



福建省地方计量技术规范

JJF(闽)1075-2016

直读式测钙仪校准规范

Calibration Specification for Direct Reading Calcium Analyzer

2016-01-15 发布

2016-03-15 实施

福建省质量技术监督局发布

直读式测钙仪校准规范

JJF(闽)1075-2016

Calibration Specification for Direct

Reading Calcium Analyzer

本规范经福建省质量技术监督局于 2016 年 01 月 15 日批准，并自 2016 年 03 月 15 日起施行。

归口单位：福建省质量技术监督局

主要起草单位：福建省计量科学研究院

本规范委托福建省计量科学研究院负责解释

本规范主要起草人：林国辉（福建省计量科学研究院）

参加起草人： 罗 峰(福建省计量科学研究院)

肖定法(福建省计量科学研究院)

陈小燕(福建省计量科学研究院)

郑培强(福建省计量科学研究院)

陈冬梅(福建省计量科学研究院)

目 录

引言	
1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 概述	(1)
4 计量性能要求	(1)
5 通用技术要求	(1)
6 校准条件	(2)
7 校准项目和方法	(2)
7.1 外观检查	(2)
7.2 绝缘电阻	(2)
7.3 mV档示值误差	(2)
7.4 仪器示值误差	(3)
7.5 仪器测量重复性	(3)
8 校准结果的表达	(4)
9 复校时间间隔	(4)
附录A 电极性能评价	(5)
附录B 校准记录格式	(6)
附录C 校准证书内页式	(8)
附录D mV档示值误差不确定度评定	(9)
附录E 仪器示值误差不确定度评定	(11)

引 言

本规范以 JJF1001-2011《通用计量名词术语与定义》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》为基础性系列规范而制定。

本规范主要参考 JJG 757-2007《离子计检定规程》、JTG E51-2009《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》等技术资料编制而成。

本规范为首次制定

直读式测钙仪校准规范

1 范围

本规范适用于直读式测钙仪(以下简称仪器)的校准,不适用于水泥游离氧化钙测定仪的校准。

2 引用文献

本规范引用下列文件:

JJG 757-2007 离子计检定规程

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

JTG E51-2009 公路工程无机结合料稳定材料试验规程

使用本规范时应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

3 概述

直读式测钙仪是一种电化学分析仪器,可直接测量石灰中有效氧化钙含量。该仪器主要由电位计和电极两部分组成,电极包括钙离子选择电极和甘汞参比电极。

钙石灰的主要化学成分是氧化钙,氧化钙与水作用生成氢氧化钙。氢氧化钙难溶于水,可完全溶解在酸性溶液中,游离出钙离子的数量与氧化钙含量成正比。钙离子选择电极可将溶液中钙离子含量转换成电信号,经电位计放大、处理和 A/D 转换,直接显示石灰中有效氧化钙的含量。

4 计量性能要求

4.1 mV 档示值误差

mV 档示值误差应不超过 $\pm 1\%FS$ 。

4.2 仪器示值误差

仪器示值误差应不超过 $\pm 4\%$ 。

4.3 仪器测量重复性

仪器测量重复性应不大于 2%。

4.4 绝缘电阻

仪器绝缘电阻应不小于 $20M\Omega$ 。

5 通用技术要求

5.1 仪器外观

5.1.1 仪器外表应无影响正常工作的损伤。仪器各功能键应能正常工作，各紧固件无松动，显示应清晰完整。

5.1.2 仪器应清晰标明其名称、型号、出厂编号、制造厂名以及出厂日期。

5.2 钙离子选择性电极

钙离子选择性电极应有足够的内充液，端部的薄膜不应有脱胶或变色，电极插头应清洁、干燥。

5.3 参比电极

甘汞参比电极内充液不应低于甘汞芯，液接界无吸附杂质，电解质溶液能正常渗漏。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(5~40)℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%RH。

