



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1953—2021

硫化学发光检测器 气相色谱仪校准规范

Calibration Specification for Gas Chromatographs with Sulfur
Chemiluminescence Detector

2021-12-28 发布

2022-06-28 实施

国家市场监督管理总局 发布

硫化学发光检测器
气相色谱仪校准规范

Calibration Specification for Gas Chromatographs
with Sulfur Chemiluminescence Detector

JJF 1953—2021

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国测试技术研究院

中国计量科学研究院

内蒙古自治区计量测试研究院

参加起草单位：云南省计量测试技术研究院

厦门市计量检定测试院

陕西省计量科学研究院

安捷伦科技（中国）有限公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

余海洋（中国测试技术研究院）

吴海（中国计量科学研究院）

云彩丽（内蒙古自治区计量测试研究院）

参加起草人：

张绍旺（云南省计量测试技术研究院）

蒋淑恋（厦门市计量检定测试院）

高旭辉（陕西省计量科学研究院）

胡立明（安捷伦科技（中国）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 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 柱箱温度稳定性	(3)
6.2 程序升温重复性	(3)
6.3 基线噪声和基线漂移	(3)
6.4 检测限	(3)
6.5 线性误差	(5)
6.6 整机性能 (保留时间、峰面积重复性)	(5)
7 校准结果	(5)
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 线性回归法中斜率与截距的计算	(10)
附录 D 检测限的不确定度评定示例	(11)

引 言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。本规范在制定中参考了JJG 700—2016《气相色谱仪》的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布。

硫化学发光检测器 气相色谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于硫化学发光检测器（SCD）气相色谱仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 700—2016 气相色谱仪

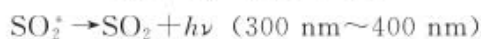
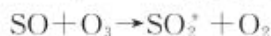
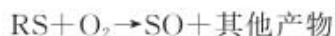
凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

气相色谱仪是由载气把样品带入色谱柱，利用样品中各组分在色谱柱中气相和固定相间的分配及吸附系数不同进行分离，并通过检测器进行检测。根据各组分的保留时间和响应值进行定性和定量分析。气相色谱仪由气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测系统和数据处理系统组成。

硫化学发光检测器气相色谱仪（以下简称仪器）用于工业气体、天然气、液化气、焦炉气、汽油、柴油等样品中硫化物及总硫的测定。

仪器检测系统主要由燃烧室、反应室、臭氧发生器以及相关的气路组成。样品中硫化物（RS）通过气相色谱柱分离后进入硫化学发光检测器，在富氢条件下燃烧形成一氧化硫（SO）和其他产物，一氧化硫（SO）与臭氧（O₃）经发光反应生成激发态的SO₂^{*}，SO₂^{*}回到基态时发射出特征的光信号，其主要反应机理为：



式中：

RS——硫化物；

SO₂^{*}——激发态二氧化硫；

hν——光能量。

光信号的强度与样品中硫的含量成正比，利用与标准物质的发射光强度比较可以计算出样品中硫的含量。

4 计量特性

仪器计量性能的参考指标见表1。

表 1 仪器计量性能参考指标

项目	计量特性
柱箱温度稳定性	$\leq 0.5\%$
程序升温重复性	$\leq 2.0\%$
基线噪声	$\leq 0.5 \text{ nA}$ (或 5 mV)
基线漂移	$\leq 1 \text{ nA}/30 \text{ min}$ (或 $10 \text{ mV}/30 \text{ min}$)
检测限	$\leq 10 \text{ pg/s}$
线性误差	$\pm 10\%$
保留时间重复性	$\leq 1.0\%$
峰面积重复性	$\leq 3.0\%$

注：

- 1 以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。
- 2 对于不能放置标准温度计探头的仪器可不作柱箱温度稳定性和程序升温重复性项目。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(5\sim 35)^\circ\text{C}$ 。

5.1.2 环境相对湿度： $20\%\sim 85\%$ 。

5.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风和采取安全措施。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

校准用标准物质应采用国家有证标准物质，并在有效期内使用，见表 2。

表 2 校准用标准物质

标准物质名称	标准值	相对扩展 不确定度 ($k=2$)	备注
氮中硫化氢	$(1\sim 100) \mu\text{mol/mol}$	$\leq 3\%$	气体
甲基对硫磷-无水乙醇溶液	$10 \text{ ng}/\mu\text{L}$	$\leq 3\%$	液体

