



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ××××—202x

---

## 单管式化学发光分析仪校准规范

Calibration Specification of Single Tube Chemiluminescence Analyzers

(征求意见稿)

本稿完成日期：2021-09-20

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

---

国家市场监督管理总局 发布

# 单管式化学发光分析仪

## 校准规范

JJF XXXX—202X

Single Tube Chemiluminescence Analyzers

---

归口单位：全国生物计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：上海市计量测试技术研究院

黑龙江省计量检定测试院

本规范委托全国生物计量技术委员会负责解释。

本规范主要起草人：

参加起草人：

## 目 录

引言 .....	( II ) ↗
1 范围 .....	( 1 ) ↗
2 引用文件 .....	( 1 ) ↗
3 术语和计量单位 .....	( 1 ) ↗
3 概述 .....	( 1 ) ↗
3.1 化学发光 .....	( 1 ) ↗
3.2 单管式化学发光分析仪 .....	( 1 ) ↗
4 概述 .....	( 1 ) ↗
5 计量特性 .....	( 2 ) ↗
5.1 加液体积误差 .....	( 2 ) ↗
5.2 加液体积重复性 .....	( 2 ) ↗
5.3 加液体积通道差异 .....	( 2 ) ↗
5.4 光强检测重复性 .....	( 2 ) ↗
5.5 光强检测线性误差 .....	( 2 ) ↗
6 校准条件 .....	( 2 ) ↗
6.1 环境条件 .....	( 2 ) ↗
6.2 校准用标准器和标准物质 .....	( 2 ) ↗
6.3 其它 .....	( 3 ) ↗
7 校准项目和校准方法 .....	( 3 ) ↗
7.1 加液体积误差 .....	( 3 ) ↗
7.2 加液体积重复性 .....	( 4 ) ↗
7.3 加液体积通道差异 .....	( 5 ) ↗
7.4 光强检测重复性 .....	( 5 ) ↗
7.5 光强检测线性误差 .....	( 5 ) ↗
8 校准结果表达 .....	( 7 ) ↗
8.1 校准结果处理 .....	( 7 ) ↗
8.2 校准结果的测量不确定度 .....	( 7 ) ↗
9 复校时间间隔 .....	( 7 ) ↗
附录 A 模拟化学发光标准器 .....	( 8 ) ↗
附录 B 1990 年国际温标纯水密度表 (g/mL) .....	( 9 ) ↗
附录 C 线性回归中斜率与截距的计算 .....	( 10 ) ↗
附录 D 校准原始记录格式 .....	( 11 ) ↗

附录 E 校准证书（内页）格式.....	(14)	↗
附录 F 加液体积误差测量结果不确定度评定示例.....	(15)	↗

# 引 言

JJF 107《国家计量校准规范编写规则》、JJF 100《通用计量术语及定义》和 JJF1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。校准方法及计量特性等主要参考了 JJF 1849-2020《微孔板化学发光分析仪校准规范》、YY/T 1174-2010《半自动化学发光免疫分析仪》。

本规范为首次发布。

## 单管式化学发光分析仪校准规范

### 1 范围

本规范适用于具有液体自动加注功能的台式单管化学发光分析仪的校准。

### 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1849-2020 微孔板化学发光分析仪校准规范

GB/T6682-2008 分析实验室用水国家标准

YY/T 1174-2010 半自动化学发光免疫分析仪

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 术语和计量单位

JJF 1849-2020、GB/T6682-2008和YY/T 1174-2010中界定的以及以下术语和定义适用于本规范。

#### 3.1 化学发光 chemiluminescence

分子在没有光、电、磁、声、热源等外来激发的情况下，吸收化学反应过程中释放的能量而由基态跃迁至高能级的激发态，随后处于高能态的受激分子在回到基态过程中以一定的量子产率发射光子而产生的发光现象。

#### 3.2 单管式化学发光分析仪 single tube chemiluminescence analyzer

以单个试管作为反应承载物，通过逐一测定单个反应试管中的化学发光信号对被测物进行定性或定量分析的仪器。

### 4 概述

单管式化学发光分析仪是一种采用光电检测技术对反应试管中样品在化学反应中释放的发光信号进行检测的仪器。台式单管化学发光分析仪（以下简称“分析仪”）相比手持便携式仪器，通常具有灵敏度高、全自动、功能全面等优点，一般由多个液体加注

