

中华人民共和国工业和信息化部
石油和化工计量技术规范

JJF（石化）XXX-XXXX

水中挥发性有机物在线气相色谱仪
校准规范

Calibration Specification for On-line Gas Chromatograph
for Volatile Organic Compounds in Water

（报批稿）

XXXXX-XX-XX发布

XXXXX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

水中挥发性有机物在线 气相色谱仪校准规范

Calibration Specification for On-line
Gas Chromatograph for Volatile

JJF（石化）XXX-XXXX

归 口 单 位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：中石化安全工程研究院有限公司

参加起草单位：中国石油化工股份有限公司济南分公司

中石化（北京）化工研究院有限公司燕山分公司

杭州谱育科技发展有限公司

力合科技（湖南）股份有限公司

本规范委托全国石油和化工行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

肖 寒（中石化安全工程研究院有限公司）

魏新明（中石化安全工程研究院有限公司）

曹文静（中石化安全工程研究院有限公司）

孙雪凤（中石化安全工程研究院有限公司）

参加起草人：

王永盛（中国石油化工股份有限公司济南分公司）

关 敏（中石化(北京)化工研究院有限公司燕山分公司）

吕明珠（杭州谱育科技发展有限公司）

吴先伟（力合科技（湖南）股份有限公司）

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 测量标准及其他设备.....	(2)
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.....	(6)
7.1 校准记录.....	(6)
7.2 校准证书.....	(6)
7.3 不确定度.....	(6)
8 复校时间间隔.....	(6)
附录 A 水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准记录格式.....	(7)
附录 B 水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准证书的内页格式.....	(10)
附录 C 检测限测量结果的不确定度评定示例.....	(10)
附录 D 示值误差测量结果的不确定度评定示例.....	(15)
附录 E 保留时间重复性测量结果的不确定度评定示例.....	(19)
附录 F 校准用标准溶液的配制方法例.....	(22)

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》等基础性系列规范进行编制。

本规范主要参考 JB/T 12965—2016《水中挥发性有机物在线气相色谱仪》、JJG 700—2016《气相色谱仪》中的技术要求和检测方法制定。

本规范为首次发布。

水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于吹扫捕集-气相色谱法（带氢火焰离子化检测器）检测原理的水中挥发性有机物在线气相色谱仪的校准，适用量程范围（0~100） $\mu\text{g/L}$ 。超出以上测量范围及其他相似原理和计量特性的仪器可参考本规范校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

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

水中挥发性有机物在线气相色谱仪（以下简称色谱仪）主要用于石油化工有限公司循环水、地下水等水中挥发性有机物的检测。通过持续向水样中通入氮气等惰性气体，使水中挥发性有机物以气态逸出并被吸附剂填充的捕集阱捕集，再由加热模块解吸进入气相色谱单元。待测有机物组分被色谱柱分离后进入氢火焰离子化检测器，通过记录检测器信号峰值和保留时间，结合标准曲线实现水中挥发性有机物的定性与定量。仪器结构主要包括采水单元、吹扫捕集单元、气相色谱单元和数据处理与传输单元。色谱仪示意图见图 1。

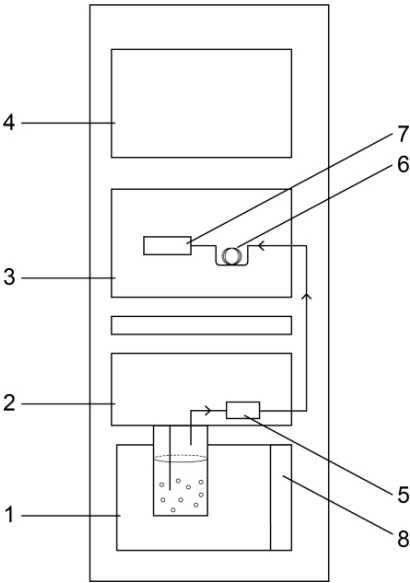


图 1 色谱仪示意图

1—采水单元；2—吹扫捕集单元；3—气相色谱单元；4—数据处理与传输单元（工控机）；

5—捕集阱；6—色谱柱；7—氢火焰离子化检测器；8—采水控制器

4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 色谱仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	示值误差	$\pm 20\%$
2	检测限（苯）/（ $\mu\text{g/L}$ ）	≤ 1.0
3	保留时间重复性	$\leq 1\%$
4	峰面积重复性	$\leq 15\%$
5	稳定性（4h）	$\leq 15\%$
注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度：（5~30）℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85 %。

