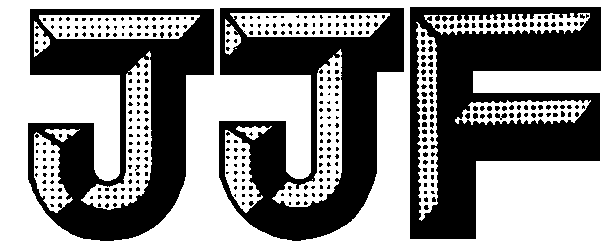
贵州省地方计量技术规范



JJF（黔）13-2020

铜含量、铁含量分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzer of Copper

Content and Iron Conent

2020-10-21 发布 2021-01-21 实施

铜含量、铁含量分析仪校准规范

JJF(黔)13—2020

Calibration Specification for Analyzer of

Copper Content and Iron Content

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：贵州新长征实业发展有限责任公司

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：

毛 文（贵州省计量测试院）

闵世俊（贵州省计量测试院）

吴 昊（贵州省计量测试院）

参加起草人：

郭树强（贵州省计量测试院）

凌政珺（贵州新长征实业发展有限责任公司）

目 录

[引言 ………………………………………………………………………………(II](#_Toc36493564))

[1 范围……………………………………………………………………………(1](#_Toc36493565))

[2 引用文件………………………………………………………………………(1](#_Toc36493566))

[3 概述……………………………………………………………………………(1](#_Toc36493567))

[4 计量特性………………………………………………………………………(2](#_Toc36493568))

[5 校准条件……………………………………………………………………… (2](#_Toc36493569))

[5.1 环境条件……………………………………………………………………(2](#_Toc36493570))

[5.2 标准物质……………………………………………………………………(2](#_Toc36493570))

[6 校准项目和校准方法………………………………………………………… (3](#_Toc36493572))

[6.1 校准项目………………………………………………………………………（](#_Toc36493573)3）

[6.2 校准方法…………………………………………………………………… (3](#_Toc36493574))

[7 校准结果表达…………………………………………………………………(4](#_Toc36493577))

[8 复校时间间隔…………………………………………………………………(5](#_Toc36493578))

[附录A 校准用试剂和溶液配制方法……………………‥……………………](#_Toc36493579) （6）

[附录B 测量结果的不确定度评定示例………………………………………… （](#_Toc36493580)8）

[附录C 校准原始记录格式…………………………………‥……………… (1](#_Toc36493581)1)

[附录D 校准证书内页格…………………………………………………………(1](#_Toc36493582)2)

引 言

本规范依据JJF 1071-2010《国家计量校准规程编写规则》、JJF 1059.1-2012《 测量不确定度评定与表示》和JJF 1001-2001《通用计量术语及定义》进行修订。

与JJF（黔）13-2011相比，除编辑性修改外，本规范主要变化如下：

---修改了规范名称，修改为铜含量、铁含量分析仪校准规范；

---删除了硅酸根、磷酸根分析仪的相关信息；

---修改了引用文件中的内容；

---修改了概述中的内容；

---修改了重复性的计算公式；

---修改了校准结果表达及其内容；

---修改了附录A的内容；

---修改了附录B的内容；

---修改了校准原始记录格式（见附录C）。

---修改了校准证书内页格式（见附录D）；

本规范历次版本发布情况为：

---JJF（黔）13-2011。

铜含量、铁含量分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围（0～200） µg/L铜含量分析仪、铁含量分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

[GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法](https://www.so.com/link?m=bzbi7SR82tmRaIXO9jkzJjKX9XhqU3ojtzU7+nIzkQQcpN1JrbKljMsbUfpsyBkPZfHpFe0S377MHUsQKPBLf1Xe8H77aDyP7h8FquZRycmegMb4x6oNsYJKOJoa6Nr2wR2pLpn34e19DeY81HGOz1xhD64kLJJ7t)

[GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法通则](https://www.so.com/link?m=bd2VddWY3rNYOo92nhAK4cD8YnZ9gd/ahdd6gMLxzgz5/juBbJjA4MfYhUlbsLHm4UzGrsBULwM1uUKwbqf7PybXvuxrsQXQxNPONgVORYKooIn3v8lVEal5vIoM02GgNOxwhX9K02gTmN5uR/xNUAycA3bnAeZAC)

