

TB

山西省仪器仪表学会团体标准

T/SXICS XXXX-XXXX

纯水机/超纯水机系统监测参数校准规范

Calibration Specification for Monitoring Parameter of Laboratory

Pure & Ultra-pure Water System

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2023 年 10 月)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

山西省仪器仪表学会 发布

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)
5 校准条件	(2)
6 校准项目和校准方法	(3)
7 校准结果表达	(6)
8 复校时间间隔	(7)
附录 A 电导率标准溶液浓度及其电导率值	(8)
附录 B 纯水机/超纯水机系统监测参数校准原始记录示例	(9)
附录 C 纯水机/超纯水机系统监测参数校准证书(内页)格式	(12)
附录 D 电子单元引用误差的不确定度评定示例	(13)
附录 E 仪器引用误差的不确定度评定示例	(15)
附录 F 仪器示值误差的不确定度评定示例	(17)
附录 G 出水量示值误差的不确定度评定示例(称重法)	(20)
附录 H 出水量示值误差的不确定度评定示例(直接测量法)	(24)
附录 I 容量示值误差的不确定度评定示例	(26)

引言

JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范编制工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

纯水/超纯水机系统监测参数校准规范

1 范围

本规范适用于实验室用纯水/超纯水机、工业生产线纯水机/超纯水机中系统监测参数的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

JJG 376 电导率仪检定规程

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

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

纯水/超纯水机（以下简称纯水机）是原水经过精密滤芯、活性炭滤芯、反渗透装置等多级过滤装置，采用过滤、反渗透、电渗析器、离子交换、紫外灭菌等方法除去水中的固体杂质、盐离子、细菌病毒等，使水质达到实验室或工业用水标准的净水设备。纯水机主要应用于实验室用水、半导体、电子、食品医药、电镀行业、生物制品等行业。

纯水机主要由PP棉滤芯、碳粉滤芯或碳棒滤芯、电磁阀、增压泵、反渗透膜、比例调节阀、离子交换柱、紫外灭菌仪、超精密过滤器、水质监测探头、出水控制器，微电脑控制系统等组成。

4 计量特性

仪器主要计量技术指标见表1。

表1. 计量特性

监测参数	校准方法	项目		性能指标
电导率	常规校准方法	仪器电子单元部分	电子单元重复性	≤0.3%FS
			电子单元引用误差	±2.0%FS
			电导池常数示值误差	±0.01cm ⁻¹

表 1 (续)

监测参数	校准方法	项目		性能指标
		仪器电极部分	仪器引用误差	
			仪器重复性	$\leq 1.2\%FS$
	比对校准法	仪器示值误差		$\pm 20\%$
		仪器稳定性		$\leq 5\%$
出水量（容量）	直接测量法	流量示值误差		$\pm 10\%$
	称重法	流量（容量）示值误差		$\pm 10\%$

注：以上指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$ ；相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.2 交流电源： $(220 \pm 22)\text{V}$ 。

5.1.3 其他：周围应无影响校准系统正常工作的电磁干扰和机械振动。

5.2 校准用设备及配套设备

5.2.1 溶液电导模拟装置

溶液电导模拟装置是校准电子单元计量性能的标准器，由一组无感交流电阻组成。测量范围： $(0.05 \sim 2 \times 10^5) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；准确度：0.1 级或以上。

5.2.2 电导率标准溶液

电导率标准溶液： $(1.5 \sim 200) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 及以下电导率标准溶液不确定度不大于 3%， $k=2$ ； $200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上电导率标准溶液不确定度不大于 1%， $k=2$ 。

可使用氯化钾电导率溶液标准物质，也可选用氯化钾电导率固体标准物质按附录 A 的规定配制部分浓度标准物质。

5.2.3 标准电导率仪校准装置

标准电导率仪测量范围 $(0 \sim 1 \times 10^5) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，纯水测量电极电导池常数为 0.1 或 0.01，准确度 0.2 级或优于 0.2 级。使用前，需要用低电导率标准溶液对标准电导率仪进行校准。再用电导率不大于 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C) 去离子水将电导池清洗数次，后将标准电导率仪（含纯水测量电极）接入校准装置中，保持密闭环境，用纯水机出水冲洗装置管路。

5.2.4 流量测量仪

测量范围： $(0 \sim 2000) \text{mL/min}$ ；最大允许误差： $\pm 1.5\%$ 。

5.2.5 电子天平

测量范围： $(0 \sim 200) \text{g}$ ，分度值为 0.1mg ，①级。

测量范围：(0~5000) g，分度值为1 mg，①级。

5.2.6 密度计

测量范围：(0.950~1.100) g/mL，最大允许误差：±0.001 g/mL。

5.2.7 量筒、容量瓶

A级。

5.2.8 恒温装置

恒温装置用于控制标准溶液温度。温度波动性允许为±0.20 °C。

5.2.9 其他

纯水管线、转换接头、滤纸、烧杯等。

6 校准项目和校准方法

如果纯水机中电导率仪方便拆卸，建议采用常规校准法校准，否则，选用比对校准法。

6.1 电导率参数校准

6.1.1 常规校准法

6.1.1.1 电子单元重复性

接入溶液电导模拟装置，调节电导池常数 $K_{\text{cell R}}$ 为1.000 cm⁻¹，温度示值为参考温度 T_R （通常为25 °C），选择电导率仪量程约上限值一半的标准电导 G_s （如100 μS），读取电导率仪的测量值 κ_M 。重复上述操作6次，按照式（1）计算电子单元重复性。

$$R = \frac{1}{\kappa_F} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\kappa_{Mi} - \bar{\kappa}_M)^2}{5}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： κ_F ——为电导率仪被测量程的上限值；

