

JJF (豫)

河南省地方计量技术规范

JJF(豫) ××××—××××

碘元素分析仪校准规范

Calibration Specification for Iodine Analyzers

(征求意见稿)

××××—××—××发布

××××—××—××实施

河南省市场监督管理局 发布

碘元素分析仪校准规范

Calibration Specification for Iodine Analyzers



归口单位：河南省市场监督管理局

主要起草单位：中检（河南）计量检测有限公司

参加起草单位：河南省计量测试科学研究院

鹤壁市人民医院

河南省溯源计量工程技术研究中心有限公司

本规范委托主要起草单位负责解释。

本规范主要起草人：

赵迎晨（中检（河南）计量检测有限公司）

刘欢欢（中检（河南）计量检测有限公司）

邹炳蔚（河南省计量测试科学研究院）

郭青春（鹤壁市人民医院）

王坤伦（河南省溯源计量工程技术研究中心有限公司）

参加起草人：

李艳君（中检（河南）计量检测有限公司）

郭魏华（河南省计量测试科学研究院）

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 恒温水浴温度示值误差.....	2
4.2 消解装置温度均匀性.....	2
4.3 碘含量相对示值误差.....	2
4.4 碘含量重复性.....	2
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件.....	2
5.2 标准物质及其他设备.....	2
6 校准项目和校准方法.....	3
6.1 校准项目.....	3
6.2 校准方法.....	3
7 校准结果表达.....	5
8 复校时间间隔.....	6
附录 A 碘元素分析仪校准不确定度评定示例.....	7
附录 B 校准原始记录格式.....	12
附录 C 校准证书内页格式.....	14

引言

本规范依据国家计量技术规范 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编制。

本规范是首次制定的地方计量校准规范。

碘元素分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量原理为砷铈催化分光光度法的碘元素分析仪的校准，其中尿中碘含量测量上限不超过 300 $\mu\text{g/L}$ 、水中碘含量测量上限不超过 100 $\mu\text{g/L}$ 。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1101-2019 环境试验设备温度、湿度参数校准规范

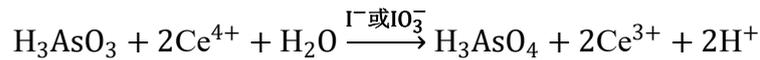
GB/T 5750.5 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标

GB/T 6682-2008 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该规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

砷铈催化分光光度法碘元素分析仪用于人尿、水等基体中碘含量的检测。测量原理：利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作用检测样品中的碘。化学反应式如下：



反应中黄色的 Ce^{4+} 被还原成无色的 Ce^{3+} ，碘含量越高，反应速度越快，所剩余的 Ce^{4+} 则越少。通过控制反应温度和时间，在一定波长下测定体系中剩余的 Ce^{4+} 的吸光度，利用碘的质量浓度与相应测得的吸光度值对数值的线性关系计算出碘含量。

砷铈催化分光光度法碘元素分析仪的构造主要包含两类，一类是由加热消解模块、恒温水浴模块、加液系统、光路系统、检测系统、数据处理系统等组成，结构示意图见图 1。另一类是由加液系统、光路系统、检测系统、数据处理系统等组成。

