

JJF (闽) 1167—2025



福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1167—2025

自动化学需氧量 (COD) 分析仪校准规范

Calibration Specification of Automatic Analytical Instruments for
Chemical Oxygen Demand(COD)

2025 - 08 - 11 发布

2025 - 11 - 11 实施

福建省市场监督管理局 发布

自动化学需氧量 (COD) 分析仪 校准规范

Calibration Specification of Automatic Analytical
Instruments for Chemical Oxygen Demand(COD)

JJF (闽) 1167—2025

归口单位：福建省市场监督管理局

主要起草单位：厦门市计量检定测试院

福建省泉州环境监测中心站

参加起草单位：龙岩市计量所

闽江学院

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：

董璇（厦门市计量检定测试院）

黄小燕（福建省泉州环境监测中心站）

郑鹏（厦门市计量检定测试院）

参加起草人：

邓水发（厦门市计量检定测试院）

杨颖（龙岩市计量所）

陈强（闽江学院）

黄丽芬（福建省泉州环境监测中心站）

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 (1)

5 校准条件 (2)

5.1 校准环境条件 (2)

5.2 校准用标准物质及设备 (2)

6 校准项目和方法 (2)

6.1 示值误差 (2)

6.2 重复性 (2)

6.3 滴定容量误差 (3)

7 校准结果表达 (3)

8 复校时间间隔 (4)

附录 A 纯水的密度..... (5)

附录 B 自动化学需氧量（COD）分析仪校准记录（参考）格式 (6)

附录 C 校准证书结果页（参考）格式 (8)

附录 D 自动化学需氧量（COD）分析仪测量结果的不确定度评定示例 (9)

引 言

本规范依据 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》和 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编写。

本规范为首次制定。

福建省计量规范技术委员会

自动化学需氧量（COD）分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围在（16 ~ 700）mg/L 基于颜色判定滴定法的自动化学需氧量（COD）分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 975—2002 化学需氧量（COD）测定仪检定规程

JJG 814—2015 电位滴定仪检定规程

HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

凡是注明日期的引用文件，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（包括所有修改单）适用于本规范。

3 概述

自动化学需氧量（COD）分析仪（以下简称分析仪）是在待测水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以硫酸银－硫酸溶液为催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，通过颜色传感器记录滴定过程中的颜色变化并判定终点，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度，从而对样品进行定量分析。

分析仪主要由加热部分、加液部分、检测部分和数据处理系统四部分组成。分析仪广泛应用于环境保护、医疗卫生等领域的科学研究和监测。

4 计量特性

校准项目及技术指标见表 1。

表 1 计量特性

项 目	技 术 指 标
示值误差	不超过 $\pm 8\%$
重复性	$\leq 3\%$
滴定容量误差	10 mL: ± 0.050 mL 15 mL: ± 0.060 mL 20 mL: ± 0.070 mL 25 mL: ± 0.080 mL

注： 以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 校准环境条件

5.1.1 环境温度：（15 ~ 35）℃。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 不影响分析仪正常工作的电磁场干扰和震动。

5.2 校准用标准物质及设备

5.2.1 国家有证 COD 溶液标准物质，相对扩展不确定度应不大于 2%（ $k=2$ ）。

5.2.2 单标线容量瓶、单标线吸量管：A 级。

5.2.3 温度计：测量范围（0 ~ 50）℃，分度值 0.1℃。

5.2.4 电子天平：最大称量 200g，分度值 0.1mg。

6 校准项目和方法

6.1 示值误差

待分析仪稳定后，按说明书要求对分析仪校准，分别测定浓度约为 25 mg/L、40 mg/L、100 mg/L、500 mg/L 的 COD 标准溶液 3 次，记录分析仪示值。按式（1）计算示值误差 Δc ，取示值误差 Δc 中的最大值为分析仪示值误差校准结果。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δc —— 分析仪示值误差；