κ_{Mi} ——为第*i*次测量的示值；

$\bar{\kappa}_M$ ——算术平均值。

6.1.1.2 电子单元引用误差

接入溶液电导模拟装置，调节电导池常数 $K_{\text{cell R}}$ 为1.000 cm⁻¹，温度示值为参考温度 T_R （通常为25 °C），选择电导率仪最低量程（如200 μS）范围内均匀选取5个校准点，读取电导率的测量值 κ_M 。按照式（2）计算电子单元引用误差。

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\kappa_M - \kappa_S}{\kappa_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $\Delta\kappa$ ——示值误差；

κ_S ——电导率标准值， $\kappa_S = K_{\text{cell R}} \cdot G_S$ ；

κ_M ——电导率测量值。

6.1.1.3 电导池常数示值误差

接入溶液电导模拟装置，调节量程中任一标准电导 G_S （如 $100 \mu\text{S}$ ），温度示值为参考温度（通常为 25°C ）。设置电导池常数 $K_{\text{cell R}}$ 为 1.000 cm^{-1} ，读取电导率仪的测量值 κ_G 。分别设置电导池常数 K_{cell} 为 0.800 cm^{-1} 、 1.200 cm^{-1} ，读取电导率仪的测量值 κ_M 。按照式（3）计算电导池常数示值误差。

$$\Delta K_{\text{cell}} = K_{\text{cell R}} \times \frac{\kappa_M}{\kappa_G} - K_{\text{cell}} \quad (3)$$

6.1.1.4 仪器引用误差

将纯水机电导率仪传感器充分洗涤后，调节电导池常数至传感器设定要求，放入电导率值为 $(10 \sim 200) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率标准溶液中，达到平衡后，读取电导率的测量值 κ_M ，重复测量3次。按照式（4）计算仪器引用误差。

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\overline{\kappa_M} - \kappa_E}{\kappa_F} \times 100\% \quad (4)$$

式中： κ_E ——标准溶液电导率值；

$\overline{\kappa_M}$ ——电导率3次测量值的平均值。

6.1.1.5 仪器重复性

方法同6.1.4，达到平衡后，读取电导率的测量值，重复测量6次。按照式（1）计算仪器重复性。

6.1.2 比对校准法

6.1.2.1 仪器示值误差

准备条件：冲洗管路，待纯水机电导率/电阻率仪表显示示值稳定后，将标准电导率仪/电阻率仪（以下简称标准仪）接入纯水机出水口，冲洗接入的校准管路至余留空气全部排出，观察标准仪的电极全部浸入校准装置的测量池中，以合适的流量继续冲洗至标准仪示值相对稳定后开始测量。

冲洗纯水机管路（5~10）min，待纯水机读值稳定后，同时记录一次标准仪和纯水机各自示值读数，重复记录10次，分别计算标准仪和纯水机10次示值读数平均值。按照式（5）计算示值相对误差 $\Delta\kappa$ 作为仪器示值误差校准结果。

$$\Delta\kappa = \frac{\overline{\kappa} - \overline{\kappa_s}}{\overline{\kappa_s}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $\overline{\kappa}$ ——纯水电导率10次读数平均值；

$\overline{\kappa_s}$ ——标准仪电导率10次测量值的平均值。

6.1.2.2 仪器稳定性

待纯水机读值稳定后，以标准仪6次测量平均值作为标准值 $\overline{\kappa}$ ，每隔5min，记录一次标准仪标准值，共记录6次，按公式（6）计算仪器稳定性 M 。

$$M = \frac{\overline{\kappa_{\text{smax}}} - \overline{\kappa_{\text{smin}}}}{\overline{\kappa_s}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： M ——仪器稳定性；

$\overline{\kappa_{\text{smax}}}$ ——标准仪标准最大值；

$\overline{\kappa_{\text{smin}}}$ ——标准仪标准最小值；

$\overline{\kappa_s}$ ——标准仪标准值平均值。

6.2 出水量（容量）参数校准

6.2.1 出水量示值误差

6.2.1.1 称重法。设置纯水机为常用流量（如1L/min），待纯水机出水流量稳定后，在纯水出口处用烧杯盛接，用秒表计时（1~5）min，电子天平称量纯水的质量，密度计测量透析液密度，计算出流量。测量3次，记录纯水的质量、密度，纯水机出水量示值误差按式（7）计算，取误差最大值作为测量结果。

$$\Delta v = \frac{v_0 - \frac{m}{\rho \times t}}{\frac{m}{\rho \times t}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： Δv ——纯水机出水量示值误差；