5.1.3 其他条件

色谱仪周围无强烈振动，无强电磁场干扰。

5.2 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 2。

表 2 校准项目和测量标准

序号	校准项目	测量标准名称及技术要求
1	检测限（苯）	标准物质应采用国家计量行政部门批准颁布的甲醇中苯有证标准物质。标准物质的浓度约为 $1.00 \times 10^6 \mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度不大于3%（ $k=2$ ）。
2	保留时间重复性	

3	峰面积重复性	空白水应为二次蒸馏水或纯水设备制备的水,使用前经过空白检验,确认在目标化合物保留区间内无干扰峰出现。
4	示值误差	
5	稳定性 (4h)	

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

色谱仪的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

6.2.1.1 外观检查

色谱仪应无影响其正常工作的损伤,开关、按键等应能正常操作和控制,指示灯显示清晰正确,各部件连接完好,仪器名称、型号、制造厂名称、编号等应清晰、完整。

6.2.1.2 气路检查

在正常工作条件下,用试漏液检查气源至色谱仪所有气体经过的接头,应无泄漏。

6.2.1.3 基线噪声及基线漂移检查

柱温设置在 80℃,待基线稳定后记录基线 30 min,选取所记录基线中最大噪声值为仪器的基线噪声,30 min 基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。基线噪声不应大于 0.5 pA,基线漂移不应大于 5 pA。

6.2.1.4 标准曲线检查

检查色谱仪标准曲线,记录标准曲线最高浓度点、标准曲线公式及线性相关系数。

6.2.2 校准条件

色谱仪校准条件见表 3。

表 3 色谱仪校准条件一览表

设备及项目	校准条件
样品池温度	室温,校准期间控制色谱仪机柜或站房温度波动不大于 2℃。
吹扫捕集模块	吹扫流量、吹扫时间等均根据仪器说明书推荐选择适当值
柱箱温度	80℃左右

载气	N ₂ , 纯度不低于99.995%, 流速根据仪器说明书推荐选择适当值
燃气	H ₂ , 纯度不低于99.99%, 流速根据仪器说明书推荐选择适当值
助燃气	Air, 流速根据仪器说明书推荐选择适当值
注: 由于色谱仪型号、色谱柱种类和长短不同, 以上校准条件可根据出峰时间进行调整。	

6.2.3 检测限 (苯)

用空白水和标准物质 (水中苯) 配制浓度约为 1 μg/L 的水中苯标准溶液, 通过自动采水模块进样并连续测量 3 次, 记录苯峰高, 并计算三次结果的平均值。基线噪声值采用 6.2.1.3 的测量结果, 检测限按照公式 (1) 计算, 结果保留 2 位有效数字。

$$D = \frac{2NC}{H} \quad (1)$$

式中:

D ——检测限, μg/L;

N ——基线噪声值, pA;

C ——水中苯标准溶液浓度, μg/L;

H ——3 次测量苯峰高的算数平均值, pA。

6.2.4 示值误差

仪器运行稳定后, 选用浓度约 10 μg/L 或色谱仪标准曲线中间浓度点的水中苯标准溶液, 测量 3 次, 取 3 次的算数平均值作为示值, 按公式 (3) 计算色谱仪示值误差, 结果保留到小数点后 1 位。

$$\Delta c_r = \frac{\overline{c_i} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

Δc_r ——示值误差, %;

$\overline{c_i}$ ——每个浓度点 3 次示值的算数平均值, μg/L;

c_s ——苯溶液中苯的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

6.2.5 保留时间重复性

通过自动采水模块进样并连续测量 7 次浓度约 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 的水中苯标准溶液，按公式 (3) 计算保留时间的相对标准偏差，以计算结果表示保留时间重复性，结果保留到小数点后一位。

$$S_{R(t)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{t}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$S_{R(t)}$ ——保留时间测量重复性相对标准偏差；

n ——测量次数；

t_i ——第 i 次保留时间的测得值， min ；

$\bar{t}$ ——7 次保留时间测得值的算术平均值， min ；

i ——进样序号。

6.2.6 峰面积重复性

按公式(4)计算 6.2.6 测定的 7 次峰面积测得值的相对标准偏差，以计算结果 $S_{R(A)}$ 表示峰面积重复性，结果保留到小数点后一位。

$$S_{R(A)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{A}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

