

JJF(闽)1137-2023

JJF

福建省地方计量技术规范

JJF(闽)1137-2023

自动取样溶出仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Sampling Dissolution Apparatus

2023-07-26 发布

2023-10-26 实施

福建省市场监督管理局 发布

自动取样溶出仪校准规范

Calibration Specification for
Automatic Sampling Dissolution Apparatus

JJF (闽) 1137-2023

归口单位：福建省市场监督管理局

主要起草单位：龙岩市计量所

参加起草单位：龙岩市食品药品检验检测中心

科理龙仪器（厦门）有限公司

本规范委托福建省计量规范技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

黄晓冬（龙岩市计量所）

张智琪（龙岩市计量所）

郑振强（龙岩市计量所）

参加起草人：

徐 洁（龙岩市食品药品检验检测中心）

郑陈业（科理龙仪器（厦门）有限公司）

福建省计量规范技术委员会

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)
4.1 温度偏差	(2)
4.2 转速误差	(2)
4.3 容量误差	(2)
4.4 重复性	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 校准介质	(2)
5.3 校准用计量器具及配套设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(3)
6.1 温度偏差	(3)
6.2 转速误差	(3)
6.3 容量误差	(3)
6.4 重复性	(4)
7 校准结果表达	(5)
8 复校时间间隔	(5)
附录A	(6)
附录B	(7)
附录C	(9)

引 言

本规范按照 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》、JJF 1071—2010 《国家计量校准规范编写规则》 为基础性系列规范进行制定。

本规范参考 《中华人民共和国药典》 (2020 版, 四部 0931 溶出度与释放度测定) 和 GB/T 12810-2021 《实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法》 编制而成。

本规范为首次制定。

福建省计量规范技术委员会

自动取样溶出仪校准规范

1 范围

本规范适用于自动取样溶出仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列版本的文件：

JJG 146-2006 移液器

JJG 196-2006 常用玻璃量器

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12810-2021 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法

《中华人民共和国药典》（2020 版，四部 0931 溶出度与释放度测定）

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

自动取样溶出仪（以下简称溶出仪）是利用电机带动搅拌桨或转篮在溶出杯中转动，在一定时间、转速、温度条件下使固体制剂溶出，并按一定比例自动取样、稀释、定容的仪器。可分为溶出和取样稀释两部分，溶出部分主要由电机、恒温水浴、转杆、转篮、搅拌桨、转筒、溶出杯等组成；取样稀释部分主要由补液杯、电磁阀、过滤器、注射泵、样品瓶等组成。

