



福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1097—2020

总溶解固体 (TDS) 测定仪校准规范

Calibration Specification for Total Dissolved Solids (TDS) Meters

2020-1-14 发布

2020-4-14 实施

福建省市场监督管理局 发布

总溶解固体 (TDS) 测定仪校准规范

Calibration Specification for Total
Dissolved Solids (TDS) Meters

JJF (闽) 1097—2020

本规范经福建省市场监督管理局于 2020 年 1 月 14 日批准，并自
2020 年 4 月 14 日起施行。

归口单位：福建省市场监督管理局

主要起草单位：福建省计量科学研究院

参加起草单位：恩德斯豪斯分析仪器（苏州）有限公司

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：陈冬梅（福建省计量科学研究院）

罗 峰（福建省计量科学研究院）

于 萍（福建省计量科学研究院）

黄志群（福建省计量科学研究院）

左 凌（恩德斯豪斯分析仪器（苏州）有限公司）

目 录

引言	II
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(1)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 外观检查	(2)
6.2 绝缘电阻	(2)
6.3 TDS示值误差	(2)
6.4 测量重复性	(3)
6.5 温度示值误差	(3)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(4)
附录A 校准记录格式	(5)
附录 B 校准证书内页格式	(7)
附录 C.1 测定仪 TDS 示值误差测量不确定度评定示例	(8)
附录 C.2 测定仪温度示值误差测量不确定度评定示例	(11)

引 言

本规范按照 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》等基础性系列规范进行制定。

主要参考了 GB/T6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》等相关技术文件。

本规范为首次制定。

总溶解固体 (TDS) 测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于总溶解固体 (TDS) 测定仪 (以下简称测定仪) 的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件:

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

总溶解固体测定仪是用于测量水体中总溶解性物质的仪器。测定仪通过在两个或多个电极之间施加电压, 使得带正电荷的离子向负极移动, 带负电荷的离子向正极移动, 离子的移动形成了电流, 通过电信号转换, 测得溶液中 TDS 浓度。

测定仪主要由电子单元和传感器两部分组成, 电子单元通常包括信号发生器、测量单元 (交流电桥或比例放大器)、检波器、读数部分等, 部分测定仪还有 TDS 常数调节、温度补偿和测温功能单元等。传感器单元主要包括 TDS 测量池、部分还带有温度传感器, 用以实现电信号在溶液和电子单元之间的传输, 并测量溶液的温度。

4 计量特性

4.1 TDS 示值误差

TDS 示值误差不超过 $\pm 4\%FS$ 。

4.2 测量重复性

测量重复性不超过 2%。

4.3 温度示值误差

温度示值误差不超过 $\pm 1.0^{\circ}C$ 。

4.4 绝缘电阻

测定仪绝缘电阻不小于 $20M\Omega$ 。

注: 以上指标不是用于仪器的符合性判定, 仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度: $(15\sim 35)^{\circ}C$ 。

5.1.2 相对湿度：(30~85)%。

5.1.3 电源电压：(220±22)V；频率：(50±1)Hz。

5.1.4 无影响测定仪正常工作的电磁场干扰和震动，无腐蚀性气体。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 TDS标准物质

