JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

 $JJF \times \times \times -20XX$

海水电导率仪校准规范

Calibration Specification for Seawater Conductivity Meters

(征求意见稿)

海水电导率仪校准规范

Calibration Specification for

Seawater Conductivity Meters

JJF $\times \times \times -20XX$

归 口 单 位: 全国海洋专用计量器具计量技术委员会

主要起草单位: 国家海洋局南海标准计量中心

参加起草单位: 国家海洋标准计量中心

国家海洋局南海环境监测中心

本规范委托全国海洋专用计量器具计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人:

王志超(国家海洋局南海标准计量中心)

参加起草人:

魏志强(国家海洋局南海标准计量中心)

晏 天(国家海洋局南海标准计量中心)

康 莹(国家海洋标准计量中心)

张 然(国家海洋标准计量中心)

田秀蕾(国家海洋局南海环境监测中心)

刘景钦(国家海洋局南海环境监测中心)

目 录

目	য়	.	Ι
引		<u> </u>	1
1	范围		2
2	引用	文件	2
3	概述		2
4	计量	特性	2
5	校准	条件	2
	5. 1	环境条件	3
	5. 2	测量标准及其他设备	3
6	校准	项目和校准方法	3
	6. 1	校准项目	3
	6. 2	校准方法	3
7	校准	结果表达	4
	7. 1	校准记录	4
	7. 2	校准结果处理	4
8	复校	时间间隔	5
附:	录 A	海水电导率仪校准原始记录(参考)	6
附:	录 B	校准证书内页信息格式(参考)	8
附:	录 C	盐度与电导率换算公式	9
[]	霊 D	海水中导家位标准结里的不确定度评完示例	11

引 言

本规范依据JJF 1001《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》、JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》和JJF 1094《测量仪器特性评定》的规定编写,参考了JJG 763-2019《温盐深测量仪检定规程》等相关技术文件。

本规范为首次制定。

海水电导率仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用感应测量法或电极测量法的海水电导率仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件:

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本规范;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

海水电导率仪主要用于测量海水的电导率,常用于海滨观测和近岸海域海洋观测调查监测中对海水电导率的测量,按记录形式分为自容式和直读式两种。其工作原理是采用电磁感应式或电极式传感器测量电导率,并辅以热敏电阻测量海水温度。海水电导率仪结构如图 1 所示。

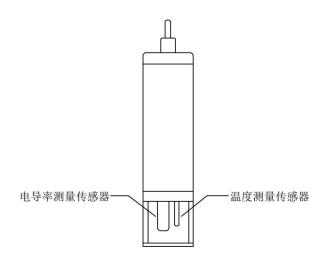


图 1 海水电导率仪示意图

4 计量特性

包括电导率测量示值误差和电导率测量重复性。

5 校准条件

5.1 环境条件

环境温度: (20±5) ℃;

相对湿度: (30~85) %RH;

电磁场、振动情况:除地磁场外,应无显著电磁干扰、无显著振动源存在。

5.2 测量标准及其他设备

海水电导率仪校准所需主要计量标准器具及配套设备应符合表 1 的规定。

表 1 海水电导率测量仪校准所需主要计量标准器具及配套设备的技术指标

设备名称	技术指标			
中国系列标准海水	二级			
实验室盐度计	最大允许误差优于±0.01			
海水恒温槽	控温波动性: ≤0.05℃/10min; 温场均匀性: ≤0.05℃			
温度计	最大允许误差优于±0.05℃			

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

电导率测量示值误差和电导率测量重复性。

6.2 校准方法

6.2.1 工作前准备

用目测或手触等方法进行外观检查,表面不得有影响计量特性的外观损伤。

6.2.2 电导率测量示值误差

- 6.2.2.2 海水恒温槽内的海水盐度值一般约为35,也可根据实际需要和工作范围选择合适的盐度值。
- 6.2.2.3 将清洁后的海水电导率仪置于海水恒温槽内,温度计放置在靠近海水电导率仪传感器位置。

- 6.2.2.4 按降温顺序进行校准,待海水恒温槽内温度稳定后,每个校准点在3分钟内至少读取10组数据,取其算数平均值作为该校准点的电导率示值。
- 6.2.2.5 每个校准点用带有编号的取样瓶抽取海水恒温槽内的海水样品 1 瓶 (不少于 200mL),取样时用海水恒温槽内的海水洗涤 3 次,盖紧瓶塞待用。
- 6.2.2.6 海水样品静置 12 h 后,用实验室盐度计测量,每瓶海水样品测量 2 次,取其算数平均值,按附录 C 计算该盐度值在对应校准点的电导率值作为标准电导率值。海水样品的存放时间应不超过 48 h。
- 6.2.2.7 按式(1)计算电导率示值误差。

$$\Delta C = \overline{C_M} - C_S \tag{1}$$

式中: ΔC ——电导率示值误差, mS/cm;

