

量器不确定度在实验室标准溶液配制过程中的评定

曹 秀, 刘秀娟, 杨亚琴, 胡永建, 钟红舰*

(河南省农业科学院, 农业质量标准与检测技术研究所, 郑州 450002)

摘 要: **目的** 评价移液管、移液枪与容量瓶配制标准溶液的不确定度。**方法** 评定并比较量器 3 个不确定度分量(测量重复性、校准与温度效应), 评定并比较不同标准溶液配制方案量器引入的不确定度。**结果** 测量重复性、校准与温度效应 3 个不确定度分量对量器不确定度贡献率不相上下; 量程 2~100 mL 容量瓶, u_{rel} 容量瓶为 0.398%~0.515%; 移液枪与移液管移取 0.500~1.000 mL 乙腈, u_{rel} 移液管(0.587%~1.010%)高于 u_{rel} 移液枪(0.580%~0.595%), 主要是 u_{rel} 重复性引起的; 移液枪移取 0.100~0.500 mL 乙腈, u_{rel} 移液枪为 0.595%~0.917%; 移液枪移取 20~100 μL 乙腈, u_{rel} 移液枪为 0.917%~1.755%; 3 种标准工作曲线配制方案, u_{rel} 量器依次为 1.768%、2.204%和 2.328%。**结论** 移液管对实验人员的操作要求更高, 移液枪更易操作; 测量重复性实验实现了量器定期标定或校准; 移取不同体积液体时, 移液管与移液枪有不同的优先选择; 定容时优先选用小量程容量瓶; 标准储备液与标准中间液选用移液管与容量瓶配制, 标准工作曲线可完全用移液枪配制。

关键词: 移液管; 移液枪; 容量瓶; 不确定度; 标准溶液配制

Evaluation of uncertainty of measuring instruments in preparing standard solution

CAO Xiu, LIU Xiu-Juan, YANG Ya-Qin, HU Yong-Jian, ZHONG Hong-Jian*

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of standard solution prepared by pipette, pipette gun and volumetric flask. **Methods** Evaluated and compared the three uncertainty components which were repeatability, calibration and temperature effects, and evaluated and compared the uncertainty introduced by measuring instruments of different preparation plans for standard solution. **Results** The three uncertainty components of measurement repeatability, calibration and temperature effect had almost the same contribution rate to the uncertainty of measuring instruments. Relative standard uncertainty of volumetric flasks which range from 2 mL to 100 mL were 0.398%–0.515%. Transferring 0.500–1.000 mL acetonitrile, relative standard uncertainty of pipettes were 0.587%–1.010%, which were higher than pipetting guns results 0.580%–0.595%, mainly causing by the larger relative standard uncertainty of repeatability. Transferring 0.100–0.500 mL acetonitrile, relative standard uncertainty

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019007)、河南省农业科学院科技发展专项资金项目(YNK201710609)

Fund: Supported by the National Risk Assessment Project of Agri-products Quality and Safety(GJFP2019007), and the Special Fund Project of Scientific Research and Development of Henan Academy of Agricultural Sciences(YNK201710609)

***通讯作者:** 钟红舰, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术研究。E-mail: 80456811@163.com

***Corresponding author:** ZHONG Hong-Jian, Professor, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, No. 116, Huayuan Road, Jinshui District, Zhengzhou 450002, China. E-mail: 80456811@163.com

of pipetting guns were 0.595%–0.917%. Transferring 20–100 μL acetonitrile, relative standard uncertainty of pipetting guns were 0.917%–1.755%. The results of relative standard uncertainty of measuring instruments caused by three plans for standard work curve preparation were 1.768%, 2.204% and 2.328%. **Conclusion** Pipettes have higher operation requirements for experimenters, pipetting guns are easier to operate. Measurement repeatability experiment makes calibrating the measuring instruments periodically come true. When transferring different volumes of liquid, the pipettes and pipetting guns have different priority. Smaller volumetric flasks are preferred to metered volume, pipettes and volumetric flasks are preferred to prepare standard reserve solution and standard intermediate solution; pipetting guns can be used to prepare standard work curve solution.

KEY WORDS: pipettes; pipetting guns; volumetric flask; uncertainty; standard solution preparation

1 引言

化学实验室常用移液枪、移液管和容量瓶对标准溶液进行配制, 移液枪和移液管的检定、校准与检测结果息息相关, 至关重要。同时在使用上它们有很多操作细节和技巧需要实验人员注意, 若操作不当, 不管是移液枪还是移液管都会带来很大移液误差, 影响检测结果的准确性^[1]。

移液枪在精密度定义和实际工作表现中都不能完全与移液管相提并论, 标称精密度相同的移液管和移液枪在移取不同液体(非蒸馏水)时有不同的表现, 如移取 75%乙醇时, 移液管精密度优于移液枪。然而, 移液枪具有可移取微小体积的液体(计量可达到 0.1 μL 级)、量程可调节、通过更换枪头可实现移取不同液体、操作方便简单等优点, 广泛用于多种混合标准溶液的配制。

测量不确定度(以下简称不确定度)是与测量结果相关联的一个参数, 用于表征合理赋予被测量的值的分散性^[2–4]。在残留分析不确定度评定的过程中, 标准溶液配制过程引入的不确定度对结果不确定度的贡献率较大, 主要与量器误差、量器使用频次, 以及实验人员的操作水平有关^[5–8]。量器不确定度主要来源于校准、温度效应与测量重复性这 3 个方面, 学者对这 3 个不确定度分量的评定存在分歧^[8–11]: 有学者更关注量器校准引入的不确定度, 对量器测量重复性与温度效应引入的不确定度往往忽略不计; 也有学者认为温度效应或测量重复性引入的不确定度虽然数值小, 但对量器不确定度的贡献率较高, 不确定度评定时不可忽略。

本文根据量器在标准溶液配制过程中使用情况, 分别评定并比较 3 个不确定度分量, 讨论了 3 个不确定度分量对量器测量不确定度的贡献率。此外, 本文按照不确定度的 A 类和 B 类评定方法对量器测量重复性引入的不确定度着重分析阐述, 突出其在量器不确定度评定中的重要性。本文选用乙腈与乙腈水(1:1, $V:V$)对移液管、移液枪与容量瓶进行重复性实验, 按照衡量法^[12,13]进行测量, 既评定了量器测量重复性不确定度, 又实现不同液体对移液枪的再校准, 弥补移液枪在精密度的不足。通过对量器不确定度的评定^[14–16], 能科学、准确、定量的评价标准溶液