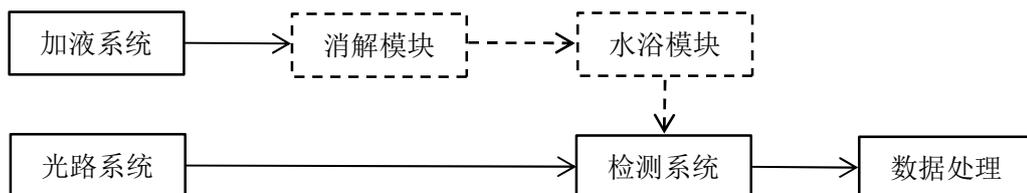


图 1：碘元素分析仪结构示意图

4 计量特性

4.1 恒温水浴温度设定值误差：不超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

4.2 消解装置温度均匀性：不超过 1.0°C 。

4.3 碘含量相对示值误差与测量重复性

碘含量相对示值误差和测量重复性见表 1。

表 1 碘含量相对示值误差和测量重复性要求

名称	标称范围	最大允许误差	重复性
尿中碘	低值 (50~100) $\mu\text{g/L}$	$\pm 25\%$	$\leq 10\%$
	高值 (150~300) $\mu\text{g/L}$	$\pm 15\%$	$\leq 5\%$
水中碘	低值 (5~20) $\mu\text{g/L}$	$\pm 30\%$	$\leq 5\%$
	高值 (50~100) $\mu\text{g/L}$	$\pm 25\%$	$\leq 3\%$

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：(10~30) $^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 供电电源：交流电压 (220 \pm 22) V，(50 \pm 0.5) Hz。

5.1.4 设备应避免阳光直射及强光的环境，实验室保持清洁干净，通风良好、无腐蚀性气体。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

应使用国家计量行政部门批准的有证标准物质

尿中碘标准物质，低浓度范围 (50~100) $\mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度应不大于 13%， $k=2$ ；
高浓度测量范围 (150~300) $\mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度应不大于 8%， $k=2$ 。

水中碘标准物质，低浓度范围 (5~20) $\mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度应不大于 15%， $k=2$ ；
高浓度范围 (50~100) $\mu\text{g/L}$ ，相对扩展不确定度应不大于 10%， $k=2$ 。

5.2.3 单标线吸量管，标称容量 5 mL，A 级。

5.2.4 多通道温度巡检仪 (不少于 5 通道)：测量范围：(0~150) $^{\circ}\text{C}$ ，分辨力不低于 0.01 $^{\circ}\text{C}$ ，最大允许误差 $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$ ，也可使用其他满足要求的温度测量设备。

5.2.5 实验用水应符合 GB/T 6682-2008 二级水规格。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

校准项目见表 2.

表 2 校准项目一览表

序号	校准项目	计量特性条款	校准方法条款
1	恒温水浴温度设定值误差*	4.1	6.2.2
2	消解装置温度均匀性*	4.2	6.2.3
3	碘含量相对示值误差	4.3	6.2.4
4	测量重复性	4.3	6.2.5

注：无加热消解模块、恒温水浴模块的碘元素分析仪，标*的可不做

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

6.2.1.1 碘元素分析仪应具有名称、型号、制造厂、出厂编号等标识。各部件齐全连接良好，各旋钮及按键应能正常工作，无影响使用性能的缺陷。

6.2.1.2 按照碘元素分析仪说明书的要求，用配套试剂建立工作标准曲线。

6.2.1.3 测量孔的选择

恒温水浴装置和消解装置一般为正方体或长方体。通常选取平面距离相距最远的四个孔及中间孔来进行测量，按图 2 所示 A、B、C、D、O 的位置放置多通道温度巡检仪的温度传感器。

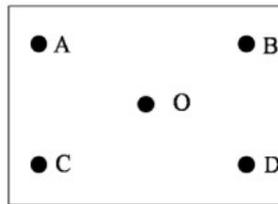


图 2：温度传感器放置示意图

6.2.2 恒温水浴温度设定值误差

设置水浴温度为 30℃或按照仪器测量条件设置恒温温度。按图 2 选取 5 个水浴孔，将多通道温度巡检仪的温度传感器分别插入水浴孔试管溶液中，待温度稳定后，间隔 1 min 测量并记录水浴孔的温度，每个孔测量 3 次，求其算术平均值。按式 (1) 计算出每个位置的温度设定值误差。

$$\Delta T_i = T_0 - \bar{T}_i \quad (1)$$

式中： Δ_{Ti} ——第 i 个位置温度设定值误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_0 ——恒温水浴装置的设定温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

