



江苏省地方计量技术规范

JJF（苏）XX—20XX

在线纯水总有机碳（TOC）分析仪校准 规范

Calibration Specification of On-line Pure Water Total
Organic Carbon (TOC) Analyzer

（报批稿）

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

江苏省市场监督管理局 发布

在线纯水总有机碳（TOC）

分析仪校准规范

Calibration Specification of On-line Pure

Water Total Organic Carbon (TOC) Analyzer

JJF(苏)XXX—20XX

本规范经江苏省市场监督管理局于 202X 年 XX 月 XX 日批准，并自 202X 年 XX 月 XX 日起施行。

归口单位：江苏省市场监督管理局

主要起草单位：南京市计量监督检测院

参加起草单位：江苏省计量科学研究院（江苏省能源计量数据中心）

南通市计量检定测试所

本规范委托江苏省物理化学计量专业技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

付朝阳（南京市计量监督检测院）

邵微维（南京市计量监督检测院）

季红梅（南京市计量监督检测院）

参加起草人：

宋健 [江苏省计量科学研究院（江苏省能源计量数据中心）]

何飞飞（南通市计量检定测试所）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
4.2 标准器及配套设备	(1)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 纯水 TOC 的调整	(2)
5.2 示值误差	(2)
5.3 重复性	(2)
5.4 稳定性	(2)
6 校准结果表达	(3)
7 复校时间间隔	(3)
附录 A 标准溶液配置示例	(5)
附录 B 原始记录 (参考) 格式	(6)
附录 C 校准证书内页 (参考) 格式	(7)
附录 D 示值误差的测量不确定度评定示例	(8)

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》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构建支撑本规范制定工作的基础性文件。

本规范部分计量性能及校准方法参考了 JJG 821《总有机碳分析仪》、JJF 1045《总有机碳分析仪型式评价大纲》、GB/T 33087《仪器分析用高纯水规格及试验方法》、JB/T 20178《制药用水总有机碳分析仪》。

本规范为首次发布。

在线纯水总有机碳（TOC）分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不超过 2500 μg/L，基于电导率法原理的在线纯水总有机碳（TOC）分析仪的校准。

2 概述

在线纯水总有机碳（TOC）分析仪（以下简称纯水 TOC）用于制药、电子等行业中纯水总有机碳含量的连续测量。其测量原理是水中有机碳经氧化生成二氧化碳，产生的二氧化碳与水中有机碳含量成正比。通过测定氧化前后电导率的变化计算出二氧化碳含量，从而计算出水中有总有机碳（TOC）的含量。

纯水 TOC 主要由进样系统、氧化系统、检测系统、数据处理、显示系统等部分组成。

3 计量特性

纯水 TOC 的计量性能要求见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术指标	
示值误差	≤200 μg/L	不超过±20 μg/L
	>200 μg/L~≤2500 μg/L	不超过±10%
重复性	≤3%	
稳定性（4 h）	不超过±10%	
注：以上技术指标仅供参考，不作为合格性判定依据。		

4 校准条件

4.1 环境条件

- 环境温度：（5~40）℃；
- 相对湿度：≤85%；
- 供电电源：（220±22）V，（50±0.5）Hz。

4.2 标准器及配套设备

4.2.1 标准物质：蔗糖纯度标准物质，相对扩展不确定度优于 1%（k=2）。总有机碳标

准溶液的配制方法详见附录 A。

4.2.2 电子天平：分度值 ≤ 0.01 mg，准确度等级Ⅰ级。

4.2.3 容量瓶、单标线吸量管：A 级。

5 校准项目和校准方法

5.1 纯水 TOC 的调整

按照纯水 TOC 说明书要求进行预热，预热稳定后，调整纯水 TOC 至工作状态。

5.2 示值误差

选择符合附录A要求的实验用水进行重复性测量3次，记录本底测量值。依据纯水 TOC 的使用量程选择20%FS、50%FS、80%FS标准溶液进行测量，每点重复测量3次，对于浓度点在200 $\mu\text{g/L}$ 及以下范围按式（1）计算示值误差，浓度点在200 $\mu\text{g/L}$ 以上范围按式（2）计算各浓度点的示值误差。

$$\Delta c = \bar{c} - \bar{c}_0 - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - \bar{c}_0 - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

