

附件1

ICS 17.200

N 10

T/CSMT

团 体 标 准

T/CSMT-DE-00*—2024

铜（铁）分析仪校准方法

Calibration method for copper analyzer and Iron analyzer

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国计量测试学会 发布

目 录

引 言.....	(错误!未定义书签。)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 技术要求.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准及其他设备.....	(3)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 校准前准备.....	(3)
6.2 示值误差.....	(3)
6.3 重复性.....	(4)
6.4 稳定性.....	(4)
7 校准结果表达.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 铜（铁）分析仪校准记录参考格式.....	(6)
附录 B 铜（铁）分析仪校准证书内页参考格式.....	(7)
附录 C 铜分析仪示值误差测量结果的不确定度评定.....	(8)

引 言

本文件依据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和起草规则》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本文件的技术指标参考了 GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》、GB/T 6903-2022《锅炉用水和冷却水分析方法通则》、GB/T 14427-2017《锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定中部分内容》、DL/T 502.14-2006《火力发电厂水汽分析方法第 14 部分 铜的测定》、GB/T 13689-2007《工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定》等技术法规、标准。

本文件由中国计量测试学会提出并归口。

本文件起草单位：河北中测计量检测有限公司、赤峰市产品质量检验检测中心、河北业巨计量检测有限公司、泰源检测认证集团有限公司、河北中石计量检测有限公司。

本文件主要起草人：仁贵龙、胡建宇、杨志国、刘士超、董士豪、王志广、徐菲。

本文件为首次制定。

铜（铁）分析仪校准方法

1 范围

适用于铜元素范围（0~200） $\mu\text{g/L}$ 、铁元素范围（0~200） $\mu\text{g/L}$ 的铜（铁）分析仪的铜元素浓度、铁元素浓度参数的校准。

其它范围的类似设备也可参照本规范进行校准。

2 引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6903-2022 锅炉用水和冷却水分析方法通则

GB/T 14427-2017 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定中部分内容

DL/T 502.14-2006 火力发电厂水汽分析方法第14部分 铜的测定

GB/T 13689-2007 工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定

3 概述

铜含量分析仪、铁含量分析仪（以下简称“铜（铁）分析仪”）是利用光电比色原理进行定量分析的仪器。水中铜、铁在一定条件下，分别与不同的显色剂发生反应而显色。根据朗伯-比尔定律：当一束平行单色光通过含有吸光物质的溶液后，光的一部分被吸收，当吸收层厚度不变时，吸光度与吸光物质的浓度成正比。

朗伯-比尔定律如式（1）：

$$A = -\lg I/I_0 = -\lg T = klc \quad \text{式（1）}$$

式中：

A —物质的吸光度；

I_0 —入射的单色光强度；

I —透射的单色光强度；

T —物质的透射比；

k —物质的吸光系数；

l —吸收层厚度；

c —吸光物质的浓度。

该类仪器主要由光源、光准直单元、样品室、信号检测传输系统和显示与处理系统等部分组成。其结构示意图如图1所示：

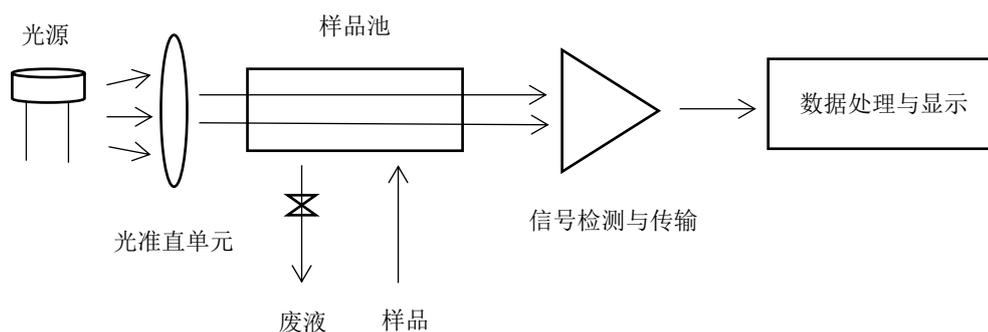


图1 铜（铁）分析仪结构示意图

4 技术要求

表1 铜（铁）分析仪技术要求

计量性能	性能指标	
	铜	铁
示值误差	±2%FS	±2%FS
重复性	≤1%	≤1%
稳定性（4h）	≤1.5%FS/4h	≤1.5%FS/4h
注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（10~40）℃；

