



内蒙古自治区地方计量技术规范

JJF (蒙) 078—2024

水中铜含量分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzers of copper in Water

2024-06-01 发布

2024-09-01 实施

内蒙古自治区市场监督管理局 发布

水中铜含量分析仪校准规范

Calibration Specification for
Analyzers of copper in water

JJF(蒙)078—2024

归口单位：内蒙古自治区市场监督管理局

主要起草单位：内蒙古自治区计量测试研究院

北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：呼和浩特市职业学院

成都市计量检定测试院

本规范委托内蒙古自治区计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

马静静（内蒙古自治区计量测试研究院）

云彩丽（内蒙古自治区计量测试研究院）

赵海波（北京市计量检测科学研究院）

参加起草人：

徐小成（内蒙古自治区计量测试研究院）

王林平（呼和浩特职业学院）

郭应龙（内蒙古自治区计量测试研究院）

云 铄（成都市计量检定测试院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
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 示值误差	(2)
6.2 重复性	(2)
6.3 稳定性	(3)
7 校准结果表达	(3)
8 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准用标准溶液和试剂的配制的示例	(5)
附录 B 铜含量分析仪校准记录格式 (参考)	(6)
附录 C 校准证书内页格式 (参考)	(8)
附录 D 示值误差校准结果不确定度评定的示例	(9)

引 言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》进行制定。

本规范为首次发布。

水中铜含量分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于实验室采用比色法测定水中铜含量在（5~200） $\mu\text{g/L}$ 测量范围内的水中铜含量分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 13689-2007 《工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定》

DL/T 502.14-2006 《火力发电厂水汽分析方法第 14 部分 铜的测定》

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

水中铜含量分析仪（以下简称分析仪）是用于测定水中铜含量的分析仪。其原理是水中铜离子与显色剂反应生成稳定化合物，根据朗伯-比尔定律，吸光度与吸光物质的浓度成正比，通过光电检测装置将光信号转换为电信号，换算得到铜的含量。

分析仪主要由光学系统、检测系统、信号处理及存储系统等部分组成。

4 计量特性

分析仪计量性能要求见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术指标
引用误差	不超过 $\pm 3\%FS$
重复性	$\leq 1.0\%$
稳定性	$\leq 1\%FS/h$
检出限	$3\mu\text{g/L}$

注：以上性能指标不用于合格性判断，仅提供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度:(15 ~ 40)℃。

5.1.2 相对湿度:不大于 85%。

5.1.3 分析仪不应受强光直射,周围无强磁场、电场或振动源干扰,无腐蚀性气体。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 国家标准物质:铜单元素溶液标准物质,相对扩展不确定度不大于 1% ($k=2$)。

5.2.2 秒表:分度值不大于 0.1s。

5.2.3 常用玻璃量器:A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 引用误差

待分析仪开机预热稳定后,按照分析仪说明书要求对分析仪进行校正。选取满量程或分析仪量程上限值 20%、40%和 60%对应浓度的铜含量标准溶液,经显色反应后依次注入分析仪样品池中,每个浓度点测量 3 次,记录分析仪示值,计算平均值。按公式 (1) 计算每个浓度点的引用误差 Δc 。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Δc —引用误差, %FS;

\bar{c} —3 次测量值的算术平均值, $\mu\text{g/L}$;

c_s —铜含量溶液标准值, $\mu\text{g/L}$;

R —分析仪量程上限值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.2 重复性

分析仪调至正常测量状态后,选取满量程或分析仪量程上限值 40%对应浓度的铜含量标准溶液,经显色反应后注入分析仪样品池中,连续测量 7 次,读取分析仪示值,按公式 (2) 计算重复性 s_r 。