Δc ——示值绝对误差， $\mu\text{g/L}$ ；

Δc_r ——示值相对误差，%；

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

\bar{c}_0 ——3次本底测量算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

c_s ——标准溶液的浓度值， $\mu\text{g/L}$ 。

5.3 重复性

选择 50%FS 浓度的标准溶液进行测量，重复测量 6 次，按公式（3）计算纯水 TOC 重复性。

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

式中：

RSD ——重复性；

c_i ——第 i 次测量示值， $\mu\text{g/L}$ ；

\bar{c}_i ——6 次测量的算术平均值， $\mu\text{g/L}$ ；

n ——测量次数， $n=6$ 。

5.4 稳定性

选择 50%FS 的标准溶液进行测量, 记录初始测量值, 之后每隔 0.5 h 测量 1 次, 连续测量 4 h, 记录纯水 TOC 测量值, 按公式 (4) 计算 ΔS , 以绝对值最大者作为纯水 TOC 稳定性。

$$\Delta S = \frac{c_{si} - c_{s0}}{c_{s0}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

ΔS ——纯水 TOC 稳定性;

c_{si} ——每 0.5 h 测量值, $\mu\text{g/L}$;

c_{s0} ——初始测量值, $\mu\text{g/L}$ 。

6 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) 校准证书的唯一性标识 (如证书编号), 每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校纯水 TOC 的描述和明确标识 (如型号、产品编号等);
- 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) 对校准规范偏离的说明;
- 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。

校准原始记录参考格式见附录 B, 校准证书内页参考格式见附录 C。校准结果的测

量不确定度按 JJF 1059.1 的要求评定，示值误差的测量不确定度评定示例见附录 D。

7 复校时间间隔

纯水 TOC 的复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由纯水 TOC 的使用情况、使用者、纯水 TOC 本身质量等诸因素所决定的，因此，使用单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。更换重要部件、修理后或对纯水 TOC 性能有怀疑时，应对纯水 TOC 重新校准。

附录 A

标准溶液配制示例

A.1 实验用水

本实验所用纯水符合 GB/T 33087 的要求，总有机碳含量小于 50 µg/L。

A.2 电子天平：分度值≤0.01 mg，准确度等级 $\textcircled{\text{I}}$ 级。

A.3 容量瓶、单标线吸量管：A 级。

A.4 标准物质：蔗糖纯度标准物质（GBW10067），标准值为 99.7%。

A.5 标准溶液的配制

准确称量 238.2 mg 蔗糖纯度标准物质于烧杯中以适量实验用水将其溶解后转移到 1000 mL 的容量瓶中，再以少量实验用水冲洗烧杯 3 次，洗液倒入容量瓶中，以实验用水稀释至刻度，摇匀，得到浓度即为 100.0 mg/L 的总有机碳标准原液。

用单标线吸量管移取 1 mL 的标准原液转移至 200 mL 容量瓶内，以实验用水稀释至刻度，摇匀，得到浓度为 500 µg/L 的总有机碳标准溶液，现用现配。

注：保持配制溶液用实验室用水与被检纯水 TOC 空白值所用实验用水一致。

注：本文仅提供浓度 500 µg/L 的总有机碳标准溶液的配制过程，具体根据各实验室具体需求做相应的调整。

注：蔗糖分子式：C₁₂H₂₂O₁₁，分子量 342.3，有机碳含量： $\frac{12 \times 12}{342.3} \times 100\% = 42.1\%$ 。