 $\overline{C_M}$ ——电导率示值平均值, mS/cm;

 C_S ——标准电导率值,mS/cm。

6.2.3 电导率测量重复性

此项可与电导率测量示值误差校准同步进行,按照 6.2.2 方法任选一个校准点测量电导率测量重复性,按式(2)计算。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}$$
 (2)

式中: σ——电导率测量重复性;

 S_i ——第 i 次电导率示值;

 \bar{S} ——电导率示值的算术平均值。

n——测量次数 (n = 6) 。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录格式参见附录 A。

7.2 校准结果处理

校准证书由封面和内页组成。校准证书内页信息参考格式参见附录B。

校准证书至少包含以下内容:

- a) 标题: "校准证书";
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点;
- d) 证书的唯一性标识,每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期及仪器的接收日期;
- h) 校准所依据的技术规范的标识,包括名称及代号;
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- j) 校准环境的描述;
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- 1) 对校准规范的偏离的说明;
- m) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 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

可根据实际使用情况由使用者自主决定复校时间间隔,一般不超过1年。

附录 A

海水电导率仪校准原始记录(参考)

原始记录编号: 第 页,共 页

校准使用的计量(基)标准装置							
名称	测量范围		不确定度/准确度等级/ 最大允许误差		计量(基)标准 证书编号	证书有效期至	
			标准器	及配套设备			
名称/编号	测量范围		不确定度/准确度等级/ 最大允许误差		检定/校准证书编号	证书有效期至	
校准技术	总依据及代号						
委托单位							
委托单位地址							
仪器名称		仪器	编号		型号规格		
测量范围							
生产厂/商			,				
委托日期		校准证书编号					
校准地点							
环境条件	环境温度	度					
华 绕录目	相对湿度						
校准日期							
外观及功能检查:	外观及功能检查:						
偏离校准规程的说明:							

海水电导率仪校准原始记录(参考)(续)

原始记录号: 第 页,共 页

电导率示值误差							
标准温度值 ℃	标准盐度值	标准电导 mS/cr		仪器电导率示值 mS/cm	示值误差 mS/cm		
示值误差最大值 mS/cm							
电导率测量重复性							
标准温度值 ℃		仪器电导 mS/c			重复性 mS/cm		
		ms/c	111		IIIS/CIII		
扩展不确定度 mS/cm							
校准员:			核验员:	-			

附录 B

校准证书内页信息格式(参考)

证书编号: 原始记录号:

第 页,共 页

校准结果

被校项目及校准结果

- 1. 外观检查:
- 2. 仪器示值误差:
- 3. 仪器重复性:
- 4. 扩展不确定度。

以下空白

附录 C

盐度与电导率换算公式

C.1 1978 实用盐标(PSS-78)是建立在IPTS-68 基础上的,在温度(-5~+40)℃范围内,可利用公式(C.1)进行IPTS-68 与IPTS-90 温度换算。

$$t_{68} = 1.00024t_{90} \tag{C.1}$$

C.2 海水样品的实用盐度是以温度为 15°C时,一个标准大气压下的海水样品的电导率与相同温度和压力下,质量比为 32.4356×10^{-3} 的氯化钾标准溶液的电导率的比值 K_{15} 来确定的。当 K_{15} 精确等于 1 时,实用盐度值正好等于 35.000, K_{15} 用公式(C.2)表达。

$$K_{15} = C_{S,15,0}/C_{KCl} \tag{C.2}$$

式中: $C_{S,15,0}$ ——温度为 15 °C(IPTS-68 温标)、一个标准大气压力下实用盐度为 S 的 海水溶液的电导率;

 C_{KCl} ——温度为 15 ℃(IPTS-68 温标)、一个标准大气压力下标准 KCl 溶液的电导率。

C.3 依据 1978 实用盐标,盐度计算公式见式(C.3)。

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2}$$

$$+ \frac{t - 15}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2}$$
(C. 3)

式中: 系数 k=0.0162, a_0 = 0.0080, a_1 = -0.1692, a_2 = 25.3851, a_3 = 14.0941, a_4 = -7.0261, a_5 = 2.7081, b_0 = 0.0005, b_1 = -0.0056, b_2 = -0.0066, b_3 = -0.0375, b_4 = 0.0636, b_5 = -0.0144;