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

式中:

s_r —重复性, %;

c_i —第 i 次的测量值, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c} —6 次测量值的算术平均值, $\mu\text{g/L}$;

n —测量次数, $n=7$ 。

6.3 稳定性

分析仪调至正常测量状态后, 选取满量程或分析仪量程上限值 60% 对应浓度的铜含量标准溶液, 经显色反应后注入分析仪样品池中, 读取稳定示值作为初始值, 每隔 15min 记录一次, 持续观测 1h, 按公式 (3) 计算稳定性, 取最大的 M 值为分析仪稳定性。

$$M = \frac{|c_i - c_0|}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

M —稳定性, %FS;

c_i —第 i 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

c_0 —初始值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.4 检出限

分析仪调至正常测量状态后, 选取满量程或分析仪量程上限值 20% 对应浓度的铜含量标准溶液, 经显色反应后注入分析仪样品池中, 连续测量 10 次, 读取分析仪示值, 按公式 (4) 计算出检出限。

$$D_L = 3 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中:

D_L —铜元素检出限, $\mu\text{g/L}$

c_i —第 i 次的测量值, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c} —10 次测量值的算术平均值, $\mu\text{g/L}$;

n —测量次数, $n=10$ 。

7 校准结果的表达

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、职务或等效标识;
- 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

分析仪的复校时间间隔建议不超过1年,由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定的,因此,用户可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。当更换重要部件、维修、搬运或对分析仪性能有怀疑时,应随时校准。

附录 A

校准用标准溶液和试剂的配制的示例

A.1 显色试剂的配制

A.1.1 试剂水：超纯水机新制备的水。

A.1.2 柠檬酸氢二铵溶液 (200 g/L)：称取柠檬酸氢二铵 100g 溶于约 400mL 水中，加氨水 (1+1)，调节 pH 至 8.5，加水至 500mL。

A.1.3 氨水 (1+1)：优级纯。

A.1.4 硝酸 (1+1)：优级纯。

A.1.5 盐酸 (1+1)：优级纯。

A.1.6 双环己酮草酰二脲溶液 (1g/L)：称取双环己酮草酰二脲 0.5g，加乙醇 50mL，在水浴中加热溶解。有不溶解物时，过滤，加水至 500mL。

A.2 铜含量标准溶液的配制

A.2.1 铜单元素溶液标准物质 I：100 μ g/mL， $U_{\text{rel}}=0.8\%$, $k=2$ 。

A.2.2 铜单元素标准溶液 II：1 μ g/mL。移取 1mL 铜单元素溶液标准物质 I 于 100mL 容量瓶中，加入 1mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度。使用当天制备该溶液。

A.2.3 量取一定体积的铜单元素溶液标准物质 I 或铜标准溶液 II 于一组 50mL 烧杯中，制备一系列浓度范围的含铜标准溶液，标准溶液的浓度范围应与铜含量分析仪量程相适应。加 1mL 盐酸溶液于每一个烧杯中，加水稀释至约 30mL。

A.2.4 加柠檬酸氢二铵溶液 5mL，摇匀。

A.2.5 加双环己酮草酰二脲溶液 5mL，滴加氨水调节 pH 至 8.5~9.2[可使用百里酚蓝 (pH:8.0~9.6) 或甲酚红紫 (pH:7.4~9.0) 的 pH 试纸检验]。(溶液温度高，显色不稳定)

A.2.6 冷却后，分别移入一组 50mL 容量瓶，加水定容至刻度，摇匀，放置约 5min 后即可用于测量。

附录 B

水中铜含量分析仪校准记录格式 (参考)

委托单位名称			
委托单位地址			
制造厂家		分析仪量程	
规格型号		出厂编号	
环境温度	℃	环境湿度	%RH
证书编号		记录编号	
校准员		核验员	
校准日期		校准地点	
校准依据			

本次校准所用的计量标准器:

标准器名称	出厂编号	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书编号	证书有效期至

1、引用误差

标准值 ()	测量值 ()			平均值 ()	引用误差 (%FS)	不确定度

2、重复性

标准值 ()	测量值 ()							s_r (%)
	1	2	3	4	5	6	7	

3、稳定性

持续观测时间/min	0	15	30	45	60	稳定性 (%FS)
测量值 ()						

4、检出限

标液浓度			检出限		
测得值					

附录 C

校准证书内页格式(参考)