通道、反应试管、检测单元、数据采集和处理系统等组成。在检测时，样品和发光底物一般通过手动或自动的方式加入到反应试管中，分析仪逐一将反应试管转移至检测单元进行检测。检测单元采用光电倍增管、光电池等传感器等测定反应试管中化学反应产生的发光信号的强度，从而实现被测物的定性或定量检测。分析仪常用于环境毒性和致变形检测、活性氧反应检测（自由基检测）等检测。

## 5 计量特性

### 5.1 加液体积误差

不超过 $\pm 2\%$ 。

### 5.2 加液体积重复性

不超过 1%。

### 5.3 加液体积通道差异

不超过 2%。

### 5.4 光强检测重复性

不超过 3%。

### 5.5 光强检测线性误差

不超过 $\pm 5\%$ 。

注 1：无试剂加注通道的分析仪不进行加液体积误差、加液体积重复性、加液体积通道差异项目的校准。

注 2：只有一个液体加注通道的分析仪不进行加液体积通道差异的校准。

注 3：以上技术指标不用于合格性判别，仅供参考。

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

#### 6.1.1 环境温度：(15~30)℃；

#### 6.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ ；

注：上述条件与制造商的产品规定不一致时，以产品规定为准。

### 6.2 校准用标准器和标准物质

#### 6.2.1 模拟化学发光标准器



可采用氙光源模拟化学发光标准器（结构参见附录 A.1）或 LED 光源模拟化学发光标准器（结构参见附录 A.2），主要包括氙光源模组或 LED 光源模组，以及光谱中性滤光片两个部分，出射光中心波长为 450 nm。

光谱中性滤光片应使用经国家计量行政部门批准的国家有证标准物质，或经过计量溯源至上级计量标准。在 450 nm 处透射比的标称值分别为 50%、30%、10%、3%、1%（ $U_r \leq 3\%$ ， $k=2$ ）。光谱中性滤光片放置于氙光源模组或 LED 光源模组透光口处，形成一套计量标准器。

注：氙光源模拟化学发光标准器和 LED 光源均有寿命，应在光源标识的有效期内使用。

## 6.2.2 电子天平

分度值不大于 0.1 mg， $\text{O}$ 级。

## 6.2.3 温度计

最大允许误差不超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

## 6.3 其它

6.3.1 GB/T6682-2008 中规定的一级水，使用前经超声脱气。

6.3.2 带盖离心管。

6.3.3 仪器配套的反应试管。

## 7 校准项目和校准方法

分析仪在正常工作条件下先进行仪器自检和清洗，校准前分析仪应提前开机预热 30 min 以上。用温度计测量脱气纯水温度并从附录 B 中查找到对应的密度。分析仪各路液体加注通道分别用脱气纯水冲洗 10 min 以上，确保各路液体加注通道均充满脱气纯水。

### 7.1 加液体积误差

在感量为不高于 0.1 mg 的电子天平上分别称量带盖离心管质量和仪器配套反应试管质量，分别记为  $m_1$  和  $m_2$ 。将反应试管放在仪器进样管架上，设置分析仪某一液体加注通道加液体积 100  $\mu\text{L}$ ，其它液体加注通道加液体积 0  $\mu\text{L}$ 。运行程序，分析仪将在反应试管中加注 100  $\mu\text{L}$  脱气纯水。控制分析仪取出加注有脱气纯水的反应试管，立即将反应试管连同内部的脱气纯水放入带盖离心管中，盖好盖子，在天平上称量其质量，记为  $m_3$ 。根据公式（1）计算加液体积。重复测量 4 次，取后 3 次数据根据公式（2）计算加液体积（引用）误差。

改变不同的液体加注通道，重复上述过程，测定并分别报告每一液体加注通道的加液体积误差。

$$V = \frac{m_3 - (m_1 + m_2)}{\rho} \quad (1)$$

式中：  $V$ ——加液体积，单位微升（ $\mu\text{L}$ ）；

$m$ ——容器和纯水的总质量，单位毫克（ $\text{mg}$ ）；

$m_0$ ——容器质量，单位毫克（ $\text{mg}$ ）；

$\rho$ ——水的密度，单位克每毫升（ $\text{g/mL}$ ）。

$$E_V = \frac{V_0 - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 V_i}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：  $V_0$ ——加液体积设定值，单位微升（ $\mu\text{L}$ ）；

