

用衡量法检定单标线吸量管的不确定度评定

The Uncertainty Assessment of Single Marking Pipette by Measurement Approach

陈秋荣

CHEN Qiu-rong

(防城港市环境监测站, 广西防城港 538001)

(Fangchenggang City Environmental Monitoring Station, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

摘要:根据衡量法检定 15.00ml 单标线吸量管的过程,建立相应的数学模型并对各个参数进行了不确定度来源分析。结果表明,检定结果的不确定性主要来源于重复性检定引起的不确定度及操作者视觉误差引入的不确定度,而用天平称量纯水质量时引入的不确定度、温度计本身的测量允许误差引入的不确定度、水温与室温之差引入的不确定度对检定结果的不确定度贡献相对较小。

关键词:不确定度 吸量管 玻璃量器

中图分类号: O6-33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2012)04-0258-03

Abstract: The process of 15.00ml single marking pipette was tested by measurement approach and corresponding mathematical model was established. The sources of uncertainty of each parameter were analyzed. The results showed that the uncertainty of the test results mainly came from repeatability test and the operator visual error. While the uncertainty caused by pure water quality, weighing scales, the allowed measurement error of thermometer, and the temperature difference between the water and room slightly affected the uncertainty of the test results.

Key words: uncertainty, pipettes, glass container

测量的不确定度简称不确定度,是表征合理赋予被测量值分散性和与测试结果相联系的参数。这个定义中的“合理”,意指应考虑到各种因素对测量的影响所做的修正,特别是测量应处于统计控制的状态下。测量结果的不确定度是评价一种测量方法能力优劣的指征,能对检测数据进行客观真实的评价^[1]。本文以衡量法检定一支编号为 40-A 的 15.00ml 单标线吸量管为例,探讨常用玻璃量器检定的不确定度。在检定条件和设备情况未变化时,本文结果可以直接应用到实际工作中。

1 实验部分

1.1 检定条件和设备

室温(20±5)℃,同时室温不得变化大于 1℃/

h。湿度≤85%RH。水温与室温之差不得大于 2℃。检定介质为(蒸馏水或去离子水),符合 GB6682-1992 要求。

电子天平是瑞士-梅特勒电子天平,AB204-N 型,测量范围 0~200g,分度值 0.1mg。精密温度计是便携式数字温度计,JM222L 型,测量范围 0~50℃,分度值 0.1℃。称量杯为有盖的称量杯,容量 100ml。

1.2 测量方法

根据 JJG196-2006(常用玻璃量器检定规程)^[2]中的衡量法对 15.00ml 单标线吸量管进行检定。用衡量法检定单标线吸量管的容量,检定以去离子水为检定介质,在 20℃左右的恒温实验室内,用被检单标线吸量管取纯水至该容量的标线处,然后注入有盖量杯内,用电子天平称量水的质量(m),再测量介质的温度值(t),根据温度值(t)和容量值查“常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表^[2]”,找出(t)

收稿日期:2012-07-16

修回日期:2012-08-26

作者简介:陈秋荣(1969-),女,工程师,主要从事环境监测分析工作。

时的玻璃量器的 $K(t)$ 值,根据测定的质量值 (m) 乘以测定水温所对应的 $K(t)$ 值,即为该被检玻璃量器在 20°C 时的实际容量 V_{20} 。 $V_{20} = m \cdot K(t)$, 式中 $K(t) = (\rho_B - \rho_A) \div [\rho_B(\rho_w - \rho_A)] \times [1 + \beta(20 - t)]$; V_{20} 是标准温度 20°C 时的被检玻璃量器的实际容量,单位为 ml; m 是被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量,单位为 g; ρ_B 是砝码密度,取 $8.00\text{g}/\text{cm}^3$; ρ_A 是测定时实验室内的空气密度,取 $0.0012\text{g}/\text{cm}^3$; ρ_w 是纯水 $t^{\circ}\text{C}$ 时的密度,单位为 g/cm^3 ; β 是被检玻璃量器的体胀系数,单位是 $^{\circ}\text{C}^{-1}$; t 是检定时纯水的温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 不确定度分量的评定

从以上实际容量 V_{20} 的数学模型可以看出,影响玻璃量器检定的不确定度分量分别为玻璃量器重复性检定引起的不确定度分量 u_1 ,采用 A 类评定方法求出;用天平称量被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量 m 时引入的不确定度分量 u_2 ,采用 A 类评定方法求出;操作者视觉误差引入的不确定 u_3 ,采用 B 类评定方法求出;温度计本身的测量允许误差引入的不确定度分量 u_4 ,采用 B 类评定方法求出;水温与室温之差引入的不确定度分量 u_5 ,采用 B 类评定方法求出。

