



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

直接进样测汞仪校准规范

Calibration Specification for Direct Sampling Mercury Analyzers

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

直接进样测汞仪校准规范

Calibration Specification for Direct

Sampling Mercury Analyzers

JJF(京) XX-XXXX

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：北京吉天仪器有限公司

北京宝德仪器有限公司

北京海光仪器有限公司

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

目 录

引 言	III
1 范围	2
2 概述	2
4 计量特性	2
5 校准条件	3
6 校准项目和校准方法	3
7 校准结果表达	4
8 复校时间间隔	5
附录 A	6

引 言

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》共同构成支撑本规范编制工作的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 548-2018《测汞仪》和 GB/T 43865-2024《直接进样测汞分析方法通则》标准的相关内容。

本规范为首次发布。

直接进样测汞仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围(0~1000) ng 的基于冷原子吸收法的直接进样测汞仪的校准。

2 概述

直接进样测汞仪(以下简称测汞仪)是由化学还原法或热解析法实现样品中汞的导入和原子化,用汞齐富集或通过载气直接带入检测器的测汞专用仪器装置。冷原子吸收法直接进样测汞仪采用 253.7nm 波长处的原子吸收信号进行测量,根据外标法计算样品中汞含量。适用于检测水、大气、土壤、食品、矿物、生物等样品中痕量汞元素。

测汞仪主要由进样系统、加热系统、催化裂解系统、金汞齐捕集系统、光源、吸收池、及检测器系统等组成。

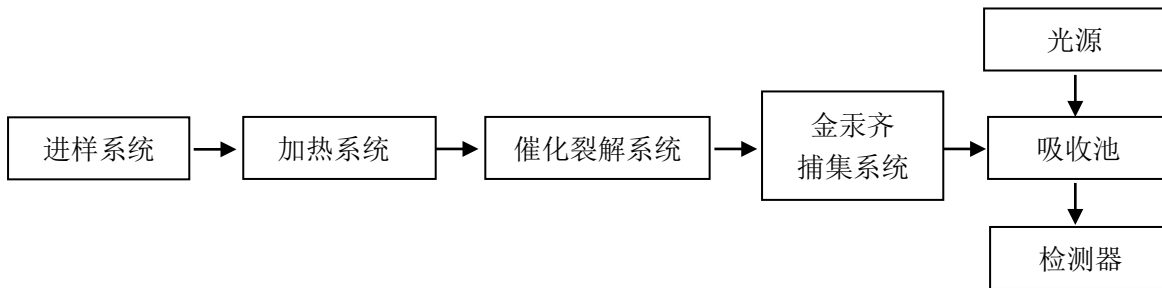


图 1 测汞仪主要结构示意图

4 计量特性

仪器各项计量特性指标见表 1。

表 1 直接进样测汞仪计量特性指标

计量性能要求	技术指标
检出限	$\leq 0.5 \text{ ng}$
示值误差	$\pm 20\%$

重复性	$\leq 3\%$
-----	------------

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(15~30) °C。

5.1.2 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

5.1.3 供电电源：电压(220±22) V，频率(50±1) Hz。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 汞标准物质：国家有证基体标准物质：含量 $\leq 20 \times 10^{-6}$ ，相对扩展不确定度 $U_{rel} \leq 15\%$ ($k=2$)。

5.2.2 电子天平：分度值 0.1mg，①级。

6 校准项目和校准方法

6.1 检出限

测汞仪开机后，按照使用说明书要求进行预热，并配制工作曲线对仪器进行校准。对空白进行 11 次平行测定，计算汞含量的标准偏差 S_A ，按式 (1) 计算检出限。

$$Q_L = 3 \cdot S_A \quad (1)$$

式中：

Q_L —— 检出限，ng；

S_A —— 空白 11 次测量值的标准偏差，ng；

6.2 示值误差

根据仪器使用量程范围，选择满量程 25%、50%、80% 含量作为测量点。称量相应含量的汞标准物质，重复测量 3 次，按公式 (3) 计算示值误差 C 。

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

ΔC_r —— 示值误差；

\bar{C} ——3次测量结果的算术平均值，ng；

C_s ——标准值，ng。

6.3 重复性

在常用量程范围内，选择满量程 50% 含量的汞标准物质进行测量，读取吸光度或汞含量，重复测量 7 次，按公式（1）计算重复性 s_r 。

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

式中：

s_r ——重复性；

A_i ——第 i 次测量值；

\bar{A} ——7 次测量值的平均值；

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：“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) 对校准规范偏离的说明；

- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- 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, 不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过一年。复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素决定, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时, 应重新校准。

附录 A

校准记录格式（推荐）

记录编号：		委托单位：			
仪器名称：		型号：			
制造厂：		出厂编号：			
环境温度：	相对湿度：	检定日期：			
校准依据：					
校准使用的标准器：					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	设备编号	检定/校准 证书编号	有效期至

