

# 河北省地方计量技术规范

JJF (冀) XXXX—XXXX

## 直读式测钙仪校准规范

Calibration Specification of Direct Reading Calcium Analyzers

(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



# 直读式测钙仪校准规范

Calibration Specification of Direct  
Reading Calcuim Analyzers

JJF (冀) XXXX—XXXX

归口单位：河北省市场监督管理局

起草单位：廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司

廊坊市建设工程质量检测中心

本规范委托起草单位廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司负责解释。



**本规范主要起草人：**

魏志文（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

（廊坊市建设工程质量检测中心）

贺继涛（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

（廊坊市建设工程质量检测中心）

王 禹（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

**参加起草人：**

刘 爽（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

（廊坊市建设工程质量检测中心）

张丽萍（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

吕滨成（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

（廊坊市建设工程质量检测中心）

杨占新（廊坊市城市建设勘察院）

杜 浩（廊坊市新奥能源有限公司）

张丽军（廊坊市阳光建设工程质量检测有限公司）

马海龙（河北首都新机场高速公路开发有限公司）



# 目 录

引 言 .....	(II)
1 范围 .....	(1)
2 引用文件 .....	(1)
3 术语 .....	(1)
3.1 石灰稳定材料的石灰剂量 .....	(1)
3.2 水泥稳定材料的水泥剂量 .....	(1)
4 概述 .....	(1)
5 计量特性 .....	(1)
6 校准条件 .....	(2)
6.1 环境条件 .....	(2)
6.2 测量标准及其它设备 .....	(2)
7 校准项目和校准方法 .....	(2)
7.1 校准前准备 .....	(3)
7.2 电计电位示值误差和重复性 .....	(3)
7.3 有效氧化钙测量示值误差和重复性 .....	(4)
7.4 石灰剂量测量示值误差和重复性 .....	(4)
7.5 水泥剂量测量示值误差和重复性 .....	(5)
8 校准结果的表达 .....	(5)
9 复校时间间隔 .....	(5)
附录 A 标准溶液制备方法 .....	(7)
附录 B 直读式测钙仪校准记录格式 (推荐) .....	(9)
附录 C 校准证书内页格式 (推荐) .....	(12)
附录 D 电计电位测量结果不确定度评定示例 .....	(13)
附录 E 有效氧化钙测量结果不确定度评定示例 .....	(17)
附录 F 石灰剂量测量结果不确定度评定示例 .....	(23)

## 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》共同构成支撑本规范的基础性系列规范。

本规范主要参考 JJG 757—2018《实验室离子计》计量检定规程、JTG 3441—2024《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》等标准内容编写。

本规范为首次发布。



# 直读式测钙仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于直读式测钙仪的校准。

## 2 引用文件

下列文件对于本规范的应用是必不可少的。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（包括所有的修订版）适用于本规范。

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。

## 3 术语

### 3.1 石灰稳定材料的石灰剂量 Lime dose of lime stabilized material

石灰质量占全部干燥被稳定材料质量的百分率。

### 3.2 水泥稳定材料的水泥剂量 Cement dose of cement stabilized material

水泥质量占全部干燥被稳定材料质量的百分率。

## 4 概述

直读式测钙仪（以下简称测钙仪）是测量溶液中钙离子含量的电化学分析仪器，基于被测离子活度与电池电动势的关系，符合热力学能斯特方程，而实现钙离子含量的测定。

测钙仪主要由电计和测量电极两部分组成，电极包括钙离子选择电极和甘汞参比电极。钙离子选择电极可将溶液中钙离子含量转换成电信号，直接显示为电位值；经电位计放大、处理和转换，显示为“氧化钙含量”、“石灰剂量”、“水泥剂量”。

## 5 计量特性

测钙仪的计量特性技术指标见表 1。

表 1 测钙仪的计量特性技术要求

序号	计量特性	测量范围	技术要求	
			示值误差	重复性
1	电计电位	(0~±200) mV	±1 %FS	≤2 mV
2	有效氧化钙含量	20%~80%	±4%	≤2%
3	石灰剂量	6.0%~14.0%	±0.4%	≤0.2%
4	水泥剂量	3.0%~10.0%	±0.4%	≤0.2%

