

广西法定计量机构酸度量值比对概述 Summary of Comparison for the Quantity pH Value among Authorized Metrology Institutes in Guangxi

范晓辉

FAN Xiao-hui

(广西壮族自治区计量检测研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Zhuangzu Autonomous Region Institute of Metrology & Test, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 为了对广西区内法定计量机构的酸度量值标准及技术人员检定水平进行能力验证, 并确保全区范围内酸度量值传递的统一和可靠, 2009年3月至6月间进行广西法定计量机构酸度量值比对。比对分为 pH 计检定和盲样测试两部分, pH 计检定结果参考值来自主导实验室多次测量的平均值, 盲样测量结果的参考值来自中国计量科学研究院化学所的认定值。pH 计检定和盲样测试分别采用 Z 比分数法和 E_n 值法对对比结果进行满意度判定。广西大多数参加比对的法定计量技术机构都取得了满意的结果, 但是检定操作细节和不确定度评定方面仍存在有不足之处。

关键词: 计量 酸度 比对 不确定度 量值传递

中图分类号: O652.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0386-03

Abstract: In the year 2009 from March to June, the comparison for the quantity pH was carried out to demonstrate the calibration and measurement capability of the authorized metrology institutes in Guangxi Zhuangzu Autonomous Region, and to establish a reliable metrological traceability chain to Guangxi Zhuangzu Autonomous Region pH standard. This comparison was composed of pH meter verification and sample test. The reference value of pH meter verification result was obtained from the average value of repeated measurement in pilot laboratory. The reference value of sample test result was confirmed by the chemistry institute of NIM. The evaluation of comparison results was determined by Z scores and E_n value. The satisfied results were observed for the majorities of participants but still there were some deficiencies in details of verification operation and the evaluation of measurement uncertainty.

Key words: metrology, pH value, comparison, measurement uncertainty, measurement traceability

测量 pH 值是最常用的电化学方法之一, 化学分析实验室都需要经常测定溶液的 pH 值。pH 计广泛应用于环境监测、农业、临床、医药、卫生、化工、冶金、石油、煤炭、电力、军工、进出口检验检疫等众多部门。pH(酸度)计量基(标)准在我国已建立 30 余年, 在广西也已经建立有相当长的时间, 目前广西已经基本形成井然有序的量值传递/溯源体系。但是, 仍然存在诸如计量检定单位只对仪器的电计部分进

行检定, 而没有做仪器整机的配套检定等问题。另外, 近年来, 随着仪器的发展, pH(酸度)计越来越自动化、人性化、智能化。从 2006 年 3 月 5 日起, 开始实施新修订的实验室 pH(酸度)计检定规程(JJG119-2005)对仪器的性能指标和检定方法都有了改进和提升, 以更适应现有的仪器发展趋势。为了提升广西区内法定计量机构技术人员 pH 计检定的水平, 保证广西水溶液酸度量值的准确传递, 规范实验室 pH 计的检定工作, 并考察规程的执行情况, 广西壮族自治区计量检测研究院于 2009 年 3 月至 6 月间进行广西法定计量机构酸度量值比对, 对广西计量技术机构的酸度计检定装置进行一次监督评审。

收稿日期: 2010-05-14

作者简介: 范晓辉(1982-), 男, 助理工程师, 主要从事理化仪器计量性能研究。

1 比对的实施

1.1 比对实验室

广西壮族自治区计量检测研究院理化与医学计量检测研究所(原广西壮族自治区计量检测研究院理化室)作为本次比对的主导实验室,中国计量科学研究院(NIM)化学计量与分析科学研究所作为协助实验室开展本次比对。参加比对实验室共有柳州计量所、桂林计量所、河池计量所等,共12家。

1.2 比对样品

与全国比对同样,使用 A、B 盲样,盲样的 pH 值分别在 4.0 和 9.2 附近,由协作实验室中国计量科学研究院化学所制备、定值和均匀性、稳定性检验。这些盲样均由相应的 pH 标准物质原料配制而成,性质稳定(有效期 5 年)、均匀性良好,其中稳定性由主导实验室跟踪保证。盲样随机分为 3 个组,一组跟随比对传递,剩下的两组保留在主导实验室,一组保存在 4℃ 的冰箱中,另一组在常温环境下存放,进行稳定性考查。三组盲样的测量结果无显著性差异,均满足比对技术要求。

