



北京市地方计量技术规范

JJF(京) XXXX—XXXX

电导率法总有机碳分析仪校准规范

Calibration Specification of Conductivity total organic carbon
analyzer

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

电导率法总有机碳 分析仪校准规范

JJF(京) XXXX—XXXX

Calibration Specification of
Conductivity total organic
carbon analyzer

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：北京磐研科技有限公司

本规范委托北京市计量检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

栗冠媛（北京市计量检测科学研究院）

宁可庆（北京磐研科技有限公司）

赵少雷（北京市计量检测科学研究院）

参加起草人：

秦旭伟（北京市计量检测科学研究院）

姜蓬勃（北京市计量检测科学研究院）

甄啸啸（北京市计量检测科学研究院）

王冰玥（北京市计量检测科学研究院）

蔡 玮（北京市计量检测科学研究院）

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 环境条件	(1)
5.2 测量标准及其他设备	(1)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 示值误差	(2)
6.2 重复性	(2)
7 校准结果表达	(2)
8 复校时间间隔	(3)
附录 A 标准溶液的配制	(4)
附录 B 校准记录格式 (供参考)	(5)
附录 C 校准证书内页格式 (供参考)	(6)
附录 D 示值误差的不确定度评定示例	(7)

引 言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059-2012《测量不确定度评定与表示》的规定而制定。本规范在编写过程中参考了 JJF 1405-2013《总有机碳分析仪型式评价大纲》的相关内容

本规范为首次发布。

电导率法总有机碳分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于电导率法总有机碳分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

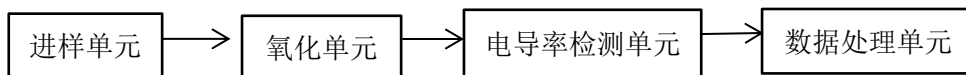
JJF 1405-2013 总有机碳分析仪型式评价大纲

凡是注日期的引用文件，仅所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

电导率法总有机碳分析仪（以下简称仪器）是测量水中有机碳被氧化成二氧化碳的后电导率值，然后再通过两者之间的对应关系，测得水中总有机碳的含量的仪器。

仪器一般由进样单元、氧化单元、电导率检测单元和数据处理四部分组成。



4 计量特性

4.1 示值误差

±5%。

4.2 重复性

≤3%。

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（10~30）℃。

6.1.2 相对湿度：≤80%。

6.1.3 供电电源：（220±22）V，（50±0.5）Hz。

5.2 测量标准及其它设备

5.2.1 标准物质：蔗糖纯度国家有证标准物质，相对扩展不确定度优于1%（ $k=2$ ）。标准溶液的配制见附录A。临用新制。

5.2.2 制备溶液用纯水

本试验所用的纯水总有机碳含量低于 0.10mg/L, 电导率低于 1.0 μ S/cm(25 $^{\circ}$ C)

5.2.3 玻璃量器：单标线容量瓶、分度吸量管或单标线吸量管，均为 A 级。

5.2.4 天平：分度值 0.1mg，①级。测量范围不大于 400g。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

按照仪器使用说明书要求，对仪器进行预热或调整，使仪器稳定并达到测试状态；按照说明书的方法对仪器进行校准；测量制备用纯水的总有机碳含量做为空白值。

在仪器的量程内，分别选取低中高 3 个不同浓度的标准溶液，重复测量 3 次，计算 3 次测量的算数平均值并扣除空白值后。按式 (1) 计算相对示值误差。

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

式中：

Δc ——总有机碳测量示值误差；

\bar{c} ——总有机碳测量值的平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

6.2 重复性

选择中量程浓度的标准溶液，重复测量 6 次按式 (2) 计算仪器的重复性。

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

式中：

RSD ——仪器重复性；

\bar{x} ——6 次测量的平均值，mg/L；

x_i ——仪器各次测量值，mg/L；

n ——测量次数， $n=6$ 。

7. 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果不在实验室内进行校准）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

- e) 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, 应说明被较对象的接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对抽样程序进行说明;
- i) 对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) 校准结果与测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明(若有);
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- 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, 不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过一年, 如果仪器经维修、更换重要部件, 或对仪器性能有怀疑时, 应随时校准。由于复校时间间隔的长短是由检测仪的使用情况、使用者、检测仪本身质量等诸因素所决定的。因此, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

总有机碳标准溶液的配制

A.1 总有机碳标准原液

准确称取 47.6mg 蔗糖纯度标准物质于烧杯中，以适量纯水将其溶解后转移至 200mL 容量瓶中，再以少量纯水冲洗烧杯 3 次，以纯水稀释至刻度，摇匀，得到浓度为 100mg/L 的总有机碳标准原液。

A.2 总有机碳标准溶液

分别用分度吸量管移取 0.6mL, 1mL, 1.6mL 的标准原液，稀释至 200mL，得到浓度为 0.3mg/L, 0.5mg/L, 0.8mg/L 的总有机碳标准溶液。

