



天津市地方计量技术规范

JJF(津)58—2021

氟化物测定仪校准规范

Calibration Specification of Fluoride Analyzer

2021—08—12 发布

2021—09—12 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

氟化物测定仪校准规范

Calibration Specification for
Fluoride Analyzer

JJF(津)58-2021

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：上海佑科仪器仪表有限公司

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

李红亮 (天津市计量监督检测科学研究院)

白玉洁 (天津市计量监督检测科学研究院)

郭知明 (天津市计量监督检测科学研究院)

参加起草人：

常子栋 (天津市计量监督检测科学研究院)

蒋君杰 (天津市计量监督检测科学研究院)

胡建立 (上海佑科仪器仪表有限公司)

王俊岭 (上海佑科仪器仪表有限公司)

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 校准用标准器及配套设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 仪器的校正.....	(2)
6.2 示值误差.....	(2)
6.3 示值重复性.....	(2)
6.4 光学稳定性.....	(3)
7 校准结果的表达.....	(3)
8 复校时间间隔.....	(3)
附录 A 校准记录推荐格式.....	(5)
附录 B 校准结果内页推荐格式.....	(6)
附录 C 仪器示值误差测量不确定度的评定.....	(7)

引 言

本规范依据 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编写。

在本规范制定过程参考了 HJ488-2009《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》部分内容。

本规范为首次制定。

氟化物测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于光度计比色法原理氟化物测定仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

HJ488-2009 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法

凡是注明日期的引用文件，仅注明日期的版本适用于本规范。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

氟化物测定仪用于测定水中氟化物（以 F⁻计）含量的分析仪器。其原理是水中的氟化物在一定条件下与显色剂发生反应生成显色物质，根据朗伯-比尔定律在一定波长条件下，显色物质的浓度与吸光度成正比从而定量测定氟化物含量。

仪器主要由光源、滤光片、样品池、光电信号检测系统和数据处理显示单元等部分组成。其结构示意图见图 1。

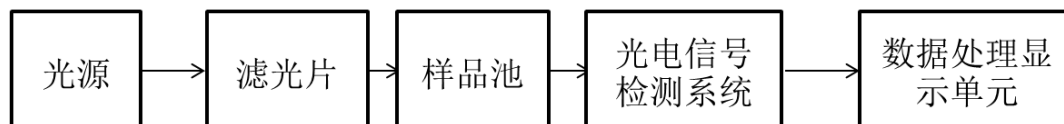


图 1 仪器结构示意图

4 计量特性

仪器计量特性见表 1。

表 1 氟化物测定仪计量特性

计量性能	技术要求
示值误差	± 5%
示值重复性	≤ 3%
光学稳定性	≤ 0.002/30min
注：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(10~35)℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 仪器应平稳地放在工作台上，附近无振动和电磁干扰。

5.2 校准用标准器及配套设备

5.2.1 水中氟成分分析标准物质：国家有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 2.0% ($k=2$)。

5.2.2 容量瓶、吸量管：A 级。

5.2.3 秒表：经检定合格，分度值不大于 0.1s。

6 校准项目和校准方法

6.1 仪器的校正

仪器预热稳定后，按照仪器说明书要求，根据仪器的实际设置量程对仪器进行校正。

6.2 示值误差

仪器预热，按照仪器说明书进行校准。

配制量程 20%、50%、80% 点氟化物标准溶液，经显色反应后进行测量，每个校准点测量 3 次，按公式 (1) 计算各点示值误差。

示值误差计算公式如下：

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

式中： ΔC —仪器示值误差，%；

\bar{c} —仪器测量值的平均值，mg/L；

c_s —氟化物标准溶液的标准值，mg/L。

6.3 示值重复性

以量程点 50% 氟化物标准溶液为测量点，经显色反应后进行测量，连续测量 6 次，按公式 (2) 计算，重复性以相对标准偏差表示。

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

式中： S_r —示值重复性，%；

c_i —仪器测量值，mg/L；

\bar{c} —仪器测量值的平均值, mg/L。

6.4 光学稳定性

仪器预热稳定后, 以量程点 80% 点的氟化物标准溶液进行测量, 待数值稳定后记录初始吸光度值 A_0 , 然后每隔 10min 记录一次吸光度值, 连续测量 3 次, 按公式 (3) 计算, 取最大值为光学稳定性。

$$A_t = |A_{ti} - A_0| \quad (3)$$

式中: A_t —光学稳定性;

A_{ti} —每隔 10min 的吸光度测量值;

A_0 —仪器初始吸光度测量值。

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和应用有关时, 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) 校准证书及校准报告的签发人的签名、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

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, 送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔, 建议不超过 1 年。如

