



河北省地方计量技术规范

JJF(冀)XXX-20XX

铜含量、铁含量分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzers of Copper

Content and Iron Content

(报批稿)

XXXX-XX-XX发布XXXX-XX-XX实施

河北省市场监督管理局 发布

铜含量、铁含量分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzers of Copper

JJF(冀) XXX—2023

Content and Iron Content

归口单位：河北省市场监督管理局

起草单位：河北省计量监督检测研究院

本规范委托河北省计量监督检测研究院负责解释

本规范主要起草人：

王 婧（河北省计量监督检测研究院）

王召林（河北省计量监督检测研究院）

任 为（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

张 锐（河北省计量监督检测研究院）

白月霞（河北省计量监督检测研究院）

王晓冰（河北省计量监督检测研究院）

目录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准及其它设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 校准前准备工作.....	(2)
6.2 校准方法.....	(2)
7 校准结果.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(4)
附录 A 系列标准溶液的制备及使用方法.....	(5)
附录 B 校准原始记录格式 (参考).....	(6)
附录 C 校准原始记录格式 (参考).....	(7)
附录 D 铜含量分析仪仪器示值误差测量结果不确定度评定示例.....	(9)
附录 E 铁含量分析仪仪器示值误差测量结果不确定度评定示例.....	(14)

引言

本规范依据 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范主要参考了 GB/T 14427-2017 《锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定》中 4,7-二苯基-1,10 菲啰啉分光光度法；DL/T 502.14-2006 《火力发电厂水汽分析方法第 14 部分 铜的测定》。

本规范为首次发布。

铜含量、铁含量分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于分光光度法原理，测量范围（0~200） $\mu\text{g/L}$ 的铜含量分析仪、（0~200） $\mu\text{g/L}$ 铁含量分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法通则

GB/T 14427-2017 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定

DL/T 502.14-2006 火力发电厂水汽分析方法第 14 部分 铜的测定

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

铜含量、铁含量分析仪（以下简称仪器）是指铜含量分析仪、铁含量分析仪两种仪器。铜离子、铁离子在一定条件下，与显色剂发生反应而显色，根据朗伯-比尔定律：当一束平行单色光通过含有吸光物质的有色的溶液后，光的一部分被吸收，若吸收层厚度不变时，吸光度与吸光物质的浓度成正比，通过光电检测装置将光信号转换成电信号，显示铜含量、铁含量。

该类仪器是由光源、单色器、样品室、检测器、信号处理和显示与存储系统组成。

4 计量特性

4.1 仪器计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术指标	
	铜含量分析仪	铁含量分析仪
示值误差	$\pm 2\%FS$	$\pm 2\%FS$
测量重复性	$\leq 1\%$	$\leq 1.5\%$
示值稳定性	$\leq 1.5\%FS/30\text{min}$	$\leq 1.5\%FS/30\text{min}$

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（10~40）℃。

5.1.2 环境湿度：≤85%RH。

5.1.3 供电电源：（220±22）V、频率（50±1）Hz，或满足仪器说明书要求。

5.2 测量标准及其它设备

5.2.1 标准物质

采用国家有证铜单元素溶液标准物质：其相对扩展不确定度应不大于 1%（ $k=2$ ），国家有证铁单元素溶液标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 1%（ $k=2$ ）。

5.2.2 玻璃量器

单标线容量瓶应符合 A 级、分度吸量管应符合 A 级。

5.2.3 秒表

分度值为 0.01 s。

5.2.4 试剂

显色反应试剂符合优级纯。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备工作

根据仪器使用说明书对仪器进行预热调整，配置相应的显色试剂，按照附录 A 要求配制系列校准用标准溶液。

6.2 校准方法

6.2.1 示值误差

根据仪器的使用量程，选用量程上限 20%、50%和 80%的 3 个浓度标准溶液，显色反应后依次注入仪器样品池中，读取仪器的浓度示值，每个浓度测量 3 次，按公式（1）计算各浓度校准点示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δc_r ----示值引用误差, %FS;

\bar{c} ----三次测量值的平均值, $\mu\text{g/L}$;

c_s ----配制标准溶液的浓度值, $\mu\text{g/L}$;

