

JJF(浙)

浙江省地方计量技术规范

JJF(浙) XXXX-2023

全性能降水自动监测系统校准规范

Calibration Specification For Full Performance Precipitation

Automatic Monitoring Systems

(报批稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

浙江省市场监督管理局

全性能降水自动监测 系统校准规范

JJF(浙)XXXX—2023

Calibration Specification For Full Performance

Precipitation Automatic Monitoring Systems

归口单位：浙江省市场监督管理局

主要起草单位：宁波市计量测试研究院

参加起草单位：浙江省计量科学研究院

中国计量大学

浙江中乾计量校准有限公司

浙江恒达仪器仪表股份有限公司

本规范委托宁波市计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

施江焕（宁波市计量测试研究院）

俞伟栋（宁波市计量测试研究院）

黄腓力（宁波市计量测试研究院）

参加起草人：

王维峰（宁波市计量测试研究院）

郑坚璐（浙江省计量科学研究院）

代雪娇（浙江中乾计量校准有限公司）

程银宝（中国计量大学）

潘志东（浙江恒达仪器仪表股份有限公司）

目 录

引 言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 概述.....	1
4 计量特性.....	1
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件.....	2
5.2 标准物质及其他设备.....	2
6 校准项目和校准方法.....	2
6.1 校准前的检查.....	2
6.2 温度模块.....	3
6.3 pH 模块.....	3
6.4 电导率模块.....	4
6.5 离子色谱模块.....	5
7 校准结果表达.....	6
8 复校时间间隔.....	6
附录 A 校准记录格式.....	7
附录 B 校准证书（内页）格式.....	9
附录 C.1 监测系统 pH 示值误差的测量不确定度评定示例.....	10
附录 C.2 监测系统电导率引用误差的测量不确定度评定示例.....	12
附录 C.3 监测系统离子组分最小检测浓度的测量不确定度评定示例.....	15

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《通用计量名词术语与定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编制。

本规范参考了 JJF 1547-2015《在线 pH 计校准规范》、JJG 376-2007《电导率仪检定规程》、JJG823 -2014《离子色谱仪检定规程》、HJ/T165-2004《酸沉降监测技术规范》等规范。

本规范为首次发布。

全性能降水自动监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于测定 pH、电导率以及离子组分的全性能降水自动监测系统（以下简称监测系统）的校准。

2 引用文件

JJF 1547-2015 《在线 pH 计校准规范》

JJG 376-2007 《电导率仪检定规程》

JJG823 -2014 《离子色谱仪检定规程》

HJ/T165-2004 《酸沉降监测技术规范》

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

监测系统是由电化学测量原理的 pH 模块、电导模块以及电导检测器测量原理的离子色谱模块组成，可自动连续监测地下水、地表水、生活污水和工业废水等水体中的 pH、电导率和离子组分浓度，包括自动进样器、样品池、检测器、数据处理系统等部件，如图 1 所示。

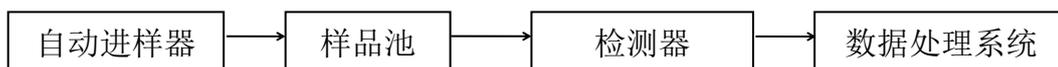


图 1 监测系统结构示意图

4 计量特性

监测系统主要技术指标见表 1

表 1 计量性能要求

温度模块	温度示值误差 (°C)	±0.5
pH 模块	pH 示值误差	±0.1
	pH 重复性	≤0.05
	pH 稳定性	±0.1
电导率模块	电导率引用误差 (%FS)	±2.0
	电导率重复性 (%FS)	≤1.0
	电导率稳定性 (%FS)	±2.0
离子色谱	基线噪声 (μS)	≤0.02

模块	基线漂移 ($\mu\text{S}/30\text{min}$)	≤ 0.1
	最小检测浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	≤ 0.02
	定性重复性 (%)	≤ 1.5
	定量重复性 (%)	≤ 3
	稳定性 (%)	± 10

