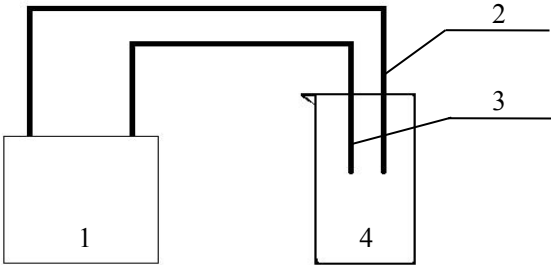
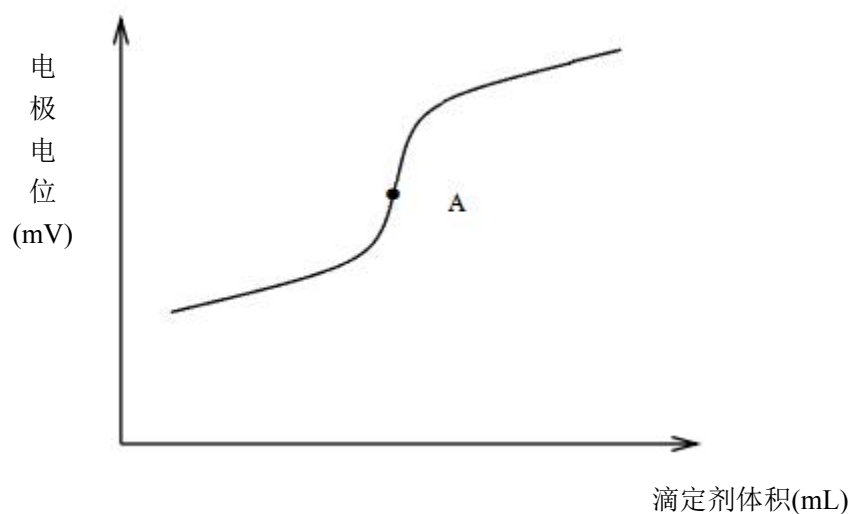


图 1 测定仪结构示意图

1—电计部分； 2—氯离子指示电极； 3—参比电极； 4—滴定部分



4 计量特性

氯离子自动电位滴定仪计量特性见表 1。

表 1 氯离子自动电位滴定仪计量特性

项目		计量特性							
电计电位示值误差		不超过 $\pm 5\text{mV}$							
电计电位示值重复性		分辨力为 0.1mV 的测定仪：不超过 0.25mV							
		分辨力为 1mV 的测定仪：不超过 1mV							
氯离子浓度相对示值误差		不超过 $\pm 2.5\%$							
氯离子浓度测量重复性		不超过 $\pm 0.001\text{mol/L}$							
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：以上指标要求不用于合格性判断，仅供参考。									

5 校准条件

5.1 环境要求

5.1.1 温度： $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度： $(50 \pm 10) \%$ 。

5.1.3 仪器周边应无机械振动和电磁干扰。

5.2 校准用标准器具及其他设备

校准用标准器具及其他设备见表 2。

表 2 校准用标准器具及其他设备

序号	仪器名称	测量范围	准确度等级或扩展 不确定度	其他	用途
1	pH 计检定仪	(-1000~1000) mV	不低于 0.003 级	—	电计电位示 值误差及重 复性校准
2	氯化钠容量分析用 溶液标准物质	(0.01~0.1) mol/L	相对扩展不确定度 不大于 0.2% ($k=2$)	—	氯离子浓度 相对示值误 差及测量重 复性校准
3	硝酸银容量分析用 溶液标准物质	(0.01~0.1) mol/L	相对扩展不确定度 不大于 0.2% ($k=2$)	—	
4	常用玻璃量器	—	A 级	—	滴定管容量 最大允许误 差校准
5	天平	不小于 600g	不低于 Ⅳ 级	分度值不大于 1mg	
6	温度计	(0~50) °C	MPE: $\pm 0.20^{\circ}\text{C}$	分度值 0.1 °C	

6 校准项目

6.1 校准前检查

检查仪器外观，不应有影响校准结果的缺陷。仪器各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。仪器通电后，应能正常工作，显示部分应清晰完整。