$\bar{c}$ —— 3 次测量平均值，mg/L；

c_s —— COD 标准溶液浓度值，mg/L。

6.2 重复性

待分析仪稳定后，分别测定浓度约为 40 mg/L，500 mg/L 的 COD 标准溶液 6 次，记录分析仪示值。按式（2）计算重复性 s ，取重复性 s 中的最大值为分析仪重复性校准结果。

$$s = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

s —— 重复性；

c_i —— 第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{c}$ —— 6 次测量值的算术平均值, mg/L;

n —— 测量次数 ($n=6$)。

6.3 滴定容量误差

首先将滴定管路及部件采用纯水 / 蒸馏水洗净。取一只与室温接近的测量杯, 用天平称量, 记录天平读数 m_0 。设定的分析仪滴定体积 V_c 分别为 10 mL、15 mL、20 mL 和 25 mL, 启动分析仪将纯水接入测量杯, 并用天平进行称量, 记录天平读数 m_1 。根据式 (3) 计算称得纯水的表观质量 m 。

$$m = m_1 - m_0 \quad (3)$$

式中:

m —— 纯水的表观质量, g;

m_1 —— 纯水和样品杯质量, g;

m_0 —— 样品杯质量, g;

测量纯水的温度 t , 根据附录 A 查得该温度下纯水的密度 ρ_t 。按式 (4) 计算滴定容量误差 ΔV_i 。

$$\Delta V_i = V_c - \frac{m}{\rho_t} \quad (4)$$

式中:

ΔV_i —— 第 i 次测得的滴定容量误差, mL;

V_c —— 设定的分析仪滴定体积, mL;

m —— 纯水的表观质量, g;

ρ_t —— 实验温度 t 下纯水的密度, g/cm³。

每个校准点校准 2 次, 2 次平均值作为滴定容量误差 ΔV 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书 (报告) 上反应, 校准证书 (报告) 应至少包括以下信息:

- 标题: “校准证书”;
- 实验室名称和地址;
- 进行校准的地点 (如果与实验室的地址不同);
- 证书的唯一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- 客户的名称和地址;
- 被校对象的描述和明确标识;
- 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;
- 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;
- 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) 校准证书和校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- 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,不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短由分析仪的使用情况、使用者和分析仪本身质量等诸因素决定,送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。建议复校时间间隔一般不超过一年。

附录 A

纯水的密度

不同温度下纯水的密度见表 A.1。

表 A.1 不同温度下纯水的密度表 单位为 g/cm³

t/℃	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	0.999 1	0.999 1	0.999 1	0.999 1	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0
16	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 8	0.998 8	0.998 8	0.998 8
17	0.998 8	0.998 8	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 6	0.998 6	0.998 6
18	0.998 6	0.998 6	0.998 6	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 4	0.998 4
19	0.998 4	0.998 4	0.998 4	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 2	0.998 2
20	0.998 2	0.998 2	0.998 2	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 0	0.998 0
21	0.998 0	0.998 0	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 8	0.997 8	0.997 8
22	0.997 8	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 6	0.997 6	0.997 6	0.997 6
23	0.997 5	0.997 5	0.997 5	0.997 5	0.997 4	0.997 4	0.997 4	0.997 4	0.997 3	0.997 3
24	0.997 3	0.997 3	0.997 2	0.997 2	0.997 2	0.997 2	0.997 1	0.997 1	0.997 1	0.997 1
25	0.997 0	0.997 0	0.997 0	0.997 0	0.996 9	0.996 9	0.996 9	0.996 9	0.996 8	0.996 8
26	0.996 8	0.996 8	0.996 7	0.996 7	0.996 7	0.996 6	0.996 6	0.996 6	0.996 6	0.996 5
27	0.996 5	0.996 5	0.996 5	0.996 4	0.996 4	0.996 4	0.996 3	0.996 3	0.996 3	0.996 3
28	0.996 2	0.996 2	0.996 2	0.996 1	0.996 1	0.996 1	0.996 1	0.996 0	0.996 0	0.996 0
29	0.995 9	0.995 9	0.995 9	0.995 9	0.995 8	0.995 8	0.995 8	0.995 8	0.995 7	0.995 7
30	0.995 6	0.995 6	0.995 6	0.995 6	0.995 5	0.995 5	0.995 5	0.995 4	0.995 4	0.995 4
31	0.995 3	0.995 3	0.995 3	0.995 2	0.995 2	0.995 2	0.995 2	0.995 1	0.995 1	0.995 1
32	0.995 0	0.995 0	0.995 0	0.994 9	0.994 9	0.994 9	0.994 8	0.994 8	0.994 8	0.994 7
33	0.994 7	0.994 7	0.994 6	0.994 6	0.994 6	0.994 5	0.994 5	0.994 5	0.994 4	0.994 4
34	0.994 4	0.994 3	0.994 3	0.994 3	0.994 2	0.994 2	0.994 2	0.994 1	0.994 1	0.994 1
注：该纯水的密度表采用国际温标（ITS-90）的纯水密度表。										