*以上所有指标不用于合格性判别, 仅提供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

温度: (5~40) °C;

相对湿度: $\leq 85\%$ 。

5.2 标准物质及其他设备

5.2.1 pH 溶液标准物质

采用国家有证 pH 溶液标准物质, 不确定度不大于 0.01 ($k=2$)。

5.2.2 电导率溶液标准物质

采用国家有证电导率溶液标准物质, 相对不确定度不大于 0.25% ($k=2$)。

5.2.3 离子溶液标准物质

采用国家有证氯离子和钠离子溶液标准物质, 相对不确定度不大于 2% ($k=2$)。

5.2.4 温度计

温度范围 (5~60) °C, 温度测量最大允许误差不超过 ± 0.1 °C。

5.2.5 恒温槽

温度范围 (5~60) °C, 温度均匀性不大于 ± 0.2 °C, 温度波动度不大于 0.2°C。

5.2.6 实验用水

去离子水或二次蒸馏水。

5.2.7 容量瓶和移液管: A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前的检查

检查监测系统有无下列标志: 名称、型号、出厂编号、制造厂名等, 以及有无影响其计量特性的缺陷。

6.2 温度模块

6.2.1 温度示值误差

将温度计和监测系统的温度探头放置恒温水槽中（温度计和温度探头尽量靠近），在正常使用温度范围内均匀选择 3 个温度点（如 10 °C、25 °C、40 °C）。待温度计示值稳定后进行读数，重复测量 2 次，计算平均值，按公式（1）计算温度示值误差 δ_{ts} 。

$$\delta_{ts} = \overline{\delta}_t - \overline{\delta}_{ts} \quad (1)$$

式中： $\overline{\delta}_t$ —温度探头测量平均值，°C；

$\overline{\delta}_{ts}$ —温度计测量平均值，°C。

6.3 pH 模块

6.3.1 pH 示值误差

选用两种 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4 和 7），重复测量 3 次，计算平均值 $\overline{\text{pH}}$ ，按公式（2）计算 pH 示值误差 ΔpH 。

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_s \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{pH}}$ —3 次 pH 测量平均值；

pH_s —pH 溶液标准值。

6.3.2 pH 重复性

选用 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4），重复测量 7 次，计算平均值 $\overline{\text{pH}}_i$ ，按公式（3）计算 pH 重复性 s_{pH} 。

$$s_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}}_i)^2}{6}} \quad (3)$$

式中： pH_i —第 j 次 pH 测量值；

$\overline{\text{pH}}_i$ —7 次 pH 测量平均值。

6.3.3 pH 稳定性

4h 后，选用 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4），重复测量 3 次，计

算平均值 $\overline{\text{pH}}_w$ ，按公式(4)计算pH稳定性 ΔpH_w 。

$$\Delta\text{pH}_w = \overline{\text{pH}}_w - \overline{\text{pH}} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{pH}}_w$ —3次pH测量平均值；

$\overline{\text{pH}}$ —4h前6.3.1中pH测量平均值。

6.4 电导率模块

6.4.1 电导率引用误差

选用两种电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为147 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和1410 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量3次，计算平均值，按公式(5)计算电导率引用误差 Δk 。

$$\Delta k = \frac{\bar{k} - k_s}{k_F} \times 100\% \quad (5)$$

式中： \bar{k} —3次电导率测量平均值；

k_s —电导率溶液标准值；

k_F —电导率量程的上限值。

6.4.2 电导率重复性

选用电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为147 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量7次，计算平均值 \bar{k}_i ，按公式(6)计算电导率重复性 $s_{\text{电导}}$ 。

$$s_{\text{电导}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k}_i)^2}{6}} \times \frac{1}{k_F} \times 100\% \quad (6)$$