注：甲基对硫磷的溶剂可以是甲醇、丙酮、正己烷等。

5.2.2 测温系统：测量范围 $(0\sim 300)^\circ\text{C}$ ，最大允许误差 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

5.2.3 空盒气压表：测量范围 $(800\sim 1\ 060) \text{ hPa}$ ，最大允许误差 $\pm 2.0 \text{ hPa}$ 。

5.2.4 微量进样器（注射器）：量程 $10 \mu\text{L}$ ，最大允许误差 $\pm 12\%$ 。

5.2.5 秒表：最小分度值不大于 0.01 s ，最大允许误差 $\pm 0.5 \text{ s/d}$ 。

6 校准项目和校准方法

校准项目可根据被校仪器的预期用途选择使用。对校准规范的偏离，应在校准证书

中注明。

6.1 柱箱温度稳定性

把温度计的探头固定在柱箱中部，设定柱箱温度为 70 ℃。待仪器温度稳定后，连续测量 10 min，每分钟记录 1 次温度测量值。按公式 (1) 计算柱箱温度稳定性 Δt_1 。

$$\Delta t_1 = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

t_{\max} —— 温度测量的最高值，℃；

t_{\min} —— 温度测量的最低值，℃；

\bar{t} —— 温度测量的平均值，℃。

6.2 程序升温重复性

按 6.1 的连接方法，选定初温 60 ℃，终温 200 ℃，升温速率 10 ℃/min。待初温稳定后，开始程序升温，每分钟记录温度数据 1 次，直到达到终温。此实验重复 3 次，按公式 (2) 计算出相应点的相对偏差，取其最大值为程序升温重复性 Δt_2 。

$$\Delta t_2 = \frac{t'_{\max} - t'_{\min}}{\bar{t}'} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

t'_{\max} —— 相应点温度测量的最高值，℃；

t'_{\min} —— 相应点温度测量的最低值，℃；

\bar{t}' —— 相应点温度测量的平均值，℃。

6.3 基线噪声和基线漂移

仪器工作条件参见表 3。

表 3 硫化学发光检测器校准参考条件表

进样口	250 ℃左右
柱箱	气体校准：100 ℃左右；液体校准：230 ℃左右
柱流量 (N ₂)	(1.00~3.00) mL/min
SCD 工作参数	燃烧池温度：800 ℃左右； 氢气流量：40 mL/min； 空气流量：60 mL/min

注：表中条件为推荐的校准条件，可根据用户仪器情况参考采用。

按表 3 的校准条件或选择用户仪器常用的最佳条件，待基线稳定后调节输出信号至仪器工作站记录图或显示图中部，记录基线 30 min，选取所记录基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声；基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

6.4 检测限

根据仪器进样系统选择使用气体或液体标准物质中的一种进行校准。

使用气体标准物质校准时，参照表3的工作条件，待基线稳定后，使用 $1\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 氮中硫化氢气体标准物质，连续测量7次，记录硫化氢的色谱峰面积。

使用液体标准物质校准时，参照表3的工作条件，待基线稳定后，用微量进样器（注射器）注入 $1\ \mu\text{L}$ 质量浓度为 $10\ \text{ng}/\mu\text{L}$ 的甲基对硫磷-无水乙醇溶液，连续测量7次，记录甲基对硫磷的色谱峰面积。

检测限按公式（3）和公式（4）计算。

硫化氢：

$$D = \frac{2N_0 W_G n_{SG}}{A_G} \quad (3)$$

甲基对硫磷：

$$D = \frac{2N_0 W_L n_{SL}}{A_L} \quad (4)$$

式（3）和式（4）中：

D ——仪器检测限，g/s；

N_0 ——基线噪声，pA（或 μV ）；

W_G ——硫化氢的进样量，g；

W_L ——甲基对硫磷的进样量，g；

A_G ——硫化氢的峰面积的算术平均值，pA·s（或 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ）；

A_L ——甲基对硫磷的峰面积的算术平均值，pA·s（或 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ）；

n_{SG} ——硫化氢中硫的质量分数；

n_{SL} ——甲基对硫磷中硫的质量分数。

使用硫化氢气体标物时：

$$n_{SG} = \frac{\text{硫化氢中硫原子个数} \times \text{硫的摩尔质量}}{\text{硫化氢的摩尔质量}} = \frac{1 \times 32.07\ \text{g/mol}}{34.08\ \text{g/mol}} = 0.941\ 0$$

