

陕西省地方计量技术规范

JJF (陕) XX—XXXX

微量总有机碳分析仪校准规范

Calibration Specification for Low-level Total Organic Carbon Analyzer

(报批稿)

2019—XX—XX 发布

2019—XX—XX 实施

陕西省市场监督管理局 发布

微量总有机碳分析仪校准规范

JJF(陕)XX-XXXX

Calibration Specification for

Low-level Total Organic Carbon Analyzer

主要起草单位： 陕西省计量科学研究院

参加起草单位： 西安热工研究院有限公司

本规范主要起草人：

于得水（陕西省计量科学研究院）

田 利（西安热工研究院有限公司）

参加起草人：

吴永顺（陕西省计量科学研究院）

高旭辉（陕西省计量科学研究院）

孙喜荣（陕西省计量科学研究院）

戴 鑫（西安热工研究院有限公司）

刘 玮（西安热工研究院有限公司）

黄金梅（陕西省计量科学研究院）

常 梅（陕西省计量科学研究院）

目 录

引 言..... IV

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

6 校准项目和校准方法..... 2

6.1 零点漂移..... 2

6.2 示值误差..... 2

6.3 示值重复性..... 3

7 校准结果的表达..... 3

8 复校时间间隔..... 4

附录 A 蔗糖标准溶液的配置方法 5

附录 B 示值误差不确定度评定示例 6

附录 C 校准记录格式 11

附录 D 校准证书（内页）格式 12

引 言

JJF1001-2011《通用计量名词术语》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》共同构成支撑本规范制订的基础性系列文件。

微量总有机碳分析仪校准规范的部分计量性能和校准方法参考了 JJG 821-2005《总有机碳分析仪》检定规程、DL/T 1358-2014《火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定》、GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》中的要求。

本规范为首次发布。

微量总有机碳分析仪校准规范

1 范围

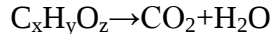
本规范适用于（0~1000） $\mu\text{g/L}$ 范围内，采用直接电导法和膜电导法检测原理的实验室或在线微量总有机碳分析仪的校准。

2 引用文件

- 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
JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则
JJG 821-2005 总有机碳分析仪检定规程
GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法
DL/T 1358-2014 火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定
- 凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

水中有机物经过氧化后会发生如下反应：



有机物氧化后产生的二氧化碳与水中总有机碳含量成正比关系。通过测定氧化前后电导率的变化计算出二氧化碳含量，从而计算出有机物中的总有机碳（TOC）的含量。

微量总有机碳分析仪主要有以下几部分构成：样品处理装置、检测器、氧化单元、数据处理系统。其结构示意图如图 1 所示。

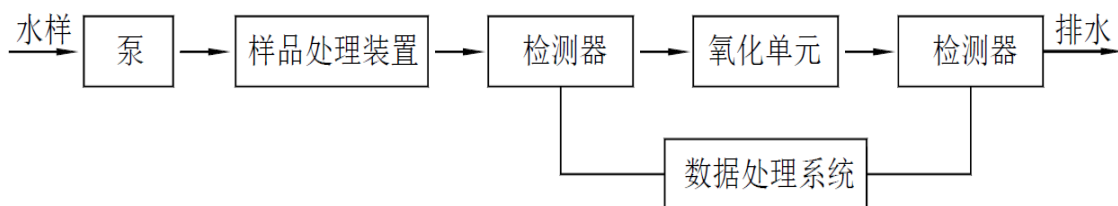


图 1 微量总有机碳分析仪结构示意图

4 计量特性

微量总有机碳分析仪的计量特性包括：零点漂移、示值误差、示值重复性，各项技术指标见表 1。

表 1 微量总有机碳分析仪主要技术指标

校准项目	性能指标
零点漂移	不超过 $\pm 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/30\text{min}$
示值误差	不超过 $\pm 10\%$
示值重复性	$\leq 5\%$
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：(10~40) °C