\bar{T}_i ——第 i 个位置 3 次测量温度的算术平均值， $^{\circ}\text{C}$ ；

温度设定值误差以 5 个测量位置示值误差绝对值最大值给出。

6.2.3 消解装置温度均匀性

按照仪器测量条件设置消解温度。按图 2 选取 5 个消解孔，将多通道温度巡检仪温度传感器分别插入消解孔试管溶液中，待温度稳定后，间隔 1 min 测量并记录消解孔的温度，每个孔测量 3 次，按式 (2) 计算温度均匀性。

$$\Delta_{Tu} = \frac{\sum_{i=1}^3 (T_{imax} - T_{imin})}{3} \quad (2)$$

式中： Δ_{Tu} ——温度均匀度， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{imax} ——各测量孔第 i 次测得的最高温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{imin} ——各测量孔第 i 次测得的最低温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

6.2.4 碘含量相对示值误差

待仪器稳定后，按照标准物质使用说明，将尿中碘标准物质平衡至室温，用单标线吸量管吸取 5 mL 二级水复溶标准物质，摇匀静止片刻后即可使用，尿中碘项目分别测量低值和高值的尿中碘标准物质，各测 3 次，按公式 (3) 计算尿中碘含量相对示值误差。

待仪器稳定后，按照标准物质使用说明，将水中碘标准物质平衡至室温，轻轻摇匀后使用，水中碘项目分别测量低值和高值的水中碘标准物质，各测 3 次，按公式 (3) 计算水中碘含量相对示值误差。

$$\Delta_c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中： Δ_c ——碘含量相对示值误差，%；

\bar{c} ——3 次测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——碘溶液标准值， $\mu\text{g/L}$ 。

6.2.5 测量重复性

按照 6.2.4 中方法，尿中碘项目分别测量低值和高值尿中碘标准物质各 7 次，水中碘项目分别测量低值和高值水中碘标准物质各 7 次，记录每次测量结果，按公式（4）计算重复性。

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{c}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： S_A ——重复性，%；

C_i ——第 i 次测量值， $\mu\text{g/L}$ ；

\bar{c} —— n 次测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

n ——测量次数， $n=7$ 。

7 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，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) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 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

仪器的复校时间间隔一般为 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，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A 尿中碘含量相对示值误差和温度设定值误差校准不确定度评定示例

A.1 尿中碘含量相对示值误差校准不确定度评定

A.1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

A.1.2 测量标准：冻干人尿中碘成份分析标准物质，测量范围 227 $\mu\text{g/L}$ ， $U=15 \mu\text{g/L}$ ， $k=2$ ；单标线吸量管，标称容量 5 mL，A 级；实验用水应符合 GB/T 6682-2008 二级水规格。

A.1.3 被校对象：碘元素分析仪。

A.1.4 测量方法：待仪器稳定后，按照标准物质使用说明，将尿中碘标准物质平衡至室温，用单标线吸量管吸取 5 mL 二级水复溶标准物质，摇匀静止片刻后，测量 3 次，按照式 A-1 计算尿中碘含量的相对示值误差。

A.1.5 数学模型

A.1.5.1 尿中碘含量相对示值误差

$$\Delta_c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (\text{A-1})$$

式中： Δ_c ——尿中碘含量相对示值误差，%；

\bar{c} ——3 次测量平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——标准物质的参考值， $\mu\text{g/L}$ 。

A.1.5.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta_c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta_c}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

A.1.6 不确定度来源

A.1.6.1 冻干人尿中碘成份分析标准物质定值引入的不确定度。

A.1.6.2 冻干人尿中碘成份分析标准物质复溶引入的不确定度。

A.1.6.3 测量重复性引入的不确定度。

A.1.7 标准不确定度的评定

A.1.7.1 标准值 c_s 引入的不确定度 $u(c_s)$

A.1.7.1.1 标准物质定值引入的不确定度 u_1

冻干人尿中碘成份分析标准物质，标准值为 227 $\mu\text{g/L}$ ， $U=15 \mu\text{g/L}$ ， $k=2$ ，标准物质定值引入的不确定度：

$$u_1 = \frac{15}{227 \times 2} \times 100\% = 3.3\%$$

A.1.7.1.2 标准物质复溶所引起的不确定度 u_2

用 5 mL 级单标线吸量管移取二级水复溶冻干人尿中碘成份分析标准物质，5 mL 级单标线吸量管最大允许误差 ± 0.015 mL，按均匀分布计算，标准物质复溶所引起的不确定度：