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定，根据仪器的设置量程与使用场合要求对仪器进行校正。

6.2 电计电位示值误差

按图 3 接好线路，接通开关，将高阻短路，调节 pH 计检定仪，使其输出标准电位信号，测量并记录电计读数，校准点为 -50mV、-100mV、-200mV、-300mV、-400mV、-500mV、-600mV、50mV、100mV、200mV、300mV、400mV、500mV、600mV，校准点按照从小到大的顺序，依次测试，然后由大到小再测一遍，求每个测量点的算术平均值，作为该点的电位示值平均值，按式 (1) 计算电计电位示值误差：

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

式中：

ΔE ——电计电位示值误差, mV;

$\bar{E}$ ——电计电位平均值, mV;

E_b ——标准电计电位示值, mV。

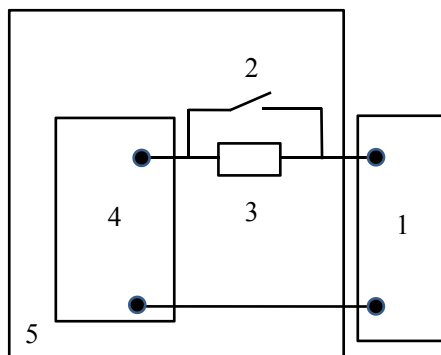


图3 电计检定线路示意图

1—测定仪； 2—开关； 3—高阻； 4—电压信号发生器； 5—pH计检定仪

6.3 电计电位示值重复性

将 pH 计检定仪与仪器电计部分连接, 断开开关, 接通高阻, 图 3 中 5 在 1 中的接线端与图 1 中 2、3 电极拔掉后的 1 接口相连, 通过 pH 计检定仪向仪器输入 300mV 标准电位信号, 重复测量 6 次并记录数据。

按式 (2) 计算电计电位示值标准偏差。

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

式中:

s ——电计电位示值标准偏差, mV;

n ——测量次数, $n=6$;

E_i ——第 i 次电计电位测量值, mV;

$\bar{E}$ ——电计电位平均值, mV。

依照上述校准方法, 通过 pH 计检定仪输入 -300mV 电位标准值, 重复测量 6 次并记录数据, 按式 (2) 计算该电计电位示值标准偏差, 取两次电计电位示值标准偏差的最大值为电计电位示值重复性。

6.4 氯离子浓度相对示值误差

仪器按照说明书校准方法校准后, 吸取一定体积 (例如 10mL) 浓度分别为 0.01mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L 的氯化钠容量分析用溶液标准物质于一定体积的蒸馏水中, 溶液总体积不超过反应杯容量的 2/3, 进行均匀搅拌。分别用浓度为 0.01mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L 的硝酸银容量分析用溶液标准物质进行滴定, 根据硝酸银容量分析用溶液标准物质消耗体积按式 (3) 计算氯化钠标准溶液的浓度。

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}} \quad (3)$$

式中:

C_{NaCl} ——氯化钠标准溶液的浓度, mol/L;

C_{AgNO_3} ——硝酸银容量分析用溶液标准物质, mol/L;

V_{AgNO_3} ——硝酸银容量分析用溶液标准物质消耗体积, mL;

V_{NaCl} ——氯化钠容量分析用溶液标准物质吸取体积, mL。

按上述方法, 分别重复测量 6 次, 按式 (4) 计算算术平均值 $\bar{C}$, 作为氯化钠浓度示值, 按式 (5) 计算氯化钠浓度相对示值误差, 以氯化钠浓度相对示值误差作为氯离子浓度相对示值误差。

$$\bar{C} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 C_i \quad (4)$$

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

ΔC ——氯离子浓度相对示值误差, %;

$\bar{C}$ ——6次测量结果的算术平均值, mol/L;

C_s ——氯化钠容量分析用溶液标准物质的标准值, mol/L。

6.5 氯离子浓度测量重复性

测量重复性以单次测量的标准偏差表示, 选用 6.4 中的 6 次测量数据, 按式 (6) 计算

氯离子浓度测量重复性:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (6)$$

式中:

s ——氯离子浓度测量重复性, mol/L;

$\bar{C}$ ——6次测量结果的算术平均值, mol/L;