5.1.2 相对湿度：不大于 85%；

5.1.3 大气压力：（86~106）kPa；

5.1.4 供电电源：电压（220±22）V；

5.1.5 电源频率：（50±1）Hz；

5.1.6 校准场地周围应无其他强外磁场干扰。

无论在实验室校准或者现场校准其校准条件应满足以上要求。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 铜单元素溶液标准物质：应使用国家有证标准物质，相对扩展不确定度优于 1.5%（ $k=2$ ）；稀释后标准物质扩展不确定度应不超过 1.5%；

5.2.2 铁单元素溶液标准物质：应使用国家有证标准物质，相对扩展不确定度优于 1.5%（ $k=2$ ）；稀释后标准物质扩展不确定度应不超过 1.5%；

5.2.3 玻璃量器：A 级；

5.2.4 秒表：MPE：±0.5 s/d；±0.10 s/h。

5.2.5 稀释用水：蒸馏水或满足分析实验室二级用水要求的纯水。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

仪器开机预热稳定，处于工作状态后，按照仪器说明书对仪器的零点和满量程点或满量程的 80% 进行空白和满量程校正。

6.2 示值误差

根据仪器的测量范围，分别选取量程的 20%、50%、80%，三个点的标准溶液，分别进行 3 次测量，3 次测量值的平均值作为测量结果。按式（2）计算示值误差。

$$\Delta c = \frac{c_i - c_s}{R} \quad \text{式（2）}$$

式中：

Δc —示值误差，%FS；

\bar{c}_i —三次测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s —配制的标准溶液浓度值， $\mu\text{g/L}$ ；

R —仪器满量程， $\mu\text{g/L}$ 。

6.3 重复性

在重复性测量条件下，对满量程的 50% 浓度点，重复测量 6 次，按式（3）计算仪器的重复性。

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

式中：

RSD — 相对标准偏差即重复性，%；

\bar{c}_i — 测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_i — 第 i 次测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

n — 测量次数。

6.4 稳定性

仪器预热稳定后，先用空白溶液进行校正，后用满量程的 80% 的标准溶液进行测量，示值稳定后读数，每隔 1h 进行上述步骤测量，重复测量 4 次，分别记录数据，与初始值偏离的最大值为仪器稳定性。

$$c_t = \frac{\max |c_{ii} - c_0|}{R} \times 100\% \quad \text{式（4）}$$

式中：

c_t — 稳定性，%；

c_{ii} — 每隔 1h 被校仪器测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_0 — 第 1 次测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

R — 仪器满量程， $\mu\text{g/L}$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，校准证书或校准报告应至少包括以下信息：

- a) 标题，如“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;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对被校样品抽样程序进行说明;
- 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) 校准人和核验人签名;
- p) 校准结果仅对被校对象有效性的声明;
- q) 未经实验室书面批准, 不得部分复制校准证书或校准报告的声明。

8 复校时间间隔

仪器复校时间间隔由使用者根据仪器的使用情况、仪器本身性能等因素所决定, 推荐复校时间间隔不超过 1 年。在相邻两次校准期间, 如对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

铜（铁）分析仪校准记录参考格式

原始记录编号：_____								
委托单位				仪器名称				
制造单位				型号				
出厂编号				规格				
准确度等级				校准依据				
校准时使用的标准器								
标准器名称	型号规格	编号/测量范围	准确度等级/不确定度/最大允许误差	制造厂及出厂编号	证书编号	证书有效期至		
校准地点				校准日期				
环境温度				相对湿度				
1. 示值误差								
标准溶液序号		1	2	3	4			
标准溶液浓度标准值/ (mg/L)								
标准溶液浓度测量值/(mg/L)	1							
	2							
	3							
测量平均值/(mg/L)								
示值误差/%								
2. 测量重复性								
测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	重复性/%
仪器测量值/(mg/L)								
3. 示值稳定性								
持续观测时间/h	0	1	2	3	4	稳定性/%		
仪器测量值/(mg/L)								
测量结果不确定度：								

校准员：

核验员：

校准日期：

附录 B

铜（铁）分析仪校准证书内页参考格式

校准结果

- 1 外观：
- 2 示值误差：

3 重复性:

4 稳定性:

测量结果不确定度:

附录 C

铜分析仪示值误差测量结果的不确定度评定

C.1 概述

C.1.1 测量原理

水中铜在一定条件下，分别与不同的显色剂发生反应而显色，铜分析仪是利用光电比色原理进行定量分析的仪器。

C.1.2 测量方法

仪器开机预热稳定，处于工作状态后，按照仪器说明书对仪器的零点和满量程点或满量程的 80% 进行空白和满量程校正。根据仪器的测量范围，分别选取量程的 20%、50%、80%，三个点的标准溶液，分别进行 3 次测量，3 次测量值的平均值作为测量结果。按式 (C.1) 计算示值误差。