注：蔗糖的分子式： $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，分子量为 342.3，碳含量： $\frac{12 \times 12}{342.3} \times 100\% = 42.1\%$ 。

附录 B

校准记录格式 (供参考)

证书编号:		委托单位:	
仪器名称:		型号:	
制造厂:		出厂编号:	
环境温度:	相对湿度:	校准日期:	
校准依据:			
校准使用的标准器:			

B.1 示值误差

标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	Δc (mg/L)	示值误差

B.2 重复性

标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)						重复性
	1	2	3	4	5	6	

附录 C

校准证书内页格式(供参考)

1. 示值误差:

2. 重复性:

测量结果不确定度:

附录 D

示值误差的不确定度评定示例

本文仅以实例提供不确定度评定时的方法和所考虑的不确定度分量，具体可根据各个实验室所使用的配套设备的不同做相应的调整。

D.1 测量模型及不确定度计算公式

D.1.1 建立测量模型

示值误差的计算公式为：

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\%$$

式中：

Δc ——仪器的示值误差；

\bar{c} ——仪器 3 次测量值的平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

D.1.2 不确定度传播率

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

各输入量彼此独立不相关，得到：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 [u(\bar{c})]^2 + c_2^2 [u(c_s)]^2}$$

D.2 不确定度的来源与分析

各标准不确定度分量来源及描述见表 D.1

表 D.1 标准不确定度分量来源及描述

标准不确定度分量	不确定度来源	分量描述
$u(\bar{c})$	测量结果平均值引入的不确定度	测量重复性引入的不确定度
$u(c_s)$	标准溶液引入的不确定度	配制标准原液引入的不确定度 $u_1(c_s)$
		稀释标准原液引入的不确定度 $u_2(c_s)$

D.2.1 测量重复性引入的测量不确定度，记为 $u(\bar{c})$

测量重复性引入的不确定度，主要来源于测定值的重复性，按本规范规定，相同条件下重复测量 6 次，实际测量中，以 3 次测量的平均值作为测量结果， $u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}}$ ，结果见 D. 2

表 D. 2 标准溶液测量值

标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	s (mg/L)	$u(\bar{c})$ (mg/L)
0.3	0.308	0.307	0.306	0.311	0.312	0.310	0.309	0.0024	0.0014
0.5	0.515	0.513	0.511	0.518	0.517	0.517	0.515	0.0027	0.0016
0.8	0.832	0.835	0.831	0.836	0.833	0.837	0.834	0.0024	0.0014

D. 2. 2 标准溶液引入的不确定度，记为 $u(c_s)$

D. 2. 2. 1 配制标准原液过程引入的不确定度，记为 $u_1(c_s)$

准确称取 47.6mg 蔗糖纯度标准物质，稀释至 200mL 容量瓶中。得到 100 mg/L 的标准原液。

D. 2. 2. 1. 1 有证标准物质引入的不确定度，记为 $u_1(c_s)$ ，由标准物质证书给出，见表 D. 3

表 D. 3 标准物质的标准值和不确定度

编号	名称	标准值	扩展不确定度 ($k=2$)
GBW10067	蔗糖纯度标准物质	99.7%	0.8%

$$u_{1\text{rel}}(c_s) = \frac{0.8\%}{2} = 0.004$$

D. 2. 2. 1. 2 称重引入的相对不确定度，记为 $u_{1\text{rel}}(m)$

称量不确定度主要来源为天平称量准确性、重复性、分辨率。

使用电子天平称重，根据计量检定证书，最大允许误差为 ± 0.05 mg。均匀分布，电子天平准确性引入的不确定度为 $u_1(m_1) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029\text{mg}$ 。

由计量检定证书，天平重复性为 0.14mg，均匀分布，电子天平称量重复性引入的不确定度为 $u_1(m_2) = \frac{0.14}{\sqrt{3}} = 0.081\text{mg}$ 。称量时电子天平分辨力为 0.01 mg，其引入不确定度远小于称量重复性引入的不确定度，故忽略。

$$\text{称重引入的不确定度合成为 } u_1(m) = \sqrt{u_1(m_1)^2 + u_1(m_2)^2} = 0.086\text{mg}$$

$$u_{1\text{rel}}(m) = \frac{0.086\text{mg}}{47.6\text{mg}} = 0.0018$$

D. 2. 2. 1. 3 200mL A 级容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.15\text{mL}$ ，按均匀分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.15}{200 \times \sqrt{3}} = 0.00043$$