校 准 结 果

1、示值误差:

标准值 ()	示值误差 ()	不确定度

2、重复性:

3、稳定性:

4、检出限:

---- 以 下 空 白 ----

附录 D

示值误差校准结果不确定度评定的示例

D.1 概述

D.1.1 评定依据：JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》。

D.1.2 测量标准：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜单元素溶液标准物质，其相对扩展不确定度为 0.8% ($k=2$)；A 级分度吸量管和单标线容量瓶。

D.1.3 校准对象：以量程（5~200） $\mu\text{g}/\text{L}$ 的水中铜含量分析仪为例，评定水中铜含量分析仪各测量点示值误差的不确定度。

D.1.4 测量方法：待分析仪稳定后，按照分析仪说明书要求进行校准。用稀释后的标准溶液与显色剂反应显色，然后进行测量。

D.2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{D.1})$$

式中： Δc —示值误差，%FS；

\bar{c} —3 次测量值的算术平均值， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

c_s —铜含量溶液标准值， $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(\bar{c})} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta c)}{\partial(c_s)} = -1$$

$$\text{合成方差: } u_c^2(\Delta c) = c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)$$

D.3 标准不确定度评定

以 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 点为例进行评定。

D.3.1 示值测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

对 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 点，连续进行 10 次测量后，得到测量列如下（ $\mu\text{g}/\text{L}$ ）：80.6，80.7，80.1，79.8，80.1，80.9，80.5，80.2，79.3，80.3

$$\text{平均值: } \bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i = 80.3 \mu\text{g}/\text{L}$$

$$\text{单次实验标准差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.47 \mu\text{g/L}$$

实际测量中以3次测量值的平均值作为测量结果, 则

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.27 \mu\text{g/L}$$

D.3.2 稀释后标准溶液引入的不确定度 $u(c_s)$ 的评定

80 $\mu\text{g/L}$ 的铜含量标准溶液配制过程:

第一步配制5 $\mu\text{g/mL}$ 铜含量标准溶液: 用5mL分度吸量管移取5mL (V_1) 浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的铜单元素溶液标准物质, 定容至100mL (V_2);

第二步配制80 $\mu\text{g/L}$ 铜含量标准溶液: 用5mL分度吸量管移取4mL (V_3) 浓度为5 $\mu\text{g/mL}$ 铜含量标准溶液, 定容至250mL (V_4)。

$$c_s = \frac{c_0 V_1 V_3}{V_2 V_4} \quad (\text{D.2})$$

式中: c_s —铜含量溶液标准值, mg/L;

c_0 —铜单元素溶液标准物质浓度 (从标准物质证书上获得), mg/L;

V_1 —吸取铜单元素溶液标准物质体积, mL;

V_2 —稀释成5 $\mu\text{g/mL}$ 铜含量标准溶液所用容量瓶体积, mL;

V_3 —吸取5 $\mu\text{g/mL}$ 铜含量标准溶液体积, mL;

V_4 —稀释成80 $\mu\text{g/L}$ 铜含量标准溶液所用容量瓶体积, mL。

稀释后标准溶液的相对标准不确定度:

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_r^2(c_0) + u_r^2(V_1) + u_r^2(V_2) + u_r^2(V_3) + u_r^2(V_4)}$$

D.3.2.1 铜单元素溶液标准物质引入的不确定度 $u_r(c_0)$ 的评定:

根据标准物质证书, 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液引入的相对扩展不确定度为0.8%, $k=2$,

则:

$$u_r(c_0) = \frac{0.8\%}{2} = 0.4\%$$

D.3.2.2 稀释过程中体积引入的不确定度 $u_r(V_1)$ 、 $u_r(V_2)$ 、 $u_r(V_3)$ 、 $u_r(V_4)$

稀释过程中体积引入的不确定度包括: 稀释用玻璃量器的允许误差引入的不确定

度 u_1 和液体温度变化引入的不确定度 u_2 。

其中由液体温度变化引入的不确定度为：在移液及定容过程中由于实验室温度在 (20 ± 2) °C 之间变化，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{°C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm (2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，认为其符合均匀分布，则引入的相对标准不确定度为 0.03%。