C_i ——第*i*次测量值, mol/L;

n ——测量次数, $n=6$ 。

6.6 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1所给的校准分段设定仪器滴定体积 V_c ,启动仪器将纯水(水温与室温之差不得大于2℃)接入称量杯,盖好盖后用天平进行称量,记录天平读数 m_1 。

按式(7)计算称得纯水的表观质量 m :

$$m = m_1 - m_0 \quad (7)$$

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 ,依据修正后的温度值,通过附录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表A.1,滴定系统为硼硅玻璃查表A.2),按式(8)计算滴定管在标准温度20℃时的容量误差 ΔV 。

$$\Delta V = V_c - m \cdot K(t) \quad (8)$$

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。

每个校准点校准2次，2次校准数据的差值不超过被校滴定管允差的1/3，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 滴定管的校准分段

单位：mL

滴定管容量	校准分段				
2	0~2				
5	0~2.5	0~5			
10	0~5	0~10			
20	0~5	0~10	0~15	0~20	
25	0~5	0~10	0~15	0~20	0~25
50	0~10	0~20	0~30	0~40	0~50
100	0~20	0~40	0~60	0~80	0~100

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- 标题：“校准证书”；
- 实验室名称和地址；
- 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- 证书的唯一标识（如编号），每页及总页数的标识；
- 客户的名称和地址；
- 被校对象的描述和明确标识；
- 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校对象的抽样程序进行说明；
- 校准所依据的技术规范的标识，包括名称和代号；
- 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明;
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 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

氯离子自动电位滴定仪复校时间间隔建议一般不超过 1 年。由于复校时间间隔的长短是由设备的使用情况、使用者、设备本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

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 0.0012 g/cm^3)

水温 $t/^\circ\text{C}$	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)

水温 t/C	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

校准原始记录格式

仪器名称: _____ 仪器型号: _____ 出厂编号: _____

制造厂: _____ 送校单位: _____ 校准依据: _____

校准用标准器具和配套设备: _____ 校准地点: _____

校准环境: 温度: _____ °C 相对湿度: _____ % 校准日期: _____

B.1 校准前检查

B.2 电计电位示值误差

标准值/mV	电计电位示值/mV			电计电位示值 误差/mV	扩展不确定度 $U(k=2)$ /mV
	1	2	平均值		

B.3 电计电位示值重复性

串联电阻 / Ω	电位设 置/mV	电计电位示值/mV							s/mV
		1	2	3	4	5	6	平均值	
1.00×10^9	+300								
1.00×10^9	-300								

B.4 氯离子浓度相对示值误差及测量重复性

硝酸银容量分析用溶液标准物质标准值/mol/L	硝酸银容量分析用溶液标准物质消耗体积测量值/mL											
	1		2		3		4		5		6	
标准溶液标准值/mol/L	测量值/mol/L						平均值/mol/L	重复性/mol/L	相对示值误差/%	相对扩展不确定度 $U_r(k=2)/\%$		
	1	2	3	4	5	6						

B.5 滴定管容量误差

滴定管容量：_____mL， 水温：_____℃， $K(t)$ ：_____mL/g。

容量校准分段/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℃容量值/mL	容量误差 ΔV /mL	容量误差平均值 ΔV /mL	扩展不确定度 $U(k=2)$ /mL

以下空白

附录 C

氯离子自动电位滴定仪校准证书内页参考格式

校准用 计量标准装置	计量标准器名称		
	计量标准器编号		
	测量范围		
	准确度等级		
	标准器证书编号		
	有效期至		
计量所依据的技术规范	JJF(建材)XXX-202X 氯离子自动电位滴定仪校准规范		
溯源性说明			
校准地点			
校准环境			
外观检查			
校准结果	校准项目	校准结果	扩展不确定度
	电计电位示值误差		
	电计电位示值重复性		—
	氯离子浓度相对示值误差		
	氯离子浓度测量重复性		—
	滴定管容量误差		

以下空白

附录 D

电计电位示值误差校准结果的测量不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 校准方法：按照 6.2 电计电位示值误差校准方法。

D.1.2 环境条件：温度：20.4℃，相对湿度：55%。

D.1.3 被校设备和标准设备，见表 D.1。

表 D.1 被校设备和标准设备

序号	仪器名称	型号/批号	其他要求
1	pH 计检定仪	pHC-1C	0.003 级
2	氯离子自动电位滴定仪	ZDCL-2	—

D.1.4 校准点：-50mV、-100mV、-200mV、-300mV、-400mV、-500mV、-600mV、50mV、100mV、200mV、300mV、400mV、500mV、600mV。

