



贵州省地方计量技术规范

JJF (黔) XXXX-2020

烷基汞分析仪校准规范

Calibration Specification for Alkyl Mercury Analyzer
(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

贵州省市场监督管理局 发布

烷基汞分析仪校准规范

Calibration Specification for

Alkyl Mercury Analyzer

JJF(黔) XXXX—2020

归口单位：贵州省市场监督管理局

主要起草单位：贵州省计量测试院

参加起草单位：上海仪真分析仪器有限公司

贵阳市环境监测中心站

毕节市环境监测中心站

本规范委托贵州省计量测试院负责解释

本规范主要起草人：

闵世俊（贵州省计量测试院）

吴 昊（贵州省计量测试院）

韩 晖（贵州省计量测试院）

参加起草人：

简庆科（上海仪真分析仪器有限公司）

刘 楠（贵阳市环境监测中心站）

黄生平（毕节市环境监测中心站）

张 烨（贵州省计量测试院）

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	(1)
5.1 实验室环境条件	(2)
5.2 校准用标准物质及设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 线性误差	(3)
6.2 检出限	(3)
6.3 定性定量重复性	(4)
6.4 分离度	(4)
7 校准结果表达	(5)
8 复校时间间隔	(6)
附录 A 试剂和标准溶液的配制方法	(7)
附录 B 测量结果的不确定度评定示例	(9)
附录 C 校准原始记录格式	(16)
附录 D 校准证书内页格式	(18)

引 言

本规范依据 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》，并参照了 JJG 548-2018《测汞仪》、JJG 700-2016《气相色谱仪》、HJ 977-2018《水质烷基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》进行编制。

烷基汞分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于烷基汞分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 548-2018 测汞仪

JJG 700-2016 气相色谱仪

HJ 977-2018 水质烷基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

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

烷基汞分析仪（以下简称仪器）是通过衍生化的方式使烷基汞转化成具有挥发性的物质，进而通过吹扫捕集技术，将液体中的烷基汞衍生物通过捕集阱富集，然后对捕集阱进行快速加热，烷基汞衍生物被解析随载气进入色谱柱进行分离和高温裂解还原，最后通过冷原子荧光检测器，检测烷基汞含量的分析仪器。烷基汞分析仪主要包括气路系统、进样系统、吹扫捕集系统、分离裂解系统、检测系统和数据处理系统组成。

4 计量特性

烷基汞分析仪的计量特性见表1。

表 1 烷基汞分析仪计量特性

计量性能	技术指标
线性误差/%	± 15
甲基汞检出限/(ng/L)	≤ 0.02
乙基汞检出限/(ng/L)	≤ 0.08

表 1 (续)

计量性能	技术指标
定性重复性/%	≤ 1.5
定量重复性/%	≤ 4
分离度	≥ 1.5

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 环境条件

5.1.1 仪器周围无强机械振动和电磁干扰。

5.1.2 温度：(15~25)℃。

5.1.3 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

5.2 校准用标准物质及设备

5.2.1 烷基汞有证标准物质：相对扩展不确定度 $\leq 4\%$ ($k=2$)，标准溶液的配制方法见附录A。

5.2.2 单标线吸量管、单标线容量瓶：A级。

5.2.3 移液器：1 mL、200 μ L。

5.2.4 分析天平：最小分度 ≤ 0.1 mg。

5.2.5 试剂：盐酸(优级纯)、硝酸(优级纯)、冰醋酸(优级纯)、四丙基硼化钠(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)；乙酸钠(分析纯)、超纯水。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

校准项目一览表见表 2。

表 2 校准项目一览表

序号	校准项目
1	线性误差
2	甲基汞检出限
3	乙基汞检出限

表 2 (续)