附录 B

自动化学需氧量 (COD) 分析仪校准记录 (参考) 格式

分析仪名称				记录编号	
制造厂商		型号规格		出厂编号	
委托单位	名称			联系人	
	地址			电话	
技术依据				环境温度	相对湿度
校准地点				校准日期	
校准员				核验员	
校准用标准物质及测量设备					
名称	型号规格	不确定度 / 准确度等级 / 最大允许误差	证书编号	有效期至	

B.1 分析仪示值误差

化学需氧量 标准溶液 (mg/L)	测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	示值误差 %	扩展 不确定度
	2	3				

B.2 重复性

化学需氧量 标准溶液 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	重复性 %
	1	2	3	4	5	6		

B.3 滴定容量误差

水温：_____℃ ρ_t ：_____（g/cm³）

校准点 (mL)	空瓶质量 m_0 (g)	接入纯水 后质量 m_1 (g)	纯水质量 m (g)	容量实测值 (mL)	容量误差 ΔV (mL)	扩展 不确定度

附录 C

校准证书结果页（参考）格式

校准证书编号：_____

C.1 示值误差

标准值（mg/L）	测量值（mg/L）	示值误差	扩展不确定度

C.2 重复性：_____

C.3 滴定容量误差：_____（扩展不确定度：_____）

以下空白

附录 D

自动化学需氧量 (COD) 分析仪测量结果的不确定度评定示例

D.1 自动化学需氧量 (COD) 分析仪示值误差的不确定度评定

D.1.1 测量方法

自动化学需氧量 (COD) 分析仪中 COD 浓度示值误差的测量, 先用 COD 溶液标准物质对被校分析仪进行测试, 然后将被校分析仪的示值于标准物质的数值进行比较, 每种浓度重复测量 3 次, 取算术平均值作为分析仪的示值, 从而判断自动化学需氧量 (COD) 分析仪的相对示值误差。

D.1.2 测量模型

示值误差可由公式 (D.1) 给出:

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

式中:

Δc —— 分析仪示值误差;

$\bar{c}$ —— 3 次测量平均值, mg/L;

c_s —— COD 标准溶液浓度值, mg/L。

D.1.3 合成标准不确定度计算

依据不确定度传播律, 当各输入量间不相关时, $u_c^2 = \sum_{i=1}^n c_i^2(x_i) u^2(x_i)$, 则

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

由公式 (D.2) 得

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(\bar{c})} = \frac{1}{c_s} \quad c_2 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(c_s)} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

D.1.4 标准不确定度来源及评定

标准不确定度来源包括:

- 输入量 c_s 引入的标准不确定度 $u(c_s)$, 主要是标准物质定值引入的标准不确定度;
- 输入量 $\bar{c}$ 引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$, 主要是测量重复性和分析仪分辨力引入的标准不确定度。

D.1.4.1 标准物质引入的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定D.1.4.1.1 标准物质的不确定度 u_1

根据标准物质证书, 浓度为 500 mg/L 化学需氧量溶液标准物质的相对扩展不确定

度为 $U_{\text{rel}}=1\%$ ($k=2$)，则： $u_{\text{rel}} = \frac{U_{\text{rel}}}{k} = \frac{1}{2} = 0.5\%$