配制过程中量器的使用对结果准确度的影响, 同时为实验人员在标准溶液配制时移液管与移液枪的选择上提供参考, 实现了定期标定或校准量器、规范实验人员对量器的操作, 完善实验室内部对标准溶液配制的质量控制。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

BS 224S 分析天平(感量 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); AE 240 分析天平(感量 0.01 mg, 日本 Mettler 公司); 1 mL 移液管(天津天玻玻璃仪器有限公司); 移液枪[不同量程, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 容量瓶(不同量程, 天津天玻玻璃仪器有限公司)。以上设备与量器均已检定或校准, 实验所用移液管及容量瓶均为 A 级。

乙腈(色谱级, 德国默克公司); 超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 上海 Milli-Q 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 测量依据

JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[12]、JJG 646-2006《移液器检定规程》^[13]。

2.2.2 环境条件

实验室温度(20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, 室内温度变化不得大于 1 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$; 液体与室温之差不应超过 2 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.3 被测对象

1 mL 移液管、移液枪(不同量程)、容量瓶(不同量程)。

2.2.4 被测液体

蒸馏水、乙腈、乙腈水(1:1, $V:V$)。

2.2.5 测量方法(衡量法)^[12,13]

(1)移液管与移液枪测量重复性实验: 准备洁净、干燥的容量瓶于天平上称重, 待天平稳定后归零。分别用移液管与移液枪移取一定体积的液体(2.2.4)于容量瓶中, 并迅速盖上盖子后于天平上称重, 待天平稳定后, 得到移取液体的质量 $m_{(\text{液})}$, 连续重复 10 次, 计算标准偏差 S 。

(2)容量瓶测量重复性实验: 准备不同量程的洁净、干燥的容量瓶, 于天平上称重, 待天平稳定后归零。用液体(2.2.4)定容, 并迅速盖上盖子后于天平上称重, 待天平稳定后, 得到

该量程下液体的质量 $m_{(液)}$, 连续重复 10 次, 计算标准偏差 S 。

2.2.6 标准溶液配制方法

(1)标准储备液(100 $\mu\text{g/mL}$)配制方案(见图 1): 1 mL 移液管准确移取 1.000 mL 质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 农药标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, 置于冰箱中冷冻保存, 有效期 1 年。

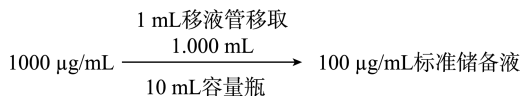


图 1 标准储备液(100 $\mu\text{g/mL}$)配制方案

Fig.1 Preparation of standard stock solution(100 $\mu\text{g/mL}$)

(2)标准中间液(1 $\mu\text{g/mL}$)配制方案(见图 2):

方案 1: 1 mL 移液管准确移取 1.000 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配成质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$

标准溶液; 再用 1 mL 移液管准确移取 1.000 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈水(1:1, $V:V$)定容, 配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液, 置于冰箱冷冻保存, 有效期 6 个月。

方案 2: 移液枪准确移取 100 μL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈水(1:1, $V:V$)定容, 配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液, 置于冰箱冷冻保存, 有效期 6 个月。

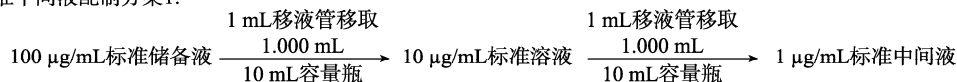
(3)标准工作曲线配制方案(见图 3): 准确移取适量 1 $\mu\text{g/mL}$ 标准中间液, 用乙腈水(1:1, $V:V$)配制成质量浓度分别为 5、10、20、50、100 ng/mL 的标准工作曲线, 现用现配。

方案 1: 选用移液管移取标准溶液, 容量瓶定容。

方案 2: 选用合适量程的移液枪移取标准溶液, 容量瓶定容。

方案 3: 选用合适量程的移液枪移取标准溶液, 移液枪移取乙腈水(1:1, $V:V$)定容至上机小瓶。

标准中间液配制方案 1:



标准中间液配制方案 2:

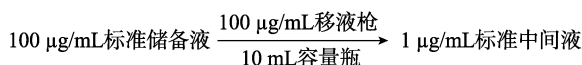
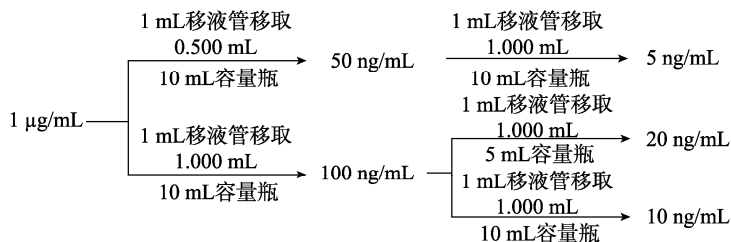


图 2 标准中间液(1 $\mu\text{g/mL}$)配制方案(方案 1~方案 2)

Fig.2 Preparation plans of standard intermediate solution(plan1~plan2)

标准工作曲线配制方案 1:



标准工作曲线配制方案 2:

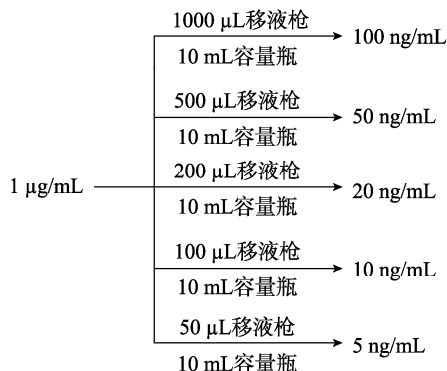
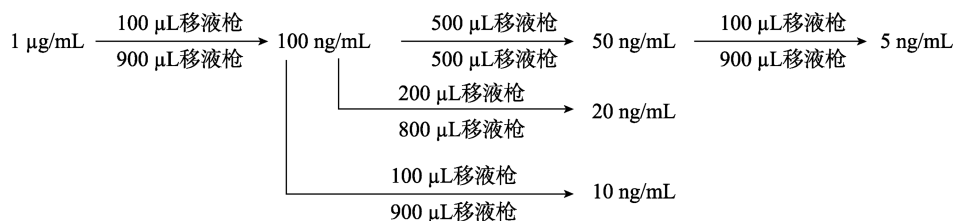