m ——烧杯内纯水质量；

t ——纯水流出时间；

ρ ——纯水密度；

v_0 ——纯水机出水量设定值或者监测值。

6.2.1.2 直接测量法。连接流量检测仪至纯水机出口处，设置纯水机为常用流量（如1 L/min），待纯水机出水流量稳定后，记录纯水机监控流量和流量检测仪流量，测量3次，纯水机出水量示值误差按式（8）计算，取误差最大值作为测量结果。

$$\Delta v = \frac{v_0 - v_i}{v_i} \times 100\% \quad (8)$$

式中： Δv ——纯水机出水量示值误差；

v_0 ——纯水机流量监控值（如无流量监控值按设定值计算）；

v_i ——流量检测仪测量值。

6.2.2 容量示值误差

设置纯水机为常用取水量（如1 L），在纯水出口处用烧杯盛接，电子天平称量纯水的质量，密度计测量透析液密度，计算出容量。测量3次，记录纯水的质量、密度，纯水机容量示值误差按式（9）计算，取误差最大值作为测量结果。

$$\Delta V = \frac{V_0 - \frac{m}{\rho}}{\frac{m}{\rho}} \times 100\% \quad (9)$$

式中： ΔV ——纯水机流量示值误差；

m ——烧杯内纯水质量；

ρ ——纯水流出时间；

V_0 ——纯水机容量设定值。

7 校准结果表达

经校准后的仪器，应填发校准证书，并应给出各校准项目的校准结果及示值误差的测量不确定度。

当用户要求时，可以根据用户提供的计量特性最大允许误差进行符合性判定，并将结论列入校准证书。

8 复校时间间隔

根据被校纯水机/超纯水机的使用情况自行确定复校时间间隔，建议一般为 1 年。

附录 A

电导率标准溶液浓度及其电导率值

溶液编号	基准溶液 KCl g/1 000 g溶液 (真空中)	基准溶液 KCl g/1 000 mL溶液 (20 ℃室温)	电导率/(S · cm ⁻¹)				
			15℃	18℃	20℃	25℃	35℃
1	71.135 2	74.245 7	0.092 12	0.097 80	0.101 70	0.111 31	0.131 10
2	7.419 13	7.436 5	0.010 455	0.011 163	0.011 644	0.012 852	0.015 353
3	0.745 263	0.744 0	0.001 141 4	0.001 220 0	0.001 273 7	0.001 408 3	0.001 687 6
4	0.074 528	将3号溶液100 mL稀释至1 000 mL	0.000 118 5	0.000 126 7	0.000 132 2	0.000 146 5	0.000 176 5
注：应用上述标准溶液时必须遵守如下条件： 1. 表中所列标准值扣除了配置标准溶液的水的电导率。 2. 电导率固体标准物质在110 ℃下烘烤4 h后才能配置标准溶液。 3. 按表2规定的环境条件配置标准物质。 4. 推荐使用一等1 L容量瓶、分度值为0.1 mg的天平。							

附录 B

纯水机/超纯水机系统监测参数校准原始记录格式

文件受控编号: ZCJL-JL-

A/0

证书编号:

客户名称			
样品名称		出厂编号	
型号规格		测量范围	
制造单位		不确定度/最大允许误差/准确度等级	
使用位置		管理编号	
校准时间		校准周期	

本次校准所用的依据、环境条件:

校准依据					
温度	℃	湿度	%RH	其他	
校准地点					

本次校准使用的标准器(包括辅助设备):

名称	型号规格	编号	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书号/有效期	溯源机构

校准员:

核验员:

文件受控编号: ZCJL-JL-205 B/0

证书编号:

1 电导率参数校准

1.1 常规校准法(电导池常数参考值 $K_{\text{cell R}}$: _____ cm^{-1} ; 参考温度 T_R : _____ $^{\circ}\text{C}$)

1.1.1 电子单元重复性

标准电导率 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	量程 上限值 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	测量值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)						平均值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	标准 偏差/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	重复性 /%FS
		1	2	3	4	5	6			

1.1.2 电子单元引用误差

量程上限值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	标准电导 / μS	标准电导率 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	测量值 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	误差 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	引用误差 /%FS	不确定度 $U(k=2)$

1.1.3 电导池常数示值误差

初始电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	常数标称值 / cm^{-1}	电导率测量值 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	常数实测值 / cm^{-1}	常数示值误差 / cm^{-1}

1.1.4 仪器引用误差

溶液标准值 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	电导率测量值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)			电导率平均 值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	引用误差 /%FS	不确定度 U ($k=2$)
	1	2	3			

1.1.5 仪器重复性(标准溶液的电导率值: _____ $\mu\text{S}/\text{cm}$)

溶液标准值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	测量值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)						平均 值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	标准 偏差/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	重复 性 /%FS
	1	2	3	4	5	6			

1.2 比对校准法

1.2.1 仪器示值误差

读数来源	测量值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)										平均值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	示值 误差 /%	不确定度 U ($k=2$)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
仪器													
标准器													

1.2.2 仪器稳定性

读数来源	测量值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)							最大值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	最小值/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	稳定性/%
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min			
标准仪器										