那么按照 $u_1 = u_{\text{rel}} \times c_s$ 计算，所得结果见表 D.1。

表 D.1 COD 溶液标准物质引入的标准不确定度

标称值 (mg/L)	$u_{\text{rel}}(\%)$	$u_1(\text{mg/L})$
500	0.5	2.5
100	1.0	1.0

D.1.4.1.2 标准物质稀释过程的不确定度

稀释过程引入的不确定度来源主要考虑吸量管和单标线容量瓶体积校准的不确定度和温度对体积的影响。

浓度为 500 mg/L 化学需氧量溶液标准物质稀释到 40.0 mg/L 的标准溶液，只需经过一次稀释，需要用到 20mL 单标线吸量管和 250 mL 单标线容量瓶。经稀释后得到浓度为 40.0 mg/L 的 COD 标准溶液。

浓度为 500 mg/L 化学需氧量溶液标准物质稀释到 25.0 mg/L 的标准溶液，只需经过一次稀释，需要用到 10mL 单标线吸量管和 200mL 单标线容量瓶。经稀释后得到浓度为 25.0 mg/L 的 COD 标准溶液。

a) 体积校准引入的不确定度 u_2 ， u_3 ， u_4 ， u_5

10mL 单标线吸量管的最大允许误差为 ± 0.020 mL，20mL 单标线吸量管的最大允许误差为 ± 0.030 mL，200mL 和 250 mL 单标线容量瓶的最大允许误差均为 ± 0.15 mL，可以认为均匀分布，则由单标线吸量管或单标线容量瓶体积校准引入的相对标准不确定度为：

$$u_{2\text{rel}} = \frac{0.020}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.12\%$$

$$u_{3\text{rel}} = \frac{0.030}{20 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.087\%$$

$$u_{4\text{rel}} = \frac{0.15}{200 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.043\%$$

$$u_{5\text{rel}} = \frac{0.15}{250 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.035\%$$

b) 由于使用和校准的温度不同引入的不确定度 u_6 ， u_7 ， u_8 ， u_9

假设温差在 ± 15 °C 之间变动，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，则每 1 mL 体积变化的区间为 ± 15 °C $\times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = \pm 3.2 \times 10^{-3}$ ，可以认为均匀分布，则由于

使用和校准时温度不同引入的相对标准不确定度为：

$$u_{6\text{rel}} = u_{7\text{rel}} = u_{8\text{rel}} = u_{9\text{rel}} = \frac{3.2 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} \times 100\% = 0.19\%$$

则各校准点 COD 标准溶液引入的标准不确定度分量 $u(c_s)$ 为：

校准点 25.0 mg/L: $u(c_s) = \sqrt{(u_{1\text{rel}}^2 + u_{2\text{rel}}^2 + u_{4\text{rel}}^2 + u_{6\text{rel}}^2 + u_{8\text{rel}}^2)} \times c_s^2 = 0.2 \text{ mg/L}$

校准点 40.0 mg/L: $u(c_s) = \sqrt{(u_{1\text{rel}}^2 + u_{3\text{rel}}^2 + u_{5\text{rel}}^2 + u_{7\text{rel}}^2 + u_{9\text{rel}}^2)} \times c_s^2 = 0.3 \text{ mg/L}$

校准点 100 mg/L: $u(c_s) = 1.0 \text{ mg/L}$

校准点 500 mg/L: $u(c_s) = 2.5 \text{ mg/L}$

D.1.4.2 输入量 c 引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

D.1.4.2.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 的评定

依据校准方法，在分析仪稳定状态下，使用浓度分别为 25.0 mg/L、40.0 mg/L、100 mg/L 和 500 mg/L 的 COD 溶液标准物质在分析仪上测量，所得结果如见表的 D.2（单位：mg/L）

表 D.2 测量结果

标称值 (mg/L)	测量值 (mg/L)									
25.0	24.6	24.7	25.9	24.8	24.4	25.8	25.7	24.5	25.3	24.2
40.0	39.2	40.0	40.8	38.8	40.8	40.6	40.8	39.0	38.8	40.8
100	102	104	101	105	104	108	106	105	101	104
500	509	498	508	504	508	502	507	500	508	505