注：以上计量特性要求仅供参考，不作符合性判定。

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

6.1.1 环境温度 (23±3) °C。

6.1.2 相对湿度 (20~80) %。

6.1.3 供电电源：电压：(220±22) V，(50±1) Hz。

6.1.4 附近无电磁干扰和机械振动。

### 6.2 测量标准及其它设备

6.2.1 pH 计检定仪：准确度等级不低于 0.003 级。

6.2.2 碳酸钙纯度国家有证标准物质：碳酸钙纯度不低于 99.8%，扩展不确定度不大于 0.04% ( $k=2$ )。

6.2.3 电子天平：测量范围 (0~200) g，准确度等级不低于Ⅰ级，检定分度值  $e \leq 1$  mg。

6.2.4 电子天平：测量范围不小于 (0~200) g，准确度等级不低于Ⅱ级，检定分度值  $e \leq 0.1$  g。

6.2.5 干燥箱：120°C 温度均匀度不大于 2.0°C，温度波动度不超过 ±1.0°C。

6.2.6 实验室 pH 计：测定范围为 0.00~14.00，准确度等级不低于 0.01 级。

6.2.7 单标线容量瓶：200 mL，A 级。

6.2.8 试验用水：应使用满足 GB/T 6682 中二级水要求。

校准用计量器具均应经过检定或校准，并符合要求。

## 7 校准项目和校准方法

## 7.1 校准前准备

按照仪器说明书要求对钙离子选择电极和参比电极进行预处理。校准前接通电源预热稳定 20 min。

## 7.2 电计电位示值误差和重复性

按下图连接检定仪与测钙仪

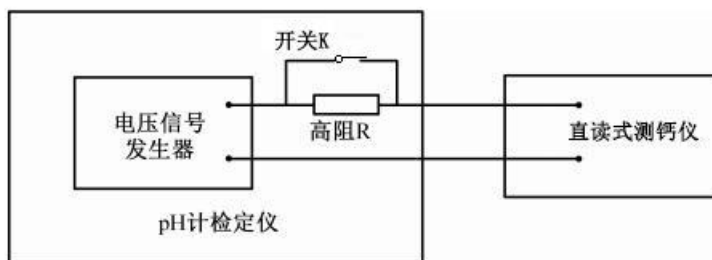


图 1 电计校准线路连接图

### 7.2.1 电计电位示值误差

按图 1 将 pH 计检定仪与测钙仪连接，测钙仪置于 mV 档。接通开关 K，高阻 R 短路，调节 pH 计检定仪，使其输出标准电位信号值，输入测钙仪电计，测量并记录测钙仪电计电位示值。校准点为 0 mV、±10 mV、±20 mV、±30 mV、±50 mV、±100 mV、±200 mV，按递增和递减的方法各测量 1 次，计算各校准点电计电位示值平均值。按公式 (1) 计算各校准点电计电位示值误差。

$$\Delta E = \frac{\overline{E}_i - E_s}{E_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$\Delta E$ —电计电位示值误差，%FS；

$\overline{E}_i$ —各校准点电计电位两次读数示值算术平均值，mV；

$E_s$ —各校准点标准电位值，mV；

$E_m$ —测钙仪满量程电位值，mV。

### 7.2.2 电计电位示值重复性

按 7.2.1 步骤操作，调节 pH 计检定仪，使其输出标准电位信号值 100 mV，输入测钙仪电计，测量并记录测钙仪电计电位示值，重复测量 6 次，按公式 (2) 计算电计电位示值重复性。

$$s_E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E}_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中:

$s_E$ —电计电位示值重复性, mV;

$E_i$ —电计电位示值, mV;

$\bar{E}_i$ —电计电位示值的平均值, mV;

$n$ —重复测量次数。

用同样的方法校准, 当 pH 计检定仪输出标准电位信号值 - 100 mV 时, 计算电计电位示值重复性。

### 7.3 有效氧化钙测量示值误差和重复性

按照仪器使用说明书, 分别用 20% 和 80% 的有效氧化钙标准溶液对测钙仪进行标定, 然后分别测量浓度为 40%、50% 和 60% 的有效氧化钙标准溶液, 每点重复测量 6 次, 并记录示值。按公式 (3) 计算示值误差, 重复性以单次测量结果的实验标准偏差表示, 按公式 (4) 计算测钙仪的重复性。

$$\Delta C_i = \bar{C}_i - C_s \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$\Delta C_i$ —示值误差, %;

$\bar{C}_i$ —6 次示值的算术平均值, %;

$C_s$ —被测溶液标准值, %;

$s$ —测量重复性, %;

$C_i$ —第  $i$  次测量值, %;

$n$ —重复测量次数,  $n = 6$ 。

### 7.4 石灰剂量测量示值误差和重复性

按照仪器使用说明书,分别用 6.0%和 14.0%的石灰剂量标准溶液对测钙仪进行标定,然后分别测量浓度为 8.0%、10.0%和 12.0%的石灰剂量标准溶液,每点重复测量 6 次并记录示值,按公式(3)计算示值误差,按公式(4)计算测钙仪的重复性。

#### 7.5 水泥剂量测量示值误差和重复性

按照仪器使用说明书,分别用 3.0%和 10.0%的水泥剂量标准溶液对测钙仪进行标定,然后分别测量浓度为 4.0%、6.0%和 8.0%的水泥剂量标准溶液,每点重复测量 6 次并记录示值,按公式(3)计算示值误差,按公式(4)计算测钙仪的重复性。

### 8 校准结果的表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- 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),页码及总页数的标识;
- e) 客户名称和地址;
- 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和应用有关时,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) 对校准规范偏离的说明;
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准,不得部分复制证书的声明。

### 9 复校时间间隔

建议复校间隔时间为一年，使用特别频繁时应适当缩短。在使用过程中经过修理、更换重要器件等情况一般需要重新校准。

由于复校时间间隔的长短是由测钙仪的使用情况、使用者、测钙仪本身质量等诸多因素所决定，送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔。

