

中华人民共和国工业和信息化部
石油和化工计量技术规范

JJF（石化）xx—20xx

联氨分析仪校准规范

Calibration Specification of Hydrazine Analyzers

（报批稿）

20XX-XX-XX发布

20XX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

联氨分析仪校准规范

Calibration Specification for
hydrazine analyzers

JJF(石化) XX—20XX

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所

天津市南开区计量检定所

中国计量科学研究院

参加起草单位：山东恒量测试科技有限公司

临沂市检验检测中心

北京华科仪科技股份有限公司

本规范委托全国石油和化工行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

李 双（军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所）

郑维君（天津市南开区计量检定所）

宋小卫（中国计量科学研究院）

参加起草人：

岳宗龙（山东恒量测试科技有限公司）

孙 鹏（临沂市检验检测中心）

丁瑞峰（北京华科仪科技股份有限公司）

目 录

引言.....	(II)
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)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准及其他设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 校准项目.....	(2)
6.2 校准方法.....	(2)
7 校准结果.....	(4)
7.1 校准记录.....	(4)
7.2 校准证书.....	(4)
7.3 不确定度.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(4)
附录 A 标准溶液及显色试剂配制示例.....	(5)
附录 B 联氨分析仪校准原始记录格式.....	(6)
附录 C 联氨分析仪校准证书内页格式.....	(7)
附录 D 示值误差测量结果不确定度评定示例.....	(8)

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》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》等基础性系列规范进行制定。

本规范校准方法的制定参考了 HJ 674—2013《水质 肼和甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法》。

本规范为首次发布。

联氨分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量水中联氨含量，且测量上限不超过 100 $\mu\text{g/L}$ 的联氨分析仪（以下简称“分析仪”）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071—2010 国家计量校准规范编写规则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最近版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

联氨分析仪是测定水中联氨含量的仪器，广泛用于工业用水中联氨含量的检测。分析仪的测量原理为分光光度法：样品中的联氨与显色剂对二甲氨基苯甲醛反应而显色，生成稳定的化合物，根据朗伯-比尔定律，当吸收层厚度不变时，该化合物的吸光度与联氨含量成正比，通过测量吸光度可得到试样中联氨含量。分析仪主要由光源、光准直系统、样品池、信号检测与传输系统以及数据处理与显示系统等组成，分析仪结构示意图如图 1 所示。

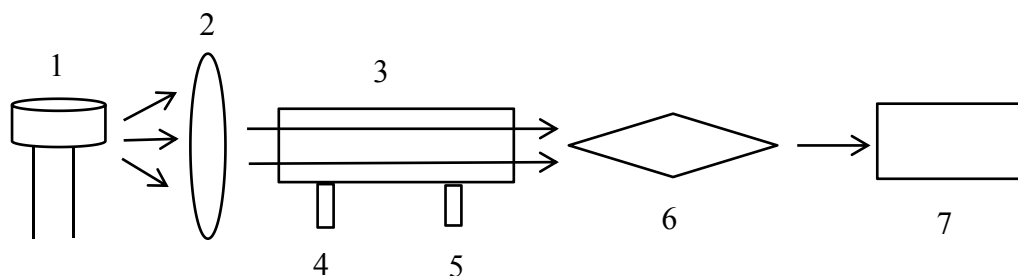


图 1 分析仪结构示意图

1—光源 2—光准直系统 3—样品池 4—样品入口 5—废液出口
6—信号检测与传输系统 7—数据处理与显示系统

4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 分析仪计量特性一览表

序号	计量特性	技术要求
1	示值误差	不超过 $\pm 2\%FS$
2	重复性	不大于 2%
3	稳定性	不超过 $\pm 1\%FS$
注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度：（10~40）℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.3 其他条件

分析仪工作环境无产生明显机械振动和电磁干扰的设备，避免阳光直射。

5.2 测量标准及其他设备

校准项目和测量标准见表 2。

表 2 校准项目和测量标准

序号	校准项目	测量标准名称及技术要求
1	示值误差	(1) 水中联氨标准物质：相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)。标准溶液及显色试剂的配制见附录 A。 (2) 常用玻璃量器：A 级。
2	重复性	
3	稳定性	