文件受控编号: ZCJL-JL-205 B/0

证书编号:

2 出水量示值误差

2.1 称重法 (纯水密度: kg/L)

纯水流 出量/g	实际流量/ (L/min)	设定值(或监测 值) / (L/min)	误差/%	示值误差/%	不确定度 U ($k=2$)

2.2 直接测量法

实际流量/ (L/min)	设定值(或监测值) / (L/min)	误差/%	示值误差/%	不确定度 U ($k=2$)

3 容量示值误差

纯水流出量/kg	实际容量/L	设定值(或监测 值) /L	误差/%	示值误差/%	不确定度 U ($k=2$)

校准结果: ☐ 所校准项目依据客户要求选取: _____。

☐ 所校准点依据客户要求选取: _____。

附录 C

纯水机/超纯水机系统监测参数校准证书（内页）格式

校准项目		校准结果			
电导率参数					
常规校准法	电子单元重复性	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)		重复性/%FS	
	电子单元引用误差	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	引用误差/%FS		不确定度 $U(k=2)$
	电导池常数示值误差	标称值/ cm^{-1}		示值误差/ cm^{-1}	
	仪器引用误差	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	引用误差/%FS		不确定度 $U(k=2)$
	仪器重复性	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)		重复性/%FS	
比对校准法	仪器示值误差	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	示值误差/%		不确定度 $U(k=2)$
	仪器稳定性	标准值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)		稳定性/%	
出水量参数					
称重法	出水量示值误差	设定值(或监测值)/(L/min)		示值误差/%	不确定度 $U(k=2)$
直接测量法	出水量示值误差	设定值(或监测值)/(L/min)		示值误差/%	不确定度 $U(k=2)$
容量参数					
容量示值误差		设定值(或监测值)/(L/min)		示值误差/%	不确定度 $U(k=2)$

附录 D

电子单元引用误差的不确定度评定示例

D.1 测量模型

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\kappa_M - \kappa_S}{\kappa_F} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

式中： $\Delta\kappa$ ——示值误差；

κ_S ——标准电导率仪， $\kappa_S = K_{\text{cell R}} \cdot G_S$ ；

κ_M ——电导率测量值；

κ_F ——为电导率仪被测量程的上限值， $2.000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

D.2 不确定度来源

测量结果不确定度来源主要与测量重复性、仪器分辨力以及标准器有关。

D.3 标准不确定度评定

D.3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\kappa_M)$

电导率仪标准器输出标准电导 $100 \mu\text{S}$ ，将电导率仪设置电导池常数参考值 $K_{\text{cell R}}$ ： 1.000 cm^{-1} ，温度示值为参考温度 T_R （通常为 25°C ）。在重复性条件下，用电导率仪测量 10 次电导率。测量结果见表 D.1。

表 D.1

标准值 $/(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	测量值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$										s/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
100	99.97	99.98	99.97	99.96	99.96	99.93	99.97	99.95	99.95	99.99	0.017

标准偏差由公式 (D.2) 计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_{Mi} - \bar{\kappa}_M)^2}{n-1}} \quad (\text{D.2})$$

实际校准时取 1 次测量值作为测量结果，则 $u_1(\kappa_M) = s = 0.017 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

D.3.2 被测仪器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\kappa_M)$

电导率仪分辨力为 $0.01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，分辨力引入的标准不确定度

$$u_2(\kappa_M) = 0.01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \times 0.29 = 0.0029 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

由于 $u_1(\kappa_M)$ 大于 $u_2(\kappa_M)$ ，所以舍去 $u_2(\kappa_M)$ ，只考虑 $u_1(\kappa_M)$ 。

D.3.3 标准器引入的标准不确定度 $u(\kappa_S)$

电导率仪标准器扩展不确定度 $U_{\text{rel}} = 0.07\%$ ($k = 2$)，则

$$u(\kappa_S) = 0.07\% \div 2 \times 100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 0.035 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

D.4 合成标准不确定度

D.4.1 标准不确定度汇总表

表 D.2

不确定度来源	不确定度值
测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\kappa_M)$	$0.017 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
标准器引入的标准不确定度 $u(\kappa_S)$	$0.035 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

D.4.2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_1^2(\kappa_M) + u^2(\kappa_S)} = 0.039 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

D.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度：

$$U = \frac{k \times u_c}{\kappa_F} = \frac{2 \times 0.039 \mu\text{S}/\text{cm}}{200 \mu\text{S}/\text{cm}} \times 100\% = 0.08\% \text{FS}$$

附录 E

仪器引用误差的不确定度评定示例

E.1 测量模型

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\bar{\kappa}_M - \kappa_E}{\kappa_F} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中： $\Delta\kappa$ ——示值误差；

κ_E ——标准溶液电导率值；

$\bar{\kappa}_M$ ——电导率3次测量值的平均值；

κ_F ——为电导率仪被测量程的上限值， $200\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

E.2 不确定度来源

测量结果不确定度来源主要与测量重复性、仪器分辨力以及标准溶液有关。

E.3 标准不确定度评定

E.3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{\kappa}_M)$

将纯水机电导率仪传感器充分洗涤后，调节电导池常数至传感器设定要求，放入电导率值为 $146.5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率标准溶液中，达到平衡后，读取电导率的测量值 κ_M 。在重复性条件下，用电导率仪测量10次电导率。测量结果见E.1。

