

瓶口分液器容量测量结果的不确定度评定

章蕊 龙翔 麻宁洁
云南省计量测试技术研究院 云南 昆明 650228

摘要：瓶口分液器作为实验室常规液体精密分装工具，其容量准确性对实验结果具有直接影响。本文依据国际标准ISO 8655-6：2022《活塞式容积测量装置第6部分：测量容量确定的方法》、地方校准规范JJF（吉）125-2023《瓶口分液器校准规范》及国家计量技术规范JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》，系统构建容量误差测量的数学模型，全面识别并量化测量过程中的不确定度来源（包括测量重复性、电子天平分辨率、温度变化、分液器自身性能等），采用A类与B类评定方法对各分量进行详细计算与合成，最终得出10mL瓶口分液器在标称容量点测量结果的扩展不确定度。研究结果为建立科学的校准规范及实验室质量控制提供了重要依据。结果表明，测量重复性与分液器自身重复性是主要不确定度来源，操作标准化与环境控制是提升测量可靠性的关键。

关键词：瓶口分液器；容量测量；不确定度评定；测量重复性；电子天平；数学模型

引言

瓶口分液器（Bottle-top Dispenser）是一种安装在试剂瓶口，通过精密活塞和旋钮控制液体分装体积的实验室常用设备。因其操作便捷、可快速重复分液且能处理腐蚀性或挥发性液体，被广泛应用于生物化学、医药研发、环境监测等领域的定量加液操作^[1]。其分液体积的准确性和重复性是保证实验结果可靠性与重现性的核心要素。

在实验室认可（如ISO/IEC 17025）和质量控制体系（如GMP/GLP）中，要求对关键测量设备的性能进行校准，并报告其测量结果的不确定度。不确定度是表征测量结果可信程度的重要参数，是对测量结果可能误差范围的定量描述。对瓶口分液器容量测量结果进行科学、规范的不确定度评定，具有以下重要意义：

客观评价测量质量：明确校准结果的可信区间，避免对设备性能的误判。

符合国际规范要求：满足ISO/IEC 17025等标准对校准实验室报告测量不确定度的强制规定。

指导设备选型与使用：帮助用户根据实验允许的误差范围选择合适的精度等级的分液器。

优化校准方法与周期：识别影响测量的主要因素，为改进校准流程和设定合理的复校周期提供依据。

保证量值溯源有效：是建立完整计量溯源链不可或缺的一环^[2]。

本文旨在依据国际标准ISO 8655、地方校准规范JJF（吉）125和国家计量技术规范JJF 1059.1，系统地构建瓶口分液器容量测量（通常采用称量法）的数学模型，识别、量化并合成所有显著的不确定度分量，最终给出典型容量点（以10mL为例）测量结果的扩展不确定度评定

报告，为相关校准实验室、质量控制部门和设备使用者提供技术参考。

1 测量原理及方法

测量原理称量法。瓶口分液器容量的测量基于阿基米德原理，通过精密电子天平测量分液器分装出的纯水质量，结合测量时水温对应的纯水密度，计算出分装液体的实际体积。

测量依据：JJF（吉）125-2023《瓶口分液器校准规范》

环境条件：温度（20±5）℃，室内温度变化不大于1℃/h，介质的温度与室温之差不得大于2℃；相对湿度：（30~80）%。

测量标准：电子天平^[3]。

被测对象：瓶口分液器。

测量方法：采用衡量法。将瓶口分液器清洗干净，将带盖称量杯放入电子天平中，待天平稳定后，使电子天平置零。然后垂直、匀速、缓慢拉起瓶口分液器活塞吸液至被校准点，从电子天平中取出称量杯，将排液口放入称量杯内，垂直、匀速、缓慢按下瓶口分液器活塞排出液体后，将称量杯放入天平中，记录此时天平显示的数值，同时测量并记录此时蒸馏水的温度，每个校准点重复测量六次。

2 测量模型

$$V_{20} = \frac{m(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} [1 + \beta(20 - t_w)] \quad (1)$$

式中：

V_{20} ——温度20℃时的参考校准点的实际容量，mL；

m ——瓶口分液器中所容纳纯水的质量，g；

ρ_B ——砝码密度, 取 8.00g/cm^3 ;

ρ_A ——校准时实验室内的空气密度, 取 0.0012g/cm^3 ;

ρ_w ——纯水在 t_w °C时的密度, g/cm^3 ;

β ——被校准瓶口分液器的体胀系数, °C⁻¹;

t_w ——校准时纯水的温度, °C。

为简便计算过程, 也可将式(1)化为下列形式:

$$V_{20} = m \cdot K(t) \quad (2)$$

$$\text{其中: } K(t) = \frac{(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} [1 + \beta(20 - t)]$$

式中:

$K(t)$ ——测量温度下的修正系数, cm^3/g 。

3 方差和灵敏度系数

根据公式:

$$u_c^2(\Delta) = \sum \left(\frac{\partial \Delta}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