序号	校准项目
4	定性重复性
5	定量重复性
6	分离度

6.2 校准方法

6.2.1 线性误差

将仪器各参数调整至最佳工作状态，根据仪器日常检测浓度范围分别配制 5 个浓度的甲基汞、乙基汞系列标准溶液，宜选择含量为 0 pg、5.0 pg、10.0 pg、50.0 pg、100.0 pg 的标准溶液，对每个浓度点分别进行 3 次测量，取响应值的算术平均值后，用汞含量标准值和仪器响应值根据最小二乘法拟合，得到仪器的线性方程，见公式(1)。

$$A = a + bx \quad (1)$$

式中：

A ——仪器响应值；

a ——截距；

b ——斜率；

x ——样品中汞含量，pg。

按照公式(2)计算各测量点仪器测得值的线性方程回归值（不包含 0 pg），按照公式(3)计算线性误差，取结果绝对值最大者为仪器的线性误差校准结果。

$$x_i = \frac{\bar{A}_i - a}{b} \quad (2)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_i - x_{si}}{x_{si}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

x_i ——第*i*点线性方程计算值，pg；

\overline{A}_i ——第*i*点的仪器测得值的平均值；

Δx_i ——第*i*点的线性误差，%。

x_{si} ——第*i*点汞标准加入量，pg。

6.2.2 检出限

将仪器各参数调整至最佳工作状态，根据仪器日常检测浓度范围分别配制 5 个浓度的甲基汞、乙基汞系列标准溶液，宜选择含量为 0 pg、5.0 pg、10.0 pg、50.0 pg、100.0 pg 的标准溶液，对每个浓度点分别进行 3 次测量，记录其响应值，取算术平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率（b）；在完全相同的条件下，对空白溶液进行 11 次测量，按公式（4）计算 11 次测量的标准偏差，按公式（5）计算出检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{oi} - \overline{I}_0)^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中：

s ——空白溶液 11 次测得值的实验标准偏差，pg；

I_{oi} ——单次测量值；

\overline{I}_0 ——测量平均值；

n ——测量次数。

$$DL = \frac{3s}{bV} \quad (5)$$

式中：

DL ——检出限，ng/L；

b ——斜率；

V ——进样体积，mL。

6.2.3 定性和定量重复性

取甲基汞、乙基汞含量为 50.0 pg 的标准溶液，连续测量 7 次，计算保留时间和响应值的平均值，按公式（6）计算重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

RSD ——相对标准偏差，%；

I_i ——单次测量值；

\bar{I} ——测量平均值；

n ——测量次数。

6.2.4 分离度

分别测定甲基汞和乙基汞的保留时间和色谱峰基线宽度，按式(7)计算分离度。

$$R_s = \frac{2 \times (t_1 - t_2)}{w_1 + w_2} \quad (7)$$

式中：

R_s ——分离度；

t_1 ——乙基汞的保留时间，min；

t_2 ——甲基汞的保留时间，min；

w_1 ——乙基汞的基线宽度，min。

w_2 ——甲基汞的基线宽度，min。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书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；

- 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有关时, 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、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。

校准原始记录格式见附录 C, 校准证书内页格式见附录 D。

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, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。建议复校时间间隔不超过 2 年。

附录 A

试剂和标准溶液配制方法

A. 1 配制试剂

A. 1. 1 氢氧化钾溶液： $\rho(KOH) = 20\text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钾（分析纯），溶于 100 mL 水中，混匀，贮存于具螺口的塑料试剂瓶中。

A. 1. 2 四丙基硼化钠溶液： $\rho([NaB(C_3H_7)_4]) = 10\text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 四丙基硼化钠（分析纯），溶于 100 mL 预先冷却至出现冰晶的氢氧化钾溶液（A. 1）中，摇匀，快速分装于多个 1.5 mL 带密封垫的螺口玻璃瓶中，于 $-18^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 冷冻保存。

A. 1. 3 醋酸-醋酸钠缓冲溶液： $c = 4\text{ mol/L}$, $pH \approx 6.0$ 。

称量 32.8 g 无水乙酸钠（分析纯），溶于 80 mL 水中，加入 2 mL 冰醋酸（优级纯），用水稀释至 100 mL，存放于塑料试剂瓶中。

A. 2 配制二级标准混合标准溶液

A. 2. 1 烷基汞标准储备液

烷基汞标准储备液： $\rho = 1.00\text{ mg/L}$ 。

根据标准物质质量浓度，分别从氯化甲基汞溶液标准物质和氯化乙基汞溶液标准物质中准确称取 0.767 g 甲基汞标准溶液和 0.708 g 乙基汞溶液标准物质于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至 50 mL。