图 3 标准工作曲线配制方案(方案 1~方案 2)

Fig.3 Preparation plans of standard work curve(plan1~plan3)

标准工作曲线配制方案3:



续图 3 标准工作曲线配制方案(方案 3)

Fig.3 Preparation plans of standard work curve(plan1~plan3)

3 结果与分析

3.1 量器相对合成标准不确定度的评定

量器引入的不确定度主要来源于测量重复性、校准与温度效应。从测量方法上看,这 3 个分量相互独立,根据不确定度传播规律,由量器引入的相对合成标准不确定度用各分量的相对标准不确定度采用方和根法合成,公式如下:

$$u_{\text{rel量器}} = \sqrt{u_{\text{rel重复性}}^2 + u_{\text{rel校准}}^2 + u_{\text{rel温度}}^2}$$

式中: $u_{\text{rel量器}}$ 为量器引入的相对合成标准不确定度,%; $u_{\text{rel重复性}}$ 为测量重复性引入的相对标准不确定度,%; $u_{\text{rel校准}}$ 为校准引入的相对标准不确定度,%; $u_{\text{rel温度}}$ 为温度效应引入的相对标准不确定度,%。

3.1.1 测量重复性引入的相对标准不确定度($u_{\text{rel重复性}}$)

计量标准^[12,13]规定的标定或校准方法完全一样,即衡量法。移液管与容量瓶测量重复性实验按方法 2.2.5 进行,按不确定度的 A 类方法评定;移液枪计量标准^[13]规定了其测量重复性的最大允许值,按不确定度的 B 类方法评定,同时移液枪按方法 2.2.5 进行测量重复性实验,按不确定度的 A 类方法评定,以对比 2 种评定方法对移液枪测量重复性不确定度的影响,结果见表 1。

(1) 测量重复性不确定度的 A 类评定

不确定度的 A 类评定是对一系列观测列值的统计分析,常用标准偏差进行表征。量器测量重复性不确定度的 A 类评定,计算公式如下:

$$\text{标准偏差 } S(\text{贝塞尔公式}): S(m) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}}$$

$$\text{测量重复性引入的标准不确定度: } U_{\text{A重复性}} = \frac{S(m)}{\sqrt{n}}$$

测量重复性引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{Arel重复性}} = \frac{U_{\text{A重复性}}}{m}$$

式中: $S(m)$ 为量器连续 10 次称得液体质量的标准偏差, g; $U_{\text{A重复性}}$ 为测量重复性的标准不确定度, g; $u_{\text{Arel重复性}}$ 为测量重复性的相对标准不确定度,%; $\bar{m}$ 为连续 10 次称量的平均质量, g; n 为测量次数($n=10$)。

移液管与移液枪准确移取 0.500、1.000 mL 乙腈,乙

腈的密度为 0.7857 g/cm³(20 °C),估算在该实验环境下,实际移取的乙腈体积 V ,计算容量偏差,并与计量标准^[12,13]中规定的容量允差比较,以判定当液体由蒸馏水改为乙腈时,移取液体体积是否与标称量程一致,结果见表 2。

以 1 mL 移液管准确移取 1.000 mL 乙腈为例,测量重复性的标准不确定度 $U_{\text{A重复性}}$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{Arel重复性}}$

$$U_{\text{A重复性}} = \frac{S(m)}{\sqrt{n}} = \frac{0.00711 \text{ g}}{\sqrt{10}} = 0.00225 \text{ g}$$

分别为:

$$u_{\text{Arel重复性}} = \frac{U_{\text{A重复性}}}{m} = \frac{0.00225 \text{ g}}{0.7890 \text{ g}} = 0.285 \%。$$

由表 1 与表 2 可知:(1)移液枪移取 1.000 mL 与 0.500 mL 乙腈时,容量偏差分别为+0.015 mL 与+0.011 mL,其容量偏差在 1.5%~2%之间,超过计量标准^[13]要求的最大允许误差±1%。移液枪移取乙腈体积偏差大,可用不同液体对移液枪进行再校准,以减少其偏离误差,提高移液枪的精密度。(2)移液管移取 1.000 mL 与 0.500 mL 乙腈时,容量偏差分别为+0.004 mL 与+0.007 mL,符合计量标准^[12]要求的容量允差±0.008 mL。当移液管与移液枪移取相同体积的乙腈时,移液管的精密度优于移液枪。(3)测量重复性实验,移液管测量重复性的相对标准不确定度(0.285%~1.011%)明显高于移液枪测量重复性的相对标准不确定度(0.058%~0.147%),说明移液管对实验人员操作要求高,移液枪更易操作控制。(4)容量瓶测量重复性的相对标准不确定度在 0.028%~0.126%,容量瓶量程越大,其测量重复性的相对标准不确定度越小。(5)通过测量重复性不确定度的 A 类评定,可以定期评价实验人员对移液管、移液枪与容量瓶的操作水平,定期验证移液管、移液枪与容量瓶的准确度。

(2) 测量重复性不确定度的 B 类评定

不确定度的 B 类评定是指在多数实际测量工作中,不能或不需进行多次重复测量,则其不确定度只能用非统计分析的方法进行 B 类评定。

移液枪的测量重复性须符合计量标准^[13]要求,采用不确定度 B 类评定,按三角分布,取包含因子 $k=\sqrt{6}$ 。移液枪测量重复性的标准不确定度 $U_{\text{B重复性}}$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{Brel重复性}}$ 计算公式如下,结果见表 1。

表 1 移液管、移液枪与容量瓶移取乙腈测量重复性的相对标准不确定度

Table 1 Relative standard uncertainty of repeatability of acetonitrile transferring introduced by pipettes, pipetting guns and volumetric flasks