R ----仪器满量程值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.2.2 测量重复性

采用量程上限 80%的浓度标准溶液, 显色反应后注入仪器样品池中, 读取仪器的浓度示值, 重复测量 7 次, 按公式 (2) 计算相对标准偏差 s_r , 即为仪器测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

s_r ----相对标准偏差;

c_i ----第 i 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c} ----7 次测量值的平均值, $\mu\text{g/L}$ 。

n ----测量次数, $n=7$ 。

6.2.3 示值稳定性

采用量程上限 80%的浓度标准溶液, 显色反应后注入仪器样品池中, 读取仪器初始值 c_0 , 以后每隔 5min 记录仪器示值 c_i , 持续观测 30min, 按公式 (3) 计算示值稳定性 S , 取绝对值最大的 S 为示值稳定性。

$$S = \frac{|c_i - c_0|}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

S ----示值稳定性, %FS;

c_i ----每隔 5min 的测量值, $\mu\text{g/L}$;

c_0 ——仪器初始测量值， $\mu\text{g/L}$ 。

R ——仪器满量程值， $\mu\text{g/L}$ 。

7 校准结果

校准结果应在证书中反映。校准证书应至少包含以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），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，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、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

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过1年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

系列标准溶液的制备及使用方法

使用国家有证铜单元素溶液标准物质、国家有证铁单元素溶液标准物质稀释配制的系列标准溶液，建议现用现配。

A.1 配制

用分度吸量管准确移取表 A.1 所示不同体积的国家有证铜单元素溶液标准物质[如 GBW(E)080122, 100 $\mu\text{g/mL}$]、国家有证铁单元素溶液标准物质[如 GBW(E)080123, 100 $\mu\text{g/mL}$]至 10 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度并摇匀，即可得到不同浓度铜元素、铁元素系列标准溶液，如表 A.1 所示。

表 A.1 铜元素、铁元素系列标准溶液的配制浓度

标准溶液序号	取 100 $\mu\text{g/mL}$ 有证溶液标准物质体积 mL	最终定容体积 mL	配制标准溶液浓度值 $\mu\text{g/L}$
1	0.4	1000	40
2	1	1000	100
3	1.6	1000	160

A.2 标准物质移液体积的计算

配制一定体积的铜元素、铁元素系列标准溶液，所移取的国家有证铜单元素、铁单元素溶液标准物质的体积 V_i ，按式(A.1)计算：

$$V_i = \frac{c_{si}V}{c \times 1000} \quad (\text{A.1})$$

式中：

V_i ----移取的国家有证铜单元素、铁单元素溶液标准物质的体积，mL

c_{si} ----配制的标准溶液浓度值， $\mu\text{g/L}$ ；

V ----配制的标准溶液定容体积，mL；

c ----国家有证铜单元素、铁单元素溶液标准物质浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

附录 B

校准原始记录格式（参考）

客户名称:		校准地点:		证书编号:	
仪器型号:		仪器编号:		制造单位:	
环境温度:		环境湿度:		校准依据:	
校准员:		核验员:		校准日期:	
测量标准及其他设备	编号	不确定度/准确度等级/最大允许误差		有效期	

一、示值误差

标准溶液浓度值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)			平均值 ($\mu\text{g/L}$)	示值误差	扩展不确定度
	1	2	3			

二、测量重复性

标准溶液浓度值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	7		

三、示值稳定性

标准溶液浓度值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)							示值稳定性 (%FS/30min)
	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	

附录 C

校准证书内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX

校准机构授权说明：				
校准环境条件及地点：				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	其它		
校准所依据的技术文件（代号、名称）：				
校准所使用的主要测量标准：				
名称	测量范围	不确定度/ 准确度等级/最大 允许误差	证书编号	有效期至

证书编号 XXXXXX-XXXX

校准结果

一、示值误差

标准溶液浓度值 ($\mu\text{g/L}$)	测量平均值 ($\mu\text{g/L}$)	示值误差 (%)	扩展不确定度

二、测量重复性:

三、示值稳定性:

以下空白

附录 D

铜含量分析仪仪器示值误差测量结果不确定度评定示例

D.1 校准条件

D.1.1 环境条件：温度：22.0 °C，相对湿度：45%

D.1.2 校准用标准物质：

标准物质名称及编号	标称值	不确定度
铜单元素溶液标准物质 GBW(E)080122	100 μg/mL	$U_{\text{rel}}=0.8\%$, $k=2$

D.1.2 被校准用设备：铜含量分析仪

D.2 测量方法及测量模型

按照附录 A 配制浓度为 40 μg/L、100 μg/L、160 μg/L 系列标准溶液，使用仪器分别测量相应浓度点的示值。测量时应参照仪器说明书，采用配套显色试剂。每个标准溶液测定 7 次，按公式(D.1)分别计算仪器各浓度校准点的示值误差。

