



# 中华人民共和国工业和信息化部 建材计量技术规范

JJF(建材) XXX—XXXX

## 氯离子自动电位滴定仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Potentiometric  
of Chloride Ion Content

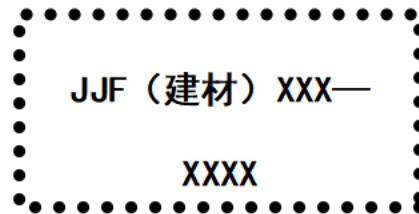
XXXX—XX—XX发布

XXXX—XX—XX实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

# 氯离子自动电位滴定仪 校准规范

Calibration Specification of Automatic  
Potentiometric of Chloride Ion Content



归口单位：

主要起草单位：

参加起草单位：

本规范委托全国建材工业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

# 目录

1 范围 .....	1
2 引用文件 .....	1
3 概述 .....	1
4 计量特性 .....	2
4.1 电计示值误差 .....	2
4.2 电计示值重复性 .....	2
4.3 仪器示值误差 .....	2
4.4 仪器示值重复性 .....	2
4.5 滴定管容量最大允许误差 .....	2
5 校准条件 .....	2
5.1 环境条件 .....	3
5.2 测量标准及其他设备 .....	3
6 校准项目 .....	3
6.1 校准前检查 .....	3
6.2 电计示值误差 .....	3
6.3 电计示值重复性 .....	4
6.4 仪器示值误差 .....	4
6.5 仪器示值重复性 .....	4
6.6 滴定管容量最大允许误差 .....	5
7 校准结果表达 .....	6
8 复校时间间隔 .....	7
附录 A 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表 .....	8
附录 B 校准原始记录格式 .....	10
附录 C 氯离子自动电位滴定仪校准证书内页参考格式 .....	12
附录 D 仪器示值误差校准结果的测量不确定度评定示例 .....	13

## 引言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本校准规范制定工作的基础性系列规范。本规范的校准项目、校准方法和技术指标主要参照 JJG 119《实验室 pH(酸度)计》、JJG 814《自动点位滴定仪》、JGJ/T322《混凝土中氯离子含量检测技术规程》的相关内容。

本规范为首次发布。

# 氯离子自动电位滴定仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于氯离子自动电位滴定仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 119 实验室 pH(酸度)计

JJG 814 自动点位滴定仪

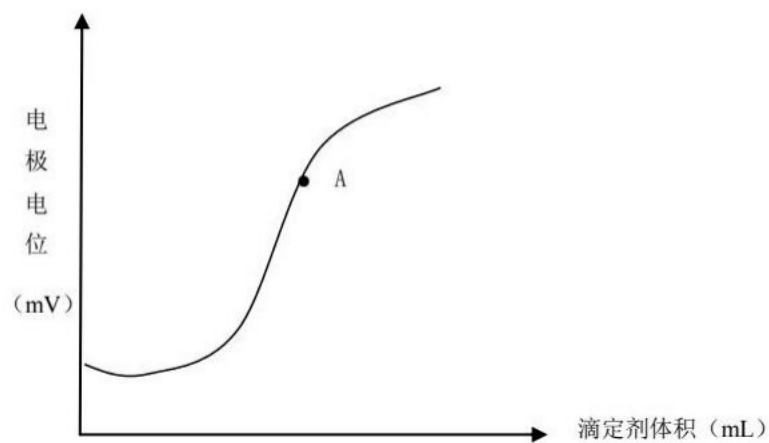
JGJ/T322 混凝土中氯离子含量检测技术规程

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

## 3 概述

氯离子自动电位滴定仪，是根据电位滴定法原理设计、用于测定建材行业中水泥、混凝土中氯离子含量的一种专用仪器。由电计部分、滴定部分和电极部分组成。电计部分通过指示电极和参比电极间的电位，进行信号放大、滴定终点判定后完成电计转换过程。滴定部分由滴定管组成。电极部分由指示电极和参比电极组成。

工作原理：选用氯离子电极和参比电极与被测溶液组成一个工作电池，随着滴定剂的加入，由于发生化学反应，氯离子的浓度不断发生变化，因而指示电极的电位随之变化。在滴定终点附近，氯离子浓度发生突变，引起电极电位的突跃。因此，根据电极电位的突跃可确定滴定终点。图 1 所示即为电位滴定曲线，A 点是滴定终点。



4 计量特性

4.1 电计示值误差

不超过±2.0%FS。

4.2 电计示值重复性

不超过 2mV。

4.3 仪器示值误差

不超过±10%。

4.4 仪器示值重复性

不超过 3%。

4.5 滴定管容量最大允许误差

计量性能要求见表 1。

表 1 滴定管容量最大允许误差

滴定管标称总容量(mL)	2	5	10	15	20	25	50	100
滴定管容量最大允许误差(mL)	±0.010	±0.010	±0.025	±0.030	±0.035	±0.04	±0.05	±0.10