量器	移取体积	u_{Arel} 重复性/%	测量重复性 $\leq$ /%	u_{Brel} 重复性/%
1 mL 分度移液管	0.100 mL	1.011	--	--
	0.200 mL	0.716	--	--
	0.500 mL	0.660	--	--
	0.800 mL	0.266	--	--
	0.900 mL	0.295		
	1.000 mL	0.285	--	--
2~20 μL 移液枪	5 μL	1.052	4.0	1.633
	10 μL	0.726	4.0	1.633
	20 μL	0.496	2.0	0.816
	50 μL	0.102	1.5	0.612
20~200 μL 移液枪	100 μL	0.095	1.0	0.408
	200 μL	0.081	1.0	0.408
	500 μL	0.147	0.5	0.204
	800 μL	0.078	0.5	0.204
100~1000 μL 移液枪	900 μL	0.058	0.5	0.204
	1000 μL	0.059	0.5	0.204
	2.000 mL	0.126	--	--
	5.000 mL	0.100	--	--
容量瓶	10.00 mL	0.081	--	--
	25.00 mL	0.045	--	--
	50.00 mL	0.030	--	--
	100.0 mL	0.028	--	--

表 2 移液管与移液枪移取乙腈测量重复性实验结果

Table 2 Repeatability of pipettes and pipetting guns for transferring acetonitrile

次数(n)	1.000 mL 乙腈质量/g		0.500 mL 乙腈质量/g	
	移液管	移液枪	移液管	移液枪
1	0.7970	0.7963	0.3878	0.3989
2	0.7850	0.7970	0.3876	0.4011
3	0.7843	0.7976	0.4060	0.4017
4	0.7938	0.8002	0.4025	0.4014
5	0.7747	0.7985	0.4055	0.4019
6	0.7986	0.7986	0.3988	0.4008
7	0.7922	0.7998	0.3856	0.3998
8	0.7910	0.7969	0.4080	0.3996
9	0.7888	0.7983	0.4020	0.4003
10	0.7846	0.7956	0.3992	0.4056
$\bar{m}/\text{g}$	0.7890	0.7979	0.3983	0.4011
V/mL	1.004	1.015	0.5070	0.5110
容量偏差/mL	+ 0.004	+0.015	+0.007	+0.011
容量允差/($\pm\text{mL}$)	0.008	0.010	0.008	0.005
标定结果	符合要求	不符合要求	符合要求	不符合要求
S/g	0.00711	0.00148	0.00832	0.00185
U_{A} 重复性/g	0.00225	0.00047	0.00263	0.00059
u_{Arel} 重复性/%	0.285	0.059	0.660	0.147

测量重复性引入的标准不确定度:

$$U_{B\text{重复性}} = \frac{\text{测量重复性}}{\sqrt{6}}$$

测量重复性的相对标准不确定度:

$$u_{B\text{rel重复性}} = \frac{U_{B\text{重复性}}}{V} \quad \text{。}$$

式中: $U_{B\text{重复性}}$ 为测量重复性的标准不确定度, mL 或 μL ; $u_{B\text{rel重复性}}$ 为测量重复性的相对标准不确定度, %; V 为移取的体积, mL 或 μL 。

以移液枪移取 1000 μL 乙腈为例, 其测量重复性最大为 0.5%^[13], 其测量重复性的标准不确定度 $U_{B\text{重复性}}$ 和相对标准不确定度 $u_{B\text{rel重复性}}$ 分别为:

$$U_{B\text{重复性}} = \frac{\text{测量重复性}}{\sqrt{6}} = \frac{0.5\% \times 1000 \mu\text{L}}{\sqrt{6}} = 2.04 \mu\text{L}$$

$$u_{B\text{rel重复性}} = \frac{U_{B\text{重复性}}}{V} = \frac{2.04 \mu\text{L}}{1000 \mu\text{L}} = 0.204 \% \quad \text{。}$$

由表 1 可知: 移液枪测量重复性不确定度的 A 类和 B 类评定结果差异大, A 类评定结果远小于 B 类评定结果, 说明移液枪只要操作正确规范, 其测量重复性远低于计量标准^[13]的要求。因此, 对移液枪测量重复性的不确定度建议采用不确定度的 A 类评定方法, 更能说明实验人员对移液枪操作水平, 使对量器不确定度的评价更为客观。

3.1.2 校准引入的相对标准不确定度($u_{\text{rel校准}}$)

量器的校准应满足检定规程^[12,13]中容量允差的要求, 由量器校准引入的不确定度采用 B 类评定, 按三角分布, 取包含因子 $k=\sqrt{6}$ 。量器校准引入的标准不确定度和相对标准不确定度计算公式见下:

$$\text{校准引入的标准不确定度: } U_{\text{校准}} = \frac{\text{容量允差}}{\sqrt{6}}$$

$$\text{校准引入的相对标准不确定度: } u_{\text{rel校准}} = \frac{U_{\text{校准}}}{V} \quad \text{。}$$

式中: $U_{\text{校准}}$ 为校准引入的标准不确定度, mL 或 μL ; $u_{\text{rel校准}}$ 为校准引入的相对标准不确定度, %; V 为量器移取的体积, mL 或 μL 。

以 1 mL 移液管为例, 其容量允许误差为 $\pm 0.008 \text{ mL}$ ^[12], 准确移取 1.000 mL 液体时, 校准引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel校准}}$ 为:

$$U_{\text{校准}} = \frac{0.008 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.00327 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel校准}} = \frac{0.00327 \text{ mL}}{1.000 \text{ mL}} = 0.327 \%$$

量器校准引入的相对标准不确定度与量器容量允差和移取液体体积量有关, 与移取液体的性质无关。

1 mL 移液管移取 0.100、0.200、0.500、0.800、0.900 与 1.000 mL 液体时, $u_{\text{rel校准}}$ 分别为 3.270%、1.635%、0.654%、

0.408%、0.363%与 0.327%; 移液枪移取 0.100、0.200、0.500、0.800、0.900 与 1.000 mL 液体时, $u_{\text{rel校准}}$ 分别为 0.816%、0.612%、0.408%、0.408%、0.408%与 0.408%。从不确定度角度出发, 当移液管移取液体体积 $V \geq 0.800 \text{ mL}$, 移液枪移取液体体积 $V \geq 0.500 \text{ mL}$ 时, 移液管与移液枪的 $u_{\text{rel校准}}$ 相当, 均为 0.408%。又由于移取相同体积的液体时, 移液管的精密度优于移液枪, 因此, 当移取液体体积 $V \geq 0.500 \text{ mL}$ 时, 推荐使用移液管; 当移取液体体积 $V < 0.500 \text{ mL}$ 时, 推荐使用移液枪。

