

全国物理化学计量技术委员会（MTC17）

JJG823-XXXX

不确定度评定报告

单位*****

2026 年 08 月

本规范拟评定离子色谱仪的泵流量设定值示值误差、泵流量稳定性、最小检测浓度检定结果的不确定度。

一、离子色谱仪泵流量设定值示值误差和流量稳定性测量结果不确定度评定

1.1 测量过程简述

1.1.1 仪器设备：离子色谱仪；

1.1.2 环境条件：温度（10-30）℃；相对湿度 ≤85%。

1.1.3 试剂耗材：水、容量瓶、电子天平、电子秒表、密度计；

1.1.4 测定方法：

启动仪器，压力稳定后，按检定规程要求设定流量，在分离柱出口处用称重过的容量瓶收集流动相，同时用秒表计时，收集规定时间流出的流动相，在天平上称重，计算 S_S 和 S_R 。

1.2 测量模型和不确定度计算公式

S_S 和 S_R 的计算公式如下：

$$S_S = (\bar{F}_m - F_S) / F_S \times 100\% \quad (1)$$

$$S_R = (F_{\max} - F_{\min}) / \bar{F}_m \times 100\% \quad (2)$$

$$F_m = (W_2 - W_1) / (\rho_t \cdot t) \quad (3)$$

式中： F_m —流量实测值，mL/min；

W_2 —容量瓶+流动相的质量，g；

W_1 —容量瓶的质量，g；

ρ_t —实验温度下流动相的密度，g/cm³；

t —收集流动相的时间，min；

$\bar{F}_m$ —同一组流量测量的算术平均值，mL/min；

F_S —流量设定值，mL/min；

$F_{\max}$ —同一组流量测量中的最大值，mL/min；

$F_{\min}$ —同一组流量测量中的最小值，mL/min。

根据（1）和（2）式，设定流量的不确定度将取决于收集流动相质量的不确定度、收集时间的不确定度和流动相的密度不确定，其数学表达式见下式：

$$S_s = W / (\rho_t \times t \times F_s) - 1$$

由于 W 、 ρ 和 t 是相互独立， F_s 为常数，根据数学模型和不确定度的传递原理，得出：

$$\left[\frac{u(S_s)}{S_s} \right]^2 = \left[\frac{u(W)}{W} \right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho} \right]^2 + \left[\frac{u(t)}{t} \right]^2$$

1.3 标准不确定度的评定

1.3.1 流动相的重量标准不确定度 $\left[\frac{u(W)}{W} \right]$ ：

流动相的重量标准不确定度来自两方面，第一为称量重复性，参照电子天平 XP204（ $d=0.1\text{ mg}$, $\text{Max}=220\text{ g}$ ），在称量重量 5000 mg 左右时，称量重复性不确定度为 0.00002%；第二为天平检定证书给出的示值误差不确定度，经查为 0.003%。第三在称量流动相前要先称量容器重量，再称量容器和流动相的重量，所以称量流动相实际为两次称量，并且一般收集流动相为（5~10）g 左右，其计算结果如下式：

$$\frac{u(W)}{W} = 2 \times \sqrt{0.00002^2 + 0.003^2} = 0.006\%$$

1.3.2 流动相的密度标准不确定度 $\left[\frac{u(\rho)}{\rho} \right]$ ：

根据检定规程要求，流动相一般为水，检定温度在（15~35）℃，此项标准不确定度可估计为 0.1%。

1.3.3 收集时间标准不确定度 $\left[\frac{u(t)}{t} \right]$ ：

根据检定规程，一般收集时间为（2~10）分钟，并采用秒表计时，查询相关校准证书可知，测量标准值为 2 分钟左右时，其标准不确定度为 1.5 ms，故计算此项标准不确定度为 0.00125%。

1.4 合成标准不确定度

合成标准不确定度计算结果

$$\frac{u(S_s)}{S_s} = \sqrt{\left[\frac{u(W)}{W} \right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho} \right]^2 + \left[\frac{u(t)}{t} \right]^2} = 0.10\%$$