5.1.2 相对湿度：不大于 85 %

5.1.3 供电电源：电压(220 ± 22) V，频率 (50 ± 1) Hz 或满足仪器说明书要求。

5.2 测量标准及其它设备

5.2.1 蔗糖标准溶液：应使用国家有证蔗糖标准物质配置，其相对扩展不确定度优于 0.8% ($k=2$)，配制方法见附录 A。

5.2.2 空白水：应符合 GB/T 6682-2008 所规定一级试剂水的要求。

5.2.3 玻璃量器：容量瓶、移液管均为 A 级。

5.2.4 天平：最小分度值 0.1 mg。

6 校准项目和校准方法

6.1 零点漂移

待仪器开机预热稳定后，用空白水清洗仪器样品池，并以空白水作为零点溶液，记录仪器初始测量值 c_0 。每隔 5min 记录一次仪器测量值 c_i ，持续观测 30min，按式 (1) 计算零点漂移。

$$\Delta c_0 = c_i - c_0 \quad (1)$$

Δc_0 ——仪器零点漂移， $\mu\text{g} / \text{L}$ ；

c_0 ——仪器初始测量值， $\mu\text{g} / \text{L}$ ；

c_i ——仪器第 i 次测量值， $\mu\text{g} / \text{L}$ 。

取绝对值最大的差值 Δc_0 作为仪器的零点漂移。

6.2 示值误差

待仪器开机预热稳定后,按照仪器使用说明书对仪器进行校准。在仪器校准量程范围内,选择量程20%、40%、80%对应浓度的蔗糖标准溶液,每个浓度点测量3次,计算3次测量结果的平均值 $\bar{c}$ (无本底扣除功能的仪器应再减去初始测量值 c_0),按式(2)计算每个浓度点的示值误差 Δc 。

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

Δc ——示值误差, %;

$\bar{c}$ ——仪器3次测量值的平均值(扣除初始测量值 c_0), $\mu\text{g}/\text{L}$;

c_s ——不同浓度蔗糖溶液标准值, $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

取绝对值最大的 Δc 作为仪器的示值误差。

6.3 示值重复性

待仪器开机预热稳定后,选取量程40%的蔗糖标准溶液,连续测量6次,记录仪器示值,按式(3)计算仪器示值重复性 δ 。

$$\delta = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

δ ——示值重复性, %;

c_i ——仪器第 i 次测量值, $\mu\text{g}/\text{L}$

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

n ——测量次数, $n=6$ 。

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识别;
- 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

仪器的建议校准周期应不超过 1 年 (12 个月)。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情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

蔗糖标准溶液的配制方法

A.1 试剂水：应符合 GB/T 6682-2008 所规定一级试剂水的要求。

A.2 试剂：蔗糖纯度标准物质（GBW10067），标准值为 99.7%，相对扩展不确定度为 0.8%（ $k=2$ ）。

A.3 蔗糖标准溶液储备液（1000 mg/L）：准确称取 2.3819g 蔗糖纯度标准物质（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ），用试剂水完全溶解后定量转移至 1000 mL 容量瓶，稀释至刻度。

A.4 蔗糖标准溶液(10 mg/L)：准确移取蔗糖标准溶液储备液 1.00 mL 放入 100 mL 容量瓶，稀释至刻度。

A.5 根据需要配制所需浓度标准溶液，溶液应现用现配。

附录 B

微量总有机碳分析仪示值误差校准结果不确定度评定

1. 概述

1.1 测量原理

有机物氧化后产生的二氧化碳与水中总有机碳含量成正比关系。通过测定氧化前后电导率的变化计算出二氧化碳含量，从而计算出有机物中的总有机碳（TOC）的含量。

1.2 测量方法

经线性校准后的仪器，选择满量程的 20%、40%、80%，用蔗糖纯度标准物质配制相应浓度，每个浓度溶液重复测量 3 次，扣除空白后，计算 3 次测量结果的算术平均值。用平均值与标准值的相对误差作为示值误差，按照式(B.1)计算示值误差。

1.3 标准物质和校准对象

标准物质：蔗糖纯度标准物质（GBW10067），标准值为 99.7%，相对扩展不确定度为 0.8%（ $k=2$ ）。

校准对象：本次测量所用微量总有机碳分析仪型号为 TPRI-TW，量程为（0~1000） $\mu\text{g/L}$ 。

以量程 40%（400 $\mu\text{g/L}$ ）浓度点示值误差校准过程为例，进行不确定度评定。

2. 数学模型

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

Δc ——示值误差，%；

$\bar{c}$ ——仪器 3 次测量值的平均值（扣除初始测量值 c_0 ）， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——不同浓度蔗糖溶液标准值， $\mu\text{g/L}$ 。

