

JJF(浙)

浙江省地方计量技术规范

JJF(浙) XXXX-2023

全自动阴离子表面活性剂分析仪校
准规范

Calibration Specification For Anionic Surfactant Automatic Analyzers

(报批稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

浙江省市场监督管理局 发布

全自动阴离子表面活性剂 分析仪校准规范

JJF(浙)XXXX—2023

Calibration Specification For Anionic

Surfactant Automatic Analyzers

归口单位：浙江省市场监督管理局

主要起草单位：宁波市计量测试研究院

参加起草单位：浙江省计量科学研究院

舟山市质量技术监督检测研究院

浙江中乾计量校准有限公司

宁波然诺科学仪器有限公司

本规范委托宁波市计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

施江焕（宁波市计量测试研究院）

黄腓力（宁波市计量测试研究院）

俞伟栋（宁波市计量测试研究院）

参加起草人：

李 建（浙江省计量科学研究院）

谢志斌（宁波市计量测试研究院）

刘 欢（舟山市质量技术监督检测研究院）

张 群（浙江中乾计量校准有限公司）

张乐乐（宁波然诺科学仪器有限公司）

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
4.1 示值误差.....	1
4.2 测量重复性.....	1
4.3 零点漂移.....	1
4.4 检出限.....	1
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件.....	2
5.2 标准物质及其他设备.....	2
6 校准项目和校准方法.....	2
6.1 校准前的检查.....	2
6.2 示值误差.....	2
6.3 测量重复性.....	2
6.4 零点漂移.....	3
6.5 检出限.....	3
7 校准结果表达.....	3
8 复校时间间隔.....	4
附录 A 校准记录格式.....	5
附录 B 校准证书（内页）格式.....	7
附录 C 分析仪示值误差的测量不确定度评定示例.....	8

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《通用计量名词术语与定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编制。

本规范参考了 GB/T 7494-87《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》等技术规范。

本规范为首次发布。

全自动阴离子表面活性剂分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围(0~2.0) mg/L 的全自动阴离子表面活性剂分析仪(以下简称分析仪)的校准。

2 引用文件

GB/T7494-87《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》。

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

分析仪是根据分光光度法原理测量水中阴离子表面活性剂的仪器,测量过程为阳离子染料亚甲蓝与阴离子表面活性剂作用,生成亚甲蓝活性物质,该生成物经氯仿萃取,在特定波长 652nm 处萃取液的吸光度与浓度成正比,以此实现对阴离子表面活性剂的定量分析。

分析仪主要由光源、单色器、样品池、光电检测器和数据处理系统组成,如图 1 所示。

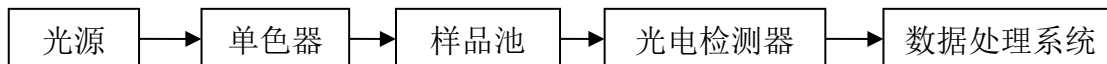


图 1 分析仪结构示意图

4 计量特性

4.1 示值误差

示值误差不大于 $\pm 10\%$ 。

4.2 测量重复性

测量重复性不大于 3%。

4.3 零点漂移

零点漂移 30min 内零点漂移不超过 $\pm 0.05\text{mg/L}$ 。

4.4 检出限

检出限不大于 0.05mg/L。

*以上计量特性要求仅供参考,不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

环境温度：（15~35）℃；

相对湿度：≤85%。

5.2 标准物质及其他设备

5.2.1 阴离子表面活性剂溶液标准物质

采用国家有证标准物质，相对不确定度不大于 2%（ $k=2$ ）。

5.2.2 实验用水

去离子水或二次蒸馏水。

5.2.3 容量瓶和移液管：A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前的检查

检查分析仪有无下列标志：名称、型号、出厂编号、制造厂名等，以及有无影响其计量特性的缺陷。

6.2 示值误差

分析仪开机，经预热稳定后，按说明书要求对分析仪进行校准。

在分析仪测量范围内均匀选取 4 个测量点，用实验用水准确配制相应浓度的标准溶液，测量 3 次，求其平均值，按公式（1）计算分析仪的示值误差。

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

式中： ΔC —示值误差，%；

\bar{C} —3次测量平均值，mg/L；

C_s —溶液标准值，mg/L。

6.3 测量重复性

在 6.2 条件下选用 1.0mg/L 的标准溶液，重复测量 7 次并记录测量结果，按公式（2）计算相对实验标准偏差作为分析仪的测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{C_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{6}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：RSD—测量重复性，%；

C_i —第 i 次测量值，mg/L；

\bar{C}_i —7 次测量平均值，mg/L。

6.4 零点漂移

用实验用水调好零点 C_0 ，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录分析仪示值，按式

(3) 计算零点偏移，取绝对值最大的 δC_j 作为分析仪的零点漂移。

$$\delta C_j = C_j - C_0 \quad (3)$$

式中： δC_j —零点漂移，mg/L；

C_j —第 j 时刻测量值，mg/L；

C_0 —零点测量值，mg/L。

6.5 检出限

在 6.2 条件下选用 0.1 mg/L 的标准溶液，重复测量 7 次并记录测量结果，按公式 (4) 和 (5) 计算检出限。

$$DL=3s \quad (4)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^7 (C_k - \bar{C}_k)^2}{6}} \quad (5)$$