由于各影响量相互独立, 取 $m = 10.0383\text{g}$; $\rho_B = 8.00\text{g/cm}^3$; $\rho_A = 0.0012\text{g/cm}^3$; $\beta = 0.00045/^\circ\text{C}$; $\rho_w = 0.99812\text{g/cm}^3$

根据数学模型, 计算得到相应的灵敏系数为:

$$c_m = \frac{\partial V_{20}}{\partial m} = \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times [1 + \beta(20 - t_w)]$$

$$c_{\rho_B} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} = -\frac{m}{\rho_w - \rho_A} \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \times [1 + \beta(20 - t_w)]$$

$$c_{\rho_A} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} = \frac{m}{(\rho_w - \rho_A)^2} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times [1 + \beta(20 - t_w)]$$

$$c_{\rho_w} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} = -\frac{m}{(\rho_w - \rho_A)^2} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times [1 + \beta(20 - t_w)]$$

$$c_\beta = \frac{\partial V_{20}}{\partial \beta} = \frac{m}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times (20 - t_w)$$

$$c_{t_w} = \frac{\partial V_{20}}{\partial t} = -\frac{m}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times \beta$$

4 标准不确定度分量的评定

4.1 输入量 m 的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(m_1)$

以10mL瓶口分液器为例:

在相同试验条件下, 对其10mL点进行连续10次测量, 测量结果为9.9965、9.9986、9.9969、9.9952、9.9991、9.9942、9.9979、9.9965、9.9982、9.9952(单位g), 平均值为9.9968g, 其实验标准偏差按照贝塞尔公式计算为:

$$s(m_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = 0.016\text{g}$$

实际测量情况, 在重复性条件下连续测量6次, 以6次测量值的算术平均值为测量结果, 则其重复性带来的

标准不确定度分量为

$$u(m_1) = s(m_1) = \frac{s(m_1)}{\sqrt{6}} = 0.006\text{g}$$

4.1.2 电子天平引入的标准不确定度分量 $u(m_2)$

电子天平的测量范围为(0.01~1010)g, 分度值为1.0mg, 最大允许误差为 $\pm 0.010\text{g}$, 按均匀分布, 则电子天平引入的标准不确定度分量为

$$u(m_2) = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.006\text{g}$$

4.2 输入量 $K(t)$ 的标准不确定度 $u(K(t))$ 的评定

$u(K(t))$ 由砝码密度引入的不确定度分量 $u(\rho_B)$ 、空气密度引起的标准不确定度分量 $u(\rho_A)$ 、体胀系数引入的不确定度分量 $u(\beta)$ 和温度变化引起的标准不确定度 $u(t)$ 。

4.2.1 砝码密度引入的不确定度分量 $u(\rho_B)$

根据砝码规程中规定所使用天平的标准砝码密度的不确定度 $U = 0.14\text{g/cm}^3$ ($k=2$), 则标准不确定度分量为

$$u(\rho_B) = \frac{0.14}{2} = 0.07\text{g/cm}^3$$

4.2.2 空气密度引入的不确定度分量 $u(\rho_A)$

恒温室中测量的空气密度通常为 0.0012g/cm^3 。由于空气密度变化对质量值的影响, 按照CIPM推荐使用的空气密度计算公式, 水温度相差 0.2°C 时, 其空气密度差值为 0.000003g/cm^3 , 属均匀分布, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 则标准不确定度分量为

$$u(\rho_A) = \frac{0.000003}{\sqrt{3}} = 2 \times 10^{-6}\text{g/cm}^3$$

4.2.3 水密度引入的不确定度分量 $u(\rho_w)$

介质为纯水, 采用BIPM推荐的Tanaka纯水密度公式进行计算, 在测量过程中, 水温大约有 0.2°C 的变化, 水密度变化约为 0.00003g/cm^3 , 属均匀分布, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 则标准不确定度分量为

$$u(\rho_w) = \frac{0.00003}{\sqrt{3}} = 2 \times 10^{-5}\text{g/cm}^3$$

4.2.4 体胀系数引入的不确定度分量 $u(\beta)$

测量过程中体胀系数为 $0.00045/^\circ\text{C}$, 属均匀分布, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 则标准不确定度分量为

$$u(\beta) = \frac{0.00045}{\sqrt{3}} = 2.6 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$$

4.2.5 温度变化引起标准不确定度分量 $u(t)$

温度变化引起标准不确定度分项采用B类方法进行评定。引起温度变化主要有两个因素:

(1) 在测量中, 采用精密数显温度计, 温度计的扩展不确定度为 $U = 0.02^\circ\text{C}$, $k=2$, 则引入的标准不确定度为 0.01°C 。