注：以上指标不适用于合格性判定，仅供参考

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

5.1.1 温度：（15～35）℃；

5.1.2 相对湿度：≤80%。

### 5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 pH 计检定仪：准确度等级 0.0006 级；

5.2.2 氯离子溶液标准物质或 NaCl 纯度标准物质：经国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（ $k=2$ ）。标准溶液配制示例见附录 A；

5.2.3 常用玻璃量器：A 级。

5.2.4 天平：分度值 0.1mg，①级。

5.2.5 温度计：分度值 0.1℃。

## 6 校准项目

### 6.1 校准前检查

检查仪器外观，不应有影响校准结果的缺陷。仪器各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。仪器通电后，应能正常工作，显示部分应清晰完整。

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定，根据仪器的设置量程与使用场合要求对仪器进行校正。

### 6.2 电计示值误差

将检定仪与仪器电计部分连接，根据仪器说明书选择 mV 挡测量方式，断开检定仪高阻，通过检定仪向仪器输入标准电位信号，按照 ±0、±10mV、±50 mV、±100 mV、±200 mV、±300 mV 直至最大测试量程，每个校准点分别按输入增加和输入减少各做一次并记录数据求得测量结果平均值。按式

（2）计算电位示值误差：

$$\Delta E = \frac{\bar{E} - E_b}{E_c} \times 100\% \quad (1)$$



式中:

$\Delta E$  ——电计电位示值误差, %FS;

$\bar{E}$  ——电计电位平均值, mV;

$E_b$  ——标准电位示值, mV;

$E_c$  ——仪器满量程电位值, mV。

### 6.3 电计示值重复性

将检定仪与仪器电计部分连接, 连接高阻(1G $\Omega$ ), mV 测量方式, 向仪器输入+300mV 标准电位值, 测量 6 次并记录数据。

电计电位示值重复性计算公式 (3) 如下:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中:

$S$  ——电计电位示值重复性, mV;

$E_i$  ——电计电位测量值, mV;

$E$  ——电计电位平均值, mV。

同样操作方法, 输入-300mV 电位标准值, 测量 6 次并记录数据, 按上面公式计算  $s$ 。电计电位示值重复性选择正负两次测量中最大值。

### 6.4 仪器示值误差

仪器按照说明书校准方法校准后, 选用 0.001mol/L 氯离子标准溶液, 分别重复测量 3 次, 取算术平均值作为仪器示值, 按式 (4) 计算仪器示值误差:

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

式中:

$\Delta C$  ——仪器示值误, %;

$\bar{C}$  ——电计电位平均值, mol/L;

$C_s$  ——氯离子标准溶液的标准值, mol/L。

## 6.5 仪器示值重复性

选用 0.001mol/L 氯离子标准溶液，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 (5) 计算仪器示值重复性：

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

$s_r$ ——仪器示值重复性；

$\bar{C}$ ——6 次测量结果的算术平均值，mol/L；

$C_i$ ——第  $i$  次测量值，mol/L；

$n$ ——测量次数，6。

## 6.6 滴定管容量误差

首先将滴定系统液路采用适当洗涤剂(如重铬酸钾洗液、酒精或乙醚)洗净，并用纯水冲洗 3 次以上。取一只与室温接近、容量略大于被校总容量的洁净有盖称量杯，用天平称量，记录天平读数  $m_0$ 。根据表 1 所给的校准点设定仪器滴定体积  $V_c$ ，启动仪器将纯水(水温与室温之差不得大于 2℃)接入称量杯，盖好盖后用天平进行称量，记录天平读数  $m_1$ 。根据公式 (5) 计算称得纯水的表观质量  $m$ ：

$$m = m_1 - m_0 \quad (5)$$

式中：

$m$ ——纯水的表观质量，g；

$m_1$ ——纯水和有盖称量杯质量，g；

$m_0$ ——有盖称量杯质量，g。

测量纯水的温度  $t$ ，根据附录 A 查得水温对滴定管容量校准的影响系数  $K(t)$ (滴定系统为钠钙玻璃查附录表 A.1；滴定系统为硼硅玻璃查附录表 A.2)。按公式 (6) 计算滴定管在标准温度 20℃时的容量误差  $\Delta V$ 。

$$\Delta V = V_c - m \cdot K(t) \quad (6)$$

式中：

$\Delta V$ ——滴定管在标准温度 20℃时的容量误差，mL；

$V_c$ ——设定仪器滴定体积；

$m$ ——纯水的表观质量，g；

$K(t)$ ——(水的温度为  $t$  时)水温对滴定管容量校准的影响系数，mL/g。

每个校准点校准 2 次，2 次校准数据的差值不超过被校滴定管允差的 1/3，并取 2 次的平均值。计算滴定管在标准温度 20℃时的容量误差 $\Delta V$ ，按上述校准步骤校准表 2 中容量分段的其他校准点。