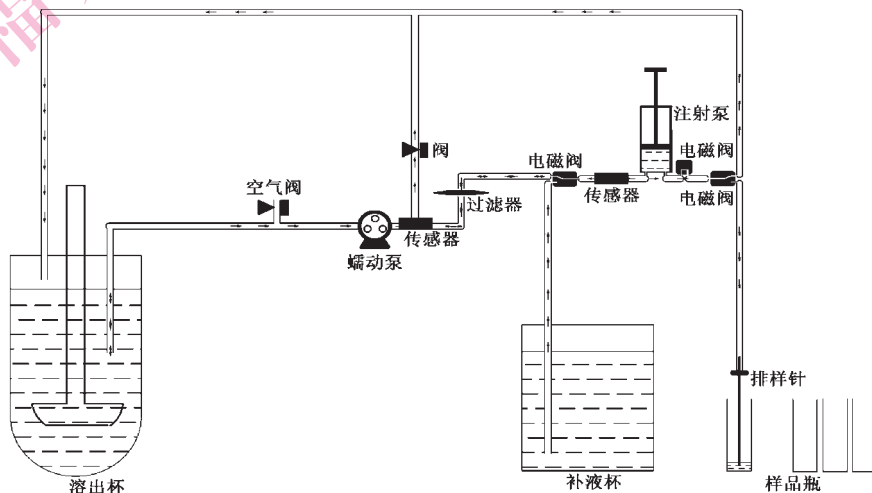


图 1 仪器原理示意图

4 计量特性

4.1 温度偏差

不超过 ± 0.5 °C。

4.2 转速误差

MPE: $\pm 4\%$ 。

4.3 容量误差

溶出仪在标准温度 20 °C 时，取样容量最大允许误差见表 1。

表 1 取样容量允许误差

取样容量/mL	最大允许误差/%	
	取 样	取样稀释
1	± 1.0	± 0.7
5	± 0.6	± 0.3
10	± 0.6	± 0.2

4.4 重复性

重复性不大于 0.5%。

注：1. 以上指标要求不用于合格性判断，仅供参考。

2. 容量误差和重复性只适用于具备自动取样功能的仪器，容量误差参考取样允许误差；溶出仪同时具备自动取样、稀释功能时，容量误差参考取样稀释允许误差。

5 校准条件

5.1 环境条件

温度：(20 \pm 5) °C，且室温变化不应大于 1 °C/h。

相对湿度：不大于 80%。

供电电源：电压 (220 \pm 22) V，频率 (50 \pm 0.5) Hz。

5.2 校准介质

校准介质为符合 GB/T 6682-2008 《分析实验室用水规格和试验方法》要求的蒸馏水或去离子水。校准容量误差和重复性所用蒸馏水应提前 24 h 放入实验室内，水温与室温之差不应大于 2 °C。

5.3 校准用计量器具及配套设备

5.3.1 温度测量标准

测量范围：(0~50) °C，MPE: $\pm (0.15$ °C+0.002 |t|)，分辨力：不低于 0.01 °C，测量结果应含修正值。

5.3.2 数字式转速表

测量范围：(0~300) r/min, 0.5 级。

5.3.3 电子天平

测量范围：(0~220) g, 特种准确度级, 实际分度值：0.1 mg。

6 校准项目和校准方法

6.1 温度偏差

如图 2 所示, 在溶出杯中装入规定体积的蒸馏水, 设置水浴温度为 37.0 ℃, 启动溶出仪, 待温度稳定后, 使用温度测量标准测量每一个溶出杯内水温, 测温点尽可能靠近取样点, 并使温度传感器完全浸没于蒸馏水中。重复测量 3 次, 取平均值, 按式 (1) 计算, 取绝对值的最大值作为温度偏差。

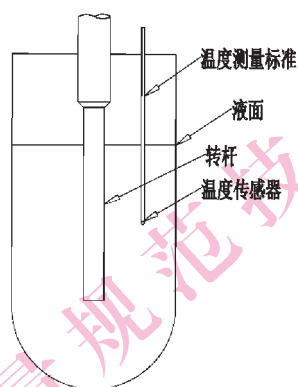


图 2 温度偏差测量

$$\Delta T = \bar{T}_t - T_0 \quad (1)$$

式中:

ΔT —— 温度偏差, ℃;

\bar{T}_t —— 3 次测量平均值, ℃;

T_0 —— 温度设定值, 37.0 ℃。

6.2 转速误差

在溶出仪正常工作状态下依次设定转杆的转速为 50 r/min、100 r/min, 分别用转速表连续测量转杆 3 次并记录数值, 按式 (2) 计算转速误差, 取绝对值最大的作为溶出仪的转速误差。

$$\delta = \frac{n_0 - \bar{n}}{\bar{n}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

δ —— 转速误差, %;

\bar{n} —— 转速表测量平均值, r/min;

n_0 ——溶出仪转速设定值, r/min。

6.3 容量误差

放空恒温水浴中的蒸馏水并更换溶出杯, 在溶出杯中装入 (20 ± 5) °C 蒸馏水, 按以下步骤, 分别计算溶出液和稀释液的容量误差。

将空样品瓶放入电子天平中进行称量, 待天平显示稳定后清零, 通过软件设定程序分别取样 1 mL 注入样品瓶, 重新称量样品瓶数值, 同时测量蒸馏水的温度。重复测量 3 次, 并按式 (3) 计算实际容量。用同样方法测量 5 mL、10 mL 的实际容量。

$$V_{20} = m \cdot K(t) \quad (3)$$

其中:
$$K(t) = \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_B(\rho_W - \rho_A)} [1 + \rho(20 - t)]$$

式中:

V_{20} ——标准温度 20 °C 时溶出仪的实际容量值, mL;

m ——溶出仪排出的蒸馏水表观质量, g;

ρ_B ——砝码密度, 取 8.00 g/cm³;

ρ_A ——校准时实验室内的空气密度, 取 0.0012 g/cm³;

ρ_W ——蒸馏水在 t °C 时的密度, g/cm³;

ρ ——溶出仪的体积膨胀系数, 取 $4.5 \times 10^{-4}/\text{°C}$;

t ——校准时蒸馏水的温度, °C;

$K(t)$ 值列于附录 A 中。根据测定值 m 和校准时蒸馏水的温度所对应的 $K(t)$ 值, 即可求出被校准溶出仪在标准温度 20 °C 时的实际容量值。

容量误差按式 (4) 计算。

$$E = \frac{V - \bar{V}}{\bar{V}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

E ——容量误差, %;

V ——溶出仪取样容量设定值, mL;

\bar{V} ——3 次测量算术平均值, mL。

6.4 重复性

设定溶出仪取样 5 mL, 根据 6.3 要求分别重复测量溶出液和稀释液实际容量 6 次按式 (6) 计算。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

$$s = \frac{\sigma}{\bar{v}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

σ —— 单次测得值的标准偏差，mL；

n —— 测量次数，取 $n=6$ ；

v_i —— 第 i 次测得值，mL；

\bar{v} —— 6 次测得值的算术平均值，mL；

s —— 重复性，%。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。

校准证书至少包括以下信息：

- 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），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相关时，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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名或等效标识；
- o) 校准结果仅对校准对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制校准证书的声明。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，受校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议复校时间间隔最长不超过一年。

附录 A

K(t) 值表

$$\rho = 4.5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$$

水温/ $^{\circ}\text{C}$	$K(t)/(\text{cm}^3/\text{g})$	水温/ $^{\circ}\text{C}$	$K(t)/(\text{cm}^3/\text{g})$	水温/ $^{\circ}\text{C}$	$K(t)/(\text{cm}^3/\text{g})$
15.0	1.004213	18.4	1.003261	21.8	1.002436
15.1	1.004183	18.5	1.003235	21.9	1.002414
15.2	1.004153	18.6	1.003209	22.0	1.002391
15.3	1.004123	18.7	1.003184	22.1	1.002369
15.4	1.004094	18.8	1.003158	22.2	1.002347
15.5	1.004064	18.9	1.003132	22.3	1.002325
15.6	1.004035	19.0	1.003107	22.4	1.002303
15.7	1.004006	19.1	1.003082	22.5	1.002281
15.8	1.003977	19.2	1.003056	22.6	1.002259
15.9	1.003948	19.3	1.003031	22.7	1.002238
16.0	1.003919	19.4	1.003006	22.8	1.002216
16.1	1.003890	19.5	1.002981	22.9	1.002195
16.2	1.003862	19.6	1.002956	23.0	1.002173
16.3	1.003833	19.7	1.002931	23.1	1.002152
16.4	1.003805	19.8	1.002907	23.2	1.002131
16.5	1.003777	19.9	1.002882	23.3	1.002110
16.6	1.003749	20.0	1.002858	23.4	1.002089
16.7	1.003720	20.1	1.002834	23.5	1.002068
16.8	1.003693	20.2	1.002809	23.6	1.002047
16.9	1.003665	20.3	1.002785	23.7	1.002026
17.0	1.003637	20.4	1.002761	23.8	1.002006
17.1	1.003610	20.5	1.002737	23.9	1.001985
17.2	1.003582	20.6	1.002714	24.0	1.001965
17.3	1.003555	20.7	1.002690	24.1	1.001945
17.4	1.003528	20.8	1.002666	24.2	1.001924
17.5	1.003501	20.9	1.002643	24.3	1.001904
17.6	1.003474	21.0	1.002619	24.4	1.001884
17.7	1.003447	21.1	1.002596	24.5	1.001864
17.8	1.003420	21.2	1.002573	24.6	1.001845
17.9	1.003393	21.3	1.002550	24.7	1.001825
18.0	1.003367	21.4	1.002527	24.8	1.001805
18.1	1.003340	21.5	1.002504	24.9	1.001786
18.2	1.003314	21.6	1.002481	25.0	1.001766
18.3	1.003288	21.7	1.002459		