1.5 扩展不确定度

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_c$$

取包含因子 $k=2$

$$U_{\text{rel}} = 2 \times 0.10\% = 0.2\%$$

对于泵稳定性 S_R 测量结果的不确定度分析可知，其不确定度的主要来源与 S_R 相同，故其扩展不确定度为 0.2% ($k=2$)。

二、离子色谱仪的最小检测浓度结果不确定度评定

2.1 测量过程简述

2.1.1 仪器设备：离子色谱仪；

2.1.2 环境条件：温度（10-30）℃；相对湿度 ≤85%。

2.1.3 试剂耗材：水、水中氯根成分分析标准物质（GBW(E)080268）、锂单元素溶液标准物质（GBW(E)080547）、水中亚硝酸盐氮溶液标准物质（GBW(E)080223）、水中碘离子溶液标准物质（GBW(E)082815）、葡萄糖纯度标准物质（GBW10062）。准确度等级为 A 级的 2 mL 单标线吸量管、5 mL 单标线吸量管、100 mL 单标线容量瓶、200 mL 单标线容量瓶。

2.1.4 测定方法：

仪器在正常运行下，选取检测器相应的检测离子浓度（ Cl^- : 0.5 $\mu\text{g/mL}$; Li^+ : 0.2 $\mu\text{g/mL}$; NO_2^- : 1.0 $\mu\text{g/mL}$; I^- : 0.5 $\mu\text{g/mL}$; 葡萄糖: 0.5 $\mu\text{g/mL}$ ）进行测定，并记录色谱图，用色谱峰高、基线噪声和定量环体积，按公式计算检出限。下面以电导检测器为例进行计算：

2.2 测量模型和不确定度计算公式

$$C_{\text{min}} = \frac{2H_N c \times V}{25H}$$

式中： C_{min} —最小检出量， $\mu\text{g/mL}$ ；

H_N —基线噪声峰， $\mu\text{S/cm}$ ；

c —标准溶液浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

H —标准溶液的色谱峰高， $\mu\text{S/cm}$ ；

V —进样体积， μL 。

根据数学模型，检出限的不确定度将取决于标准溶液浓度的不确定度、测量峰高的不确定度、定量环体积的不确定度和测量基线噪声的不确定度。

分析公式，由于 C 、 H_N 、 V 和 H 之间相互独立，根据数学模型和不确定度的传递原理，得出：

$$\left[\frac{u(C_{min})}{C_{min}} \right]^2 = \left[\frac{u(c)}{c} \right]^2 + \left[\frac{u(H_N)}{H_N} \right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V} \right]^2 + \left[\frac{u(H)}{H} \right]^2$$

2.3 标准不确定度的评定

2.3.1 检定溶液浓度的相对标准不确定度 $\left[\frac{u(c)}{c}\right]$

该项标准不确定主要由标准物质的标准不确定度、二次稀释产生的标准不确定度和稀释过程中环境温度等因素引起的标准不确定度等组成。

以氯检定溶液 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 为例，将 GBW (E) 080268 Cl⁻溶液标准物质 $1000 \mu\text{g/mL}$ 进行 2:100 和 5:200 二次稀释而得到 $0.50 \mu\text{g/mL}$ 。其数学模型如下：

$$c = c_b / \left(\frac{V_{100}}{V_2} \times \frac{V_{200}}{V_5} \right) \dots\dots\dots (4)$$

式中： c —标准溶液中 Cl⁻浓度 $0.50 \mu\text{g/L}$ ；

c_b —Cl⁻溶液标准物质 $1000 \mu\text{g/L}$ ；

V_{100} 、 V_{200} —100 mL；200 mL 单标线容量瓶；

V_2 、 V_5 —2mL；5mL 单刻线吸量管；

依据玻璃量器的计量检定规程对 2 mL、5 mL 单刻线吸量管；100 mL、200 mL 容量瓶的 A 级最大允差、温度变化对溶剂和玻璃量器对配制溶液的浓度影响三个方面来合成 V_2 、 V_5 、 V_{100} 、 V_{200} 的不确定度。

以 200 mL 的容量瓶为例，配制溶液使用的容量瓶经检定为 A 级，根据检定证书，其容许误差为 $\pm 0.15 \text{ mL}$ ，按照三角分布计算，则由定容体积引入的不确定度为：

$$\frac{0.15}{\sqrt{6} \times 200} \times 100\% = 0.031\%。$$

溶液配制和定容时，环境温度控制在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，配制时超纯水、容量瓶等均提前进行温度平衡，由定容体积随温度变化引入的不确定度计算如下：