## 附录 A

## 标准溶液制备方法

## A.1 试剂

A.1.1 盐酸 (HCl)：分析纯，质量分数 36%~38%。

A.1.2 氢氧化钠 (NaOH)：分析纯。

A.1.3 盐酸溶液 (1+5)：量取 20 mL 盐酸 (A.1.1)，加 100 mL 水，混匀。

A.1.4 盐酸溶液 (1+1)：量取 500 mL 盐酸 (A.1.1)，加 500 mL 水，混匀。

A.1.5 氢氧化钠溶液 (2%)：称取氢氧化钠 (A.1.2) 4 g，溶于 196 mL 新煮沸并已冷却的水中，贮存于聚乙烯瓶中。

A.1.6 氢氧化钠溶液 (20%)：称取氢氧化钠 (A.1.2) 40 g，溶于 160 mL 新煮沸并已冷却的水中，冷却后贮存于聚乙烯瓶中。

## A.2 标准溶液的配制

将碳酸钙有证标准物质按照证书方法进行烘干处理后，准确称量（称样质量见表 A.1）置于 500 mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表面皿，沿杯口缓慢加入盐酸溶液 (1+1)，轻摇烧杯使碳酸钙溶解，接近溶解完全时改加盐酸溶液 (1+5)，直至全部溶解。加热煮沸并保持微沸 5 min~10 min，冷却至室温后，用氢氧化钠溶液 (20% 或 2%) 调节溶液 pH 值为 8.5~9.0，并冲洗电极 2~3 次，控制中和后溶液总体积不超过 150 mL，移入 200 mL 容量瓶中，冲洗烧杯及搅拌棒 2~3 次，然后定容至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，标准溶液配制见表 A.1。

表 A.1 标准溶液的配制

标准溶液名称	标准溶液浓度(%)	配制标准溶液所需碳酸钙 纯度标准物质的质量(g)	配制体积 (mL)
有效氧化钙 标准溶液	20	3.5695	200
	40	7.1391	200
	50	8.9239	200
	60	10.7086	200
	80	14.2782	200

表 A.1 标准溶液的配制 (续)

标准溶液名称	标准溶液浓度(%)	配制标准溶液所需碳酸钙 纯度标准物质的质量(g)	配制体积 (mL)
石灰剂量 标准溶液	6.0	10.7086	200
	8.0	14.2782	200
	10.0	17.8477	200
	12.0	21.4173	200
	14.0	24.9868	200
水泥剂量 标准溶液	3.0	1.9728	200
	4.0	2.6303	200
	6.0	3.9454	200
	8.0	5.2605	200
	10.0	6.5756	200







## 3 有效氧化钙示值误差及重复性

测量范围:

标准值	仪器示值						平均值	示值误差	扩展不确定度 ( $k=2$ )	重复性
	1	2	3	4	5	6				

## 4 石灰剂量示值误差及重复性

测量范围:

标准值	仪器示值						平均值	示值误差	扩展不确定度 ( $k=2$ )	重复性
	1	2	3	4	5	6				

## 5 水泥剂量示值误差及重复性

测量范围:

标准值	仪器示值						平均值	示值误差	扩展不确定度 ( $k=2$ )	重复性
	1	2	3	4	5	6				

校准员: \_\_\_\_\_

核验员: \_\_\_\_\_

校准日期: \_\_\_\_\_

## 附录 C

## 校准证书内页格式 (推荐)

## 校准结果

校准项目	校准点	示值误差	重复性	示值误差测量结果扩展 不确定度 ( $k=2$ )
电计电位				
有效 氧化钙含量				
石灰剂量				
水泥剂量				

## 附录 D

## 电计电位测量结果不确定度评定示例

## D.1 概述

被测对象：多功能快速直读式测钙仪，测量范围（0~±200）mV；

测量标准器：pHC-2A 酸度计检定仪：准确度级别 0.0006 级；测量范围（0~±2000）mV；

环境条件：温度 25.0℃；相对湿度 42%；

测量过程：将测钙仪与检定仪连接，测钙仪置于 mV 档。接通开关 K，高阻 R 短路，调节检定仪，使其输出标准电位信号值，输入测钙仪电计，测量并记录测钙仪电计电位示值。校准点为±100 mV，按递增和递减的方法各测量 1 次，计算电计电位示值算术平均值。按测量模型计算电计电位示值误差。

## D.2 测量模型

$$\Delta E = \frac{\overline{E}_i - E_s}{E_m} \times 100\% \quad (\text{D-1})$$

式中：

$\Delta E$ —电计电位示值误差，%FS；

$\overline{E}_i$ —校准点电计电位两次读数示值算术平均值，mV；

$E_m$ —测钙仪满量程电位值，mV；

$E_s$ —校准点输入标准电位值，mV。

## D.3 电计电位示值误差测量不确定度来源

输入量测量平均值的不确定度来源主要是测量重复性引入的标准不确定度和测钙仪分辨力引入的标准不确定度。

输入量标准值的不确定度主要来源于酸度计检定仪引入的标准不确定度。

## D.4 各输入量标准不确定度评定

### D.4.1 输入量测量平均值引入的标准不确定度 $u_1(\overline{E}_i)$ 的评定

#### D.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量

输入量测量平均值的不确定度来源主要是测钙仪的测量重复性，可以通过连续测量得到测量列。

在重复性测量条件下，对测钙仪 + 100 mV 和 - 100 mV 测量点分别连续测量 10 次，并根据公式 (D-2) 计算实验标准偏差。

$$s_E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \overline{E}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{D-2})$$

