



福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1113—2020

总磷分析仪校准规范

Calibration Specification for Total Phosphorus Analyzer

2020—12—16 发布

2021—3—16 实施

福建省市场监督管理局 发布

总磷分析仪校准规范

JJF (闽) 1113— 2020

Calibration Specification for

Total Phosphorus Analyzer

本规范经福建省市场监督管理局于2020年12月16日批准，自2021年3月16日起实施。

归口单位：福建省市场监督管理局

主要起草单位：龙岩市计量所

本规范委托龙岩市计量所负责解释

本规范主要起草人：

郑振强（龙岩市计量所）

杨 颖（龙岩市计量所）

林福财（龙岩市计量所）

陈健果（龙岩市计量所）

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	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 校准用计量器具及配套设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 温度偏差和温度均匀度	(2)
6.2 消解时间示值误差	(3)
6.3 浓度示值误差	(3)
6.4 重复性	(3)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 钼酸盐溶液的配制	(6)
附录 B 零点校准液以及标准溶液的配制	(7)
附录 C 总磷分析仪校准记录参考格式	(8)
附录 D 总磷分析仪校准证书内页参考格式	(10)
附录 E 总磷分析仪浓度示值误差的不确定度评定示例	(11)
附录 F 总磷分析仪温度偏差的不确定度评定示例	(14)

引 言

本规范依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》以及 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》等相关技术规范进行编写。

本规范的技术指标参考了 GB/T 11893《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》的相关内容。

本规范为首次发布。

总磷分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于实验室总磷分析仪（钼酸铵分光光度法）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列版本的文件：

GB/T 6682 《分析实验室用水规格和试验方法》

GB/T 11893 《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》

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

总磷分析仪是用于测定水中总磷含量的仪器。其原理是在中性条件下用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）为氧化剂使试样消解，将所含磷全部转化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物，然后根据朗伯-比尔定律进行测量。

总磷分析仪（以下简称仪器）主要由光源、光准直单元、样品室、信号检测传输系统和显示与处理系统等部分组成，部分仪器还配有专用消解仪。

4 计量特性

仪器计量性能要求见表 1。

表 1 计量性能要求

计量性能	性能指标	
温度偏差*	±2 °C	
温度均匀度*	≤3 °C	
消解时间示值误差*	±30 s	
浓度示值误差	(0~0.5) mg/L	>0.5 mg/L
	±0.05 mg/L	±10%
重复性	≤3%	
注：1、带“*”项目仅适用于配备消解仪的仪器；2、以上指标要求不用于合格性判断，仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度：(15~35) °C。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 供电电源：电压 (220±22) V，频率 (50±0.5) Hz，或满足仪器说明书要求。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 温度测量设备：测量范围 (100~200) °C，最大允许误差：±0.5 °C；

5.2.2 水中总磷溶液有证标准物质：相对扩展不确定度优于 3% ($k=2$)。零点校准液以及标准溶液配制方法见附录 B。

5.2.3 秒表：最小分度值不大于 0.1 s，最大允许误差：±0.1 s/h。

5.2.4 玻璃量器：均为 A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 温度偏差和温度均匀度

消解仪在 120 °C 下预热 30min 后，均匀分布地选取 6 个消解孔（少于 6 个孔时全部选取），将温度测量设备分别插入消解孔内，待温度稳定后，间隔 5min 读取一个数，共读取 7 次。按公式（1）、公式（2）和公式（3）求温度上偏差、温度下偏差和温度均匀度。

$$\Delta T_{i\max} = T_{i\max} - T_S \quad (1)$$

$$\Delta T_{i\min} = T_{i\min} - T_S \quad (2)$$

式中：

$\Delta T_{i\max}$ ——消解孔 i 的温度上偏差，°C；

$\Delta T_{i\min}$ ——消解孔 i 的温度下偏差，°C；

$T_{i\max}$ ——消解孔 i 在规定时间内 n 次测量的最高温度，°C；

$T_{i\min}$ ——消解孔 i 在规定时间内 n 次测量的最低温度，°C；

T_S ——设定温度，°C。

取所有消解孔中， $\Delta T_{i\max}$ 和 $\Delta T_{i\min}$ 绝对值最大者作为仪器的温度上偏差和温度下偏差。

$$\Delta T_u = \sum_{j=1}^n (T_{j\max} - T_{j\min}) / n \quad (3)$$

式中：

ΔT_u ——温度均匀度, °C;