式中： k_i —第 j 次电导率测量值；

\bar{k}_i —7次电导率测量平均值。

6.4.3 电导率稳定性

4h后，电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为147 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量3次，计算平均值 \bar{k}_w ，按公式(7)计算电导率稳定性 Δk_w 。

$$\Delta k_w = \frac{\bar{k}_w - \bar{k}}{k_F} \times 100\% \quad (7)$$

式中： \bar{k}_w —3次电导率测量平均值；

\bar{k}_m —4h 前 6.4.1 中电导率测量平均值。

6.5 离子色谱模块

6.5.1 基线噪声和基线漂移

基线噪声为 30min 内基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值。

基线漂移用 30min 内基线偏离起始点最大信号值表示。

6.5.2 最小检测浓度

选用相应的检测离子浓度 (Cl^- — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$; Na^+ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$) 进行测定, 记录色谱图, 由色谱峰高和基线噪声, 按公式 (8) 计算最小检测浓度 C_{\min} 。

$$C_{\min} = \frac{2H_N C}{H} \quad (8)$$

式中: H_N —基线噪声峰峰值, μS ;

C —标准溶液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

H —标准溶液的色谱峰高, μS ;

6.5.3 定性、定量重复性

选取相应的检测离子浓度 (Cl^- — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$; Na^+ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$) 进行测量, 连续进样 7 次, 记录色谱峰的保留时间和峰面积, 按公式 (9) 计算相对标准偏差 RSD_7 。

$$\text{RSD}_{7\text{定性(定量)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{6}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: X_i —第 i 次离子浓度保留时间和峰面积的测量值;

\bar{X}_i —7 次离子浓度保留时间和峰面积的测量平均值。

6.5.4 稳定性

选用相应的检测离子浓度 (Cl^- — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$; Na^+ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$), 进行初始测定, 4h 后重复测量 3 次, 计算平均值, 按公式 (10) 计算监测系统稳定性 S 。

$$S = \frac{\bar{C}_i - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中: \bar{C}_i —3 次测量平均值, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

C_0 —初始值, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7 校准结果表达

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”或“校准报告”；
- 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) 证书或报告的唯一性标识（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) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由监测系统的使用情况、使用者、监测系统本身质量等诸因素所决定，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。如果更换重要部件、维修或对监测系统性能有怀疑时，应随时校准。

附录 A 校准记录格式

送校单位_____校准地点：_____

器具名称_____型号规格_____器具编号_____

制造单位_____本次校准结果的不确定度_____

校准日期_____证书编号_____

温度_____℃ 相对湿度_____% 校准员_____核验员_____

校准依据_____

校准所用的主要计量标准器

名称/型号	测量范围	最大允许误差/不确定度	证书编号	有效期

A.1 校准前的检查

A.2 温度模块：(°C)

温度示值误差							
恒温水槽 示值	温度计示值			温度探头测量值			示值误差
	1	2	平均值	1	2	平均值	

A.3 pH 模块：

pH 示值误差						温度： °C	
标准值	测量值				示值误差		
	1	2	3	平均值			

pH 重复性								温度： °C
标准值	测量值							重复性
	1	2	3	4	5	6	7	

pH 稳定性					温度:	°C
初始值	4h 后测量值				稳定性	
	1	2	3	平均值		

A.4 电导率模块:

电导率引用误差							温度:	°C
测量	量程上限	标准值	测量值 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)				引用误差	
	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1	2	3	平均值		

电导率重复性								温度:	°C
标准值	测量值 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)							标准偏差	重复性
	1	2	3	4	5	6	7		

电导率稳定性						温度:	°C
量程上限	初始值	4h 后测量值 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)				稳定性	
		($\mu\text{s}/\text{cm}$)	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1	2		3

A.5 离子色谱模块:

离子类型	离子浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)								
基线噪声	基线漂移								
峰高	最小检测限浓度								
序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD _{定性、定量}
保留时间									
峰面积									
测量值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	初始值	1		2		3		平均值	
稳定性									