式中：

$s_E$ —电计电位示值重复性，mV；

$E_i$ —电计电位示值，mV；

$\overline{E}_i$ —电计电位示值的平均值，mV；

$n$ —重复测量次数。

实际测量中，以来回两次测量值的平均值作为测量结果，则重复性引入的标准不确定度根据公式 (D-3) 计算。

$$u(s_E) = \frac{s_E}{\sqrt{2}} \quad (\text{D-3})$$

#### D.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度分量

根据测钙仪示值，电计电位示值  $\pm 100$  mV 时分辨力  $\delta=0.1$  mV，区间半宽  $a=0.05$  mV，认为其服从均匀分布，分辨力引入的标准不确定度分量为：

$$u(\delta) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mV}$$

从以上计算可知，由测量重复性引入的标准不确定度分量大于分辨力引入的标准不确定度分量。依据 JJF 1033—2023《计量标准考核规范》C.1.4 规定，在测量不确定度评定中，当检定或校准结果的重复性引入的不确定度分量大于被检定或被校准仪器的分辨力所引入的不确定度分量时，此时重复性中已经包含分辨力对检定或校准结果的影响，

故不应当再考虑分辨力所引入的不确定度分量，因此， $u_1(\overline{E}_i) = u(s_E)$ 。输入量引入的标准不确定度见表 D.1。

表 D.1 输入量测量平均值引入的标准不确定度

输入标准电位 mV	示值 (mV)					$u(s_E)$ mV	$u(\delta)$ mV	$u_1(\overline{E}_i)$ mV
+ 100	100.8	100.2	100.5	100.4	100.5	0.189	0.0289	0.189
	100.8	100.8	100.1	100.2	100.3			
- 100	- 101.5	- 101.9	- 101.3	- 101.6	- 101.3	0.171	0.0289	0.171
	- 101.6	- 101.2	- 101.5	- 101.2	- 101.8			

#### D.4.2 输入量标准值引入的标准不确定度的评定

输入量标准值引入的不确定度分量主要来源于 pH 计检定仪，根据 JJG 919 《pH 计检定仪》检定规程，0.0006 级电位示值误差不超过 0.01 % FS，pH 计检定仪测量范围为 (0 ~ ±2000) mV，则最大允许误差为 0.2 mV，区间半宽  $a=0.2$  mV，则

$$u_2(E_s) = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.116 \text{ mV}$$

#### D.5 合成标准不确定度的评定

##### D.5.1 灵敏系数的确定

根据测量模型，得灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta E}{\partial E_i} = \frac{1}{E_m} = \frac{1}{200} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta E}{\partial E_s} = -\frac{1}{E_m} = -\frac{1}{200}$$

##### D.5.2 合成标准不确定度的计算

各输入量均不相关，故合成标准不确定度  $u(\Delta E)$  按式 (D-4) 计算，计算结果见表 D.2。

$$u(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_1^2(\overline{E}_i) + c_2^2 \cdot u_2^2(E_s)} \quad (\text{D-4})$$

表 D.2 合成标准不确定度

标准值 (mV)	$u_1(\overline{E}_i)$ (mV)	$u_2(E_s)$ (mV)	$c_1$	$c_2$	$u(\Delta E)$ (%FS)
+ 100	0.189	0.116	$\frac{1}{200}$	$-\frac{1}{200}$	0.1109
- 100	0.171	0.116			0.1035

## D.6 扩展不确定度的评定与表示

包含因子取  $k=2$ ，得： $U = k \cdot u(\Delta E)$

表 D.3 电计电位测量结果的扩展不确定度

标准值 (mV)	$u(\Delta E)$ (%FS)	扩展不确定度 ( $k=2$ )
+ 100	0.1109	0.3 %FS
- 100	0.1035	0.3 %FS

测钙仪电计电位各校准点扩展不确定度表示为：

校准点 + 100 mV： $U=0.3 \%FS$  ( $k=2$ ) ；

校准点 - 100 mV： $U=0.3 \%FS$  ( $k=2$ ) 。



## 附录 E

## 有效氧化钙测量结果不确定度评定示例

## E.1 概述

被测对象：多功能快速直读式测钙仪，测量范围（有效氧化钙）20%~80%；

测量标准器：碳酸钙纯度标准物质 GBW(E)060080g，99.92%（碳酸钙纯度标准值以质量分数表示），扩展不确定度为 0.04%（ $k=2$ ）；

环境条件：温度 24.5℃；相对湿度 57%；

测量过程：分别用 20%和 80%的氧化钙标准溶液对测钙仪进行标定，然后分别测量 40%、50%和 60%浓度点的标准溶液，每点重复测量 6 次并记录示值，其算术平均值与标准值的差值作为测钙仪的示值误差。

## E.2 测量模型

$$\Delta C_i = \bar{C}_i - C_s \quad (\text{E-1})$$

式中：

$\Delta C_i$ —示值误差，%；

$\bar{C}_i$ —6 次测量示值的算术平均值，%；

$C_s$ —标准值，%。

## E.3 有效氧化钙示值误差测量不确定度来源

输入量测量平均值的不确定度来源主要是测量重复性引入的标准不确定度和测钙仪分辨力引入的标准不确定度。

输入量标准值的不确定度主要是国家标准物质（碳酸钙纯度标准物质）引入的标准不确定度和校准用标准溶液配制过程引入的标准不确定度。

## E.4 各输入量标准不确定度评定

E.4.1 测量平均值引入的标准不确定度  $u(\bar{C}_i)$  的评定

## E.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量

测量平均值的不确定度来源主要是测钙仪的测量重复性，可以通过连续测量得到测量列。

在重复性测量条件下，对浓度 40%、50%、60% 测量点连续测量 10 次，得到测量结果，根据公式 (E-2) 计算实验标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{E-2})$$