移液枪具有可移取微小体积的液体(计量可达到 0.1 μL 级)的优势, 移液枪移取 50、20、10 与 5 μL 液体时, $u_{\text{rel校准}}$ 分别为 1.225%、1.633%、3.266%与 3.266%。移液枪移取 5~10 μL 液体时, $u_{\text{rel校准}}$ 为 3.266%, 远高于标准溶液配制引入的相对标准不确定度 2%~3%^[5-7], 准确度低, 因此不建议使用移液枪移取低于 20 μL 液体。

量程为 2、5、10、25、50 与 100 mL 容量瓶, $u_{\text{rel校准}}$ 分别为 0.306%、0.163%、0.082%、0.049%、0.041%与 0.041%。容量瓶量程越大, $u_{\text{rel校准}}$ 越小。

3.1.3 温度效应引入的相对标准不确定度($u_{\text{rel温度}}$)

温度效应引入的不确定度包含 2 个方面, 一是温度变化对量器材质产生的体积变化; 二是温度变化对量器内液体产生的体积变化。移液枪枪头材质多为聚乙烯, 20 $^{\circ}\text{C}$ 时其线膨胀系数为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 体积膨胀系数为 $3.6 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; 移液管和容量瓶的材质为钠钙玻璃, 20 $^{\circ}\text{C}$ 时其体积膨胀系数为 $25 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; 乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 水的体积膨胀系数为 $2.07 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 乙腈水(1:1, $V:V$)的体积膨胀系数为 $7.89 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

由温度效应引入的不确定度采用 B 类评定, 按矩形分布(平均分布), 取包含因子 $k=\sqrt{3}$ 。温度效应引入的标准不确定度和相对标准不确定度计算公式见下:

$$\text{温度效应引入的标准不确定度: } U_{\text{温度}} = \sqrt{U_{\text{材质}}^2 + U_{\text{溶液}}^2}$$

$$\text{其中 } U_{\text{材质或溶液}} = \frac{\Delta T \times \beta \times V}{\sqrt{3}}$$

$$\text{温度效应引入的相对标准不确定度: } u_{\text{rel温度}} = \frac{U_{\text{温度}}}{V}$$

式中: $U_{\text{温度}}$ 为温度效应引入的标准不确定度, mL 或 μL ; $U_{\text{材质}}$ 为温度变化引起的量器材质体积变化的标准不确定度, mL 或 μL ; $U_{\text{溶液}}$ 为由于温度变化引起的量器内液体体积变化的标准不确定度, mL 或 μL ; $u_{\text{rel温度}}$ 为温度效应引入的相对标准不确定度, %; ΔT 为温度变化, $^{\circ}\text{C}$; β 为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时材质或液体的体积膨胀系数, $^{\circ}\text{C}^{-1}$; V 为量器移取的体积, mL 或 μL 。

以 1 mL 移液管在实验室温度为 $(20 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$, 准确移取 1.000 mL 乙腈或 1.000 mL 乙腈水(1:1, $V:V$)为例, 则温度效应引入的标准不确定度分别为:

$$U_{\text{乙腈}} = \frac{5 \times 1.37 \times 10^{-3} \times 1.000}{\sqrt{3}} = 0.00395 \text{ mL}$$

$$U_{\text{乙腈水}} = \frac{5 \times 7.89 \times 10^{-4} \times 1.000}{\sqrt{3}} = 0.00228 \text{ mL}$$

$$U_{\text{玻璃}} = \frac{5 \times 25 \times 10^{-6} \times 1.000}{\sqrt{3}} = 0.000072 \text{ mL}$$

1 mL 移液管在准确移取 1.000 mL 乙腈或 1.000 mL 乙腈水(1:1, *V*:*V*)时, 由于温度效应引入的标准不确定度和相对标准不确定度为:

$$U_{\text{温度(乙腈)}} = \sqrt{U_{\text{乙腈}}^2 + U_{\text{玻璃}}^2}$$
$$= \sqrt{0.00395^2 + 0.000072^2} = 0.00395 \text{ mL}$$

$$U_{\text{温度(乙腈水)}} = \sqrt{U_{\text{乙腈水}}^2 + U_{\text{玻璃}}^2}$$
$$= \sqrt{0.00228^2 + 0.000072^2} = 0.00228 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel温度(乙腈)}} = \frac{0.00395 \text{ mL}}{1.000 \text{ mL}} = 0.395 \%$$

$$u_{\text{rel温度(乙腈水)}} = \frac{0.00228 \text{ mL}}{1.000 \text{ mL}} = 0.228 \%$$

温度效应引入的相对标准不确定度与温度变化、量器材质和液体的体积膨胀系数有关, 而与体积无关。钠

钙玻璃量器由于其材质的体积膨胀系数过小, 因此 $U_{\text{玻璃}}$ 可忽略不计。由于标准溶液多为冷冻、冷藏存储, 考虑温度变化对 $u_{\text{rel 温度}}$ 影响较大, 配制标准溶液时, 应将标准溶液置于实验室环境(20±5) °C下充分平衡, 使其恢复至室温。

钠钙玻璃量器(移液管或容量瓶)移取乙腈时, $u_{\text{rel 温度}}$ 为 0.395%, 移取乙腈水(1:1, *V*:*V*)时, $u_{\text{rel 温度}}$ 为 0.228%; 移液枪移取乙腈时, $u_{\text{rel 温度}}$ 为 0.408%, 移取乙腈水(1:1, *V*:*V*)时, $u_{\text{rel 温度}}$ 为 0.251%。

3.1.4 量器 3 个不确定分量的比较

根据 3.1.1~3.1.3 量器测量重复性、校准和温度效应 3 个不确定度分量的评定, 得出以下结论: 当移取液体体积: 0.500 mL ≤ *V* ≤ 1.000 mL 推荐使用移液管; 当移取液体体积: *V* < 0.500 mL 时, 推荐使用移液枪; 不推荐使用移液枪移取小于 20 μL 的液体。根据上述结论, 不确定度评定实验中分别使用移液管与移液枪移取 0.500、0.800、0.900、1.000 mL 乙腈, 移液枪移取 20、50、100、200 μL 乙腈, 量程分别为 2、5、10、25、50 与 100 mL 容量瓶用乙腈定容, 按 3.1 量器引入的相对合成标准不确定度的计算公式, 量器引入的相对标准不确定度见表 3。