$S_{R(A)}$ ——峰面积测量重复性相对标准偏差；

n ——测量次数；

A_i ——第 i 次峰面积的测得值， $\text{pA}\cdot\text{s}$ ；

$\bar{A}$ ——7 次峰面积测得值的算术平均值， $\text{pA}\cdot\text{s}$ ；

i ——进样序号。

6.2.7 稳定性 (4h)

将 6.2.7 中前 3 次峰面积测量结果记录并计算平均值 $\overline{A_1}$, 4h 后再连续测量 3 次 10.0 $\mu\text{g/L}$ 水中苯标准溶液, 计算峰面积平均值 $\overline{A_2}$ 。按照公式 (4) 计算结果 δ_r 表示仪器稳定性, 结果保留到小数点后一位。

$$\delta_r = \frac{|\overline{A_2} - \overline{A_1}|}{\overline{A_1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

δ_r ——色谱仪 4 h 的稳定性;

$\overline{A_1}$ ——前 3 次测量色谱峰面积平均值, $pA \cdot s$;

$\overline{A_2}$ ——4h 后 3 次测量色谱峰面积平均值, $pA \cdot s$ 。

7 校准结果

7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果, 推荐的校准记录格式见附录 B。

7.2 校准证书

经校准的色谱仪应出具校准证书, 校准结果应在校准证书上反映。校准证书包括的信息应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准证书的内页格式见附录 C。

7.3 不确定度

校准证书应给出各校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 D、附录 E、附录 F。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由色谱仪的使用情况、使用者、色谱仪本身质量等诸多因素决定的。因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校的时间间隔, 复校时间间隔建议不超过 12 个月。如果对色谱仪的校准数据有怀疑或色谱仪更换主要部件及修理后可能影响色谱仪准确度时, 应对色谱仪重新校准。

附录A

水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准记录格式

共 页 第 页

基本信息					
委托单位		原始记录号		校准证书号	
仪器名称		规格型号		设备编号	
制造厂商		环境温度	℃	相对湿度	%RH
标准物质信息					
标准物质名称		标准物质批号		标准物质浓度	
标准物质编号		有效期至		相对扩展不确定度	
校准前检查					
仪器外观完好 ☐ 否 ☐ ； 部件连接完好 ☐ 否 ☐ ； 气路无泄漏 ☐ 否 ☐ ； 基线噪声 N/pA ：；基线漂移（30min） $/pA$ ： 运行正常 ☐ 否 ☐ ； 其他： 标准曲线最高浓度点：（ $\mu g/L$ ）；标准曲线公式：；线性相关系数：					
测量条件					
水样体积/mL		色谱柱型号		柱箱温度/℃	
水样温度/℃		吹扫流量/mL		吹扫时间/min	
分流比		柱流/（mL/min）		检测器温度/℃	
校准结果					
1. 检测限：					
水中苯溶液浓度 $C/(\mu g/L)$ ： 标准溶液配制过程：					
序号	1	2	3	平均值	
峰高/pA					
检测限/（ $\mu g/L$ ）			扩展不确定度/（ $\mu g/L$ ）		
2. 示值误差					
水中苯溶液浓度 $c_s/(\mu g/L)$ ： 标准溶液配制过程：					
序号	1	2	3	平均值	
示值					
示值误差			扩展不确定度		

3. 保留时间重复性:

水中苯溶液浓度/($\mu\text{g/L}$):

标准溶液配制过程:

序号	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{t}$	$s_{R(t)}$	扩展不确定度 ($k=2$)
保留时间 t/min										

4. 峰面积重复性:

序号	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{A}$	$s_{R(A)}$	扩展不确定度 ($k=2$)
峰面积 $A/pA \cdot s$										

5. 稳定性(4h):

序号	1	2	3	平均值	δ_r	扩展不确定度 ($k=2$)
第一次测量 峰面积/ $pA \cdot s$						
4h 后测量 峰面积/ $pA \cdot s$						
技术依据	JJF（石化）××××—××××《水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准规范》					
校准地点			校准日期	年 月 日		

备注:

校准员:

核验员:

附录 B

水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准证书的内页格式

共 页 第 页

证书编号××××××—××××				
校准机构说明				
校准的技术依据 JJF（石化）××××—××××《水中挥发性有机物在线气相色谱仪校准规范》				
校准环境条件及地点				
地点				
环境温度	℃	相对湿度	%RH	
校准使用的计量（基）标准装置				
名称	标准物质编号	相对扩展不确定度	标准物质批号	有效期至
校准结果				
序号	项目	技术要求	校准结果	
			测量值	扩展不确定度($k=2$)
1	检测限/($\mu\text{g/L}$)	1.00		
2	示值误差 () $\mu\text{g/L}$	$\pm 20\%$		
3	保留时间重复性	$\leq 1\%$		
4	峰面积重复性	$\leq 15\%$		
5	稳定性(4h)	$\leq 15\%$		
备注				

附录 C

检测限测量结果的不确定度评定示例

C.1 校准方法

校准方法见 6.2.3。

C.2 测量模型

检测限测量模型见公式（C.1）：

$$D = \frac{2NC}{\bar{H}} \quad (\text{C.1})$$

式中：

D ——检测限， $\mu\text{g/L}$ ；

N ——基线噪声峰高，选取一段基线中噪声最大峰-峰值， pA ；

C ——苯水溶液中苯浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\bar{H}$ ——3 次测量苯峰高的算数平均值， pA 。

由式（C.1）得方差传播公式

$$u_c^2(D) = c_1^2 u^2(N) + c_2^2 u^2(C) + c_3^2 u^2(\bar{H}) \quad (\text{C.2})$$

式中：

$u(D)$ ——检测限的测量不确定度；

$u(N)$ ——基线噪声引入的不确定度；

$u(C)$ ——苯浓度引入的不确定度；

$u(\bar{H})$ ——苯峰高算术平均值引入的不确定度。

因为 $c_1 = \frac{\partial D}{\partial N} = \frac{2C}{\bar{H}}$, $c_2 = \frac{\partial D}{\partial C} = \frac{2N}{\bar{H}}$, $c_3 = \frac{\partial D}{\partial \bar{H}} = \frac{2NC}{\bar{H}^2}$ ，将灵敏度系数代入上式，结合测

量模型对公式进行化简，两边同时除以 D^2 ，得到相对合成方差：

$$u_{rel}^2(D) = \left(\frac{u(N)}{N}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(\bar{H})}{\bar{H}}\right)^2 \quad (\text{C.3})$$

开方后得到相对合成标准不确定度计算公式：

$$u_{rel}(D) = \sqrt{u_{rel}^2(N) + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(\bar{H})} \quad (C.4)$$

式中：

$u_{rel}(D)$ ——检测限的相对测量不确定度；

$u_{rel}(N)$ ——基线噪声引入的相对不确定度分量；

$u_{rel}(C)$ ——苯浓度引入的相对不确定度分量；

$u_{rel}(\bar{H})$ ——苯峰高算术平均值引入的相对不确定度分量；

则合成不确定度公式为：

$$u_c(D) = D \cdot u_{rel}(D) \quad (C.5)$$

式中：

$u_{rel}(D)$ ——检测限的相对测量不确定度；

D ——检测限， $\mu\text{g/L}$ 。

C.3 检测限测量结果的不确定度评定

C.3.1 不确定度来源

色谱仪检测限测量结果的不确定度评定来源主要由基线噪声引入的不确定度分量 $u(N)$ 、水中苯标准溶液引入的不确定度分量 $u(C)$ 以及苯峰高引入的不确定度分量 $u(\bar{H})$ 。

C.3.2 基线噪声引入的不确定度分量 $u(N)$

来源于基线选取的随机性（不同基线段噪声值差异）、仪器读数误差（峰高测量精度）、环境波动（温度/电压对基线的影响）。在同一实验条件下，选取 5 个不同的平稳基线段（每段 $\geq 5\text{min}$ ），分别测量噪声峰-峰值，基线噪声：5 次测量值分别为 0.079 pA、0.090 pA、0.089 pA、0.078 pA、0.074 pA，最大值为 0.090 pA，平均值 0.082 pA。用贝塞尔公式计算标准偏差：

$$s(N) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.000202}{4}} = 0.0071 pA \quad (C.6)$$

$$u(N) = \frac{s(N)}{\sqrt{5}} = \frac{0.0071 pA}{2.2361} \approx 0.0032 pA \quad (C.7)$$

$$u_{rel}(N) = \frac{u_{rel}(N)}{N} = \frac{0.0032 pA}{0.082 pA} = 0.0390 \quad (C.8)$$