附录 B

自动取样溶出仪校准记录 (式样)

委托单位					记录编号			
仪器名称					型号规格			
制造厂					出厂编号			
计 量 标 准	器具名称	型 号	编 号	技术特征	证书编号	有效期	溯源单位	
技术依据								
校准地点					温 度	相对湿度		
1、温度偏差								
次数 温度 (°C)	溶 出 杯 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1								
2								
3								
平均值								
温度偏差								
2、转速误差								
设定值 转速 (r/min)	转 杆 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
50								
平均值								
100								
平均值								
转速误差								

(续表)

3 容量误差和重复性							
3.1 溶出液							
校准点 (mL)	温度 (°C)	质量 (g)	$K(t)$ 值	实际容量 (mL)	平均容量 (mL)	容量误差 (%)	扩展不确定度($k=2$)
1							
5							
10							
重复性							
3.2 稀释液							
校准点 (mL)	温度 (°C)	质量 (g)	$K(t)$ 值	实际容量 (mL)	平均容量 (mL)	容量误差 (%)	扩展不确定度($k=2$)
1							
5							
10							
重复性							
校准员			核验员			校准日期	

附录 C

自动取样溶出仪校准证书内页 (式样)

- 1、温度偏差： ；
- 2、转速误差： ；
- 3、容量误差和重复性

	测量点	容量误差	扩展不确定度 ($k=2$)	重复性
溶出液	1 mL			
	5 mL			
	10 mL			
稀释液	1 mL			
	5 mL			
	10 mL			

福建省计量技术规范

附录 D

自动取样溶出仪校准结果的不确定度评定 (示例)

D.1 温度偏差校准结果的不确定度评定

D.1.1 概述

D.1.1.1 环境条件：温度：(20±5) °C，且室温变化不应大于 1 °C/h；

相对湿度：不大于 80%。

D.1.1.2 测量标准

温度测量标准，测量范围：(0~50) °C，MPE：± (0.15 °C+0.002|t|)，分辨力：不低于 0.01 °C，测量时带修正值使用。

D.1.1.3 被测对象

自动取样溶出仪，水浴温度设定值为 37.0 °C，分辨力 0.1 °C。

D.1.1.4 测量过程

在溶出杯中装入规定体积的蒸馏水，设置水浴温度为 37.0 °C，启动溶出仪，待温度稳定后，使用温度测量标准测量每一个溶出杯内水温，测温点尽可能靠近取样点，并使温度传感器完全浸没于蒸馏水中。重复测量 3 次，取平均值计算温度偏差。

D.1.2 测量模型

$$\Delta T = \bar{T}_1 - T_0 \quad (\text{D.1.1})$$

式中：

ΔT —— 温度偏差，°C；

\bar{T}_1 —— 3 次测量平均值，°C；

T_0 —— 温度设定值，37.0 °C。

D.1.2.1 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta T}{\partial \bar{T}_1} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_0} = -1$$

D.1.3 标准不确定度分量评定

D.1.3.1 测量重复性引入的标准不确定度分量 u_1

在水浴温度 37.0 °C 对连续测量三次，测量结果如下：37.1 °C、37.1 °C、37.0 °C。

采用极差法评定，则：

$$s = \frac{R}{C} = \frac{0.1 \text{ °C}}{1.69} = 0.059 \text{ °C}$$

式中：

R ——测量结果中的最大值与最小值之差，℃；

C —— 极差系数。

实际校准时为取 3 次测量平均值，则： $u_1 = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.034 \text{ } ^\circ\text{C}$