附录 B 校准证书（内页）格式

温度： °C

相对湿度： %

B.1 外观

B.2 校准结果：

序号	参数	计量性能	结果	
B2.1	温度模块	温度示值误差		
B2.2	pH 模块	pH 示值误差		
		pH 重复性		
		pH 稳定性		
B2.3	电导率模块	电导率引用误差		
		电导率重复性		
		电导率稳定性		
B2.4	离子色谱模块	基线噪声		
		基线漂移		
		最小检测浓度		
		定性重复性		
		定量重复性		
		稳定性		

B.3 校准结果的不确定度

附录 C.1 监测系统 pH 示值误差的测量不确定度评定示例

C.1.1 概述

C.1.1.1 环境条件：温度：(5~40) °C，相对湿度：≤85%。

C.1.1.2 计量标准：国家有证 pH 溶液标准物质。

C.1.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用 pH 溶液标准物质（25°C时，pH 约为 4），重复测量 3 次，按公式（C.1）计算 pH 示值误差。

C.1.2 测量模型

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_s \quad (\text{C.1})$$

式中： ΔpH —示值误差；

$\overline{\text{pH}}$ —测量平均值；

pH_s —pH 溶液标准值。

C.1.3 标准不确定度评定

C.1.3.1 pH 测量重复性引入的不确定度 $u(\overline{\text{pH}})$ 。

选用 GBW (E) 130070 型 pH 溶液标准物质（25°C时，pH 为 4.00）对监测系统的 pH 模块进行重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果如下：4.01、4.04、4.02、4.01、4.02、4.03、4.01、4.01、4.04、4.02，求得：

$$\text{实验标准偏差：} s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2}{n-1}} = 0.012$$

实际测量中，以 3 次测量平均值作为测量结果，则：

$$u(\overline{\text{pH}}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.007$$

C.1.3.2 pH 分辨力引入的不确定度 $u_1(\overline{\text{pH}})$

已知监测系统的 pH 分辨力为 0.01，按均匀分布考虑，则：

$$u_1(\overline{\text{pH}}) = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.003$$

由 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》知：测量重复性和分辨

力引入的不确定度分量取一较大值，而不能同时纳入，由于 $u_1(\overline{\text{pH}})$ 小于 $u(\overline{\text{pH}})$ ，可以忽略分辨力引入的不确定度分量的影响。

C.1.3.3 标准物质引入的不确定度 $u(\text{pH}_s)$

查 GBW (E) 130070 型 pH 溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确定度为：
$$u(\text{pH}_s) = \frac{0.01}{3} = 0.004$$

C.1.3.4 恒温槽温度波动引入的不确定度 $u(\text{pH}_{s1})$

按恒温槽温度波动度不大于 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ，查得 pH 值的温度系数约为 $0.009/^\circ\text{C}$ ，按均匀分布考虑，则有：
$$u(\text{pH}_{s1}) = \frac{0.009 \times 0.2}{\sqrt{3}} = 0.001$$

C.1.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 1。

表 1 标准不确定度一览表

不确定度来源	a_i	k_i	$u(x_i)$
pH 测量重复性	0.012	$\sqrt{3}$	0.007
标准物质定值	0.01	3	0.004
恒温槽温度波动	0.00042	$\sqrt{3}$	0.001

C.1.5 合成标准不确定度的计算

$$\text{灵敏系数 } c_1 = \frac{\partial \Delta \text{pH}}{\partial \text{pH}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta \text{pH}}{\partial \text{pH}_s} = -1$$

由于各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta \text{pH}) = \sqrt{c_1^2 u(\overline{\text{pH}})^2 + c_2^2 u(\text{pH}_s)^2 + c_2^2 u(\text{pH}_{s1})^2} = 0.01$$

C1.6 扩展不确定度的表示

取 $k=2$ ，监测系统 pH 示值误差的扩展不确定度：

$$U = k \cdot u_c(\Delta \text{pH}) = 2 \times 0.01 = 0.02$$

附录 C.2 监测系统电导率引用误差的测量不确定度评定示例

C.2.1 概述

C.2.1.1 环境条件：温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%。

C.2.1.2 计量标准：国家有证电导率溶液标准物质。

C.2.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为147μS/cm），重复测量3次，按公式（C.2）计算电导率引用误差。