单次测量结果的标准偏差 $s(\bar{c})$ 用以下贝塞尔公式计算：

$$s(\bar{c}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \tag{D.3}$$

实际测量中，在重复性条件下每一个校准点连续测量 3 次，以 3 此测量的算术平均值作为测量结果，则可得到重复性引入的标准不确定度分量由公式（D.4）给出

$$u_1(\bar{c}) = \frac{s(\bar{c})}{\sqrt{3}} \tag{D.4}$$

式中：

$s(\bar{c})$ —— 标准偏差，mg/L；

c_i —— 第 i 次测量值，mg/L

$\bar{c}$ —— 10 次测量值的算术平均值，mg/L；

n —— 测量次数（ $n=10$ ）。

表 D.3 测量重复性引入的标准不确定度

标 称 值 (mg/L)	标 准 偏 差 $s(\bar{c})$ (mg/L)	测量重复性引入的标准 不确定度 $u_1(\bar{c})$ (mg/L)
25.0	0.630	0.36
40.0	0.908	0.53
100	2.211	1.28
500	3.813	2.20

由测量重复性引入的标准不确定分量计算结果见表 D.3。

D.1.4.2.2 分析仪分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{c})$ 的评定

根据分析仪使用说明书，且服从均匀分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，则各校准点分析仪分辨力引入的不确定度 $u_2(\bar{c})$ 为：

$$\text{校准点 } 25.0 \text{ mg/L: } u_2(\bar{c}) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03 \text{ mg/L}$$

$$\text{校准点 } 40.0 \text{ mg/L: } u_2(\bar{c}) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03 \text{ mg/L}$$

$$\text{校准点 } 100 \text{ mg/L: } u_2(\bar{c}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg/L}$$

$$\text{校准点 } 500 \text{ mg/L: } u_2(\bar{c}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg/L}$$

通过计算分析仪分辨力引入的标准不确定度小于测量重复性引入的标准不确定度，因此，分析仪分辨力引入的标准不确定度可忽略不计。则： $u(\bar{c}) = u_1(\bar{c})$ 。

D.1.4.3 灵敏度系数计算

通过计算和以上信息可知，各校准点的灵敏度系数的计算结果如下：

$$\text{校准点 } 25 \text{ mg/L: } c_1 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (t)} = \frac{1}{c_s} = \frac{1}{25.0} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$c_2 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (c_s)} = \frac{\bar{c}}{c_s^2} = \frac{25.0}{(25.0)^2} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$\text{校准点 } 40 \text{ mg/L: } c_1 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (\bar{c})} = \frac{1}{c_s} = \frac{1}{100} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$c_2 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (c_s)} = \frac{\bar{c}}{c_s^2} = \frac{40.0}{(40.0)^2} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$\text{校准点 } 100 \text{ mg/L: } c_1 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (\bar{c})} = \frac{1}{c_s} = \frac{1}{100} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$c_2 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (c_s)} = \frac{\bar{c}}{c_s^2} = \frac{104.2}{(100)^2} = 1.04 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$$

$$\text{校准点 } 500 \text{ mg/L: } c_1 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (\bar{c})} = \frac{1}{c_s} = \frac{1}{100} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$$

$$c_2 = \frac{\partial (\Delta c)}{\partial (c_s)} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2} = \frac{504.4}{(500)^2} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$$

D.1.5 合成标准不确定度

D.1.5.1 标准不确定度汇总表 D.4

表 D.4 标准不确定一览表

标准不确定度分量符号		不确定度来源	标准不确定度值	$c_i = \frac{\partial(f)}{\partial(x_i)}$	$ c_i \times u(x_i) $
$u(\bar{c})$	25.0 mg/L	重复性引入的不确定度	0.36 mg/L	$4.00 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$	1.44×10^{-2}
	40.0 mg/L		0.53 mg/L	$2.50 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$	1.33×10^{-2}
	100 mg/L		1.28 mg/L	$1.00 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$	1.28×10^{-2}
	500 mg/L		2.20 mg/L	$2.00 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$	4.40×10^{-3}
$u(c_s)$	25.0 mg/L	标准物质引入的不确定度	0.2 mg/L	$4.00 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$	8.00×10^{-3}
	40.0 mg/L		0.3 mg/L	$2.50 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$	7.50×10^{-3}
	100 mg/L		1.0 mg/L	$1.04 \times 10^{-2} \text{ L/mg}$	1.04×10^{-2}
	500 mg/L		2.5 mg/L	$2.02 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$	5.05×10^{-3}