6.1.3 电源：电压：(220±22)V，频率：(50±1)Hz。

6.1.4 无影响仪器正常工作的电磁场干扰和震动，应避开腐蚀性气体。

6.2 校准用主要设备

6.2.1 直流电位差计或专用检定仪等直流标准电位发生器：mV值最大允许误差应不超过±0.1%FS。

6.2.2 碳酸钙纯度标准物质：扩展不确定度不大于0.05%， $k=2$ 。

6.2.3 分析天平：最小分度值0.1mg。

6.2.4 容量瓶：A级。

6.2.5 移液管：A级。

6.2.6 绝缘电阻表：500V，10级。

6.2.7 盐酸，氢氧化钠，氯化钠，氯化钾：优级纯。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观检查

符合5.1的要求，测定前接通测钙仪电源，预热20min。

7.2 绝缘电阻

仪器处于非工作状态，电源开关置于接通位置，用500V绝缘电阻表测量仪器接线端、

外壳与地线间的绝缘电阻，以最小值为仪器绝缘电阻值。

7.3 mV档示值误差

仪器预热进入正常工作状态后，将钙电极端子和参比电极端子分别与直流标准电位发生器连接，仪器置于 mV 档，用直流标准电位发生器调整仪器 0mV 电位值，然后测量 ± 1 ， ± 2 ， ± 5 ， ± 10 ， ± 20 ， ± 50 ， ± 100 ， $\pm 200 \cdots \pm E_m$ ，分别按输入增加和输入减少的方法各测量一次，计算仪器两次读数平均值 \bar{E}_i 。按式 (1) 计算 mV 档示值误差：

$$\Delta E = \frac{\bar{E}_i - E_b}{E_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中，

\bar{E}_i -----仪器两次读数平均值，mV；

E_b -----检定点输入电位值，mV；

E_m -----仪器满量程电位值，mV。

7.4 仪器示值误差

仪器预热进入正常工作状态后，调到氧化钙测量模式，分别用空白溶液和有效氧化钙含量为 80% 的标准溶液调节仪器零点和示值。分别测量有效氧化钙含量为 20%、40%、60% 和 80% 的标准溶液，每点重复测量三次，按公式 (2) 计算示值误差：

$$\Delta C = \bar{C} - C_b \quad (2)$$

式中，

\bar{C} -----三次测量平均值，%；

C_b -----标准值，%；

7.5 仪器测量重复性

仪器预热进入正常工作状态后，测量有效氧化钙含量为 40% 的标准溶液，重复测量 6 次并记录测量结果 C_j ，按公式 (3) 计算相对标准偏差为测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,

s_r —— 测量重复性, %;

\bar{C} —— 6次测量平均值, %;

C_j —— 第j次的测量值, %;

n —— 测量次数。

8 校准结果的表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映,校准证书或报告至少包括以下信息(送校单位也可根据实际情况自主确定):

- a) 标题,如“校准证书”或“校准报告”;
- 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) 证书或报告唯一性标识(如编号),每页及总页数的标识;
- e) 送校单位名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期,需要时应说明送校日期;
- h) 校准所依据的技术规范的标识,包括名称及代号;
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- j) 校准环境描述;
- k) 校准结果及测量不确定度的说明;
- l) 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;
- m) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- n) 未经实验室书面批准,不得部分复制证书或报告的声明。

9 复校时间间隔

送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔,一般不超过1年。在此期间,如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录A

电极性能评价

A.1 20%氢氧化钠溶液

用电子天平迅速称取 40g 优级纯氢氧化钠,放入大烧杯中,加入 160mL 新煮沸并已冷却的蒸馏水,用玻璃棒充分搅匀后,移入塑料瓶中备用(若用玻璃瓶装,瓶塞应用橡皮塞)。

A.2 0.1mol/L 氯化钠溶液

用电子天平迅速称取 11.70g 优级纯氯化钠,放入烧杯中,加入蒸馏水,用玻璃棒充分搅匀后,移入 2000mL 容量瓶中,用蒸馏水多次沿杯壁冲洗烧杯,将冲洗的水一并倒入容量瓶中,后用蒸馏水定容至刻度,充分摇匀后备用。

