



# 福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1098—2020

---

## 游离氯分析仪校准规范

Calibration for chlorine analyzer

2020-1-14 发布

2020-4-14 实施

---

福建省市场监督管理局 发布

# 游离氯分析仪校准规范

Calibration for chlorine analyzer

JJF (闽) 1098—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

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：陈冬梅（福建省计量科学研究院）

参加起草人：林国辉（福建省计量科学研究院）

于 萍（福建省计量科学研究院）

杨 颖（龙岩市计量所）

罗荷洲（福州云石科技有限公司）

刘旗峰（福建省计量科学研究院）

# 目 录

1 范围.....	1
2 概述.....	1
3 计量特性.....	1
3.1 A类仪器.....	1
3.1.1 电位零点漂移.....	1
3.1.2 电位示值误差.....	1
3.1.3 示值误差.....	1
3.1.4 测量重复性.....	2
3.2 B类仪器.....	2
3.2.1 温度示值误差.....	2
3.2.2 蒸馏时间示值误差.....	2
3.2.3 气体流量误差.....	2
4 校准条件.....	2
4.1 环境条件.....	2
4.2 测量标准及其他设备.....	2
5 校准项目和校准方法.....	3
5.1 外观检查.....	3
5.2 校准前准备.....	3
5.3 A类仪器.....	3
5.3.1 电位零点漂移.....	3
5.3.2 电位示值误差.....	4
5.3.3 仪器示值误差.....	4
5.3.3 测量重复性.....	5
5.4 B类仪器.....	5
5.4.1 温度示值误差.....	5
5.4.2 蒸馏时间误差.....	5
5.4.3 气体流量误差.....	6
6 校准结果表达.....	6
7 复校时间间隔.....	7
附录 A.....	8
附录 B.....	10
附录 C.1.....	11
附录 C.2.....	14

# 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 GB/T 176-2008 方法测水泥氯离子、JTJ 270-1998《水运工程混凝土试验规程》等技术资料编制而成。

本规范为首次制定。

# 游离氯分析仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于建材水泥行业,测量范围(0.00001-0.1)mol/L的氯离子(游离氯)分析仪(以下简称仪器)的校准。

## 2 概述

游离氯分析仪分为两大类:

A类是根据游离氯的电势电位建立的电化学检测方法的仪器。该类仪器主要部件为离子选择电极,实验室内测定混凝土,砂石子,外加剂、拌和水等材料的水溶性氯离子含量。

B类是通过高温蒸馏分离后,用硝酸汞标准滴定溶液滴定分离出来的游离氯,从而实现对游离氯定量分析的仪器。已广泛用于建材水泥中游离氯的检测。

注:

## 3 计量特性

### 3.1 A类仪器

#### 3.1.1 电位零点漂移

不超过 $\pm 0.5\%$ FS。

#### 3.1.2 电位示值误差

不超过 $\pm 1\%$ FS

#### 3.1.3 示值误差

浓度范围	$>0.0001\text{ mol/L}$	$\leq 0.0001\text{ mol/L}$
最大允许误差	$\pm 10\%$	$\pm 0.00002\text{ mol/L}$

### 3.1.4 测量重复性

不大于 3 %

## 3.2 B 类仪器

### 3.2.1 温度示值误差

(150~300) °C: 不超过±5 °C

### 3.2.2 蒸馏时间示值误差

(10~15) min: 不超过±3 s。

### 3.2.3 气体流量误差

(0~200) mL/min, 不超过±5 mL/min。

以上指标不适用于符合性判定, 以供参考。

## 4 校准条件

### 4.1 环境条件

4.1.1 环境温度: (10~40) °C;

4.1.2 相对湿度: (35~85) %。

4.1.3 电源电压: (220±22)V; 频率: (50±1)Hz。

4.1.4 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。

### 4.2 测量标准及其他设备

#### 4.2.1 游离氯标准物质

水泥氯离子含量测定用标准样品, 相对不确定度不大于 2% ( $k=2$ ); 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 2%,  $k=2$ 。

4.2.2 pH 检定仪：0.003 级；

4.2.3 容量瓶：A 级；

4.2.4 吸量管：A 级；

4.2.5 秒表：分度值不大于 0.1 s；

4.2.6 电子天平：分度值不大于 0.1mg；

4.2.7 铂电阻温度计：二等；

## 5 校准项目和校准方法

### 5.1 外观检查

#### 5.1.1 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。

### 5.2 校准前准备

使用电极活化试剂对电极进行活化，电极活化时间不少于 1h。

### 5.3 A 类仪器

#### 5.3.1 电位零点漂移

连接 pH 检定仪与游离氯分析仪，调节 pH 检定仪，使其输出电位信号。仪器稳定后，输入 0.00 mV，记录仪器电位的初值  $C_0$ ，连续观察 10 min，记录最大波动值  $C_i$ 。按式 (1) 计算零点漂移  $\delta C_i$ ，取绝对值最大的  $\Delta C_i$  为仪器的零点漂移。

$$\delta C_i = \frac{C_i - C_0}{T} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$C_i$ —仪器在  $i$  时刻的示值，mV；