容量瓶校准时的温度为 20°C ，按照温度波动变化 2°C 来考虑体积变化对溶液浓度的影响。一般玻璃量器体积膨胀系数 $\beta = 9.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ，值很小，因此环境温度变化对玻璃量器容量的影响可忽略不计，仅考虑溶剂的影响。已知 20°C 时水的膨胀系数 $\beta = 2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ ，以水体积膨胀系数为计算依据，则容量瓶体积随温度变化引入的相对标准不确定度：

$$u_{\text{sol}(V_{200})} = \frac{200\text{mL} \times 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C} \times 2^\circ\text{C}}{\sqrt{3} \times 200\text{mL}} \times 100 = 0.024\%$$

Cl⁻溶液标准物质的标准不确定度由证书给出，即为： $u(c_b)/c_b=0.35\%$ 。容量器具的不确定度是由常用玻璃器具检定规程里查到的A级量器最大允差，并按均匀分布计算得到，结果列于表1。

表1 检定溶液浓度的相对标准不确定度分析

项目	容量允差引入 不确定度	环境温度变化对容 器影响不确定度	环境温度变化对溶 剂影响不确定度
$u(V_2)/V_2$	0.2%	/	0.024%
$u(V_5)/V_5$	0.3%	/	0.024%
$u(V_{100})/V_{100}$	0.04%	/	0.024%
$u(V_{200})/V_{200}$	0.031%	/	0.024%
$\frac{u(c_b)}{c_b}$	0.35%		

由公式（4）可得标准溶液的标准不确定度 $u(c)/c$ 为：

$$u(c)/c = \sqrt{\left[\frac{u(V_2)}{V_2}\right]^2 + \left[\frac{u(V_5)}{V_5}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{200})}{V_{200}}\right]^2 + \left[\frac{u(c_b)}{c_b}\right]^2} = 0.51\%$$

2.3.2 测量氯峰高的相对标准不确定度 $\left[\frac{u(H)}{H}\right]$ ：

该项不确定是主要由测量峰高 A 类标准不确定度和仪器分辨率的标准不确定度为来源。在规程中测量氯峰高时，要连续重复测量三次，取其平均值。而且规程中测量六次的重复性要求为 2 %，所以测量氯峰高 A 类标准不确定度可以为 $2\%/\sqrt{3}=1.16\%$ 。一般仪器分辨率来说，其相对 0.5mg/L 氯峰高为 0.5%，假设符合均匀分布，则仪器分辨率的标准不确定度 $0.5\%/\sqrt{3}=0.3\%$ 。经合成，测量氯峰高的相对标准不确定度为 1.20%。

2.3.3 测量基线噪声的不确定度 $\left[\frac{u(H_N)}{H_N}\right]$ ：

仪器基线噪声的不确定度来源主要是由环境的变化、仪器的状态等因素引起，根据我们的经验，估计测量基线噪声引起的最大允差为 40%，假设符合均匀分布，则测量基线噪声的标准不确定度 $40\%/\sqrt{3}=23.1\%$ 。

2.3.4 定量环体积的不确定度 $\left[\frac{u(V)}{V}\right]$ ：

该项不确定度主要是以定量环的体积误差带来的，此项不确定度估计为 5%。

2.4 合成标准不确定度

合成标准不确定度计算结果：

$$\frac{u(C_{\min})}{C_{\min}} = \sqrt{\left[\frac{u(c)}{c}\right]^2 + \left[\frac{u(H_N)}{H_N}\right]^2 + \left[\frac{u(H)}{H}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2} = 23.7\%$$

2.5 扩展不确定度

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_c$$

取扩展因子为 $k=2$

$$U_{\text{rel}} = 2 \times 23.7\% = 48\%$$

通过我们对不同仪器的检出限水平进行统计，其氯的检出限为 $0.006 \mu\text{g/mL}$ 左右，其扩展不确定度($k=2$)为：

$$U = 0.006 \times 48\% = 0.0028 \mu\text{g/mL}$$

2.6 离子色谱仪最小检测浓度测量结果的不确定度分析结果

离子色谱仪分析其它四种离子最小检测浓度的不确定度分析过程氯离子的不确定度分析过程相同，列于下表 2：

表 2 离子色谱仪检出限测量结果的不确定度分析 ($\mu\text{g/mL}$)

元素	Cl^-	Li^+	NO_2^-	I^-	葡萄糖
测量结果不确定度 U ($\mu\text{g/mL}$)	0.0028	0.0024	0.0026	0.0033	0.0020
规程检出限指标 DL_A ($\mu\text{g/mL}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$(\text{DL}_A) / U$	3.6	4.2	3.9	3.5	5