式中：

$s$ —实验标准偏差，%；

$\bar{C}_i$ —测量结果的算术平均值，%；

$C_i$ —第  $i$  次测量值，%；

$n$ —测量次数， $n=10$ 。

实际测量中，以 6 次测量值的算术平均值作为测量结果，按公式 (E-3) 计算得到重复性引入的标准不确定度分量，计算结果见表 E.1。

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{6}} \quad (\text{E-3})$$

式中：

$u(s)$ —重复性引入的标准不确定度，%。

## E.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度分量

根据测钙仪示值，有效氧化钙示值的分辨力  $\delta=1\%$ ，则区间半宽  $a=0.5\%$ ，认为其服从均匀分布，分辨力引入的标准不确定度分量为：

$$u(\delta) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289\%$$

依据 JJF 1033—2023《计量标准考核规范》C.1.4 规定，在测量不确定度评定中，当检定或校准结果的重复性引入的不确定度分量大于被检定或被校准仪器的分辨力所引入的不确定度分量时，此时重复性中已经包含分辨力对检定或校准结果的影响，故不应再考虑分辨力所引入的不确定度分量。当检定或校准结果的重复性引入的不确定度分

量小于被检定或被校准仪器的分辨力所引入的不确定度分量时，应当用分辨力引入的不确定度分量代替检定或校准结果的重复性分量。则输入量测量平均值引入的标准不确定度见表 E.1。

表 E.1 输入量测量平均值引入的标准不确定度

标准值 %	测钙仪示值 %					标准偏差 $s$ %	$u(s)$ %	$u(\delta)$ %	输入量的标准不确定度 $u(\bar{C}_i)$ (%)
40	37	36	36	35	36	0.632	0.258	0.289	0.289
	36	36	36	37	37				
50	48	47	47	48	48	0.789	0.322	0.289	0.322
	47	46	47	46	48				
60	56	56	56	57	56	0.422	0.172	0.289	0.289
	56	56	57	56	56				

#### E.4.2 标准值引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

##### E.4.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度分量 $u_r(RM)$

所用碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 纯度标准物质 GBW(E)060080g, 碳酸钙纯度标准值以质量分数表示为 99.92%, 扩展不确定度为 0.04% ( $k=2$ ), 则其引入的相对标准不确定度分量为:

$$u_r(RM) = \frac{0.04\%}{2 \times 99.92\%} \times 100\% = 0.02\%$$

##### E.4.2.2 标准溶液配制过程中标准物质称量引入的相对标准不确定度分量 $u_r(m)$

1) 在称取碳酸钙纯度标准物质时使用检定合格的电子天平, 由检定证书得知, 在 (0~50) g 范围内, 其最大允许误差为  $\pm 0.5$  mg, 则区间半宽  $a=0.5$  mg, 可以认为它服从均匀分布, 则其引入的标准不确定度分量为:

$$u(m_1) = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0.0003 \text{ g}$$

2) 在实际称量标准物质的过程中, 是通过两次称量得到的, 称量模型为  $m = m_1 - m_0$ , 两次称量引入的标准不确定度相同, 且不相关, 故合成标准不确定度分量为:

$$u_c(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_1)} = 0.0004 \text{ g}$$

3) 在本次实验中配制 40%、50%、60% 的有效氧化钙标准溶液 200 mL, 称取碳酸钙质量分别为 7.1391 g、8.9239 g、10.7086 g, 故称量过程引入的相对标准不确定度分量为:

按公式 (E-4) 计算, 计算结果见表 E.2。

$$u_r(m) = \frac{u_c(m)}{m} \times 100\% \quad (\text{E-4})$$

表 E.2 称量过程引入的相对标准不确定度分量

标准值 %	称量过程引入的标准不确定度分量 $u_c(m)$ (g)	碳酸钙质量 $m$ (g)	称量过程引入的相对标准不确定度分量 $u_r(m)$ (%)
40	0.0004	7.1391	0.0057
50	0.0004	8.9239	0.0046
60	0.0004	10.7086	0.0038

#### E.4.2.3 标准溶液配制过程定容引入的相对标准不确定度分量 $u_r(V_D)$

##### 1) 玻璃量器准确度引入的标准不确定度分量 $u(V_1)$

在配制过程中使用检定合格的 200 mL 单标线容量瓶, 由 JJG 196—2006 《常用玻璃量器检定规程》得知, 200 mL 单标线容量瓶 A 级合格最大允许误差为  $\pm 0.15$  mL, 则区间半宽  $a=0.15$  mL, 可以认为它服从三角分布, 则其引入的标准不确定度分量为:

$$u(V_1) = \frac{0.15}{\sqrt{6}} = 0.0612 \text{ mL}$$

##### 2) 玻璃量器定容体积重复性引入的标准不确定度分量 $u(V_2)$

对同一 200 mL 容量瓶, 在 20°C 条件下用纯水重复定容 10 次, 称重并转换成体积, 由 1990 年国际温标纯水密度表可知, 20°C 时纯水密度为 0.998203 g/mL, 由此计算得到相应体积, 因实际定容过程只有一次, 故定容时重复性引入的标准不确定度分量为单次测量结果的标准偏差。