使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标物时：

$$n_{SL} = \frac{\text{甲基对硫磷中硫原子个数} \times \text{硫的摩尔质量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{1 \times 32.07\ \text{g/mol}}{263.2\ \text{g/mol}} = 0.121\ 8$$

其中，使用硫化氢气体标准物质时：

$$W_G = \frac{CMV_G p}{RT} \quad (5)$$

式中：

C ——硫化氢气体标准物质的摩尔分数，mol/mol；

M ——硫化氢的摩尔质量，g/mol；

V_G ——硫化氢的进样体积，L；

p ——室温下的大气压，kPa；

R ——气体常数， $8.314\ \text{L}\cdot\text{kPa}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ；

T ——室温，K。

其中，使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质时：

$$W_L = \rho V_L \quad (6)$$

式中：

ρ ——甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质的质量浓度，g/mL；

V_L ——甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质的进样体积，mL。

6.5 线性误差

选用特性量值分别为（1~100） $\mu\text{mol/mol}$ 内的 5 个浓度点的氮中硫化氢气体标准物质，对每一种浓度标准物质分别重复测量 3 次，取 3 次测定的平均值后，按线性回归法（见附录 C）求出标准工作曲线的截距、斜率，并列出标准工作曲线的线性方程。线性方程如下：

$$I = a + bc \quad (7)$$

式中：

I ——响应值；

a ——截距；

b ——斜率；

c ——标准物质浓度。

然后按照式（8）计算各点线性误差，计算标准曲线测量中间点的 Δc_i 为线性误差的结果：

$$\Delta c_i = \frac{c_j - c_{si}}{c_{si}} \times 100\% \quad (8)$$

式中：

c_j ——中间点按线性方程计算出的测得值；

c_{si} ——中间点标准物质的标准值。

6.6 整机性能（保留时间、峰面积重复性）

在 6.4 试验中，同时记录色谱峰的保留时间，按公式（9）分别计算保留时间及峰面积测得值的相对标准偏差 s_r 。以计算结果分别表示保留时间、峰面积重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

s_r ——保留时间或峰面积测得值的相对标准偏差；

X_i ——第 i 次保留时间或峰面积的测得值；

\bar{X} ——保留时间或峰面积 7 次测得值的算术平均值；

i ——测量序号；

n ——测量次数。

7 校准结果

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应包括以下信息：

a) 标题：“校准证书”；

b) 实验室名称和地址；

- c) 进行校准的地点；
- d) 校准证书编号，页码及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 校准单位校准专用章；
- h) 校准日期；
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准时的环境温度、相对湿度；
- l) 校准结果及其测量不确定度；
- m) 对校准规范的偏离的说明（若有）；
- n) 复校时间间隔的建议；
- o) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- p) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- q) 未经实验室书面批准，部分复制证书或报告无效的声明。

8 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔由用户自定，建议不超过2年。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，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。如果对仪器的性能有怀疑或仪器更换重要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

校准记录格式

校准日期：

原始记录编号：

委托方				证书编号	
仪器名称		型号规格		校准员	
制造厂商		出厂编号		核验员	
委托方地址			校准地点		
环境条件	温度： °C	相对湿度： %	大气压： kPa		
备注					
本次校准所用的仪器设备					
名称	编号	测量范围	不确定度或 准确度等级	证书编号	有效期至
依据技术文件：					

1. 校准条件：

色谱柱			
柱箱温度/°C		检测器温度/°C	
气化室温度/°C		积分仪/色谱工作站型号	

2. 柱箱温度稳定性：

设定值	序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值
70°C	读数 / °C												
	柱箱温度稳定性												

3. 程序升温重复性:

设定值/℃	60	70	80	90	100	110	120	130
示值/℃								
温度点相对偏差/%								
设定值/℃	140	150	160	170	180	190	200	——
示值/℃								
温度点相对偏差/%								
程序升温重复性/%								

4. 检测限:

进样体积	基线噪声	基线漂移/(/30min)	检测限/(pg/s)

5. 线性误差:

线性误差	硫化氢气体标准物质标准值 $\mu\text{mol/mol}$	测量值			测量值的平均值	按线性方程计算测得值	线性误差
		工作曲线斜率				工作曲线截距	

6. 保留时间、峰面积重复性:

保留时间、峰面积重复性										
序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	s	RSD
保留时间										
峰面积										
保留时间重复性					峰面积重复性					

检测限测量结果的不确定度:

附录 B

校准证书内页格式

校准结果

校准项目	校准结果
柱箱温度稳定性	
程序升温重复性	
基线噪声	
基线漂移	
检测限	
线性误差	
保留时间重复性	
峰面积重复性	

检测限测量结果的不确定度：

附录 C

线性回归法中斜率与截距的计算

直线方程:

$$I = a + bc$$

斜率 b :

$$b = \frac{S_{CI}}{S_{CC}}$$

截距 a :

$$a = \bar{I} - b\bar{c}$$

相关系数:

$$r = \frac{S_{CI}}{\sqrt{S_{CC}S_{II}}}$$

其中:

$$S_{CC} = \sum c^2 - \frac{(\sum c)^2}{n}$$

$$S_{II} = \sum I^2 - \frac{(\sum I)^2}{n}$$

$$S_{CI} = \sum cI - \frac{\sum c \sum I}{n}$$

上述式中:

I ——响应值;

\bar{I} ——响应值的平均值;

b ——斜率;

a ——截距;

c ——标准物质浓度;

\bar{c} ——标准物质浓度的平均值;

r ——线性相关系数;

n ——标准曲线点数。

附录 D

检测限的不确定度评定示例

D.1 测量方法

根据仪器进样系统选择使用气体或液体标准物质中的一种进行校准。

使用气体标准物质校准时，按照仪器工作条件，待基线稳定后，使用 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 氮中硫化氢气体标准物质，连续测量 7 次，记录硫化氢的色谱峰面积。

使用液体标准物质校准时，按照仪器工作条件，待基线稳定后用微量进样器（注射器）注入 $1 \mu\text{L}$ 质量浓度为 $10 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 的甲基对硫磷-无水乙醇溶液，连续测量 7 次，记录甲基对硫磷的色谱峰面积。

D.2 测量模型

硫化学发光检测器气相色谱仪在考察各项指标中，主要对检测限进行不确定度评定，其测量模型如下：

硫化氢：

$$D = \frac{2N_0 W_G n_{SG}}{A_G} \quad (\text{D.1})$$

甲基对硫磷：

$$D = \frac{2N_0 W_L n_{SL}}{A_L} \quad (\text{D.2})$$

式 (D.1) 和式 (D.2) 中：

D —— 仪器检测限，g/s；

N_0 —— 基线噪声，pA（或 μV ）；

W_G —— 硫化氢的进样量，g；

W_L —— 甲基对硫磷的进样量，g；

A_G —— 硫化氢的峰面积的算术平均值，pA·s（或 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ）；

A_L —— 甲基对硫磷的峰面积的算术平均值，pA·s（或 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ）；

n_{SG} —— 硫化氢中硫的质量分数；

n_{SL} —— 甲基对硫磷中硫的质量分数。

使用硫化氢气体标物时：

$$n_{SG} = \frac{\text{硫化氢中硫原子个数} \times \text{硫的摩尔质量}}{\text{硫化氢的摩尔质量}} = \frac{1 \times 32.07 \text{ g/mol}}{34.08 \text{ g/mol}} = 0.9410$$

使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标物时：

$$n_{SL} = \frac{\text{甲基对硫磷中硫原子个数} \times \text{硫的摩尔质量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{1 \times 32.07 \text{ g/mol}}{263.2 \text{ g/mol}} = 0.1218$$