D.1.3.2 温度测量标准修正值引入的标准不确定度分量 u_2

温度测量标准修正值的不确定度 $U=0.15 \text{ } ^\circ\text{C}$ ， $k=2$ ，则：

$$u_2 = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{ } ^\circ\text{C}$$

D.1.3.3 温度测量标准稳定性引入的标准不确定度分量 u_3

此次测量用的温度测量标准相邻两次校准温度修正值最大变化 $0.10 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，按均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，则：

$$u_3 = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ } ^\circ\text{C}$$

D.1.3.4 温度测量标准分辨力引入的标准不确定度分量 u_4

由于温度测量标准分辨力导致的标准不确定度足够小，可以忽略不计。

D.1.3.5 自动取样溶出仪分辨力引入的标准不确定度分量 u_5

自动取样溶出仪分辨力为 $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，按均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_5 = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029 \text{ } ^\circ\text{C}$$

D.1.4 合成标准不确定度的计算

由于 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 、 u_5 彼此独立不相关，则合成标准不确定度 u_c 可按下式计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} = 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

D.1.5 扩展不确定度的确定

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度： $U=2 \times 0.10 \text{ } ^\circ\text{C}=0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

D.1.6 结果及其不确定度报告

温度偏差校准结果为 $+0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，其扩展不确定度为： $U=0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ， $k=2$ 。

D.2 转速误差校准结果的不确定度评定

D.2.1 概述

D.2.1.1 环境条件：温度： $(20 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ ，且室温变化不应大于 $1 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ；相对湿度：不大于 80%。

D.2.1.2 测量标准

数字转速表，测量范围： $(0 \sim 300) \text{ r/min}$ ，0.5 级。

D.2.1.3 被测对象

自动取样溶出仪，转杆转速 100 r/min。

D.2.1.4 测量过程

在溶出仪正常工作状态下设定转杆的转速为 100 r/min，用转速表连续测量转杆 3 次，取平均值计算转速误差。

D.2.2 测量模型

$$\delta = \frac{n_0 - \bar{n}}{\bar{n}} \times 100\% \quad (\text{D.2.1})$$

式中：

δ —— 转速误差，%；

\bar{n} —— 转速表测量平均值，r/min；

n_0 —— 溶出仪转速设定值，r/min。

D.2.2.1 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \delta}{\partial n_0} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \delta}{\partial \bar{n}} = -1$$

D.2.3 标准不确定度分量评定

D.2.3.1 测量重复性引入的标准不确定度分量 u_1

设定溶出仪转杆转速为 100 r/min，启动运行。数字式转速表对其连续测量三次，测量结果如下：99.2 r/min、99.3 r/min、100.3 r/min。采用极差法评定，则：

$$s = \frac{R}{C} = \frac{1.1}{1.69} = 0.65 \text{ r/min}$$

式中：

R —— 测量结果中的最大值与最小值之差，r/min；

C —— 极差系数。

实际校准时取 3 次测量平均值，则 $u_1 = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.38 \text{ r/min}$

D.2.3.2 数字转速表最大允许误差引入的标准不确定度分量 u_2

数字式转速表准确度等级为 0.5 级，最大允许误差为 $\pm 0.5\%$ 。按均匀分布，则：

$$u_2 = \frac{100 \text{ r/min} \times 0.5 \%}{\sqrt{3}} = 0.29 \text{ r/min}$$

D.2.3.3 数字转速表分辨力引入的标准不确定度分量 u_3

数字转速表分辨力为 0.1 r/min，按均匀分布，则：

$$u_3 = \frac{0.1 \text{ r/min}}{2\sqrt{3}} = 0.029 \text{ r/min}, \quad u_3 \text{ 远小于 } u_2, \text{ 故忽略不计。}$$

D.2.4 合成标准不确定度的计算

由于 u_1 、 u_2 彼此独立不相关，合成标准不确定度 u_c 可按下式计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 0.48 \text{ r/min}$$

D.2.5 扩展不确定度的确定

取包含因子 $k=2$ ，则相对扩展不确定度： $U_{\text{rel}} = \frac{2 \times 0.48 \text{ r/min}}{99.6 \text{ r/min}} \times 100\% = 1.0\%$

D.2.6 结果及其不确定度报告

转速误差校准结果为 -0.4% ，其相对扩展不确定度为： $U_{\text{rel}} = 1.0\%$ ， $k=2$ 。

D.3 容量误差校准结果的不确定度评定

D.3.1 概述

D.3.1.1 环境条件：温度 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ，室温变化不大于 $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ，水温与室温之差不大于 $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。选取介质为蒸馏水，符合 GB/T 6682-2008 《分析实验室用水规格和试验方法》要求。

