



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ****-****

氟化物（F⁻）在线监测仪校准规范

Calibration Specification for On-line Analyzers of Fluoride (F⁻)

（征求意见稿）

****-**-** 发布

****-**-** 实施

国家市场监督管理总局发布

氟化物 (F⁻) 在线监测仪 校准规范

JJF ****-****

Calibration Specification for
On-line Analyzers of Fluoride (F⁻)

归口单位：全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器
分技术委员会

主要起草单位：南京市计量监督检测院

江苏省计量科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：江苏德林环保技术有限公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器
分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

季红梅（南京市计量监督检测院）

王以堃（江苏省计量科学研究院）

刘佩侨（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

黄成浩（南京市计量监督检测院）

张江宾（河北省计量监督检测研究院）

樊小燕（江苏德林环保技术有限公司）

付 川（江苏省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
4.2 标准器及配套设备	(1)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 仪器的校正	(2)
5.2 示值误差	(2)
5.3 重复性	(2)
5.4 稳定性	(2)
6 校准结果表达	(3)
7 复校时间间隔	(3)
附录 A 校准原始记录 (供参考)	(5)
附录 B 校准证书内页 (供参考)	(6)
附录 C 示值误差及不确定度评定示例	(7)

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《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》制定。

本规范为首次制定。

氟化物（F⁻）在线监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于氟试剂分光光度法和离子选择电极法原理的使用范围在（0~30）mg/L 的氟化物（F⁻）在线监测仪的校准。

2 概述

氟化物（F⁻）在线监测仪（以下简称仪器）用于自动连续测量地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水等水体中的氟化物（F⁻）浓度。

氟化物（F⁻）在线监测仪的测量方法主要有氟试剂分光光度法和离子选择电极法。氟试剂分光光度法的原理是水样中的氟离子在酸性介质中与显色剂反应后，通过测量特定波长处的吸光度值得到氟化物（F⁻）含量。离子选择电极法的原理是当氟电极与水样接触时，电极电位随水样中氟离子含量变化而变化，仪器通过测量电极电位获得水样中的氟化物（F⁻）含量。

仪器主要由进样系统、检测系统以及数据采集、处理、显示系统等部分组成。

3 计量特性

仪器的计量性能要求见表 1。

表 1 氟化物（F⁻）在线监测仪计量特性

项目	性能要求
最大允许误差	±0.2 mg/L 或 ±10%
重复性 ^①	≤5%
稳定性（24h）	±10%
注：1、①为离子选择电极法仪器校准项目，氟试剂分光光度法仪器可不校准此项目。 2、以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。	

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 温度：（5~40）℃。

4.1.2 相对湿度：≤85%。

4.1.3 供电电源：（220±22）V，（50±1）Hz。

4.2 标准器及配套设备

4.2.1 水中氟离子标准物质

采用国家计量行政部门批准的有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 1% ($k=2$)。

4.2.2 单标线移液管、容量瓶：A 级。

5 校准项目和校准方法

5.1 仪器的校正

仪器预热稳定后，按照说明书要求，根据仪器的实际设置量程对仪器进行校正。

5.2 示值误差

依据仪器使用量程选择 1 mg/L、2 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 标准溶液进行测量，每点重复测量 3 次，按公式 (1) 计算各点的绝对误差 Δc ，按公式 (2) 计算各点的相对误差 Δc_r ，各点示值误差中绝对值最大者应满足表 1 中最大允许误差要求。

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

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

式中： Δc ——绝对误差；

Δc_r ——相对误差；

\bar{c} ——3 次测量值的平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

5.3 重复性

依据仪器使用量程选择 1 mg/L 或 20 mg/L 标准溶液进行测量，重复测量 6 次，按公式 (3) 计算仪器重复性。

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

式中： RSD ——仪器重复性；

c_i ——仪器各次测量值，mg/L；

\bar{c} ——6 次测量值的平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=6$ 。

注：使用范围小于 20 mg/L 的仪器建议选择 1 mg/L 标准溶液进行测量，使用范围大于或等于 20 mg/L 的仪器建议选择 20 mg/L 标准溶液进行测量。

5.4 稳定性

依据仪器使用量程选择 1 mg/L 或 20 mg/L 标准溶液进行测量,记录初始测量值,之后每隔 1h 测量 1 次,连续测量 24 h,记录仪器测量值,按公式(4)计算 ΔS ,以绝对值最大者作为仪器稳定性。

$$\Delta S = \frac{c_i - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ΔS ——仪器稳定性;

c_i ——每小时测量值, mg/L;

c_0 ——初始测量值, mg/L。

6 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,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,不得部分复制校准证书的声明。

7 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔建议为 1 年。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,使用单位可根据实际使用情况自主