$V_i$ ——后三次加液体积测量值，单位微升（ $\mu\text{L}$ ）；

$E_V$ ——加液体积误差，%。

## 7.2 加液体积重复性

按照 7.1 中所述的步骤进行操作，每个液体加注通道重复测量 7 次，取后 6 次结果根据公式（3）计算加液体积重复性。测定并分别报告每一液体加注通道的加液体积重复性。

$$RSD_V = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{V}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：  $RSD_V$ ——加液体积重复性，%；

$V_i$ ——第  $i$  次加液体积测量结果，单位微升 ( $\mu\text{L}$ )；

$\bar{V}$ ——6 次加液体积测量结果平均值，单位微升 ( $\mu\text{L}$ )；

$n$ ——测量次数， $n=6$ 。

### 7.3 加液体积通道差异

根据 7.1 中测定的各个液体加注通道的加液体积，取每个通道后 3 次加液体积计算其算数平均值，根据公式 (4) 计算加液体积通道差异并报告。

$$D_V = \frac{\max(V_{c,i}) - \min(V_{c,i})}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V_{c,i}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $D_V$ ——加液体积通道差异，%；

$V_{c,i}$ ——各个液体加注通道后 3 次加液体积的算数平均值，单位微升 ( $\mu\text{L}$ )；

$m$ ——通道个数。

### 7.4 光强检测重复性

将模拟化学发光标准器放置在单管式化学发光分析仪的进样管架上，设置分析仪各液体加注通道加液体积  $0 \mu\text{L}$ ，终点法读数。运行程序，控制分析仪读取发光强度，通过选择合适的积分时间或检测器增益值，使得测得的发光强度值位于分析仪可报告区间的上半部分。重复测量 6 次，计算发光强度的算术平均值，根据公式 (5) 计算相对标准偏差，作为光强检测重复性的表征。

$$RSD_I = \frac{1}{I_0} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{0,i} - \bar{I}_0)^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$I_{0,i}$ ——第  $i$  次发光强度测量值，单位为仪器报告单位；

$\bar{I}_0$ ——6 次发光强度测量值的算数平均值，单位为仪器报告单位；

$n$ ——重复测量次数， $n=6$ ；

$RSD_I$ ——光强检测重复性，%。

### 7.5 光强检测线性误差

将模拟化学发光标准器放置在分析仪的进样管架上，按照 7.4 的操作步骤控制分析

仪读取发光强度，重复 3 次计算其算数平均值记为  $I_0$ 。接着分别将光谱中性滤光片放置于模拟化学发光标准器出光口处之后，再控制分析仪读取发光强度  $I_i$ ，根据公式 (6) 计算透射比  $T_i$ 。分别换用不同透射比水平的光谱中性滤光片重复测定，每个透射比水平重复测量 3 次，计算 3 次测量结果的算数平均值  $T$ 。

$$T_i = \frac{I_i}{I_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

$T_i$ ——光谱中性滤光片透射比测量值，%；

$I_0$ ——未放置光谱中性滤光片时发光强度测量值，单位为仪器报告单位；

$I_i$ ——放置光谱中性滤光片后发光强度测量值，单位为仪器报告单位。

将测得的透射比的测量值与光谱中性滤光片透射比的标准值进行最小二乘线性回归，得到线性方程，如公式 (7) 所示。

$$T = b + kT_s \quad (7)$$

式中：

$T$ ——光谱中性滤光片透射比的测量值，%；

$b$ ——直线截距，计算公式见附录 C；

$k$ ——直线斜率，计算公式见附录 C；

$T_s$ ——光谱中性滤光片透射比的标准值，%。

按照公式 (8) 计算各个水平光谱中性滤光片透射比测量值的线性回归值，按照公式 (9) 计算光强检测线性误差，取各个透射比下光强检测线性误差绝对值最大者作为为分析仪的光强检测线性误差并报告。

$$T_i = \frac{\bar{T}_i - b}{k} \quad (8)$$

$$\Delta T_i = (T_i - T_{s,i}) / T_{s,i} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