表 2 滴定管的校准点 单位：mL

滴定管容量	校准点				
2	2				
5	2.5	5			
10	5	10			
20	5	10	15	20	
25	5	10	15	20	25
50	10	20	30	40	50
100	20	40	60	80	100

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;
- h) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- i) 本次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) 校准结果及测量不确定度的说明;
- l) 对校准规范的偏离的说明;
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- n) 校准人和核验人签名;
- 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

氯离子自动电位滴定仪复校时间间隔建议一般不超过 1 年。由于复校时间间隔的长短是由设备的使用情况、使用者、设备本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

## 附录 A

常用玻璃量器衡量法  $K(t)$  值表表 A.1 \*钠钙玻璃量器衡量法  $K(t)$  值表 (钠钙玻璃体胀系数取  $25 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  , 空气密度  $0.0012 \text{g/cm}^3$ 

水温 $t/^{\circ}\text{C}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	1.00208	1.00209	1.00210	1.00211	1.00213	1.00214	1.00215	1.00217	1.00218	1.00219
16	1.00221	1.00222	1.00223	1.00225	1.00226	1.00228	1.00229	1.00230	1.00232	1.00233
17	1.00235	1.00236	1.00238	1.00239	1.00241	1.00242	1.00244	1.00246	1.00247	1.00249
18	1.00251	1.00252	1.00254	1.00255	1.00257	1.00258	1.00260	1.00262	1.00263	1.00265
19	1.00267	1.00268	1.00270	1.00272	1.00274	1.00276	1.00277	1.00279	1.00281	1.00283
20	1.00285	1.00287	1.00289	1.00291	1.00292	1.00294	1.00296	1.00298	1.00300	1.00302
21	1.00304	1.00306	1.00308	1.00310	1.00312	1.00314	1.00315	1.00317	1.00319	1.00321
22	1.00323	1.00325	1.00327	1.00329	1.00331	1.00333	1.00335	1.00337	1.00339	1.00341
23	1.00344	1.00346	1.00348	1.00350	1.00352	1.00354	1.00356	1.00359	1.00361	1.00363
24	1.00366	1.00368	1.00370	1.00372	1.00374	1.00376	1.00379	1.00381	1.00383	1.00386
25	1.00389	1.00391	1.00393	1.00395	1.00397	1.00400	1.00402	1.00404	1.00407	1.00409

表 A.2 \*硼硅玻璃量器衡量法  $K(t)$  值表 (硼硅玻璃体胀系数取  $10 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  , 空气密度  $0.0012 \text{g/cm}^3$ 

水温 $t/^{\circ}\text{C}$	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	1.00408	1.00408	1.00410	1.00413	1.00416	1.00419

“\*” 引用 JJG 196-2006 《常用玻璃量器》

附录 B

校准原始记录格式

仪器名称：\_\_\_\_\_ 仪器型号：\_\_\_\_\_ 出厂编号：\_\_\_\_\_

制造厂：\_\_\_\_\_ 送校单位：\_\_\_\_\_ 校准依据：\_\_\_\_\_

校准用标准器具和配套设备：\_\_\_\_\_ 校准地点：\_\_\_\_\_

校准环境：温度：\_\_\_\_\_℃ 相对湿度：\_\_\_\_\_％ 校准日期：\_\_\_\_\_

B.1 校准前检查

B.2 电计示值误差 仪器电压量程\_\_\_\_\_mV

标准值/mV	电计示值值/mV			电计示值误差 /%FS
	1	2	平均值	

B.3 电计示值重复性

串联电 阻/Ω	电位设 置/mV	电计示值/mV							S/mV
		1	2	3	4	5	6	平均值	
1.00×10 <sup>9</sup>	+600								
1.00×10 <sup>9</sup>	-600								

B.4 仪器示值误差

标准溶液标准值 /mol/L	测量值/mol/L			示值误差/%
	1	2	3	

B. 5 仪器示值重复性

标准溶液 标准值 /mol/L	测量值/mol/L						平均值/ mol/L	示值重 复性/%
	1	2	3	4	5	6		

B. 6 滴定管容量误差

滴定管容量：\_\_\_\_\_mL， 水温：\_\_\_\_\_℃，  $K(t)$ ：\_\_\_\_\_mL/g。

滴定管 容量 /mL	容量 校准点 /mL	空瓶质量 $m_0$ /g	接入纯水后 质量 $m_1$ /g	纯水质量 $m$ /g	20℃容量值 /mL	容量误差 $\Delta V$ /mL	容量误差 平均值 $\Delta V$ /mL

