

天津市地方计量技术规范

JJF(津)XX-2024

有机卤素测定仪校准规范

Calibration Specification for Organic Halogen Analyzers

(报批稿)

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

有机卤素测定仪校准规范

Calibration Specification for
Organic Halogen Analyzers

JJF(津) XX-2024

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

天津市生态环境监测中心

参加起草单位：自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所

天津师范大学

本规范主要起草人：

常子栋（天津市计量监督检测科学研究院）

刘跃（天津市生态环境监测中心）

姚尧（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

武海虹（自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所）

王记鲁（天津市生态环境监测中心）

马来波（自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所）

张菲（天津师范大学）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语	(1)
3.1 有机卤素	(1)
4 概述	(1)
5 计量性能	(2)
5.1 示值误差	(2)
5.2 重复性	(2)
5.3 试验因子	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 测量标准及其他设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(2)
7.1 校准前准备	(2)
7.2 示值误差	(3)
7.3 重复性	(3)
7.4 试验因子	(3)
8 校准结果	(4)
9 复校时间间隔	(4)
附录 A 有机卤素测定仪校准记录参考格式	(5)
附录 B 校准结果内页推荐格式	(6)
附录 C 仪器示值误差的不确定度评定示例	(7)

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 HJ 1214-2021《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布。

有机卤素测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于微库仑法的有机卤素测定仪的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

HJ 1214-2021 水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

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 术语

3.1 有机卤素 organic halogens

能被微库仑法测定的有机化合物中的氯、溴、碘（不包含有机氟化物）的等效总量，结果以氯计。

4 概述

有机卤素测定仪（Organic Halogens Analyzer，以下简称仪器）是一种电化学分析仪器，用于测量有机化合物中氯、溴、碘（不包含有机氟化物）的等效总量。仪器主要由燃烧炉、微库仑计等组成。仪器示意图如图 1 所示：

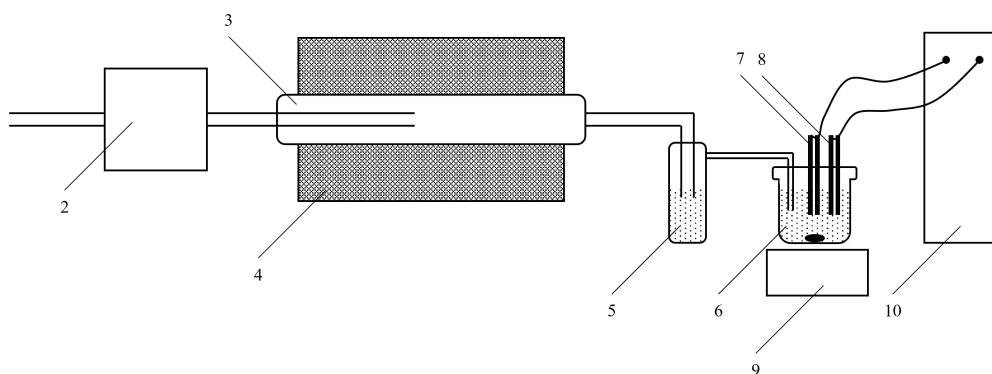


图 1 有机卤素测定仪示意图

1-助燃气进口；2-进样口；3-燃烧管；4-燃烧炉；5-干燥管；
6-滴定池；7-电解电极；8-测量电极；9-搅拌器；10-微库仑计

有机卤素测定仪采用微库仑法测量有机卤素。将样品置于燃烧炉中燃烧，将样品中的有机卤素转变为卤化氢气体。再将卤化氢通入电解池中，采用微库仑法测得卤化物的量。

5 计量特性

5.1 示值误差

相对示值误差不超过±3%。

5.2 重复性

重复性不超过3%。

5.3 试验因子

试验因子在0.97~1.03之间。

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(15~35)°C。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 盐酸标准物质：应使用国家有证标准物质，相对扩展不确定度不大于0.2% ($k=2$)。

6.2.2 微量注射器：量程：100 μL。100 μL 测量点的最大允许误差不超过±2.0%。

6.2.3 单标线吸量管：符合A级。

6.2.4 容量瓶：符合A级。

6.2.5 实验用水：符合GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》中二级水的标准。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前准备

仪器的铭牌应清晰完整，标明其制造厂名、型号规格、出厂编号。仪器的外表应光洁平整，紧固件无松动。通电后，各功能键、显示部分工作正常。

使用单标线吸量管和容量瓶配制 2.0 mmol/L、5.0 mmol/L、10.0 mmol/L 和 50.0 mmol/L 盐酸。

7.2 示值误差

使用微量注射器分别将 100 μ L 2.0 mmol/L、5.0 mmol/L、10.0 mmol/L 和 50.0 mmol/L 盐酸注入至仪器，测量其浓度。重复测量 7 次，按公式（1）计算盐酸溶液浓度的相对示值误差 Δc_r 。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c}{c} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δc_r ——相对示值误差，%；

\bar{c} ——标准溶液浓度测量平均值，mmol/L；

c ——标准溶液浓度标准值，mmol/L。

7.3 重复性

取 7.2 中对 10.0 mmol/L 盐酸的 7 次测量数据，按式（2）计算仪器测量重复性 s_r 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

s_r ——仪器重复性，%；

c_i ——第 i 次测量值，mmol/L；

\bar{c} ——标准溶液浓度测量平均值，mmol/L；

n ——测量次数， $n=7$ 。

7.4 试验因子

取 6.2 中对 10.0 mmol/L 盐酸的 7 次测量数据，按式（3）计算仪器试验因子 a 。

$$a = \frac{\bar{c}}{c} \quad (3)$$

式中：

a ——试验因子；

\bar{c} ——标准溶液浓度测量平均值，mmol/L；

c ——标准溶液浓度标准值，mmol/L。

8 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) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- o) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，部分复制证书或报告无效的声明。