A.3 10^{-1} mol/L 氯化钙标准溶液

用分析天平准确称取 10.009g 碳酸钙纯度标准物质,放入 500mL 烧杯中,用蒸馏水润湿后,沿杯壁逐渐加入 1:5 稀盐酸(18mL 盐酸加 90mL 蒸馏水),轻摇烧杯使碳酸钙全部溶解。用洗瓶吹洗杯壁,在电炉上加热至微沸,并保持 5min,充分驱除二氧化碳。冷却后转移至 1000mL 的容量瓶中,用蒸馏水多次沿杯壁冲洗烧杯,将冲洗的溶液一并倒入容量瓶中。加蒸馏水至 950mL 左右时,用 20%氢氧化钠溶液调至中性,即 pH 值为 7 左右。最后用蒸馏水定容至刻度,充分摇匀、静置后移入 1000mL 的塑料瓶中备用。

A.4 10^{-2} mol/L 氯化钙标准溶液

用单标线吸量管吸取 10^{-1} mol/L 氯化钙溶液 100mL 放入 1000mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,充分摇匀、静置后移入 1000mL 塑料瓶中备用。

A.5 氯化钾饱和溶液

用电子天平称取 70g 分析纯氯化钾,放入烧杯中,加入蒸馏水,用玻璃棒充分搅动,溶液中应留有结晶(溶液呈过饱和状态),将结晶一并移入塑料瓶中备用。

A.6 钙电极活化

在测定前一天,应将内参比电极从套管中取出,向管中滴加 10^{-1} mol/L 氯化钙溶液 15 滴左右,再将内参比电极装回管内。在测定前,将钙电极有薄膜的一端放在 10^{-2} mol/L 氯化钙溶液中浸泡 2h,使电极活化。使用前,取出电极用蒸馏水冲洗并用滤纸吸干电极上的水分。

A.7 甘汞参比电极准备

使用前,检查内液面是否浸没上部银白色甘汞芯子,若内液面低时,拔去加液口橡皮帽,用滴管添加饱和氯化钾溶液。测定时应拔去加液口橡皮帽和下端橡皮套,用蒸馏水冲洗并用滤纸吸干电极上水分。

A.8 电极性能检查

参照 A3、A4 溶液配制方法,用 0.1mol/L 氯化钠溶液代替蒸馏水配制 10^{-1} mol/L、 10^{-2} mol/L 的氯化钙溶液。将仪器置于 mV 档,用活化好的电极,分别测量这两种溶液的电位 E_1 和 E_2 , $|E_1 - E_2|$ 应大于 25mV,否则电极不可用。

仪器和电极出现以下情况时需检查:

- (1) 新购置的仪器或电极;
- (2) 测量中异常时,需判定仪器或电极是否工作正常时;
- (3) 仪器或电极较长时间放置后。

附录 B

校准记录格式

被检单位				记录编号		
样品	名称			型号规格		
	生产厂			出厂编号		
标准器	名称	型号规格	仪器编号	证书编号		技术特征
技术依据			温度	℃	校准地点	
			相对湿度	%RH		
校准项目:						
1、仪器外观:						
2、绝缘电阻: $M\Omega$						
3、mV 档示值误差:						
输入标准电位/mV	电位计示值/mV			mV 档示值误差/%FS	备注	
	1	2	平均			
0.0					可根据被检仪器满量程, 自行决定 mV 档检定上限	
1.0						
2.0						
5.0						
10.0						
20.0						
50.0						
100.0						
200.0						
-1.0						
-2.0						
-5.0						
-10.0						
-20.0						
-50.0						
-100.0						
-200.0						

4、仪器示值误差							
标准值/%	测量值/%			平均值/%	示值误差/%		
	1	2	3				
5、仪器测量重复性:							
测量值/%						平均值/%	重复性/%
1	2	3	4	5	6		
校准		校准日期		核验		证书编号	

