JJF

北 京 市 地 方 计 量 技 术 规 范

JJF（京） XXXX—XXXX

半自动滴定仪校准规范

Calibration Specification for Semi-automatic Titrator Analyzers（征求意见稿）

202X-XX-XX 发布　　202X-XX-XX 实施

北 京 市 市 场 监 督 管 理 局　发 布

半自动滴定仪校准规范

JJF（京） XXXX—XXXX

Calibration Specification

Semi-automatic Titrator Analyzers

归 口 单 位 ： 北京市市场监督管理局

主要起草单位： 钢研纳克检测技术股份有限公司

北京市计量检测科学研究院

北矿检测技术有限公司

参加起草单位： 瑞士万通中国有限公司

北京市科学技术研究院分析测试研究所

（北京市理化分析测试中心）

本规范委托xxxxxx负责解释

本规范主要起草人：

毕经亮 （钢研纳克检测技术股份有限公司）

赵少雷 （北京市计量检测科学研究院）

杜治国 （北矿检测技术股份有限公司）

参加起草人：

龚雁 （瑞士万通中国有限公司）

邹涛 （北京市科学技术研究院分析测试研究所

（北京市理化分析测试中心））

蔡玮 （北京市计量检测科学研究院）

胡修伟 （钢研纳克检测技术股份有限公司）

目　　录

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
6　校准项目和校准方法 2
7　校准结果表达 5
8　复校时间间隔 5
附录 A　K（t）值表 6
附录 B　半自动滴定仪校准原始记录格式 7
附录 C　校准证书内页格式 9
附录 D　示值误差测量不确定度评定示例 10

引 言

本规范依据 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》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》进行编制。

在编制过程中，参考了 JJG 814-2015《自动电位滴定仪检定规程》、JJG 646-2006《移液器检定规程》等文件中的部分内容。

本规范为首次发布。

半自动滴定仪校准规范

1 范围

本规范适用于没有电位功能的半自动滴定仪的校准，其他如瓶口分液器、数字滴定仪、电子滴定器、液体分配器、加标仪及自动稀释配标仪等可参照校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 814-2015《自动电位滴定仪检定规程》

JJG 646-2006《移液器检定规程》

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

半自动滴定仪（以下简称仪器）是一般不具备电位功能，可以替代手工滴定操作、精确分取液及自动读取体积的滴定设备。仪器的主要功能是进行容量分析和精确取液，容量分析时需要滴加指示剂，手动控制溶液滴定，自动读取滴定体积；精确取液时提前设置容量，精确取液加液，可用于加标、精密分取液等。

仪器主要由加液单元、手动控制单元及磁力搅拌单元等组成。

4 计量特性

4.1 容量示值误差

4.2 容量测量重复性

4.3 仪器示值误差

4.4 仪器测量重复性

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度：（20±5）℃，室温变化不大于1℃/h；

5.1.2 相对湿度：不大于80%；

5.1.3 供电电源：交流电压（220±22）V，（50±1）Hz；

5.1.4 仪器周围应无影响仪器正常工作的电磁场干扰；无易燃易爆物品和腐蚀性气体存在；仪器应置于平稳的工作台上，且避免阳光直射。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 温度计：测量范围（0～50）℃，分度值不大于0.1℃；

5.2.2 电子天平：测量范围（0～220）g，最小分度值不大于0.1 mg。

5.2.3 分度吸量管或单标线吸量管： （2～20）mL，A级

5.2.4 有证标准物质：

HCl容量分析用标准物质，标称值0.1mol·L^{-1}，U_{rel}≤2%（k=2）；

NaOH容量分析用标准物质，标称值0.1mol·L^{-1}，U_{rel}≤2%（k=2）；

以上器具均须检定合格或校准修正后方可使用，有证标准物质应在有效期内使用。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前检查