表 E.1

标准值 $/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	测量值 $/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$										s/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
146.5	147.0	147.1	147.0	147.8	147.5	147.2	147.3	147.6	147.3	147.1	0.269

标准偏差由公式(E.2)计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_{Mi} - \bar{\kappa}_M)^2}{n-1}} \quad (\text{E.2})$$

实际校准时取3次测量值作为测量结果，则 $u_1(\kappa_M) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.155\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

E.3.2 被测仪器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\kappa}_M)$

电导率仪分辨力为 $0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，分辨力引入的标准不确定度

$$u_2(\bar{\kappa}_M) = 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \times 0.29 = 0.029 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

由于 $u_1(\bar{\kappa}_M)$ 大于 $u_2(\bar{\kappa}_M)$ ，所以舍去 $u_2(\bar{\kappa}_M)$ ，只考虑 $u_1(\bar{\kappa}_M)$ 。

E.3.3 标准溶液引入的标准不确定度 $u(\kappa_E)$

标准溶液的扩展不确定度 $U_{\text{rel}} = 0.25\%$ ($k = 2$)，则

$$u(\kappa_S) = 0.25\% \div 2 \times 146.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 0.183 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

E.4 合成标准不确定度

E.4.1 标准不确定度汇总表

表 E.2

不确定度来源	不确定度值
测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\kappa_M)$	$0.155 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
标准器引入的标准不确定度 $u(\kappa_S)$	$0.183 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

E.4.2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_1^2(\kappa_M) + u^2(\kappa_S)} = 0.24 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

E.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度：

$$U = \frac{k \times u_c}{\kappa_F} = \frac{2 \times 0.24 \mu\text{S}/\text{cm}}{200 \mu\text{S}/\text{cm}} \times 100\% = 0.3\% \text{FS}$$

附录 F

仪器示值误差的不确定度评定示例

F.1 测量模型

$$\Delta\kappa = \frac{\overline{\kappa} - \overline{\kappa_s}}{\overline{\kappa_s}} \times 100\% \quad (\text{F.1})$$

式中： $\Delta\kappa$ ——示值误差；

$\overline{\kappa}$ ——纯水电导率10次读数平均值；

$\overline{\kappa_s}$ ——标准仪电导率10次测量值的平均值。

F.2 不确定度来源

测量结果不确定度来源于两方面：一纯水电导率仪测量重复性、仪器分辨力；二标准器测量重复性、分辨力、测量不准。

F.3 标准不确定度评定

F.3.1 纯水电导率仪引入的标准不确定度 $u(\overline{\kappa})$ F.3.1.1 在线电导率仪测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\overline{\kappa})$

冲洗纯水电导率仪管路（5~10）min，待纯水电导率仪读值稳定后，同时记录一次标准仪和纯水电导率仪各自示值读数，重复记录10次。测量结果见表F.1。

表 F. 1

读数 类型	测量值/（ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）										平均值/ （ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）	s/ （ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
κ_i	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.0550	0
κ_{Si}	0.0553	0.0558	0.0560	0.0551	0.0552	0.0553	0.0556	0.0553	0.0562	0.0549	0.05547	0.000416

标准偏差由公式（F.2）计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_{Mi} - \overline{\kappa_M})^2}{n-1}} \quad (\text{F.2})$$

实际校准时取 10 次测量值作为测量结果，则 $u_1(\bar{\kappa}) = \frac{S_{\bar{\kappa}}}{\sqrt{10}} = 0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

F.3.1.2 分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\kappa})$

电导率仪分辨力为 $0.001 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，仪器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\kappa}) = 0.001 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \times 0.29 = 0.00029 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

由于 $u_1(\bar{\kappa})$ 小于 $u_2(\bar{\kappa})$ ，所以舍去 $u_1(\bar{\kappa})$ ，只考虑 $u_2(\bar{\kappa})$ 。

F.3.2 标准器引入的标准不确定度 $u(\bar{\kappa}_s)$

F.3.2.1 标准器测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{\kappa}_s)$

根据表 F.1 可得： $u_1(\bar{\kappa}_s) = \frac{S_{\bar{\kappa}_s}}{\sqrt{10}} = 0.000132 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

F.3.2.2 标准器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\kappa}_s)$

标准器分辨力为 $0.0001 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，仪器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\kappa}_s) = 0.0001 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \times 0.29 = 0.000029 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

由于 $u_1(\bar{\kappa}_s)$ 大于 $u_2(\bar{\kappa}_s)$ ，所以舍去 $u_2(\bar{\kappa}_s)$ ，只考虑 $u_1(\bar{\kappa}_s)$ 。

F.3.2.3 标准器测量不准引入的标准不确定度 $u_3(\bar{\kappa}_s)$

标准器的准确度为 0.2 级，则仪器引用误差不超过 $\pm 0.40\% \text{FS}$ ，按均匀分布计算，则 $u(\kappa_s) = 0.4\% \div \sqrt{3} \times 0.2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 0.00046 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