TDS溶液标准物质，不确定度不大于0.5%， $k=2$ ；当使用氯化钠纯度标准物质配制时，标准溶液的相对扩展不确定度应不大于0.5%， $k=2$ 。

5.2.2 恒温槽

控温范围(5~50)℃，温度均匀性不超过±0.3℃，温度波动度不大于0.3℃/30min。

5.2.3 精密温度计：测量范围(5~50)℃，示值误差不超过±0.2℃。

5.2.4 电子天平：分度值0.1mg。

5.2.5 容量瓶：A级。

5.2.6 吸量管：A级。

5.2.7 绝缘电阻表：500V，10级。

6 校准项目和校准方法

6.1 外观检查

6.1.1 仪器外观

测定仪外表应光洁平整，无影响正常工作的损伤，清晰标明其名称、型号、出厂编号、制造厂名以及出厂日期，各功能键应能正常使用，面板显示清晰、完整。

6.1.2 传感器

传感器单元应无裂痕、无破损、无污染物，铂黑电极上的铂黑应无明显剥落现象，传感器单元插头应清洁、干燥，导线连接紧固。

6.2 绝缘电阻

测定仪处于非工作状态，电源开关置于接通位置，用绝缘电阻表分别测量测定仪接线端、外壳与地线间的绝缘电阻，以最小值为测定仪绝缘电阻值。

6.3 TDS示值误差

测定仪预热进入正常工作状态后，将标准溶液置于温度为 T （通常为25℃）的恒温槽中，待溶液温度达到平衡后，使用量程80%的标准溶液调整测定仪示值，分别测量量程20%、50%和80%的标准溶液，每点重复测量三次，按公式（1）计算示值误差：

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_b}{C_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中,

\bar{C} -----三次测量平均值, mg/L;

C_b -----标准溶液参考值, mg/L;

C_m -----标称范围上限值, mg/L

6.4 测量重复性

测定仪预热进入正常工作状态后,将标准溶液置于温度为T(通常为25℃)的恒温槽中,待溶液温度达到平衡后,选用量程50%的标准溶液,重复测量6次并记录测量结果 C_j ,按公式(2)计算相对标准偏差作为测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}{6 - 1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,

s_r —— 测量重复性;

\bar{C} —— 6次测量平均值, mg/L;

C_j —— 第j次测量值, mg/L。

6.5 温度示值误差

测定仪预热进入正常工作状态后,控制恒温槽温度为25℃,将测定仪的温度传感器与精密温度计置于恒温槽同一水平面且尽量靠近,待温度平衡后,同时读取测定仪温度测量值 t_m 和精密温度计示值 t_b ,按公式(3)计算单次温度示值误差:

$$\Delta t = t_m - t_b \quad (3)$$

式中,

t_m —— 测定仪温度测量值, °C;

t_b —— 精密温度计示值, °C;

按上述步骤重复操作3次,计算3次温度示值误差的算术平均值作为该点温度示值误差。

控制恒温槽温度为15℃和35℃，重复上述测量步骤，分别计算这两个点的温度示值误差，取绝对值最大者作为测定仪温度示值误差。

注：没有温度测量功能的测定仪，此项免校。

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（如果与实验室的地址不同）；
- 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，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 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) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离说明；
- n) 校准证书签发人的签名、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，不得部分复制证书的声明。

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，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。

附录 A

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	仪器号	测量范围	技术特征	溯源机构/证书编号	有效期至
技术依据				温度	℃	校准地点	
				相对湿度	%		
校准项目:							
1、绝缘电阻: $M\Omega$							
2、TDS 示值误差 设定温度值: $^{\circ}C$							
量程 mg/L	标准值 mg/L	测量值 mg/L			平均值 mg/L	示值误差 %FS	
3、测量重复性							
量程 mg/L	测量值 mg/L				平均值 mg/L	重复性 %	

4、温度示值误差									
		仪器温度测量值/°C		精密温度计示值/°C		单次示值误差/°C		温度示值误差/°C	
温度 1									
温度 2									
温度 3									
校准		校准日期		核验		核验日期		证书编号	

附录 B

校准证书内页格式

校准环境条件：温度 _____℃ 相对湿度 _____%

校准技术依据：

校准结果

1. 绝缘电阻
2. TDS 示值误差
3. 测量重复性
4. 温度示值误差

校准结果不确定度：

附录 C.1

测定仪 TDS 示值误差测量不确定评定示例

C.1.1 概述

C.1.1.1 环境条件：环境温度：(15~35)℃，相对湿度：(30~85)%，超纯水温度：25℃；

C.1.1.2 测量标准：氯化钠纯度标准物质，相对扩展不确定度为 0.008%， $k=2$ ；

C.1.1.3 被测对象：TDS 测定仪，TDS 量程上限值 1000mg/L；

C.1.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。测量仪器量程 50%的标准溶液，每点重复测量 3 次，计算算术平均值与标准值的差值作为 TDS 示值误差。

C.1.2 测量模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_b}{C_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中，

