

河南省地方计量技术规范

JJF(豫)198—2015

氯离子含量测试仪校准规范

Calibration Specification for Chlorideion
Content Measuring Instruments

2016—01—07 发布

2016—03—10 实施

河南省质量技术监督局 发布

氯离子含量测试仪 校准规范

Calibration Specification for Chlorideion
Content Measuring Instruments

JJF(豫)198—2015

归口单位：河南省质量技术监督局

起草单位：河南省计量科学研究院

本规范委托起草单位负责解释

本规程主要起草人：

孙晓萍（河南省计量科学研究院）

许建军（河南省计量科学研究院）

参加起草人：

贾 会（河南省计量科学研究院）

张书伟（河南省计量科学研究院）

许 芬（河南省计量科学研究院）

李 琛（河南省计量科学研究院）

刘斌杰（河南省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 校准用计量器具及配套设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 校准前准备	(2)
6.2 电位引用误差	(2)
6.3 示值误差	(3)
6.4 重复性	(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 校准结果的不确定度评定示例	(8)
附录 D 氯离子标准溶液的配制	(12)

引 言

检测氯离子含量的方法有铬酸钾滴定法、离子选择性电极法、电位滴定法和离子色谱法。工程上使用的氯离子含量测试仪多为采用离子选择电极法。

本规范参照了 JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规程》的试验方法,并依据 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》进行制定。其主要内容如下:

- 氯离子含量测试仪的用途以及基本工作原理;
 - 氯离子含量测试仪的计量特性;
 - 氯离子含量测试仪的主要校准项目和校准方法;
- 本规范为首次制定。

氯离子含量测试仪校准规范

1 范围

本规范适用于以离子选择电极法为测量原理的混凝土中氯离子含量测试仪的校准。

2 引用文件

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

JTJ 270—1998 水运工程混凝土试验规程

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

氯离子含量测试仪是一种快速测量被测溶液中氯离子浓度的分析仪器(以下简称仪器)。该仪器主要由数据处理装置和电极两部分组成,电极包括氯离子选择性电极和参比电极。

其测量原理为:氯离子电极、参比电极与被测溶液组成原电池(装置如图1所示),根据 Nernst 方程,电动势 E 与 $\ln[\text{Cl}^-]$ 成线性关系,在测定待测溶液前,预先配制不同浓度的氯离子标准系列溶液,按照浓度由低到高的顺序测定相应的电位值,绘制出 $E \sim \ln[\text{Cl}^-]$ 标准曲线。根据待测溶液的 E 值,由线性回归公式即可求得 Cl^- 的浓度。

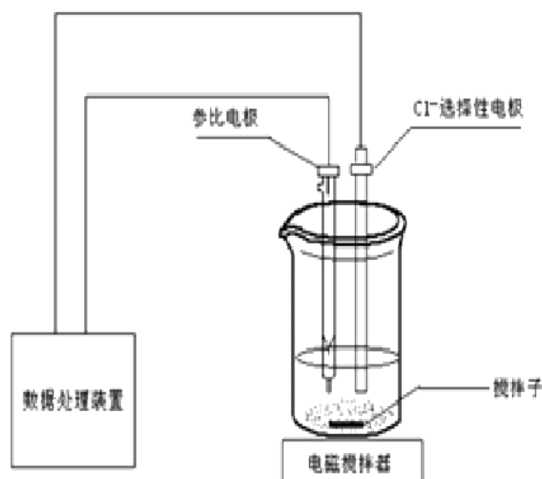


图1 氯离子含量测试仪示意图

4 计量特性

计量特性参见表1:

表 1 计量特性

序号	校准项目	技术指标
1	电位引用误差	$\pm 5\%FS$
2	示值误差	$\pm 15\%$
3	重复性	5%
注:以上技术指标不是用于仪器的符合性判定,仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度: $(20\pm 5)^{\circ}C$,相对湿度:不大于 85%。

5.1.2 供电电源:AC $(220\pm 22)V$,频率 $(50\pm 1)Hz$ 。

5.1.3 周围无强烈震动,无强电和磁场干扰,无强酸等腐蚀性气体存在。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 直流标准电位差计或专用检定仪等直流标准电位发生器。其最大允许误差不大于被检仪器电位误差的 1/3。

5.2.2 氯离子溶液标准物质或 NaCl 纯度标准物质:其扩展不确定度均应优于 3%($k=2$),采用国家计量行政部门批准的有证标准物质。

5.2.3 天平:分度值 0.1mg,测量范围: $(0\sim 200)g$ 。

5.2.4 玻璃量器:移液管、容量瓶,均为 A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

分别按照使用说明书对仪器、电极进行预热、准备,按照附录 D 配制氯离子标准溶液。

6.2 电位引用误差

在零到满量程范围内,用直流标准电位差计或专用检定仪等直流标准电位发生器对仪器的数据处理装置进行电位校准,选择校准点间隔为 20 mV,分别用增加和减少输入电位的方法,输入各校准点相应的电位值,记录仪器示值,按式(1)计算电位引用误差,取绝对值最大的为该仪器电位引用误差。

$$\Delta = \frac{\bar{E} - E_s}{E_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δ ——电位引用误差,%FS;