3. 标准不确定度估算

$$u^2(\Delta c) = \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} \right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} \right)^2 u^2(c_s) \quad (\text{B.2})$$

按照公式（3）计算各个输入量的灵敏系数。

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}, \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2} \quad (\text{B.3})$$

由于 $\bar{c}$ 与 c_s 比较接近, 因此可以得到不确定度计算公式(4):

$$u^2(\Delta c) = \left(\frac{1}{c_s}\right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(-\frac{\bar{c}}{c_s^2}\right)^2 u^2(c_s) = \left(\frac{1}{c_s}\right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(-\frac{1}{c_s}\right)^2 u^2(c_s) \quad (\text{B.4})$$

3.1 标准不确定度的来源和评定

3.1.1 标准不确定度的 A 类评定

A 类不确定度来源于仪器测量的重复性, 可通过连续测量得到, 用 A 类方法评定。本次测量, 选择 400 $\mu\text{g/L}$ 点重复测量 6 次, 结果如下 ($\mu\text{g/L}$): 403.5、405.6、401.3、406.9、409.6、408.7。平均值 405.9 $\mu\text{g/L}$, 根据贝塞尔公式, 得到单次测量试验标准偏差 s

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 3.15 \mu\text{g/L} \quad (\text{B.5})$$

实际测量中, 以 3 次测量的平均值作为测量结果, 所以:

$$u(\bar{c}) = \frac{3.15}{\sqrt{3}} = 1.82 \mu\text{g/L}$$

以相对标准不确定度表示:

$$u_r(\bar{c}) = \frac{1.82}{400} \times 100\% = 0.46\%$$

3.1.2 标准不确定度的 B 类评定。

由分析可知, 仪器示值误差的 B 类不确定度来自于标准物质和标准溶液配制引入的不确定度。

3.1.2.1 标准物质定值引入的相对标准不确定度

由证书可知, 本次校准所用国家有证蔗糖纯度标准物质 (GBW10067), 标准值为 99.7%, 相对扩展不确定度为 0.8% ($k=2$), 因此:

$$u_{sb} = \frac{0.8}{2} \times 100\% = 0.40\%$$

3.1.2.2 使用 5mL 移液管引入的相对标准不确定度

1) 配制 400 $\mu\text{g/L}$ 校准液: 移取 4mL 浓度为 10mg/L 的标准溶液, 定容至 100mL。根据 JJG196-2006《常用玻璃量器》, A 级 5mL 移液管最大允许误差为 $\pm 0.025\text{mL}$, 按均匀分布考虑。

$$u_{5_1} = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.014\text{mL}$$

2) 温度变化引入的不确定度

按照一般规定, 最大温度变化为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 按均匀分布考虑, 查表知, 水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (可忽略), 则温度引起的不确定度为:

$$u_{5_2} = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.003\text{mL}$$

5mL 移液管引入的不确定度由以上两部分组成, 结果为:

$$u_5 = \sqrt{0.014^2 + 0.003^2} = 0.014\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel5} = \frac{0.014}{5} \times 100\% = 0.28\%$$

3.1.2.3 使用 1000mL 容量瓶引入的相对标准不确定度

1) 配制 1000mg/L 校准液: 准确称取 2.3819g 样品, 定容至 1000mL。根据 JJG196-2006《常用玻璃量器》, A 级 1000mL 容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.40\text{mL}$, 按均匀分布考虑,

$$u_{1000_1} = \frac{0.40}{\sqrt{3}} = 0.23\text{mL}$$

2) 温度变化引入的不确定度

按照一般规定, 最大温度变化为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 按均匀分布考虑, 查表知, 水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (可忽略), 则温度引起的不确定度为:

$$u_{1000_2} = \frac{1000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.61\text{mL}$$

1000ml 容量瓶引入的不确定度由以上两部分组成, 结果为:

$$u_{1000} = \sqrt{0.23^2 + 0.61^2} = 0.65\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel1000} = \frac{0.65}{1000} \times 100\% = 0.065\%$$

3.1.2.4 使用 1mL 移液管引入的相对标准不确定度

1) 配制 10mg/L 校准液: 移取 1mL 浓度为 1000mg/L 的标准溶液, 定容至 100mL。根据 JJG196-2006《常用玻璃量器》, A 级 1mL 移液管最大允许误差为 $\pm 0.008\text{mL}$, 按均