表 E.3 玻璃量器定容体积重复性引入的标准不确定度分量

纯水的质量 $m$ (g)	199.75	199.73	199.75	199.70	199.79
经换算得到的体积 $V$ (mL)	200.11	200.09	200.11	200.06	200.15
纯水的质量 $m$ (g)	199.70	199.75	199.75	199.70	199.70
经换算得到的体积 $V$ (mL)	200.06	200.11	200.11	200.06	200.06
标准偏差 $s$ (mL)	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}}$				0.0313
定容体积重复性引入的标准不确定度分量 (mL)	$u(V_2) = \frac{s}{\sqrt{1}} = s$				0.0313

##### 3) 温度变化引入的标准不确定度分量 $u(V_3)$

在定容过程中实验室温度控制在  $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  之间, 引入的标准不确定度分量通过温度变化范围与体积膨胀系数确定, 水膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 玻璃膨胀系数在  $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  左右, 相对水膨胀受到的温度影响, 玻璃膨胀受温度的影响可忽略不计。故产生的体积变化率为  $\pm (3 \times 2.1 \times 10^{-4})$ , 计算标准不确定度分量时按照均匀分布, 200 mL 容量瓶温度变化引入的标准不确定度分量为:

$$u(V_3) = \frac{200 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0727 \text{ mL}$$

以上 1)、2)、3) 各输入量间均不相关, 故合成标准不确定度即定容过程引入的标准不确定度分量为:

$$u(V_D) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2) + u^2(V_3)} = 0.1001 \text{ mL}$$

采用相对标准不确定度表示为:

$$u_r(V_D) = \frac{u(V_D)}{200} \times 100\% = 0.05\%$$

以上 E.4.2.1、E.4.2.2、E.4.2.3 所示各输入量彼此独立, 则输入量标准值引入的标准不确定度按公式 (E-5) 计算, 其中  $x\%$  为 40%、50%、60%, 计算结果见表 E.4。

$$u(C_s) = \sqrt{u_r^2(RM) + u_r^2(m) + u_r^2(V_D)} \times x\% \quad (\text{E-5})$$

表 E.4 输入量标准值引入的标准不确定度

标准值 %	标准物质引入的相对标准不确定度分量 $u_r(RM)$ (%)	称量过程引入的相对标准不确定度分量 $u_r(m)$ (%)	标准溶液定容引入的相对标准不确定度分量 $u_r(V_D)$ (%)	输入量标准值的标准不确定度 $u(C_s)$ %
40	0.02	0.0057	0.05	0.0217
50	0.02	0.0046	0.05	0.0270
60	0.02	0.0038	0.05	0.0324

## E.5 合成标准不确定度的评定

### E.5.1 灵敏系数的确定

根据测量模型, 得灵敏系数为:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_i} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

### E.5.2 标准不确定度汇总表

表 E.5 标准不确定度汇总表

标准不确定度分量	标准值 (%)		
	40	50	60
输入量测量平均值引入的标准不确定度 $u(\overline{C}_i)$ (%)	0.289	0.322	0.289
输入量标准值引入的标准不确定度 $u(C_s)$ (%)	0.0217	0.0270	0.0324

## E.5.3 合成标准不确定度的计算

各输入量间不相关，故合成标准不确定度按公式 (E-6) 计算，计算结果见表 E.6。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 \cdot u^2(\overline{C}_i) + c_2^2 \cdot u^2(C_s)} \quad (\text{E-6})$$

表 E.6 合成标准不确定度

标准值 (%)	$u(\overline{C}_i)$ (%)	$u(C_s)$ (%)	$c_1$	$c_2$	$u_c(\Delta C)$ (%)
40	0.289	0.0217	1	-1	0.289
50	0.322	0.0270			0.323
60	0.289	0.0324			0.290

## E.6 扩展不确定度的评定

包含因子取  $k=2$ ，得： $U = k \cdot u_c(\Delta C)$

表 E.7 有效氧化钙测量结果的扩展不确定度

标准值 (%)	$u_c(\Delta C)$ (%)	扩展不确定度 ( $k=2$ )
40	0.289	$U=0.6\%$
50	0.323	$U=0.7\%$
60	0.290	$U=0.6\%$

测钙仪有效氧化钙各校准点扩展不确定度表示为：

校准点 40%： $U=0.6\%$  ( $k=2$ )；

校准点 50%： $U=0.7\%$  ( $k=2$ )；

校准点 60%： $U=0.6\%$  ( $k=2$ )。

## 附录 F

## 石灰剂量测量结果不确定度评定示例

## F.1 概述

被测对象：多功能快速直读式测钙仪，测量范围（石灰剂量）6.0%~14.0%；

测量标准器：碳酸钙纯度标准物质 GBW(E)060080g，99.92%（碳酸钙纯度标准值以质量分数表示），扩展不确定度为 0.04%（ $k=2$ ）；

环境条件：温度 24.5℃；相对湿度 57%；

测量过程：分别用 6.0%和 14.0%的石灰剂量标准溶液对测钙仪进行校准，然后分别测量 8.0%、10.0%、12.0%浓度点的标准溶液，每点重复测量 6 次并记录示值，其算术平均值与标准值的差值作为测钙仪的示值误差。