$\bar{T}_i$ ——光谱中性滤光片第  $i$  水平的 3 次透射比测量结果的算术平均值，%；

$b$ ——直线截距，计算公式见附录 C；

$k$ ——直线斜率，计算公式见附录 C；

$T_i$ ——光谱中性滤光片第  $i$  水平线性方程回归计算值，%；

$T_{s,i}$ ——光谱中性滤光片第  $i$  水平透射比标准值，%；

$\Delta T_i$ ——光强检测线性误差，%。

## 8 校准结果表达

### 8.1 校准结果处理

经校准后的分析仪应核发校准证书，校准证书应符合 JJF 1071—2010 中 5.12 的要求，并给出各个校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。价基准原始记录格式（推荐性表格）见附录 D，校准证书内页格式（推荐性表格）见附录 E。

### 8.2 校准结果的测量不确定度

分析仪校准结果的测量不确定度按 JJF 1059.1—2012 的要求评定，校准结果测量不确定度评定示例见附录 F。

## 9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定的，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，复校时间间隔建议不超过 1 年。

## 附录 A

## 模拟化学发光标准器

## A.1 氙光源模拟化学发光标准器

氙光源模拟化学发光标准器的结构示意图见图 A.1。

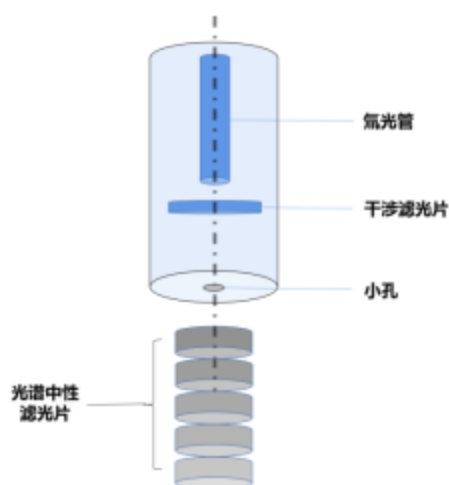


图 A.1 氙光源模拟化学发光标准器的结构示意图

## A.2 LED 光源模拟化学发光标准器

LED 光源模拟化学发光标准器的结构示意图见图 A.2。

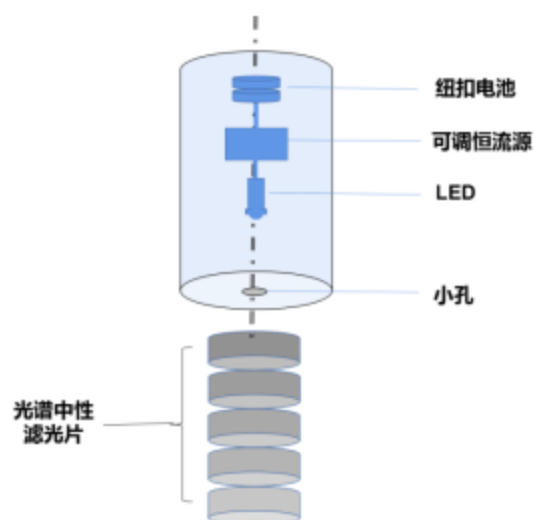


图 A.2 LED 光源模拟化学发光标准器的结构示意图

## 附录 B

表 B.1 1990 年国际温标纯水密表 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$t_{90}(\text{°C})$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	0.999099	0.999084	0.999069	0.999053	0.999038	0.999022	0.999006	0.998991	0.998975	0.998959
16	0.998943	0.998926	0.998910	0.998893	0.998876	0.998860	0.998843	0.998826	0.998809	0.998792
17	0.998774	0.998757	0.998739	0.998722	0.998704	0.998686	0.998668	0.998650	0.998632	0.998613
18	0.998595	0.998576	0.998557	0.998539	0.998520	0.998501	0.998482	0.998463	0.998443	0.998424
19	0.998404	0.998385	0.998365	0.998345	0.998325	0.998305	0.998285	0.998265	0.998244	0.998224
20	0.998203	0.998182	0.998162	0.998141	0.998120	0.998099	0.998077	0.998056	0.998035	0.998013
21	0.997991	0.997970	0.997948	0.997926	0.997904	0.997882	0.997859	0.997837	0.997815	0.997792
22	0.997769	0.997747	0.997724	0.997701	0.997678	0.997655	0.997631	0.997608	0.997584	0.997561
23	0.997537	0.997513	0.997490	0.997466	0.997442	0.997417	0.997393	0.997369	0.997344	0.997320
24	0.997295	0.997270	0.997246	0.997221	0.997195	0.997170	0.997145	0.997120	0.997094	0.997069
25	0.997043	0.997018	0.996992	0.996966	0.996940	0.996914	0.996888	0.996861	0.996835	0.996809
