



福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1109-2020

碱含量测定仪校准规范

Calibration Specification for
Alkali Content Measuring Determinator

2020-12-16 发布

2021-03-16 实施

福建省市场监督管理局 发布

碱含量测定仪校准规范

JJF (闽) 1109 — 2020

Calibration Specification for Alkali Content Measuring Determinator

本规范经福建省市场监督管理局于 2020 年 12 月 16 日批准，并自
2021 年 03 月 16 日起施行。

归口单位：福建省市场监督管理局

起草单位：福建省计量科学研究院

本规程主要起草人：

于 萍（福建省计量科学研究院）

陈冬梅（福建省计量科学研究院）

骆新峥（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）

杨 莺（福建省计量科学研究院）

目 录

引言·····	II
1 范围·····	1
2 引用文件·····	1
3 概述·····	1
4 计量特性要求·····	1
5 校准条件·····	2
6 校准项目和方法·····	2
7 校准结果表达·····	5
8 复校时间间隔·····	5
附录 A·····	6
附录 B·····	7
附录 C·····	9
附录 D·····	10

引 言

本规范依据 GB/T 176-2017 《水泥化学分析方法》、JJG 757-2018 《实验室离子计检定规程》、JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》制定。

本规范为首次制定。

碱含量测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于对混凝土（包括新拌混凝土、湿混凝土、硬质混凝土粉状样品等）以及混凝土原材料（包括水泥、化学外加剂、掺合料等）中的碱含量进行测定的碱含量测定仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJG 757-2018 《实验室离子计检定规程》

JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》

GB/T 176-2017 《水泥化学分析方法》

凡是注日期的引用文件，仅在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

碱含量测定仪是一种电化学分析仪器。该仪器主要由电计和测量电极两部分组成。电计由阻抗转换器、电位放大器、功能调节器和显示器等部分组成。测量电极包括复合钾离子电极和复合钠离子电极。利用离子选择电极法(ion selective electrode)，将两根电极预先活化并标定后，浸入待测溶液，电池的电动势可以直接显示为电位值，也可以经电计转换后显示为浓度值。