F.3.2.4 标准不确定度 $u(\bar{\kappa}_s)$ 的合成

因各输入量互不相关，所以 $u(\bar{\kappa}_s) = \sqrt{u_1^2(\bar{\kappa}_s) + u_3^2(\bar{\kappa}_s)} = 0.000479 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

F.4 合成标准不确定度

F.4.1 标准不确定度汇总表

标准不确定度汇总见表 F.2。

表 F.2

不确定度来源	不确定度值	灵敏系数
在线电导率仪分辨力引入的标准不确定度 $u_1(\bar{\kappa})$	$0.00029 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$c_1: 18.02776 (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$

表 F. 2（续）

不确定度来源	不确定度值	灵敏系数
标准器测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\overline{\kappa_s})$	$0.000132 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$c_2: -17.87501 (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})^{-1}$
标准器测量不准引入的标准不确定度 $u_3(\overline{\kappa_s})$	$0.00046 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	

F. 4. 2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2(\overline{\kappa}) + c_2^2 u^2(\overline{\kappa_s})} \times 100\% = 1\%$$

F. 5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度： $U = k \times u_c = 2\%$

附录 G

出水量示值误差的不确定度评定示例（称重法）

G.1 测量模型

$$\Delta v = \frac{v_0 - \frac{m}{\rho \times t}}{\frac{m}{\rho \times t}} \times 100\% \quad (\text{G.1})$$

式中： Δv ——纯水机流量示值误差；

m ——烧杯内纯水质量；

t ——纯水流出时间；

ρ ——纯水密度；

v_0 ——纯水机出水量设定值或者监测值。

设 $v = \frac{m}{\rho \times t}$ ， v 为实际流量值，则可以得：

$$\Delta v = \frac{v_0 - v}{v} \times 100\% \quad (\text{G.2})$$

G.2 不确定度来源

测量结果不确定度和测量重复性、标准器分辨力、标准器测量不准有关。

G.3 标准不确定度评定

纯水机流量通常为设定值，在本例中视其为常数，所以只需考虑纯水机的实际流量引入的标准不确定度 $u(v)$ 。

G.3.1 电子天平引入的标准不确定度 $u_r(m)$ G.3.1.1 电子天平测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(m)$

设置纯水机出水量为1 L/min，待纯水机出水流量稳定后，在纯水出口处用烧杯盛接，用秒表计时1 min，电子天平称量纯水的质量，密度计测量透析液密度，计算出水量。重复测量10次。测量结果见表G.1。

表 G. 1

读数类型	测量值					质量平均值/g	质量s/g
	1	2	3	4	5		
m_i/g	1025.825	1023.118	1024.183	1021.613	1023.109	1023.9396	1.7453
$\rho_i/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.9970	0.9972	0.9980	0.9973	0.9975		
读数类型	测量值					密度平均值 /(g/cm³)	密度s/(g/cm³)
	5	6	7	8	9		
m_i/g	1024.876	1026.452	1021.779	1025.803	1022.638	0.99738	0.000301
$\rho_i/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.9971	0.9973	0.9975	0.9977	0.9972		
纯水机的实际流量 $v=1.027\text{ L}/\text{min}$							

标准偏差由公式 (G.2) 计算:
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} \quad (\text{G.2})$$

实际校准时取 1 次测量值作为测量结果, 则 $u_{r1}(m) = \frac{s_m}{\sqrt{1} \times m} \times 100\% = 0.17\%$

G. 3. 1. 2 电子天平分辨力引入的标准不确定度 $u_{r2}(m)$

电子天平分辨力为 0.001 g, 则 $u_{r2}(m) = \frac{0.001 \text{ g} \times 0.29}{m} \times 100\% = 0.00003\%$

由于 $u_{r1}(m)$ 大于 $u_{r2}(m)$, 所以舍去 $u_{r2}(m)$, 只考虑 $u_{r1}(m)$ 。

G. 3. 1. 3 电子天平测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$

电子天平级别为 ①级, 在测量范围 $2000 \text{ g} < m \leq 5100 \text{ g}$ 内, 最大允许误差为 $\pm 15 \text{ mg}$,

按均匀分布计算, 则 $u_{r3}(m) = \frac{15 \text{ mg}}{\sqrt{3} \times m} \times 100\% = 0.085\%$

G. 3. 1. 4 标准不确定度 $u_r(m)$ 的合成

因各输入量互不相关, 所以 $u_r(m) = \sqrt{u_{r1}^2(m) + u_{r3}^2(m)} = 0.19\%$

G. 3. 2 密度计引入的标准不确定度 $u_r(\rho)$

G. 3. 2. 1 密度计测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(\rho)$

方法同 G.3.2.1, 可得 $u_{r1}(\rho) = 0.03\%$

G.3.2.2 密度计分辨力引入的标准不确定度 $u_{r2}(\rho)$

方法同 G.3.1.2, 可得 $u_{r2}(\rho) = 0.0029\%$

由于 $u_{r1}(\rho)$ 大于 $u_{r2}(\rho)$, 所以舍去 $u_{r2}(\rho)$, 只考虑 $u_{r1}(\rho)$ 。

G.3.2.3 密度计测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$

密度计的最大允许误差为 $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$, 按均匀分布计算, 则

$$u_{r3}(m) = \frac{0.001 \text{ g/cm}^3}{\sqrt{3} \times \rho} \times 100\% = 0.058\%$$