D.2.1 测量模型

示值误差的计算公式为：

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{D.1})$$

式中：

 Δc ---- 示值绝对误差，μg/L； \bar{c} ---- 三次测量值的平均值，μg/L； c_s ---- 配制标准溶液的浓度值，μg/L；

D.2.2 不确定度的计算公式

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c} = 1, \quad (\text{D.2})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1 \quad (\text{D.3})$$

由公式 (D.2、D.3) 可知，示值误差的不确定度来源由测量结果平均值引入的不确定

度和标准物质引入的不确定度。各输入量的不确定度之间彼此不相关，根据不确定度传播律可以得到：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u_c^2 + c_2^2 u_s^2}$$

D.3 不确定度分量的评定

各不确定度分量来源及描述见表 D.1

表 D.1 不确定度分量来源及描述

不确定度分量	不确定度来源	分量描述
u_c	测量结果平均值引入的不确定度	测量重复性引入的不确定度
u_s	标准溶液引入的不确定度	有证标准物质引入的不确定度 u_{s1}
		标准物质稀释引入的标准不确定度 u_v

D.3.1 测量结果平均值引入的不确定度 u_c

由仪器测量重复性引入的不确定度见表 D.2

表 D.2 仪器测量结果的重复性

校准点/ ($\mu\text{g/L}$)	测量值/ ($\mu\text{g/L}$)							平均值 \bar{c} / ($\mu\text{g/L}$)	s /($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7		
40	38.3	38.4	38.5	38.0	38.2	38.0	38.1	38.3	0.19
100	98.0	97.9	98.2	98.3	98.0	98.0	98.2	98.1	0.15
160	157.8	158.0	158.1	157.9	158.2	158.1	158.3	158.1	0.17

实际测量时取 3 次测量结果平均值作为最终结果，故：

$$u_c(\bar{c}_1) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.12$$

$$u_c(\bar{c}_2) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.09$$

$$u_c(\bar{c}_3) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.10$$

D.3.2 标准物质溶液引入的不确定度 u_s

D.3.2.1 由标准物质溶液认定值引入的不确定度

由标准物质溶液证书可得铜单元素溶液标准物质 GBW(E)080122, 标称浓度为 100 μ g/mL, 其相对扩展不确定度 $U=0.8\%$, $k=2$

$$u_{s1} = \frac{0.8\%}{2} = 0.004$$

D.3.2.2 标准物质溶液稀释引入的不确定度 u_v

(1) 用 2 mL A 级分度吸量管移取 100 μ g/mL 标准溶液 0.4 mL 至 1000 mL A 级单标线容量瓶中, 用水稀释至刻线, 得到 40 μ g/L 标准溶液。

2 mL A 级分度吸管的允许误差为 ± 0.012 mL, 按均匀分布计算, 移液 0.4 mL 时:

$$u_{v11} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{0.4} = 0.017$$

1000 mL A 级单标线容量瓶的允许误差为 ± 0.40 mL, 按均匀分布计算:

$$u_{v21} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中, 实验室温度波动范围为 ± 2 $^{\circ}$ C, 引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$, 因此产生的体积变化率为 ($2 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) 按均匀分布, 引入的相对标准不确定度为 0.024%, 稀释过程移液及定容共 2 次。(容量瓶定容)

$$u_{v1} = \sqrt{0.017^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.018$$

(2) 用 2 mL A 级分度吸量管移取 100 μ g/mL 标准溶液 1 mL 至 1000 mL A 级单标线容量瓶中, 用水稀释至刻线, 得到 100 μ g/L 标准溶液。

2 mL A 级分度吸管的允许误差为 ± 0.012 mL, 按均匀分布计算, 移液 1 mL 时:

$$u_{v21} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{1} = 0.0069$$

1000 mL A 级单标线容量瓶的最大允许误差为± 0.40 mL，按均匀分布计算：

$$u_{v22} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中，实验室温度波动范围为±2 °C，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $(2 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1})$ 按均匀分布，引入的相对标准不确定度为 0.024%，稀释过程移液及定容共 2 次。（容量瓶定容）

$$u_{v2} = \sqrt{0.0069^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.0070$$

(3) 用 2 mL A 级分度吸量管移取 100 μg/mL 标准溶液 1.6 mL 至 1000 mL A 级单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 160 μg/L 标准溶液。

2 mL A 级分度吸管的最大允许误差为± 0.012 mL，按均匀分布计算，移液 1.6 mL 时：

$$u_{v31} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{1.6} = 0.0043$$

1000 mL A 级单标线容量瓶的最大允许误差为± 0.40 mL，按均匀分布计算：

$$u_{v32} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中，实验室温度波动范围为±2 °C，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $(2 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1})$ 按均匀分布，引入的相对标准不确定度为 0.024%，稀释过程移液及定容共 2 次。（容量瓶定容）

$$u_{v3} = \sqrt{0.0043^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.0044$$