4 计量特性

4.1 电计示值误差

不超过 $\pm 2\%FS$ 。

4.2 电计示值重复性

不大于 1%。

4.3 仪器示值相对误差

仪器示值相对误差不超过 $\pm 10\%$ 。

4.4 仪器示值重复性

仪器示值重复性不大于 3%。

5 校准条件

5.1 环境条件

温度：(10~40)℃；

相对湿度：≤85%；

电源：电压为(220±22)V；频率为(50±1)Hz；

无影响仪器正常工作的磁场干扰和振动，应避开腐蚀性气体。

仪器机壳必须接地。校准过程中，应使用高绝缘输出接头、屏蔽导线等。

5.2 校准用测量设备

5.2.1 酸度计检定仪，准确度等级：0.003级；

5.2.2 单标线容量瓶：A级；

5.2.3 单标线移液管：A级；

以上检定用设备均应经过检定或校准，并符合要求。

5.3 有证标准物质

应使用经政府计量行政部门批准的有证标准物质：

氢氧化钠容量分析用溶液标准物质：标称值 0.1002mol/L, $U_{rel}=0.2\%$, $k=2$ ；

氢氧化钾容量分析用溶液标准物质：标称值 0.1008mol/L, $U_{rel}=0.2\%$, $k=2$ 。

6 校准项目和校准方法

6.1 外观检查

6.1.1 仪器外观

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。

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。

6.1.2 复合钠/钾离子选择电极

复合钠/钾离子选择电极应有足够的内充液，端部薄膜不应有脱胶或变色，电极插头应清洁、干燥。

6.2 电计示值误差

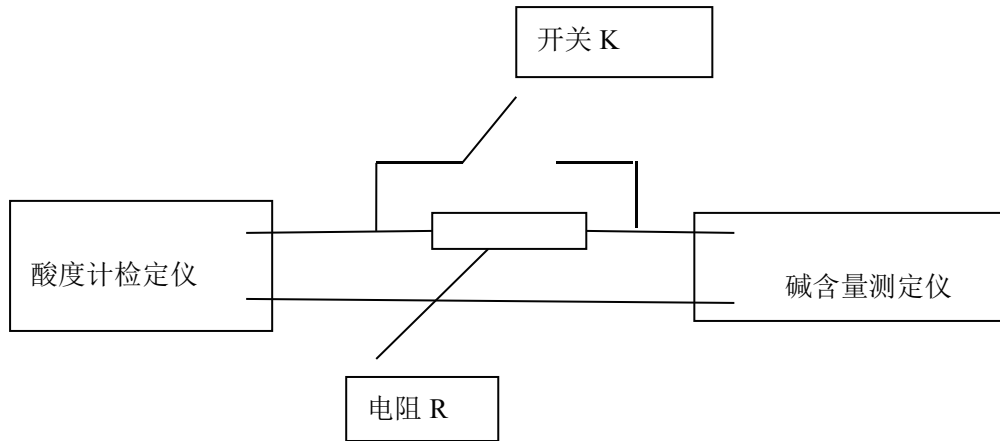


图1 校准原理图

按图1接好线路，开关K接通，高阻R短路，将酸度计检定仪的“pH—mV”选择开关置于mV档。调节检定仪，使其输出毫伏电位信号 E_b ，输入仪器电计，测量并记录电计读数。毫伏示值检定点为：0 mV、±10 mV、±50 mV、±100 mV、±200 mV…直至仪器满量程电位值。用递增和递减的方法各测量一次，计算电计电位示值平均值 $\overline{E_p}$ 。按式(1)计算电计示值相对误差 ΔE 。其中，取绝对值最大的为电计电位示值相对误差。

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

式中：

ΔE —电计示值相对误差，%；

E_m —满量程电位值，mV；

E_b —校准点输入电位值，mV；

$\overline{E_p}$ —输入示值的平均值，mV。

6.3 电计示值重复性

按图1接好线路，调节检定仪，使其输出标准电位信号值+300mV，输入仪器电计，测量并记录电计示值 E_i 。重复测量7次，按式(2)计算电计电位示值重复性 s_E 。

$$s_E = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (E_i - \bar{E}_i)^2}{6}}}{\bar{E}_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

s_E —电计示值重复性, %;

E_i — i 组测量的电计示值, mV;

\bar{E}_i —电计示值平均值, mV。

用同样的方法校准, 当检定仪输入标准电位信号值-300 mV时, 电计电位示值重复性 s'_E 。取 s_E 和 s'_E 中较大值作为电计电位示值重复性。

6.4 仪器示值相对误差

在仪器正常工作条件下, 选用活化好的电极, 按仪器满量程浓度的 80%处进行标定, 然后选择满量程浓度的 20%, 40%, 60%处, 用标准溶液进行测量, 每个浓度重复测量 3 次, 取其算术平均值作为仪器的测量值, 按公式 (3) 分别计算上述 3 种浓度下仪器的示值相对误差 ΔC_i , 取绝对值最大的 ΔC_i 为仪器的示值相对误差。

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

式中:

\bar{C}_i —3次测量平均值, mol/L;

C_s —标准物质浓度, mol/L;

ΔC_i —仪器示值相对误差, %。

6.5 仪器示值重复性

按 6.4 的测量条件, 选取满量程 40%的标准溶液, 对仪器进行连续 7 次测量, 记录测量值 C_i , 按式 (4) 计算相对标准偏差, 即为仪器示值重复性。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}}}{\bar{C}_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

RSD —相对标准偏差, %;

C_i —第 i 次仪器测量值, mol/L;

\bar{C}_i —测量平均值, mol/L;

n —测量次数。

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。

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,建议有效期一般不超过1年。

附录 A

钾、钠离子选择性电极的活化及使用

用蘸有四氯化碳或酒精的棉球将电极表面擦洗干净后，用清水清洗，然后将其浸泡在 5% 的 HCL 中 15~20 分钟，拿出用清水冲洗干净，再用 0.01mol/L 的氯化钾（氯化钠）溶液活化 1~2 小时，最后用去离子水清洗，擦干，方可使用。

电极活化结束后，以电极对目标物响应值在 5min 内的变化不超过 2% 表示电极可以正常使用。

附录 B

碱含量测定仪校准记录式样

送检单位					记录编号				
仪器名称					生产厂家				
型号规格					出厂编号				
主要测量设备	名称	型号	编号	测量范围	证书编号	技术特征	有效期至		
标准设备/样品检查	校准前： <input type="checkbox"/> 正常， <input type="checkbox"/> 不正常_____				校准后： <input type="checkbox"/> 正常， <input type="checkbox"/> 不正常_____				
校准环境条件	温度(℃)		相对湿度(%)		校准地点				
校准依据									
校准项目：									
1. 外观	<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合								
2. 仪器示值相对误差									
标准溶液浓度(mol/L)	测量值(mol/L)					平均值(mol/L)		相对误差(%FS)	
	K ⁺		Na ⁺			K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺
校准		校准日期		核验		核验日期		证书编号	

(共2页 第1页)

碱含量测定仪校准记录格式 (续页)