$C_0$ —仪器起始浓度值，mV；



$T$ —仪器的量程, mV;

$\delta C_i$ —仪器零点漂移, %FS。

注: 无电位测量功能的仪器, 此项免校。

### 5.3.2 电位示值误差

调节 pH 检定仪, 使其输出电位信号。仪器稳定后, 在量程范围内, 输入 0mV、 $\pm 1\text{mV}$ 、 $\pm 10\text{mV}$ 、 $\pm 100\text{mV}$ 、 $\pm 500\text{mV}$ 、 $\dots \pm E_m$  电信号, 记录游离氯分析仪的电位信号  $E_i$ , 取绝对值最大的  $\Delta E_i$  为仪器的电位示值误差。

$$\Delta E_i = \frac{E_i - E_s}{E_m} \quad (2)$$

$E_i$ —检定点的电位示值, mV;

$E_s$ —标准输入电位, mV;

$E_m$ —仪器的量程, mV;

$\Delta E_i$ —仪器电位示值误差, %FS。

注: 无电位测量功能的仪器, 此项免校。

### 5.3.3 仪器示值误差

在量程范围内, 均匀取 3 个测量点, 每个浓度值测量 3 次, 得到测量值  $C_i$ , 计算其平均值  $\bar{C}_i$ , 按式 (2) 分别计算上述 3 种浓度下仪器的相对示值误差  $\Delta C_i$ , 取绝对值最大的  $\Delta C_i$  为仪器的示值误差。

$$\Delta C_i = \frac{\bar{C}_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad \text{或} \quad \Delta C_i = \bar{C}_i - C_s \quad (3)$$

式中:

$\bar{C}_i$ —测量平均值, mol/L;

$C_s$ —游离氯溶液标准值, mol/L;

$\Delta C_i$ —仪器示值误差, %(mol/L)。

### 5.3.3 测量重复性

在选择的量程范围内, 选用中间点浓度的游离氯标准溶液, 对仪器连续测量 7 次, 记录测量值  $C_i$ , 按式 (3) 计算相对实验标准偏差, 即为仪器的测量重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_i^n (C_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$S_r$ —相对实验标准偏差, %;

$C_i$ —第  $i$  次仪器测量值, mol/L;

$\bar{c}$ —仪器测量平均值, mol/L;

$n$ —测量次数。

## 5.4 B 类仪器

### 5.4.1 温度示值误差

将铂电阻温度计置于炉膛内热电偶的工作端。设定仪器加热温度 200℃、255℃、280℃。待显示器温度和铂电阻温度计温度都稳定后, 读取显示器温度和铂电阻温度计温度, 每个校准点重复 3 次, 取两者之差的最大者作为仪器的温度示值误差。

$$\Delta A = A_i - A_s \quad (5)$$

式中:

$\Delta A$ —示值误差;

$A_i$ —3 次测量平均值;

$A_s$ —标准值。

### 5.4.2 蒸馏时间误差

将蒸馏仪计时装置设置 15min, 用秒表与蒸馏仪同时开始计时, 蒸馏仪

计时结束时，记录秒表的示值，计算秒表的示值与蒸馏仪设置时间的差值。重复以上操作三次，取三次差值的平均值，计算蒸馏时间示值误差，计算公式如（5）。

#### 5.4.3 气体流量误差

以标准流量计为标准和分析仪的流量计进行比较，将蒸馏仪与标准流量计串联，调节流速，检测校准点 150mL/min，当标准流量计和蒸馏仪的流量计达到稳定时，记录标准流量计和蒸馏仪流量计的示值，重复以上操作三次，取三次差值的平均值，计算差值作为气体流量误差，计算公式如（5）。

### 6 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（如果不在实验室内进行校准）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送校单位的名称和地址；
- 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受日期；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称和代号；
- i) 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范的偏离的说明；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；

- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制校准证书或校准报告的声明。

## 7 复校时间间隔

仪器的校准时间间隔建议为 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、仪器本身质量等诸因素所决定的。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。

## 附录 A

## 游离氯分析仪校准记录格式

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 电位零点漂移: mV/10min							
2 电位示值误差:							
3 仪器示值误差:							
标准溶液序号	1		3		4		
游离氯溶液参考值							
测量值							
测量平均值							
示值误差							
4 测量重复性							
测量序号	1	2	3	4	5	6	7
仪器示值							
6 温度误差 (℃):							
校准点	200 °C	误差	255 °C	误差	280 °C	误差	