其中，使用硫化氢气体标准物质时：

$$W_G = \frac{CMV_G p}{RT} \quad (\text{D.3})$$

式中：

C ——硫化氢气体标准物质的摩尔分数，mol/mol；

M ——硫化氢的摩尔质量，g/mol；

V_G ——硫化氢的进样体积，L；

p ——室温下的大气压，kPa；

R ——气体常数，8.314 L·kPa/(mol·K)；

T ——室温，K。

则使用氮中硫化氢气体标准物质时：

$$D = \frac{2N_0CMV_Gpn_{SG}}{A_GRT} \quad (D.4)$$

其中，使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质时：

$$W_L = \rho V_L \quad (D.5)$$

式中：

ρ ——甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质的质量浓度，g/mL；

V_L ——甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质的进样体积，mL。

则使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标准物质时：

$$D = \frac{2N_0\rho V_L n_{SL}}{A_L} \quad (D.6)$$

D.3 不确定度来源

仪器的检测限采用直接比较法校准，即用仪器连续测量一定含量的某标准物质，根据仪器对标准物质中硫响应峰面积和仪器噪声的比值求出检测限。

使用氮中硫化氢气体标准物质时由测量方法和测量模型 [式 (D.4)] 可知，在校准中，影响检测限测量结果不确定度的因素有：(1) 基线噪声的不确定度；(2) 计量标准器及标准物质的不确定度；(3) 硫化氢摩尔质量的不确定度；(4) 硫化氢进样体积的不确定度；(5) 大气压的不确定度；(6) 硫化氢中硫的质量分数的不确定度；(7) 硫化氢峰面积的不确定度；(8) 室内温度的不确定度。

根据不确定度传播律，由式 (D.4) 得出：

$$\begin{aligned} \left(\frac{u_D}{D}\right)^2 &= \left(\frac{u_{N_0}}{N_0}\right)^2 + \left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_G}}{V_G}\right)^2 + \\ &\left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_{n_{SG}}}{n_{SG}}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_G}}{A_G}\right)^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{T}\right)^2 \end{aligned}$$

使用甲基对硫磷-无水乙醇溶液标物时由于采用直接比较法进行校准，由测量方法和测量模型式 (D.6) 可知，在校准中，影响检测限测量结果不确定度的因素有：(1) 基线噪声的不确定度；(2) 计量标准器及标准物质的不确定度；(3) 甲基对硫磷摩尔质量的不确定度；(4) 甲基对硫磷进样体积的不确定度；(5) 甲基对硫磷中硫的质量分数的不确定度；(6) 甲基对硫磷峰面积的不确定度。

根据不确定度传播律，由式 (D.6) 得出：

$$\left(\frac{u_D}{D}\right)^2 = \left(\frac{u_{N_0}}{N_0}\right)^2 + \left(\frac{u_\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_L}}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u_{n_{SL}}}{n_{SL}}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_L}}{A_L}\right)^2$$

D.4 用气体标准物质校准结果的测量不确定度评定

某仪器检测限校准条件和所用标准物质如下：

环境温度：24 ℃；大气压：95.5 kPa。

标准物质：氮中硫化氢，摩尔分数为 $1 \mu\text{mol/mol}$ ，进样量为 1 mL。

D.4.1 基线噪声的相对标准不确定度 $u_r(N)$

基线噪声采用积分仪和色谱工作站记录，测量结果为 $300 \mu\text{V}$ 。基线噪声是仪器因各种因素引起的基线波动，具有瞬时变化的特点，其相对标准不确定度一般小于 10%，取基线噪声的相对标准不确定度为 10%。

D.4.2 标准物质摩尔分数的相对标准不确定度 $u_r(C)$

根据标准物质证书，氮中硫化氢标准物质质量分数的相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ ，则标准物质质量分数的相对标准不确定度：

$$\frac{u_c}{C} = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

D.4.3 硫化氢摩尔质量的相对标准不确定度 $u_r(M)$

硫化氢摩尔质量根据氢和硫的摩尔质量计算而得，因此需要考虑各个元素的摩尔质量引入的不确定度。根据 2009 年 IUPAC 颁布的元素周期表：氢元素的摩尔质量 $1.007\ 94\ (7)\ \text{g/mol}$ ，硫元素的摩尔质量 $32.065\ (5)\ \text{g/mol}$ 。因此硫化氢摩尔质量引入的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_M}{M} = \frac{\sqrt{(0.000\ 07\ \text{g/mol})^2 \times 2 + (0.005\ \text{g/mol})^2}}{1.007\ 94\ \text{g/mol} \times 2 + 32.065\ \text{g/mol}} \times 100\% = 0.014\ 7\%$$

由硫化氢摩尔质量引入的相对标准不确定度很小，忽略不计。

D.4.4 进样体积的相对标准不确定度 $u_r(V_G)$

仪器气体采用 1 mL 定量环自动进样，进样重复性很好，其不确定度很小。定量环的误差没有资料，参考微量进样器评定进样体积的不确定度。进样采用 1 mL 定量环，参考微量进样器检定规程，1 mL 进样器的最大允许误差为 $\pm 1\%$ ，按均匀分布，进样量引入的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_{V_G}}{V_G} = 1\% / \sqrt{3} = 0.6\%$$

