



天津市地方计量技术规范

JJF(津)10—2020

氯离子含量快速测定仪校准规范

Calibration Specification of Rapid Measuring Instrument

for Chloride Ion Content

2020-09-28 发布

2020-10-20 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

氯离子含量快速测定仪

Calibration Specification of Rapid
Measuring Instrument for
Chloride Ion Content

JJF(津)10-2020

归口单位：天津市市场监督管理委员会

起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

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）
郭知明 （天津市计量监督检测科学研究院）
李 君 （天津市计量监督检测科学研究院电子仪表实验所）

参加起草人：

- 常子栋 （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）
孙银合 （天津市计量监督检测科学研究院）
付 迪 （天津市计量监督检测科学研究院电子仪表实验所）

目 录

引言	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(2)
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 显示分辨力.....	(2)
6.2 电计电位示值误差.....	(2)
6.3 电计电位示值重复性.....	(3)
6.4 响应时间.....	(3)
6.5 仪器示值	(3)
6.6 仪器示值重复性.....	(3)
7 校准结果的表达.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(4)
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.....	(7)
附录 C 仪器示值误差测量不确定度的评定.....	(8)

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。

本规范的技术指标参考了 JJG119-2018《实验室 pH(酸度)计》、JJG757-2018《实验室离子计》、JGJ/T322-2013《混凝土中氯离子含量检测技术规程》、JTS/T236-2019《水运工程混凝土试验检测技术规范》。

本规范为首次制定。

氯离子含量快速测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于离子选择性电极法原理直接测量的氯离子含量快速测定仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG119-2018 实验室 pH(酸度)计

JJG757-2018 实验室离子计

JGJ/T322-2013 混凝土中氯离子含量检测技术规程

JTS/T236-2019 水运工程混凝土试验检测技术规范

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

基于离子选择性电极法(Ionic Selective Electrode, ISE)的氯离子含量快速测定仪，一般由电计部分和氯离子选择电极组成，通过测量氯离子选择电极的电位值来确定溶液中的氯离子含量。氯离子选择电极的电位 E 与氯离子含量 c 的关系符合能斯特方程：

$$E = E_0 - \frac{2.3026RT}{nF} \lg(c) \quad (1)$$

式中： E_0 —标准电极电位，mV；

R —气体常数，8.3144 J/(K·mol)；

T —热力学温度，K；

F —法拉第常数，9.6485 × 10⁴ C/mol；

n —电极反应中电子转移数，1。

式(1)中， $\frac{2.3026RT}{nF}$ 称为电极电位的理论斜率，用 k 表示，则式(1)可表示为：

$$E = E_0 - k \lg(c)。$$

由此可知，电极电位 E 与氯离子含量 c 的对数呈线性关系。通过测量已知氯离子含量溶液的电极电位，用线性回归分析可求得 E_0 与 k 的最佳估计值，即确定了 E 与 $\lg(c)$ 之间的标准曲线。则对于氯离子含量未知的溶液，根据测得的电极电位值，即可通过标准

曲线计算出相应氯离子含量 c 。

4 计量特性

仪器计量特性见表 1。

表 1 氯离子含量快速测定仪计量特性

计量性能	技术要求
显示分辨力	$\leq 1\text{mV}$
电计电位示值误差	$\pm 2.0\%FS$
电计电位示值重复性	$\leq 2\text{mV}$
响应时间	$\leq 2\text{min}$
仪器示值误差	$\pm 10\%$
仪器示值重复性	$\leq 3\%$

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： $(15\sim 35)^\circ\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

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 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 pH 计检定仪（以下简称检定仪）：准确度等级 0.0006 级。

5.2.2 有证标准物质：国家有证标准物质，浓度为 0.1mol/L 氯离子标准溶液，相对扩展不确定度不大于 0.2% ($k=2$)。

5.2.3 容量瓶、吸量管：A 级。

5.2.4 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 显示分辨力

仪器通电，打开仪器 mV 挡，读取最小显示位数。

6.2 电计电位示值误差

将检定仪与仪器电计部分连接，根据仪器说明书选择 mV 挡测量方式，断开检定仪高阻，通过检定仪向仪器输入标准电位信号，按照 ± 0 、 $\pm 10\text{mV}$ 、 $\pm 50\text{mV}$ 、 $\pm 100\text{mV}$ 、

± 200mV、± 300mV 直至最大测试量程，每个校准点分别按输入增加和输入减少各做一次并记录数据求得测量结果平均值。电位示值误差计算公式(2)如下：

$$\Delta E = \frac{\bar{E} - E_b}{E_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中：ΔE—电计电位示值误差，%FS；

\bar{E} —电计电位示值平均值，mV；

E_b —标准电位示值，mV；

E_c —仪器满量程电位值，mV。

6.3 电计电位示值重复性

将检定仪与仪器电计部分连接，连接高阻(1GΩ)，mV 测量方式，向仪器输入+300mV 标准电位值，测量 6 次并记录数据。

电计电位示值重复性计算公式(3)如下：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E}')^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中： E_i —电计电位测量值，mV；