按仪器说明书要求开机预热，并完成仪器自检或要求的标定。

6.2 容量误差及重复性

滴定系统液路用适当洗涤剂洗净，用纯水冲洗数次。取一只洁净带盖的称量杯，用天平称质量m_0,，根据表1所给的校准容量分段设定仪器滴定体积V_c，启动仪器将纯水接入称量杯，放上盖子，移至天平上读取质量m_{0+i}，依据公式（1）计算纯水的表观质量m_i。测量纯水温度t，查表得水温对滴定管校准的影响系数K（t），按照公式（2）计算滴定管容量在20℃的实际容量V_i。重复测量6次，依据公式（3）计算滴定管的容量误差，依据公式（4）计算容量测量重复性。

$$m_i = m_{0+i} - m_0 \qquad (1)$$

$$V_i = m_i \times K(t) \qquad (2)$$

$$\Delta V = \frac{V_c - \bar{V}}{\bar{V}} \times 100\% \qquad (3)$$

$$RSD_v = \frac{\sqrt{\prod_{i=1}^{n}(V_i - \bar{V})^2}}{\bar{V}} \times 100\% \qquad (4)$$

式中：

m_i — 纯水的表观质量，g；

m_{0+i} — 纯水和有盖称量杯质量，g；

m_0 — 有盖空称量杯质量，g；

V_i — 滴定管实际容量，mL；

ΔV — 滴定管在 20℃时容量误差，mL；

V_c —设定的滴定体积，mL；

$K(t)$ — 常用玻璃体胀系数，水温与室温之差不大于 2℃，见附录 A。

$\bar{V}$ — n 次重复测量的容量平均值，mL；

n — 重复测量次数；

RSD_v—容量测量重复性，%。

表 1 推荐校准容量（单位：mL）

滴定管标称容量	推荐校准容量		
5	0.5	2.5	5
10	1	5	10
20	2	10	20
50	5	25	50

（注：其他标称容量的滴定管一般覆盖半容量和总容量）

6.3 仪器示值误差及重复性

用吸量管吸取一定体积（如 10mL）浓度为 0.1mol·L^{-1} 的 NaOH 容量分析滴定溶液于一定体积的纯水中，溶液的总体积不超过反应杯容量的$\frac{2}{3}$，加入数滴酸碱指示剂，选择适当的搅拌速度搅拌。用 0.1mol·L^{-1} 的 HCl 容量分析滴定溶液进行中和滴定，溶液变色时反应停止，记录 HCl 的消耗体积V_{i-Hcl}，已知 NaOH 溶液的总体积V_{i-NaOH}，用公式（5）计算得到 NaOH 溶液的测量值 c_i，重复测量 6 次，计算其平均值$\bar{c}$，用公式（6）计算仪器示值误差Δc，按公式（7）计算仪器测量重复性。

$$c_i = \frac{c_{Hcl} \times V_{i-Hcl}}{V_{i-NaOH}} \qquad (5)$$

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \qquad (6)$$

$$RSD_c = \frac{\sqrt{\prod_{n-1}^{i}(c_i - \bar{c})^2}}{\bar{c}} \times 100\% \qquad (7)$$

式中：

RSD_c—仪器测量重复性，%；

c_i—NaOH 容量分析溶液的测量值， mol·L^{-1}；

$\bar{c}$—6 次测量 NaOH 容量分析溶液的平均值， mol·L^{-1}；

V_{i-NaOH}— NaOH 溶液的体积，mL；

V_{i-HCl}— HCl 溶液的滴定消耗体积，mL；

c_{Hcl} — HCl 容量分析溶液的标准值， mol·L^{-1}；

c_s — NaOH 容量分析溶液的标准值，mol·L^{-1}；

Δc—仪器示值误差，%。

n— 重复测量次数。

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：“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) 客户名称和地址；

f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；

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（如有）；

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声明。

8 复校时间间隔

仪器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，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

$K(t)$ 值表

水温/℃	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	1.00200	1.00201	1.00203	1.00204	1.00206	1.00207	1.00209	1.00210	1.00212	1.00213
16	1.00215	1.00216	1.00218	1.00219	1.00221	1.00222	1.00224	1.00225	1.00227	1.00229
17	1.00230	1.00232	1.00234	1.00235	1.00237	1.00239	1.00240	1.00242	1.00244	1.00246
18	1.00247	1.00249	1.00251	1.00253	1.00254	1.00256	1.00258	1.00260	1.00262	1.00264
19	1.00266	1.00267	1.00269	1.00271	1.00273	1.00275	1.00277	1.00279	1.00281	1.00283