决定复校时间间隔。更换重要部件、修理后或对仪器性能有怀疑时，应对仪器重新校准。

附录 A

校准原始记录（供参考）

委托校准单位：

地址：

仪器名称：	型号：
出厂编号：	测量原理：
制造单位：	校准日期：
标准物质名称：	标准物质编号：
标准物质不确定度：	温度：
校准地点：	相对湿度：

1、示值误差

标准值 (mg/L)	测量值(mg/L)			平均值 (mg/L)	绝对误差 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3			

2、重复性

标准值 (mg/L)	测量值(mg/L)						重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	

3、稳定性

测量值 (mg/L)	初始值：					
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
	7 h	8 h	9 h	10 h	11 h	12 h
	13 h	14 h	15 h	16 h	17 h	18 h
	19 h	20 h	21 h	22 h	23 h	24 h
稳定性(%)						

校准员：

核验员：

附录 B

校准证书内页（供参考）

证书编号：

本次校准所使用的主要设备：

标准器名称	标准器型号	标准器编号	不确定度

本次校准的技术依据：

本次校准的环境条件：

温度：	相对湿度：
-----	-------

校准结果

序号	校准项目		校准结果
1	示值误差	标准值： mg/L	不确定度：
		标准值： mg/L	不确定度：
		标准值： mg/L	不确定度：
2	重复性		
3	稳定性		

附录 C

示值误差及不确定度评定示例

C.1 测量方法

仪器预热稳定后，按照使用说明书要求，根据仪器的实际设置量程对仪器进行校正。选取适宜浓度的标准溶液进行测量，重复测量 3 次，计算 3 次测量值的算术平均值与标准值的绝对或相对误差。

C.2 绝对误差及不确定度评定

以仪器使用 1mg/L 标准溶液进行校准为例。

C.2.1 测量模型与灵敏系数

C.2.1.1 测量模型

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

式中： Δc ——绝对误差；

\bar{c} ——3次测量值的平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

C.2.1.2 灵敏系数

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

C.2.2 不确定度来源

- 1) 仪器重复测量引入的不确定度；
- 2) 标准溶液的不确定度，包括有证标准物质的不确定度和稀释引入的不确定度。

C.2.3 标准不确定度评定

C.2.3.1 仪器重复测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

仪器重复测量引入的标准不确定度可通过连续测量得到测量列来估算。将 1mg/L 的标准溶液导入仪器，连续测量 10 次，得到测量列如表 C.1 所示。

表 C.1 1 mg/L 标准溶液的测量值

c_i (mg/L)	1.03	1.05	0.96	0.94	0.98	0.95	1.06	1.02	1.07	1.04
-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$$\bar{c}_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} = 1.01 \text{ mg/L}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.048 \text{ mg/L}$$

实际测量时，以连续 3 次仪器示值的平均值作为测量结果，则重复测量引入的标准不确定度为

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.028 \text{ mg/L}$$

仪器分辨力引入的不确定度约为重复测量引入不确定度的十分之一，故忽略前者。

C.2.3.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

C.2.3.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s1})$

有证标准物质的定值不确定度由其证书给出， $U_{rel}=1\%$ ，包含因子 $k=2$ ，其相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s1}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$$

C.2.3.2.2 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

用 2 mL A 级单标线吸管量取 2 mL 浓度为 1000 mg/L 的氟离子有证标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 20 mg/L 的标准溶液。再用 5 mL A 级单标线吸管量取 5 mL 上述浓度为 20 mg/L 的氟离子标准溶液至 100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 1 mg/L 的标准溶液。

C.2.3.2.2.1 单标线吸管引入的相对标准不确定度 $u_{1rel}(V)$ 、 $u_{2rel}(V)$

2 mL A 级单标线吸管的允许误差为 ± 0.010 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{1rel}(V) = \frac{0.010}{2 \times \sqrt{3}} = 0.29\%$$

5 mL A 级单标线吸管的允许误差为 ± 0.015 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{2rel}(V) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} = 0.17\%$$

C.2.3.2.2.2 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{3rel}(V)$

100 mL A 级容量瓶的允许误差为 ± 0.10 mL，取均匀分布，其相对标准不确定度为

$$u_{3rel}(V) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} = 0.058\%$$

C.2.3.2.2.3 环境温度波动引入的相对标准不确定度 $u_{4rel}(V)$

在移液和定容过程中室温在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 内波动，温度变化引入的不确定度可通过温度变化范围和体积膨胀系数进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶和移液管的体积膨胀，因此只考虑前者。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ ，取均匀分布，温度变化引入的相对标准不确定度为

$$u_{4rel}(V) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 2}{\sqrt{3}} = 0.024\%$$

C.2.3.2.2.4 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

稀释过程中移液及定容共操作四次，100 mL A 级容量瓶共使用两次，故稀释过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s2}) = \sqrt{u_{1rel}^2(V) + u_{2rel}^2(V) + u_{3rel}^2(V) \times 2 + u_{4rel}^2(V) \times 4} = 0.35\%$$

