



黑龙江省地方计量技术规范

JJF (黑) XX—XXXX

全自动碘分析仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Iodine Analyzers

(审定稿)

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

黑龙江省市场监督管理局发布

全自动碘分析仪校准规范

Calibration Specification for
Automatic Iodine Analyzers

XXXXJJF (黑) XX—

归口单位：黑龙江省市场监督管理局

起草单位：黑龙江省计量检定测试研究院

黑龙江省绥化生态环境监测中心

绥化职业技术教育中心

黑龙江瑞成测绘服务有限公司

本规范委托黑龙江省计量检定测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

张 涛（黑龙江省计量检定测试研究院）
温东亮（黑龙江省绥化生态环境监测中心）
高 歌（绥化职业技术教育中心）
孙 杨（黑龙江瑞成测绘服务有限公司）
张葳葳（黑龙江省计量检定测试研究院）
巴彩一（黑龙江省计量检定测试研究院）
白 莹（黑龙江省绥化生态环境监测中心）

参加起草人：

吴辰琥（黑龙江省计量检定测试研究院）
原 赫（黑龙江省计量检定测试研究院）
于志鹏（黑龙江省计量检定测试研究院）

目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(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 温度设定值偏差.....	(2)
6.2 碘含量示值误差.....	(2)
6.3 测量重复性.....	(3)
7 校准结果表达.....	(3)
7.1 校准记录.....	(3)
7.2 校准结果的处理.....	(3)
8 复校时间间隔.....	(4)
附录 A 全自动碘分析仪校准记录格式 (推荐性)	(5)
附录 B 全自动碘分析仪校准证书内页格式 (推荐性)	(7)
附录 C 全自动碘分析仪碘含量示值误差校准结果的不确定度评定示例	(8)
附录 D 全自动碘分析仪温度设定值偏差校准结果的不确定度评定示例	(10)

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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范主要参考了 JJG 975—2002《化学需氧量(COD)测定仪》、JJF 1321—2011《元素分析仪校准规范》、GB/T 5750.5—2023《生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标》、GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》、WS/T 107.1—2016《尿中碘的测定 第1部分：砷铈催化分光光度法》。

本规范为首次发布。

全自动碘分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用砷铈催化分光光度法原理测量尿中碘和水中碘含量的全自动碘分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了以下文件：

JJG 975—2002 化学需氧量（COD）测定仪

JJF 1321—2011 元素分析仪校准规范

GB/T 5750.5—2023 生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

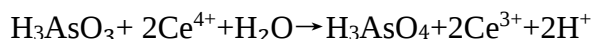
WS/T 107.1—2016 尿中碘的测定 第1部分：砷铈催化分光光度法

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

全自动碘分析仪(以下简称仪器)主要用于尿中碘、水中碘的测量。

工作原理：利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作用：



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；控制反应温度和时间，比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度值，利用碘的质量浓度与相应测得的吸光度值的对数值的线性关系计算出碘含量。

仪器主要由加液系统、光路系统、检测系统、自动清洗系统等组成。

4 计量特性

仪器的计量特性如表 1 所示。

表 1 计量特性

序号	校准项目	技术指标		
		尿中碘		水中碘
1	温度设定值偏差	$\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$
2	碘含量示值误差	$(0\sim 300)\text{ }\mu\text{g/L}$	$\pm 25\%$	$\pm 10\%$
		$(300\sim 1200)\text{ }\mu\text{g/L}$	$\pm 10\%$	
3	测量重复性	$\leq 5\%$		$\leq 5\%$

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(10\sim 30)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.3 仪器应放置在避免阳光直射及强光的环境。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 冻干人尿中碘成分分析有证标准物质，相对扩展不确定度应不大于被校仪器示值误差限的 $1/2$ 。

5.2.2 水中碘离子溶液有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

5.2.3 容量瓶和单标线吸量管：准确度等级 A 级。

5.2.4 多通道温度巡检仪(不少于 5 通道)：测量范围 $(0\sim 100)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，分辨力不低于 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最大允许误差： $\pm(0.15 + |0.002t|)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，也可使用其他满足要求的温度测量设备。

5.2.5 实验用水：满足 GB/T 6682 中二级水的要求。

6 校准项目和校准方法

6.1 温度设定值偏差

按照仪器测量要求设置检测单元恒温装置温度，待温度稳定后，均匀选取 5 个孔位，每间隔 3min 测量孔的温度，每个孔测量 3 次。按式 (1) 计算所得 5 个测量孔的温度偏差，取其中绝对值最大者作为温度设定值偏差。