2.1.1 不确定度分量 u_1 的计算

不确定度分量 u_1 是玻璃量器重复性检定引起的。同一个操作人员,在相同的实验室里,在短时间内使用 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》中的衡量法,采用瑞士-梅特勒 AB204-N 型电子天平对编号为 40-A 的 1 支 15.00ml 单标线吸量管进行 6 次独立的重复性检定,检定结果为 15.003ml 、 14.996ml 、 14.994ml 、 14.995ml 、 15.001ml 、 14.993ml ,检定平均值为:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^6 x_i = 14.997\text{ml}.$$

采用塞贝尔方法计算单次检定的标准差 s 的结果为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{6-1}} = 0.004\text{ml}.$$

$$\bar{x} \text{ 的标准差 } s_{\bar{x}} \text{ 结果为: } s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.004}{\sqrt{6}} =$$

0.002ml ,

则不确定度分量 u_1 为: $u_1 = |c| \cdot s_{\bar{x}} = 1 \times 0.002 =$

0.002ml ,其中: $c = 1$ 。

u_1 的自由度 $v_1 = n - 1 = 6 - 1 = 5$ 。

2.1.2 不确定度分量 u_2 和 u_3 的计算

不确定度分量 u_2 是天平称量纯水质量引入的。在重复性条件下,用电子天平对 15.00ml 单标线吸量管所能容纳的水进行 6 次独立的称量,其最大值与最小值之差为 $2 \times 10^{-3}\text{g}$ 。根据重复测量 6 次查“极差系数 C 及自由度 v ”表^[1],得极差系数 $C = 2.53$,自由度 $v_2 = 4.5$,则其不确定度为: $u_2 = R \div (C \cdot \rho_w) = 2 \times 10^{-3} \div (2.53 \times 1) = 7.9 \times 10^{-4}\text{ml}$ 。

不确定度分量 u_3 是操作者视觉误差引入的。一般的操作者在调定液面时如果能够按照正确的方法去做,液面的视觉误差基本上控制在 $\pm 0.2\text{mm}$ 左右,其引起的质量误差为 $\pm 4.5 \times 10^{-3}\text{g}$,出现的概率为均匀分布,则其引起的不确定度为: $u_3 = (4.5 \times 10^{-3}) / \sqrt{3} \cdot \rho_w = 2.6 \times 10^{-3}\text{ml}$,估计其可靠性为 20%,所以其自由度为: $v_3 = 1 / [2 \times (20\%)^2] = 12$ 。

2.1.3 不确定度分量 u_4 和 u_5 的计算

不确定度分量 u_4 是温度计本身的测量允许误差引入的。便携式温度计本身的误差为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$,允许其带来的质量误差为 $\pm 1.2 \times 10^{-3}\text{g}$,在界限内作均匀分布,则其引起的不确定度为: $u_4 = 1.2 \times 10^{-3} / \sqrt{3} \cdot \rho_w = 6.9 \times 10^{-4}\text{ml}$,估计其可靠性为 10%,所以其自由度为: $v_4 = 1 / [2 \times (10\%)^2] = 50$ 。

不确定度分量 u_5 是水温与室温之差引入的。我们允许水温与室温之差在 2°C 之内,在范围内带来的质量误差为 $1.0 \times 10^{-3}\text{g}$,在范围内作均匀分布,即 $\kappa = \sqrt{3}$, $\rho_w \approx 1$,其引起的不确定度为: $u_5 = 1.0 \times 10^{-3} / \sqrt{3} \cdot \rho_w = 5.8 \times 10^{-4}\text{ml}$ 。估计其可靠性为 10%,所以其自由度为: $v_5 = 1 / [2 \times (10\%)^2] = 50$ 。

2.2 合成标准不确定度的评定

根据表 1 的标准不确定度,合成标准不确定度

$$u_c = (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2)^{\frac{1}{2}} = [0.002^2 + (7.9 \times 10^{-4})^2 + (2.6 \times 10^{-3})^2 + (6.9 \times 10^{-4})^2 + (5.8 \times 10^{-4})^2]^{\frac{1}{2}} = 0.003\text{ml}.$$