由标准物质溶液引入的不确定度见表 D.3

表 D.3 标准物质溶液引入的不确定度

校准点/ ($\mu\text{g/L}$)	标准物质溶液 认定值引入的 相对不确定度 u_{s1}	标准物质溶液 稀释引入的相 对不确定度 u_v	标准物质溶液 引入的相对不 确定度 u_s	标准物质溶液 引入的不确定 度 $u_s / (\mu\text{g/L})$
40	0.004	0.018	0.019	0.76
100	0.004	0.0070	0.0081	0.81
160	0.004	0.0044	0.0060	0.95

D.3.3 合成标准不确定度汇总

表 D.4 合成标准不确定度汇总

校准点/ ($\mu\text{g/L}$)	测量结果平 均值引入的 不确定度 $u_c /$ ($\mu\text{g/L}$)	灵敏系数	标准物质溶 液引入的不 确定度 $u_s /$ ($\mu\text{g/L}$)	灵敏系数	合成标准不 确定度/ ($\mu\text{g/L}$)
40	0.12	1	0.76	-1	0.77
100	0.09	1	0.81	-1	0.82
160	0.10	1	0.95	-1	0.96

D.3.4 扩展不确定度

仪器各浓度校准点示值误差的扩展不确定度 $U(\Delta c) = k \times u_c(\Delta c)$ ($k = 2$)，计算结果见

表 D.5

表 D.5 扩展不确定度

校准点/ ($\mu\text{g/L}$)	扩展不确定度 ($\mu\text{g/L}$) ($k = 2$)
40	1.6
100	1.7
160	2.0

附录 E 铁含量分析仪仪器示值误差测量结果不确定度评定示例

E.1 校准条件

E.1.1 环境条件：温度：22.0 °C，相对湿度：45%

E.1.2 校准用标准物质：

标准物质名称及编号	标称值	不确定度
铁单元溶液标准物质 GBW(E)080123	100 μg/mL	$U_{rel}=0.8\%$, $k=2$

E.1.2 被校准用设备：铁含量分析仪

E.2 测量方法及测量模型

按照附录 A 配制浓度为 40 μg/L、100 μg/L、160 μg/L 系列标准溶液，使用仪器分别测量相应浓度点的示值。测量时应参照仪器说明书，采用配套显色试剂。每个标准溶液测定 7 次，按公式(E.1)分别计算仪器各浓度校准点的示值误差。

E.2.1 测量模型

示值误差的计算公式为：

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{E.1})$$

式中：

Δc ---- 示值绝对误差，μg/L；

\bar{c} ---- 三次测量值的平均值，μg/L；

c_s ---- 配制标准溶液的浓度值，μg/L；

E.2.2 不确定度的计算公式

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1, \quad (\text{E.2})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1 \quad (\text{E.3})$$

由公式（E.2、E.3）可知，示值误差的不确定度来源由测量结果平均值引入的不确定度和标准物质引入的不确定度。各输入量的不确定度之间彼此不相关，根据不确定度传播

律可以得到:

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u_c^2 + c_2^2 u_s^2}$$

E.3 不确定度分量的评定

各不确定度分量来源及描述见表 E.1

表 E.1 不确定度分量来源及描述

不确定度分量	不确定度来源	分量描述
u_c	测量结果平均值引入的不确定度	测量重复性引入的不确定度
u_s	标准溶液引入的不确定度	有证标准物质引入的不确定度 u_{s1}
		标准物质稀释引入的标准不确定度 u_v

E.3.1 测量结果平均值引入的不确定度 u_c

由仪器测量重复性引入的不确定度见表 E.2

表 E.2 仪器测量结果的重复性

校准点/ ($\mu\text{g/L}$)	测量值/ ($\mu\text{g/L}$)							平均值 \bar{c} / ($\mu\text{g/L}$)	s /($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7		
40	38.2	38.1	38.3	38.5	38.3	38.4	38.2	38.3	0.14
100	98.0	98.2	98.3	98.0	97.9	98.1	97.8	98.1	0.18
160	158.8	159.0	158.6	159.2	159.1	159.0	159.2	159.0	0.22