C.3.3 水中苯标准溶液引入的不确定度分量 $u(C)$

测量标准物质为甲醇中苯标准物质稀释后的标准水溶液，标准物质浓度为 $1.05 \times 10^6 \mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度为 3% ($k=2$)。

采用 1 mL A 级移液管移取 1.00 mL 甲醇中苯标准物质，用空白水稀释至 1000 mL A 级容量瓶，得到浓度为 $1.05 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 标准应用液浓度。再用 1 mL A 级单标移液管移取 1.00 mL 标准应用液，用空白水定容至 1L 容量瓶中，最终溶液浓度为 $1.05 \mu\text{g/L}$ 。校准用标准溶液的测量模型见 C.2。

$$C = C_0 \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (C.9)$$

式中：

V_0 ——第一步移取标准物质体积（1.00 mL，A 级移液管）；

V_1 ——第一步定容体积（1000 mL，A 级容量瓶）；

V_2 ——第二步移取中间液体积（1.00 mL，A 级移液管）；

V_3 ——第二步定容体积（1000mL，A 级容量瓶）。

通过对测量模型求偏导并代入传播律，推导得到相对合成标准不确定度 $u(C)$ 计算公式：

$$u_{rel}^2(C) = u_{rel}^2(C_0) + u_{rel}^2(V_0) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3) \quad (C.10)$$

标准物质的定值不确定度引起的相对不确定度分量为：

$$u_{rel}(C_0) = \frac{U(C_0)}{k} = 1.5\% \quad (C.11)$$

稀释过程中玻璃器皿引入的不确定度分量：

环境温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，温度变化引入体积不确定度分量极小，可忽略不计。

(1) 1.00 mL A 级移液管 $u(V_0)$

依据 JJG 196-2006 允许误差 $\Delta V_0 = \pm 0.007\text{mL}$

分布类型：允许误差为区间半宽，假设为均匀分布 $k = \sqrt{3}$

$$\text{标准不确定度： } u(V_0) = \frac{0.007\text{mL}}{\sqrt{3}} \approx 0.00404\text{mL} \quad (\text{C.12})$$

$$\text{相对标准不确定度分量： } u_{\text{rel}}(V_0) = \frac{u(V_0)}{V_0} \approx 0.00404 \quad (\text{C.13})$$

(2) 1000 mL A 级容量瓶 $u(V_1)$

依据 JJG 196-2006 允许误差 $\Delta V_1 = \pm 0.40\text{mL}$ ，假设为均匀分布 $k = \sqrt{3}$

$$\text{标准不确定度： } u(V_1) = \frac{0.40\text{mL}}{\sqrt{3}} \approx 0.2309\text{mL} \quad (\text{C.14})$$

$$\text{相对标准不确定度分量： } u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} \approx 0.000231 \quad (\text{C.15})$$

(3) 1.00 mL A 级移液管 ($u(V_2)$)

$$\text{同前，相对标准不确定度分量： } u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{u(V_2)}{V_2} \approx 0.00404 \quad (\text{C.16})$$

(4) 1000 mL A 级容量瓶 ($u(V_3)$)

同前，相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} \approx 0.000231 \quad (\text{C.17})$$

合成相对不确定度分量：

$$\begin{aligned}
u_{rel}(C) &= \sqrt{u_{rel}^2(C_0) + u_{rel}^2(V_0) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3)} \\
&\approx \sqrt{0.015^2 + 0.00404^2 + 0.000231^2 + 0.00404^2 + 0.000231^2} \\
&\approx 0.0161
\end{aligned} \tag{C.18}$$