A. 2. 2 烷基汞标准中间液

烷基汞标准中间液： $\rho = 10.0\mu\text{ g/L}$ 。

从 1.00 mg/L 的标准储备液中移取 1 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入盐酸 200 μL 、醋酸 500 μL ，用水稀释至标线。

A. 2. 3 烷基汞标准使用液 I

烷基汞标准使用液 I： $\rho = 1.00\mu\text{ g/L}$ 。

从 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间液中移取 5 mL 于 50mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至标线。

A.2.4 烷基汞混合标准使用液 II

烷基汞混合标准使用液 II： $\rho = 0.10\mu\text{g/L}$ 。

从 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间液中移取 500 μL 于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至标线。

A.3 标准曲线的配制

在进样瓶（带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色玻璃瓶）中预先加入 40 mL 水和 500 μL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，按表 A.1 所示加入混合标准溶液，分别在每个样品瓶中加入 50 μL 的四丙基硼化钠溶液，加水至与瓶口相平，盖上盖子密封，反应 20 min。

表 A.1 校准用溶液配制表

混合标准溶液浓度 $\mu\text{g/L}$	添加量 μL	化合物含量 pg
10	100	1000
10	50	500
1	100	100
1	50	50
0.1	100	10
0.1	50	5

附录 B

测量结果的不确定度评定示例

B.1 检出限测量结果的不确定度评定

B.1.1 测量方法

根据仪器日常检测浓度范围配制甲基汞、乙基汞混合标准溶液 0.0 pg、5.0 pg、10.0 pg、50.0 pg、100.0 pg，对每个浓度点分别进行 3 次测量，记录峰高或峰面积响应值，取算术平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率 b ；选取空白标准溶液重复测量 11 次，按公式 (B.1) 计算 11 次测量的标准偏差，并得到仪器的检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (\text{B.1})$$

式中：

s ——标准偏差；

I_i ——第 i 次测量的测得值；

\bar{I} ——测得值的平均值。

B.1.2 测量模型

依据测量方法，测量模型如公式 (B.2)。

$$DL = \frac{3s}{bV} \quad (\text{B.2})$$

式中：

DL ——检出限，ng/L；

s ——标准偏差；

b ——斜率；

V ——样品体积，mL。

B.1.3 不确定度来源

不确定度的来源：标准物质引入的不确定度，标准溶液稀释过程所引入的不

确定度, 测量过程引入的不确定度。

B. 1. 4 标准不确定分量

B. 1. 4. 1 标准物质引入的不确定度 u_{rel1}

校准所使用的标准物质为: 甲基汞溶液标准物质, GBW08675, (65.2 ± 2.5) $\mu\text{g/g}$, $k=2$; 乙基汞溶液标准物质, GBW(E)081524, (70.6 ± 2.5) $\mu\text{g/g}$, $k=2$ 。
则标准物质引入的不确定度 u_{rel1} 为:

$$u_{rel}(1\text{甲基汞}) = \frac{U}{k \times 65.2} \times 100\% = \frac{2.5}{k \times 65.2} \times 100\% = 1.9\%$$

$$u_{rel}(1\text{乙基汞}) = \frac{U}{k \times 70.6} \times 100\% = \frac{2.5}{k \times 70.6} \times 100\% = 1.7\%$$

B. 1. 4. 2 标准溶液配制过程引入的不确定度 u_{rel2}

采用重量-容量法先配制 1mg/L 的烷基汞混合溶液, 再使用重量法进行逐级稀释, 配制 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。不确定度由称重引入的不确定度和容量瓶定容引入的不确定度两部分组成。

a) 称重引入的不确定度

称量引入的不确定度由仪器最大允许误差、称量偏载、分度值三个部分组成。
分析天平的分度值为 0.1 mg,

$$u(2a) = \sqrt{\left(\frac{5d}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{4d}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2 \times \sqrt{3}}\right)^2} = 0.41\text{mg}$$