2.3 扩展不确定度的评定

u_c 的有效自由度

$$v_{\text{eff}} = u_c^4 \div \left(\frac{u_1^4}{v_1} + \frac{u_2^4}{v_2} + \frac{u_3^4}{v_3} + \frac{u_4^4}{v_4} + \frac{u_5^4}{v_5} \right) = 0.003^4 \div \left[\frac{0.002^4}{5} + \frac{(7.9 \times 10^{-4})^4}{4.5} + \frac{(2.6 \times 10^{-3})^4}{12} + \frac{(6.9 \times 10^{-4})^4}{50} + \frac{(5.8 \times 10^{-4})^4}{50} \right] = 11.$$

表1 标准不确定度

不确定度来源	标准不确定度分量	灵敏系数	标准不确定度(ml)	自由度
重复检定引起不确定度	u_1	$c=1$	0.002	5
天平称量引起不确定度	u_2		7.9×10^{-4}	4.5
操作者引起不确定度	u_3		2.6×10^{-3}	12
温度计引起不确定度	u_4		6.9×10^{-4}	50
水温与室温之差引起不确定度	u_5		5.8×10^{-4}	50

以 $v_{eff} = 11$, 置信度为 $P = 0.95$, 查 t 分布表^[1] 得 $k = 2.20$ 。则扩展不确定度 $U = k \cdot u_c = 2.20 \times 0.003 = 0.007 \text{ ml}$ 。

2.4 检定结果

根据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》及测量不确定度评定的表示方法, 编号为 40-A 的 15.00 ml 单标线吸量管的检定结果表示为: $V_{20} = (14.997 \pm 0.007) \text{ ml}$, $v_{eff} = 11$, $P = 0.95$ 。

3 结束语

通过对 15.00ml 单标线吸量管检定不确定度的分析表明, 检定结果的不确定性主要来源于重复性检定引起的不确定度及操作者视觉误差引入的不确定, 而用天平称量纯水质量时引入的不确定度、温度计本身的测量允许误差引入的不确定度、水温与室温之差引入的不确定度对检定结果的不确定度贡献相对较小, 并为从事该项计量检定工作提供了可靠的依据。在实际检定工作中, 应对影响重复性测量过程中的各种因素严格控制, 尽量减少结果的不确定度。

参考文献:

- [1] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S].
[2] JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 257 页)

表1 阿特拉津精密度测试结果

测试样品 浓度(mg/L)	测定值(mg/L)										标准 偏差	相对标准 偏差 (%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			平均值
低浓度(0.0150)	0.0151	0.0147	0.0150	0.0150	0.0155	0.0155	0.0148	0.0151	0.0152	0.0153	0.0151	0.0003	1.874
中浓度(0.2000)	0.1971	0.2052	0.1961	0.1968	0.1993	0.1955	0.1985	0.1964	0.1968	0.1979	0.1980	0.0028	1.397
高浓度(0.8000)	0.8064	0.8044	0.7876	0.7850	0.7865	0.8075	0.8066	0.8061	0.8035	0.8046	0.7998	0.0094	1.173

表2 阿特拉津加标回收率结果

样品	测定值(mg/L)									加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值			
1 样品	0.051	0.050	0.050	0.053	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.100	97.0
加标样品	0.148	0.146	0.147	0.147	0.146	0.148	0.147	0.146	0.147	0.147		
2 样品	0.113	0.112	0.112	0.114	0.113	0.112	0.112	0.113	0.113	0.113	0.100	86.0
加标样品	0.198	0.198	0.200	0.197	0.198	0.200	0.202	0.201	0.199	0.199		
3 样品	0.200	0.201	0.202	0.202	0.198	0.199	0.197	0.198	0.200	0.200	0.100	100.0
加标样品	0.298	0.299	0.298	0.300	0.299	0.300	0.303	0.300	0.300	0.300		

3 结束语

上述试验结果表明, 采用液液萃取-超高压液相色谱测定阿特拉津, 具有有机溶剂萃取用量少、流速低、流动相用量少、分析时间快等优点。而且方法的检出限、精密性、加标回收率等都能满足环境监测的测定要求, 可以用于饮用水和水源水中阿特拉津的测定。

参考文献:

- [1] Hayes T B, Collins A C, Lee M. Hermaphroditic demasculinized frogs after expose to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2002, 99(8): 5476-5480.
[2] 齐文启, 孙宗光, 汪志国. 环境荷尔蒙研究的现状及环境监测分析[J]. 环境监测仪器及应用, 2000(4): 32-38.

(责任编辑: 邓大玉)