D.3.1.2 测量标准

电子天平，测量范围： $(0.1 \sim 220) \text{ g}$ ，实际分度值 0.1 mg 。

数字温度计，测量范围： $(0 \sim 50) \text{ }^\circ\text{C}$ ，MPE： $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，分度值： $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

D.3.1.3 被测对象

自动取样溶出仪，示例取样容量 1 mL 。

D.3.1.4 测量过程

在溶出杯中装入 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸馏水，将空样品瓶放入电子天平中进行称量，待天平显示稳定后清零，通过软件设定程序分别取样 1 mL 注入样品瓶，重新称量样品瓶数值，同时测量蒸馏水的温度。重复测量 3 次，重复测量 3 次，取其算术平均值为被测溶出仪 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的取样容量。

D.3.2 测量模型

$$E = \frac{V - \bar{V}}{\bar{V}} \times 100\% \quad (\text{D.3.1})$$

其中： $V_{20} = m \cdot K(t)$ (D.3.2)

$$K(t) = \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} [1 + \rho(20 - t)] \quad (\text{D.3.3})$$

式中：

E —— 容量误差，%；

- V —— 溶出仪取样容量设定值, mL;
- \bar{V} —— 3 次测量算术平均值, mL;
- V_{20} —— 标准温度 20 °C 时溶出仪的实际容量值, mL;
- m —— 溶出仪排出的蒸馏水表观质量, g;
- ρ_B —— 砝码密度, 取 8.00 g/cm³;
- ρ_A —— 校准时实验室内的空气密度, 取 0.0012 g/cm³;
- ρ_W —— 蒸馏水在 t °C 时的密度, g/cm³;
- ρ —— 溶出仪的体积膨胀系数, 取 $4.5 \times 10^{-4}/\text{°C}$;
- t —— 校准时蒸馏水的温度, °C;

D.3.2.1 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_B (\rho_W - \rho_A)} \times [1 - \rho(t - 20)]$$

$$c_2 = \frac{\partial V}{\partial \rho_B} = \frac{m \rho_A}{\rho_B^2 (\rho_W - \rho_A)} \times [1 - \rho(t - 20)]$$

$$c_3 = \frac{\partial V}{\partial \rho_A} = \frac{m (\rho_B - \rho_W)}{\rho_B (\rho_W - \rho_A)^2} \times [1 - \rho(t - 20)]$$

$$c_4 = \frac{\partial V}{\partial \rho_W} = \frac{m (\rho_B - \rho_A)}{\rho_B (\rho_W - \rho_A)^2} \times [1 - \rho(t - 20)]$$

$$c_5 = \frac{\partial V}{\partial \rho} = \frac{m (\rho_B - \rho_A)}{\rho_B (\rho_W - \rho_A)} \times (t - 20)$$

$$c_6 = \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{m (\rho_B - \rho_A)}{\rho_B (\rho_W - \rho_A)} \times \rho$$

D.3.3 标准不确定度分量评定

D.3.3.1 容量重复性测量引入的不确定度分量 $u_{(a)}$

在水温 20.2 °C 时, 在相同条件下对溶出仪 1 mL 取样点进行 6 次重复测量, 结果如下: 1004.2 mg、1003.4 mg、1001.5 mg、1002.8 mg、1001.3 mg、1002.7 mg, 采用 A 类评定, 则:

$$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i = 1002.6 \text{ mg}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{V})^2}{n - 1}} = 1.11 \text{ mg}$$

实际校准时取 3 次测量平均值, 则: $u_{(a)} = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.64 \text{ mg}$

D.3.3.2 电子天平准确度引入的不确定度分量 $u_{(m)}$

电子天平最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$, 采用 B 类方法评定, 按均匀分布, 则:

$$u_{(m)} = \frac{0.5 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg}$$

D.3.3.3 温度测量标准分度值引入的不确定度分量 $u_{(t1)}$

温度测量标准分度值为 $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 则:

$$u_{(t1)} = \frac{0.01^\circ\text{C}}{2\sqrt{3}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$$