表 3 移液管、移液枪与容量瓶移取乙腈量器引入的相对合成标准不确定度
Table 3 Related combined standard uncertainty introduced by pipettes, pipetting guns and volumetric flasks used transferring acetonitrile

量器	移取乙腈体积	$u_{\text{rel 校准}}/\%$	$u_{\text{rel 温度}}/\%$	$u_{\text{rel 重复性}}/\%$	$u_{\text{rel 量器}}/\%$
1 mL 移液管	0.500 mL	0.654	0.395	0.660	1.010
	0.800 mL	0.408	0.395	0.266	0.627
	0.900 mL	0.363	0.395	0.295	0.612
	1.000 mL	0.327	0.395	0.285	0.587
2~20 μL 移液枪	20 μL	1.633	0.408	0.496	1.755
	50 μL	1.225	0.408	0.102	1.295
20~200 μL 移液枪	100 μL	0.816	0.408	0.095	0.917
	200 μL	0.612	0.408	0.081	0.740
	500 μL	0.408	0.408	0.147	0.595
100~1000 μL 移液枪	800 μL	0.408	0.408	0.078	0.582
	900 μL	0.408	0.408	0.058	0.580
	1000 μL	0.408	0.408	0.059	0.580
	2.000 mL	0.306	0.395	0.126	0.515
容量瓶	5.000 mL	0.163	0.395	0.100	0.439
	10.00 mL	0.082	0.395	0.081	0.411
	25.00 mL	0.049	0.395	0.045	0.401
	50.00 mL	0.041	0.395	0.030	0.398
	100.0 mL	0.041	0.395	0.028	0.398

由表 3 可知: (1)3 个不确定度分量的比较: 测量重复性、校准与温度效应的不确定度对移液管不确定度贡献率几乎一样; 移液枪不确定度主要来源于校准与温度效应, 测量重复性引入的不确定度可不计(低于 0.1%); 容量瓶不确定度主要是由温度效应引入, 由于容量瓶本身精密性, 校准和重复性实验引入的不确定度对量器不确定度的贡献率低。(2)移取乙腈体积: $0.500 \text{ mL} \leq V \leq 1.000 \text{ mL}$ 时, 移液枪引入的相对合成标准不确定度为 0.580%~0.595%, 移液管引入的相对合成标准不确定度为 0.587%~1.010%。移液枪的相对合成不确定度低于移液管, 这是由于移液管在使用上操作要求高。因此, 当使用移液管移取液体时, 必须对移液管的测量重复性引入的不确定度进行评定。(3)移取乙腈体积: $0.100 \text{ mL} \leq V < 0.500 \text{ mL}$ 时, 移液枪引入的相对合成标准不确定度为 0.595%~0.917%, 校准与温度效应不确定度贡献率高, 测量重复性引入的不确定度低于 0.1%, 可忽略不计。(4)移取乙腈体积: $20 \mu\text{L} \leq V \leq 100 \mu\text{L}$ 时, 移液枪引入的相对合成标准不确定度为 0.917%~1.755%, 一般标准溶液配制引入的不确定度在 2%~3%左右^[5-7], 因此慎用移液枪移取 $20 \mu\text{L}$ 以下的液体。

3.2 实验室标准溶液配制过程中量器不确定度的评定

农药残留化学分析实验中, 涉及到几十种甚至上百种农药混合标准溶液的配制, 配制过程中标准品数量、量器种类与使用频次都是影响配制过程不确定度的重要因素。以质量浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$ 农药标准品的配制为例, 按照方法 2.2.6 配制成质量浓度分别为 5、10、20、50、100 ng/mL 的标准工作曲线。分别对标准储备液、标准中间液和标准工作曲线配制过程中量器引入的不确定度进行评定, 根据不同的配制方案产生的不确定度比较, 以期为实验室提供科学的标准溶液配制方案, 规范实验室标准溶液配制量器使用, 为定期实现标准溶液配制不确定度评定做准备。

3.2.1 标准储备液配制过程中量器引入的相对标准不确定度

配制标准储备液必须优先考虑准确度。为保证量器精密密度, 按照方法 2.2.6(见图 1), 选用 1 mL 移液管与 10 mL 容量瓶配制。标准储备液配制量器引入的不确定度主要由 1 mL 移液管和 10 mL 容量瓶产生, 其相对标准不确定度分别为 0.587%和 0.411%, 则标准储备液配制过程中量器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel 储}}$ 为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel 储}} &= u_{\text{rel F10}} = \sqrt{u_{\text{rel(吸量管-1 mL)}}^2 + u_{\text{rel(容量瓶-10 mL)}}^2} \\ &= \sqrt{0.587\%^2 + 0.411\%^2} = 0.717\% \end{aligned}$$

3.2.2 标准中间液配制过程中量器引入的相对标准不确定度

标准中间液按照方法 2.2.6(见图 2)配制, 2 种配制方

案。稀释过程量器引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel F100}}$, 标准中间液配制量器引入的相对标准不确定度用标准储备液配制量器引入的相对标准不确定度和稀释过程量器引入的相对标准不确定度的方和根表示, 公式如下:

$$u_{\text{rel 中间液}} = \sqrt{u_{\text{rel 储备液}}^2 + u_{\text{rel 稀释}}^2}$$

标准中间液配制方案 1: 1 mL 移液管和 10 mL 容量瓶移取乙腈时, 其相对标准不确定度分别为 0.587%和 0.411%; 1 mL 移液管和 10 mL 容量瓶移取乙腈水(1:1, $V:V$)时, 其相对标准不确定度分别为 0.490%和 0.242%。方案 1 标准中间液的配制过程中量器引入的相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel F100-1}} &= \sqrt{u_{\text{rel(吸量管-1 mL)}}^2 + u_{\text{rel(容量瓶-10 mL)}}^2} \\ &= \sqrt{0.587\%^2 + 0.411\%^2} = 0.901\% \\ u_{\text{rel 中间液-1}} &= \sqrt{u_{\text{rel 储}}^2 + u_{\text{rel F100-1}}^2} \\ &= \sqrt{0.717\%^2 + 0.901\%^2} = 1.151\% \end{aligned}$$