附录 C

校准证书内页格式

校准环境条件：温度 _____ °C 相对湿度 _____ %RH

校准技术依据：

校准结果

1. 外观
2. 绝缘电阻
3. mV 档示值误差
4. 仪器示值误差
5. 仪器测量重复性

校准结果不确定度：

附录 D

mV 档示值误差测量不确定度评定

D.1 概述

D.1.1 环境条件：环境温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%RH；

D.1.2 测量标准：离子计检定仪，直流电压测量范围：(-2000~2000) mV；

D.1.3 被测对象：SG-6 型直读式测钙仪，测量范围：(-200~200) mV

D.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。离子计检定仪输出标准直流电压，将被检仪器调到 mV 档，测得电压平均值，根据仪器满量程计算引用误差。

D.2 测量模型：

$$\Delta E = \frac{\bar{E} - E_b}{E_m} \quad (\text{D-1})$$

式中，

\bar{E} ---- 仪器两次读数平均值，mV；

E_b ---- 检定点输入电位值，mV；

E_m ---- 仪器满度电位值，mV。

D.3 各输入量标准不确定度评定

D.3.1 输入量 \bar{E} 标准不确定度 $u_1(\bar{E})$ 的评定

输入量 \bar{E} 的不确定度来源主要是仪器的测量重复性，可以通过连续测量得到测量列，采用 A 类方法进行评定。

在重复性测量条件下，对仪器 100mV 测量点连续测量 10 次，得到测量列 (mV)：100.0 100.1 100.2 100.3 100.4 100.5 100.1 100.2 100.3 100.4，根据下式计算实验标准偏差，

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} = 0.16 \text{ mV}$$

实际测量中，以来回两次测量值的平均值作为测量结果，得到 $u_1(\bar{E})$ 为

$$u_1(\bar{E}) = \frac{s}{\sqrt{2}} = 0.113 \text{ mV}$$

D.3.2 输入量 E_b 的标准不确定度 $u_2(E_b)$ 的评定

输入量 E_b 的不确定度分量主要来源于离子计检定仪, 可以采用 B 类方法进行评定, 经检定合格的检定仪其最大允许误差为 $\pm 0.003\text{mV}$, 则区间半宽 $\sigma = 0.003\text{mV}$, 可以认为它服从均匀分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则

$$u_2(E_b) = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} = 0.0017\text{mV}$$

D.4 合成标准不确定度的评定

D.4.1 灵敏系数的确定

根据测量模型, 得灵敏系数为:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta E}{\partial \bar{E}} = \frac{1}{E_m} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta E}{\partial E_b} = -\frac{1}{E_m}$$

各输入量彼此独立, 得到方差:

$$u^2(\Delta E) = c_1^2 \cdot u_1^2(\bar{E}) + c_2^2 \cdot u_2^2(E_b)$$

D.4.2 标准不确定度汇总表

表 D.1 标准不确定汇总表

标准不确定度分量 u_i	不确定度来源	标准不确定度/mV	c_i	$ c_i \cdot u_i / \%$
$u_1(\bar{E})$	被校直读式测钙仪的测量重复性	0.113	$\frac{1}{E_m}$	0.056
$u_2(E_b)$	离子计检定仪引入的不确定度	0.0017	$-\frac{1}{E_m}$	0.0008

D.4.3 合成标准不确定度的计算

$$u(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_1^2(\bar{E}) + c_2^2 \cdot u_2^2(E_b)} = 0.056\%$$

D.5 扩展不确定度评定

正常情况下, 认为其服从正态分布, 当置信概率为 95% 时, 取 $k=2$, 得,

$$U_{rel} = k \cdot u(\Delta E) = 0.113\%$$

D.6 扩展不确定度表示:

mV 档示值误差扩展不确定度为:

$$U_{rel} = 0.2\%, \quad k=2。$$

附录 E

仪器示值误差测量不确定度评定

E.1 概述

E.1.1 环境条件：环境温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%RH；

E.1.2 测量标准：碳酸钙纯度标准物质：扩展不确定度为 0.04%， $k=2$ ；

E.1.3 被测对象：SG-6 型直读式测钙仪，氧化钙测量范围：(0~100)%

E.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。在氧化钙测量模式下，测量不同的浓度，每个浓度点测量 3 次，其平均值与标准值的差值作为仪器示值误差。