C.1.3 标准物质

标准物质：铜单元素溶液标准物质，标称值 100 $\mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度为 0.8%， $k=2$ ；

量程为 (0~200) $\mu\text{g/L}$ 的仪器，以浓度点 160 $\mu\text{g/L}$ 示值误差校准过程为例，进行不确定度评定。

C.2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

Δc —示值误差，%；

\bar{c} —三次测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s —配制的标准溶液浓度值， $\mu\text{g/L}$ 。

C.3 标准不确定度估算

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

按照下式计算各个变量灵敏系数：

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

C.3.1 标准不确定度的来源和评定

C.3.1.1 标准不确定度 A 类评定

仪器测量的重复性能引入的测量不确定度，可通过连续测量列得到，用 A 类方法评定。本次测量，选择 160 $\mu\text{g/L}$ 点重复测量 10 次，结果如下 ($\mu\text{g/L}$) :157.8、157.6、157.2、158.5、157.8、158.2、157.4、157.8、157.8、158.0。平均值为 157.81 $\mu\text{g/L}$ ，根据贝赛尔公式，得到单次测量实验标准偏差 $s=0.37 \mu\text{g/L}$ 。

实际测量中，以 3 次测量的平均值作为测量结果，所以：

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.22 \mu\text{g/L}$$

C.3.1.2 标准不确定度 B 类评定

C.3.1.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度

选用有证的 $c=100 \mu\text{g/mL}$ ，铜单元素溶液标准物质，其质量浓度值的相对扩展不确定度为 0.8%， $k=2$ ，因此：

$$u_r(c_{s1}) = \frac{0.8\%}{2} = 0.4\%$$

C.3.1.2.2 配制标准溶液引入的不确定度

(1) 配制 $10000 \mu\text{g/L}$ 浓度标准溶液：用 10 mL A 级分度吸量管取母液 10 mL，定容于容量瓶 100 mL 中，得到 10 mg/L 溶液。根据 JJG 196-2006 《常用玻璃量器》计算各玻璃量器引入不确定度。

A 级 10 mL 分度吸量管的相对不确定度：

$$u_{r10_1} = \frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{3} \times 10\text{mL}} = 0.29\%$$

A 级 100 mL 容量瓶的相对不确定度：

$$u_{r100} = \frac{0.08\text{mL}}{\sqrt{3} \times 100\text{mL}} = 0.046\%$$

(2) 配制 $160 \mu\text{g/L}$ 浓度标准溶液：用 10 mL A 级分度吸量管取稀释液 8 mL，定容于容量瓶 500 mL 中，得到 $160 \mu\text{g/L}$ 溶液。

A 级 10 mL 分度吸量管的相对不确定度：

$$u_{r10_2} = \frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{3} \times 10\text{mL}} = 0.29\%$$

A 级 500 mL 容量瓶的相对不确定度：

$$u_{r500} = \frac{0.25\text{mL}}{\sqrt{3} \times 500\text{mL}} = 0.029\%$$

则由稀释配制标准物质引入的相对标准不确定度为：

$$u_r(c_{s2}) = \sqrt{(0.29\%)^2 + (0.046\%)^2 + (0.29\%)^2 + (0.029\%)^2} = 0.41\%$$

C.3.1.2.3 B 类合成标准不确定度

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_r(c_{s1})^2 + u_r(c_{s2})^2} = \sqrt{(0.4\%)^2 + (0.41\%)^2} = 0.57\%$$

$$u(c_s) = 0.57\% \times 160 \mu\text{g/L} = 0.91 \mu\text{g/L}$$

C.3.1.3 标准不确定度一览表

表 C.1 标准不确定度一览表

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度		c_i	$ c_i \cdot u_i$
		%	$\mu\text{g/L}$		
$u(\bar{c})$	测量重复性	/	0.22	1	0.22
$u(c_s)$	$u_r(c_{s1})$	标准物质	0.4	-1	0.91
	$u(c_{s2})$	标准溶液配制	0.41		

C.3.2 合成标准不确定度 u_c

由于以上分析的不确定度分量相互独立，互不相关，所以各合成标准不确定度 u_c 可以表示为：

$$u_c = \sqrt{[c_1 u(\bar{c})]^2 + [c_2 u(c_s)]^2} = 0.94 \mu\text{g/L}$$

C.4 示值误差的扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度： $U = k \times u_c = 1.9 \mu\text{g/L}$ 。

C.5 不确定度报告

铜分析仪示值误差（ $160 \mu\text{g/L}$ ）扩展不确定度： $U = 1.9 \mu\text{g/L}$ ， $k=2$ 。