GB/T 14427-2017 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定 中部分内容

DL/T 502.14-2006 火力发电厂水汽分析方法第14部分 铜的测定

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

铜含量、铁含量分析仪（以下简称仪器）是指铜含量分析仪、铁含量分析仪两种仪器。该类仪器是利用朗伯-比尔定律原理进行测量。仪器显示为被测溶液浓度值，根据朗伯-比尔定律：当一束单色平行光通过有色的溶液时，一部分光能被溶液吸收，若液层厚度不变，光能被吸收的程度（吸光度值Abs）与溶液中有色物的浓度成正比。朗伯-比尔定律如公式（1）。

 （1）

式中：

；













该类仪器是由光源、单色器、样品室、检测器、信号处理和显示与存储系统组成。

4 计量特性

铜含量、铁含量分析仪技术指标见表1。

表1 铜含量、铁含量分析仪技术指标

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 计量性能 | 技术指标 | |
| 铜含量分析仪 | 铁含量分析仪 |
| 示值误差 | ±2%FS | ±2%FS |
| 重复性 | ≤1% | ≤1.5% |
| 稳定性 | ≤1.5%FS/4h | ≤1.5%FS/4h |
| 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

1

5.1.1 环境温度：（10～40）℃。

5.1.2 湿度：≤85%RH。

5.1.3 供电电源：AC (220±22)V、（50±1）Hz。

5.2 校准用标准物质及其它设备

5.2.1标准物质

5.2.1.1应为有证标准物质。

5.2.1.2铜单元素溶液标准物质：浓度c为100µg/mL，相对扩展不确定度

*U*rel≤0.8%，*k*=2。

5.2.1.3铁单元素溶液标准物质：浓度c为100µg/mL，相对扩展不确定度

*U*rel≤0.8%，*k*=2。

5.2.2 玻璃量具

2

应符合A级。

5.2.3 秒表

分度值为0.01 s。

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1。

表1 校准项目一览表

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 校准项目 |
| 1 | 示值误差 |
| 2 | 重复性 |
| 3 | 稳定性 |

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

外观及功能性检查：

a）仪器应附有制造厂的使用说明书，应标明仪器名称、制造单位名称、仪器型号、仪器制造序列号及制造年月；

b）仪器外观应整洁、无明显损伤，文字和标记应清晰可见；

c）仪器各部件调节正常, 紧固部位无松动，开关动作到位；

d）仪器开机经预热直至正常工作后，各指示器应正常工作，有数字显示器的应显示清晰。

6.2.2 示值误差

6.2.1 先对仪器进行预热，达到稳定状态，然后按规定的方法或选择0%和满量程的80%两点对被检仪器进行参数设置、空白校正、曲线校正。

6.2.2 根据被检仪器的测量范围，分别选取满量程的20%，40%，60%。用3个点的标准溶液分别进行3次测量，3次测量值的平均值为测量结果，按式（2）计算仪器3个测量点的示值误差。

3

 （2）

式中：

—示值误差，%；

—三次测量值的平均值，µg/L；

—配制标准溶液的浓度值，µg/L；

—仪器满量程，µg/L。

6.3 重复性

仪器预热稳定后，在正常的工作条件下，对满量程的60%浓度点进行7次测量，按式（3）计算重复性。

 （3）

式中：

—相对标准偏差即重复性，%；

—第j次测量值，µg/L；

—7次测量值的平均值，µg/L。

6.4 稳定性

仪器预热稳定后，先用空白溶液进行校正，后用满量程的60%的标准溶液进行测量，示值稳定后读数，每隔1h进行上述步骤测量，重复测量4次，分别记录数据，按式（4）计算，取最大值为稳定性。