配制 1 mg/L 的烷基汞混合溶液时, 分别称取 0.767g 甲基汞标准溶液和 0.708g 乙基汞溶液标准物质于 50mL 容量瓶中, 因此相对扩展不确定度分别为:

$$u_{rel}(2\text{甲基汞}) = \frac{0.41}{767} \times 100\% = 0.06\%$$

$$u_{rel}(2\text{乙基汞}) = \frac{0.41}{708} \times 100\% = 0.06\%$$

b) 容量瓶定容引入的不确定度

所用的 50mL 容量瓶, A 级的最大允差为: $\pm 0.05\text{mL}$

引用的该不确定度可考虑为矩形分布, 故其标准不确定度为:

$$u(2b) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029\text{mL}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(2b) = \frac{0.058\text{mL}}{50\text{mL}} = 0.058\%$$

标准溶液配制过程引入的不确定度合成:

$$u_{rel}(2) = \sqrt{(u_{rel}(2a))^2 + (u_{rel}(2b))^2} = 0.09\%$$

B.1.4.3 测量过程引入的不确定度 $u_{rel}3$

选取 0.0pg 标准溶液重复测量 11 次, 测得值如表 B.1。

表 B.1 测得值

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值	S
甲基汞/ pg	67	59	71	59	61	66	62	69	70	64	57	64.1	4.8
乙基汞/ pg	100	99	117	98	102	101	104	98	118	115	101	104.8	7.8

11 次空白测量引入的不确定度:

$$u_{rel}(3\text{甲基汞空白}) = \frac{s}{\bar{I} \times \sqrt{n}} = \frac{4.8}{64.1 \times \sqrt{11}} \times 100\% = 2.3\%$$

$$u_{rel}(3\text{乙基汞空白}) = \frac{s}{\bar{I} \times \sqrt{n}} = \frac{7.8}{104.8 \times \sqrt{11}} \times 100\% = 2.3\%$$

对配制的标准曲线进行测量, 每个浓度点分别测定 3 次, 取 3 次测量结果的平均值进行线性回归, 不确定度的计算采用极差法, $n=3$, $C=1.69$ 。详细数据如表 B.2 所示。

表 B.2 测量数据

浓度 (pg)	/	0	5	10	50	100
甲基汞	1	68	2544	5134	25582	50996
	2	68	2539	5140	25867	51783
	3	70	2530	5188	26049	51156
	平均	69	2538	5154	25833	51312
	极差	2	14	54	467	787
	极差系数	1.69				
	不确定度	0.99	0.19	0.36	0.62	0.52

表 B.2 (续)

浓度 (pg)	/	0	5	10	50	100
乙基汞	1	104	1036	1965	9442	19323
	2	105	1037	2006	9500	19567
	3	107	1043	2011	9590	19833
	平均	105	1039	1994	9511	19574
	极差	3	7	46	148	244
	极差系数	1.69				
	不确定度	0.98	0.23	0.79	0.53	0.43

取表 B.2 中不确定度的最大值作为斜率测量引入的不确定度:

$$u_{rel}(3\text{甲基汞斜率}) = 0.99\%$$

$$u_{rel}(3\text{乙基汞斜率}) = 0.98\%$$

通过合成可计算出测量过程引入的不确定度:

$$u_{rel}(3\text{甲基汞}) = \sqrt{(u_{rel}(3\text{甲基汞空白}))^2 + (u_{rel}(3\text{甲基汞斜率}))^2} = 2.5\%$$

$$u_{rel}(3\text{乙基汞}) = \sqrt{(u_{rel}(3\text{乙基汞空白}))^2 + (u_{rel}(3\text{乙基汞斜率}))^2} = 2.5\%$$