D.2 建立数学模型

$$\Delta E = \bar{E} - E_b \quad (\text{D.1})$$

式中：

ΔE ——电计电位示值误差，mV；

$\bar{E}$ ——电计电位平均值，mV；

E_b ——标准电计电位示值，mV。

根据测量模型，按式（D.2）计算合成标准不确定度。

$$u_c(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{E}) + c_2^2 u^2(E_b)} \quad (\text{D.2})$$

式中，灵敏系数： $c_1=1$ ， $c_2=-1$ 。

D.3 各分量不确定度评定

D.3.1 输入量 $\bar{E}$ 的标准不确定度 $u(\bar{E})$ 的评定

选用分辨力 0.1mV 的仪器，当检定仪给出 $E_b=300\text{mV}$ 标准值时，满量程为 2000 mV 的被测电位滴定仪测得电计电位值（单位：mV）为：299.8、299.8、299.7、299.8、300.1、299.9。

选用分辨力 1mV 的仪器，当检定仪给出 $E_b=300\text{mV}$ 标准值时，满量程为 2000 mV 的被测电位滴定仪测得电计电位值（单位：mV）为：302、303、303、302、302、302。

D.3.1.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{E})$

电计电位测量的标准偏差即为测量重复性引入的标准不确定度。实际测量时，在重复条件下连续测量 6 次，以 6 次测量的算术平均值作为测量结果，因此由式 (D.3) 计算重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{E})$ 。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} \quad (\text{D.3})$$

在实际测量中需对电位进行 6 次测量，因此可得：

$$u_1(\bar{E}) = \frac{s}{\sqrt{6}} = 0.057 \text{ mV} \quad (\text{D.4})$$

式中：

s ——标准偏差，mV

$\bar{E}$ ——测量结果的算术平均值，mV；

E_i ——第 i 次测量值，mV；

n ——测量次数， $n=6$ 。

同理分辨力 1mV， $u_1(\bar{E}) = 0.211\text{mV}$

D.3.1.2 被测电位滴定仪分辨力引入的不确定度 $u_2(\bar{E})$

被测电位滴定仪为数显仪器，最小分辨力为 0.1 mV，按均匀分布处理。因此：

$$u_2(\bar{E}) = \frac{0.1\text{mV}}{\sqrt{3}} = 0.058\text{mV} \quad (\text{D.5})$$

由于 $u_2(\bar{E}) > u_1(\bar{E})$ ，因此 $u(\bar{E}) = u_2(\bar{E}) = \frac{0.1\text{mV}}{\sqrt{3}} = 0.058\text{mV}$ 。

最小分辨力为 1 mV，按均匀分布处理： $u_2(\bar{E}) = \frac{1\text{mV}}{\sqrt{3}} = 0.58\text{mV}$ 。

由于 $u_2(\bar{E}) > u_1(\bar{E})$ ，因此 $u(\bar{E}) = u_2(\bar{E}) = 0.58\text{mV}$ 。

D.3.2 输入量 E_b 的标准不确定度 $u(E_b)$ 的评定

由 0.003 级 pH 计检定证书可知，电位示值误差不超过 0.03%FS，因此：

$$u(E_b) = \frac{0.03\% \times 2000\text{mV}}{\sqrt{3}} = 0.346\text{mV} \quad (\text{D.6})$$

D.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

量程 2000mV，分辨力 0.1mV， $u_c(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{E}) + c_2^2 u^2(E_b)} = 0.4\text{mV}$

取 $k=2$ ， $U(\Delta E) = 0.8\text{mV}$

分辨力 1mV， $u_c(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{E}) + c_2^2 u^2(E_b)} = 0.7\text{mV}$

