海水浊度测量仪校准结果
测量不确定度评定

国家海洋标准计量中心

2025 年 6 月

海水浊度测量仪示值误差的不确定度评定报告

1 测量模型

$$\Delta Z_j = \overline{Z_j} - Z_{js} \qquad (1)$$

式中：

ΔZ_j——仪器在第 j（j=1~5）个校准点时的示值误差，NTU；

$\overline{Z_j}$——仪器在第 j 个校准点时的浊度测量平均值，NTU；

Z_{js}——浊度标准溶液第 j 个校准点的浊度标准值，NTU。

灵敏系数：

$$c\left(\overline{Z_j}\right) = \frac{\partial\left(\Delta Z_j\right)}{\partial\left(\overline{Z_j}\right)} = 1 \qquad (2)$$

$$c\left(Z_{js}\right) = \frac{\partial\left(\Delta Z_j\right)}{\partial\left(\overline{Z_{js}}\right)} = -1 \qquad (3)$$

2 测量不确定度来源分析

根据公式（1），可知海水浊度测量仪示值误差不确定度 $u(\Delta Z_j)$主要由两个分量组成：

1）浊度标准使用液配制引入的标准不确定度 $u(Z_{js})$；

2）被校浊度测量仪引入的标准不确定度 $u(\overline{Z}_1)$。

本规范以 20 NTU 校准点为例，进行海水浊度测量仪校准结果的不确定度评定。

3 不确定度分量的评定

3.1 被校浊度测量仪引入的标准不确定度 $u(\overline{Z}_1)$

被校海水浊度测量仪的分辨力多为 0.01NTU，仪器分辨力引入的标准不确定度分量为 0.0029 NTU。

在 20 NTU 这一校准点上，取被校浊度仪连续测量的平均值作为最佳估计值，重复测量 10 次，得到如表 1 所示的数值。

表 1 海水浊度测量仪的重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5
测量值	19.96	20.02	20.48	20.33	20.05
次数	6	7	8	9	10

测量值	20.14	20.14	20.14	20.04	20.07

$S(\overline{Z_j})$=0.16NTU，因实际校准中重复测量 10 次的平均值为测量结果，则测量重复性引入的标准不确定度分量为：

$$u(\overline{Z_j})=\frac{S\left(\overline{Z_j}\right)}{\sqrt{n}}=\frac{0.16}{\sqrt{10}}=0.05\ \text{NTU} \qquad (4)$$

被校海水浊度测量仪分辨力引入的标准不确定度分量明显小于测量重复性引入的标准不确定度分量，因此本规范认为被校海水浊度测量仪引入的标准不确定度分量为测量重复性引入的标准不确定度分量

3.2 浊度标准使用液配制的相对标准不确定度 $u(Z_{js})$

由于浊度标准物质的浓度较大，校准所用浊度标准使用液需按式（5）进行定容稀释：

$$Z_{js}=\frac{S\times V_{标}}{V} \qquad (5)$$

式中：

Z_{js}——校准时所用浊度标准使用液的浊度值，NTU；

V——定容体积，毫升（mL）；

$V_{标}$——所需浊度标准物质的体积，毫升（mL）；

S——浊度标准物质的浊度值，NTU。

所以，浊度标准使用液配制的不确定度主要包括浊度标准物质和配制浊度标准使用液时的定容稀释。

3.2.1　浊度标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S)$

采用水质浊度标准溶液，$U_{rel}(S)$=3%，包含因子 k=2，则标准物质引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(S)=\frac{0.03}{2}=1.5\% \qquad (6)$$

3.2.2　浊度标准使用液定容稀释引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(x)$

由公式（5）看出，配制 5L 20 NTU 的浊度标准使用液，需要用 400 NTU 的浊度标准物质 250mL，故用 100 mL 移液管 2 次、50mL 移液管 1 次、5 000 mL 量瓶。

3.2.2.1　容量瓶容积引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(x_1)$

配制浊度标准使用液 20 NTU 用到 100 mL 移液管 2 次、50mL 移液管 1 次，

根据检定证书给出最大允许误差分别为±0.08 mL、±0.05 mL，属于 B 类评定，按矩形分布，包含因子 $k=\sqrt{3}$。由于用到 2 次同一支 100mL 移液管，所以其相关系数为+1，故由 2 次 100mL 移液管带来的不确定度分量是单支 100mL 移液管不确定度分量的代数和。5 000 mL 量瓶的最大允许误差为±1.2 mL，属于 B 类评定，按矩形分布，包含因子 $k=\sqrt{3}$。则容积引入的相对标准不确定度分别为：

