

JJF(闽)1138-2023

JJF

福建省地方计量技术规范

JJF(闽)1138-2023

水中罗丹明测定仪校准规范

Calibration Specification for Determinators of Rhodamine in Water

2023-07-26 发布

2023-10-26 实施

福建省市场监督管理局 发布

水中罗丹明测定仪校准规范

Calibration Specification for
Determinators of Rhodamine in Water

JJF (闽) 1138-2023

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
福建理工大学

本规范委托福建省计量规范技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

骆新峥（福建省计量科学研究院）

蒋柱武（福建理工大学）

唐齐时（福建省计量科学研究院）

参加起草人：

于 萍（福建省计量科学研究院）

福建省计量规范技术委员会

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)
4.1 零点漂移	(1)
4.2 量程漂移	(1)
4.3 示值误差	(2)
4.4 示值重复性	(2)
4.5 响应时间	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 仪器校正	(2)
6.2 零点漂移	(2)
6.3 量程漂移	(3)
6.4 示值误差	(3)
6.5 示值重复性	(3)
6.6 响应时间	(4)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(4)
附录A 水中罗丹明测定仪校准记录(式样)	(5)
附录B 水中罗丹明测定仪校准证书(内页)(式样)	(6)
附录C 水中罗丹明测定仪示值误差测量结果的不确定度评定(示例)	(7)

引 言

本规范是以 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》和 JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》为基础性系列规范制定。

本规范参考了 GB 17378.7-2007 《海洋监测规范第 7 部分：近海污染生态调查和生物监测》、JJG 291-2018 《溶解氧测定仪》、SL 88-2012 《水质 叶绿素的测定 分光光度法》编制而成。

本规范为首次制定。

福建省计量规范技术委员会

水中罗丹明测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于水中罗丹明测定仪 (以下简称仪器) 的校准, 水中罗丹明在线监测系统可参照执行。

2 引用文件

本规范引用下列文件:

GB 17378.7-2007 海洋监测规范第 7 部分: 近海污染生态调查和生物监测

JJG 291-2018 溶解氧测定仪

SL 88-2012 水质 叶绿素的测定 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

该测定仪广泛应用于水环境监测、水文、水利、水务以及海洋监测领域, 是基于紫外荧光原理进行测量的仪器。当光线以一个特定的波长射出, 某些化学物质被激发出一种较前者更长的波长的光, 利用其高度选择性荧光而得以测量。这些发射光可以被一个高精密的光电倍增器检测到, 以至检测出至 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度。

一般由采样元件、光电倍增器、电子电路、显示器等组成。如图 1 所示。

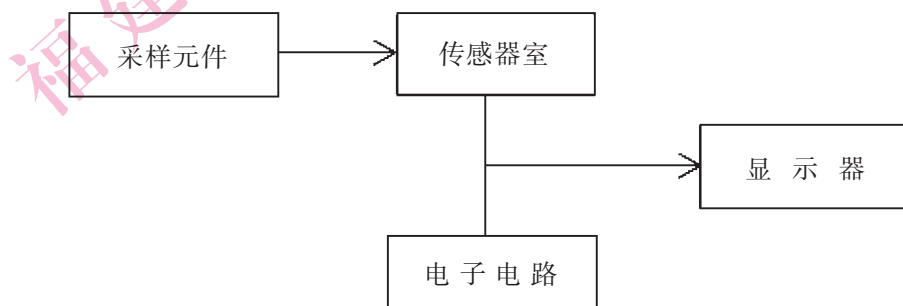


图 1 结构示意图

4 计量特性

4.1 零点漂移

不超过 $\pm 1\%$ FS。

4.2 量程漂移

不超过±5% FS。

4.3 示值误差

不超过±10% FS。

4.4 示值重复性

不大于 5%。

4.5 响应时间

不大于 120 s。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度：(10~35) °C。

5.1.2 相对湿度：15%~85%。

5.1.3 供电电源：交流电压 (220±22) V；频率为 (50±1) Hz。

5.1.4 实验室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。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