 （4）

式中：

—稳定性，%；

—每隔1h被校仪器的测量值，µg/L；

—第1次被校仪器的测量值，µg/L。

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：

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）校准证书的唯一性编号、每页页码及总页数的标识；

e）客户送样单位的名称和地址；

f）被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；

g）校准的日期（必要时应有接受日期）；

h）校准单位校准专用章；

i）校准所依据的技术规范的名称及代号；

j）本次校准所用测量标准的溯源性及有效性（名称、型号、准确度等级或不确定度或最大允许误差、仪器编号、证书编号及有效期）；

k）校准时环境的温度、湿度；

l）校准结果及测量不确定度；

m）对校准规范的偏离的说明（若有）；

n）校准证书签发人的签名（校准人、核验人、批准人）；

o）校准结果仅对被校仪器本次测量的有效声明；

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1年。

附录A

校准用试剂和溶液配制方法

A.1 铜

A.1.1 试剂与材料

A.1.1.1试剂水：电导率（25 ℃）≤0.1μS/cm，吸光度（254 nm，1 cm光程）≤0.001，可溶性硅（以SiO2计）＜0.01 mg/L。

A.1.1.2柠檬酸氢二胺溶液（200 g/L）：称取柠檬酸氢二胺100 g溶于约400 mL水中，加氨水（1+1），调节pH至8.5，加水至500 mL。

A.1.1.3氨水（1+1）：优级纯。

A.1.1.4硝酸（1+1）：优级纯。

A.1.1.5双环己酮草酰二腙溶液（1 g/L）：称取双环己酮草酰二腙0.5 g，加乙醇50 mL,在水浴中加热至溶解；有不溶解物时，过滤，加水至500 mL。

A.1.2配置方法

A.1.2.1取100 mL水样，放入200 mL的锥形瓶中，加入1 mL浓盐酸，加热浓缩至约30 mL。

A.1.2.2往水样中加入加柠檬酸氢二胺溶液5 mL,摇匀。

A.1.2.3加入双环己酮草酰二腙溶液5 mL，滴加氨水调节pH至8.5～9.2（可使用百里酚蓝pH为8.0～9.6或甲酚红紫pH为7.4～9.0的pH试纸检验）。（溶液温度高，显色不稳定）

A.1.2.4冷却后，移入50 mL容量瓶，加水稀释至刻度，摇匀，放置约5 min后即可用于测量。

A.2 铁

A.2.1 试剂与材料

A.2.1.1水：电导率（25 ℃）≤0.1 mS/m，吸光度（254 nm，1 cm光程）≤0.001，可溶性硅（以SiO2计）≤0.01 mg/L。

A.2.1.2盐酸：优级纯。

A.2.1.3硝酸：优级纯。

A.2.1.4硫酸：优级纯。

A.2.1.5氨水：优级纯。

A.2.1.6正丁醇：优级纯。

A.2.1.7乙醇（95%）。

A.2.1.8盐酸溶液：1+1。

A.2.1.9盐酸溶液：1+9。

A.2.1.10氨水溶液：1+1。

A.2.1.11 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉溶液：称取0.4175 g 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉溶液（C24H16N2）溶于500 mL乙醇（95%）中，摇匀，置于棕色瓶中，避光保存。

A.2.1.12盐酸羟胺溶液：100 g/L。盐酸羟胺溶液应提纯后使用。提纯方法：取100 mL盐酸羟胺溶液,使用酸度计用氨水溶液或盐酸溶液（1+9）调节至pH至3.5，转移至分液漏斗，加入6 mL4,7-二苯基-1,10-菲啰啉溶液，混匀后，放置1 min，然后加入正丁醇20 mL，振荡1 min，静置分层，移出水层，并弃去醇层，再加入3 mL 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉溶液和20 mL正丁醇重复萃取，静置20 min，弃去醇层。

A.2.2配置方法

A.2.2.1取50 mL试样于150 mL分液漏斗中，加入2 mL盐酸羟胺溶液，摇匀，静置5 min，再加入3 mL 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉溶液,振摇30 s。然后一面摇动，一面滴加氨水溶液至呈现混浊状态，再滴加盐酸溶液（1+9）至溶液刚好透明为止。此时溶液pH值为3.5，停留1 min。

A.2.2.2加15 mL正丁醇溶液，剧烈振摇1 min，然后至少停留15 min使之完全分离，弃去水层，将醇层转移至25 mL容量瓶中，用10 mL乙醇冲洗分液漏斗内表面（旋转冲洗）并收集于该容量瓶中，混匀后即可用于测量。