C.3.4 峰高引入的不确定度分量 $u(\bar{H})$

苯峰高：3 次测量值分别为 1.05 pA、1.16pA、1.09 pA，平均值 1.10 pA。基于 3 次峰高测量值用贝塞尔公式计算。

$$u(\bar{H}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{3-1}} = 0.00321 pA \tag{C.19}$$

$$u_{rel}(\bar{H}) = \frac{u(\bar{H})}{\bar{H}} = 0.0292 \tag{C.20}$$

C.3.5 不确定度分量汇总

相对不确定度分量汇总见表 C.3。

表 C.3 相对不确定度分量表

相对不确定度分量	相对不确定度来源	标准不确定度值
$u_{rel}(N)$	基线噪声引入的相对不确定度	0.0390
$u_{rel}(C)$	标准溶液引入的相对不确定度	0.0161
$u_{rel}(\bar{H})$	峰高引入的相对不确定度	0.0292

C.4 合成标准不确定度

各不确定度分量相互独立，相对合成标准不确定度为：

$$u_{rel}(D) = \sqrt{u_{rel}^2(N) + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(\bar{H})} = \sqrt{0.0390^2 + 0.0169^2 + 0.0292^2} \approx 0.0513 \tag{C.21}$$

合成标准不确定度按公式 (C.3) 计算：

$$u_c(D) = D \cdot u_{rel}(D) = 0.17 \mu g / L \times 0.0513 \approx 0.0087 \mu g / L$$

C.5 扩展不确定度

扩展不确定度 $U = ku_c(D)$ ，取包含因子 $k=2$ ，检测限测量结果的扩展不确定度为：

$$U = ku_c(D) = 2 \times 0.0087 = 0.017 \mu g / L \quad (k=2) \tag{C.22}$$

附录 D

示值误差测量结果的不确定度评定示例

D.1 校准方法

校准方法见 6.2.4。

D.2 测量模型

示值误差测量模型见公式 (D.1)：

$$\Delta c_r = \frac{\overline{c_i} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

式中：

Δc_r ——示值误差，%；

$\overline{c_i}$ ——3 次示值的算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——苯溶液中苯的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

由式 (D.1) 得方差传播公式

$$u_c^2(\Delta c_r) = c_1^2 u^2(\overline{c_i}) + c_2^2 u^2(c_s) \quad (\text{D.2})$$

式中：

$u(\Delta c_r)$ ——示值误差的测量不确定度；

$u(\overline{c_i})$ ——浓度的算术平均值的不确定度；

$u(c_s)$ ——苯标准溶液引入的不确定度。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \overline{c_i}} = \frac{1}{c_s} \quad (\text{D.3})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\overline{c_i}}{c_s^2} \quad (\text{D.4})$$

D.3 示值误差测量结果的不确定度评定

D.3.1 不确定度来源

色谱仪示值误差测量结果的不确定度评定来源主要由测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{c}_i)$ 和水中苯标准溶液引入的不确定度分量 $u(c_s)$ 。

D.3.2 测量重复性引入标准不确定度 $u(\bar{c}_i)$

根据标准规范, 进行重复性测量时, 使用被校色谱仪对 $10.5 \mu\text{g/L}$ 标准溶液进行 7 次重复性测量, 测量结果见表 D.1。

表 D.1 重复性测量结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值
测量值/ $(\mu\text{g/L})$	11.8	12.3	11.2	10.5	12.4	11.5	10.4	11.5

单次测量结果实验标准差为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_i)^2}{n-1}} = 0.80 \mu\text{g/L} \quad (\text{D.5})$$

根据校准规范, 进行示值误差校准时, 每一个校准点重复测量 3 次, 则由重复性引入的标准不确定度为:

$$u(\bar{c}_i) = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.798 \mu\text{g/L}}{1.732} \approx 0.461 \mu\text{g/L} \quad (\text{D.6})$$

D.3.3 水中苯标准溶液引入的不确定度 $u(c_s)$

测量标准物质为甲醇中苯标准物质稀释后的标准水溶液, 标准物质浓度为 $1.05 \times 10^6 \mu\text{g/L}$, 相对扩展不确定度为 3% ($k=2$)。

采用 1 mL A 级移液管移取 1.00 mL 甲醇中苯标准物质, 用空白水稀释至 1000 mL A 级容量瓶, 得到浓度为 $1.05 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 标准应用液浓度。再用 1 mL A 级单标移液管移取 1.00 mL 标准应用液, 用空白水定容至 1L 容量瓶中, 最终溶液浓度为 $1.05 \mu\text{g/L}$ 。校准用标准溶液的测量模型见 C.2。

$$c_s = C_0 \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (\text{D.7})$$

式中:

V_0 ——第一步移取标准物质体积 (1.00 mL, A 级移液管);