26	0.996782	0.996755	0.996729	0.996702	0.996675	0.996648	0.996621	0.996594	0.996566	0.996539
27	0.996511	0.996484	0.996456	0.996428	0.996401	0.996373	0.996344	0.996316	0.996288	0.996260
28	0.996231	0.996203	0.996174	0.996146	0.996117	0.996088	0.996059	0.996030	0.996001	0.995972
29	0.995943	0.995913	0.995884	0.995854	0.995825	0.995795	0.995765	0.995735	0.995705	0.995675
30	0.995645	0.995615	0.995584	0.995554	0.995523	0.995493	0.995462	0.995431	0.995401	0.995370
31	0.995339	0.995307	0.995276	0.995245	0.995214	0.995182	0.995151	0.995119	0.995087	0.995055
32	0.995024	0.994992	0.994960	0.994927	0.994895	0.994863	0.994831	0.994798	0.994766	0.994733
33	0.994700	0.994667	0.994635	0.994602	0.994569	0.994535	0.994502	0.994469	0.994436	0.994402
34	0.994369	0.994335	0.994301	0.994267	0.994234	0.994200	0.994166	0.994132	0.994098	0.994063
35	0.994029	0.993994	0.993960	0.993925	0.993891	0.993856	0.993821	0.993786	0.993751	0.993716

## 附录 C

## 线性回归中斜率与截距的计算

C.1 直线方程： $\bar{T}_i = b + kT_{s,i}$

C.2 斜率： $k = \frac{S_{T_s, \bar{T}_i}}{S_{T_s, T_{s,i}}}$

C.3 截距： $b = \bar{\bar{T}_i} - k\bar{T}_{s,i}$

其中： $S_{T_s, \bar{T}_i} = \sum T_{s,i} \bar{T}_i - \frac{\sum T_{s,i} \sum \bar{T}_i}{3}$

$$S_{T_s, T_{s,i}} = \sum T_{s,i}^2 - \frac{(\sum T_{s,i})^2}{3}$$

式中： $\bar{T}_i$ ——光谱中性滤光片第  $i$  水平 3 次透射比测量结果的算数平均值，%；

$T_{s,i}$ ——光谱中性滤光片第  $i$  水平透射比的标准值，%；

$i$ ——光谱中性滤光片的透射比水平个数；

$b$ ——回归直线的截距，%；

$k$ ——回归直线的斜率，无量纲。



## 附录 D

## 校准原始记录格式

(推荐性表格)

分析仪名称			型号	
制造厂商			出厂编号	
委托单位	名称		联系人及电话	
	地址		校准日期	
温度			湿度	
记录编号			证书编号	
校准员			核验员	

## 一、加液体积误差

通道	设定体积	$m_1$ /mg	$m_2$ /mg	$m_3$ /mg	$\rho$ /g·mL <sup>-1</sup>	$V/\mu\text{L}$	$E_V/\%$
1	100 $\mu\text{L}$						/
2	100 $\mu\text{L}$						/
...	100 $\mu\text{L}$						/

## 二、加液体积重复性

通道	设定体积	$m_1$ /mg	$m_2$ /mg	$m_3$ /mg	$\rho$ /g·mL <sup>-1</sup>	$V/\mu\text{L}$	$RSD_V/\%$
1	100 $\mu\text{L}$						/

2	100 $\mu\text{L}$						/
.....	100 $\mu\text{L}$						/

### 三、加液体积通道差异

液体加注通道	加液体积平均值/ $\mu\text{L}$	$\max(V_{c,i})/\mu\text{L}$	$\min(V_{c,i})/\mu\text{L}$	加液体积通道差异 $D_v/\%$
1				
2				
.....				