式中：DL—检出限，mg/L；

C_k —第 k 次测量值，mg/L；

\bar{C}_k —7 次测量平均值，mg/L。

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”或“校准报告”；
- 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) 证书或报告的唯一性标识（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) 对校准规范偏离的说明;
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- 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, 不得部分复制证书或报告的声明。

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, 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, 建议不超过 1 年。如果更换重要部件、维修或对分析仪性能有怀疑时, 应随时校准。

附录 A 校准记录格式

送校单位_____校准地点：_____

器具名称_____型号规格_____器具编号_____

制造单位_____本次校准结果的不确定度_____

校准日期_____证书编号_____

温度_____°C 相对湿度_____%校准员_____核验员_____

校准依据_____

校准所用的主要计量标准器

名称	型号	测量范围	最大允许误差/不确定度	证书编号	有效期

A.1 校准前的检查

A.2 示值误差

序号	1	2	3	4
标准浓度(mg/L)				
测量值(mg/L)				
平均值(mg/L)				
示值误差				

A.3 测量重复性

序号	1	2	3	4	5	6	7
测量值(mg/L)							

测量重复性：_____

A.4 零点漂移

持续观测时间(min)	0	5	10	15	20	25	30	最大漂移
测量值(mg/L)								

零点漂移：_____

A.5 检出限

序号	1	2	3	4	5	6	7
测量值 (mg/L)							
实验标准偏差 (mg/L)			检出限				

附录 C 分析仪示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度：（15~35）℃，相对湿度：≤85%。

C.1.2 测量标准：阴离子表面活性剂国家有证溶液标准物质。

C.1.3 测量过程：按照使用说明书要求对分析仪进行校准，待稳定后，配制 1.0mg/L 的阴离子表面活性剂标准溶液，重复测量 3 次，记录分析仪示值并计算示值误差。

C.2 测量模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中： ΔC —示值误差，%；

\bar{C} —3次测量平均值，mg/L；

C_s —标准值，mg/L。

$$\text{灵敏系数： } c_1 = \frac{\partial(\Delta C)}{\partial(\bar{C})} = \frac{1}{C_s} \quad c_2 = \frac{\partial(\Delta C)}{\partial(C_s)} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$$

C.3 不确定度来源分析

通过分析，示值误差测量不确定度的影响因素如下。

C.3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$ ；

C.3.2 分辨力引入的标准不确定度 u_0 ；

C.3.3 标准物质引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$

待分析仪稳定后，选用 1.0mg/L 的标准溶液分别重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果见表 1。

表 1 测量结果

测量点 (mg/L)	测量值 C_i / (mg/L)										平均值 \bar{C} (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.0	0.95	0.94	0.96	0.93	0.94	0.95	0.93	0.96	0.96	0.95	0.947

$$\text{实验标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 0.0116 \text{ mg/L}$$

实际测量中，以 3 次测量平均值作为测量结果，则

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.0067 \text{ mg/L}$$

C.4.2 分辨力引入的标准不确定度 u_0

分析仪分辨力为 0.01 mg/L，按均匀分布，则：

$$u_0 = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.0029 \text{ mg/L}$$

由 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》知：测量重复性和分辨力引入的不确定度分量取一较大值，而不能同时纳入，由于 u_0 小于 $u(\bar{C})$ ，可以忽略分辨力引入的不确定度分量的影响。

C.4.3 标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$

C.4.3.1 标准物质引入的不确定度

查 GBW(E)081639 型阴离子表面活性剂溶液标物证书(浓度为 1000mg/L)，可得标准物质引入的不确定度为：

$$u_{1r} = \frac{U_r}{k} = \frac{2.0\%}{2} = 1.0\%$$

C.4.3.2 稀释用吸量管引入的不确定度

A 级 1 mL 分度吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.008 \text{ mL}$ ，按三角分布，则

$$u_{2r} = \frac{0.008}{\sqrt{6} \times 1} \times 100\% = 0.33\%$$

C.4.3.3 稀释用容量瓶引入的不确定度

A 级 1000 mL 容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.40 \text{ mL}$ ，按三角分布，则

$$u_{3r} = \frac{0.40}{\sqrt{6} \times 1000} \times 100\% = 0.016\%$$

以上各输入量彼此独立，则输入量 $u(C_s)$ 的标准不确定度为：

$$u(C_s) = \sqrt{u_{1r}^2 + u_{2r}^2 + u_{3r}^2} \times 1.0 = 0.011 \text{ mg/L}$$

C.4.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 2。

表 2 标准不确定度一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	灵敏系数	标准不确定度
$u(\bar{C})$	测量重复性	1 L/mg	0.0067mg/L
$u(C_s)$	标准溶液	-0.947 L/mg	0.011 mg/L

C.5 合成标准不确定度

各不确定度分量互不相关，所以合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = 0.013 \text{ mg/L}$$

C.6 扩展不确定度的表示

取 $k=2$ ，在 1.0mg/L 校准点，分析仪示值误差的扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.013 = 0.026 \text{ mg/L}$$

$$U_r = \frac{U}{C_s} \times 100\% = 2.6\%$$