\bar{C} ---- 三次测量平均值，mg/L；

C_b ---- 标准溶液参考值，mg/L；

C_m ---- 标称范围上限值，mg/L。

C.1.3 标准不确定度分量评定

C.1.3.1 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，测量 TDS 值为 500 mg/L 的标准溶液，连续测量 10 次，得到测量列 (mg/L)：502, 505, 504, 507, 506, 501, 509, 503, 505, 508，计算实验标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 2.58 \text{ mg/L}$$

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

$$u_1(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 1.49 \text{ mg/L}$$

C.1.3.2 输入量 C_b 的标准不确定度评定 $u_2(C_b)$ C.1.3.2.1 标准物质引入的不确定度分量 $u_{21}(C_b)$

所用氯化钠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 $U_{rel}=0.008\%$ ， $k=2$ 。则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{21}(C_b) = \frac{0.008\%}{2} = 0.004\%$$

C.1.3.2.2 称量标准物质时引入的不确定度分量 $u_{22}(C_b)$

在称取氯化钠纯度标准物质时使用检定合格的电子天平，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 $a=0.5\text{mg}$ ，按均匀分布考虑，在本次实验中称取 5.0g 的标准物质配制母液，则称量过程引入的标准不确定度分量为：

$$u_{22}(C_b) = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{5.0 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.006\%$$

C.1.3.2.3 配制过程定容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 $a=0.4\text{mL}$ ，按均匀分布考虑，则定容过程引入的标准不确定度分量为：

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

C.1.3.2.4 稀释过程取样引入的不确定度分量 $u_{24}(C_b)$

在稀释过程中使用检定合格的 20mL 单标线吸量管移取母液，由检定证书得知，A 级合格最大允许误差为±0.03mL，则区间半宽 $a=0.03\text{mL}$ ，按均匀分布考虑，则稀释过程取样引入的标准不确定度分量为：

$$u_{24}(C_b) = \frac{0.03}{20 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.087\%$$

C.1.3.2.5 稀释过程定容引入的不确定度分量 $u_{25}(C_b)$

在稀释过程中使用检定合格的 200mL 容量瓶，由检定证书得知，A 级合格最大允许误差为±0.15mL，则区间半宽 $a=0.15\text{mL}$ ，按均匀分布考虑，则稀释过程定容引入的标准不确定度分量为：

$$u_{25}(C_b) = \frac{0.15}{200 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.043\%$$

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：

$$u_2(C_b) = \sqrt{u_{21}^2(C_b) + u_{22}^2(C_b) + u_{23}^2(C_b) + u_{24}^2(C_b) + u_{25}^2(C_b)} \times 500 = 0.55\text{mg/L}$$

C.1.4 合成标准不确定度的计算

C.1.4.1 灵敏系数的确定

根据测量模型，得灵敏系数为：

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

各输入量彼此独立，得到方差：

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

C.1.4.2 标准不确定度汇总表

表 C.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 \cdot u_i$
$u_1(\bar{C})$	被校仪器的测量重复性	1.49 mg/L	$\frac{1}{C_m}$	0.15%
$u_{21}(C_b)$	标准物质不确定度	0.004%	$-\frac{1}{C_m}$	0.06%
$u_{22}(C_b)$	称量过程引入不确定度	0.006%		
$u_{23}(C_b)$	配制过程引入不确定度	0.023%		
$u_{24}(C_b)$	移取溶液引入不确定度	0.087%		
$u_{25}(C_b)$	稀释过程引入不确定度	0.043%		

C.1.4.3 合成标准不确定度的计算

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_1^2(\bar{C}) + c_2^2 \cdot u_2^2(C_b)} = 0.17\%$$

C.1.5 扩展不确定度的确定

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度计算为：

$$U = k \cdot u_c(\Delta C) = 0.34\%$$

C.1.6 结论

测定仪在标称范围上限值为1000mg/L时，在500mg/L校准点的测量示值误差的扩展不确定度：

$$U=0.4\%, k=2。$$

附录 C.2

测定仪温度示值误差测量不确定评定示例

C.2.1 概述

C.2.1.1 环境条件：环境温度：(15~35)℃，相对湿度：≤85%，恒温槽温度：25℃；

C.2.1.2 测量标准：精密温度计，最大允许误差：±0.1℃；

C.2.1.3 被测对象：TDS 测定仪，温度测量范围 (0~99)℃；

C.2.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。控制恒温槽温度为 25℃，同时读取测定仪的温度测量值和精密温度计示值，计算测量值与精密温度计示值的差值作为单次温度示值误差，取 3 次示值误差的平均值作为该点温度示值误差。