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

分析仪的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前检查

检查分析仪外观，不应有影响校准结果的缺陷。分析仪各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。分析仪通电后，应能正常工作，显示部分应清晰完整。

6.2.2 示值误差

选用浓度约为校准量程 20%、50%、80%的标准溶液。取标准溶液 50mL，加入 5mL 显色试剂，搅拌均匀后静置约 3min，进行显色反应。经显色反应后的标准溶液注入样品池，每个浓度点分别重复测量 3 次，取算术平均值作为分析仪的示值，按式 (1) 计算示值误差。

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

式中：

Δc —— 分析仪示值误差；

\bar{c} —— 3 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s —— 标准溶液的浓度值， $\mu\text{g/L}$ ；

R —— 分析仪的校准量程， $\mu\text{g/L}$ 。

6.2.3 重复性

选用浓度约为校准量程 50%的标准溶液。取标准溶液 50mL，加入 5mL 显色试剂，搅拌均匀后静置约 3min，进行显色反应。经显色反应后的标准溶液注入样品池，重复测量 6 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按式 (2) 计算分析仪重复性。

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

式中：

s_r —— 分析仪重复性，%；

\bar{c} —— 6 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_i —— 第 i 次测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

n ——测量次数, $n=6$ 。

6.2.4 稳定性

选用浓度约为校准量程 80% 的标准溶液。取标准溶液 50mL, 加入 5mL 显色试剂, 搅拌均匀后静置约 3min, 进行显色反应。经显色反应后的标准溶液注入样品池, 记录初始测量值, 每间隔约 10min 测量 1 次, 共记录 4 次测量值, 按式 (3) 计算稳定性, 取绝对值最大的 M 作为分析仪稳定性。

$$M = \frac{c_i - c_0}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

M ——分析仪稳定性, %;

c_i ——第 i 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

c_0 ——初始测量值, $\mu\text{g/L}$;

R ——分析仪的校准量程, $\mu\text{g/L}$ 。

7 校准结果

7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果。推荐的校准记录格式见附录 B。

7.2 校准证书

经校准的分析仪应出具校准证书, 校准结果应反映在校准证书上。校准证书包括的信息应符合 JJF1071—2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准结果格式见附录 C。

7.3 不确定度

校准证书应给出校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 D。

8 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定, 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 12 个月。如果对分析仪的测量数据有怀疑, 或分析仪更换主要部件及维修后, 应重新校准。

附录 A

标准溶液及显色试剂配制示例

A.1 实验用水：符合 GB/T 6682 实验室二级以上用水。

A.2 标准物质

水中联氨标准物质：标称浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度 0.7% ($k=2$)。

A.3 浓硫酸：分析纯。

A.4 对二甲氨基苯甲醛：分析纯。

A.5 天平：实际分度值不大于 0.1mg，①级。

A.6 常用玻璃量器：A 级。

A.7 标准溶液的配制

量取 1mL 联氨标准物质，转移至 100mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 10000 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液 A。量取 1mL 标准储备液 A，转移至 100mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液 B。根据校准所需标准溶液的浓度、用量及所用标准物质的浓度，按式 (A.1) 配制标准溶液。

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A.1})$$

式中：

c_s ——标准溶液浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

c_1 ——标准储备液 B 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——分度吸量管取样体积，mL。

V_2 ——容量瓶体积，mL。

标准溶液需现配现用。

A.8 显色试剂的配制

量取 200mL 浓硫酸，在不断搅拌下缓慢加入装有 400mL 纯水的烧杯中，冷却后，加入 30g 对二甲氨基苯甲醛，待完全溶解后，用纯水稀释至 1 升，储存于棕色玻璃瓶中并放置在暗处。

附录 B

联氨分析仪校准原始记录格式

委托单位: _____ 证书编号: _____

分析仪名称: _____ 分析仪型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准日期: _____ 校准地点: _____

校准环境温度: _____ 相对湿度: _____

校准依据: _____

校准用计量器具及配套设备:

名 称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	有效期至

显色试剂的配制: 浓硫酸_____mL, 对二甲氨基苯甲醛_____g, 纯水稀释至_____L。

B.1 外观及功能性检查: ☐符合要求 ☐不符合要求

B.2 校准范围: _____

B.3 示值误差

标准值 ($\mu\text{g/L}$)	分析仪测量值 ($\mu\text{g/L}$)			平均值 ($\mu\text{g/L}$)	示值误差 (%FS)	校准结果的 不确定度
	1	2	3			

B.4 重复性

标准值 ($\mu\text{g/L}$)	分析仪测量值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6		

B.5 稳定性

测量次数	1	2	3	4
测量值 ($\mu\text{g/L}$)				
稳定性 (%FS)				

校准人员: _____

核验人员: _____

附录 C

联氨分析仪校准证书内页格式

证书编号××××—××××

校准机构授权说明：

校准所依据的技术文件（代号、名称）：

校准环境条件及地点：

温度	℃	地点	
相对湿度	%	其他	

校准使用的主要标准器

名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至

校准结果

1. 示值误差

标准值（μg/L）	测量值（μg/L）	示值误差（%FS）	测量不确定度

2. 重复性：_____

3. 稳定性：_____

以下空白

第×页 共×页

附录 D

示值误差测量结果不确定度评定示例

D.1 校准方法

校准方法如本规范 6.3。

测量标准：水中联氨标准物质，标称浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度 0.7% ($k=2$)。

D.2 测量模型

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

式中：

Δc ——分析仪示值误差；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——标准溶液的浓度值， $\mu\text{g/L}$ ；

R ——分析仪的校准量程， $\mu\text{g/L}$ 。

根据测量模型，合成标准不确定度的计算公式为： $u_c(\Delta c) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)}$ (D.2)

式中，灵敏系数： $m_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{R}$ $m_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -\frac{1}{R}$

D.3 标准不确定度

D.3.1 标准不确定度来源

分析仪示值误差测量结果的不确定度来源主要有测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{c})$ 、标准样品稀释过程中引入的标准不确定度分量 $u(c_s)$ 。

D.3.2 输入量 \bar{c} 的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

选用浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液进行测量，连续测量 10 次，测量结果见表 D.1，由式 (D.3) 计算标准偏差。实际测量时，在重复条件下连续测量 3 次，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，因此由式 (D.4) 计算重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ ，计算结果见表 D.2。

表 D.1 测量结果

单位: $\mu\text{g/L}$

标准值	测量值									
20.0	20.4	20.3	20.1	20.5	20.6	20.5	20.4	20.6	20.7	20.4
50.0	49.5	49.7	49.8	49.2	49.4	49.3	49.5	49.2	49.3	49.5
80.0	78.9	78.6	79.1	78.8	78.7	78.6	79.1	79.1	78.5	78.9

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (\text{D.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.4})$$

式中:

s ——标准偏差, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c} ——测量结果的算术平均值, $\mu\text{g/L}$;

c_i ——第 i 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

n ——测量次数, $n=10$ 。

表 D.2 标准不确定度计算结果

标准值 $c_s / (\mu\text{g/L})$	测量平均值 $\bar{c} / (\mu\text{g/L})$	标准偏差 $s / (\mu\text{g/L})$	不确定 $u(\bar{c}) / (\mu\text{g/L})$
20.0	20.5	0.1810	0.1045
50.0	49.4	0.2121	0.1225
80.0	78.8	0.2386	0.1378

D.3.3 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

D.3.3.1 标准储备液 A 浓度不确定度 $u(c_{sA})$ 的评定

$$\text{标准物质定值引入的不确定度: } u(c_1) = \frac{10^6 \mu\text{g/L} \times 0.7\%}{2} = 3500 \mu\text{g/L}$$

用 1mL 单标线吸量管吸取 1mL 标准样品, 转移到 100 mL 容量瓶中, 并用纯水稀释至

刻度, 得到浓度为 $10000\mu\text{g/L}$ 的标准储备液 A。溶液稀释过程数学模型:

$$c_{sA} = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{D.5})$$

式中:

c_{sA} ——标准储备液 A 浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_1 ——标准样品浓度, mg/L ;