以下空白



附录 C

氯离子自动电位滴定仪校准证书内页参考格式

校准用 计量标准装置	计量标准器名称	
	计量标准器编号	
	测量范围	
	准确度等级	
	标准器证书编号	
	有效期至	
计量所依据的技术规范	JJF(建材)XXX－XXXX 氯离子自动点位滴定仪校准规范	
溯源性说明		
校准地点		
校准环境		
外观检查		
校准结果	电计示值误差	扩展不确定度： $U=$ ， $k=2$
	电计示值重复性	
	仪器示值误差	扩展不确定度： $U=$ ， $k=2$
	仪器示值重复性	
	滴定管容量误差	

以下空白

## 附录 D

### 仪器示值误差校准结果的测量不确定度评定示例

#### D.1 概述

D.1.1 测量标准：氯化钠标准物质溶液

D.1.2 被测对象：氯离子自动电位滴定仪

D.1.3 环境条件：环境温度：(15~35)℃；相对湿度：≤80%；

D.1.4 测量方法：选择氯离子溶液标准物质或 NaCl 纯度标准物质配制系列校准溶液，仪器按照说明书校准方法校准后，用仪器测量 0.001mol/L 氯化钠标准溶液，测量 3 次并记录数据。

#### D.2 建立数学模型

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

式中：

$\Delta c_r$ ——分析仪示值误差；

$\bar{c}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ ——标准溶液的浓度值，mg/L。

根据测量模型，合成标准不确定度的计算公式为：

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)} \quad (\text{D.2})$$

$$\text{式中，灵敏系数：} m_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s} \quad m_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

#### D.3 各分量不确定度评定

##### D.3.1 输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

选用浓度为 0.001 mol/L 的氯化钠标准溶液进行测量，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：mol/L

标准值	测量值
-----	-----

0.001	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25	0.0010 25
-------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

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

(D.3)

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}}$$

(D.4)

式中：

- s——标准偏差，mol/L；

$\bar{c}$ ——测量结果的算术平均值，mol/L；

$c_i$ ——第 i 次测量值，mol/L；

n——测量次数， $n=10$ 。

表 D.2 标准不确定度计算结果

标准值 $c_s / ( \text{mol/L} )$	测量平均值 $\bar{c} / ( \text{mol/L} )$	标准偏差 $s / ( \text{mol/L} )$	不确定 $u(\bar{c}) / ( \text{mol/L} )$
0.001	0.001030	$1.5 \times 10^{-5}$	$8.7 \times 10^{-6}$

D.3.2 输入量  $c_s$  的标准不确定度  $u(c_s)$  的评定

选用标准物质标准值为 0.1mol/L，不确定度为 0.0002mol/L，引入的不确定度  $u(c_1) = 0.0001\text{mol/L}$

用 1 mL 分度吸量管吸取 0.1mol/L 标准物质，加入到 100 mL 容量瓶中，并用纯水稀释至刻度，得到浓度为 0.001 mol/L 的标准溶液。溶液稀释过程数学模型：

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2}$$

(D.5)

式中：

- $c_s$ ——标准溶液浓度，mol/L；

$c_1$ ——标准物质浓度，mol/L；

$V_1$ ——分度吸量管取样体积，mL；

$V_2$ ——容量瓶体积，mL。

A 级 1 mL 流出式分度吸量管允许误差为±0.008 mL，A 级 100 mL 容量瓶的容量允许误差为±0.10 mL，假设其服从均匀分布，所以 A 级 1mL 流出式分度吸量管取样

体积标准不确定度分量： $u(V_1)=\frac{0.008}{\sqrt{3}}=0.0046\text{mL}$ ；A 级 100 mL 容量瓶取样体积标准

不确定度分量： $u(V_2)=\frac{0.10}{\sqrt{3}}=0.0577\text{mL}$ 。

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，由式（D.6）计算标准溶液浓度值的不确定度，计算结果见表 D.3。

$$u(c_s)=\sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_1)+\left(\frac{c_1}{V_2}\right)^2 u^2(V_1)+\left(-\frac{c_1\times V_1}{V_2^2}\right)^2 u^2(V_2)}$$

(D.6)

表 D.3 标准溶液浓度值不确定度

标准值 $c_s$ / (mol/L)	不确定度 $u(c_s)$ / (mol/L)
0.001	$4.7\times10^{-6}$

D.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 $c_s$ / (mol/L)	0.001
灵敏系数 $m_1$ / (L/mol)	1000
灵敏系数 $m_2$ / (L/ mol)	1030
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	1.0%
示值误差扩展不确定度 $U(k=2)$	2.0%