D.4.5 环境大气压引入的相对标准不确定度 $u_r(p)$

环境大气压使用测量范围 (800~1 064) hPa 的空盒气压表来测量，测得值为 955 hPa。根据气压表校准证书其测量结果不确定度为 0.67 hPa，则其标准不确定度为 0.335 hPa，环境大气压引入的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_p}{p} = 0.335\ \text{hPa} / 955\ \text{hPa} \times 100\% = 0.04\%$$

由环境大气压测量引入的相对标准不确定度 $u_r(p)$ 很小，忽略不计。

D.4.6 样品中硫的质量分数的相对标准不确定度 $u_r(n_{SG})$

样品中硫的质量分数的相对标准不确定度很小，忽略不计。

D.4.7 峰面积测量的相对标准不确定度 $u_r(A_L)$

峰面积测量的相对标准不确定度由重复测量的变动性引入。某仪器按规范要求连续测量标准物质含量 7 次，其峰面积数据见表 D.1。

表 D.1 峰面积数据

序号	1	2	3	4	5	6	7
峰面积/ (15 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	5 122.0	4 999.4	5 105.0	4 917.2	5 109.6	4 982.1	5 066.4

按贝塞尔法计算峰面积 7 次测得值的相对标准偏差为 1.6%，因此峰面积测量的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_{A_L}}{A_L} = \frac{1.6\%}{\sqrt{7}} = 0.61\%$$

D.4.8 气体常数的相对标准不确定度 $u_r(R)$

气体常数的相对标准不确定度很小，忽略不计。

D.4.9 环境温度引入的相对标准不确定度 $u_r(T)$

环境温度测量不确定度为 0.5 $^{\circ}\text{C}$ ，即 0.5 K，温度测量的标准不确定度分量为 0.5 K/2=0.25 K，环境温度为 298.15 K (25 $^{\circ}\text{C}$)，则其相对标准不确定度分量为：

$$\frac{u_T}{T} = (0.25 \text{ K}/298.15 \text{ K}) \times 100\% = 0.09\%$$

D.4.10 相对合成标准不确定度 $u_{cr}(D)$

$$u_{cr}(D) = \frac{u_D}{D} =$$

$$\sqrt{\left(\frac{u_{N_0}}{N_0}\right)^2 + \left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_G}}{V_G}\right)^2 + \left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_{n_{SG}}}{n_{SG}}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_G}}{A_G}\right)^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{T}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(10\%)^2 + (1\%)^2 + (0.6\%)^2 + (0.61\%)^2 + (1.0\%)^2} = 10.2\%$$

D.4.11 相对扩展不确定度

仪器检测限校准结果的相对扩展不确定度用 U_r 表示，直接选择包含因子 $k=2$ 。则

$$U_r = 2 u_{cr}(D) = 2 \times 10.2\% \approx 21\%$$

D.4.12 检测限校准结果报告

仪器测量气体样品中硫 (S) 的检测限：0.90 $\mu\text{g}/\text{s}$ ， $U_r=21\%$ ， $k=2$ 。

或仪器测量气体样品中硫 (S) 的检测限：0.90 $\mu\text{g}/\text{s}$ ， $U=0.19 \mu\text{g}/\text{s}$ ， $k=2$ 。

D.5 用液体标准物质校准结果的测量不确定度评定

某仪器检测限校准条件和所用标准物质如下：

环境温度：24 $^{\circ}\text{C}$ ；大气压：95.5 kPa。

标准物质：甲基对硫磷-无水乙醇溶液，质量浓度为 10 $\text{ng}/\mu\text{L}$ ，进样量为 1 μL 。

D.5.1 基线噪声的标准不确定度 u_{N_0}

基线噪声采用积分仪和色谱工作站记录，测量结果为 300 μV 。基线噪声是仪器因各种因素引起的基线波动，具有瞬时变化的特点，其相对不确定度一般小于 10%，取基线噪声的相对标准不确定度为 10%。