标准中间液配制方案 2: 量器的不确定度主要由 100 μL 移液枪和 10 mL 容量瓶引入的, 其相对标准不确定度分别为 0.917%和 0.242%。方案 2 量器引入的相对标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{\text{rel F100-2}} &= \sqrt{u_{\text{rel(移液枪-100 } \mu\text{L)}}^2 + u_{\text{rel(容量瓶-10 mL)}}^2} \\ &= \sqrt{0.917\%^2 + 0.242\%^2} = 0.899\% \\ u_{\text{rel 中间液-2}} &= \sqrt{u_{\text{rel 储}}^2 + u_{\text{rel F100-2}}^2} \\ &= \sqrt{0.717\%^2 + 0.899\%^2} = 1.150\% \end{aligned}$$

标准中间液配制方案 1 与方案 2, 标准中间液配制由量器引入的相对标准不确定度分别为 1.151%与 1.150%, 2 个方案量器引入的相对标准不确定度差异不大; 同时方案 2 使用的量器少, 溶剂和标准储备液消耗量少, 更省时方便, 由此可见, 当稀释倍数 100 倍时, 可采用移液枪移取 100 μL 液体至 10 mL 容量瓶定容的稀释方案。

3.2.3 标准工作曲线配制量器引入的相对标准不确定度 ($u_{\text{rel 曲线}}$)

标准工作曲线按照方法 2.2.6(见图 3)配制, 3 种配制方案。量器引入的相对标准不确定度用标准中间液配制量器引入的相对标准不确定度和稀释方案过程量器引入的相对标准不确定度的方和根表示, 公式如下:

$$u_{\text{rel 曲线}} = \sqrt{u_{\text{rel 中间液}}^2 + u_{\text{rel 方案}}^2};$$

$$u_{\text{rel 方案}} = \sqrt{u_{\text{rel 量器}}^2 \times n} \quad (n \text{ 为量器使用频次})$$

标准工作曲线配制方案 1: 1 mL 移液管移取 0.500 mL 乙腈水(1:1, $V:V$)相对标准不确定度为 0.771%($n=1$), 移取 1.000 mL 乙腈水(1:1, $V:V$)相对标准不确定度为 0.490%($n=4$); 5 mL 容量瓶用乙腈水(1:1, $V:V$)定容相对标准不确定度为 0.316%($n=1$); 10 mL 容量瓶用乙腈水(1:1,

$V:V$ 定容相对标准不确定度为 $0.242\%(n=4)$, $u_{\text{rel 中间液}}$ 为 1.151% 。方案 1 量器的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 方案-1}}$ 与标准工作曲线的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 曲线-1}}$ 分别为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel 方案-1}} &= \sqrt{u_{\text{rel 量器}}^2 \times n} \\ &= \sqrt{0.711\%^2 \times 1 + 0.490\%^2 \times 4} \\ &= \sqrt{+0.316\%^2 \times 1 + 0.242\%^2 \times 4} = 1.342\% \\ u_{\text{rel 曲线-1}} &= \sqrt{u_{\text{rel 中间液}}^2 + u_{\text{rel 方案-1}}^2} \\ &= \sqrt{1.151\%^2 + 1.342\%^2} = 1.768\% \end{aligned}$$

标准工作曲线配制方案 2: 移液枪移取 50、100、200、500、1000 μL 乙腈水(1:1, $V:V$)时, 相对标准不确定度分别为 1.255%、0.859%、0.666%、0.501%和 0.483%; 10 mL 容量瓶用乙腈水(1:1, $V:V$)定容, 相对标准不确定度为 $0.242\%(n=5)$ 。方案 2 量器的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 方案-2}}$ 与标准工作曲线的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 曲线-2}}$ 分别为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel 方案-2}} &= \sqrt{u_{\text{rel 量器}}^2 \times n} \\ &= \sqrt{1.255\%^2 + 0.859\%^2 + 0.666\%^2} \\ &= \sqrt{+0.501\%^2 + 0.483\%^2 + 0.242\%^2 \times 5} = 1.880\% \\ u_{\text{rel 曲线-2}} &= \sqrt{u_{\text{rel 中间液}}^2 + u_{\text{rel 方案-2}}^2} \\ &= \sqrt{1.151\%^2 + 1.880\%^2} = 2.204\% \end{aligned}$$

标准工作曲线配制方案 3: 移液枪移取 100、200、500、800、900 μL 乙腈水(1:1, $V:V$)时, 其相对标准不确定度分别为 $0.859\%(n=3)$ 、 $0.666\%(n=1)$ 、 $0.501\%(n=2)$ 、 $0.483\%(n=1)$ 、 $0.483\%(n=3)$ 。方案 3 量器的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 方案-3}}$ 与标准工作曲线的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel 曲线-3}}$ 分别为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel 方案-3}} &= \sqrt{u_{\text{rel 量器}}^2 \times n} \\ &= \sqrt{0.859\%^2 \times 3 + 0.666\%^2 \times 1} \\ &= \sqrt{+0.501\%^2 \times 2 + 0.483\%^2 \times 4} = 2.023\% \\ u_{\text{rel 曲线-3}} &= \sqrt{u_{\text{rel 中间液}}^2 + u_{\text{rel 方案-2}}^2} \\ &= \sqrt{1.151\%^2 + 2.023\%^2} = 2.328\% \end{aligned}$$

标准工作曲线配制方案 1~3, 标准工作曲线配制量器的相对标准不确定度分别为 1.768%、2.204%和 2.328%。用移液管和容量瓶配制的标准工作曲线相对标准不确定度最小, 精密度最高, 但流程繁琐, 对实验人员操作要求高; 若标准工作曲线完全由移液枪来配制, 其引入的不确定度 2.328%尚能被接受, 且移液枪使用上更加方便。因此, 从提高实验效率和方便性角度考虑, 标准储备液及标准中间液用精密度高的移液管与容量瓶配制, 标准工作曲线可使用移液枪配制。

4 结 论

本研究分别评定并比较了移液管、移液枪与容量瓶不

确定度的 3 个分量(即测量重复性、校准和温度效应)。通过量器测量重复性的不确定度评定, 证明了移液管对实验人员的操作要求更高, 移液枪更易操作, 因此使用移液管移取液体时, 其测量重复性的不确定度不可忽略。为简化量器不确定度分析过程, 移液枪与容量瓶可忽略测量重复性不确定度评定, 只需评定校准与温度效应引入的不确定度, 而移液管不确定度评定时 3 个分量缺一不可。