### 四、光强检测重复性

发光强度						
$RSD_1, \%$						

### 五、光强检测线性误差

透射比 标准值/ $\%$						
------------------	--	--	--	--	--	--

发光强度 $I_0$														
发光强度 $I_1$														
透射比 测量值/%														
透射比测量 平均值/%														
线性方程														
透射比 计算值/%														
线性误差/%														
线性误差 报告值/%														

## 附录 E

## 校准证书（内页）格式

（推荐性表格）

校准项目		校准结果及扩展不确定度（ $k=2$ ）
加液体积误差	通道 1	
	通道 2	
	通道.....	
加液体积重复性	通道 1	
	通道 2	
	通道.....	
加液体积通道差异		
光强检测重复性		
光强检测线性误差		

校准员：

核验员：

## 附录 F

## 加液体积误差测量结果不确定度评定示例

## F.1 测量方法

在感量为 0.1 mg 的电子天平上分别称量带盖离心管质量和仪器配套反应试管质量，分别记为  $m_1$  和  $m_2$ 。将反应试管放在仪器进样管架上，设置分析仪某一液体加注通道加液体积 100  $\mu\text{L}$ ，其它液体加注通道加液体积 0  $\mu\text{L}$ 。运行程序，分析仪将在反应试管中加注 100  $\mu\text{L}$  脱气纯水。控制分析仪取出加注有脱气纯水的反应试管，立即将反应试管连同内部的脱气纯水放入带盖离心管中，盖好盖子，在天平上称量其质量，记为  $m_3$ 。根据公式 (F.1) 计算加液体积。重复测量 4 次，取后 3 次数据根据公式 (F.2) 计算加液体积误差。

$$V = \frac{m_3 - (m_1 + m_2)}{\rho(T)} \quad (\text{F.1})$$

式中：  $V$ ——加液体积，单位微升 ( $\mu\text{L}$ )；

$m$ ——容器和纯水的总质量，单位毫克 (mg)；

$m_0$ ——容器质量，单位毫克 (mg)；

$\rho(T)$ ——水在温度  $T$  下的密度，单位克每毫升 (g/mL)。

## F.2 测量模型

$$E_V = \frac{V_0 - \bar{V}}{V_0} \times 100\% \quad (\text{F.2})$$

将 F.1 代入到 F.2 中，得到公式 F.3；

$$E_V = \left( 1 - \frac{1}{V_0 \rho(T)} [m_3 - (m_1 + m_2)] \right) \times 100\% \quad (\text{F.3})$$

式中：  $V_0$ ——加液体积设定值，单位微升 ( $\mu\text{L}$ )；

$E_V$ ——加液体积误差，%。

### F.3 合成标准不确定度计算公式

依据不确定度传播率，当各输入量间不相关时，有：

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^n c^2(x_i)u^2(x_i) \quad (\text{F.4})$$

则

$$u_c = \sqrt{c_{m_1}^2 u_{m_1}^2 + c_{m_2}^2 u_{m_2}^2 + c_{m_3}^2 u_{m_3}^2 + c_T^2 u_T^2} \quad (\text{F.5})$$

由公式 (F.3) 可得

$$c_{m_1} = \frac{\partial E_V}{\partial m_1} = -\frac{1}{V_0 \rho} \times 100\% \quad (\text{F.6})$$

$$c_{m_2} = c_{m_3} = \frac{\partial E_V}{\partial m_2} = \frac{\partial E_V}{\partial m_3} = \frac{1}{V_0 \rho} \times 100\% \quad (\text{F.7})$$

$$c_T = \frac{\partial E_V}{\partial T} = \frac{\partial E_V}{\partial \rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{[m_3 - (m_1 + m_2)]}{V_0 \rho^2(T)} \cdot \frac{d\rho}{dT} \times 100\% \quad (\text{F.8})$$

### F.4 不确定度来源

不确定度来源包括：

a) 输入量  $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_3$  引入的标准不确定度  $u_{m_1}$ 、 $u_{m_2}$  和  $u_{m_3}$ 。

b) 输入量  $T$  引入的标准不确定度  $u_T$ 。

c) 以上是单次测量时的不确定度来源，在实际操作时，采用三次测量结果的平均值，因此还包括了测量重复性引入的不确定度分量  $u_{Rep}$ 。

## F.5 标准不确定度分量评定

F.5.1 输入量  $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_3$  引入的标准不确定度  $u_{m_1}$ 、 $u_{m_2}$  和  $u_{m_3}$  评定