C.2.2 测量模型

$$\Delta k = \frac{\bar{k} - k_s}{k_F} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

式中：Δκ—示值引用误差

\bar{k} —3次电导率测量平均值；

k_s —电导率溶液标准值；

k_F —电导率量程的上限值。

C.2.3 标准不确定度评定

C.2.3.1 电导率测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{\kappa})$ 。

选用 GBW (E) 130108 型电导率溶液标准物质（25℃时，电导率为147.2μS/cm）对监测系统的电导率模块进行重复测量10次，对测量结果进行分析，结果如下（μS/cm）：147.4、147.7、147.2、147.1、146.8、147.3、147.1、147.6、148.0、147.4，求得：

$$\text{实验标准偏差：} s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_i - \bar{\kappa})^2}{n-1}} = 0.35 \mu\text{S/cm}$$

实际测量中，以3次测量平均值作为测量结果，则：

$$u(\bar{\kappa}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.20 \mu\text{S/cm}$$

C.2.3.2 电导率分辨力引入的不确定度 $u(\kappa_i)$

已知监测系统的电导率分辨力为0.1μS/cm，按均匀分布考虑，则：

$$u(\bar{\kappa}_1) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03\mu\text{S/cm}$$

由 JJF1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》知：测量重复性和分辨力引入的不确定度分量取一较大值，而不能同时纳入，由于 $u(\bar{\kappa}_1)$ 小于 $u(\bar{\kappa})$ ，可以忽略分辨力引入的不确定度分量的影响。

C.2.3.3 标准物质引入的不确定度 $u(\kappa_s)$ 。

查 GBW(E) 130108 型电导率溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确定度为：

$$u(\kappa_s) = \frac{147.2 \times 0.25\%}{2} = 0.19 \mu\text{S/cm}$$

C.2.3.4 恒温槽温度波动引入的不确定度 $u(\kappa_{s1})$

按恒温槽温度波动度不大于 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，查得电导率标物的温度系数约为 $2\%/^\circ\text{C}$ ，按均匀分布考虑，则：

$$u(\kappa_{s1}) = \frac{147.2 \times 2\% \times 0.2}{\sqrt{3}} = 0.34\mu\text{S/cm}$$

C.2.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 2。

表 2 标准不确定度一览表 ($\mu\text{S/cm}$)

不确定度来源	a_i	k_i	$u(x_i)$
电导率测量重复性	0.35	$\sqrt{3}$	0.20
标准物质定值	0.38	2	0.19
恒温槽温度波动	0.59	$\sqrt{3}$	0.34

C.2.5 合成标准不确定度的计算

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial \Delta \kappa}{\partial \kappa} = \frac{1}{\kappa_F} = 0.005 \text{ cm}/\mu\text{S}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta \kappa}{\partial \kappa_s} = -\frac{1}{\kappa_F} = -0.005 \text{ cm}/\mu\text{S}$$

由于电导率模块的量程上限为 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{\kappa}_1)^2 + c_2^2 u(\kappa_S)^2 + c_2^2 u(\kappa_{S1})^2} = 0.003 \mu\text{S}/\text{cm}$$

$$u_{rc}(\Delta\kappa) = \frac{0.003}{200} \times 100\% = 0.15\% \text{FS}$$

C2.6 扩展不确定度的表示

取 $k=2$ ，监测系统电导率引用误差的扩展不确定度：

$$U_r = k \cdot u_{rc}(\Delta\kappa) = 2 \times 0.15\% = 0.3\% \text{FS}$$

附录 C.3 监测系统离子组分最小检测浓度的测量不确定度评定示例

C.3.1 概述

C.3.1.1 环境条件：温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%。

C.3.1.2 计量标准：采用国家有证氯离子溶液标准物质。

C.3.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用 0.5μg/mL 氯离子溶液标准物质进样测量，记录色谱峰高和基线噪声，按公式 (C.3) 计算离子组分最小检测浓度 C_{\min} 。