一、检出限

测量值 (ng)						标准偏差 (ng)	检出限 (ng)
1	2	3	4	5	6		
7	8	9	10	11	/		
					/		

二、示值误差

测量点 (ng)	标准值	测量值			平均值	示值误差 (%)
		1	2	3		

三、重复性

测量点 (ng)	测量值							重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	

附录 B

示值误差测量不确定度评定示例

B.1 概述

B.1.1 环境条件：温度（15~30）℃，点对湿度≤85%。

B.1.2 计量标准：采用汞含量标准值为 0.116×10^{-6} 的国家有证基体标物，不确定度为 0.005×10^{-6} 。

B.1.3 测量方法

按本规范 6.2 进行示值误差的校准。

B.1.4 评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定结果。

B.2 测量模型及不确定度计算公式

B.2.1 建立测量模型

示值误差的计算公式为：

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中：

ΔC_r ——示值误差；

\bar{C} ——3 次测量结果的算术平均值，ng；

C_s ——标准值，ng。

1.2 不确定度公式

各输入量彼此独立不相关，因此：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)}$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{C_s}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$$

B.3 不确定度的分析与评定

各标准不确定度分量来源及描述见表 B.1。

表 B.1 标准不确定度分量来源及描述

标准不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量描述
$u(\bar{C})$	测量过程引入的不确定度	测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{C})$
$u(C_s)$	标准物质引入的不确定度	标准物质自身引入的不确定度 $u_1(C_s)$
		称重过程引入的不确定度 $u_2(C_s)$

B.3.1 测量过程引入的不确定度

选择一台性能稳定、工作正常的仪器，按照规范要求选择 50ng 测量点，称取 431.0mg 标准值为 0.116×10^{-6} 的汞标准物质，对仪器连续进行 10 次测量，结果见下表。

表 B.2 重复性测量结果

标准值 (ng)	测量值 (ng)					平均值 (ng)	标准偏 差 s(ng)
50	48.75	49.53	48.58	49.63	49.98	49.20	0.66
	49.52	49.93	49.51	48.44	48.14		

在示值误差校准时，以 3 次测量的平均值作为测量结果。因此，由测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.38ng$$

由测量重复性引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel,1}(\bar{C}) = \frac{0.38ng}{50ng} \times 100\% = 0.76\%$$

由于仪器分辨力引入的不确定度远小于测量重复性引入的不确定度，因此忽略不计。则：

$$u_{rel,1}(\bar{C}) = u_{rel}(\bar{C}) = 0.76\%$$

B.3.2 标准物质引入的不确定度

B.3.2.1 标准物质自身引入的不确定度

本不确定度来源于汞标准物质认定值的不确定度，采用标准物质证书给出的不确定度 0.005×10^{-6} ，则：

$$u_{rel,1}(C_s) = \frac{0.005 \times 10^{-6}}{0.116 \times 10^{-6}} = 4.31\%$$

B.3.2.2 称重过程引入的不确定度

由于称重过程中使用了电子天平，称重过程引入的不确定度主要来源于电子天平的准确性、重复性和分辨力。根据电子天平的 ①级检定证书可知：天平最大允许误差为 $\pm 0.05mg$ ，

测量重复性最大允许误差为 0.1mg，分辨力为 0.1mg。根据 JJF1033-2023，本次分析中分辨力引入不确定度可以忽略。

因此电子天平准确性引入的标准不确定度为：

$$u_{2,1}(C_s) = \frac{0.05mg}{\sqrt{3}} = 0.029mg$$

电子天平重复性引入的标准不确定度为：

$$u_{2,2}(C_s) = \frac{0.1mg}{\sqrt{3}} = 0.058mg$$

二者彼此独立不相关，则称重过程引入的合成标准不确定度为：

$$u_2(C_s) = \sqrt{u_{2,1}(C_s)^2 + u_{2,2}(C_s)^2} = 0.065mg$$

称重过程引入的合成相对不确定度为：

$$u_{rel,2}(C_s) = \frac{u_2(C_s)}{m} = \frac{0.65mg}{431.0mg} \times 100\% = 0.13\%$$

标准物质引入的合成相对不确定度见下表：

表 B.3 标准物质引入的不确定度分量汇总表

不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度
$u_{rel,1}(C_s)$	标准物质自身引入的相对不确定度	4.31%
$u_{rel,2}(C_s)$	称重过程引入的相对不确定度	0.13%

B.3.2.3 标准物质引入的合成标准不确定度

标准物质引入的合成相对不确定度为：

$$u_{rel}(C_s) = \sqrt{u_{rel,1}(C_s)^2 + u_{rel,2}(C_s)^2} = 4.32\%$$

标准物质引入的标准不确定度为：

$$u(C_s) = 4.32\% \times 50ng = 2.16ng$$

B.3.3 标准不确定度分量汇总

表 B.4 标准不确定度分量汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	c_i	$ c_i u(C_i)$
$u(\bar{C})$	测量过程引入的不确定度	0.28 ng	0.0200 ng ⁻¹	0.76%
$u(C_s)$	标准物质引入的不确定度	2.16 ng	-0.0200 ng ⁻¹	4.32%

B.4 合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} = \sqrt{0.76\%^2 + 4.32\%^2} \approx 4.4\%$$

B.5 扩展不确定度

取 $k=2$, $U = k \times u_c(\Delta C) = 8.8\%$, 则 50ng 测量点汞含量测量示值误差的扩展不确定度为:

$U = 8.8\%$, $k = 2$ 。