取 $k=2$ ， $U(\Delta E) = 1.4\text{mV}$

合成标准不确定度及扩展不确定度计算结果见表 D.2。

表 D.2 合成标准不确定度及扩展不确定度

标准值 E_b / (mV)		300	
灵敏系数 c_1 / (mV ⁻¹)		0.0005	
灵敏系数 c_2 / (mV ⁻¹)		0.0005	
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta E)$ / (mV)	分辨力	0.1	1
	合成标准不确定度	0.4	0.7
示值误差扩展标准不确定度 $U(\Delta E)$ ($k=2$) / (mV)	分辨力	0.1	1
	扩展标准不确定度	0.8	1.4

附录 E

氯离子浓度相对示值误差校准结果的测量不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 校准方法：按照 6.4 氯离子浓度相对示值误差校准方法。

E.1.2 环境条件：温度：20.5℃，相对湿度：52%。

E.1.3 被校设备和标准设备，见表 E.1。

表 E.1 被校设备和标准设备

序号	仪器名称	型号/批号	其他要求
1	氯离子自动电位滴定仪	ZDCL-2	—
2	氯化钠容量分析用溶液标准物质	GBW(E)080461	0.1mol/L
3	硝酸银容量分析用溶液标准物质	GBW(E)080462	0.1mol/L

E.1.4 校准点：0.1mol/L。

E.2 建立数学模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中：

ΔC ——氯离子浓度相对示值误差，%；

$\bar{C}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mol/L；

C_s ——标准溶液的浓度值，mol/L。

根据测量模型，按式（E.2）计算合成标准不确定度。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} \quad (\text{E.2})$$

$$\text{式中，灵敏系数：} c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{C_s}, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$$

E.3 各分量不确定度评定

E.3.1 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(\bar{C})$

选用浓度为 0.1 mol/L 的氯化钠容量分析用溶液标准物质进行测量，连续测量 10 次，测量结果见表 E.2，按式 (E.3) 计算标准偏差。实际测量时，在重复条件下连续测量 6 次，以 6 次测量的算术平均值作为测量结果，因此按式 (E.5) 计算重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(\bar{C})$ ，计算结果见表 E.3。

表 E.2 测量结果

单位: mol/L

标准值	测量值									
0.1	0.1005	0.1006	0.1003	0.1004	0.1007	0.1005	0.1002	0.1001	0.1006	0.1007

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (\text{E.3})$$

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{6}} \quad (\text{E.4})$$

$$u_r(\bar{C}) = \frac{s}{\bar{C} \times \sqrt{6}} \times 100\% \quad (\text{E.5})$$

式中:

s ——标准偏差, mol/L;

$\bar{C}$ ——测量结果的算术平均值, mol/L;

C_i ——第 i 次测量值, mol/L;

n ——测量次数, $n=10$ 。

表 E.3 标准不确定度计算结果

标准值 $C_s / (\text{mol/L})$	测量平均值 $\bar{C} / (\text{mol/L})$	标准偏差 $s / (\text{mol/L})$	标准不确定度 $u(\bar{C}) / (\text{mol/L})$	相对标准不确定度 $u_r(\bar{C}) / (\%)$
0.1	0.10046	0.000207	0.000084	0.0839

E.3.2 仪器读数准确度引入的相对标准不确定度 $u(C_s)$

仪器读数是通过式 (E.6) 计算:

$$C_i = \frac{C(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} \quad (\text{E.6})$$

式中:

$C(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银容量分析用溶液标准物质的标准值, mol/L;

$V(\text{AgNO}_3)$ ——电位滴定仪读出的硝酸银容量分析用溶液标准物质体积值, mL;

$V(\text{NaCl})$ ——氯化钠容量分析用溶液标准物质吸取体积, 10mL。

仪器读数引入的标准不确定度由硝酸银容量分析用溶液标准物质浓度引入的标准不确定度 $u[c(\text{AgNO}_3)]$ 、电位滴定仪读出的硝酸银容量分析用溶液标准物质体积值引入的标准不确定度 $u[V(\text{AgNO}_3)]$ 、氯化钠容量分析用溶液标准物质吸取体积 $u[V(\text{NaCl})]$ 组成。

$$C(\text{AgNO}_3) \text{ 的灵敏系数: } c[C(\text{AgNO}_3)] = \frac{\partial C(\text{NaCl})}{\partial C(\text{AgNO}_3)} = \frac{V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}$$

$$V(\text{AgNO}_3) \text{ 的灵敏系数: } c[V(\text{AgNO}_3)] = \frac{\partial C(\text{NaCl})}{\partial V(\text{AgNO}_3)} = \frac{C(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}$$