20	1.00285	1.00286	1.00288	1.00290	1.00292	1.00294	1.00296	1.00298	1.00300	1.00303
21	1.00305	1.00307	1.00309	1.00311	1.00313	1.00315	1.00317	1.00319	1.00322	1.00324
22	1.00327	1.00329	1.00331	1.00333	1.00335	1.00337	1.00339	1.00341	1.00343	1.00346
23	1.00349	1.00351	1.00353	1.00355	1.00357	1.00359	1.00362	1.00364	1.00366	1.00369
24	1.00372	1.00374	1.00376	1.00378	1.00381	1.00383	1.00386	1.00388	1.00391	1.00394
25	1.00397	1.00399	1.00401	1.00403	1.00405	1.00408	1.00410	1.00413	1.00416	1.00419

（注：本表是滴定管材质为硼硅玻璃时的参考数据，硼硅玻璃体胀系数 $10\times10^{-6}℃^{-1}$，空气密度 $0.0012g/cm^3$。当材质为钠钙玻璃时，参照 JJG196-2006《常用玻璃量器》附录 B）

附录 B

半自动滴定仪校准原始记录格式

证书编号：　　原始记录编号：

送校单位：			校准地点：	
制造厂：	仪器型号：		仪器编号：	
环境温度：	环境湿度：		校准依据：	
校准日期：	校准员：		核验员：	
计量器具/标准物质	型号/编号	不确定度/准确度/最大允许误差	有效期	溯源单位/生产厂家

一 外观检查

二、容量误差及重复性

水温_____℃　　K（t）_____　滴定管最大标称容量_____mL

校准容量	空杯质量 m_0/g	接入纯水质量 m_{0+t}/g	纯水质量 m_t/g	20℃实际容量值/mL	容量平均值/mL	容量误差/%	测量重复性/%

三、仪器示值误差及重复性　　HCl 标准值_____ mol・L^{-1}

NaOH 标准值 mol・L^{-1}	NaOH 总体积/mL	HCl 滴定体积/mL	NaOH 测量值 mol・L^{-1}	NaOH 平均值 mol・L^{-1}	示值误差%	重复性/%

附录 C

校准证书内页格式

证书编号：××××——××××

校准结果

一、容量误差及重复性：

标称值/mL	实测容量/mL	容量误差/mL	重复性/%	扩展不确定度（k=2）

二、仪器示值误差：

三、仪器测量重复性：

以下空白

附录 D

示值误差测量不确定度评定示例

D1 概述

D1.1 测量过程

依据本规范 6.2 和 6.3 分别进行容量误差和仪器示值误差的校准。

D1.2 标准物质及计量器具：

盐酸容量分析标准物质，标准值 0.1009mol/L，U_{rel}=0.1%（k=2）;氢氧化钠容量分析标准物质，标准值 0.1023mol/L，U_{rel}=0.3%（k=2）。

单标线移液管，标称容量 10mL，A 级；水银温度计，（0～50）℃，最小分度值 0.1℃；电子天平，I 级，最小分度值 0.1mg；

D1.3 被校准设备：半自动滴定仪，配套滴定管标称容量 50mL。

D1.4 环境条件：室温 22℃，纯水温度 21.8℃。

D2 容量误差的不确定度评定

D2.1 测量模型

$$V = m \wedge K(t) \qquad (1)$$

$$\Delta V = \frac{V_c - \bar{V}}{\bar{V}} \leftrightarrow 100\% \qquad (2)$$

公式（1）和（2）可以合并为：

$$\Delta V = \frac{V_c - \bar{V}}{\bar{V}} \leftrightarrow 100\% = \frac{V_c}{\bar{V}} - 1 = \frac{V_c}{m \wedge K(t)} \text{-1} \qquad (3)$$