B.1.5 合成标准不确定度

由各不确定分量进行合成, 可得到合成不确定度 $u_{rel}(DL)$:

$$u_{rel}(DL) = \sqrt{(u_{rel}1)^2 + (u_{rel}2)^2 + (u_{rel}3)^2} = 3.2\%$$

B.1.6 相对扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 烷基汞检出限测量结果的相对扩展不确定为:

$$U_{rel} = k \times u_{rel}(DL) = 7\% \quad (k=2)$$

B.2 线性误差测量结果的不确定度评定

B.2.1 测量方法

根据仪器日常检测浓度范围配制甲基汞、乙基汞混合标准溶液 0.0 pg、5.0 pg、10.0 pg、50.0 pg、100.0 pg, 对每个浓度点分别进行 3 次测量, 记录峰高或峰面积响应值, 取算术平均值, 用最小二乘法拟合汞含量标准值和测得信号平

均值，得到仪器的线性方程，按照公式计算各测量点仪器测得值的线性方程回归值（不包含 0.0 pg），取结果绝对值最大者为仪器的线性误差。

B.2.2 测量模型

依据测量方法，测量模型如公式（B.3）。

$$\Delta x_i = \frac{x_i - x_{si}}{x_{si}} \times 100\% \quad (\text{B.3})$$

式中：

x_i ——第*i*点线性方程计算值，pg；

x_{si} ——第*i*点汞标准加入量，pg；

Δx_i ——第*i*点的线性误差，%。

B.2.3 不确定度来源

不确定度的来源：标准物质引入的标准不确定度、标准溶液稀释过程所引入的标准不确定度和测量过程引入的不确定度。

B.2.4 标准不确定度分量

B.2.4.1 标准物质引入的标准不确定度 u_{rel1}

校准所使用的标准物质为：甲基汞溶液标准物质，GBW08675， (65.2 ± 2.5) μg/g， $k=2$ 和乙基汞溶液标准物质，GBW(E)081524， (70.6 ± 2.5) μg/g， $k=2$ 。则标准物质引入的标准不确定度为：

$$u_{rel}(\text{I甲基汞}) = \frac{U}{k \times 65.2} \times 100\% = \frac{2.5}{k \times 65.2} \times 100\% = 1.9\%$$

$$u_{rel}(\text{I乙基汞}) = \frac{U}{k \times 70.6} \times 100\% = \frac{2.5}{k \times 70.6} \times 100\% = 1.7\%$$

B.2.4.2 标准溶液配制过程引入的标准不确定度 u_{rel2}

采用重量-容量法先配制 1 mg/L 的烷基汞混合溶液，再使用重量法进行逐级稀释，配制 10.0 μg/L、1.0 μg/L 和 0.1 μg/L 的标准溶液。不确定度由称重引入的不确定度和容量瓶定容引入的不确定度两部分组成。

a) 称重引入的不确定度

称量引入的不确定度由仪器最大允许误差、称量偏载、分度值三个部分组成。

分析天平的分度值为 0.1 mg,

$$u(2a) = \sqrt{\left(\frac{5d}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{4d}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2 \times \sqrt{3}}\right)^2} = 0.41mg$$

配制 1mg/L 的烷基汞混合溶液时,分别称取 0.767 g 甲基汞标准溶液和 0.708 g 乙基汞溶液标准物质于 50mL 容量瓶中,因此相对扩展不确定度分别为:

$$u_{rel}(2\text{甲基汞}) = \frac{0.41}{767} \times 100\% = 0.06\%$$

$$u_{rel}(2\text{乙基汞}) = \frac{0.41}{708} \times 100\% = 0.06\%$$

b) 容量瓶定容引入的不确定

所用的 50 mL 容量瓶, A 级的最大允差为: ± 0.05 mL

引用的该不确定度可考虑为矩形分布,故其标准不确定度为:

$$u(2b) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029mL$$

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(2b) = \frac{0.058mL}{50mL} = 0.058\%$$

标准溶液配制过程引入的不确定度合成

$$u_{rel}2 = \sqrt{(u_{rel}(2a))^2 + (u_{rel}(2b))^2} = 0.09\%$$

B.2.4.3 测量过程引入的不确定度 $u_{rel}3$

对配制的标准曲线进行测量,每个浓度点分别测定 3 次,取 3 次测量结果的平均值进行线性回归,不确定度的计算采用极差法, $n=3$, $C=1.69$ 。详细数据如表 B.3 所示。