参考值 1						
示值						
参考值 2						
示值						
参考值 3						
示值						
平均误差						
7 时间误差 (s):						
1	2	3	平均值	显示时间		
8 流量误差 (mL/min):						
1	2	3	平均值	仪器流量		
校准		校准日期		核验		证书编号

备注：本次校准结果的不确定度\_\_\_\_\_

## 附录 B

## 游离氯分析仪校准证书（内页）格式

校准环境条件：温度 \_\_\_\_\_℃                      相对湿度 \_\_\_\_\_%

校准技术依据：

1 外观及功能性检查

2 校准结果：

A 类仪器

序号	计量性能	
1	电位零点漂移	
2	电位示值误差	
3	示值误差	
4	测量重复性	

B 类仪器

温度示值误差：

时间示值误差：

流量示值误差：

校准结果的不确定度：

## 附录 C.1

## (一) 游离氯分析仪 (电化学电极法)

## 示值误差的测量不确定评定

## C.1.1 概述

C.1.1.1 环境条件：环境温度：(10~40)℃，相对湿度：≤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：游离氯分析仪 (电化学电极法)。

C.1.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。准确称取 0.585g 氯化钠纯度标准物质，溶解定容至 1000mL 容量瓶，获得 0.01 mol/L 母液。再取 5 mL 母液定容至 100mL 容量瓶，获得 0.0005 mol/L 游离氯标准溶液。测量浓度为 0.0001 mol/L 游离氯标准溶液，每点重复测量 3 次，计算平均值与标准值的差值作为仪器示值误差。

## 2 测量模型

$$\Delta C_i = \frac{\bar{C}_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中，

$\bar{C}_i$ —仪器测量平均值，mol/L；

$C_s$ —游离氯溶液标准值，mol/L；

$\Delta C_i$ —仪器示值误差，%。

## 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  $u(\bar{C})$  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，测量浓度为 0.0005mol/L 模拟游离氯标准溶液重复 10 次，测量值分别为：(mol/L)

0.00053、0.00052、0.00053、0.00050、0.00049、0.00049、0.00052、0.00052、0.00051、0.00054

求得测量平均值和实验标准偏差如下：

$$S = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{10-1}} \times 100\% = 3.1\%$$

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



$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = \frac{S}{\sqrt{3}} = 1.8\%$$

### C.1.3.2 输入量 $C_s$ 的标准不确定度评定 $u(C_s)$

#### C.1.3.2.1 标准物质引入的不确定度分量 $u_{1\text{rel}}(C_s)$

所用氯化钠纯度标准物质由中国计量科学研究院生产,其溯源证书上的扩展不确定度为  $U_{\text{rel}}=0.008\%$ ,  $k=2$ 。则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{1\text{rel}}(C_s) = \frac{0.008\%}{2} = 0.004\%$$

#### C.1.3.2.2 母液配置时引入的不确定度分量 $u_{2\text{rel}}(C_s)$

①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(0~50.0000)g范围内,其最大允许误差为 $\pm 0.5\text{mg}$ ,则区间半宽  $\alpha=0.5\text{mg}$ ,按均匀分布考虑,在本次实验中称取的质量为 0.585g,配制母液,则其引入的标准不确定度分量为:

$$u_{21\text{rel}}(C_s) = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{0.585 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.049\%$$

②定容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 $\pm 0.4\text{mL}$ ,则区间半宽  $\alpha=0.4\text{mL}$ ,按均匀分布考虑,则其引入的标准不确定度分量为:

$$u_{22\text{rel}}(C_s) = \frac{0.4}{1000 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.023\%$$

以上①和②输入量彼此独立,则输入量  $u_{2\text{rel}}(C_s)$  的标准不确定度为:

$$u_{2\text{rel}}(C_s) = \sqrt{u_{21\text{rel}}^2(C_s) + u_{22\text{rel}}^2(C_s)} = 0.054\%$$

#### C.1.3.2.2 稀释过程定容引入的不确定度分量 $u_{3\text{rel}}(C_s)$

移取 5mL 浓度为 0.0100 mol/L 游离氯标准物质至 100mL 容量瓶定容至刻度,即可配制 0.0005mol/L 模拟游离氯标准溶液。

其中 A 级 100mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.1\text{mL}$ ,按均匀分布考虑,引入的不确定度为 0.058%; A 级合格的 5mL 单标线吸量管的容量允差 $\pm 0.025\text{mL}$ ,按均匀分布考虑,引入的不确定度为 0.289%。