G.3.2.4 标准不确定度 $u_r(\rho)$ 的合成

因各输入量互不相关, 所以 $u_r(\rho) = \sqrt{u_{r1}^2(\rho) + u_{r3}^2(\rho)} = 0.065\%$

G.3.3 电子秒表引入的标准不确定度 $u_r(t)$ G.3.3.1 电子秒表分辨力引入的标准不确定度 $u_{r1}(t)$

方法同 G.3.1.2, 可得 $u_{r1}(t) = 0.017\%$

G.3.3.3 电子秒表测量不准引入的标准不确定度 $u_{r2}(t)$

电子秒表的最大允许误差为 $\pm 0.07 \text{ s}$, 按均匀分布计算, 则

$$u_{r2}(t) = \frac{0.07 \text{ s}}{\sqrt{3} \times 60 \text{ s}} \times 100\% = 0.12\%$$

G.3.3.4 标准不确定度 $u_r(t)$ 的合成

因各输入量互不相关, 所以 $u_r(t) = \sqrt{u_{r1}^2(t) + u_{r2}^2(t)} = 0.12\%$

G.3.4 标准不确定度 $u(v)$ 的合成

$$u(v) = u_r(v) \times v = \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(\rho) + u_r^2(t)} \times v = 0.23\% \times 1.027 \text{ L/min} = 0.0024 \text{ L/min}$$

G.4 合成标准不确定度

G.4.1 标准不确定度汇总表

表 G.2

不确定度来源	不确定度值
电子天平测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(m)$	0.17%

表 G. 2 (续)

电子天平测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$	0.085 %
密度计测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(\rho)$	0.03 %
密度计测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$	0.058 %
电子秒表分辨力引入的标准不确定度 $u_{r1}(t)$	0.017 %
电子秒表测量不准引入的标准不确定度 $u_{r2}(t)$	0.12 %

G. 4. 2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} = \frac{v_0}{v^2} \times u(v) \times 100\% = 0.23\%$$

G. 5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度： $U = k \times u_c = 0.5\%$

附录 H

出水量示值误差的不确定度评定示例（直接测量法）

H.1 测量模型

$$\Delta v = \frac{v_0 - v}{v} \times 100\% \quad (\text{H.1})$$

式中： Δv ——纯水机出水量示值误差；

v_0 ——纯水机流量监控值（如无流量监控值按设定值计算）；

v ——流量检测仪测量值。

H.2 不确定度来源

测量结果不确定度和标准器测量重复性、分辨力、测量不准有关

H.3 标准不确定度评定

H.3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(v)$

设置纯水机为1 L/min，待纯水机出水流量稳定后，用流量标准器重复测量出水量10次。测量结果见表H.1。

表 H.1

读数 类型	测量值/(L/min)										平均值/ (L/min)	s/ (L/min)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
v_i	1.021	1.026	1.018	1.020	1.025	1.022	1.023	1.022	1.025	1.023	1.0225	0.0025

标准偏差由公式（H.2）计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2}{n-1}} \quad (\text{H.2})$$

实际校准时取1次测量值作为测量结果，则 $u_1(v) = \frac{s}{\sqrt{1}} = 0.0025 \text{ L/min}$

H.3.2 标准器分辨力引入的标准不确定度 $u_2(v)$

标准器分辨力为0.001 L/min，则 $u_2(v) = 0.001 \text{ L/min} \times 0.29 = 0.00029 \text{ L/min}$

由于 $u_1(v)$ 大于 $u_2(v)$ ，所以舍去 $u_2(v)$ ，只考虑 $u_1(v)$ 。

H. 3. 3 标准器测量不准引入的标准不确定度 $u_3(v)$

标准器的最大允许误差： $\pm 1.5\%$ ，按均匀分布计算，则

$$u_3(v) = 1.5\% \div \sqrt{3} \times \bar{v} = 0.0089 \text{ L/min}$$

H. 3. 4 标准不确定度 $u(v)$ 的合成

因各输入量互不相关，所以 $u(v) = \sqrt{u_1^2(v) + u_3^2(v)} = 0.0092 \text{ L/min}$

H. 4 合成标准不确定度

H. 4. 1 标准不确定度汇总表

表 H. 2

不确定度来源	不确定度值	灵敏系数
测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(v)$	0.0025 L/min	$c_2: -0.9565 \text{ (L/min)}^{-1}$
标准器测量不准引入的标准不确定度 $u_3(v)$	0.0089 L/min	

H. 4. 2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{c_2^2 u^2(v)} \times 100\% = 0.88\%$$

H. 5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度： $U = k \times u_c = 2\%$

附录 I

容量示值误差的不确定度评定示例

I.1 测量模型

$$\Delta V = \frac{V_0 - \frac{m}{\rho}}{\frac{m}{\rho}} \times 100\% \quad (\text{I.1})$$