$\bar{E}$ ——增加和减少输入时示值平均值,mV;

E_s ——校准点输入电位值,mV;

E_m ——满量程电位值,mV。

注:对于无法显示电位功能,只给出信号响应值的仪器,无需进行此项校准。

6.3 示值误差

安装电极,按仪器使用说明书对其进行预热、校正后,在其量程范围内,均匀选取三个浓度点: $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的氯离子标准溶液进行测量,每个浓度点分别重复 3 次,记录其测量值,并计算 3 次测量的算术平均值。示值误差按公式(2)计算:

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Δc ——示值误差, %;

$\bar{c}$ ——测量值的算术平均值, mol/L;

c_s ——氯离子溶液浓度的标准值, mol/L。

6.4 重复性

按照示值误差的测量方法,用浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氯离子标准溶液进行测量。重复 7 次,记录其测量值。并按公式(3)计算仪器的重复性。

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{c}_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

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

RSD——相对标准偏差,重复性, %;

s ——测量的实验标准偏差, mol/L;

c_i ——第 i 次的测量值, mol/L;

$\bar{c}_i$ ——测量 7 次的算术平均值, mol/L;

n ——测量次数, $n=7$ 。

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:

- 标题:“校准证书”;
- 实验室名称和地址;
- 进行校准的地点(如果与实验室的地址不同);
- 证书的唯一性标识(如编号),每页及总页数的标识;
- 客户的名称和地址;
- 被校对象的描述和明确标识;
- 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;
- 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。

校准原始记录推荐格式见附录 A,校准证书内页推荐格式见附录 B,校准结果的不确定度评定示例见附录 C,氯离子标准溶液的配制见附录 D。

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、仪器本身质量等诸多因素所决定的,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。建议复校时间间隔最长不超过 1 年。仪器经修理或对测量结果产生怀疑时,应重新进行校准。

附录 A

校准记录格式

校准日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

证书编号: _____

委托单位			
仪器名称		型 号	
生产厂家		出厂编号	
环境温度		环境湿度	
校准依据		校准设备	
校准地点			
校 准 员		核 验 员	

A.1 电位引用误差:

电 位 值(mV)	测 量 值(mV)		平 均 值(mV)	示 值 误 差(mV)	满 量 程(mV)
	1	2			
:					
:					
电 位 引 用 误 差:					

A.2 示值误差:

标准溶液浓度 (mol/L)	测量值(mol/L)			平均值 (mol/L)	示值误差(%)
	1	2	3		

A.3 重复性：

标准溶液浓度 (mol/L)	测量值(mol/L)							仪器重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	

A.4 测量结果的不确定度：

附录 B

校准证书内页格式

校准项目	校准结果	校准结果的不确定度
电位引用误差：		
示值误差：		
重复性：		
注：根据需要选择校准项目		

附录 C

校准结果的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测量依据:JJF 198—2015《氯离子含量测试仪校准规范》

C.1.2 计量标准:专用检定仪、氯离子标准溶液

C.1.3 被测对象:氯离子含量测试仪

C.1.4 测量方法:用专用检定仪对氯离子含量测试仪的数据处理装置进行校准,输入相应的校准点,被测仪器的电位示值与标准值比较,计算电位引用误差;连接电极,用一定浓度的氯离子标准溶液对被测仪器进行测试,被测仪器的示值平均值与标准溶液的数值进行比较,从而计算出氯离子含量测试仪的示值误差。以下以电位校准点 200mV、氯离子含量校准点 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为例,分别对其不确定度进行分析评定。

C.2 电位校准结果的不确定度评定

C.2.1 数学模型

$$\bar{E} = E_s + \Delta E$$

式中: $\bar{E}$ ——增加和减少输入时示值平均值,mV;

E_s ——校准点输入标准电位值,mV;

ΔE ——被校准仪器显示电位与输入标准电位之差,mV。

C.2.2 灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial \bar{E}}{\partial E_s} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \Delta E} = 1$$

C.2.3 不确定度传播定律:

$$u(\bar{E})^2 = c_1^2 u^2(E_s) + c_2^2 u^2(\Delta E)$$

C.2.4 不确定度的来源与评定

从数学模型可以看出, $\bar{E}$ 的不确定度来源主要是由输入电位 E_s 及被校准仪器显示电位与输入标准电位之差 ΔE 引入的不确定度。

C.2.4.1 输入电位 E_s 引入的不确定度 $u(E_s)$

由专用检定仪证书可知:其最大允许误差为 0.06 mV,估计为矩形分布,因此其不确定度为:

$$u(E_s) = \frac{0.06}{\sqrt{3}} = 0.034 \text{ mV}$$

C.2.4.2 被校准仪器显示电位与输入标准电位之差 ΔE 引入的不确定度 $u(\Delta E)$:

根据对被校准仪器显示电位与输入标准电位之差的 7 次重复性测量,得到的数据为(单位:mV)分别为:2, 1, 2, 2, 2, 1, 2。通过计算其标准偏差为 0.5mV,实际校准过程

测量次数为 2 次,因此 $u = \frac{0.5\text{mV}}{\sqrt{2}} = 0.35\text{mV}$ 。由于仪器的分辨力(分辨力:1mV)引入的不

确定度为 $u_{\text{分辨力}} = \frac{1\text{mV}}{2\sqrt{3}} = 0.35\text{mV}$,由于分辨力和重复性引入的不确定度相同,因此重复性

引入的不确定度为 $\sqrt{0.35^2 + 0.35^2} = 0.49\text{mV}$ 。故: $u(\bar{E}) = 0.49\text{mV}$ 。

C.2.5 测量不确定度分量

测量结果的不确定度分量见表 1。

表 1 测量结果的不确定度分量

来源	符号	标准不确定度	概率分布	灵敏系数	不确定度分量
输入电位 E_s	$u(E_s)$	0.034 mV	正态	1	0.034 mV
被校准仪器显示电位与输入标准电位之差	$u(\Delta E)$	0.49 mV	正态	1	0.49 mV

C.2.6 合成不确定度

以上各项标准不确定度分量互不相关,所以合成标准不确定度为:

$$u(\bar{E}) = \sqrt{c_1^2 u^2(E_s) + c_2^2 u^2(\Delta E)} = 0.49 \text{ mV}$$

C.2.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, $U=0.49 \times 2 = 1 \text{ mV}$

C.3 氯离子含量校准结果的不确定度评定

C.3.1 数学模型

$$\bar{c} = c_s + \Delta c$$

式中: c_s ——氯离子溶液的标准值, mol/L;

$\bar{c}$ ——仪器示值的 3 次平均值, mol/L;

Δc ——被校准仪器显示值和标准值之差, mol/L。

C.3.2 灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial \bar{c}}{\partial c_s} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \bar{c}}{\partial \Delta c} = 1$$

C.3.3 不确定度传播定律:

$$u(\bar{c})^2 = c_1^2 u^2(c_s) + c_2^2 u^2(\Delta c)$$

C.3.4 不确定度的来源与评定

从数学模型可以看出, $\bar{c}$ 的不确定度来源主要是由氯离子标准溶液及被校准仪器显示值和标准值之差引入的不确定度。

C.3.4.1 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氯离子标准溶液引入的不确定度 $u(c_s)$

$3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氯离子标准溶液的配制方法:用 5mL 分度吸管移取 3mL 的 0.

1mol/L 的氯离子溶液标准物质至 100mL 容量瓶中定容,通过计算所得溶液氯离子浓度值即为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,可以由式 $c_s = \frac{c_{\text{标准物质}} V_{10\text{mL}}}{V_{100\text{mL}}}$ 表示:由公式可以看出不确定度有两个来源:标准物质引入的不确定度 $u_{\text{标准物质}}$ 和稀释过程引入的不确定度 $u_{\text{稀释}}$,二者相互独立,则 $u(c_s) = \sqrt{u_{\text{标准物质}}^2 + u_{\text{稀释}}^2}$

1) 0.1mol/L 的氯化钠溶液标准物质引入的不确定度由标准物质证书给出: $U = 0.2\%$ ($k=2$)

$$\text{则 } u_{\text{标准物质}} = \frac{0.2\%}{2} = 0.1\%$$

2) 稀释过程引入的不确定度 $u_{\text{稀释}}$

$$u_{\text{稀释}} = \sqrt{u_{V_{10\text{mL}}}^2 + u_{V_{100\text{mL}}}^2}$$

a. 容量器具的不确定度:所用的 5mL 分度吸管、100mL 容量瓶均为 A 级,其允差分别为 $\pm 0.025\text{mL}$ 、 $\pm 0.10\text{mL}$,假定为均匀分布,则其相对不确定度分别为: $u_1(V_{3\text{mL}}) = \frac{0.025}{5 \times \sqrt{3}} = 0.29\%$, $u_1(V_{100\text{mL}}) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} = 0.06\%$ 。

b. 移取及定容时由体积重复性产生的不确定度:稀释溶液的重复性可以通过实验测量得到:分别对 5mL 吸管、100mL 容量瓶反复充满 10 次并进行称量,得到实验标准偏差分别为 0.008mL、0.02mL,因此移取及定容引入的相对标准不确定度分别为: $u_2(V_{3\text{mL}}) = 0.08\%$ 、 $u_2(V_{100\text{mL}}) = 0.02\%$ 。