表 B.3 测量数据

浓度 (pg)	/	0	5	10	50	100
甲基汞	1	68	2544	5134	25582	50996
	2	68	2539	5140	25867	51783
	3	70	2530	5188	26049	51156

表 B.3 (续)

浓度 (pg)	/	0	5	10	50	100
	平均	69	2538	5154	25833	51312
	极差	2	14	54	467	787
	极差系数	1.69				
	不确定度	0.99	0.19	0.36	0.62	0.52
乙基汞	1	104	1036	1965	9442	19323
	2	105	1037	2006	9500	19567
	3	107	1043	2011	9590	19833
	平均	105	1039	1994	9511	19574
	极差	3	7	46	148	244
	极差系数	1.69				
	不确定度	0.98	0.23	0.79	0.53	0.43

取表 B.3 中不确定度的最大值作为斜率测量引入的不确定度:

$$u_{rel}(3\text{甲基汞斜率}) = 0.99\%$$

$$u_{rel}(3\text{乙基汞斜率}) = 0.98\%$$

B.2.5 合成标准不确定度

由各不确定分量进行合成, 可得到合成不确定度 u_{rel} :

$$u_{rel}(\text{甲基汞}) = \sqrt{(u_{rel}1)^2 + (u_{rel}2)^2 + (u_{rel}3)^2} = 2.2\%$$

$$u_{rel}(\text{乙基汞}) = \sqrt{(u_{rel}1)^2 + (u_{rel}2)^2 + (u_{rel}3)^2} = 2.0\%$$

B.2.6 相对扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 线性误差测量结果的相对扩展不确定为

$$\text{甲基汞: } U_{rel} = k \times u_{rel}(\text{甲基汞}) = 4.4\% \quad (k=2)$$

$$\text{乙基汞: } U_{rel} = k \times u_{rel}(\text{乙基汞}) = 4.0\% \quad (k=2)$$

附录 C

校准原始记录格式

记录编号_____

送校单位_____制造商_____

型号规格_____出厂编号_____温度_____℃湿度_____ %RH

校准技术文件代号_____地点_____

校准用标准和 主要配套设备	型号和编号	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	测量范围	有效期至

一、线性误差：

甲基汞	标准溶液 (pg)	响应值			平均值	测得值 (pg)	误差 (%)	线性误差 (%)
截距 a : , 斜率 b :								
乙基汞	标准溶液 (pg)	响应值			平均值	测得值 (pg)	误差 (%)	线性误差 (%)
截距 a : , 斜率 b :								

二、检出限：

甲基汞	空白溶液平行测量 11 次的响应值					
						/
	标准偏差：			检测限：		

乙基汞	空白溶液平行测量 11 次的响应值					
						/
	标准偏差:			检测限:		

三、定性重复性:

甲基汞	平行测定 7 次的保留时间			
	重复性 (RSD) :			
乙基汞	平行测定 7 次的保留时间			
	重复性 (RSD) :			

四、定量重复性:

甲基汞	平行测定 7 次的响应值			
	重复性 (RSD) :			
乙基汞	平行测定 7 次的响应值			
	重复性 (RSD) :			

五、分离度:

	保留时间 (min)	色谱峰峰宽 (min)
甲基汞		
乙基汞		
分离度		

备注:

不确定度

校准员:

核验员:

校准日期:

年 月 日

附录 D

校准证书内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX

校准机构授权说明：				
校准环境条件及地点：				
温 度	℃	地 点		
相对湿度	%	其 它		
校准所依据的技术文件（代号、名称）：				
校准所使用的主要测量标准：				
名 称	测量范围	不确定度/ 准确度等级	证书编号	证书有效期至 (YYYY-MM-DD)

校 准 结 果

校准项目	校准结果	
	甲基汞	乙基汞
线性误差		
检出限 (ng/L)		
定性重复性（％）		
定量重复性（％）		
分离度		
不确定度：		
以下空白		