9 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 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，因此送校单位可根据实际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

有机卤素测定仪校准记录参考格式

委托单位: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准依据: _____

校准使用的计量标准: _____

校准设备: _____

校准环境: 环境温度: _____ 相对湿度: _____

校准时间: _____ 校准地点: _____

校准人员: _____ 核验人员: _____

B.1 外观及功能性检查:

B.2 计量特性:

标准溶液 浓度 c mmol/L	测得值 c_i mmol/L				平均值 \bar{c} mmol/L	示值误差 Δc_r %	测量结果 不确定度 U_{rel} ($k=2$)
2.0							
5.0							
10.0							
50.0							
重复性/%					试验因子		

以下空白

附录 B

校准结果内页推荐格式

校准项目		校准结果		测量结果不确定度($k=2$)
1	示值误差/%	2.0 mmol/L		
		5.0 mmol/L		
		10.0 mmol/L		
		50.0 mmol/L		
2	重复性/%			
3	试验因子			

以下空白

附录 C

仪器示值误差的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测量方法

使用微量注射器分别将 100 μL 2.0 mmol/L、5.0 mmol/L、10.0 mmol/L 和 50.0 mmol/L 盐酸注入至仪器，测量其浓度。重复测量 7 次，按公式 (C.1) 计算盐酸溶液浓度的相对示值误差 Δc_r 。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c}{c} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中：

Δc_r ——相对示值误差，%；

\bar{c} ——标准溶液浓度测量平均值，mmol/L；

c ——标准溶液浓度标准值，mmol/L。

C.2 测量模型

仪器示值误差按式 (C.1) 计算。

C.3 灵敏系数

\bar{c} 的灵敏系数：

$$C(\bar{c}) = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = 1$$

c 的灵敏系数：

$$C(c) = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c} = -\frac{\bar{c}}{c^2}$$

C.4 不确定度来源分析

仪器示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

- a) 仪器测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ ；
- b) 盐酸标准溶液引入的标准不确定度 $u(c)$ ，包括有证标准物质引入的标准不确定度 $u(c_s)$ ，以及标准物质配制引入的标准不确定度 $u(V)$ 。

C.5 标准不确定度评定

C.5.1 仪器测量引入的标准不确定度

在 10.0 mmol/L 校准点, 被测仪器连续测量 7 次, 测量结果分别为 10.25、9.95、9.92、10.01、9.98、9.90、9.92, 单位为 mmol/L。

根据贝塞尔公式得到单次测量标准偏差:

$$s=0.12 \text{ mmol/L}$$

实际测量中, 以 7 次测量的平均值作为测量结果, 因此:

$$u_{\text{rel}}(\bar{c})=\frac{s_r}{\sqrt{7}}=0.453\%$$

C.5.2 盐酸标准溶液引入的标准不确定度

本次测量使用的盐酸有证标准物质浓度 $c(\text{HCl})=0.1007 \text{ mol/L}$, 不确定度 $U(c_s)=0.0001 \text{ mol/L}$ ($k=2$)。使用前根据校准规范要求对标准物质进行稀释。

C.5.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度

根据盐酸标准物质定值证书, 可得:

$$u_{\text{rel}}(c_s)=\frac{U(c_s)}{k \cdot c_s} \times 100\%=0.050\%$$

C.5.2.2 标准物质配制引入的标准不确定度

配制 10.0 mmol/L 标准溶液时, 使用的 5 mL 单标线吸量管和 50 mL 容量瓶均符合 A 级。

5 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 按三角分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1)=\frac{\text{MPE}}{2\sqrt{6} \times V_1} \times 100\%=0.122\%$$

50 mL A 级容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 按三角分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_2)=\frac{\text{MPE}}{2\sqrt{6} \times V_2} \times 100\%=0.041\%$$

在配制溶液过程, 实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 之间变动, 引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定。水的体积膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 因此产生的体积变化率为 $\pm(2 \times 2.08 \times 10^{-4})$ 。由于此不确定度分量较小, 可以忽略, 因此:

$$u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_1)+u_{\text{rel}}^2(V_2)}=0.129\%$$

C.5.2.3 盐酸标准溶液引入的标准不确定度的合成

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_S) + u_{\text{rel}}^2(V)} = 0.138\%$$

C.6 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总表见表 C.1

表 C.1 标准不确定度汇总表

不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数
$u_{\text{rel}}(\bar{c})$	仪器重复性引入的标准不确定度	0.453%	1
$u_{\text{rel}}(c)$	有证标准物质引入的标准不确定度	0.138%	-0.99
	标准溶液配制引入的标准不确定度		

C.7 合成标准不确定度

由于两不确定度分量不相关，因此有：

$$u_{c \text{ rel}}(\Delta c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{c}) + u_{\text{rel}}^2(c)} = 0.47\%$$

C.8 扩展不确定度

取 $k=2$ ，仪器示值误差测量结果的扩展不确定度为：

$$U_{\text{rel}}(\Delta c) = k u_{c \text{ rel}}(\Delta c) = 1\%$$

其他测量点的不确定度评定方式与此点相同。各测量点不确定度评定结果汇总于表 C.2。

表 C.2 各测量点扩展不确定度汇总表

测量点/(mmol/L)	相对扩展不确定度($k=2$)
2.01	0.7%
5.04	1.3%
10.07	1%
50.35	0.3%