附录B

测量结果的不确定度评定示例

B.1 配制标准溶液的不确定度评定

B.1.1测量模型

由配制标准溶液的方法，测量模型如公式（B.1）

 （B.1）

式中：

—母液的浓度；

—稀释后溶液浓度；

—需取母液的体积；

—稀释所需的体积；

公式（B.1）改写为公式（2）。

 （B.2）

B.1.2铜或铁标准溶液120 的不确定度

B.1.2.1选用有证的=100  铜或铁单元素溶液标准物质，其质量浓度值的相对扩展不确定度为0.8%，*k*=2，计算其相对标准不确定度分量为：

*u1*=0.8%/2=0.004

B.1.2.2配工作液10 ，用10 mL分度吸管取母液10 mL，定溶于容量瓶100 mL中，计算稀释后溶液浓度，则：



10 mLA级分度吸管的相对不确定度*uv1*= =0.0029，100 mL A级容量瓶的相对不确定度*uv2*= =0.00046。

B.1.2.3配制120 的标准溶液500 mL，即用10 mL A级分度吸管取6 mL工作液定溶于500 mL A级容量瓶中，计算母液的浓度，则：



500 mL A级容量瓶的相对不确定度*u500mL*= =0.00029，10 mLA级分度吸管的相对不确定度*u10mL*= =0.0029，则：

*u3*=

=，

取包含因子*k*=2，120标准溶液的相对扩展不确定度为：

*U*rel=0.006×2=1.2% （*k*=2）

B.2 铜含量、铁含量分析仪示值误差测量结果的不确定度评定

B.2.1测量模型

测量模型如公式（B.3）。

 （B.3）

式中：

—示值误差，%；

—3次测量值的平均值，µg/L；

—配制标准溶液的浓度值，µg/L；

—仪器满量程，µg/L。

B.2.2 不确定度计算

B.2.2.1校准点选取

选取校准点为被检仪器满量程60%，即浓度C为120 µg/L。

B.2.2.2标准不确度分量

a）标准溶液120 µg/L引入的标准不确定度分量*u1*

根据配制标准溶液的不确定度评定，得120 µg/L铜或铁含量标准溶液的相对扩展不确定度为1.2%，*k*=2，故：

*u1=*1.2%/2=0.6%。

b）被检仪器测量重复性引入的标准不确定度分量*u2*

被检仪器对标称值为120 µg/L的标准溶液重复测量7次，测量结果（单位：µg/L）为：118.6、117.6、117.2、118.6、117.4、117.4、117.2。

测量结果的平均值和单次测量的实验标准差s为：

=117.71，s=0.62 µg/L

实际测量，3次测量平均值作为最终结果，故：

*u* 2*=*

B.2.2.3合成相对标准不确定度*uc*

各分量标准不确定度互不相关，则合成相对标准不确定度：

*uc=* =0.7%

B.2.2.5扩展不确定度

取包含因子*k*=2，示值误差测量结果的相对扩展不确定度为：

*U*rel=1.4% （*k*=2）

附录C

校准原始记录格式

No.

受检单位 制造商

仪器名称 型号规格

出厂编号 温度 ℃ 湿 度 %RH

标准器名称 标准器型号规格

标准器号 扩展不确定度

测量范围 标准器有效期至： 年 月 日

依据技术文件：

一、外观及功能性检查

二、示值误差（量程范围： ）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液标称值Cs（µg/L） | 测量值Ci（µg/L） | | | 平均值  （µg/L） | 示值误差  （%FS） | 规范要求  （%FS） |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

三、重复性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液标称值Cs（µg/L） | 测量值Cj（µg/L） | | | | | | | 平均值（µg/L） | 相对标准偏差RSD（%） | 规范要求（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

四、稳定性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液标称值  Cs（µg/L） | 测量值Cti（µg/L） | | | | | /R×100%  (%FS/4h) | 规范要求(%FS/4h) |
| C0 | C1 | C2 | C3 | C4 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

测量结果不确定度：

校准员： 核验员： 校准日期： 年 月 日

第X页 共X页

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/最大允许误差 | | | 证书编号 | 有效期至 |
|  | |  |  | | |  |  |

第X页 共X页

证书编号 XXXXXX-XXXX

校准结果

一、外观及功能性检查

二、 示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 溶液标称值（µg/L） | 实测值（µg/L） | 示值误差（%FS） | 规范要求 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

三、 重复性

|  |  |
| --- | --- |
| 重复性（%） | 规范要求 |
|  |  |

四、稳定性

|  |  |
| --- | --- |
| 稳定性（%FS/4h） | 规范要求 |
|  |  |

测量结果的不确定度：

以下空白

第X页 共X页