D.1.5.2 合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$

各校准点的合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$ 按公式 (D.2) 计算结果如下:

$$\text{校准点 } 25.0 \text{ mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{(1.44 \times 10^{-2})^2 + (8.00 \times 10^{-3})^2} = 1.7\%$$

$$\text{校准点 } 40.0 \text{ mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{(1.33 \times 10^{-2})^2 + (7.50 \times 10^{-3})^2} = 1.6\%$$

$$\text{校准点 } 100 \text{ mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{(1.28 \times 10^{-2})^2 + (1.04 \times 10^{-3})^2} = 1.7\%$$

$$\text{校准点 } 500 \text{ mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{(4.40 \times 10^{-2})^2 + (5.05 \times 10^{-3})^2} = 1.0\%$$

D.1.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则各校准点的扩展不确定度按公式 (D.5) 计算, 所得结果如表 D.5 所示。

$$u_{\text{rel}} = k \times u_c(\Delta c) \quad (\text{D.5})$$

表 D.5 扩展不确定度

标称值 c_s	合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$	扩展不确定度 $U_{\text{rel}} (k=2)$
25.0 mg/L	1.7%	4%
40.0 mg/L	1.6%	4%
100 mg/L	1.7%	4%
500 mg/L	1.0%	2%

D.2 滴定容量误差的不确定度评定

D.2.1 测量方法

测量纯水的温度 t ，根据附录 A 查得该温度下纯水的密度 ρ_t ，按公式 (D.6) 计算滴定容量误差 ΔV_i 。每个校准点校准 2 次，2 次平均值作为滴定容量误差 ΔV 。

D.2.2 测量模型

滴定容量误差可由公式 (D.6) 给出：

$$\Delta V_i = V_c - \frac{m}{\rho_t} \quad (\text{D.6})$$

式中：

ΔV_i —— 第 i 次测得的滴定容量误差，mL；

V_c —— 设定的分析仪滴定体积，mL；

m —— 纯水的表观质量，g；

ρ_t —— 实验温度 t 下纯水的密度，g/cm³。

D.2.3 合成标准不确定度计算

依据不确定度传播律，当各输入量间不相关时， $u_c^2 = \sum_{i=1}^n c^2(x_i) u^2(x_i)$ ，则

$$u_c^2(\Delta V_i) = c_1^2 u^2(V_c) + c_2^2 u^2(m) + c_3^2 u^2(\rho_t) \quad (\text{D.7})$$

由公式 (D.7) 得

$$\text{灵敏系数：} c_1 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(V_c)} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(m)} = -\frac{1}{\rho_t} \quad c_3 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(\rho_t)} = \frac{m}{\rho_t^2}$$

D.2.4 标准不确定度来源及评定

标准不确定度来源包括：

- 分析仪滴定容量误差重复测量引入的不确定度 $u(\Delta V)$ ；
- 输入量 v_c 引入的标准不确定度 $u(V_c)$ ，主要是分析仪滴定体积分辨力引入的标准不确定度；

c) 输入量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$ ，主要是天平测量引入的标准不确定度。

d) 输入量 ρ_t 引入的标准不确定度 $u(\rho_t)$ ，主要是温度测量对纯水密度影响引入的标准不确定度。

D.2.4.1 分析仪滴定容量误差重复测量引入的标准不确定度 $u(\Delta V)$ 的评定

依据校准方法，在分析仪稳定状态下，依次测量滴定容量为 10 mL、15 mL、20 mL 和 25 mL 时，得到分析仪滴定容量误差结果如见表的 D.6。

表 D.6 测量结果

校准点	测量值（mL）									
10 mL	0.024	0.032	0.029	0.033	0.040	0.029	0.029	0.044	0.022	0.031
15 mL	0.042	0.042	0.028	0.043	0.039	0.049	0.038	0.040	0.045	0.039
20 mL	0.049	0.061	0.068	0.061	0.059	0.068	0.068	0.056	0.069	0.060
25 mL	0.078	0.070	0.076	0.076	0.061	0.061	0.063	0.066	0.077	0.061