1.3 比对内容和顺序

比对内容分为两部分。一是 pH 计的检定,二是盲样的测试。pH 计的检定依据《JJG119—2005 实验室 pH(酸度)计检定规程》进行。通过使用 pH 计检定仪对 pH 计的各项电学性能进行考察,根据最大允许误差判定仪器级别。电计 mV 示值误差检定主要检定仪器的“清零”功能,mV 输出方向的判断和 mV 档满量程的选择。盲样测量项目采用相对测量法。用经过检定的 pH 计和电极,在规定的温度条件下分别重复测量 2 种未知浓度的缓冲盐溶液若干次,以确定未知样品(盲样)的 pH 值。盲样的 pH 值准确度取决于运用标准缓冲溶液校准 pH 计的准确度。实际操作时特别注意充分活化测量电极,采取如图 1 所示的规范化测量步骤^[1],选择合适的标准缓冲溶液,确保整个测量过程中系统温度的恒定,同时还注意空气中二氧化碳溶入溶液中导致 pH 值偏低的问题。

参加比对的实验室通过随机编号来确定比对顺序。每一家实验室在规定时间内完成比对实验,并立即将传递标准(包括盲样)发送至下一家实验室。主导实验室在整个比对开始前及结束后均对传递标准(包括盲样)进行测量,若前后两次测量结果无显著性差异,则比对数据视为有效。参加比对实验室递交的比对报告要求包括 pH 计检定结果的不确定度和

盲样测量结果的不确定度两部分内容。

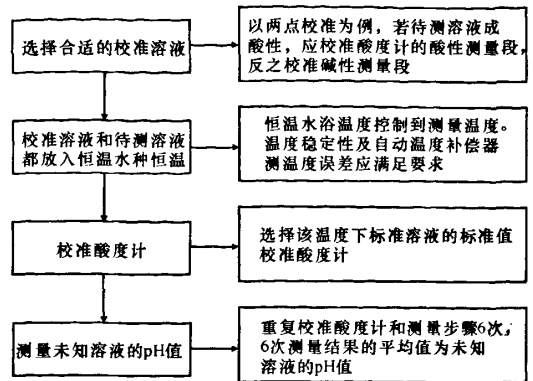


图1 盲样测试操作步骤

1.4 比对参考值和结果满意度判定

pH 计检定结果参考值来自主导实验室多次测量的平均值(表 1),包括前期实验值和传递标准返回后的稳定性监测值。盲样测量结果的参考值来自中国计量科学研究院化学所的认定值和主导实验室通过跟踪监测盲样的测量结果(表 2)。主导实验室使用比对所用的 0.01 级 pH 计与参比实验室一同参加盲样比对。盲样比对结果同样与中国计量院认定值进行 E_n 值评价。

表1 主导实验室 pH 计检定参考值

pH 档最 大示值 误差 /pH	mV 档最 大示值误 差(mV)		输入 电流 $\times 10^{12}$ A	输入阻抗 引起的示 值误差/pH		温度补 偿误差 /pH	温度探 头测温 误差 (C)	仪器示 值总误 差/pH
	正向	反向		正向	反向			
0.00	1	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.2	0.00

表2 主导实验室比对结果和盲样定值结果

参考值来源	中国计量院认定值		主导实验室测量值	
	盲样 A	盲样 B	盲样 A	盲样 B
25 C 下的 pH 值	3.96	9.18	3.96	9.18
扩展不确定度 ($k = 2$)	0.01	0.01	0.03	0.03

电计 pH 示值误差、电计 mV 示值误差、电计输入电流、输入阻抗引起的示值误差、电计温度补偿示值误差的结果满意度判定根据比分数法,仪器示值总误差和盲样检测结果满意度的判定根据值法。

Z 比分数法^[2]:

$$Z = \frac{x - x_0}{\Delta} \quad (1)$$

式中: x 是参比实验室的比对结果, x_0 是主导实验室的参考值, Δ 是国家计量检定规程中规定的最大允许误差。当 $|Z| \leq 1$, 判定为满意, 当 $|Z| > 1$, 判定为不满意。