\bar{E}' —电计电位示值平均值，mV。

同样操作方法，输入-300mV 电位标准值，测量 6 次并记录数据，按上面公式计算 s' 。电计电位示值重复性选择 s 和 s' 中最大值。

6.4 响应时间

将仪器电极放入到 0.0001mol/L 氯离子标准溶液中，用秒表测量仪器示值达到标准值的 90% 时所用时间并记录，重复测量 3 次，取 3 次测量结果算术平均值为响应时间 t 。

6.5 仪器示值误差

仪器按照说明书校准方法校准后，用仪器测量 0.001mol/L 氯离子标准溶液，测量 3 次并记录数据。

仪器示值误差计算公式(4)如下：

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (4)$$

式中：ΔC—仪器示值误差，%；

\bar{C} —仪器测量值的平均值，mol/L；

C_s —氯离子标准溶液的标准值，mol/L。

6.6 仪器示值重复性

按照 6.5 操作对仪器校准后，用仪器连续测量 0.001mol/L 氯离子标准溶液 6 次并记录数据。仪器示值重复性计算公式(5)如下：

$$s_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}')^2}}{\bar{C}'} \times 100\% \quad (5)$$

式中： s_r —仪器示值重复性，%；

C_i —仪器测量值，mol/L；

\bar{C}' —仪器测量值的平均值，mol/L。

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. 显示分辨力:

2. 电计电位示值误差

标称值/ mV	电计示值/mV			电计示 值误 差%FS	标称值/ mV	电计示值/mV			电计示 值误 差%FS
	1	2	平均值			1	2	平均值	

3. 电计电位示值重复性

串联电阻 /Ω	电位设置/ mV	电计示值/mV							S/mV
		1	2	3	4	5	6	平均值	
1×10 ⁹	+300								
1×10 ⁹	-300								

4. 响应时间:

5. 仪器示值误差

标准溶液标准值/ mol/L	测量值/ mol/L			示值误差%
	1	2	3	
0.001				

6. 仪器示值重复性

标准溶液标准值/ mol/L	测量值/ mol/L						平均值/ mol/L	示值重 复性%
	1	2	3	4	5	6		
0.001								



附录 B

校准结果内页推荐格式

校准项目	校准结果
显示分辨力	
电计电位示值误差	
电计电位示值重复性	
响应时间	
仪器示值误差	
仪器示值重复性	

仪器示值误差校准结果的不确定度：

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：氯化钠标准物质溶液， $U_{\text{rel}}=0.2\%$ ($k=2$)

C.1.2 被测对象：氯离子含量快速测定仪

C.1.3 环境条件：环境温度：(15~35)℃；相对湿度：≤80%；

C.1.4 测量方法：选择 0.1mol/L 国家标准物质中心生产的氯化钠标准物质配制系列校准溶液，仪器按照说明书校准方法校准后，用仪器测量 0.001mol/L 氯化钠标准物质，测量 3 次并记录数据。

C.2 建立数学模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C}_i - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中： ΔC ——氯离子含量测量相对误差，%；

\bar{C}_i ——3 次测量结果的平均值，(mol/L)；

C_s ——氯离子含量标准溶液值，(mol/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：

$$m_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{C_s} \quad m_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$$

C.3 各分量不确定度评定

C.3.1 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{C})$

用 0.001 mol/L 氯化钠标准溶液对仪器进行 10 次测定，测量结果为：0.001027 mol/L、0.001032 mol/L、0.001015 mol/L、0.001016 mol/L、0.001033 mol/L、0.001018 mol/L、0.001024 mol/L、0.001031 mol/L、0.001065 mol/L、0.001043 mol/L。

计算得到算数平均值： $\bar{c}=0.001030$ mol/L

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

按照实际测量次数 3 次计算， $u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

C.3.2 标准物质引入的不确定度 $u(C_s)$

$$\text{标准物质引入的不确定度 } u(c_1) = \frac{0.1 \times 0.2\%}{2} = 0.0001 \text{ mol/L}$$

用 1 mL 分度吸量管吸取 0.1 mol/L 标准物质溶液，加入到 100 mL 容量瓶中，并稀释至刻度得到 0.001 mol/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 —— 稀释后标准溶液浓度，mol/L；

c_1 —— 稀释前标准物质浓度，mol/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 $\pm 0.008\text{mL}$ ，100mL 容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$ ，服从均匀分布，所以：

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

$$100 \text{ mL 容量瓶取样体积标准不确定度分量： } u(V_2) = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058\text{mL}$$

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：

$$u(c_s) = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_1) + \left(\frac{c_1}{V_2}\right)^2 u^2(V_1) + \left(-\frac{c_1 \times V_1}{V_2^2}\right)^2 u^2(V_2)} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

C.4 合成标准不确定度

C.4.1 灵敏系数计算

$$m_1 = \frac{1}{c_s} = 1000\text{L/mol} \quad m_2 = -\frac{\bar{c}}{c_s^2} = 1030\text{L/mol}$$

C.4.2 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)} = 1.0\%$$

C.5 合成扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则校准结果的扩展不确定度为： $U(\Delta c) = ku(\Delta c) = 2.0\%$