



广西壮族自治区地方计量校准规范

JJF (桂) 55-2018

离子选择电极法氯离子含量测定仪 校准规范

Calibration Specification for Chlorine Ion Content Analyzers
with Ion-Selective Electrodes

2018-05-31 发布

2018-07-01 实施

广西壮族自治区质量技术监督局 发布

离子选择电极法氯离子含量测定 仪校准规范

JJF(桂) 55-2018

Calibration Specification for
Chlorine Ion Content Analyzers
with Ion-Selective Electrodes

本规范经广西壮族自治区质量技术监督局于 2018 年 05 月 31 日批准，并
自 2018 年 07 月 01 日起实施。

归口单位：广西壮族自治区质量技术监督局

起草单位：广西壮族自治区计量检测研究院

本规范委托广西壮族自治区质量技术监督局负责解释

本规范主要起草人：

韦秋叶（广西壮族自治区计量检测研究院）

李明霞（广西壮族自治区计量检测研究院）

黄 翊（广西壮族自治区计量检测研究院）

范晓辉（广西壮族自治区计量检测研究院）

冯 杰（广西壮族自治区计量检测研究院）

参加起草人：

梁 浩（广西壮族自治区计量检测研究院）

黄海珍（广西壮族自治区计量检测研究院）

陈 琳（广西壮族自治区计量检测研究院）

张 强（广西壮族自治区计量检测研究院）

广西壮族自治区质量技术监督局

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)
4.1 氯离子含量示值误差.....	(2)
4.2 重复性.....	(2)
4.3 温度示值误差.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 氯离子含量示值误差.....	(3)
6.2 重复性.....	(4)
6.3 温度示值误差.....	(4)
7 校准结果表达.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 氯化钠标准溶液的配制.....	(6)
附录 B 不同温度下标准溶液的浓度的修正因子.....	(7)
附录 C 氯离子含量示值误差的不确定度评定示例.....	(8)
附录 D 氯离子含量测定仪校准原始记录参考格式.....	(12)
附录 E 校准证书内页参考格式.....	(14)

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。

本规范的校准方法参考了 JGJ/T322-2013《混凝土中氯离子含量检测技术规程》和 JTJ270-1998《水运工程混凝土试验规程》中的相关内容。

本规范为首次制定。

广西市场监管局

离子选择电极法氯离子含量测定仪

1 范围

本规范适用于基于离子选择电极法、测量范围为(0.00005~0.1) mol/L的氯离子含量测定仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T601-2016 化学试剂标准滴定溶液的制备

GB/T26812-2011 离子选择电极校准溶液制备方法

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

基于离子选择电极法(Ion-Selective Electrodes, ISE)的氯离子含量测定仪，一般由主机和氯离子选择电极组成，通过测量由溶液、离子选择电极与参比电极构成的电池电动势，来确定溶液中的氯离子活度。电池电动势 E 与氯离子活度 α 的关系符合能斯特方程：

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

式中： E_0 ——起始电池电位，它包括离子选择电极、参比电极、液接界的电位，V；

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；

α ——离子活度。

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

$$E = E_0 - k \cdot \lg \alpha \quad (2)$$

由此可知，电池电动势 E 与氯离子活度 α 的对数呈线性关系。通过测量 n 个($n \geq 2$)已知氯离子含量溶液的电池电动势，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 $\lg \alpha$ 之间的标准曲线。离子活度与浓度的关系是：

$$\alpha = fc \quad (3)$$

式中: α —离子活度, mol/L;

f —活度系数;

c —离子浓度, mol/L。

在理想溶液或极稀溶液中, f 趋近于 1, 测量的离子活度与离子浓度值趋近一致。当浓度较高时, 通过添加离子强度调节剂, 使标准溶液与被测溶液的 f 值趋于一致, 则可计算出溶液中被测离子浓度。对于氯离子含量未知的溶液, 根据测得的电池电动势, 即可通过标准曲线计算出相应氯离子含量 c 。