$$u_2 = \frac{0.015}{\sqrt{3} \times 5} \times 100\% = 0.2\%$$

以上不确定度分量彼此独立，标准值 C_s 引入的不确定度 $u(C_s)$ ：

$$u(C_s) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \times 227 \mu\text{g/L} = \sqrt{3.3\%^2 + 0.2\%^2} \times 227 \mu\text{g/L} = 7.5 \mu\text{g/L}$$

A.1.7.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$

选用标准值为 227 $\mu\text{g/L}$ 的冻干人尿中碘成分分析标准物质，连续测量 10 次，测量值为：227.6 $\mu\text{g/L}$ ，230.1 $\mu\text{g/L}$ ，231.0 $\mu\text{g/L}$ ，228.5 $\mu\text{g/L}$ ，229.4 $\mu\text{g/L}$ ，227.9 $\mu\text{g/L}$ ，230.6 $\mu\text{g/L}$ ，229.0 $\mu\text{g/L}$ ，229.7 $\mu\text{g/L}$ ，228.1 $\mu\text{g/L}$ ，平均值 229.2 $\mu\text{g/L}$ ，单次测量值的标准偏差 s ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 1.2 \mu\text{g/L}$$

实际测量，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，则测量重复性引入的标准不确定度分量：

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{1.2 \mu\text{g/L}}{\sqrt{3}} = 0.7 \mu\text{g/L}$$

A.1.7.3 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 A.1。

表 A.1 标准不确定度汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源		标准不确定度	灵敏系数 c_i
$u(\bar{C})$	输入量 \bar{C} 引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$	测量重复性引入的标准不确定度	0.7 $\mu\text{g/L}$	0.0044 ($\mu\text{g/L}$) ⁻¹
$u(C_s)$	输入量 C_s 引入的标准不确定度 $u(C_s)$	标准物质定值引入的不确定度 $u_1=3.3\%$	7.5 $\mu\text{g/L}$	-0.0044 ($\mu\text{g/L}$) ⁻¹
		标准物质复溶所引起的不确定度 $u_2=0.2\%$		

A.1.8 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta_c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} = \sqrt{(0.0031)^2 + (-0.033)^2} = 3.3\%$$

A.1.9 扩展不确定度

取 $k=2$ ，测量点 227 $\mu\text{g/L}$ 尿中碘含量相对示值误差测量结果的扩展不确定度：

$$U = k \times u_c = 2 \times 3.3\% = 6.6\%$$

A.2 温度设定值示值误差的不确定度评定

A.2.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

A.2.2 测量标准：多通道温度巡检仪，测量范围：(0~150) $^{\circ}\text{C}$ ，分辨力 0.01 $^{\circ}\text{C}$ ，最大允许误差 $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$ 。

A.2.3 被校对象：碘元素分析仪。

A.2.4 测量方法：设置水浴温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ ，按图 2 选取 5 个水浴孔，将多通道温度巡检仪的温度传感器分别插入水浴孔试管溶液中，待温度稳定后，间隔 1 min 测量并记录水浴孔的温度，每个孔测量 3 次，求其算术平均值 T_i 。按式 (A-2) 计算出每个位置的温度示值误差。

A.2.5 数学模型

$$\Delta_{Ti} = T_0 - \bar{T}_i \quad (\text{A-2})$$

式中： Δ_{Ti} ——第 i 个位置温度设定值误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_0 ——恒温水浴装置的设定温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