V_1 ——第一步定容体积 (1000 mL, A 级容量瓶) ;

V_2 ——第二步移取中间液体积 (1.00 mL, A 级移液管) ;

V_3 ——第二步定容体积 (1000mL, A 级容量瓶) 。

通过对测量模型求偏导并代入传播律, 推导得到相对合成标准不确定度 $u_{rel}(c_s)$ 计算公式:

$$u_{rel}^2(c_s) = u_{rel}^2(C_0) + u_{rel}^2(V_0) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3) \quad (D.8)$$

标准物质的定值不确定度引起的相对不确定度分量为:

$$u_{rel}(C_0) = \frac{U(C_0)}{k} = 1.5\% \quad (D.9)$$

稀释过程中玻璃器皿引入的不确定度分量:

环境温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 温度变化引入体积不确定度分量极小, 可忽略不计。

(1) 1.00 mL A 级移液管 $u(V_0)$

依据 JJG 196-2006 允许误差 $\Delta V_0 = \pm 0.007\text{mL}$

分布类型: 允许误差为区间半宽, 假设为均匀分布 $k = \sqrt{3}$

标准不确定度:

$$u(V_0) = \frac{0.007\text{mL}}{\sqrt{3}} \approx 0.00404\text{mL} \quad (D.10)$$

$$\text{相对标准不确定度分量: } u_{rel}(V_0) = \frac{u(V_0)}{V_0} \approx 0.00404 \quad (D.11)$$

(2) 1000 mL A 级容量瓶 $u(V_1)$

依据 JJG 196-2006 允许误差 $\Delta V_1 = \pm 0.40\text{mL}$, 假设为均匀分布 $k = \sqrt{3}$

$$\text{标准不确定度: } u(V_1) = \frac{0.40\text{mL}}{\sqrt{3}} \approx 0.2309\text{mL} \quad (D.12)$$

$$\text{相对标准不确定度分量: } u_{rel}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} \approx 0.000231 \quad (D.13)$$

(3) 1.00 mL A 级移液管 $u(V_2)$

$$\text{同前, 相对标准不确定度分量: } u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{u(V_2)}{V_2} \approx 0.00404 \quad (\text{D.14})$$

(4) 1000 mL A 级容量瓶 $u(V_3)$

同前, 相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} \approx 0.000231 \quad (\text{D.15})$$

合成相对不确定度分量:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(c_{\text{si}}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_0) + u_{\text{rel}}^2(V_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3)} \\ &\approx \sqrt{0.015^2 + 0.00404^2 + 0.000231^2 + 0.00404^2 + 0.000231^2} \\ &\approx 0.0161 \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

因此, 由标准溶液稀释与定值引入的标准不确定度 $u(c_{\text{si}})$ 为

$$u(c_s) = u_{\text{rel}}(c_s) \times c_s = 0.0161 \times 10.5 \mu\text{g} / \text{L} = 0.169 \mu\text{g} / \text{L} \quad (\text{D.17})$$

C.3.5 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总见表 C.3。

表 C.3 不确定度分量表

相对不确定度分量	相对不确定度来源	标准不确定度值/($\mu\text{g}/\text{L}$)
$u(\bar{c}_i)$	测量重复性引入的不确定度分量	0.461
$u(c_s)$	标准溶液引入的不确定度分量	0.169

C.4 合成标准不确定度

各不确定度分量相互独立, $u_1 = 0.0952(\mu\text{g} / \text{L})^{-1}$, $u_2 = 0.104(\mu\text{g} / \text{L})^{-1}$, 合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}_i) + c_2^2 u^2(c_s)} \approx 0.0473 \mu\text{g} / \text{L} \quad (\text{D.18})$$

C.5 扩展不确定度

扩展不确定度 $U = k u_c(\Delta c_r)$, 取包含因子 $k=2$, 示值误差测量结果的扩展不确定度为:

$$U = k u_c(\Delta c_r) = 2 \times 0.0473 \mu\text{g} / \text{L} = 0.095 \mu\text{g} / \text{L} \quad (\text{D.19})$$

附录 E

保留时间重复性测量结果不确定度评定示例

E.1 校准方法

校准方法如本规范的 6.2.5。

E.2 测量模型

保留时间重复性的测量模型见式 (E.1)：

$$S_{R(t)} = \frac{s(t)}{\bar{t}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{t}} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中：