4 计量特性

4.1 氯离子含量示值误差

20℃时测量点的示值误差不超过±10%; 15℃、25℃时测量点的示值误差不超过±12%。

4.2 重复性

不大于 5%。

4.3 温度示值误差

不超过±1℃。

注: 以上指标不适用于合格性判别, 仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

- a) 环境温度: (10~30) °C。
- b) 相对湿度: (10~80) %。
- c) 供电电源: (220±22) V, (50±1) Hz。
- d) 无粉尘、振动及电磁场干扰。

5.2 测量标准

5.2.1 氯化钠有证标准物质

可选用氯化钠溶液有证标准物质, 其浓度不小于 0.1 mol/L, 相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$); 也可选用氯化钠纯度有证标准物质, 按附录 A 或 GB/T26812-2011 规定配制, 配制的氯化钠溶液的相对扩展不确定度应不大于 2% ($k=2$)。

5.2.2 容量瓶和移液管

容量瓶和移液管应符合 A 级要求。

5.2.3 恒温水浴

恒温范围(10~30)℃, 温度波动幅度不超过±0.2℃, 温度均匀度不超过±0.4℃。

5.2.4 电子天平

检定分度值不大于0.1 mg的电子天平。

5.2.5 标准温度计

温度范围为(10~30)℃, 测温误差应不超过±0.1℃。

6 校准项目和校准方法

校准项目可根据被校仪器的预期用途选择使用。对校准规范的偏离, 应在校准证书中注明。

6.1 氯离子含量示值误差

6.1.1 无温度补偿的仪器

开机预热并按电极使用说明书对电极进行活化和清洗。按仪器说明书要求的校准点配制系列标准溶液, 置于20℃的恒温水浴中, 充分搅拌并待温度平衡后对仪器进行校准。选取每两个相邻校准点的中间浓度点作为测量点, 配制氯离子含量标准溶液, 同样置于20℃的恒温水浴中, 待温度平衡后依次测量, 每个浓度点连续测量3次。每个测量浓度点的示值误差用式(4)计算, 选取绝对值最大者作为仪器的氯离子含量示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c}_i - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (4)$$

式中: Δc_r ——第*i*个测量点的氯离子含量示值误差, %;

\bar{c}_i ——第*i*个测量点3次测量的平均值, mol/L;

c_s ——第*i*个测量点的标准值, mol/L。

注: 所有的标准溶液应加入仪器配套的总离子强度调节剂, 每次测量前后应按仪器说明书清洗电极。

6.1.2 有温度补偿的仪器

开机预热并按电极使用说明书对电极进行活化和清洗。按仪器说明书要求的校准点配制系列标准溶液置于20℃的恒温水浴中, 充分搅拌并待温度平衡后对仪器进行校准。选取每两个相邻校准点的中间浓度点作为测量点, 配制氯离子含量标准溶液, 将恒温水浴的温度分别调节至15℃, 20℃, 25℃(不同温度下标准溶液的浓度按附录B进行修正)。在每个温度点, 将标准溶液置于恒温水浴中, 待温度平衡后依次测量, 每个浓度点连续测量3次。每个测量点的示值误差用式(4)计算, 选取绝对值最大者作为该温度下仪器的氯离子含量示值误差。

注：所有的标准溶液应加入仪器配套的总离子强度调节剂，每次测量前后应按仪器说明书清洗电极。

6.2 重复性

仪器按 6.1 的条件校准，在 20℃ 温度点，选择仪器测量范围的中间浓度点，连续测量 7 次，按照式（5）计算氯离子含量测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{c_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (c_i - \bar{c}_i)^2}{7-1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： s_r ——重复性，%；

c_i ——第 i 次测量值，mol/L；

\bar{c}_i ——7 次测量的平均值，mol/L。

6.3 温度示值误差

对于具有自动温度补偿功能的仪器，本项目可与 6.1.2 校准项目同时进行。在每一温度点，将仪器的温度传感器与标准温度计放入恒温水槽中，待仪器稳定后同时读取标准温度计测量值 T_s 和仪器温度示值 T_i ，按公式（6）计算温度示值误差。

$$\Delta T_i = T_i - T_s \quad (6)$$

式中： ΔT_i ——温度示值误差，℃；

T_i ——第 i 次测量值，℃；

T_s ——标准温度计的示值，℃。

取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器的温度示值误差。

7 校准结果表达

校准结果应在证书中反映。校准证书格式见附录 E，校准证书应至少应包含以下信息：

- 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说明。

8 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔由送校单位根据使用情况确定，建议不超过1年。当仪器更换了电极及修理后，或对仪器检测数据有怀疑时，应及时校准。