## F.2 测量模型

$$\Delta C_i = \bar{C}_i - C_s \quad (\text{F-1})$$

式中：

$\Delta C_i$ —示值误差，%；

$\bar{C}_i$ —6 次测量示值的算术平均值，%；

$C_s$ —标准值，%。

## F.3 石灰剂量示值误差测量不确定度来源

输入量测量平均值的不确定度来源主要是测量重复性引入的标准不确定度和直读式测钙仪分辨力引入的标准不确定度。

输入量标准值的不确定度来源主要是国家标准物质（碳酸钙纯度标准物质）引入的标准不确定度和校准用标准溶液配制过程引入的标准不确定度。

## F.4 各输入量标准不确定度评定

F.4.1 测量平均值引入的标准不确定度 $u(\bar{C}_i)$ 的评定

## F.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量

测量平均值的不确定度来源主要是测钙仪的测量重复性，可以通过连续测量得到测量列。

在重复性测量条件下，对浓度 6.0%、8.0%、10.0%测量点连续测量 10 次，得到测量结果，根据公式 (F-2) 计算实验标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{F-2})$$

式中：

$s$ —实验标准偏差，%；

$\bar{C}_i$ —测量结果的算术平均值，%；

$C_i$ —第  $i$  次测量值，%；

$n$ —测量次数， $n=10$ 。

实际测量中，以 6 次测量值的算术平均值作为测量结果，按公式 (F-3) 计算得到重复性引入的标准不确定度分量，计算结果见表 F.1。

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{6}} \quad (\text{F-3})$$

式中：

$u(s)$ —重复性引入的标准不确定度，%。

## F.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度分量

根据测钙仪示值，石灰剂量示值的分辨力 $\delta=0.1\%$ ，则区间半宽 $a=0.05\%$ ，认为其服从均匀分布，分辨力引入的标准不确定度分量为：

$$u(\delta) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289\%$$

从以上计算可知，由测量重复性引入的标准不确定度分量大于分辨力引入的标准不确定度分量。依据 JJF 1033—2023《计量标准考核规范》C.1.4 规定，在测量不确定度评定中，当检定或校准结果的重复性引入的不确定度分量大于被检定或被校准仪器的分辨力所引入的不确定度分量时，此时重复性中已经包含分辨力对检定或校准结果的影响，



故不应当再考虑分辨力所引入的不确定度分量，因此， $u(\bar{C}_i) = u(s)$ 。见表 F.1。

表 F.1 输入量平均值引入的标准不确定度

标准值 %	测钙仪示值 (%)					标准偏差 $s$ %	$u(s)$ %	$u(\delta)$ %	$u(\bar{C}_i)$ %
8.0	7.7	7.6	7.7	7.6	7.6	0.082	0.034	0.0289	0.034
	7.6	7.8	7.7	7.8	7.6				
10.0	9.6	9.6	9.9	9.6	9.6	0.097	0.039	0.0289	0.039
	9.6	9.7	9.6	9.6	9.6				
12.0	11.7	11.8	11.6	11.9	11.8	0.116	0.047	0.0289	0.047
	11.7	11.6	11.7	11.6	11.9				

#### F.4.2 标准值引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

##### F.4.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度分量 $u_r(RM)$

所用碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 纯度标准物质 GBW(E)060080g，碳酸钙纯度标准值以质量分数表示为 99.92%，扩展不确定度为 0.04% ( $k=2$ )，则其引入的相对标准不确定度分量为：

$$u_r(RM) = \frac{0.04\%}{2 \times 99.92\%} \times 100\% = 0.02\%$$

##### F.4.2.2 标准溶液配制过程中标准物质称量引入的相对标准不确定度分量 $u_r(m)$

1) 在称取碳酸钙纯度标准物质时使用检定合格的电子天平，由检定证书得知，在 (0~50) g 范围内，其最大允许误差为  $\pm 0.5$  mg，则区间半宽  $a=0.5$  mg，可以认为它服从均匀分布，则其引入的标准不确定度分量为：

$$u(m_1) = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0.0003 \text{ g}$$

2) 在实际称量标准物质的过程中，是通过两次称量得到的，称量模型为  $m = m_1 - m_0$ ，两次称量引入的标准不确定度相同，且不相关，故合成标准不确定度分量为：

$$u_c(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_1)} = 0.0004 \text{ g}$$

3) 在本次实验中配制 8.0%、10.0%、12.0% 的石灰剂量标准溶液 200 mL，称取碳酸钙质量分别为 14.2782 g、17.8477 g、21.4173 g，称量过程引入的相对标准不确定度分量按公式 (F-4) 计算，计算结果见表 F.2。

$$u_r(m) = \frac{u_c(m)}{m} \times 100\% \quad (\text{F-4})$$

表 F.2 称量过程引入的相对标准不确定度分量

标准值 %	称量过程引入的标准不确定度 分量 $u_c(m)$ (g)	碳酸钙质量 $m$ (g)	称量过程引入的相对标准 不确定度分量 $u_r(m)$ (%)
8.0	0.0004	14.2782	0.0029
10.0	0.0004	17.8477	0.0023
12.0	0.0004	21.4173	0.0019