式中：

△V—容量误差，%

V_c —容量标称值，mL；

m—纯水表观质量，g；

K（t）—水温对滴定管容量的影响系数，mL/g；

$\bar{V}$—容量实测值，即 6 次容量测量的平均值，mL。

D2.2 不确定度传播率

各分量均彼此不相关，V_c 为常数，则：

$$u_r^2(\Delta V) = c_1^2 u(m)^2 + c_2^2 u(K(t))^2$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{f\Delta V}{fm} = -\frac{V_c}{m^2 \wedge K(t)} = -\frac{V_c}{m \wedge K(t)} \leftrightarrow \frac{1}{m}$$

$$c_2 = \frac{f\Delta V}{fK(t)} = -\frac{V_c}{m \wedge K(t)^2} = -\frac{V_c}{m \wedge K(t)} \leftrightarrow \frac{1}{K(t)}$$

由于容量标称值与实测容量值相近，因此 $\frac{V_c}{m \wedge K(t)} \cup 1$

则不确定度可简化为：

$$u_r(\Delta V) = \sqrt{u_r(m)^2 + u_r(K(t))^2}$$

D2.3 不确定度因素分析

由测量模型可知，不确定度主要来源于质量和水温对容量的影响系数 K（t）。尽管影响系数 K（t）与空气密度、水的密度、滴定管的体胀系数、水的温度等诸多因素有关，但根据经验主要的影响因素为温度计读数和校准时的水温变化，因此影响较小的因素引起的不确定度均忽略不计。

D2.4 不确定度评定

D2.4.1 质量测量引入的标准不确定度

D2.4.1.1 纯水称量过程质量重复性的不确定度

水温 21.8℃，K（t）值 1.00319mL/g，滴定管校准点 25ml，6 次测量纯水质量分别为 24.9248、24.9265、24.9262、24.9201、24.9169、24.9185，单位 g。则平均值 24.9217g，单次测量的实验标准偏差 0.0042g。

实际校准时需要测量 6 次，因此重复性引入的不确定度为：

$$u_{m1} = \frac{0.0042}{\sqrt{6}} = 0.0017\text{g}$$

D2.4.1.2 电子天平引入的不确定度

电子天平在 25g 左右称量点的最大允许误差 ± 0.5mg，称量 2 次，按均匀分布，则：

$$u_{m2} = 2 \times \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00058\text{g}$$

电子天平分辨力引入的不确定度忽略，则输入量 m 引入的不确定度为：

$$u(m) = \sqrt{u_{m1}^2 + u_{m2}^2} = \sqrt{0.0017^2 + 0.00058^2} = 0.0018\text{g}$$

相对不确定度为：

$$u_r(m) = \frac{0.0018}{24.9217} \times 100\% = 0.0072\%$$

D2.4.2 输入量 K（t）引入的不确定度

D2.4.2.1 温度计读数引入的不确定度

水温 21.8℃，K（t）取值 1.00322 cm^3/g，温度计的最小分度值 0.1℃，K（t）取值的最大差值为 0.00003mL/g,取半宽度为 0.000015 mL/g，按均匀分布，则：

$$u_{K(t)1} = \frac{0.000015}{\sqrt{3}} = 0.87 \times 10^{-5}\text{mL/g}$$

D2.4.2.2 测量过程中水温变化引入的不确定度

校准过程中，水温会随着室温变化有一些波动，由于测量时间比较短，水温变化一般不大于 0.2℃，K（t）取值最大差值为 0.00006mL/g,取半宽度为 0.00003mL/g，按均匀分度，则：