D.3.3.4 温度测量标准最大允许误差引入的不确定度分量 $u_{(t2)}$

温度测量标准最大允许误差为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用 B 类方法评定, 按均匀分布, 则:

$$u_{(t2)} = \frac{0.1 \text{ }^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$$

D.3.3.5 砝码密度测量误差引入的不确定度分量 $u_{(\rho_B)}$

砝码密度测量误差为 $\pm 0.2 \text{ mg/cm}^3$, 按均匀分布, 则:

$$u_{(\rho_B)} = \frac{0.2 \text{ mg/cm}^3}{\sqrt{3}} = 0.12 \text{ mg/cm}^3$$

D.3.3.6 空气密度测量误差引入的不确定度分量 $u_{(\rho_A)}$

空气密度测量误差为 $\pm 1.73 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^3$, 按均匀分布, 则:

$$u_{(\rho_A)} = \frac{1.73 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^3}{\sqrt{3}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^3$$

D.3.3.7 蒸馏水密度测量不确定度引入的不确定度分量 $u_{(\rho_W)}$

蒸馏水密度采用国际实用温标水密度值, 其测量不确定为 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$, 按均匀分布, 则:

$$u_{(\rho_W)} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3}{\sqrt{3}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$$

D.3.3.8 体积膨胀系数测量误差引入的不确定度分量 $u_{(\rho)}$

体积膨胀系数测量误差为 $\pm 2.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 则:

$$u_{(\rho)} = \frac{2.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} = 1.4 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

D.3.4 合成标准不确定度的计算

D.3.4.1 标准不确定度分量汇总

输入	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数	标准不确定度分量
$u_{(a)}$	容量测量重复性	0.64 mg	$1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mg}$	$6.4 \times 10^{-4} \text{ mL}$
$u_{(m)}$	电子天平准确度	0.29 mg	$1.003 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mg}$	$2.9 \times 10^{-4} \text{ mL}$
$u_{(t1)}$	温度计分度值	$2.9 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$	$4.52 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/^\circ\text{C}$	$4.1 \times 10^{-5} \text{ mL}$
$u_{(t2)}$	温度计最大允许误差	$5.8 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$	$4.52 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/^\circ\text{C}$	$2.6 \times 10^{-4} \text{ mL}$
$u_{(\rho_B)}$	砝码密度	$0.12 \text{ mg}/\text{cm}^3$	$1.89 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^3/\text{mg}$	$2.3 \times 10^{-7} \text{ mL}$
$u_{(\rho_A)}$	空气密度	$1 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{cm}^3$	$8.827 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^3/\text{mg}$	$8.8 \times 10^{-8} \text{ mL}$
$u_{(\rho_W)}$	蒸馏水密度测	$2.9 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{cm}^3$	$1.01 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^3/\text{mg}$	$2.9 \times 10^{-6} \text{ mL}$
$u_{(\rho)}$	体积膨胀系数	$1.4 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	$0.2011 \text{ cm}^3/^\circ\text{C}$	$2.8 \times 10^{-8} \text{ mL}$

D.3.4.2 合成标准不确定度 $u(V)$

各输入量彼此独立不相关，合成标准不确定度可按下式计算：

$$u(V) = \sqrt{|c_i u_i|^2} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mL} = 0.75 \text{ } \mu\text{L}$$

D.3.5 扩展不确定度的确定

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度： $U_{rel} = \frac{2 \times 0.75 \mu\text{L}}{1002.6 \mu\text{L}} \times 100\% = 0.2\%$

D.3.6 结果及其不确定度报告

取样容量为 1 mL 时，容量误差校准结果为 -0.26% ，其扩展不确定度为： $U_{rel}=0.2\%$ ， $k=2$ 。

同理可得，取样容量为 5 mL、10 mL 时，容量误差校准结果的扩展不确定度。

综上所述，容量误差校准结果的扩展不确定见下表。

取样容量	容量误差	$U_{rel}(k=2)$
1mL	-0.26%	0.2%
5mL	-0.17%	0.1%
10mL	-0.11%	0.1%