\bar{T}_i ——第 i 个位置 3 次测量温度的算术平均值， $^{\circ}\text{C}$ ；

A.2.6 不确定度来源

A.2.6.1 多通道温度巡检仪标准器引入的不确定度。

A.2.6.2 多通道温度巡检仪标准器分辨力引入的不确定度。

A.2.6.3 温度测量重复性引入的不确定度。

A.2.7 标准不确定度的评定

A.2.7.1 多通道温度巡检仪标准器引入的不确定度 u_1

标准器温度校准结果的扩展不确定度 $U=0.10^{\circ}\text{C}$ ， $k=2$ ，则标准器引入的不确定度：

$$u_1 = \frac{0.10^{\circ}\text{C}}{2} = 0.05^{\circ}\text{C}$$

A.2.7.2 多通道温度巡检仪标准器辨力引入的不确定度 u_2

标准器温度分辨力为 0.01°C ，不确定度区间半宽 0.005°C ，服从均匀分布，则分辨力引入的不确定度：

$$u_2 = \frac{0.005^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.003^{\circ}\text{C}$$

A.2.7.3 温度测量重复性引入的不确定度 u_3

恒温水浴装置设定为 30.0°C 进行校准，待恒温器达到设定温度稳定后，重复测量 10 次，分别为 30.07°C 、 29.91°C 、 29.99°C 、 29.86°C 、 29.94°C 、 29.92°C 、 30.14°C 、 29.97°C 、 29.94°C 、 30.11°C 。单次测量值的标准偏差 s ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.04^{\circ}\text{C}$$

实际测量，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，则测量重复性引入的标准不确定度分量：

$$u_3 = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.04^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.03^{\circ}\text{C}$$

A.2.7.3 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 A.2。

表 A.2 标准不确定度汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度
u_1	多通道温度巡检仪标准器引入的不确定度	0.05°C
u_2	多通道温度巡检仪标准器分辨力引入的不确定度	0.003°C
u_3	温度测量重复性引入的不确定度	0.04°C

A.2.8 合成标准不确定度

由于 u_1 、 u_2 、 u_3 相互独立，则合成标准不确定度：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = 0.07^{\circ}\text{C}$$

A.2.9 扩展不确定度

取 $k=2$ ，温度设定值误差测量结果的扩展不确定度：

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.07^\circ\text{C} = 0.14^\circ\text{C}$$

附录 B 校准原始记录参考格式

碘元素分析仪校准原始记录

证书编号：

送校仪器信息：				
委托单号		送校单位		
名 称		制造单位		
型号/规格		出厂编号		
校准环境条件及地点：				
温 度	℃	地 点		
相对湿度	%	其 它		
校准所依据的技术文件（代号、名称）：				
校准所使用的主要测量标准：				
名 称	测量范围	不确定度/ 准确度等级	证书编号	证书有效期至 (YYYY-MM-DD)

第 页 共 页

XXXXX 校准原始记录

证书编号:

1 恒温水浴温度设定值误差

(°C)

次数	温度设定值	温度测量值				
		A	B	O	C	D
1						
2						
3						
平均值	/					
示值误差	/					

2 消解装置温度均匀性

(°C)

次数	消解仪示值	温度测量值					第 <i>i</i> 次测量	
		A	B	O	C	D	最大值	最小值
1								
2								
3								
均匀性								

3 碘含量相对示值误差

标准物质浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)			平均值 (µg/L)	示值误差	扩展不 确定度
尿中碘						
水中碘						

4 测量重复性

尿中碘	序号		1	2	3	4	5	6	7
	低 值	测量值(µg/L)							
		重复性%							
	高 值	测量值(µg/L)							
重复性%									
水中碘	序号		1	2	3	4	5	6	7
	低 值	测量值(µg/L)							
		重复性%							
	高 值	测量值(µg/L)							
重复性%									

校准员:

核验员:

校准日期:

年 月 日

第 页 共 页

附录 C 校准证书内页格式 (推荐)

校准结果

1. 恒温水浴温度设定值误差

设定温度/°C	测量温度/°C	示值误差/°C	扩展不确定度 $U/^\circ\text{C}, k=2$

2. 消解装置温度均匀性

设定温度/°C	温度均匀性/°C

3. 碘含量相对示值误差

项目	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)	示值误差	扩展不确定度, $k=2$
尿中碘				
水中碘				

4. 测量重复性

项目	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	测量重复性
尿中碘		
水中碘		