温度效应引入的不确定度:容量瓶及移液管的校准温度为 20°C ,配置溶液时实验室的温度在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 范围内变化,温度变动对体积测量的影响可以通过体积膨胀系数来进行计算。由于液体的体积膨胀系数远大于玻璃,因此只考虑前者即可。水的体积膨胀系数为: $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,由温度效应导致的移取及定容时相对体积变化均为 0.11% 。假定其为均匀分布,其相对标准不确定度均为 $u_3(V_{3\text{mL}}) = u_3(V_{100\text{mL}}) = \frac{0.01\%}{\sqrt{3}} = 0.07\%$ 。

上述三方面因素彼此独立不相关,则合成的体积分量不确定度 $u_{v3\text{mL}}$ 、 $u_{v100\text{mL}}$ 分别为:

$$u_{v3\text{mL}} = \sqrt{u_1^2(V_{3\text{mL}}) + u_2^2(V_{3\text{mL}}) + u_3^2(V_{3\text{mL}})} = \sqrt{0.29\%^2 + 0.08\%^2 + 0.07\%^2} = 0.31\%$$

$$u_{v100\text{mL}} = \sqrt{u_1^2(V_{100\text{mL}}) + u_2^2(V_{100\text{mL}}) + u_3^2(V_{100\text{mL}})} = \sqrt{0.06\%^2 + 0.02\%^2 + 0.07\%^2} = 0.09\%$$

$$\text{则 } u_{\text{稀释}} = \sqrt{u_{v10\text{mL}}^2 + u_{v100\text{mL}}^2} = \sqrt{0.31\%^2 + 0.09\%^2} = 0.32\%$$

$$\text{因此, } u_{\text{rel}}(c_s) = \sqrt{u_{\text{标准物质}}^2 + u_{\text{稀释}}^2} = \sqrt{0.35\%^2 + 0.32\%^2} = 0.47\%$$

因此 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氯离子标准溶液引入的不确定度:

$$u(c_s) = 0.014 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

C.3.4.2 被校准仪器显示值和标准值之差引入的不确定度 $u(\Delta c)$:

根据对被校准仪器氯离子含量显示值与标准值之差的 7 次重复性测量,得到的数据为(单位: $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$)分别为: $-0.40,-0.28,-0.30,-0.45,-0.41,-0.30,-0.48$ 。通过计算其标准偏差为 $0.080\times 10^{-3}\text{ mol/L}$,实际校准过程测量次数为 3 次,因此重复性引入的不确定度为 $0.046\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。由于仪器的分辨力(分辨力: $0.01\times 10^{-3}\text{ mol/L}$)引入的不确定度为 $u_{\text{分辨力}}=\frac{0.01\times 10^{-3}}{2\sqrt{3}}=0.0029\times 10^{-3}\text{ mol/L}$,小于重复性引入的不确定度,二者取较大的。故: $u(\Delta c)=0.046\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。

C.3.4.3 测量不确定度分量

测量结果的不确定度分量见表 2。

表 2 测量结果的不确定度分量

来源	符号	标准不确定度 ($1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$)	概率分布	灵敏系数	不确定度分量 ($1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$)
氯离子标准溶液	$u(c_s)$	0.014	正态	1	0.014
被校准仪器显示 值与标准值之差	$u(\Delta c)$	0.046	正态	1	0.046

C.3.6 合成不确定度

$$u(\bar{c})=\sqrt{c_1^2u^2(c_s)+c_2^2u^2(\Delta c)}=0.048\times 10^{-3}\text{ mol/L}$$

C.3.7 相对扩展不确定度

取包含因子 $k=2,U=u(\bar{c})\times 2=0.096\times 10^{-3}\text{ mol/L}$

则其相对扩展不确定度为: $U_{\text{rel}}=4\%,k=2$

附录 D

氯离子标准溶液的配制

氯离子标准溶液可采用称量法和稀释法两种方法进行配制。

称量法:在天平上称取 0.5850g 的 NaCl 纯度标准物质,转移至 1000ml 的容量瓶中用蒸馏水定容即可得到 $1\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的标准溶液。由 $1\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的溶液再依次稀释至 $3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、 $3\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的溶液即可。

稀释法:以 0.1mol/L 的氯化钠溶液标准物质为例,将 0.1mol/L 的氯化钠溶液标准物质,用蒸馏水逐级稀释至浓度分别为 $1\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 、 $3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、 $3\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的氯离子标准溶液。

注:稀释用蒸馏水应符合 GB/T 6682—2008 中规定的一级水要求。