$T_{j\max}$ ——各消解孔在第 j 次测得的最高温度, °C;

$T_{j\min}$ ——各消解孔在第 j 次测得的最低温度, °C;

n ——测量次数。

6.2 消解时间示值误差

仪器稳定后, 按下仪器消解键, 同时开始计时, 待消解结束时停止计时, 记下消解时间, 重复测量 3 次。按公式 (4) 计算消解时间相对误差。

$$\Delta t = t_0 - \bar{t} \quad (4)$$

式中:

Δt ——消解时间示值误差, s;

t_0 ——消解时间设定值, s;

\bar{t} ——消解时间 3 次测量平均值, s。

6.3 示值误差

仪器开机预热稳定, 处于正常工作状态后, 按照使用说明书对仪器进行校正, 在仪器测量范围内, 分别选取浓度约为量程 20%, 50%, 80% 的总磷标准溶液, 经显色反应后依次注入仪器样品池中, 每个浓度点测量 3 次, 记录仪器示值。按公式 (5) 计算每个浓度点的相对误差 Δc_r 。对于多量程仪器的其他量程, 可参照上述方法进行校准。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

Δc_r ——相对误差, %;

\bar{c} ——3 次测量结果的平均值, mg/L;

c_s ——标准溶液浓度值, mg/L。

6.4 重复性

仪器开机预热稳定, 处于正常工作状态后, 选取浓度约为量程 50% 的总磷标准溶液, 经显色反应后注入仪器样品池中, 连续测量 6 次, 记录仪器示值, 按公式 (6) 计算其重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

s_r ——重复性，%；

c_i ——第 i 次测量值，mg/L；

\bar{c} ——6 次测量结果的算术平均值，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或校准报告上反映。

校准证书或报告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相关时，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) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效的标识；
- o) 校准结果仅对校准对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制校准证书的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔最长不超过一年，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

钼酸盐溶液的配制

溶解 13g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{M}_{07}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100mL 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑钾 $[\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 于 100mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300mL 硫酸(1+1)中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

附录 B

零点校准液以及标准溶液的配制

B.1 零点校准液

使用蒸馏水或满足分析实验室二级水要求的纯水。

B.2 总磷标准溶液的配制

根据校准所需总磷标准溶液的浓度、用量及所用的水中总磷标准物质的浓度，配制校准用的总磷标准溶液。例如，准确移取 20 mL 质量浓度为 500 mg/L 的水中总磷标准物质，置于 1000 mL 容量瓶中，用 B.1 零点校准液稀释至刻度，定容并摇匀，即得 1 L 质量浓度为 10 mg/L 的总磷标准溶液。总磷标准溶液应现配现用。

附录 C

总磷分析仪校准记录参考格式

委托单位：_____，校准依据：_____，证书编号：_____

制造厂：_____，型号规格：_____，出厂编号：_____

校准地点：_____，温度：_____℃，相对湿度：_____%

器具名称 型号 编号 技术特征 证书编号 有效期

1、温度偏差和温度均匀度（设定温度 $T_S =$ _____）								
消解孔号 测量值/℃ 次数	1	2	3	4	5	6	7	8
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
最高温度								
最低温度								
温度上偏差/℃			温度下偏差/℃			温度均匀度/℃		
2、消解时间示值误差（消解时间设定值 $t_0 =$ _____）								
序号	1	2	3	\bar{t}				
测量值/s								
消解时间示值误差/s								

3、浓度示值误差								
标准溶液序号		1	2	3	4			
总磷溶液浓度值/ (mg/L)								
测量值/ (mg/L)	1							
	2							
	3							
平均值/ (mg/L)								
示值误差								
4、重复性								
测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	重复性/%
测量值/ (mg/L)								
浓度示值误差的扩展不确定度:								
温度偏差的扩展不确定度:								