匀分布考虑。

$$u_{11} = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.005\text{mL}$$

2) 温度变化引入的不确定度

按照一般规定, 最大温度变化为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 按均匀分布考虑, 查表知, 水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (可忽略), 则温度引起的不确定度为:

$$u_{12} = \frac{1 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0006\text{mL}$$

1mL 移液管引入的不确定度由以上两部分组成, 结果为:

$$u_1 = \sqrt{0.005^2 + 0.0006^2} = 0.005\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel1} = \frac{0.005}{1} \times 100\% = 0.50\%$$

3.1.2.5 使用 100mL 容量瓶引入的相对标准不确定度

1) 配制 10mg/L 校准液: 移取 1mL 浓度为 1000mg/L 的标准溶液, 定容至 100mL。。根据 JJG196-2006 《常用玻璃量器》, A 级 100mL 容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$, 按均匀分布考虑。

$$u_{1001} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.06\text{mL}$$

2) 温度变化引入的不确定度

按照一般规定, 最大温度变化为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 按均匀分布考虑, 查表知, 水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (可忽略), 则温度引起的不确定度为:

$$u_{1002} = \frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.06\text{mL}$$

100ml 容量瓶引入的不确定度由以上两部分组成, 结果为:

$$u_{100} = \sqrt{0.06^2 + 0.06^2} = 0.08\text{mL}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel100} = \frac{0.08}{100} \times 100\% = 0.08\%$$

3.1.2.6 电子天平引入的相对标准不确定度

称取 2.3819g 蔗糖纯度标准物质，所需万分之一天平，量程为 220g，最大允许误差为 $\pm 0.5\text{mg}$ 。因此：

$$u_M = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29\text{mg}$$

相对标准不确定度：

$$u_{relM} = \frac{0.29}{2381.9} \times 100\% = 0.012\%$$

3.1.3 合成 B 类相对标准不确定度

$$u_r(c_s) = \sqrt{(0.40\%)^2 + (0.28\%)^2 + (0.065\%)^2 + (0.50\%)^2 + (0.08\%)^2 + (0.012\%)^2} = 0.71\%$$

3.1.4 标准不确定度一览表

表 B.1 标准不确定度一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度
$u_r(\bar{c})$	测量重复性	0.46%
$u_r(c_s)$	标准物质	0.71%
	1mL 移液管	
	5mL 移液管	
	100mL 容量瓶	
	1000mL 容量瓶	
	电子天平	

3.2 合成相对标准不确定度：

$$\begin{aligned}
 u^2(\Delta c) &= \left(\frac{1}{c_s}\right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(-\frac{1}{c_s}\right)^2 u^2(c_s) = u_r^2(\bar{c}) + u_r^2(c_s) \\
 &= 0.46\%^2 + 0.71\%^2 \\
 u_r(\Delta c) &= 0.85\%
 \end{aligned}
 \tag{B.6}$$

4 示值误差的相对扩展不确定度

取 $k = 2$ ， $U_{rel} = 2 \times 0.85\% = 1.7\%$

本次测量结果为： $U_{rel} = 1.7\%$ ， $k = 2$

附录 C

微量总有机碳分析仪校准记录格式（供参考）

委托方：_____ 证书编号：_____

制造厂：_____ 仪器型号：_____

仪器名称：_____ 出厂编号：_____ 唯一性识别号：_____

校准依据：_____ 温 度：_____ 湿 度：_____

1. 零点漂移：

持续观测时间(min)	0	5	10	15	20	25	30	零点漂移
仪器测量值 (μg/L)								

2. 示值误差：

初始空白测量值：_____ μg/L

标准溶液序号		1	2	3
TOC 标准值 (μg/L)				
TOC 测量值 (μg/L)	1			
	2			
	3			
测量平均值 (μg/L)				
测量值平均值 (扣除空白) (μg/L)				
示值误差 (%)				

3. 示值重复性：

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	重复性 (%)
仪器测量值 (μg/L)								

4. 不确定度：

校准员：_____ 核验员：_____ 日期：_____

附录 D

校准证书（内页）格式（参考）

校准项目		校准结果	示值误差的扩展不确定度 ($k=2$)
1	零点漂移/ $\mu\text{g/L}$		
2	示值误差/ %		
3	示值重复性/ %		