实际测量时取 3 次测量结果平均值作为最终结果, 故:

$$u_c(\bar{c}_1) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.08$$

$$u_c(\bar{c}_2) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.10$$

$$u_c(\bar{c}_3) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.13$$

E.3.2 标准物质溶液引入的不确定度 u_s

E.3.2.1 由标准物质溶液认定值引入的不确定度

由标准物质溶液证书可得铜单元素溶液标准物质 GBW(E)080122, 标称浓度为 100 μ g/mL, 其相对扩展不确定度 $U=0.8\%$, $k=2$

$$u_{s1} = \frac{0.8\%}{2} = 0.004$$

E.3.2.2 标准物质溶液稀释引入的不确定度 u_v

(1) 用 2 mL A 级分度吸量管移取 100 μ g/mL 标准溶液 0.4 mL 至 1000 mL A 级单标线容量瓶中, 用水稀释至刻线, 得到 40 μ g/L 标准溶液。

2 mL A 级分度吸管的允许误差为 ± 0.012 mL, 按均匀分布计算, 移液 0.4 mL 时:

$$u_{v11} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{0.4} = 0.017$$

1000 mL A 级单标线容量瓶的允许误差为 ± 0.40 mL, 按均匀分布计算:

$$u_{v21} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中, 实验室温度波动范围为 ± 2 $^{\circ}$ C, 引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$, 因此产生的体积变化率为 ($2 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) 按均匀分布, 引入的相对标准不确定度为 0.024%, 稀释过程移液及定容共 2 次。(容量瓶定容)

$$u_{v1} = \sqrt{0.017^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.018$$

(2) 用 2 mL A 级分度吸量管移取 100 μ g/mL 标准溶液 1 mL 至 1000 mL A 级单标线容量瓶中, 用水稀释至刻线, 得到 100 μ g/L 标准溶液。

2 mL A 级分度吸管的允许误差为 ± 0.012 mL, 按均匀分布计算, 移液 1 mL 时:

$$u_{v21} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{1} = 0.0069$$

1000 mL A 级单标线容量瓶的允许误差为 ± 0.40 mL, 按均匀分布计算:

$$u_{v22} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中，实验室温度波动范围为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $(2\times 2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 按均匀分布，引入的相对标准不确定度为0.024%，稀释过程移液及定容共2次。（容量瓶定容）

$$u_{v2} = \sqrt{0.0069^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.0070$$

(3) 用2 mL A级分度吸量管移取100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液1.6 mL至1000 mL A级单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，得到160 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准溶液。

2 mL A级分度吸管的允许误差为 $\pm 0.012\text{ mL}$ ，按均匀分布计算，移液1.6 mL时：

$$u_{v31} = \frac{0.012/\sqrt{3}}{1.6} = 0.0043$$

1000 mL A级单标线容量瓶的允许误差为 $\pm 0.40\text{ mL}$ ，按均匀分布计算：

$$u_{v32} = \frac{0.40/\sqrt{3}}{1000} = 0.00023$$

在移液及定容过程中，实验室温度波动范围为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $(2\times 2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 按均匀分布，引入的相对标准不确定度为0.024%，稀释过程移液及定容共2次。（容量瓶定容）

$$u_{v3} = \sqrt{0.0043^2 + 0.00023^2 + 0.00024^2 \times 2} = 0.0044$$

由标准物质溶液引入的不确定度见表 E.3

表 E.3 标准物质溶液引入的不确定度

校准点/ (μg/L)	标准物质溶液 认定值引入的 相对不确定度 u_{s1}	标准物质溶液 稀释引入的相 对不确定度 u_v	标准物质溶液 引入的相对不 确定度 u_s	标准物质溶液 引入的不确定 度 $u_s / (\mu\text{g/L})$
40	0.004	0.018	0.019	0.76
100	0.004	0.0070	0.0081	0.81
160	0.004	0.0044	0.0060	0.96

E.3.3 合成标准不确定度汇总

表 E.4 合成标准不确定度汇总

校准点/ (μg/L)	测量结果平 均值引入的 不确定度 $u_c /$ (μg/L)	灵敏系数	标准物质溶 液引入的不 确定度 $u_s /$ (μg/L)	灵敏系数	合成标准不 确定度/ (μg/L)
40	0.08	1	0.76	-1	0.77
100	0.10	1	0.81	-1	0.82
160	0.13	1	0.96	-1	0.97

E.3.4 扩展不确定度

仪器各浓度校准点示值误差的扩展不确定度 $U(\Delta c) = k \times u_c(\Delta c)$ ($k = 2$)，计算结果见

表 E.5

表 E.5 扩展不确定度

校准点/ (μg/L)	扩展不确定度 (μg/L) ($k = 2$)
40	1.6
100	1.7
160	2.0