广西市场监督管理局

附录 A

氯化钠标准溶液的配制

氯化钠标准溶液的配制方法参照 GB/T26812-2011, 将氯化钠纯度国家有证标准物质放入称量瓶中, 置于干燥箱内, 于 (100~110) °C 温度下干燥 2 h, 并放入干燥器中冷却至室温。准确称取 5.8443 g 经过干燥的氯化钠, 放入烧杯中, 用少量去离子水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中。烧杯至少用去离子水冲洗三次, 洗液并入容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度并摇匀, 即可得到 0.1 mol/L 氯化钠溶液, 其他浓度的氯化钠溶液可由 0.1 mol/L 溶液氯化钠稀释得到。

- 注: 1. 配置标准物质的环境温度为 (20 ± 2) °C;
2. 配制标准溶液必须使用去离子水, 其电导率应不大于 0.1×10^{-6} S/cm;
3. 制备及保存溶液的器皿应在 1: 3 硝酸溶液中浸泡 24 h, 并清洗干净, 干燥后备用;
4. 配制的溶液应在 (5~30) °C 避光条件下保存, 期限为三个月。

附录 B

不同温度下标准溶液的浓度的修正因子

在环境温度为(20±2)℃配制的标准溶液，在15℃和25℃测量时可根据GB/T601-2016的规定进行体积修正，或按表B.1的修正因子进行修正。如20℃时氯化钠溶液 $C_{20}=0.1\text{ mol/L}$ 。由20℃换算为25℃时，其浓度修正因子为0.9989，则25℃时的浓度为：

$$C_{25} = C_{20} \times 0.9989 = 0.09989 \text{ mol/L}$$

表B.1 不同温度下标准溶液的浓度的修正因子

温度/℃	水及0.05 mol/L以下的各种水溶液	0.1 mol/L及0.2 mol/L各种水溶液
15	1.00077	1.0009
20	1.00000	1.0000
25	0.99897	0.9989

附录 C

氯离子含量示值误差的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测量标准：氯化钠标准溶液

C.1.2 被测对象：氯离子含量测定仪

C.1.3 环境条件：环境温度：(10~30) °C；相对湿度：(10~80) %；供电电源：(220±22) V、(50±1) Hz；无粉尘、振动及电磁场干扰。

C.1.4 测量方法

对仪器进行校准后，选取每两个相邻校准点的中间浓度点作为测量点，分别于20°C、15°C、25°C的恒温水浴中依次测量，每个点连续测量3次。取3次测量的平均值 \bar{c}_i 作为测量结果，按(C.1)式计算示值误差，选取绝对值最大者作为该温度下仪器的氯离子含量示值误差 Δc_r 。
无温度补偿的仪器只测量20°C下的氯离子含量示值误差。

C.2 测量模型

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c}_i - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (C.1)$$

式中： Δc_r ——氯离子含量示值误差，%；

\bar{c}_i ——3次测量的平均值，mol/L；

c_s ——氯离子含量标准值，mol/L。

C.3 不确定度计算公式

由式(C.1)可以得到示值误差的合成标准不确定度的计算公式为：

$$u(\Delta c_r) = \sqrt{\left(\frac{\bar{c}_i}{c_s}\right)^2 [u_r(\bar{c}_i)]^2 + \left(\frac{\bar{c}_i}{c_s}\right)^2 [u_r(c_s)]^2} \quad (C.2)$$

由于 \bar{c}_i 与 c_s 近似相等，可以认为 $\frac{\bar{c}_i}{c_s} \approx 1$ ，(C.2)式简化为(C.3)：

$$u(\Delta c_r) = \sqrt{[u_r(\bar{c}_i)]^2 + [u_r(c_s)]^2} \quad (C.3)$$

式中： $u(\Delta c_r)$ ——合成标准不确定度；

$u_r(\bar{c}_i)$ ——平均值 \bar{c}_i 的相对标准不确定度；

$u_r(c_s)$ ——标准值 c_s 的相对标准不确定度。

C.4 不确定度来源分析

C.4.1 测量平均值 \bar{c}_i 的相对标准不确定度 $u_r(\bar{c}_i)$:

(1) 测量重复性引入的相对标准不确定度 u_1 :

$$u_1 = \frac{s/\sqrt{n}}{\bar{c}_i} \quad (\text{C.4})$$

式中: s ——重复性测量的实验标准偏差;

n ——计算平均值的测量次数, $n=3$ 。

(2) 由斜率的变化引入的测量不确定度 u_2

仪器校准温度为 20°C , 测量温度和校准温度不同会引起能斯特方程理论斜率的变化, 由斜率的变化引起的测量不确定度 u_2 , 由能斯特方程

$$E = E_0 - k \cdot \lg \alpha \quad (\text{C.5})$$

$$\text{则: } \frac{\partial c}{\partial k} = \frac{\partial \left(\frac{1}{f} 10^{\frac{(E-E_0)}{k}} \right)}{\partial k} = \frac{-\ln 10 \cdot c \cdot \lg \alpha}{k}$$

$$\text{那么: } u_2 = \frac{\Delta k \cdot \ln 10 \cdot \bar{c}_i \cdot \lg \alpha}{\bar{c}_i \cdot k} \approx \frac{\Delta k \cdot \ln 10 \cdot \lg \bar{c}_i}{k} \quad (\text{C.6})$$

式中: k —— 20°C 时能斯特方程的理论斜率;

Δk ——温度变化后斜率的变化值;

综上, 测量平均值 \bar{c}_i 的相对标准不确定度 $u_r(\bar{c}_i)$:

$$u_r(\bar{c}_i) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad (\text{C.7})$$

C.4.2 氯离子标准溶液的标准值 c_s 的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$:

假设氯离子标准溶液配制过程为: 用移液管量取体积为 V_1 的标准溶液(证书中给出的标准值为 c_0), 定容至体积为 V_2 的容量瓶中, 则标准溶液的氯离子含量 c_s 表达式为:

$$c_s = \frac{V_1}{V_2} \times c_0 \quad (\text{C.8})$$

则, c_s 的相对标准不确定度来源如下:

(1) 有证标准物质的相对标准不确定度 u_3 , 即 $u(c_0)$, 由标准物质证书获得;

(2) 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 u_4 :

$$u_4 = \sqrt{[u_r(V_1)]^2 + [u_r(V_2)]^2} \quad (\text{C.9})$$

综上, 氯离子标准溶液的标准值 c_s 的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$:

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_3^2 + u_4^2} \quad (\text{C.10})$$

C.5 氯离子含量示值误差的不确定度评定实例

C.5.1 测量重复性引入的相对标准不确定度 u_1

依据 4.2, 氯离子含量测量重复性不大于 5%, 代入公式 (C.4), 得到测量重复性引入的相对标准不确定度 u_1 :

$$u_1 = \frac{s/\sqrt{n}}{c_i} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} \approx 0.0289 \quad (\text{C.11})$$

C.5.2 由斜率的变化引入的测量不确定度 u_2

以测量浓度 0.0055 mol/L 为例, 6.1.2 规定有温度补偿的仪器在 20℃下校准后在分别在 15℃、20℃、25℃下测量, 因此 15℃、25℃温度下的测量误差应考虑由温度变化导致斜率变化从而引入的测量不确定度分量, 取实际斜率与理论斜率误差为 10%, 取 15℃、20℃、25℃的理论斜率分别为 57.174 mV、58.166 mV、59.158 mV, 则温度变化 $\pm 5^\circ\text{C}$ 斜率的变化量 Δk 约为 0.992, 代入式 (C.6) 则

$$u_2 = 10\% \times \frac{\Delta k \cdot \ln 10 \cdot \lg c_i}{k} = 10\% \times \frac{0.992 \times \ln 10 \times \lg 0.0055}{58.166} = 0.0088$$

20℃时斜率的变化量 $\Delta k=0$, 因此 20℃温度下测量时, 忽略该分量的影响。

C.5.3 有证标准物质的相对标准不确定度 u_3

根据氯化钠溶液标准物质证书得到: 氯离子含量标准值为 0.1 mol/L, 相对扩展不确定度 $U=2\%$, $k=2$ 。则有证标准物质的相对标准不确定度: $u_3=0.01$ 。