$s(\overline{\Delta V})$ 用以下贝塞尔公式计算：

$$s(\overline{\Delta V}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta V_i - \overline{\Delta V})^2}{n-1}} \tag{D.8}$$

实际测量中，在重复性条件下每一个校准点连续测量 2 次，以 2 次测量的平均值作为测量结果，则可得到重复性引入的标准不确定度分量由公式（D.9）给出：

$$u(\Delta V) = \frac{s(\overline{\Delta V})}{\sqrt{2}} \tag{D.9}$$

式中：

- $s(\overline{\Delta V})$ ——标准偏差，mL；
- ΔV_i ——第 i 次测量值，mL；
- $\overline{\Delta V}$ ——10 次测量值的算术平均值，mL；
- n ——测量次数（ $n=10$ ）。

表 D.7 测量重复性引入的标准不确定度

校准点（mL）	标准偏差 s （mL）	测量重复性引入的标准不确定度 $u(\Delta V)$ （mL）
10	0.0068	0.0048
15	0.0054	0.0038
20	0.0064	0.0045
25	0.0073	0.0052

由测量重复性引入的标准不确定分量计算结果见表 D.7。

D.2.4.2 分析仪滴定体积分辨力引入的标准不确定度 $u(V_c)$ 的评定

根据分析仪使用说明书, 分析仪滴定体积分辨力为 0.01 mL, 且服从均匀分布, 则:

$$u(V_c) = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.0029 \text{ mL}$$

D.2.4.3 天平测量引入的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

根据 JJG1036—2022 《电子天平》检定规程的规定, 在测量范围内最大允许误差为 $\pm 1 \text{ mg}$, 按均匀分布, 天平测量引入的不确定度分量为:

$$u(m) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058 \text{ g}$$

D.2.4.4 温度测量对纯水密度影响引入的标准不确定度 $u(\rho_t)$ 的评定

温度计分辨力为 0.1°C 的最大允许误差为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, 检测时水温为 $20.1^\circ\text{C} \sim 20.3^\circ\text{C}$, 考虑到温度计分辨力影响则检测时水温范围应为 $19.9^\circ\text{C} \sim 20.5^\circ\text{C}$, 查表可得 ρ_t 值为 $0.9981 \text{ g/mL} \sim 0.9982 \text{ g/mL}$, 波动范围为 0.0001 g/mL , 且服从均匀分布, 则:

$$u(\rho_t) = \frac{0.0001}{2\sqrt{3}} = 0.00003 \text{ g/mL}$$

D.2.4.5 灵敏度系数计算

通过计算和以上信息可知, 各校准点的灵敏度系数的计算结果如下:

$$\text{校准点 } 10 \text{ mL: } c_1 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(V_c)} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(m)} = -\frac{1}{\rho_t} = 1.00181 \text{ mL/g}$$

$$c_3 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(\rho_t)} = \frac{m}{\rho_t^2} = 10.05045 \text{ mL}^2/\text{g}$$

$$\text{校准点 } 15 \text{ mL: } c_1 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(V_c)} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(m)} = -\frac{1}{\rho_t} = 1.00181 \text{ mL/g}$$

$$c_3 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(\rho_t)} = \frac{m}{\rho_t^2} = 15.06733 \text{ mL}^2/\text{g}$$

$$\text{校准点 } 20 \text{ mL: } c_1 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(V_c)} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(m)} = -\frac{1}{\rho_t} = 1.00181 \text{ mL/g}$$

$$c_3 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(\rho_t)} = \frac{m}{\rho_t^2} = 20.09952 \text{ mL}^2/\text{g}$$

$$\text{校准点 25 mL: } c_1 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(V_c)} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(m)} = -\frac{1}{\rho_t} = 1.00181 \text{ mL/g}$$

$$c_3 = \frac{\partial(\Delta V_i)}{\partial(\rho_t)} = \frac{m}{\rho_t^2} = 25.11369 \text{ mL}^2/\text{g}$$