$$V(\text{NaCl}) \text{ 的灵敏系数: } c[V(\text{NaCl})] = \frac{\partial C(\text{NaCl})}{\partial V(\text{NaCl})} = -\frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{V^2(\text{NaCl})}$$

$$u(C_i) = \sqrt{c^2[C(\text{AgNO}_3)]u^2[C(\text{AgNO}_3)] + c^2[V(\text{AgNO}_3)]u^2[V(\text{AgNO}_3)] + c^2[V(\text{NaCl})]u^2[V(\text{NaCl})]}$$

$$u_r(C_i) = \frac{1}{C_s} \sqrt{\left(\frac{V(\text{AgNO}_3)C(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}\right)^2 u_r^2[C(\text{AgNO}_3)] + \left(\frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}\right)^2 u_r^2[V(\text{AgNO}_3)] + \left(\frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}\right)^2 u_r^2[V(\text{NaCl})]}$$

E.3.2.1 硝酸银标准物质浓度引入的相对标准不确定度 $u_r[C(\text{AgNO}_3)]$

选用标准物质标准值为 0.1mol/L, 相对不确定度为 0.2%, $k=2$, 引入的不确定度:

$$u_r[C(\text{AgNO}_3)] = 0.1\%。$$

E.3.2.2 电位滴定仪读出的硝酸银体积值引入的相对标准不确定度 $u_r[V(\text{AgNO}_3)]$

被检氯离子自动电位滴定仪滴定管总容量为 10mL, 最大允许误差为 $\pm 0.025\text{mL}$, 符合

$$\text{均匀分布, 则 } u_r[V(\text{AgNO}_3)] = \frac{0.025}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.145\%。$$

E.3.2.3 氯化钠标准物质体积引入的相对标准不确定度 $u_r[V(\text{NaCl})]$

移取氯化钠标准物质时使用 10mL 单标线吸量管, 根据检定证书, 最大允许误差 $\pm$

$$0.020\text{mL}, \text{符合均匀分布, } u_r[V(\text{NaCl})] = \frac{0.020}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.12\%。$$

$C(\text{AgNO}_3)=0.1\text{mol/L}$, $V(\text{NaCl})=10\text{mL}$, $V(\text{AgNO}_3)=10.09\text{mL}$, $u_r(C_i)=0.215\%$ 。

E.3.2.4 氯化钠标准物质浓度引入的相对标准不确定度 $u_r[C(\text{NaCl})]$

选用标准物质标准值为 0.1mol/L , 不确定度为 0.2% , $k=2$, 引入的不确定度:

$$u_r[C(\text{NaCl})]=0.1\%$$

$$u_r(C_s)=\sqrt{u_r^2(C_i)+u_r^2[C(\text{NaCl})]}=0.237\%$$

E.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

$$\text{合成标准不确定度: } u_r(\Delta C)=\sqrt{\left(\frac{\bar{C}}{C_s}\right)^2 u_r^2(\bar{C})+\left(\frac{\bar{C}}{C_s}\right)^2 u_r^2(C_s)}=0.25\%$$

取 $k=2$, 氯离子浓度相对示值误差校准结果的扩展不确定度: $U_r(\Delta C)=0.5\%$

附录 F

滴定管容量误差校准结果的测量不确定度评定示例

F.1 概述

F.1.1 校准方法：按照 6.6 滴定管容量误差校准方法。

F.1.2 环境条件：温度：20.5℃，相对湿度：52%。

F.1.3 被校设备和标准设备，见表 F.1。

表 F.1 被校设备和标准设备

序号	仪器名称	型号/批号	其他要求
1	氯离子自动电位滴定仪	ZDCL-2	—
2	电子天平	MSA225S-1CE-DU	⑩级
3	温度计	JM6200I	MPE: $\pm 0.20^{\circ}\text{C}$

F.1.4 校准点：按照表 3 选择校准点。

F.2 建立数学模型

$$\Delta V = V_c - m \cdot K(t) \quad (\text{F.1})$$

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；

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。

$$m = m_1 - m_0 \quad (\text{F.2})$$

式中：

m_1 ——纯水和有盖称量杯质量，g；

m_0 ——有盖称量杯质量，g。

根据测量模型，按式 (F.3) 计算合成标准不确定度。

$$u_c(\Delta V) = \sqrt{u_A^2 + C^2(m)u^2(m) + C^2[K(t)]u^2[K(t)]} \quad (\text{F.3})$$