选定一台分析仪，对加液体积误差重复测量 4 次，测量结果见表 F.1。

表 F.1 加液体积误差测量结果 ( $T=25.0^{\circ}\text{C}$ )

通道	设定体积	$m_1/\text{mg}$	$m_2/\text{mg}$	$m_3/\text{mg}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$V/\mu\text{L}$	$E_V/\%$
1	100 $\mu\text{L}$	6841.2	3077.7	10016.0	0.997043	97.388	/
		6840.7	3174.8	10115.3		100.096	
		6841.9	3274.6	10215.9		99.695	
		6841.4	3374.0	10314.8		99.695	

根据天平的检定证书，在称量值为  $0.1\text{ g}\leq m\leq 50\text{ g}$  时，天平的最大允许误差为  $\pm 0.5\text{ mg}$ ，天平重复性为  $0.1\text{ mg}$ ，天平分辨力为  $0.1\text{ mg}$ ，因此由天平称量引入的不确定度为：

$$u_{m_1} = u_{m_2} = u_{m_3} = \sqrt{\left(\frac{0.5}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0.1^2 + \left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.31\text{mg}$$

F.5.2 输入量  $T$  引入的标准不确定度  $u_T$  评定

使用的温度计的最大允许误差为  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，因此由温度测量引入的不确定度为

$$u_T = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0578^{\circ}\text{C}$$

F.5.3 测量重复性引入的标准不确定度  $u_{\text{Rep}}$  评定

3 次  $E_V$  重复性引入的不确定度采用极差法按照不确定度 A 类评定方法进行评定：

$$u_{\text{Rep}} = \frac{R}{C} = \frac{0.401\%}{1.69} = 0.24\%$$

## F.5.4 灵敏系数的计算

$$c_{m_1} = \frac{\partial E_V}{\partial m_1} = -\frac{1}{V_0 \rho} \times 100\% = -\frac{1}{100 \times 0.997043} \times 100\% = -1.003\%$$

$$c_{m_2} = c_{m_3} = \frac{\partial E_V}{\partial m_2} = \frac{\partial E_V}{\partial m_3} = \frac{1}{V_0 \rho} \times 100\% = \frac{1}{100 \times 0.997043} \times 100\% = 1.003\%$$

将附录 A 中纯水密度（换算为 g/mL 单位）与温度在[24.0°C, 26.9 °C]范围内的数据进行线性拟合，得到

$$\rho = 1.0036 - 0.0002607T \quad (\text{F.9})$$

根据式 (F.9)，得到

$$\frac{d\rho}{dT} = -0.0002607$$

因此，

$$\begin{aligned} c_T &= \frac{\partial E_V}{\partial T} = \frac{\partial E_V}{\partial \rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{[m_3 - (m_1 + m_2)]}{V_0 \rho^2(T)} \cdot \frac{d\rho}{dT} \times 100\% \\ &= \frac{[10115.3 - (6840.7 + 3174.8)]}{100 \times 0.997043^2} \times (-0.0002607) \times 100\% \\ &= -0.02617\% \end{aligned}$$

## F.6 标准不确定度一览表

标准不确定度一览表见表 F.2。

表 F.2 分析仪加液体积误差测量结果标准不确定度一览表

不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 $c_i$	$ c_i \times u(x_i) $
--------	--------	------------	-----------------------



	分量 $u(x_i)$		
$m_1$	0.31 mg	-1.003%	-0.0031093
$m_2$	0.31 mg	1.003%	0.0031093
$m_3$	0.31 mg	1.003%	0.0031093
$T$	0.0578°C	-0.02617%	-1.513E-05
测量重复性	0.24%	1	0.24%

#### F.7 合成标准不确定度

由公式 (F.4) 可得合成标准不确定度  $u_c$  为:

$$u_c = \sqrt{c_{m_1}^2 u_{m_1}^2 + c_{m_2}^2 u_{m_2}^2 + c_{m_3}^2 u_{m_3}^2 + c_T^2 u_T^2 + u_{rep}^2} = 0.59\%$$

#### F.8 合成标准不确定度

取包含因子  $k=2$ , 则扩展不确定度  $U$  为:

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.59\% = 1.2\%$$


---