S——海水样品的标准盐度值(PSS-78);

t——被测海水样品温度值(IPTS-68 温标), ℃;

 R_t ——实验室条件下,被测海水样品与实用盐度为 35.000 的海水于相同温度 t 下电导率之比,按式(C.3)利用牛顿迭代法计算。

C.4 参考海水实用盐度定义中电导率比值 K_{15} ,将标准 KCl 溶液用电导率相同的海水盐度标准物质代替。海水溶液电导率与温度为 15 °C(IPTS-68 温标)、1 个标准大气压下、盐度为 35 的海水盐度标准物质电导率的比值为 R,R 的计算见式(C.4)。

$$R = \frac{C_{S,t,p}}{C_{35,15,0}} = R_t R_p r_t \tag{C.4}$$

式中: R_p —海水电导率与海水压力(深度)的函数,实验室校准过程中可以忽略压

力变化对海水电导率产生的影响,取 $R_p = 1$;

 r_t —海水电导率与温度的函数, r_t 的计算见式(C.5);

 $C_{S,t,p}$ ——温度为 t (IPTS-68 温标)、压力为 P、实用盐度为 S 的海水的电导率;

 $C_{35,15,0}$ ——温度为 15℃(IPTS-68 温标)、压力为 1 个标准大气压、实用盐度为 35 的海水盐度标准物质的电导率,通常为 42.914 mS/cm。

$$r_t = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + c_4 t^4$$
 (C.5)

式中: 系数 $c_0=6.766097\times 10^{-1},\ c_1=2.00564\times 10^{-2},\ c_2=1.104259\times 10^{-4},\ c_3=-6.9698\times 10^{-7},\ c_4=1.0031\times 10^{-9}$ 。

C.5 根据式(C.4)和(C.5),计算海水电导率仪校准时标准电导率值,计算见式(C.6)。

$$C_{S,t,p} = R_t r_t C_{35,15,0} \tag{C.6}$$

式中: $C_{S,t,p}$ ——仪器校准时标准电导率值。

附录 D

海水电导率仪校准结果的不确定度评定示例

本示例所表示温度均为 IPTS-90 温标下的温度,实际计算时应根据式(C.1)换算为 IPTS-68 温标下的温度。

D. 1 数学模型

$$\Delta C_i = C_{iM} - C_{iS} \tag{D.1}$$

式中:

 ΔC_i —海水电导率仪在第 i 个校准点上电导率示值误差,mS/cm;

 C_{iM} —海水电导率仪在第 i 个校准点上电导率示值,mS/cm;

 C_{iS} —海水电导率仪在第i个校准点上标准电导率值,mS/cm。

D. 2 测量不确定度来源分析

根据式 (D.1) , 可知海水电导率仪校准结果的不确定度 $u(\Delta C_i)$ 主要有以下两个分量组成:

- (1)海水样品标准电导率值引入的不确定度分量 $u(C_{is})$;
- (2) 海水电导率仪测量引入的不确定度分量 $u(C_{iM})$ 。

在不同温度下,海水的电导率是不同的,本示例以海水恒温槽内海水样品盐度值复现电导率为例,进行 20℃校准点上电导率示值误差校准结果的不确定评定(所用海水样品盐度值 36.409,20℃时标准电导率值为 49.629mS/cm)。

D. 3 不确定度评定

D.3.1 海水样品引入的不确定度分量 $u(C_{iS})$

根据不确定度传播规律,海水样品引入的不确定度的计算方法为:

$$u^{2}(C_{iS}) = Q_{R}^{2}u^{2}(R_{t}) + Q_{r}^{2}u^{2}(r_{t})$$
(D.2)

式中:

 $u(R_t)$ —— R_t 的标准不确定度;

 Q_R —— R_t 的灵敏系数;

 $u(r_t)$ — r_t 的标准不确定度;

 Q_r — r_t 的灵敏系数。

根据式(C.6),灵敏系数为:

$$Q_R = \partial \mathcal{C}_{StP} / \partial R_t = 42.914 r_t \tag{D.3}$$

$$Q_r = \partial \mathcal{C}_{StP}/\partial r_t = 42.914R_t \tag{D.4}$$

当t = 20℃、盐度为 36.409 时, $Q_r = 44.449$ 、 $Q_R = 47.918$ 。

(1) 不确定度分量 $u(R_t)$ 分析

根据式(C.3)反算 $u(R_t)$,根据不确定度传播规律,其标准不确定度为:

$$u(R_t) = u(S)/P_R \tag{D.5}$$

式中: u(S)——盐度标准值 S 的标准不确定度;