D.2.5 合成标准不确定度

D.2.5.1 标准不确定度汇总表 D.8

表 D.8 标准不确定一览表

标准不确定度分量符号		不确定度来源	标准不确定度值	$c_i = \frac{\partial(f)}{\partial(x_i)}$	$ c_i \times u(x_i) $
$u(\Delta V)$	10 mL	分析仪滴定容量 误差重复测量引入 的不确定度	0.0048 mL	1	0.0048 mL
	15 mL		0.0038 mL	1	0.0038 mL
	20 mL		0.0045 mL	1	0.0045 mL
	25 mL		0.0052 mL	1	0.0052 mL
$u(V_c)$	10 mL	分析仪滴定体积 分辨力引入的 不确定度	0.0029 mL	1	0.0029 mL
	15 mL		0.0029 mL	1	0.0029 mL
	20 mL		0.0029 mL	1	0.0029 mL
	25 mL		0.0029 mL	1	0.0029 mL
$u(m)$	10 mL	纯水质量测量 引入的不确定度	0.00058 g	1.00181 mL/g	0.0006 mL
	15 mL		0.00058 g	1.00181 mL/g	0.0006 mL
	20 mL		0.00058 g	1.00181 mL/g	0.0006 mL
	25 mL		0.00058 g	1.00181 mL/g	0.0006 mL
$u(\rho_t)$	10 mL	温度测量对纯水 密度影响引入 的不确定度	0.00003 g/mL	10.05045 mL ² /g	0.0003 mL
	15 mL		0.00003 g/mL	15.06733 mL ² /g	0.0005 mL
	20 mL		0.00003 g/mL	20.09952 mL ² /g	0.0006 mL
	25 mL		0.00003 g/mL	25.11369 mL ² /g	0.0008 mL

D.2.5.2 合成标准不确定度 $u_c(\Delta V_i)$

各校准点的合成标准不确定度 $u_c(\Delta V_i)$ 按公式 (D.7) 计算结果如下:

$$\begin{aligned} \text{校准点 10 mL: } u_c(\Delta V_i) &= \sqrt{(4.8 \times 10^{-3})^2 + (2.9 \times 10^{-3})^2 + (6 \times 10^{-4})^2 + (3 \times 10^{-4})^2} \\ &= 0.0057 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{校准点 } 15 \text{ mL: } u_c(\Delta V_i) &= \sqrt{(3.8 \times 10^{-3})^2 + (2.9 \times 10^{-3})^2 + (6 \times 10^{-4})^2 + (5 \times 10^{-4})^2} \\ &= 0.0049 \text{ mL}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{校准点 } 20 \text{ mL: } u_c(\Delta V_i) &= \sqrt{(4.5 \times 10^{-3})^2 + (2.9 \times 10^{-3})^2 + (6 \times 10^{-4})^2 + (6 \times 10^{-4})^2} \\ &= 0.0055 \text{ mL}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{校准点 } 25 \text{ mL: } u_c(\Delta V_i) &= \sqrt{(5.2 \times 10^{-3})^2 + (2.9 \times 10^{-3})^2 + (6 \times 10^{-4})^2 + (8 \times 10^{-4})^2} \\ &= 0.0061 \text{ mL}\end{aligned}$$

D.2.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点的扩展不确定度按公式 (D.10) 计算，所得结果如表 D.9 所示。

$$U = k \times u_c(\Delta V_i) \quad (\text{D.10})$$

表 D.9 扩展不确定度

校准点 V_c	合成标准不确定度 $u_c(\Delta V_i)$	扩展不确定度 $U (k=2)$
10 mL	0.0057 mL	0.012 mL
15 mL	0.0049 mL	0.010 mL
20 mL	0.0055 mL	0.011 mL
25 mL	0.0061 mL	0.012 mL