校准员: _____ 核验员: _____ 校准日期: _____

—

附录 D

总磷分析仪校准证书内页参考格式

1、温度上偏差： ； 温度下偏差：

2、温度均匀度：

3、消解时间示值误差：

4、浓度示值误差：

5、重复性：

浓度示值误差的扩展不确定度：

温度偏差的扩展不确定度：

附录 E

总磷分析仪浓度示值误差的不确定度评定示例

E.1 概述

测量依据: JJF (闽) ***-**** 《总磷分析仪校准规范》;

环境条件: 温度: (5~35) °C; 相对湿度: 不大于 85%;

测量标准: 水中总磷溶液标准物质;

测量对象: 总磷分析仪, 最大允许误差不大于 10%;

测量过程: 仪器开机预热稳定, 处于正常工作状态后, 按照使用说明书对仪器进行校正, 在仪器测量范围内, 分别选取浓度约为量程 20%, 50%, 80% 的总磷标准溶液, 经显色反应后依次注入仪器样品池中, 每个浓度点测量 3 次, 记录仪器示值。按公式计算每个浓度点的示值误差 Δc 。

E.2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s$$

式中:

Δc —— 浓度示值误差, mg/L;

\bar{c} —— 3 次测量值的算术平均值, mg/L;

c_s —— 标准溶液浓度值, mg/L。

E.3 合成方差和灵敏系数

由于 \bar{c} 和 c_s 互不相关, 则 $u_c^2(\Delta c) = c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)$

其中 $c_1 = 1$; $c_2 = -1$

E.4 标准不确定度分量的评定

E.4.1 水中总磷溶液标准物质的不确定度评定

以 10.00mg/L 总磷标准溶液的为例进行不确定度评定。

10.00mg/L 总磷标准溶液的配制: 用 5mL 的单标线吸量管吸取 5mL 的 500mg/L 水中总磷溶液标准物质, 移进 250mL 的容量瓶中。

标准溶液的不确定度主要由高浓度标准溶液的不确定度 $u(c)$ 及稀释过程中容量瓶引入的不确定度 $u(R)$ 和单标线吸量管引入的不确定度 $u(F)$ 构成。

E.4.1.1 高浓度标准溶液的相对标准不确定度 $u_{rel}(c)$ 的评定

校准使用的标准溶液是由四川中测标物科技有限公司提供, 标准值为 500mg/L, 证书上给出的相对扩展不确定度为 2% ($k=2$), 则

$$u_{rel}(c) = \frac{2\%}{2} = 0.01$$

E. 4. 1. 2 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$ 的评定

使用的 250mL 容量瓶的最大允许误差为 $\pm 0.15\text{mL}$ ，服从均匀分布，则其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(R) = \frac{0.15}{250 \times \sqrt{3}} = 0.00035$$

E. 4. 1. 3 单标线吸量管引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(F)$ 的评定

使用的 5mL 单标线吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.015\text{mL}$ ，服从均匀分布，则其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(F) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} = 0.00173$$

由于 $u_{rel}(c)$ ， $u_{rel}(R)$ 和 $u_{rel}(F)$ 各自独立，则标准溶液的相对不确定度

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(F)^2 + u_{rel}(R)^2} = 0.01015$$

因 $c_s = 10\text{mg/L}$ ，则标准溶液的不确定度为

$$u(c_s) = c_s \times u_{rel}(c_s) = 0.102 \text{ mg/L}$$

E. 4. 2 输入量 \bar{c} 引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

输入量 \bar{c} 标准不确定度来源主要来自测量的重复性，可以通过连续测量得到测量列，采用 A 类方法进行评定。选择一台总磷分析仪测量总磷标准溶液。重复测量 6 次，测量数据见下表。

测量值(mg/L)						平均值(mg/L)
10.19	10.15	10.20	10.21	10.26	10.19	10.21
10.24	10.18	10.17	10.22	10.25	10.24	

$$\text{单次实验标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.0359 \text{ mg/L}$$