D.5.2 标准物质质量浓度的相对标准不确定度 $u_r(\rho)$

根据标准物质证书，标准物质浓度的相对扩展不确定度为 3%， $k=2$ ，则标准物质浓度的相对标准不确定度：

$$\frac{u_p}{\rho} = \frac{3\%}{2} = 1.5\%$$

D.5.3 进样体积的相对标准不确定度 $u_r(V_L)$

进样量的不确定度来源于温度对进样量的影响和进样器的误差。

进样器的体积膨胀系数为 $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，其引入的不确定度很小，忽略不计。

根据移液器检定规程， $10 \mu\text{L}$ 微量进样器最大允许误差为 $\pm 12\%$ ，按均匀分布，进样体积的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_{V_L}}{V_L} = \frac{12\%}{\sqrt{3}} = 6.93\%$$

D.5.4 样品中硫的质量分数的相对标准不确定度 $u_r(n_{\text{SL}})$

甲基对硫磷摩尔质量根据氢元素、硫元素、碳元素、氮元素、氧元素及磷元素摩尔质量计算而得，因此需要考虑各个元素的摩尔质量引入的不确定度。

根据 2009 年 IUPAC 颁布的元素周期表：氢元素的摩尔质量 $1.007\ 94\ (7)\ \text{g/mol}$ ，硫元素的摩尔质量 $32.065\ (5)\ \text{g/mol}$ ，碳元素的摩尔质量 $12.010\ 7\ (8)\ \text{g/mol}$ ，氮元素的摩尔质量 $14.006\ 7\ (7)\ \text{g/mol}$ ，氧元素的摩尔质量 $15.999\ 4\ (3)\ \text{g/mol}$ ，磷元素的摩尔质量 $30.973\ 762\ (2)\ \text{g/mol}$ 。

因此甲基对硫磷中硫的质量分数引入的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_{M_L} n_{\text{SL}}}{M_L} = \frac{\sqrt{(0.000\ 07\ \text{g/mol})^2 \times 10 + (0.005\ \text{g/mol})^2 + (0.000\ 8\ \text{g/mol})^2 \times 8 + (0.000\ 7\ \text{g/mol})^2 + (0.000\ 3\ \text{g/mol})^2 \times 5 + (0.000\ 002\ \text{g/mol})^2}}{1.007\ 94\ \text{g/mol} \times 10 + 32.065\ \text{g/mol} + 12.010\ 7\ \text{g/mol} \times 8 + 14.006\ 7\ \text{g/mol} + 15.999\ 4\ \text{g/mol} \times 5 + 30.973\ 762\ \text{g/mol}} \times 0.121\ 8 \times 100\% = 0.000\ 26\%$$

因此样品甲基对硫磷中硫的质量分数的相对标准不确定度很小，可忽略不计。

D.5.5 峰面积测量的相对标准不确定度 $u_r(A_L)$

峰面积的测量不确定度 u_{A_L} ，由于重复测量的变动性引起，某仪器连续测量标准物质含量 7 次，其峰面积数据见表 D.2。

表 D.2 峰面积数据

序号	1	2	3	4	5	6	7
峰面积/ ($15 \mu\text{V} \cdot \text{s}$)	1 449.77	1 419.01	1 406.73	1 475.66	1 488.26	1 471.60	1 431.14

按贝塞尔法计算峰面积 7 次测得值的相对标准偏差 s_r 为 2.2%，因此峰面积测量的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_{A_L}}{A_L} = \frac{s_r}{\sqrt{7}} = \frac{2.2\%}{\sqrt{7}} = 0.84\%$$

D.5.6 相对合成标准不确定度 $u_{cr}(D)$

$$u_{cr}(D) = \frac{u_D}{D} = \sqrt{(10\%)^2 + (1.5\%)^2 + (6.93\%)^2 + (0.84\%)^2} = 12.3\%$$

D.5.7 相对扩展不确定度

仪器检测限校准结果的相对扩展不确定度用 U_r 表示，选择包含因子 $k=2$ 。则

$$U_r = 2 u_{cr}(D) = 2 \times 12.3\% \approx 25\%$$

D.5.8 检测限校准结果报告

仪器测量液体样品中硫 (S) 的检测限：3.1 pg/s， $U_r=25\%$ ， $k=2$ 。

或仪器测量液体样品中硫 (S) 的检测限：3.1 pg/s， $U=0.78$ pg/s， $k=2$ 。