C.2.3.2.2.5 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

1 mg/L 标准溶液的浓度标准值的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c_{s1}) + u_{rel}^2(c_{s2})} = 0.61\%$$

其标准不确定度为

$$u(c_s) = 0.61\% \times 1 = 0.006 \text{ mg/L}$$

C.2.4 合成标准不确定度

C.2.4.1 标准不确定度汇总

表 C.2 各分量的标准不确定度汇总表

不确定度来源 (x_i)	$u(x_i)$	c_i	$ c_i u(x_i)$
仪器重复测量	0.028 mg/L	1	0.028 mg/L
标准溶液	0.006 mg/L	-1	0.006 mg/L

C.2.4.2 合成标准不确定度

表 C.2 中各分量互不相关，则合成标准不确定度为

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{[c_1 u(\bar{c})]^2 + [c_2 u(c_s)]^2} = 0.029 \text{ mg/L}$$

C.2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则 1mg/L 测量点的扩展不确定度为

$$U = k u_c(\Delta c) = 0.06 \text{ mg/L}$$

综上, 1mg/L 测量点测量值为 1.01 mg/L, 绝对误差为 0.01mg/L, 扩展不确定度为 $U = 0.06 \text{ mg/L}$ ($k=2$)。

C.3 相对误差及不确定度评定

以仪器使用 20 mg/L 标准溶液进行校准为例。

C.3.1 测量模型与灵敏系数

C.3.1.1 测量模型

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% = \left(\frac{\bar{c}}{c_s} - 1 \right) \times 100\%$$

式中: Δc_r ——相对误差。

C.3.1.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}; \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

C.3.2 不确定度来源

不确定度来源同 C.2.2。

C.3.3 标准不确定度评定

C.3.3.1 仪器重复测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

仪器重复测量引入的标准不确定度评定方法同 C.2.3.1。将 20 mg/L 的标准溶液导入仪器, 连续测量 10 次, 得到测量列 c_i (mg/L): 20.43685、20.75612、21.03452、19.88365、19.72183、20.46457、20.56082、21.03515、20.49768、19.83524。

$$\bar{c}_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} = 20.42264 \text{ mg/L}$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.273 \text{ mg/L}$$

仪器分辨力引入的不确定度小于重复测量引入不确定度的十分之一, 故忽略前者。

C.3.3.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

C.3.3.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s1})$

有证标准物质的定值不确定度同 C.2.3.2.1: $u_{rel}(c_{s1}) = 0.5\%$ 。

C.3.3.2.2 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

用 2 mL A 级单标线吸管量取 2 mL 浓度为 1000 mg/L 的氟离子有证标准物质至

100 mL A 级容量瓶中，用纯水定容至刻线，得到 20 mg/L 的标准溶液。

C.3.3.2.2.1 单标线吸管引入的相对标准不确定度 $u_{1rel}(V)$

2 mL A 级单标线吸管的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.1: $u_{1rel}(V) = 0.29\%$ 。

C.3.3.2.2.2 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{2rel}(V)$

100 mL A 级容量瓶的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.2: $u_{2rel}(V) = 0.058\%$ 。

C.3.3.2.2.3 环境温度波动引入的相对标准不确定度 $u_{3rel}(V)$

温度变化引入的相对标准不确定度同 C.2.3.2.2.3: $u_{3rel}(V) = 0.024\%$ 。

C.3.3.2.2.4 稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_{s2})$

稀释过程中移液及定容共操作两次，稀释过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_{s2}) = \sqrt{u_{1rel}^2(V) + u_{2rel}^2(V) + u_{3rel}^2(V)} \times 2 = 0.30\%$$

C.3.3.2.2.5 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

20 mg/L 标准溶液的浓度标准值的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c_{s1}) + u_{rel}^2(c_{s2})} = 0.58\%$$

其标准不确定度为

$$u(c_s) = 0.58\% \times 20 = 0.116 \text{ mg/L}$$

C.3.4 合成标准不确定度

C.3.4.1 标准不确定度汇总

表 C.3 各分量的标准不确定度汇总表

不确定度来源 (x_i)	$u(x_i)$	c_i	$ c_i u(x_i)$
仪器示值重复性	0.273 mg/L	$0.050 \text{ (mg/L)}^{-1}$	0.014
标准溶液	0.116 mg/L	$-0.051 \text{ (mg/L)}^{-1}$	0.006

C.3.4.2 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{[c_1 u(c)]^2 + [c_2 u(c_s)]^2} = 1.5\%$$

C.3.5 扩展不确定度

$$U = k u_c(\Delta c_r) = 3\% \quad (k=2)$$

综上，20 mg/L 测量点测量值为 20.42264 mg/L，相对误差为 2.1%，扩展不确定度为 $U = 3\%$ ($k=2$)。