C.5.4 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 u_4

配制溶液所使用的玻璃量器均为 A 级, 假设使用 10 mL 分度吸管 (最小刻度为 0.1 mL) 和 100 mL 单标线容量瓶来配制氯离子含量标准溶液。已知符合 A 级的分度吸管最大允许误差为: $\pm 0.05 \text{ mL}$ 。假设为均匀分布, 则分度吸管取样体积的相对标准不确定度 $u_r(V_1)$ 为:

$$u_r(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.05\text{mL}/\sqrt{3}}{10\text{mL}} = 0.0028 \quad (\text{C.12})$$

同理, A 级 100 mL 单标线容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mL}$ 。假设为均匀分布, 则容量瓶定容体积的相对标准不确定度为 $u_r(V_2)$:

$$u_r(V_2) = \frac{u(V_2)}{V_2} = \frac{0.1\text{mL}/\sqrt{3}}{100\text{mL}} = 0.0006 \quad (\text{C.13})$$

代入公式 (C.9), 得:

$$u_4 = \sqrt{[u_r(V_1)]^2 + [u_r(V_2)]^2} = \sqrt{0.0028^2 + 0.0006^2} = 0.0029$$

C.6 合成标准不确定度

代入公式 (C.3) 得到合成标准不确定度:

$$u(\Delta C_r) = \sqrt{[u_r(\bar{c}_i)]^2 + [u_r(c_s)]^2} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2}$$

将各不确定度分量列于表 C.1, 计算得到 20°C、15°C、25°C 测量结果的合成标准不确定度。

表 C.1 不确定度分量汇总表

不确定度来源	20°C 时示值误差的不确定度	15°C、25°C 时示值误差的不确定度
测量重复性引入的测量不确定度 u_1	0.0289	0.0289
由斜率的变化引入的测量不确定度 u_2	/	0.0088
标准溶液的相对标准不确定度 u_3	0.01	0.01
配液过程引入的相对标准不确定度 u_4	0.0029	0.0029
合成标准不确定度	0.0307	0.0319
扩展不确定度 $U(k=2)$	6.1%	6.4%

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则: 20°C 时, $U(\Delta C_r) = k \times u(\Delta C_r) = 6.1\%$; 15°C、25°C 时, $U(\Delta C_r) = 6.4\%$ 。

附录 D

氯离子含量测定仪校准原始记录参考格式

记录编号:

证书编号:

委托单位		单位地址	
校准地点		仪器型号	
仪器编号		生产厂家	
电极编号		电极型号	
校准日期		校准依据	
环境温度		相对湿度	
校准员		核验员	
校准用测量 标准			

1 氯离子含量示值误差:

温度 ℃	标准值 mol/L	测量值 mol/L		平均值 mol/L	示值误差 %
		1	2		

2 重复性:

标准值 mol/L	测量值 mol/L							平均值 mol/L	重复性
	1	2	3	4	5	6	7		

3 温度示值误差

标准温度 °C	仪器温度示值 °C	温度示值误差 °C

4 氯离子含量示值误差的扩展不确定度

在 20°C 时, $U=$ _____, $k=2$; 在 15°C、25°C 时, $U=$ _____, $k=2$ 。

广西市场监管局

附录 E

校准证书内页参考格式

校准结果

1. 校准结果

校准项目	技术要求	校准结果	
氯离子含量示值 误差	20℃时, 不大于±10%	测量点:	mol/L
	15℃、25℃时, 不大于±12%	测量点:	mol/L
重复性	不大于 5%		
温度示值误差	不大于±1℃		

2. 校准结果的不确定度

氯离子含量示值误差的扩展不确定度: 20℃时, $U=$ ____, $k=2$; 15℃、25℃时, $U=$ ____, $k=2$ 。

广西市场监局

JJF(桂)55-2018

广西壮族自治区
地方计量技术规范

JJF(桂)55-2018

离子选择电极法氯离子含量测定仪校准规范

广西壮族自治区质量技术监督局颁布