F.4.2.3 标准溶液配制过程定容引入的相对标准不确定度分量  $u_r(V_D)$ 1) 玻璃量器准确度引入的标准不确定度分量  $u(V_1)$ 

在配制过程中使用检定合格的 200 mL 单标线容量瓶, 由 JJG 196—2006 《常用玻璃量器检定规程》得知, 200 mL 单标线容量瓶 A 级合格最大允许误差为  $\pm 0.15$  mL, 则区间半宽  $a=0.15$  mL, 可以认为它服从三角分布, 则其引入的标准不确定度分量为:

$$u(V_1) = \frac{0.15}{\sqrt{6}} = 0.0612 \text{ mL}$$

2) 玻璃量器定容体积重复性引入的标准不确定度分量  $u(V_2)$ 

对同一 200 mL 容量瓶, 在 20°C 条件下用纯水重复定容 10 次, 称重并转换成体积, 由 1990 年国际温标纯水密度表可知, 20°C 时纯水密度为 0.998203 g/mL, 由此计算得到相应体积, 因实际定容过程只有一次, 故定容时重复性引入的标准不确定度分量为单次测量结果的标准偏差。

表 F.3 玻璃量器定容体积重复性引入的标准不确定度分量

纯水的质量 $m$ (g)	199.75	199.73	199.75	199.70	199.79
经换算得到的体积 $V$ (mL)	200.11	200.09	200.11	200.06	200.15
纯水的质量 $m$ (g)	199.70	199.75	199.75	199.70	199.70
经换算得到的体积 $V$ (mL)	200.06	200.11	200.11	200.06	200.06
标准偏差 $s$ (mL)	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}}$				0.0313
定容体积重复性引入的标准不确定度分量 (mL)	$u(V_2) = \frac{s}{\sqrt{1}} = s$				0.0313

3) 温度变化引入的标准不确定度分量  $u(V_3)$ 

在定容过程中实验室温度控制在 20°C  $\pm$  3°C 之间, 引入的标准不确定度分量通过温

度变化范围与体积膨胀系数确定,水膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,玻璃膨胀系数在  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  左右,相对水膨胀受到的温度影响,玻璃膨胀受温度的影响可忽略不计。故产生的体积变化率为  $\pm (3 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ,计算标准不确定度分量时按照均匀分布,200 mL 容量瓶温度变化引入的标准不确定度分量为:

$$u(V_3) = \frac{200 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0727 \text{ mL}$$

以上 1)、2)、3) 各输入量间均不相关,故合成标准不确定度即定容过程引入的标准不确定度分量  $u(V_D)$  为:

$$u(V_D) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2) + u^2(V_3)} = 0.1001 \text{ mL}$$

采用相对标准不确定度表示为:

$$u_r(V_D) = \frac{u(V_D)}{200} \times 100\% = 0.05\%$$

以上 F.4.2.1、F.4.2.2、F.4.2.3 所示各输入量彼此独立,则输入量标准值的标准不确定度按公式 (F-5) 计算,其中  $x\%$  为 8.0%、10.0%、12.0%。计算结果见表 F.4。

$$u(C_s) = \sqrt{u_r^2(RM) + u_r^2(m) + u_r^2(V_D)} \times x\% \quad (\text{F-5})$$

表 F.4 输入量标准值引入的标准不确定度

标准值 %	标准物质引入的相对标准不确定度分量 $u_r(RM)$ (%)	称量过程引入的相对标准不确定度分量 $u_r(m)$ (%)	标准溶液定容引入的相对标准不确定度分量 $u_r(V_D)$ (%)	输入量标准值的标准不确定度 $u(C_s)$ (%)
8.0	0.02	0.0029	0.05	0.0043
10.0	0.02	0.0023	0.05	0.0054
12.0	0.02	0.0019	0.05	0.0065

## F.5 合成标准不确定度的评定

### F.5.1 灵敏系数的确定

根据测量模型,得灵敏系数为:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_i} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

### F.5.2 标准不确定度汇总表

表 F.5 标准不确定度汇总表

标准不确定度分量	标准值 (%)		
	8.0	10.0	12.0
输入量测量平均值引入的标准不确定度 $u(\overline{C}_i)$ (%)	0.034	0.039	0.047
输入量标准值引入的标准不确定度 $u(C_s)$ (%)	0.0043	0.0054	0.0065

## F.5.3 合成标准不确定度的计算

各输入量间不相关，故测量结果合成标准不确定度按公式 (F-6) 计算，计算结果见表 F.6。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 \cdot u^2(\overline{C}_i) + c_2^2 \cdot u^2(C_s)} \quad (\text{F-6})$$

表 F.6 合成标准不确定度

标准值 (%)	$u(\overline{C}_i)$ (%)	$u(C_s)$ (%)	$c_1$	$c_2$	$u_c(\Delta C)$ (%)
8.0	0.034	0.0043	1	- 1	0.034
10.0	0.039	0.0054			0.040
12.0	0.047	0.0065			0.048

## F.6 扩展不确定度的评定

包含因子取  $k=2$ ，得： $U = k \cdot u_c(\Delta C)$

表 F.7 石灰剂量测量结果的扩展不确定度

标准值 (%)	$u_c(\Delta C)$ (%)	扩展不确定度 ( $k=2$ )
8.0	0.034	$U=0.07\%$
10.0	0.040	$U=0.08\%$
12.0	0.048	$U=0.10\%$

测钙仪石灰剂量各校准点扩展不确定度表示为：

校准点 8.0%： $U=0.07\%$  ( $k=2$ )；

校准点 10.0%： $U=0.08\%$  ( $k=2$ )；

校准点 12.0%： $U=0.10\%$  ( $k=2$ )。

JJF (冀) XXXX—XXXX