则稀释过程引入的不确定度为:

$$u_{3\text{rel}}(C_s) = \sqrt{0.289^2 + 0.058^2} = 0.30$$

以上 3.2.1、3.2.2、3.2.3 各输入量彼此独立,则输入量  $u_{\text{rel}}(C_s)$  的标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{u_{1\text{rel}}^2(C_s) + u_{2\text{rel}}^2(C_s) + u_{3\text{rel}}^2(C_s)} = 0.30\%$$

### C.1.4 合成标准不确定度的计算

#### C.1.4.1 标准不确定度汇总表

表 D. 1 标准不确定汇总表

相对标准不确定度分量 $u_i$	不确定度来源	相对标准不确定度	
$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	被校仪器的测量重复性	1.8 %	
$u_{1\text{rel}}(C_s)$	标准物质不确定度	0.0040 %	0.30 %
$u_{2\text{rel}}(C_s)$	母液配制过程引入不确定度	0.054 %	
$u_{3\text{rel}}(C_s)$	稀释过程引入不确定度	0.295	

## C.1.4.2 合成标准不确定度的计算

$$u_{\text{rel}}(\Delta C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{C}) + u_{\text{rel}}^2(C_s)} = 1.8\%$$

## 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：

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_{\text{rel}}(\Delta C) = 3.6\%$$

## C.1.6 结果及其不确定度评定报告

分析仪的测量结果的扩展不确定度：

$$U_{\text{rel}} = 4\%, k=2。$$

## 附录 C.2

## (二) 游离氯分析仪 (B 类)

## 示值误差的测量不确定评定

## C.2.1 概述

C.2.1.1 环境条件：环境温度：(10~40) °C，相对湿度：≤85%，超纯水温度：25 °C；

C.2.1.2 测量标准：标准温度计、秒表、标准流量计。

C.2.1.3 被测对象：游离氯分析仪 (B 类)。

C.2.1.4 测量方法：采用直接比较法测量。温度校准点为 255 °C，时间校准点为 600 s，流量校准点为 150 mL/min，每校准点重复测量 3 次，计算设定校准点与标准测量平均值的差值作为仪器示值误差。

## C.2.2 测量模型

$$\Delta C = C_i - \bar{C} \quad (1)$$

式中，

$\bar{C}$ —测量平均值；

$C_i$ —校准点值；

$\Delta C$ —仪器示值误差。

## C.2.3 标准不确定度分量评定

输入量  $\bar{C}$  的不确定度来源主要是仪器的测量重复性和标准仪器的误差。

C.2.3.1 输入量  $\bar{C}$  标准不确定度  $u(\bar{C})$  的评定

重复性误差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，在温度校准点为 255 °C，时间校准点为 600 s，流量校准点为 150 mL/min，连续重复测量 3 次，测量值及极差法估算实验标准偏差如下：n=3，查表 C=1.69

0.00052    0.00053    0.0005    0.00049    0.00052    0.00054    0.00051    0.000516

C.2.3.2 标准仪器的不确定度  $u(C_s)$ 

①标准温度计校准证书上温度 (0-300) °C 内，扩展不确定度  $U = 0.080$  °C,  $k=2$ ；按均匀

分布考虑， $u_1(C_s) = \frac{0.080}{2 \times \sqrt{3}} = 0.02$  °C

②标准秒表最大允许误差为 ±0.07s，按均匀分布考虑， $u_2(C_s) = \frac{0.070}{\sqrt{3}} = 0.04$ s

③标准流量计校准证书上，扩展不确定度  $U = 0.6\%$ ,  $k=2$ ；按均匀分布考虑，

$$u_3(C_s) = \frac{0.6\% \times 150}{2 \times \sqrt{3}} = 0.26 \text{ mL/min}$$

## C.2.4 合成标准不确定

输入量之间彼此独立

$$u(\Delta C) = \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_i)}$$

$$\text{温度: } u_3(C) = \frac{\sqrt{0.51^2+0.02^2}}{255} \times 100\%=0.2\%$$

$$\text{时间: } u_2(C) = \frac{\sqrt{0.15^2+0.04^2}}{600} \times 100\%=0.1\%$$

$$\text{流量: } u_3(C) = \frac{\sqrt{1.02^2+0.26^2}}{150} \times 100\%=0.7\%$$

### C.2.5 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ , 扩展不确定度为:

- ①温度示值相对扩展不确定度:  $U_{\text{rel}}=0.4\%$ ,  $k=2$ ;
  - ②时间示值相对扩展不确定度:  $U_{\text{rel}}=0.2\%$ ,  $k=2$ ;
  - ③流量示值相对扩展不确定度:  $U_{\text{rel}}=1.4\%$ ,  $k=2$ ;
-