E_n 值方法^[2]:

$$E_n = \frac{y - y_0}{\sqrt{U^2 + U_0^2}}, \quad (2)$$

式中: y 是参比实验室的比对结果, y_0 为主导实验室的参考值, U 是参比实验室评定的测量结果的扩展不确定度, U_0 是主导实验室评定的测量结果的扩展不确定度。参考文献[3]依据 pH 的实用定义^[4]评定两点法校准的 pH 计, 测量样品的扩展不确定度典型值 U 为 0.02 ~ 0.03 ($k = 2$), 主导实验室评定的不确定度 $U_0(d) = 0.03$ ($k = 2$)。当 $|E_n| \leq 1$, 判定为满意, 当 $|E_n| > 1$, 判定为不满意。

2 比对完成情况及结果

12家参比实验室都较为顺利地完成了各自的比对实验。比对实验工作结束后, 大多数实验室都在规定时间内提交了比对原始数据、比对报告、不确定度评定报告、计量标准考核证书及主要标准器、辅助设备的检定/校准证书等相关比对资料。

在 pH 计的检定结果方面, 绝大部分参比实验室的数据令人满意, 广西区内酸度量值的传递是准确、统一、可靠的。

在盲样测量方面, 有3家实验室的结果不尽人意, 正确使用 pH 计测量样品的能力仍待提高。另外, 部分参比实验室对盲样测量不确定度评定也不够完善, 评定的不确定度偏小, 主要是不确定度的来源未考虑完全。由于测量方法本身的局限性(有液接界电极法), 电极实际斜率必定偏离理论斜率, 这其中就有(残留)液接界电势所引入的不确定度分量。忽视了这个分量, 就容易被一组重复性好(标准偏差小)的数据掩盖了实际不确定度大的事实。

3 发现的问题及建议

3.1 主要存在的问题

(1) 数据处理不正确, 或原始记录与证书的数据

对不上。(2) 比对报告中有些量和数值的表示有误, 有些没有注意字体和有效位数。例如, 将“pH”写成“ph”或者“PH”。(3) 比对报告中不确定度评定缺项, 导致评定的不确定度过小。(4) 个别参比实验室检定证书内页没有检定项目也没有检定数据, 仅仅给出结论, 不符合规程要求。(5) 个别参比实验室证书记载的标准器等级与检定证书不符。

3.2 建议

(1) 各参比实验室应对本次比对工作进行全面总结, 找出本单位存在的问题, 加以改进和提高。(2) 参加比对的装置多建于20世纪90年代, 已显陈旧。有的单位标准器已使用近10年甚至更久, 有的单位缺少一些检定时所必须的主要辅助设备, 应该加大经费投入力度, 加强计量标准器的维护及更新。(3) 加强计量检定人员的培训工作, 对检定人员进行数据修约、不确定度评定等计量知识的培训和宣贯, 提高技术人员对基、标准装置的操作水平和对仪器设备的使用维护水平。

参考文献:

- [1] 修宏宇, 贺新洋. 水溶液 pH 值的测量及测量结果不确定度的评定[J]. 计量技术, 2007(1): 69.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02 2006 能力验证结果的统计处理和评价指南[S]. 北京: 中国知识出版社, 2006.
- [3] Buck R P, Rondinini S, Covington A K, et al. Measurement of pH-Definition, standards and procedures[J]. Pure Appl Chem, 2002, 74(11): 2169-2200.
- [4] Bates R G, Durst R A. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology[J]. Pure & Appl Chem, 1985, 57(3): 531-542.

(责任编辑: 尹 闯 邓大玉)

(上接第379页)

- [6] 李树刚, 梁畴芬. 广西植物资源[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1990: 254-255.
- [7] 韦有华. 杜仲及其32种混、伪品鉴别[J]. 河北中医, 2007, 29(1): 61-62.
- [8] 刘美娥. 川杜仲与藤杜仲的鉴别[J]. 海峡药学, 1999, 11(4): 1-2.
- [9] 韦松, 思秀玲, 许学健. 藤杜仲化学成分初探[J]. 广西中医学院学报, 2000, 17(2): 42.
- [10] 毕和平, 韩长日, 陈明松. 光度法测定杜仲藤中总黄酮

[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(5): 453-454.

- [11] 梁丹, 李志伟, 李明, 等. 天然生物碱的研究与应用[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(35): 11340-11342.
- [12] 陈俊华, 庞人华. 杜仲及其伪品的比较鉴别[J]. 中药材, 1991, 14(7): 19-22.
- [13] 戴斌, 丘翠娥. 广西壮族医药发展的回顾、现状与思路[J]. 中国民族民间医药杂志, 2007(1): 1-6

(责任编辑: 韦廷宗)