



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 Content

（报批稿）

2020-XX-XX 发布

2020-XX-XX 实施

贵州省市场监督管理局 发布

铜含量、铁含量分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzer of
Copper Content and Iron Content

JJF(黔) 13—2020
代替 JJF(黔) 13—2011

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)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 标准物质	(2)
6 校准项目和校准方法	(3)
6.1 校准项目	(3)
6.2 校准方法	(3)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 校准用试剂和溶液配制方法	(6)
附录 B 测量结果的不确定度评定示例	(8)
附录 C 校准原始记录格式	(11)
附录 D 校准证书内页格	(12)

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

GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法通则

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）。

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = klc \quad (1)$$

式中：

A —物质的吸光度；

I —透射的单色光强度；

I_0 —入射的单色光强度；

T —物质的透射比；

k —物质的吸光系数；

l —被分析物质的光程；

c —物质的浓度。

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	$\pm 2\%FS$	$\pm 2\%FS$
重复性	$\leq 1\%$	$\leq 1.5\%$
稳定性	$\leq 1.5\%FS/4h$	$\leq 1.5\%FS/4h$
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

5.1.1 环境温度：（10～40）℃。

5.1.2 湿度： $\leq 85\%RH$ 。

5.1.3 供电电源：AC（220 \pm 22）V、（50 \pm 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 100 $\mu g/mL$ ，相对扩展不确定度 $U_{rel} \leq 0.8\%$ ， $k=2$ 。

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

$U_{rel} \leq 0.8\%$, $k=2$ 。

5.2.2 玻璃量具

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。

$$A_i = \frac{\overline{C_i} - C_s}{R} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

A_i —示值误差, %;

$\overline{C_i}$ —三次测量值的平均值, $\mu\text{g/L}$;

C_s —配制标准溶液的浓度值, $\mu\text{g/L}$;

R —仪器满量程, $\mu\text{g/L}$ 。

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。

$$RSD = \frac{1}{\overline{C_j}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^7 (C_j - \overline{C_j})^2}{7-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

RSD —相对标准偏差即重复性, %;

C_j —第 j 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

$\overline{C_j}$ —7 次测量值的平均值, $\mu\text{g/L}$ 。

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。

$$C_t = \frac{\max |C_{ti} - C_0|}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

C_t —稳定性, %;

C_{ti} —每隔 1h 被校仪器的测量值, $\mu\text{g/L}$;

C_0 —第 1 次被校仪器的测量值, $\mu\text{g/L}$ 。

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、仪器本身质量等诸多因素所决定的。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 ℃） $\leq 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，吸光度（254 nm，1 cm 光程） ≤ 0.001 ，可溶性硅（以 SiO_2 计） $< 0.01 \text{ mg}/\text{L}$ 。

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 双环己酮草酰二脲溶液（1 g/L）：称取双环己酮草酰二脲 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脲溶液 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 ℃） $\leq 0.1 \text{ mS}/\text{m}$ ，吸光度（254 nm，1 cm 光程） ≤ 0.001 ，可溶性硅（以 SiO_2 计） $\leq 0.01 \text{ mg}/\text{L}$ 。

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（ $C_{24}H_{16}N_2$ ）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 mL 4, 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)

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{B.1})$$

式中：

C_1 —母液的浓度；

C_2 —稀释后溶液浓度；

V_1 —需取母液的体积；

V_2 —稀释所需的体积；

公式 (B.1) 改写为公式 (2)。

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} \quad (\text{B.2})$$

B.1.2 铜或铁标准溶液 $120 \mu\text{g}/\text{L}$ 的不确定度

B.1.2.1 选用有证的 $C=100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 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：

$$u_1 = 0.8\%/2 = 0.004$$

B.1.2.2 配工作液 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，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：

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{100 \mu\text{g}/\text{mL} \times 10 \text{mL}}{100 \text{mL}} = 10 \mu\text{g}/\text{mL} = 10000 \mu\text{g}/\text{L}$$

$$10 \text{mLA 级分度吸管的相对不确定度 } u_{v1} = \frac{0.05/\sqrt{3}}{10} = 0.0029, 100 \text{mLA 级容}$$

量瓶的相对不确定度 $u_{v2} = \frac{0.08/\sqrt{3}}{100} = 0.00046$ 。

B. 1. 2. 3 配制 $120 \mu\text{g}/\text{L}$ 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：

$$C_1 = \frac{C_2 V_2'}{V_3} = \frac{10 \mu\text{g}/\text{mL} \times 6 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0.12 \mu\text{g}/\text{mL} = 120 \mu\text{g}/\text{L}$$

500 mL A 级容量瓶的相对不确定度 $u_{500\text{mL}} = \frac{0.25/\sqrt{3}}{500} = 0.00029$ ， 10 mL A 级

分度吸管的相对不确定度 $u_{10\text{mL}} = \frac{0.05/\sqrt{3}}{10} = 0.0029$ ，则：

$$\begin{aligned} u_3 &= \sqrt{u_1^2 + u_{v1}^2 + u_{v2}^2 + u_{500\text{mL}}^2 + u_{10\text{mL}}^2} \\ &= \sqrt{0.004^2 + 0.00046^2 + 0.00029^2 + 0.0029^2 + 0.0029^2} = 0.006, \end{aligned}$$

取包含因子 $k=2$ ， $120 \mu\text{g}/\text{L}$ 标准溶液的相对扩展不确定度为：

$$U_{\text{rel}} = 0.006 \times 2 = 1.2\% \quad (k=2)$$

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)。

$$A = \frac{\bar{C}_i - C_s}{R} \times 100\% \quad (\text{B.3})$$

式中：

A —示值误差，%；

\bar{C}_i —3 次测量值的平均值， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

C_s —配制标准溶液的浓度值， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

R —仪器满量程， $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

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 $\mu\text{g/L}$ 。

B. 2. 2. 2 标准不确定度分量

a) 标准溶液 120 $\mu\text{g/L}$ 引入的标准不确定度分量 u_1

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

$$u_1 = 1.2\% / 2 = 0.6\%。$$

b) 被检仪器测量重复性引入的标准不确定度分量 u_2

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

测量结果的平均值 \bar{X} 和单次测量的实验标准差 s 为：

$$\bar{X} = 117.71, s = 0.62 \mu\text{g/L}$$

实际测量，3 次测量平均值作为最终结果，故：

$$u_2 = \frac{s / \sqrt{3}}{117.71} \times 100\% = 0.3\%$$

B. 2. 2. 3 合成相对标准不确定度 u_c

各分量标准不确定度互不相关，则合成相对标准不确定度：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 0.7\%$$

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：

$$U_{\text{rel}} = 1.4\% \quad (k=2)$$

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 C_i (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 C_j (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 C_{ti} (μg/L)					$\max C_{ti} - C_0 / R \times 10$ 0% (%FS/4h)	规范要求 (%FS/4h)
	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4		

测量结果不确定度：

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/ 最大允许误差	证书编号	有效期至

第 X 页 共 X 页

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