式中： ΔV ——纯水机流量示值误差；

m ——烧杯内纯水质量；

ρ ——纯水密度；

V_0 ——纯水机流量设定值或者监测值。

设 $V = \frac{m}{\rho}$ ， V 为实际容量值，则可以得：

$$\Delta V = \frac{V_0 - V}{V} \times 100\% \quad (\text{G.2})$$

I.2 不确定度来源

测量结果不确定度和测量重复性、标准器分辨力、标准器测量不准。

I.3 标准不确定度评定

纯水机流量通常为设定值，在本例中视其为常数，所以只需考虑纯水机的实际容量引入的标准不确定度 $u(V)$ 。

I.3.1 电子天平引入的标准不确定度 $u_r(m)$ I.3.1.1 电子天平测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(m)$

设置纯水机取水量为1 L，待纯水机出水流量稳定后，在纯水出口处用烧杯盛接，用秒表计时1 min，电子天平称量纯水的质量，密度计测量透析液密度，计算容量。重复测量10次。测量结果见表G.1。

表 I. 1

读数 类型	测量值					质量平 均值/g	质量 s/g
	1	2	3	4	5		
m_i/g	1025.825	1023.118	1024.183	1021.613	1023.109	1023.9396	1.7453
$\rho_i/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.9970	0.9972	0.9980	0.9973	0.9975		
读数 类型	测量值					密度平 均值 /(g/cm ³)	密度 s/(g/cm ³)
	5	6	7	8	9		
m_i/g	1024.876	1026.452	1021.779	1025.803	1022.638	0.99738	0.000301
$\rho_i/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.9971	0.9973	0.9975	0.9977	0.9972		
纯水平机的实际容量 $V = 1.027 \text{ L}$							

标准偏差由公式 (G.2) 计算:
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} \quad (\text{G.2})$$

实际校准时取 1 次测量值作为测量结果, 则 $u_{r1}(m) = \frac{s_m}{\sqrt{1} \times m} \times 100\% = 0.17\%$

I. 3. 1. 2 电子天平分辨力引入的标准不确定度 $u_{r2}(m)$

电子天平分辨力为 0.001 g, 则 $u_{r2}(m) = \frac{0.001 \text{ g} \times 0.29}{m} \times 100\% = 0.00003\%$

由于 $u_{r1}(m)$ 大于 $u_{r2}(m)$, 所以舍去 $u_{r2}(m)$, 只考虑 $u_{r1}(m)$ 。

I. 3. 1. 3 电子天平测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$

电子天平级别为 1 级, 在测量范围 $2000 \text{ g} < m \leq 5100 \text{ g}$ 内, 最大允许误差为 $\pm 15 \text{ mg}$,

按均匀分布计算, 则 $u_{r3}(m) = \frac{15 \text{ mg}}{\sqrt{3} \times m} \times 100\% = 0.085\%$

I. 3. 1. 4 标准不确定度 $u_r(m)$ 的合成

因各输入量互不相关, 所以 $u_r(m) = \sqrt{u_{r1}^2(m) + u_{r3}^2(m)} = 0.19\%$

I. 3. 2 密度计引入的标准不确定度 $u_r(\rho)$

I. 3. 2. 1 密度计测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(\rho)$

方法同 G.3.2.1, 可得 $u_{r1}(\rho) = 0.03\%$

I. 3. 2. 2 密度计分辨力引入的标准不确定度 $u_{r2}(\rho)$

方法同 G.3.1.2, 可得 $u_{r2}(\rho) = 0.0029\%$

由于 $u_{r1}(\rho)$ 大于 $u_{r2}(\rho)$, 所以舍去 $u_{r2}(\rho)$, 只考虑 $u_{r1}(\rho)$ 。

I.3.2.3 密度计测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$

密度计的最大允许误差为 $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$, 按均匀分布计算, 则

$$u_{r3}(m) = \frac{0.001 \text{ g/cm}^3}{\sqrt{3} \times \rho} \times 100\% = 0.058\%$$

I.3.2.4 标准不确定度 $u_r(\rho)$ 的合成

因各输入量互不相关, 所以 $u_r(\rho) = \sqrt{u_{r1}^2(\rho) + u_{r3}^2(\rho)} = 0.065\%$

I.3.3 标准不确定度 $u(V)$ 的合成

$$u(V) = u_r(V) \times v = \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(\rho)} \times v = 0.2\% \times 1.027 \text{ L} = 0.0021 \text{ L}$$

I.4 合成标准不确定度

I.4.1 标准不确定度汇总表

表 I.2

不确定度来源	不确定度值
电子天平测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(m)$	0.17%
电子天平测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(m)$	0.085%
密度计测量重复性引入的标准不确定度 $u_{r1}(\rho)$	0.03%
密度计测量不准引入的标准不确定度 $u_{r3}(\rho)$	0.058%

I.4.2 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} = \frac{V_0}{V^2} \times u(V) \times 100\% = 0.2\%$$

I.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度: $U = k \times u_c = 0.4\%$