$S_{R(t)}$ ——保留时间重复性测量相对标准偏差；

$S(t)$ ——保留时间重复性测量标准偏差；

n ——测量次数；

t_i ——第 i 次保留时间的测得值，min；

$\bar{t}$ ——7 次保留时间测得值的算术平均值，min；

i ——进样序号。

由式 (E.1) 得方差传播公式：

$$u_c^2(S_{R_t}) = c_1^2 u^2(\bar{t}) + c_2^2 u^2(s(t)) \quad (\text{E.2})$$

式中：

$u_c(S_{R_t})$ ——保留时间重复性的测量不确定度；

$u(\bar{t})$ ——保留时间平均值引入的不确定度；

$u(s(t))$ ——保留时间标准偏差引入的不确定度。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial S_{R_t}}{\partial \bar{t}} = -\frac{s(t)}{\bar{t}^2} \quad (\text{E.3})$$

$$c_2 = \frac{\partial S_{R_t}}{\partial s(t)} = \frac{1}{\bar{t}} \quad (\text{E.4})$$

E.3 保留时间重复性测量结果不确定度的评定

E.3.1 不确定度的来源

保留时间重复性的不确定度来源主要由平均值引入的不确定度分量和标准偏差引入的不确定度分量组成。

E.3.2 保留时间平均值引入的不确定度分量 $u(\bar{t})$

10.0 $\mu\text{g/L}$ 苯标准溶液进样，记录苯的保留时间 t ，重复 7 次测量结果见表 E.1。

表 E.1 保留时间测量结果

第 i 次测量	1	2	3	4	5	6	7	平均值
保留时间 t/min	4.212	4.235	4.246	4.222	4.195	4.245	4.192	4.221

计算得 $s(t) = 0.223 \text{ min}$ ， $S_{R_i} = 0.53\%$ 。

$$u(\bar{t}) = \frac{s(t)}{\sqrt{n}} = \frac{0.223 \text{ min}}{\sqrt{7}} \approx 0.00843 \text{ min} \quad (\text{E.5})$$

E.3.3 标准偏差引入的不确定度分量 $u(s(t))$

$$u_{rel}(s(t)) = \frac{u(s(t))}{s} = \frac{1}{\sqrt{2\nu}} = \frac{1}{\sqrt{2(n-1)}} \approx 0.0289 \quad (\text{E.6})$$

$$u(s(t)) = s \cdot u_{rel}(s(t)) \approx 0.00645 \text{ min} \quad (\text{E.7})$$

E.3.4 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总见表 E.2。

表 E.2 不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量的值/min
$u(\bar{t})$	保留时间平均值引入的不确定度	0.00843
$u(s(t))$	保留时间标准偏差引入的不确定度	0.00645

E.4 合成标准不确定度

各标准不确定度分量相互独立， $c_1 = -0.00125 \text{ min}^{-1}$ ， $c_2 = 0.237 \text{ min}^{-1}$ ，则合成标准不确定度为：

$$\begin{aligned} u_c(S_{R_i}) &= \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{t}) + c_2^2 u^2(s(t))} \\ &= \sqrt{(-0.00125 \text{ min}^{-1})^2 \times (0.00843 \text{ min})^2 + (0.237 \text{ min}^{-1})^2 \times (0.00644 \text{ min})^2} \\ &\approx 0.00153 \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

E.5 扩展不确定度

扩展不确定度 $U = ku_c(S_{R_i})$ ，取包含因子 $k=2$ (置信水平 95%)，测量结果的扩展不确定度为：

$$U = ku_c(S_{R_i}) = 2 \times 0.00153 \approx 0.31\% (k = 2) \quad (\text{E.9})$$

附录F

校准用标准溶液的配制方法

F.1 标准中间液的配制

移取浓度为 1.00 mL 标准物质（浓度 1.00 mg/L 甲醇中苯），用空白水稀释定容至 1L。

F.2 校准用标准溶液的配制

1.00 µg/L 标准溶液：移取 1.00 mL 标准中间液，用空白水稀释定容至 1L。

10.0µg/L 标准溶液：移取 10.0 mL 标准中间液，用空白水稀释定容至 1L。

根据色谱仪采水体积，参照以上步骤配制所需体积和浓度的标准溶液。