送检单位						记录编号					
3. 仪器示值重复性											
测量序号		1	2	3	4	5	6	7	RSD		
K ⁺ (mol/L)											
Na ⁺ (mol/L)											
4. 电计示值误差											
					量程范围					mV	
标称值		电计示值 mV		电计示值误差%FS		标称值		电计示值 mV		电计示值误差%FS	
mV		K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	mV		K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺
0						0					
10						-10					
50						-50					
100						-100					
200						-200					
300						-300					
400						-400					
500						-500					
600						-600					
700						-700					
800						-800					
900						-900					
1000						-1000					
1100						-1100					
1200						-1200					
1300						-1300					
1400						-1400					
1500						-1500					
1600						-1600					
1700						-1700					
1800						-1800					
1900						-1900					
2000						-2000					
5. 电计示值重复性											
电位设置 mV		1	2	3	4	5	6	7	平均值	S _E	
K ⁺	-300										
	+300										
Na ⁺	-300										
	+300										
不确定度:											

附录 C

碱含量测定仪校准证书（内页）格式

“碱含量测定仪校准证书”内页至少包括以下内容：

校准环境条件：温度_____ °C 相对湿度_____ %

校准技术依据：

校准结果

1. 电计示值误差
2. 电计重复性
3. 仪器示值相对误差
4. 仪器示值重复性

校准结果的不确定度：

附录 D

碱含量测定仪仪器示值误差测量结果的不确定度评定

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度（10~40）℃，相对湿度≤85%。

C.1.2 测量标准：氢氧化钠容量分析用溶液标准物质

标准值：0.1002mol/L，相对扩展不确定度： $U_{rel}=0.2\%$ （ $k=2$ ）。

C.1.3 被测对象：碱含量测定仪。

C.1.4 测量过程：采用直接比较法测量。用单标线移液管准确移取 10mL 氢氧化钠容量分析用溶液标准物质，定容至 25mL 容量瓶中，获得 0.040 mol/L 氢氧化钠溶液。测量浓度为 0.040mol/L 的氢氧化钠溶液，重复测量 3 次，计算该仪器的示值误差。

C.1.5 评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定结果。

C.2 测量模型

$$\Delta C = \bar{C}_m - C_s$$

式中：

\bar{C}_m —仪器测量平均值，mol/L；

C_s —碱溶液标准值，mol/L；

ΔC_i —仪器示值误差，mol/L。

C.3 测量不确定度的评定

C.3.1 输入量 C_m 的标准不确定度 $u(C_m)$ 的评定

输入量 C_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，测量浓度为 0.040mol/L 的氢氧化钠溶液，重复测量 10 次，测量值见表 1(mol/L)：

表 1 0.040mol/L 氢氧化钠溶液 10 次测量值

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
示 值 (mol/L)	0.043	0.042	0.043	0.040	0.039	0.042	0.042	0.041	0.043	0.039	0.041

求得实验相对标准偏差和不确定度如下：

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}}{\bar{C}_i} \times 100\% = 3.811\%$$

$$u(C_m) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 2.200\%$$

C.3.2 输入量 C_s 的标准不确定度评定 $u(C_s)$

C.3.2.1 标准物质引入的不确定度分量 $u_{1rel}(C_s)$

所用氢氧化钠容量分析用溶液标准物质，其标准物质证书号为 GBW(E)081603，其溯源证书上的相对扩展不确定为 $U_{rel}=0.2\%$ ， $k=2$ 。则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{1rel}(C_s) = \frac{0.2\%}{2} = 0.1\%$$

C.3.2.2 稀释过程定容引入的不确定度分量 $u_{2rel}(C_s)$

移取 10mL 浓度为 0.1002 mol/L 的氢氧化钠标准物质溶液至 25mL 容量瓶定容至刻度，即可配制 0.040mol/L 模拟氢氧化钠标准物质溶液。

其中 A 级 25mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.03\text{mL}$ ，按均匀分布考虑，引入的不确定度为 0.018%；A 级合格的 10mL 单标线吸量管的容量允差 $\pm 0.020\text{mL}$ ，按均匀分布考虑，引入的不确定度为 0.012%。

则稀释过程引入的不确定度为：

$$u_{2rel}(C_s) = \sqrt{(0.018\%)^2 + (0.012\%)^2} = 0.022\%$$

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

$$u_{rel}(C_s) = \sqrt{(u_{1rel}(C_s))^2 + (u_{2rel}(C_s))^2} = 0.102\%$$

C.3.3 合成标准不确定度的计算

C.3.3.1 标准不确定度汇总表

表 2 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	
$u_{rel}(\bar{C})$	被校仪器的测量重复性	2.200 %	
$u_{rel}(C_s)$	标准物质不确定度	0.1 %	0.102 %
$u_{2rel}(C_s)$	稀释过程引入不确定度	0.022%	

C.3.3.2 合成标准不确定度的计算

$$u_{rel}(\Delta C) = \sqrt{u_{rel}^2(\bar{C}) + u_{rel}^2(C_s)} = 2.2\%$$

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：

$$U_{rel} = k \cdot u_{rel}(\Delta C) = 4.4\%$$

C.2.6 结果及其不确定度评定报告

仪器示值误差测量结果的相对扩展不确定度：

$$U_{rel} = 5\%, k=2。$$