果对仪器的测量数据有怀疑，或者仪器更换主要部件及维修后应对仪器重新校准。

附录 A

校准记录推荐格式

委托单位: _____

原始记录编号: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准设备: _____

校准环境: 环境温度: _____ 相对湿度: _____

校准地点: _____ 校准依据: _____

校准人员: _____ 核验人员: _____

1. 示值误差

量程: _____

标准浓度 /mg/L	测量值/mg/L			平均值 /mg/L	示值误差/%
	1	2	3		

2. 重复性

量程: _____

标准浓度 /mg/L	测量值/mg/L						平均值 /mg/L
	1	2	3	4	5	6	
重复性/%							

3. 光学稳定性

量程: _____

标准浓度 /mg/L	吸光度				稳定性
	1	2	3	4	

附录 B

校准结果内页推荐格式

校准项目	校准结果
示值误差	
示值重复性	
光学稳定性	

示值误差校准结果的扩展不确定度：_____

以下空白



附录 C

仪器示值误差测量不确定度的评定

C.1 概述

C.1.1 测量标准：水中氟成分分析标准物质，1000mg/L， $U_{\text{rel}}=1.0\%$ ($k=2$)

C.1.2 被测对象：氟化物测定仪

C.1.3 环境条件：环境温度：(10~35)℃；相对湿度：≤85%；

C.1.4 测量方法：选择水中氟成分分析标准物质配制系列校准溶液，仪器按照说明书校准后，用仪器测量 1.00mg/L 的氟化物标准物质溶液，测量 3 次并记录数据。

C.2 建立数学模型

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

式中： ΔC —仪器示值误差，%；

\bar{c} —仪器测量值的平均值，mg/L；

c_s —氟化物标准物质溶液的标准值，mg/L。

根据测量模型，合成标准不确定度的计算公式为： $u_c(\Delta C) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)}$

式中，灵敏系数： $m_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}$ $m_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$

我们这里以测量点 1.00mg/L 为例进行示值误差不确定度的评定。

C.3 各分量不确定度评定

示值误差不确定度来源主要有：示值测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{c})$ ；标准溶液引入的不确定度 $u(c_s)$ ，其中包括标准物质引入的不确定度和稀释过程引入的不确定度分量。

C.3.1 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{c})$

用 1.00mg/L 的氟化物标准物质溶液对仪器进行 10 次测定，测量结果为：1.01mg/L、1.02mg/L、1.01mg/L、1.02mg/L、1.03mg/L、1.04mg/L、1.01mg/L、1.02mg/L、1.01mg/L、1.01mg/L。

计算得到算术平均值： $\bar{c}=1.02\text{mg/L}$

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.01 \text{ mg/L}$$

按照实际测量次数 3 次计算， $u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mg/L}$

C.3.2 标准物质引入的不确定度 $u(c_s)$

由标准物质证书可知,标准物质浓度为 1000mg/L,相对扩展不确定度为 1.0%, $k=2$,则标准物质引入的不确定度 $u(c_1) = \frac{1000 \times 1.0\%}{2} = 5\text{mg/L}$

用 1 mL 分度吸量管吸取 1000 mg/L 标准物质,加入到 1000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度得到 1 mg/L 的标准溶液。

溶液稀释过程数学模型:

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2}$$

式中:

c_s ——稀释后标准物质浓度, mg/L;

c_1 ——稀释前标准物质浓度, mg/L;

V_1 ——分度吸量管取样体积, mL;

V_2 ——容量瓶体积, mL。

1mL 分度吸量管允许误差为 $\pm 0.008\text{mL}$,1000mL 容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.40\text{ mL}$,服从均匀分布,所以:

$$1\text{ mL 分度吸量管取样体积标准不确定度分量: } u(V_1) = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.0046\text{mL}$$

$$1000\text{ mL 容量瓶取样体积标准不确定度分量: } u(V_2) = \frac{0.40}{\sqrt{3}} = 0.231\text{mL}$$

在标准溶液的配制过程中,实验室温度波动较小,因此,由溶液体积变化引入的不确定度可忽略。

根据稀释过程的数学模型,把各参数带入公式,稀释后标准溶液浓度的合成不确定度:

$$u(c_s) = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_1) + \left(\frac{c_1}{V_2}\right)^2 u^2(V_1) + \left(-\frac{c_1 \times V_1}{V_2^2}\right)^2 u^2(V_2)} = 0.0068\text{mg/L}$$

C.4 合成标准不确定度

C.4.1 灵敏系数计算

$$m_1 = \frac{1}{c_s} = 1\text{L} / \text{mg} \quad m_2 = -\frac{c}{c_s^2} = -1.02\text{L} / \text{mg}$$

C.5 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)} = 0.9\%$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则校准结果的扩展不确定度为： $U(\Delta c) = ku(\Delta c) = 1.8\%$