$$u_{K(t)2} = \frac{0.00003}{\sqrt{3}} = 1.7 \times 10^{-5}\text{mL/g}$$

由此：输入量 K（t）引入的不确定度为：

$$u(k(t)) = \sqrt{u_{k(t)1}^2 + u_{K(t)2}^2} = 1.9 \times 10^{-5}\text{mL/g}$$

相对不确定度为：

$$u_r(K(t)) = \frac{1.9 \times 10^{-5}}{1.00322} \times 100\% = 0.0019\%$$

D2.5 合成标准不确定度

$$u_r(\Delta V) = \sqrt{u_r(m)^2 + u_r(K(t))^2} = 0.0075\%$$

D2.6 扩展不确定度

取 k=2，则扩展不确定度为：

$$U=ku_c(\triangle V)=0.015\%\approx 0.02\%$$

D3 仪器示值误差的不确定度评定

D3.1 测量模型

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\%$$

由酸碱中和滴定的测量：$\bar{c} = \frac{c_{Hcl} \times \overline{V_{Hcl}}}{V}$

因此仪器示值误差测量的模型可转化为：

$$\Delta c = \frac{c_{Hcl} \times \overline{V_{Hcl}}}{V \times c} - 1$$

式中：

$\triangle c$ — 仪器示值误差，%；

V — NaOH 溶液的加入体积，mL；

c —NaOH 容量分析标准物质浓度，mol/L;

c_{Hcl}—Hcl 容量分析标准物质浓度，mol/L;

$\overline{V_{Hcl}}$ —盐酸消耗的体积平均值，mL。

D3.2 不确定度传播率

各分量均彼此不相关，c_{Hcl} 和 c 均为已知常数且量值相近，则：

$$u_r(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u_{\overline{V_{Hcl}}}^2 + c_2^2 u_V^2}$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{f\Delta c}{f\overline{V_{\mathrm{Hcl}}}} = \frac{c_{\mathrm{Hcl}}}{c \wedge V} \cup \frac{1}{V}$$

$$c_2 = \frac{f\Delta c}{fV} = -\frac{c_{\mathrm{Hcl}}\overline{V_{\mathrm{Hcl}}}}{cV^2} \cup -\frac{\overline{V_{\mathrm{Hcl}}}}{V^2}$$

由于盐酸消耗体积和氢氧化钠分取体积相近，可近似为$\frac{\overline{V_{\mathrm{Hcl}}}}{\mathrm{V}} \cup 1$，则不确定度可简化为：

$$u_{\mathrm{r}}(\Delta c) = \sqrt{u^2_{\mathrm{r}\,v_{\overline{\mathrm{Hcl}}}} + u^2_{\mathrm{r}\,V}}$$

D3.3 不确定度影响因素分析

由测量模型可知，示值误差不确定度的影响因素主要由盐酸消耗体积的重复性、加入氢氧化钠的体积、氢氧化钠标准物质的不确定度，另外其他如分度吸量管的最小分度值、滴定管容量的最小分度值等均忽略不计。

D3.4 不确定度评定

D3.4.1 盐酸体积重复性的不确定度

测量 6 次，消耗的盐酸体积分别为 10.785、10.760、10.765、10.770、10.735、10.755，单位 mL，则平均值 10.76mL，单次测量的实验标准偏差 0.0167mL。

校准时测量 6 次，因此测量重复性引起的不确定度为：

$$u_{\mathrm{r}\,\overline{V_{\mathrm{Hcl}}}} = \frac{0.0167}{10.76 \leftrightarrow \sqrt{6}} \leftrightarrow 100\% = 0.064\%$$

D3.4.2 氢氧化钠体积测量的不确定度

D3.4.2.1 单标线移液管不确定度

所用 10mL 移液管（A 级）的最大允许差误差为 ± 0.02mL，按均匀分布，则：

$$u_{\mathrm{r}1} = \frac{0.02}{10 \leftrightarrow \sqrt{3}} \leftrightarrow 100\% = 0.12\%$$

D3.4.2.2 氢氧化钠标准物质的不确定度

经查所用氢氧化钠标准物质的浓度为 0.1023mol/L，相对不确定度 0.3%（k=2），则标准物质引起的不确定度为：

$$u_{r2} = \frac{0.3}{2} = 0.15\%$$

则氢氧化钠体积的不确定度为：

$$u_{rv} = \sqrt{u_{r1}^2 + u_{r2}^2} = 0.19\%$$

D3.5 合成不确定度

$$u_r(\Delta c) = \sqrt{0.064^2 + 0.19^2} = 0.2\%$$

D3.6 扩展不确定度

取 k=2，则扩展不确定度为：

$$U = k \wedge u_r(\Delta c) = 0.4\%$$