C.3.2 测量模型

$$C_{\min} = \frac{2H_N C}{H} \quad (\text{C.3})$$

式中： C_{\min} —最小检测浓度；

H_N —基线噪声；

C —标准溶液浓度；

H —标准溶液的色谱峰高。

C.3.3 不确定度评定

C.3.3.1 测量重复性引入的不确定度 $u_r(H)$

选用 0.5μg/mL 的氯离子标准溶液对监测系统的离子色谱模块进行重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果如下 (μS)：0.1119、0.1111、0.1135、0.1146、0.1138、0.1126、0.1116、0.1115、0.1121、0.1111，求得：

$$RSD_H = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{H}} \times 100\% = \frac{0.0012}{0.1124} \times 100\% = 1.06\%$$

$$u_r(H) = \frac{RSD_{(H)}}{\sqrt{10}} \times 100\% = 0.34\%$$

C.3.3.2 标准溶液引入的不确定度 $u_r(C_s)$

标准溶液配制引入的不确定度由标准物质、稀释用吸量管和容量瓶引入的，分别记为 u_{1r} 、 u_{2r} 和 u_{3r} 。

1) 标准物质引入的不确定度 u_{1r}

查 GBW (E) 080269 型氯离子溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确

定度为: $u_{1r} = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$

2) 稀释用吸量管引入的不确定度 $u_r(C_{s1})$

A 级 1 mL 分度吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.008\text{mL}$, 按三角分布, 则:

$$u_{2r} = \frac{0.008}{\sqrt{6} \times 1} \times 100\% = 0.33\%$$

3) 稀释用容量瓶引入的不确定度

A 级 200mL 容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.15\text{mL}$, 按三角分布, 则:

$$u_{3r} = \frac{0.15}{\sqrt{6} \times 200} \times 100\% = 0.031\%$$

以上各输入量彼此独立, 即得标准溶液引入的不确定度为:

$$u_r(C_s) = \sqrt{u_{1r}^2 + u_{2r}^2 + u_{3r}^2} = \sqrt{0.5\%^2 + 0.33\%^2 + 0.031\%^2} = 0.60\%$$

C.3.3.3 进样体积引入的不确定度 $u_r(V)$

查 $25\mu\text{L}$ 的微量进样器的最大允许误差为 4%, 按均匀分布, 则:

$$u_r(V) = \frac{0.04}{\sqrt{3}} \times 100 = 2.31\%$$

C.3.3.4 基线噪声引入的不确定度 $u_r(H_N)$

待基线稳定后, 对基线进行重复测量 10 次, 对测量结果进行分析, 结果如下 (μS): 0.0020、0.0020、0.0022、0.0023、0.0021、0.0019、0.0018、0.0016、0.0021、0.0022, 求得:

$$RSD_{H_N} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_{Ni} - \overline{H_N})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\overline{H_N}} \times 100\% = \frac{0.00021}{0.002} \times 100\% = 10.38\%$$

$$u_r(H_N) = \frac{RSD_{H_N}}{\sqrt{10}} \times 100\% = 3.28\%$$

C.3.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 3。

表3 标准不确定度一览表

不确定度来源	a_i	k_i	$u(x_i)$
离子浓度测量重复性	1.06%	$\sqrt{10}$	0.34%
标准溶液	0.60%	1	0.60%
进样体积	4%	$\sqrt{3}$	2.31%
基线噪声	10.38%	$\sqrt{10}$	3.28%

C.3.5 合成标准不确定度的计算

由于各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_r(C_{\min}) = \sqrt{u_r^2(H) + u_r^2(C_s) + u_r^2(V) + u_r^2(H_N)} = \sqrt{0.34\%^2 + 0.60\%^2 + 2.31\%^2 + 3.28\%^2} = 4.1\%$$

C.3.6 扩展不确定度的表示

取 $k=2$ ，监测系统氯离子最小检测浓度的扩展不确定度为：

$$U_r = k \cdot u_r(C_{\min}) = 2 \times 4.1\% = 8.2\%$$