本研究强调了对量器测量重复性不确定度评定的重要性, 对实现定期评价实验人员量器操作技术水平, 定期对移液管、移液枪与容量瓶实施标定与校准, 完善实验室对标准溶液配制的质量控制具有重大意义。

本研究从不确定度角度出发, 为标准溶液配制量器的选择以及标准溶液稀释方案提供参考。不确定度在量器选择上的应用(1)当移取体积: $0.500 \text{ mL} \leq V \leq 1.000 \text{ mL}$ 时, 推荐使用移液管; (2)当移取体积: $0.100 \text{ mL} \leq V < 0.500 \text{ mL}$ 时, 推荐使用移液枪; (3)不建议使用移液枪移取 $20 \mu\text{L}$ 以下的液体; (4)尽量使用容量瓶进行定容, 本着经济环保的原则, 优先选用小量程的容量瓶, 配制多种混合标准溶液时可选用大量程的容量瓶; (5)配制标准储备液与标准中间液时, 优先选用移液管与容量瓶, 以保证标准储备液量值准确度; (6)当稀释倍数为 100 时, 可选用移液枪移取 $100 \mu\text{L}$ 标准溶液定容至 10 mL 容量瓶的稀释方案; (7)标准工作曲线完全使用移液枪配制时, 移液枪引入的不确定度为 2.023%, 其不确定度值尚能被接收, 可使用移液枪配制标准工作曲线以提高效率。

参考文献

- [1] 李军, 孙玲玲. 移液管和移液枪在化学分析中对检测结果影响的比较[J]. 海洋环境科学, 2019, 38(2): 317-320.
Li J, Sun LL. Comparison of the influence of pipette and pipette on the test results in chemical analysis [J]. Marine Environ Sci, 2019, 38(2): 317-320.
- [2] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 Evaluation and representation of measurement uncertainty [S].
- [3] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135-2005 Evaluation of measurement uncertainty of chemical analysis [S].
- [4] CNAS-GL 006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 006 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [5] 汤云瑜, 杨光听, 姜晓祎, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水产品中 8 种磺胺类药物残留的不确定度评定[J]. 农产品质量与安全, 2020, (1): 42-48.
Tang YY, Yang GX, Lou XY, et al. Uncertainty analysis of sulfa drug residues in aquatic products by LC-MS/MS method [J]. Qual Saf Agro-prod, 2020, (1): 42-48.
- [6] 刘萍, 刘旭, 王婧, 等. 液相色谱-质谱/质谱法测定大米中莠去津残留量的不确定度评定[J]. 粮食与食品工业, 2020, 27(1): 64-67.

- Liu P, Liu X, Wang J, *et al.* Uncertainty analysis of atrazine in rice by HPLC-MS/MS method [J]. *Cere Food Ind*, 2020, 27(1): 64–67.
- [7] 柴宗龙, 袁彩霞, 周鑫魁, 等. 气相色谱法测定黄瓜中丙溴磷农药残留量的测量不确定度评定[J/OL]. *食品工业科技*: 1-16 [2020-06-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20191219.0847.002.html>.
- Chai ZL, Yuan CX, Zhou XK, *et al.* Measurement uncertainty was evaluated in determination of profenofos (PFF) residues in cucumber by gas chromatography(GC) [J/OL]. *Sci Technol Food Ind*: 1-16 [2020-06-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20191219.0847.002.html>.
- [8] 翟洪稳, 范素芳, 王娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J/OL]. *食品科学*: 1-14 [2020-06-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1031.028.html>.
- Zhai HW, Fan SF, Wang J, *et al.* Application and progress of measurement uncertainty in food inspection and detection [J]. *Food Sci*: 1-14 [2020-06-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1031.028.html>.
- [9] 汪志威, 周思齐, 李非里, 等. 实验室农药残留检测的测量不确定度评定—以GB 23200.8-2016测定草莓中4种农药残留为例[J]. *农药学报*, 2020, 22(1): 105–114.
- Wang ZW, Zhou SQ, Li FL, *et al.* Evaluating the uncertainty of measurement of pesticide residue detection—A case study of four pesticide residues in strawberry by GB 23200.8-2016 [J]. *Chin J Pest Sci*, 2020, 22(1): 105–114.
- [10] 李丽, 吴宇, 王海波, 等. 全自动免疫亲和固相萃取超高效液相色谱法测定粮油中黄曲霉毒素[J/OL]. *中国粮油学报*: 1-8 [2020-06-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.ts.20200603.0835.004.html>.
- Li L, Wu Y, Wang HB, *et al.* Determination of aflatoxin in grain and oil by HPLC with automatic immunoaffinity solid phase extraction [J/OL]. *J Chin Cere Oils Ass*: 1-8 [2020-06-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.ts.20200603.0835.004.html>.
- [11] 单晓雪. HPLC法测量饲料中的维生素K₃(MSB)含量的不确定度[J]. *饲料研究*, 2020, (5): 86–90.
- Shan XX. Uncertainty evaluation of vitamin K₃ (MSB) in feed by HPLC [J]. *Feed Res*, 2020, (5): 86–90.
- [12] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
- JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [13] JJG 646-2006 移液器检定规程[S].
- JJG 646-2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].
- [14] 王宁. 常用玻璃量器衡量法测得值的不确定度评定[J]. *计量与测试技术*, 2018, 45(6): 115–117.
- Wang N. Evaluation of uncertainty of measured value by measurement method with commonly used glass measuring instruments [J]. *Metrol Meas Tech*, 2018, 45(6): 115–117.
- [15] 李慧敏. 常用玻璃量器容量测量结果的不确定度评定[J]. *中国计量*, 2019, (1): 104–107.
- Li HM. Evaluation of uncertainty of measurement results of commonly used glass measuring instruments [J]. *Chin Metrol*, 2019, (1): 104–107.
- [16] Barwick VJ, Ellison SLR, Rafferty MJQ. The evaluation of measurement uncertainty from method validation studies. Part 2: The practical application of a laboratory protocol [J]. *Accredit Qual Assur*, 2000, 5(3): 104–113.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



曹秀, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术研究。
E-mail: cx_sherry0301@163.com



钟红舰, 硕士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术研究。
E-mail: 80456811@163.com