罗丹明溶液标准物质：相对扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)。

5.2.2 容量瓶和移液管：A 级。

5.2.3 秒表：分度值不大于 0.1 s，日差不超过±0.5 s。

5.2.4 试验用水为二次蒸馏水。

6 校准项目和校准方法

仪器电极引线应连接可靠，各紧固件无松动。产品铭牌需清晰、完整、牢固、正确标示产品型号、出厂编号、生产厂家等。

6.1 仪器校正

仪器预热稳定后，使用二次蒸馏水对仪器校零，按仪器说明书要求进行示值浓度校正。

6.2 零点漂移

将电极由空气中浸入二次蒸馏水中，待仪器数值稳定后，读取初始零点 T_{z0} ，持续观测 10 min，每隔 2 min 记录仪器示值 T_{zi} ，按式 (1) 计算 ΔT_{zi} ，取绝对值最大 ΔT_{zi} 为仪器零点漂移。

$$\Delta T_{zi} = \frac{T_{zi} - T_{z0}}{T} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

- ΔT_{zi} —— 零点漂移, %;
- T_{z0} —— 初始零点值, $\mu\text{g/L}$;
- T_{zi} —— 第 i 分钟仪器示值, $\mu\text{g/L}$;
- T —— 仪器满量程值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.3 量程漂移

将电极放入二次蒸馏水中, 待仪器数值稳定后, 取出电极放入至满量程 80% 浓度的标准溶液中, 仪器稳定后, 记录示值 T_{s0} , 持续观测 10 min, 每隔 2 min 重复上述步骤一次, 记录仪器示值 T_{si} , 按式 (2) 计算 ΔT_{si} , 取绝对值最大 ΔT_{si} 为仪器量程漂移。

$$\Delta T_{si} = \frac{T_{si} - T_{s0}}{T} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

- ΔT_{si} —— 量程漂移, %;
- T_{s0} —— 初始测量值, $\mu\text{g/L}$;
- T_{si} —— 第 i 分钟仪器示值, $\mu\text{g/L}$;
- T —— 仪器满量程值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.4 示值误差

依次测定浓度约为满量程的 20%、50%、80% 的标准溶液, 每个浓度重复测量 3 次, 取算术平均值作为仪器的测量值, 按式 (3) 计算仪器各个浓度点的示值误差, 取绝对值最大的示值误差为仪器的示值误差。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{T} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

- Δc —— 示值误差, %;
- \bar{c} —— 仪器测量平均值, $\mu\text{g/L}$;
- c_s —— 罗丹明浓度标准值, $\mu\text{g/L}$;
- T —— 仪器满量程值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.5 示值重复性

用满量程 50% 浓度的标准溶液进行连续 7 次测量, 分别记录仪器示值, 重复性以单次测量的相对标准偏差表示, 按式 (4) 计算仪器的重复性 s 。

$$s = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

s —— 示值重复性，%；

c_i —— 第 i 次测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

\bar{c} —— 7 次测量值的平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

n —— 测量次数。

6.6 响应时间

将电极放入二次蒸馏水中，待仪器数值稳定后，取出电极快速放入至满量程 80% 浓度的标准溶液中，记录仪器到达示值稳定值的 90% 所用的时间。按上述方法重复测量 3 次，取 3 次记录时间的算术平均值作为仪器的响应时间。

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

仪器的复校时间间隔可由用户根据实际情况自行决定，建议不超过 1 年。

附录A

水中罗丹明测定仪校准记录 (式样)

被检单位						记录编号			
样 品	名 称					型号规格		量程范围	
	生产厂					出厂编号			
标准器	名 称	型号规格	器 号	测量范围	技术特征	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:									
1.零点漂移									
观测时间(min)	0	2	4	6	8	10	最大漂移	零点漂移(%)	
测量值									
2.量程漂移									
观测时间(min)	0	2	4	6	8	10	最大漂移	零点漂移(%)	
测量值									
3.重复性									
测量顺序	1	2	3	4	5	6	7	相对标准偏差(%)	
仪器测量值									
4.仪器示值误差									
标准值	测 量 值					平均值	示值误差(%)		
5.响应时间(s):									
次 数									
时 间									
不确定度计算依据:									
校准		校准日期		核验		核验日期		证书编号	

(共 1 页 第 1 页)

附录 B

水中罗丹明测定仪校准证书 (内页) (式样)

校准结果:

- 1、零点漂移
- 2、量程漂移
- 3、示值误差
- 4、示值重复性
- 5、响应时间

不确定度:

福建省计量规范技术委员会

附录 C

水中罗丹明测定仪示值误差测量结果的不确定度评定 (示例)

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度 (10~35) °C，相对湿度：15%~85%。

C.1.2 测量标准：

罗丹明溶液标准物质，其标准物质证书号为 GBW (E) 100374，其溯源证书上的相对扩展不确定为 $U_{rel}=3\%$ ， $k=2$ 。

C.1.3 被测对象：水中罗丹明测定仪。

C.1.4 测量过程：待仪器调整稳定后，用计量检定合格的移液管准确移取 1 mL 罗丹明溶液标准物质，用水定容至 1 L 容量瓶中，充分混合均匀后，再准确移取 5 mL 溶液至 100 mL 容量瓶中定容，获得 50 $\mu\text{g/L}$ 罗丹明标准溶液。测量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的罗丹明标准溶液，重复测量 3 次，测量平均值与标准值之差，除以量程即为该仪器的示值误差。

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

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{T} \times 100\%$$

式中：

Δc —— 示值误差，%；

\bar{c} —— 仪器测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s —— 罗丹明溶液标准值， $\mu\text{g/L}$ ；

T —— 仪器满量程值， $\mu\text{g/L}$ 。

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 $u_{rel}(C_m)$ 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，可以通过测量连续得到测量列，采用 A 类方法进行评定。

在重复性测量条件下，测量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 罗丹明标准溶液，重复测量 10 次，测量值见表 C1 ($\mu\text{g/L}$)：

表 C1 50 $\mu\text{g/L}$ 罗丹明溶液测量值

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
示值 ($\mu\text{g/L}$)	53.23	52.61	53.87	52.14	51.98	52.48	52.31	53.16	52.49	53.11	52.74

求得实验相对标准偏差和不确定度如下：

$$s = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.011$$

实际校准时重复测量 3 次，取平均值作为测量值，则：

$$u_{\text{rel}} = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.011}{\sqrt{3}} = 0.006$$

C.3.2 输入量 C_s 的标准不确定度评定 $u_{\text{rel}}(C_s)$

C.3.2.1 标准物质引入的不确定度分量 $u_{1\text{rel}}(C_s)$

标准物质的相对扩展不确定为 $U_{\text{rel}}=3\%$ ， $k=2$ ，则其引入的标准不确定度分量为

$$u_{1\text{rel}}(C_s) = \frac{3\%}{2} = 0.015$$

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

移取 1 mL 浓度为 0.1003 mg/mL 的罗丹明溶液标准物质，用水定容至 1 L 容量瓶中，充分混合均匀后，再准确移取 5 mL 溶液至 100 mL 容量瓶中，获得 50 $\mu\text{g/L}$ 罗丹明标准溶液。

其中 A 级合格的 1 L 容量瓶的容量允差为 ± 0.40 mL，按均匀分布考虑，引入的不确定度为 0.00023；A 级合格的 100 mL 容量瓶的容量允差为 ± 0.10 mL，按均匀分布考虑，引入的不确定度为 0.00058；A 级合格的 5 mL 吸量管的容量允差 ± 0.025 mL，按均匀分布考虑，引入的不确定度为 0.0028。

则稀释过程引入的不确定度为：

$$u_{2\text{rel}}(C_s) = \sqrt{0.00023^2 + 0.00058^2 + 0.0028^2} = 0.0029$$

以上 3.2.1、3.2.2 各输入量彼此独立，则 $u(C_s)$ 的标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{u_{1\text{rel}}(C_s)^2 + u_{2\text{rel}}(C_s)^2} = 0.015$$

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 C2

表 C2 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	标准不确定度	
$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	被校仪器的测量重复性	0.006	
$u_{1\text{rel}}(C_s)$	标准物质不确定度	0.015	0.015
$u_{2\text{rel}}(C_s)$	稀释过程引入不确定度	0.0029	

C.3.3.2 合成标准不确定度的计算

$$u_{\text{rel}}(\Delta C) = \sqrt{u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(C_s)^2} = 0.016$$

C.3.4 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：

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_{\text{rel}}(\Delta C) \times 100\% = 4\%$$

C.3.5 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：

$$U_{\text{rel}} = 4\%, k=2。$$