式中:

u_A ——重复性引入的标准不确定度。

灵敏系数: $c(m) = \frac{\partial \Delta V}{\partial m} = -K(t)$, $c[K(t)] = \frac{\partial \Delta V}{\partial K(t)} = -m$ 。

F.3 各分量不确定度评定

F.3.1 重复性引入的标准不确定度 u_A 的评定

对电位滴定仪 10 mL 滴定管的 10 mL 测量点进行测量时, 得到的测量结果见表 F.2。

表F.2 滴定管容量误差测量结果

水温: 20.0°C

单位: $K(t)$: 1.00285 mL/g

检定分段	空瓶质量 m_0/g	接入后质量 m_1/g	纯水的表观质量 m/g	滴定管容量/mL
0~10 mL	0.00000	9.95292	9.95292	9.98
	0.00000	9.96109	9.96109	9.99

滴定管容量的标准偏差即为测量重复性引入的标准不确定度。采用极差法求得标准差。
查表得到 $C=1.13$ 。经计算可得:

$$s = \frac{R}{C} = 0.0088 \text{ mL} \quad (\text{F.4})$$

在实际测量中需对滴定管进行 2 次测量, 因此可得:

$$u_A = \frac{s}{\sqrt{2}} = 0.0062 \text{ mL} \quad (\text{F.5})$$

F.3.2 输入量 m 的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

纯水的表观质量按式 (F.2) 计算, 由于两个质量由同一天平称量获得, 纯水和有盖称量杯质量引入的标准不确定度 $u(m_1)$ 和有盖称量杯质量引入的标准不确定度 $u(m_0)$ 正相关, 因此有:

$$u(m) = u(m_1) + u(m_0) \quad (\text{F.6})$$

F.3.2.1 输入量 m_1 的标准不确定度 $u(m_1)$ 的评定

质量测量引入的标准不确定度来源主要有天平示值误差引入的标准不确定度、空载示值的化整误差引入的标准不确定度、加载示值的化整误差引入的标准不确定度、重复性引入的标准不确定度、同一载荷在不同位置的重心的偏离引入的标准不确定度、浮力引入的不确定度等。其中天平示值误差引入的标准不确定度较其余标准不确定度较大，因此只考虑天平示值误差引入的标准不确定度。配制标准物质溶液时使用的电子天平符合⑩级要求。根据证书，电子天平的示值误差为-0.06 mg，符合均匀分布。因此：

$$u(m_1) = \frac{0.06\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.035\text{mg} \quad (\text{F.7})$$

F.3.2.2 输入量 m_2 的标准不确定度 $u(m_2)$ 的评定

评定过程同第 F.3.2.1 条，因此可知 $u(m_2) = 0.035\text{mg}$ 。

F.3.2.3 纯水的表观质量引入的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

合成按式 (F.8) 进行不确定度的合成：

$$u(m) = u(m_1) + u(m_0) = 0.00007\text{g} \quad (\text{F.8})$$

F.3.3 输入量 $K(t)$ 的标准不确定度 $u[K(t)]$ 的评定

在测量过程中，水温度变化约 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。根据检定规程，影响系数变化量为 0.00003 mL/g ，符合均匀分布。因此：

$$u[K(t)] = \frac{0.00003\text{mL/g}}{\sqrt{3}} = 0.000017\text{mL/g} \quad (\text{F.9})$$

F.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度见表 F.3。

表F.3 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数
u_A	重复性引入的标准不确定度	0.0062 mL	1
$u(m)$	纯水的表观质量引入的标准不确定度	0.00007 g	-1.00285 mL/g
$u[K(t)]$	影响系数引入的标准不确定度	0.000017 mL/g	-9.95701g

$$u_c(\Delta V) = \sqrt{u_A^2 + C^2(m)u^2(m) + C^2[K(t)]u^2[K(t)]} = 0.0062\text{mL}$$

取 $k=2$, $U(\Delta V) = 0.01\text{mL}$