因为在稀释过程中，温度的变化量可以控制 1℃之内，温度影响引入的不确定度忽略不计。

D. 2. 2. 1. 4 配制标准原液不确定度分量汇总, 见表 D. 4

表 D. 4 配制标准原液不确定度分量汇总表

标准物质的不确定度, $u_{1\text{rel}}(c_s)$	称重引入的不确定度, $u_{1\text{rel}}(m)$	容量瓶引入的不确定度, $u_{\text{rel}}(V)$
0.004	0.0018	0.00043

$$u_{1\text{rel}}(c_s) = \sqrt{0.004^2 + 0.0018^2 + 0.00043^2} = 0.0044$$

D. 2. 2. 2 稀释标准原液引入的不确定度, 记为 $u_2(c_s)$

分别用分度吸量管移取 0.6mL, 1mL, 1.6mL 的标准原液, 稀释至 200mL, 分别得到浓度为 0.3mg/L, 0.5mg/L, 0.8mg/L 的标准溶液。分别用到 1mL, 1mL, 2mL 的分度吸量管。

1mL A 级分度吸量管的最大允许误差 $\pm 0.008\text{mL}$, 按均匀分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.008}{1 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.0046$$

2mL A 级分度吸量管的最大允许误差 $\pm 0.012\text{mL}$, 按均匀分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.012}{2 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.0035$$

稀释标准原液引入的不确定度分量汇总见表 D. 5

表 D. 5 稀释标准原液不确定度分量汇总表

标准值 mg/L	分度吸量管引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$	容量瓶引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$
0.3	0.0046	0.00043
0.5	0.0046	0.00043
0.8	0.0035	0.00043

$$0.3\text{mg/L}: u_{2\text{rel}}(c_s) = \sqrt{0.0046^2 + 0.00043^2} = 0.00462$$

$$0.5\text{mg/L}: u_{2\text{rel}}(c_s) = \sqrt{0.0046^2 + 0.00043^2} = 0.00462$$

$$0.8\text{mg/L}: u_{2\text{rel}}(c_s) = \sqrt{0.0035^2 + 0.00043^2} = 0.00353$$

D. 2. 2. 3 标准溶液引入的不确定度

$$u_{\text{rel}}^2(c_s) = u_{1\text{rel}}^2(c_s) + u_{2\text{rel}}^2(c_s)。 汇总见表 D. 6$$

表 D. 6 标准溶液引入的相对不确定度分量汇总表

标准值 mg/L	配制标准原液引入 $u_{1rel}(c_s)$	稀释标准原液引入: $u_{2rel}(c_s)$
0.3	0.0044	0.00462
0.5	0.0044	0.00462
0.8	0.0044	0.00353

所以, 标准溶液引用的相对不确定度

$$0.3\text{mg/L: } u_{rel}(c_s) = \sqrt{0.0044^2 + 0.00462^2} = 0.0064$$

$$0.5\text{mg/L: } u_{rel}(c_s) = \sqrt{0.0044^2 + 0.00462^2} = 0.0064$$

$$0.8\text{mg/L: } u_{rel}(c_s) = \sqrt{0.0044^2 + 0.00353^2} = 0.0056$$

标准溶液引入的不确定度

$$0.3\text{mg/L: } 0.0064 \times 0.3\text{mg/L} = 0.0019\text{mg/L}$$

$$0.5\text{mg/L: } 0.0064 \times 0.5\text{mg/L} = 0.0032\text{mg/L}$$

$$0.8\text{mg/L: } 0.0056 \times 0.8\text{mg/L} = 0.0045\text{mg/L}$$

D. 3 标准不确定度分量汇总, 见表 D. 7

表 D. 7 标准不确定度分量汇总表

标准值 mg/L	标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度 mg/L	灵敏系数 c_i (mg/L) ⁻¹
0.3	$u(\bar{c})$	测量结果平均值引入的不确定度	0.0014	3.33
	$u(c_s)$	标准溶液引入的不确定度	0.0019	3.43
0.5	$u(\bar{c})$	测量结果平均值引入的不确定度	0.0016	2.00
	$u(c_s)$	标准溶液引入的不确定度	0.0032	2.06
0.8	$u(\bar{c})$	测量结果平均值引入的不确定度	0.0014	1.25
	$u(c_s)$	标准溶液引入的不确定度	0.0045	1.30

D. 4 合成不确定度

$$0.3\text{mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2[u(\bar{c})]^2 + c_2^2[u(c_s)]^2} = \sqrt{3.33^2 \times 0.0014^2 + 3.43^2 \times 0.0019^2} \\ \approx 0.80\%$$

$$0.5\text{mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2[u(\bar{c})]^2 + c_2^2[u(c_s)]^2} = \sqrt{2.00^2 \times 0.0016^2 + 2.06^2 \times 0.0032^2}$$

$$\approx 0.74\%$$

$$0.8\text{mg/L: } u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 [u(\bar{c})]^2 + c_2^2 [u(c_s)]^2} = \sqrt{1.25^2 \times 0.0014^2 + 1.30^2 \times 0.0045^2}$$

$$\approx 0.61\%$$

D.5 扩展不确定度

取 $k=2$, $U = k \times u_c(\Delta c)$, 见表 D.8

表 D.8 示值误差的不确定度

标准值 (mg/L)	0.3	0.5	0.8
$U, k=2$	1.6%	1.5%	1.3