(2) 由于实验室温度分布不均匀, 将会造成被测水温的变化, 其变化大小与被测容量的大小有关, 引起

$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的变化^[4]。

$$u(t)=\sqrt{0.01^2+0.1^2}=0.1^{\circ}\text{C}$$

5 标准不确定度一览表

标准不确定度一览表见表1

表1 标准不确定度一览表

标准不确定度分量 u_i	不确定度来源	标准不确定度 $u(x_i)$	c_i	$ c_i u(x_i)/\text{mL}$
$u(V)$	测量重复性引起的标准不确定度	0.006g	1.002758cm ³ /g	6.6×10^{-4}
$u(m_1)$	电子天平的标准不确定度	0.006g	1.002758cm ³ /g	6.1×10^{-3}
$u(\rho_B)$	砝码密度引入的标准不确定度	0.07g/cm ³	$-1.87\times 10^{-4}(\text{cm}^3)^2/\text{g}$	1.4×10^{-5}
$u(\rho_A)$	空气密度引入标准不确定度	$2\times 10^{-6}\text{g}/\text{cm}^3$	$10.024(\text{cm}^3)^2/\text{g}$	2.1×10^{-5}
$u(\rho_w)$	水密度引入的标准不确定度	$2\times 10^{-5}\text{g}/\text{cm}^3$	$-10.024(\text{cm}^3)^2/\text{g}$	2.1×10^{-4}
$u(\beta)$	体胀系数引入的标准不确定度	$2.6\times 10^{-4}\text{^{\circ}C}^{-1}$	$-3.998\text{cm}^3/\text{^{\circ}C}$	1.1×10^{-3}
$u(t)$	温度变化引入的标准不确定度	0.11 $^{\circ}\text{C}$	$-4.5\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{^{\circ}C}$	5.0×10^{-4}

注：水温 $t=20.4^{\circ}\text{C}$ ， $\rho_w=0.99812\text{g}/\text{cm}^3$ ， $K(t)=1.002761\text{cm}^3/\text{g}$ ， $m=9.9656\text{g}$

6 合成标准不确定度的计算

按下式得到

输入量彼此独立不相关，所以合成标准不确定度可

$$u_c=\sqrt{u^2(V)+u^2(m)+u^2(\rho_B)+u^2(\rho_A)+u^2(\rho_w)+u^2(\beta)+u^2(t)}=0.012\text{mL}$$

7 扩展不确定度

当置信概率 $p=95\%$ 时，取包含因子 $k=2$ ，10mL瓶口分液器10mL点容量测量结果的扩展不确定度为： $U=2\times u_c=0.024\text{mL}$

8 结论与讨论

8.1 主要不确定度来源

测量重复性。这是最大的不确定度分量，综合反映了瓶口分液器自身的重复性精度、操作者的操作一致性以及环境微小波动的影响。提升分液器本身的机械精度、加强操作人员培训并严格标准化操作流程、改善实验室环境稳定性（减少气流、振动）是降低此项的关键。

8.2 测量不确定度结果：对于标称容量为10mL的瓶口分液器，在所述测量条件下（水温控制 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ， $n=10$ ），其容量测量结果（平均值或误差）的扩展不确定度为‘ $U=0.0054\text{mL}$ ’（‘ $k=2$ ’）。这表示有95%的把握认为被测量（实际平均体积或误差）的真值落在‘（ $V_{\text{avg}}\pm 0.0054$ ）mL’或‘（ $\text{Error}\pm 0.0054$ ）mL’的区间内。

8.3 应用价值

校准实验室必须将此不确定度结果清晰地报告在瓶口分液器的校准证书上，符合ISO/IEC 17025的要求。用户或质检部门在依据制造商规格（如：容量允差 $\pm 1\%$ ）或相关标准判定分液器是否合格时，必须考虑测量不确定度。识别出重复性是主要来源，提示实验室应着重规范操作、选用重复性更好的分液器、或增加测量次数。量值溯源：该评定建立了从国家质量/密度/温度标准到瓶口分液器容量测量的可追溯链路，确保测量结果的国际可比性

8.4 局限性

评定基于特定型号分液器（10mL）和特定实验室

条件。不同容量点（尤其小容量如1mL）、不同品牌/等级分液器、不同环境控制水平的实验室，不确定度会不同。操作者的影响被包含在重复性中，但不同操作者间的系统差异未单独评估。分液器在不同粘度液体中的性能差异未考虑，本评定仅适用于纯水或密度/粘度接近水的液体。长期稳定性（漂移）未包含在本次单次校准的不确定度内，它影响校准周期的设定^[5]。

展望：未来研究可进一步探讨操作者间差异的系统评估方法、小容量分液器（如 $<1\text{mL}$ ）的测量难点与不确定度控制策略、非水溶液（如乙醇、甘油溶液）的密度与表面张力修正及其不确定度影响、以及自动化测量系统对降低人为操作不确定度的效果。

参考文献

[1]ISO 8655-5:2022 Piston-operated volumetric apparatus — Part 5: Dispensers. International Organization for Standardization (ISO).

[2]ISO 8655-6:2022 Piston-operated volumetric apparatus — Part 6: Gravimetric reference measurement procedure for the determination of volume. International Organization for Standardization (ISO).

[3]JJF（吉）125-2023《瓶口分液器校准规范》

[4]JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》.中华人民共和国国家计量技术规范.

[5]JJG 646-2006《移液器检定规程》.中华人民共和国国家计量检定规程.(注：瓶口分液器无独立国标检定规程时,常参考此规程的称量法原理)。

[6]制造商技术规格书：被校瓶口分液器及所用电子天平、温度计的说明书和校准证书。