V_1 ——吸量管取样体积, mL 。

V_2 ——容量瓶体积, mL 。

A 级 1mL 单标线吸量管允许误差为 $\pm 0.007\text{mL}$, A 级 100mL 容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$, 假设其服从均匀分布, 所以 A 级 1mL 单标线吸量管取样体积标准不确定度分量: $u(V_1) = \frac{0.007\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.004042\text{mL}$; A 级 100mL 容量瓶取样体积标准不确定度分量:

$$u(V_2) = \frac{0.10\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.05774\text{mL}。$$

在标准溶液的配制过程中, 实验室温度波动较小, 因此, 由溶液体积变化引入的不确定度可忽略。根据稀释过程的数学模型, 标准储备液 A 浓度值的不确定度:

$$u(c_{sA}) = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_1) + \left(\frac{c_1}{V_2}\right)^2 u^2(V_1) + \left(-\frac{c_1 \times V_1}{V_2^2}\right)^2 u^2(V_2)} = 53.78\mu\text{g/L}$$

D.3.3.2 标准储备液 B 浓度不确定度 $u(c_{sA})$ 的评定

用 1mL 单标线吸量管吸取 1mL 标准储备液 A, 转移到 100mL 容量瓶中, 并用纯水稀释至刻度, 得到浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的标准储备液 B, 重复上述计算过程, 得到标准储备液 B 浓度值的不确定度 $u(c_{sB}) = 0.6752\mu\text{g/L}$ 。

D.3.3.3 标准溶液浓度不确定度 $u(c_s)$ 的评定

用 20mL 单标线吸量管吸取 20mL 标准样品, 转移到 100mL 容量瓶中, 并用纯水稀释至刻度, 得到浓度为 $20\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。溶液稀释过程数学模型:

$$c_s = \frac{c_B \times V_1}{V_2} \quad (\text{D.6})$$

式中:

c_s ——标准溶液浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_B ——标准储备液 B 浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——吸量管取样体积, mL。

V_2 ——容量瓶体积, mL。

A 级 20mL 单标线吸量管允许误差为 $\pm 0.03\text{mL}$, A 级 100mL 容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$, 假设其服从均匀分布, 所以 A 级 20mL 单标线吸量管取样体积标准不确定度分量: $u(V_1) = \frac{0.03 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.01732\text{mL}$; A 级 100mL 容量瓶取样体积标准不确定度分量:

$$u(V_2) = \frac{0.10\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.05774\text{mL}。$$

根据稀释过程的数学模型, $20\mu\text{g/L}$ 标准溶液浓度值的不确定度:

$$u(c_s) = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_{sB}) + \left(\frac{c_B}{V_2}\right)^2 u^2(V_1) + \left(-\frac{c_B \times V_1}{V_2^2}\right)^2 u^2(V_2)} = 0.14\mu\text{g/L}$$

用 50mL 单标线吸量管吸取 50mL 标准储备液 B, 转移到 100 mL 容量瓶中, 并用纯水稀释至刻度, 得到浓度为 $50\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。分别用 50mL、20mL、10mL 单标线吸量管吸取标准储备液 B, 转移到 100 mL 容量瓶中, 并用纯水稀释至刻度, 得到浓度为 $80\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。重复上述计算过程, 得到 $20\mu\text{g/L}$ 、 $50\mu\text{g/L}$ 标准溶液浓度值的不确定度, 见表 D.3。

表 D.3 标准溶液浓度值不确定度

标准值 $c_s / (\mu\text{g/L})$	不确定度 $u(c_s) / (\mu\text{g/L})$
20.0	0.14
50.0	0.41

80.0	0.55
------	------

C.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度及扩展不确定度计算结果见表 D.4。

表 D.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

标准值 $c_s / (\mu\text{g/L})$	20.0	50.0	80.0
灵敏系数 $m_1 / (\text{L}/\mu\text{g})$	0.01	0.01	0.01
灵敏系数 $m_2 / (\text{L}/\mu\text{g})$	-0.01	-0.01	-0.01
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	0.18%	0.43%	0.57%
示值误差扩展不确定度 $U(k=2)$	0.4%	0.9%	1.2%