C.2.2 测量模型

$$\Delta t = t_m - t_b \quad (2)$$

式中，

t_m ——测定仪温度测量值，℃；

t_b ——精密温度计示值，℃；

C.2.3 标准不确定度分量评定

C.2.3.1 输入量 t_m 标准不确定度 $u_1(t_m)$ 的评定

输入量 t_m 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，设定恒温槽温度为 25℃，连续测量 10 次，得到测量列 (℃)：25.1，25.1，25.0，25.1，25.2，25.1，25.0，25.1，25.2，25.1 计算实验标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{m_i} - \bar{t}_m)^2}{n-1}} = 0.07 \text{ } ^\circ\text{C}$$

在实际测量中，计算 3 次温度示值误差的算术平均值作为该点温度示值误差，得到 $u_1(t_m)$ 为：

$$u_1(t_m) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.039 \text{ } ^\circ\text{C}$$

C.2.3.2 输入量 t_b 的标准不确定度评定 $u_2(t_b)$ C.2.3.2.1 精密温度计引入的不确定度分量 $u_{21}(t_b)$

在测量中使用 testo 的精密数字温度计，根据校准证书可得，其测量不确定度 $U=0.08^\circ\text{C}$ ， $k=2$ ，则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{21}(t_b) = \frac{0.08}{2} = 0.04 \text{ } ^\circ\text{C}$$

C. 2. 3. 2. 2 恒温槽温度均匀性引入的不确定度分量 $u_{22}(t_b)$

在测量中使用普通恒温水浴槽，根据校准证书可得，其测量不确定度 $U=0.06^{\circ}\text{C}$ ， $k=2$ ，则其引入的标准不确定度分量为：

$$u_{22}(t_b) = \frac{0.06}{2} = 0.03^{\circ}\text{C}$$

C. 2. 3. 2. 3 恒温槽温度波动性引入的不确定度分量 $u_{23}(t_b)$

在测量中使用普通恒温水浴槽，根据校准证书可得，其测量不确定度 $U=0.06^{\circ}\text{C}$ ， $k=2$ ，则其引入的标准不确定度分量为：

$$u_{23}(t_b) = \frac{0.06}{2} = 0.03^{\circ}\text{C}$$

以上各输入量彼此独立，则输入量 $u_2(t_b)$ 的标准不确定度为：

$$u_2(t_b) = \sqrt{u_{21}^2(t_b) + u_{22}^2(t_b) + u_{23}^2(t_b)} = 0.059^{\circ}\text{C}$$

C. 2. 4 合成标准不确定度的计算

C. 2. 4. 1 灵敏系数的确定

根据测量模型，得灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta t}{\partial t_m} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta t}{\partial t_b} = -1$$

各输入量彼此独立，得到方差：

$$u_c^2(\Delta t) = c_1^2 \cdot u_1^2(t_m) + c_2^2 \cdot u_2^2(t_b)$$

C. 2. 4. 2 标准不确定度汇总表

表 C. 2 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/ $^{\circ}\text{C}$	c_i	$ c_i \cdot u_i / ^{\circ}\text{C}$
$u_1(t_m)$	被校仪器的测量重复性	0.039	1	0.039
$u_{21}(t_b)$	精密温度计引入的不确定度	0.04	-1	0.059
$u_{22}(t_b)$	恒温槽均匀性引入不确定度	0.03		
$u_{23}(t_b)$	恒温槽波动性引入不确定度	0.03		

C. 2. 4. 3 合成标准不确定度的计算

$$u_c(\Delta t) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_1^2(t_m) + c_2^2 \cdot u_2^2(t_b)} = 0.070^{\circ}\text{C}$$

C. 2. 5 扩展不确定度的确定

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度计算为：

$$U = k \cdot u_c(\Delta t) = 0.14^{\circ}\text{C}$$

C.2.6 结论

测定仪在 25℃校准点的测量示值误差的扩展不确定度:

$$U=0.2^{\circ}\text{C}, k=2。$$