实际情况以 3 次测量算术平均值为测量结果，故取 $N=3$ ，则得到

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{N}} = 0.021 \text{ mg/L}$$

E. 5 合成标准不确定度

由于 \bar{c} 和 c_s 互不相关，则

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = 0.104 \text{ mg/L}$$

E.6 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c(\Delta c) = 0.21 \text{ mg/L}$$

附录 F

总磷分析仪温度偏差的不确定度评定示例

F.1 概述

测量依据：JJF (闽) ***-*** 《总磷分析仪校准规范》；

环境条件：温度：(15~35) °C；相对湿度：不大于 85%；

测量标准：温湿度试验设备自动检定系统；

测量对象：总磷分析仪，最大允许误差不大于 ±2°C；

测量过程：按照 JJF (闽) ***-*** 《总磷分析仪校准规范》的校准要求，将温湿度试验设备自动检定系统的温度传感器在总磷分析仪的消解仪内布点，总磷分析仪设定校准点并开启运行。待总磷分析仪达到设定值且稳定后开始记录仪器的温度示值及各温度测试点的温度，记录时间间隔为 5min，30min 内共记录 7 组数据。温度上偏差为各测试点 30min 内测量的最高温度与设定温度的差值。由于上偏差与下偏差不确定度来源和数值相同，因此仅以温度上偏差为例进行不确定度评定。

F.2 测量模型

$$\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_s$$

式中：

ΔT_{\max} —— 温度上偏差，°C；

T_{\max} —— 消解孔在规定时间内测量的最高温度，°C；

T_s —— 设定温度，°C。

F.3 合成方差和灵敏系数

由于 T_{\max} 和 T_s 互不相关，则 $u_c^2(\Delta T_{\max}) = c_1^2 u^2(T_{\max}) + c_2^2 u^2(T_s)$

其中 $c_1 = 1$ ； $c_2 = -1$ 。

F.4 标准不确定度分量

F.4.1 总磷分析仪分辨力引入的标准不确定度分量 u_1

总磷分析仪的分辨力为 1°C，用 B 类评定，按均匀分布考虑，取 $k = \sqrt{3}$ ，则

$$u_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.289^\circ\text{C}$$

F. 4.2 测量重复性引入的标准不确定度分量 u_2

在校准点 120°C 对总磷分析仪进行 10 次独立测量，测量数据见下表。

测量值 ($^\circ\text{C}$)					平均值 ($^\circ\text{C}$)
119.4	119.4	119.4	119.5	119.5	119.46
119.4	119.5	119.4	119.5	119.6	

$$\text{单次实验标准偏差为: } s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [T_{oi} - \bar{T}_o]^2}{(n-1)}} = 0.07^\circ\text{C}$$

实际情况以 7 次测量值的算术平均值为测量结果，故取 $N=7$ ，则得到

$$u_2 = \frac{s_1}{\sqrt{N}} = 0.026^\circ\text{C}$$

由于 u_1 和 u_2 各自独立，则

$$u(T_{\max}) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.289^2 + 0.026^2} = 0.290^\circ\text{C}$$

F. 4.3 温度测量设备分辨力引入的标准不确定度分量 u_3

温湿度试验设备自动检定系统的分辨力为 0.1°C ，用 B 类评定，按均匀分布考虑，取 $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_3 = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029^\circ\text{C}$$

F. 4.4 温度测量设备修正值引入的标准不确定度分量 u_4

温湿度试验设备自动检定系统温度修正值最大不确定度 $U=0.15^\circ\text{C}$ ， $k=2$ ，则温度修正值引入的标准不确定度分量：

$$u_4 = \frac{0.15}{2} = 0.075^\circ\text{C}$$

由于 u_3 和 u_4 各自独立，则

$$u(T_s) = \sqrt{u_3^2 + u_4^2} = \sqrt{0.029^2 + 0.075^2} = 0.080^\circ\text{C}$$

F. 5 合成标准不确定度

由于 T_{\max} 和 T_S 互不相关, 则

$$u_c(\Delta T_{\max}) = \sqrt{c_1^2 u^2(T_{\max}) + c_2^2 u^2(T_S)} = 0.30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

F.6 扩展不确定度的评定

取 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u_c(\Delta T_{\max}) = 0.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$