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{1\text{-}100})=\frac{0.08}{100\times\sqrt{3}}\times 2=0.093\% \qquad (7)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{1\text{-}50})=\frac{0.05}{50\times\sqrt{3}}=0.058\% \qquad (8)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{1\text{-}5\,000})=\frac{1.2}{\sqrt{3}\times 5000}=0.014\% \qquad (9)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_1)=\sqrt{[u_{rel}(x_{1-100})]^2+[u_{rel}(x_{1-50})]^2+[u_{rel}(x_{1-5000})]^2}=0.12\% \qquad (10)$$

3.2.2.2　容量瓶和溶液的温度与体积校准时的温度不一致引入的相对标准不确定度 $u(x_2)$

根据证书容量瓶是在 20 ℃进行校准，而配制校准溶液的实验室温度在(20±5) ℃，水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} ℃$^{-1}$，按矩形分布，包含因子 $k=\sqrt{3}$，由 100 mL 移液管、50 mL 移液管、5 000 mL 量瓶溶液体积因温度影响而引入的相对标准不确定度分别为：

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{2\text{-}100})=\frac{2.1\times10^{-4}\times5\times100}{100\times\sqrt{3}}\times 2=0.13\% \qquad (11)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{2\text{-}50})=\frac{2.1\times10^{-4}\times5\times50}{50\times\sqrt{3}}=0.061\% \qquad (12)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_{2\text{-}5\,000})=\frac{2.1\times10^{-4}\times5\times5000}{5000\times\sqrt{3}}=0.061\% \qquad (13)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(x_2)=\sqrt{[u_{rel}(x_{2-100})]^2+[u_{rel}(x_{2-50})]^2+[u_{rel}(x_{2-5000})]^2}=0.16\% \qquad (14)$$

则浊度标准使用液定容稀释时引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\mathrm{rel}}(x)=\sqrt{[u_{rel}(x_1)]^2+[u_{rel}(x_2)]^2}=0.20\% \qquad (15)$$

浊度标准使用液配制的相对标准不确定度 $u_{\mathrm{rel}}(Z_{js})$，可用公式（16）计算：

$$u_{\mathrm{rel}}(Z_{js})=\sqrt{[u_{rel}(S)]^2+[u_{rel}(x)]^2}=1.52\% \qquad (16)$$

20NTU 浊度标准使用液配制的标准不确定度 $u(Z_{js})$为：

$$u(Z_{js})=20\times1.52\%=0.30\ \ \mathrm{NTU} \qquad (17)$$

4　合成相对标准不确定度

表 2 相对标准不确定度一览表

不确定度来源	符号	标准不确定度 NTU	灵敏系数
浊度标准使用液	$u(Z_{js})$	0.30	-1
测量重复性	$u(\overline{Z_j})$	0.05	1

由于上述分量各自独立，互不相关，故海水浊度测量仪校准结果的合成标准不确定度按公式（18）计算：

$$u(\Delta Z_j)=\sqrt{u\left(\overline{Z_j}\right)^2+u\left(Z_{js}\right)^2}=0.31 \qquad (18)$$

5　扩展不确定度 *U*

根据海水浊度测量仪示值误差的不确定度分量，其合成扩展不确定度近似为正太分布，其包含因子 k=2，则各校准点的扩展不确定度见表 3。

表 3 海水浊度测量仪在各校准点上的扩展不确定度一览表

标准值 NTU	被校海水浊度分析仪重复性测量结果 $u(\overline{Z})$ NTU	浊度标准溶液配制 $u(Z_{js})$ NTU	合成标准不确定度 $u(\Delta Z)$ NTU	扩展不确定度 U NTU
8.00	0.04	0.12	0.13	0.26
20.00	0.05	0.30	0.31	0.62
40.00	0.02	0.60	0.61	1.22
60.00	0.03	0.90	0.91	1.82
80.00	0.23	1.22	1.24	2.48