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

式中：

ΔT_i ——第 i 个测量孔的温度偏差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_0 ——检测单元恒温装置的设定温度, °C;

$\bar{T}_i$ ——第 i 个测量孔的平均温度, °C。

6.2 碘含量示值误差

仪器预热稳定后, 按说明书调整仪器。

尿中碘含量示值误差的校准: 根据仪器量程选取高、低两种浓度的冻干人尿中碘成分分析标准物质, 每个浓度值分别测量 3 次, 计算 3 次测量值的算术平均值, 按式 (2) 计算仪器碘含量示值误差。

水中碘含量示值误差的校准: 根据用户使用范围, 配制高或低浓度的标准溶液, 测量 3 次并计算 3 次测量值的算术平均值, 按式 (2) 计算仪器碘含量示值误差。

$$\Delta c_{\text{rel}} = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

Δc_{rel} ——碘含量示值误差, %;

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

c_s ——冻干人尿中碘成分分析标准物质或水中碘离子标准溶液标准值, $\mu\text{g/L}$ 。

6.3 测量重复性

选取客户使用范围内高浓度碘标准溶液, 重复测量 7 次, 按式 (3) 计算重复性。

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{c}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

RSD——测量重复性, %;

c_i ——第 i 次测量值, $\mu\text{g/L}$;

$\bar{c}$ ——7 次测量结果的算术平均值, $\mu\text{g/L}$;

n ——测量次数, $n=7$ 。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录推荐格式参见附录 A。

7.2 校准结果的处理

校准证书由封面和校准数据组成。校准证书内页推荐格式见附录 B。证书上的信息至少包括以下内容：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点(如果与实验室地点不同)；
- 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) 被校仪器的描述和明确标识（如型号、产品编号等）；
- g) 进行校准的日期；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称和代号；
- i) 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度说明；
- l) 校准员及核验员的签名；
- m) 校准证书批准人的签名、职务或等效说明；
- 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；
- p) 对校准规范的偏离的说明。

8 复校时间间隔

复校时间间隔建议为12个月。

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

全自动碘分析仪校准记录格式 (推荐性)

委托单位		记录编号	
仪器名称		温 度	
型号规格		相对湿度	
出厂编号		校准依据	
制 造 厂		校准地点	
校准人员		校准日期	
核验人员		备 注	

校准使用的计量标准器具

标准器名称	型号/规格	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号及有效期

1. 温度设定值偏差

测量孔位	设定值/℃	测定值/℃			平均值/℃	温度偏差/℃
温度设定值偏差/℃						
扩展不确定度 $k=2$						

2. 碘含量示值误差

标准值 $\mu\text{g/L}$	测量值 $\mu\text{g/L}$	平均值 $\mu\text{g/L}$	碘含量示值误差/%	扩展不确定度 $k=2$
尿中碘 (0~300)				
$\mu\text{g/L}$				
尿中碘 (300~1200)				
$\mu\text{g/L}$				
水中碘				

3 测量重复性

尿中碘 (0~300) $\mu\text{g/L}$	测量 次数	1	2	3	4	5	6	7
	测量值 $\mu\text{g/L}$							
	平均值:	$\mu\text{g/L}$;			重复性: %			
尿中碘 (300~ 1200) $\mu\text{g/L}$	测量值 $\mu\text{g/L}$							
	平均值:	$\mu\text{g/L}$;			重复性: %			
水中碘	测量 次数	1	2	3	4	5	6	7
	测量值 $\mu\text{g/L}$							
	平均值:	$\mu\text{g/L}$;			重复性: %			

以下空白

附录 B

全自动碘分析仪校准证书内页格式（推荐性）

校 准 结 果

1. 温度设定值偏差

设定温度/℃	温度设定值偏差/℃	扩展不确定度 $k=2$

2. 碘含量示值误差

项目	标准值 $\mu\text{g/L}$	碘含量示值误差 %	扩展不确定度 $k=2$
尿中碘（0~300） $\mu\text{g/L}$			
尿中碘（300~ 1200） $\mu\text{g/L}$			
水中碘			

B.3 测量重复性

项目	测量重复性 %
尿中碘（0~300） $\mu\text{g/L}$	
尿中碘（300~1200） $\mu\text{g/L}$	
水中碘	

以下空白

附录 C

全自动碘分析仪碘含量示值误差校准结果的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 被测对象

尿中碘测量范围为 (0~300) $\mu\text{g/L}$ 的全自动碘分析仪。

C.1.2 校准用标准物质

冻干人尿中碘成分分析标准物质, 标准值 221 $\mu\text{g/L}$, $U=15\mu\text{g/L}$, $k=2$ 。

C.1.3 环境条件

在温度(10~30) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度不大于 85%的条件下进行校准。

C.1.4 测量方法:

依据本规范规定进行校准。

C.2 测量模型

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

式中:

Δc_{rel} ——碘含量示值误差, %;

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

c_s ——冻干人尿中碘成分分析标准物质或水中碘离子标准溶液标准值, $\mu\text{g/L}$

C.3 灵敏系数

各影响量的灵敏系数计算:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2} = -\frac{1}{c_s}$$

C.4 标准不确定度分量评定

C.4.1 碘含量示值测量重复性引入的标准不确定度 u_1

根据规范要求, 对碘成分分析标准物质重复测量 7 次, 测量结果见表 C.1。

表 C.1 测量重复性结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值
测量结果 $\mu\text{g/L}$	219.82	220.15	220.59	224.92	223.9	224.93	221.91	222.317

$$\text{单次测量结果实验标准差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (c_i - \bar{c})^2}{6}} = 2.24 \mu\text{g/L}$$

在示值误差的校准时，校准结果采用重复测量 3 次的算术平均值，每一个校准点重复测量 3 次，由测量重复性引入的相对标准不确定度为：

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{222.317} \times 100\% = 0.59\%$$

C.4.2 测量标准及其他设备引入的标准不确定度 u_2

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

$$\text{标准值 } 221 \mu\text{g/L}, \quad u_2 = \frac{15}{221 \times 2} \times 100\% = 3.4\%$$

注：当对水中碘含量示值误差校准结果的不确定度进行评定时，还需考虑单标线吸量管和容量瓶引入的不确定度。

C.5 合成标准不确定度

标准不确定度汇总见表 C.2。

表 C.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	灵敏系数 c_i
u_1	测量重复性引入的标准不确定度	$1.31 \mu\text{g/L}$	$0.0045 (\mu\text{g/L})^{-1}$
u_2	标准物质引入的标准不确定度	$7.52 \mu\text{g/L}$	$-0.0045 (\mu\text{g/L})^{-1}$

以上各项标准不确定度互不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2} = 3.44\%$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则碘含量示值误差测量结果的扩展不确定度为：

$$U_{\text{rel}} = k \times u_c = 2 \times 3.44\% = 7\%$$

附录 D

全自动碘分析仪温度设定值偏差校准结果的不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 被测对象

控温范围 (0~50) °C 的全自动碘分析仪。

D.1.2 测量标准

温度巡回检测仪, 测量范围: (0~120) °C, 分辨力 0.01 °C, 最大允许误差 $\pm(0.15 + |0.002t|)$ °C。

D.1.3 环境条件

在温度 (10~30) °C, 相对湿度不大于 85% 的条件下进行校准。

D.1.4 测量方法:

依据本规范规定进行校准。

D.2 测量模型

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

式中:

ΔT_i ——第 i 个位置温度示值设定值偏差, °C;

T_0 ——检测单元恒温装置的设定温度, °C;

$\bar{T}_i$ ——第 i 个测量孔的平均温度值, °C。

D.3 灵敏系数

各影响量的灵敏系数计算:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta T_i}{\partial \bar{T}_i} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta T_i}{\partial T_0} = -1$$

D.4 标准不确定度分量评定

D.4.1 温度测量重复性引入的标准不确定度 u_1

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, 选取一孔位, 重复测量 10 次。单次测量结果见表 D.1。

表 D.1 测量重复性结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量结果 °C	30.09	29.93	29.89	29.94	29.91	30.12	30.09	29.96	29.95	30.08

单次测量值的标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} = 0.09^\circ\text{C}$$

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：

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.09^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.06^\circ\text{C}$$

D.4.2 测量标准及其他设备引入的标准不确定度 u_2

多通道温度巡检仪标准器在 30°C 校准结果的 MPE ： $\pm 0.21^\circ\text{C}$ ，服从均匀分布，则标准器引入的不确定度：

$$u_2 = \frac{0.21^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.13^\circ\text{C}$$

D.5 合成标准不确定度

标准不确定度汇总见表 D.2。

表 D.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	温度测量重复性引入的标准不确定度	0.06°C
u_2	多通道温度巡检仪标准器引入的标准不确定度	0.13°C

以上各项标准不确定度互不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2} = 0.144^\circ\text{C}$$

D.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则温度示值误差测量结果的扩展不确定度：

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.144^\circ\text{C} = 0.29^\circ\text{C}$$