D.3.2.2.1 V_1 和 V_3 引入的不确定度 $u_r(V_1)$ 和 $u_r(V_3)$

分别使用两支标称容量 5mL 的 A 级分度吸量管量取 V_1 、 V_3 溶液 ($V_1=5\text{mL}$, $V_3=4\text{mL}$)，分度吸量管的容量允差为 $\pm 0.025\text{mL}$ ，认为均匀分布，由允差引入其标准不确定度：

$$u_1(V_1) = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.014\text{mL}$$

$$u_1(V_3) = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.014\text{mL}$$

由温度变化引入的不确定度：

$$u_2(V_1) = 0.0003 \times 5 = 0.0015\text{mL}$$

$$u_2(V_3) = 0.0003 \times 4 = 0.0012\text{mL}$$

将两个分量合成，得到体积测量引入的不确定度分量为：

$$u_r(V_1) = \frac{\sqrt{u_1^2(V_1) + u_2^2(V_1)}}{5} = 0.29\%$$

$$u_r(V_3) = \frac{\sqrt{u_1^2(V_3) + u_2^2(V_3)}}{4} = 0.36\%$$

D.3.2.2.2 V_2 和 V_4 引入的不确定度 $u_r(V_2)$ 和 $u_r(V_4)$

分度吸量管分别吸取 V_1 、 V_3 溶液定容到 V_2 ($V_2=100\text{mL}$) 和 V_4 ($V_4=250\text{mL}$) 的容量瓶中。100mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.10\text{mL}$ ，250mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.15\text{mL}$ ，认为均匀分布，其标准不确定度：

$$u_1(V_2) = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058\text{mL}$$

$$u_1(V_4) = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mL}$$

由温度变化引入的不确定度：

$$u_2(V_2) = 0.0003 \times 100 = 0.03 \text{ mL}$$

$$u_2(V_4) = 0.0003 \times 250 = 0.075 \text{ mL}$$

将两个分量合成，得到体积测量引入的不确定度分量为：

$$u_r(V_2) = \frac{\sqrt{u_1^2(V_2) + u_2^2(V_2)}}{100} = 0.07\%$$

$$u_r(V_4) = \frac{\sqrt{u_1^2(V_4) + u_2^2(V_4)}}{250} = 0.05\%$$

D.3.2.3 稀释后标准溶液引入的标准不确定度

$$u_r(c_s) = \sqrt{0.4\%^2 + 0.29\%^2 + 0.07\%^2 + 0.36\%^2 + 0.05\%^2} = 0.62\%$$

$$u(c_s) = 0.62\% \times 80.3 = 0.50 \text{ } \mu\text{g/L}$$

D.3.3 标准不确定度一览表

各标准不确定度分量汇总见表D.1。

表D.1 标准不确定度一览表

不确定度分量	不确定度来源	$u(x_i)$ 的值	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{c})$	重复性	0.27 $\mu\text{g/L}$	0.27 $\mu\text{g/L}$
$u(c_s)$	标准溶液	0.50 $\mu\text{g/L}$	0.50 $\mu\text{g/L}$

D.4 计算合成标准不确定度

以上各分量相互独立不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{0.27^2 + 0.50^2} = 0.56 \text{ } \mu\text{g/L}$$

D.5 计算扩展不确定度

80 $\mu\text{g/L}$ ：取包含因子 $k=2$ ，

示值误差的扩展不确定度： $U = 2u_c = 1.2 \text{ } \mu\text{g/L}$

同理，其它浓度点示值误差的扩展不确定度评定结果如下：

40 $\mu\text{g/L}$ ：取包含因子 $k=2$ ， $U=0.9 \text{ } \mu\text{g/L}$

120 $\mu\text{g/L}$ ：取包含因子 $k=2$ ， $U=1.8 \text{ } \mu\text{g/L}$