E.2 测量模型：

$$\Delta C = \bar{C} - C_b \quad (\text{E-1})$$

式中，

\bar{C} ----仪器三次读数平均值，%；

C_b ----溶液标准值，%；

E.3 各输入量标准不确定度评定

E.3.1 输入量 \bar{C} 标准不确定度 $u_1(\bar{C})$ 的评定

输入量 \bar{C} 的不确定度来源主要是仪器的测量重复性，可以通过连续测量得到测量列，采用 A 类方法进行评定。

在重复性测量条件下，对浓度 40% 的测量点连续测量 10 次，得到测量列(%)：41 40 41 41 42 41 40 41 42 41，根据下式计算实验标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} = 0.67\%$$

实际测量中，以三次测量的平均值作为测量结果，得到 $u_1(\bar{C})$ 为

$$u_1(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.39\%$$

E.3.2 输入量 C_b 的标准不确定度评定 $u_2(C_b)$ E.3.2.1 标准物质引入的不确定度分量 $u_{21}(C_b)$

所用碳酸钙纯度标准物质由中国计量科学研究院购得，其溯源证书上的扩展不确定为 $U=0.04\%$ ， $k=2$ 。则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{21}(C_b) = \frac{0.04\%}{2 \times 99.91\%} \times 100\% = 0.02\%$$

E. 3. 2. 2 标准物质称量时引入的不确定度分量 $u_{22}(C_b)$

在称取碳酸钙纯度标准物质时使用检定合格电子天平，由检定证书得知，在（0~50）g 范围内，其最大允许误差为±0.5mg，则区间半宽 $\sigma = 0.5\text{mg}$ ，可以认为它服从均匀分布，在本次实验中称取的质量为 35.696g，则其引入的标准不确定度分量为：

$$u_{22}(C_b) = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{35.696 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.001\%$$

E. 3. 2. 3 配制过程引入的不确定度分量 $u_{23}(C_b)$

在配制过程中使用检定合格的 1000mL 容量瓶，由检定证书得知，A 级合格最大允许误差为±0.4mL，则区间半宽 $\sigma = 0.4\text{mL}$ ，可以认为它服从均匀分布，则其引入的标准不确定度分量为：

$$u_{23}(C_b) = \frac{0.4}{1000 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.023\%$$

以上各输入量彼此独立，则输入量 $u_2(C_b)$ 的标准不确定度为：

$$u_2(C_b) = \sqrt{u_{21}^2(C_b) + u_{22}^2(C_b) + u_{23}^2(C_b)} \times 40\% = 0.013\%$$

E. 4 合成标准不确定度的评定

E. 4. 1 灵敏系数的确定

根据测量模型，得灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_b} = -1$$

各输入量彼此独立，得到方差：

$$u^2(\Delta C) = c_1^2 \bullet u_1^2(\bar{C}) + c_2^2 \bullet u_2^2(C_b)$$

E. 4. 2 标准不确定度汇总表

表 E. 1 标准不确定汇总表

标准不确定度分量 u_i	不确定度来源	标准不确定度/%		c_i	$ c_i \bullet u_i / \%$
$u_1(\bar{C})$	被校仪器的测量重复性	0.39		1	0.39
$u_{21}(C_b)$	标准物质不确定度	0.02	0.013	-1	0.013
$u_{22}(C_b)$	称量过程引入不确定度	0.001			
$u_{23}(C_b)$	溶液配制过程引入不确定度	0.023			

E.4.3 合成标准不确定度的计算

$$u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_1^2(\bar{C}) + c_2^2 \cdot u_2^2(C_b)} = 0.39\%$$

E.5 扩展不确定度评定

正常情况下，认为其服从正态分布，当置信概率为 95%时，取 $k=2$ ，得，

$$U = k \cdot u(\Delta C) = 0.8\%$$

E.6 扩展不确定度表示：

仪器示值误差扩展不确定度为：

$$U=1\%, \quad k=2。$$