 P_R —— R_t 的灵敏系数。

以海水恒温槽温度t=20°C, 盐度为 36.409, 根据式(C.3)求导,得 $P_R=39.526$ 。

盐度计盐度示值误差±0.01,按均匀分布计算,其标准不确定度为:

$$u(S) = 0.01/\sqrt{3} = 5.8 \times 10^{-3}$$

则 $u(R_t)$ 为:

$$u(R_t) = u(S)/P_R = 1.5 \times 10^{-4}$$

(2) 不确定度分量 $u(r_t)$ 分析

根据式(C.4)计算 $u(r_t)$, $u(r_t)$ 与温度标准值t相关,根据不确定度传播规律,其标准不确定度为:

$$u(r_t) = P_r u(t) \tag{D.6}$$

式中: u(t)——温度标准值t的标准不确定度;

 P_r — r_t 的灵敏系数。

以海水恒温槽温度t = 20°C,根据式(C.4)求导,得到 $P_r = 2.37 \times 10^{-2}$ 。根据海水恒温槽波动性、均匀性、温度计及配套设备引入的不确定度,当前温度标准值的测量不确定度可达到 0.050°C,按均匀分布计算,取置信因子k = 2,其标准不确定度为:

$$u(t) = 0.025$$
°C

则 $u(r_t)$ 为:

$$u(r_t) = P_r u(t) = 5.9 \times 10^{-4}$$

(3) 海水样品引入的不确定度 $u(C_{iS})$

根据式(D.2)及灵敏系数,计算得海水样品标准电导率值在20℃附近的标准不确定度为:

$$u(C_{iS}) = \sqrt{Q_R^2 u^2(R_t) + Q_r^2 u^2(r_t)} = 0.027 \text{mS/cm}$$

- D.3.2 海水电导率仪测量引入的不确定度分量 $u(C_{iM})$
 - (1) 重复性引入的不确定度分量 $u_1(C_{iM})$

海水恒温槽稳定在 20°C,以盐度 36.409 的海水样品作为电导率标准溶液,待海水恒温槽温度稳定后开始测量,连续记录 6 个数据,取连续测量的平均值作为最佳估计值,表 D1 给出了仪器测量重复性数据,以贝塞尔公式计算实验标准差 s,则重复性引入的不确定度为:

$$u_1(C_{iM}) = s/\sqrt{6} = 0.008$$
mS/cm

表 D1 海水电导率仪重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值(mS/cm)	49.792	49.803	49.770	49.821	49.775	49.817

(2) 仪器示值分辨力引入的不确定度分量 $u_2(C_{iM})$

仪器示值分辨力为 0.001mS/cm,则不确定度半宽区间为 0.0005mS/cm,一般服从均匀分布,因此取 $k = \sqrt{3}$,示值分辨力引入的不确定度为:

$$u_2(C_{iM}) = 2.9 \times 10^{-4} \text{mS/cm}$$

D. 4 合成标准不确定度

各不确定度分量汇总见表 D2。

表 D2 标准不确定度汇总表

标准不确定度来源	标准不确定度分量	符号	标准不确定度(mS/cm)	
海水样品引入的标准不确定	 标准电导率值误差引入的标准不确定度分量	a.(C.)	0.027	
度 $u(C_{iS})$		$u(C_{iS})$		
海水电导率仪测量引入的不	重复性引入的不确定度分量	$u_1(C_{iM})$	0.008	
确定度u(C _{iM})	仪器示值分辨力引入的不确定度分量	$u_2(C_{iM})$	2.9×10^{-4}	

各分量相互独立, 仪器电导率示值误差校准结果的合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta C_i) = \sqrt{u^2(C_{is}) + u_1^2(C_{iM}) + u_2^2(C_{iM})} = 0.028$$
mS/cm

D.5 扩展不确定度

包含因子取k=2,则海水电导率仪示值误差校准结果的扩展不确定度为:

$$U = ku_c(\Delta C_i) = 0.056$$
mS/cm

D. 6 测量不确定度评定报告

海水电导率仪在 20℃, 盐度 36.409 的海水样品复现电导率的校准点上, 电导率示值误差校准结果的扩展不确定度为:

$$U = 0.056 \text{mS/cm}, k = 2$$