附录 B

原始记录（参考）格式

委托校准单位：

地址：

仪器名称：		型号/规格：	
出厂编号：	测量范围：	测量原理：	
制造单位：		校准日期：	
标准器名称：		标准器型号：	
标准器不确定度：		标准器编号：	
校准地点：		温度：	相对湿度：

1、示值误差

标准值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)			平均值 ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
	1	2	3			
本底					/	/

2、重复性

标准值 ($\mu\text{g/L}$)	测量值 ($\mu\text{g/L}$)						重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	

3、稳定性

测量值 ($\mu\text{g/L}$)	初始值：			
	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
	2.5 h	3 h	3.5 h	4 h
稳定性 (%)				

校准员：

核验员：

附录 C

校准证书内页（参考）格式

证书编号：

本次校准所使用的主要设备：

标准器名称	标准器型号	标准器编号	不确定度

本次校准的技术依据：

本次校准的环境条件：

温度：	相对湿度：
-----	-------

校准结果

序号	校准项目		校准结果	
1	示值误差	标准值： $\mu\text{g/L}$		不确定度：
		标准值： $\mu\text{g/L}$		不确定度：
		标准值： $\mu\text{g/L}$		不确定度：
2	重复性			
3	稳定性（4 h）			

附录 D

示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 被测对象

以被校量程为 (0~1000) $\mu\text{g/L}$ 纯水 TOC 的 20%FS 浓度点 (200 $\mu\text{g/L}$) 示值误差校准过程为例, 进行不确定度评定。

D.2 测量方法

选用蔗糖纯度标准物质 (GBW10067) 配制蔗糖标准溶液, 蔗糖纯度标准物质标准值为 99.7%, 相对扩展不确定度为 0.8% ($k=2$)。

按照纯水 TOC 说明书要求进行预热, 预热稳定后, 调整纯水 TOC 至工作状态。选择 20%FS 的蔗糖标准溶液进行测量, 测量 3 次, 扣除空白后, 计算 3 次测量结果的平均值, 计算示值误差。

D.3 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - \bar{c}_0 - c_s \quad (\text{D.1})$$

式中:

Δc ——示值绝对误差, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c} ——3次测量值的平均值, $\mu\text{g/L}$;

\bar{c}_0 ——3次本底测量平均值, $\mu\text{g/L}$;

c_s ——标准溶液的浓度值, $\mu\text{g/L}$ 。

D.4 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1;$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}_0} = -1;$$

$$c_3 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1;$$

D.5 不确定度来源

- 1) 被校纯水 TOC 重复测量引入的不确定度;
- 2) 本底纯水引入的不确定度;
- 3) 标准溶液引入的不确定度。

D.6 标准不确定度评定

D.6.1 被校纯水 TOC 重复测量引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

被校纯水 TOC 重复测量引入的标准不确定度可通过连续测量得到测量列来估算。将 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液导入被校纯水 TOC，连续测量 10 次，得到测量列：212、214、216、224、223、221、218、213、218、212，实际测量 3 次的平均值作为测量结果。

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 2.59 \mu\text{g/L}$$

被校纯水 TOC 分辨力引入的不确定度小于重复测量引入不确定度的十分之一，故忽略前者。

D.6.2 本底纯水引入的标准不确定度 $u(\bar{c}_0)$

本底纯水引入的标准不确定度可通过连续测量得到测量列来估算。将符合 GB/T 33087 的要求的纯水注入被校准纯水 TOC 中，连续测量 10 次，得到测量列：18.6、19.3、17.6、18.6、21.1、25.8、19.6、24.3、17.1、16.9 实际测量 3 次的平均值作为本底测量结果。

$$u(\bar{c}_0) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 1.74 \mu\text{g/L}$$

D.6.3 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

D.6.3.1 配置 100 mg/L 的标准溶液引入的标准不确定度 $u_{1r}(c_s)$

配置 1000 mL 浓度为 100 mg/L 的总有机碳标准原液。蔗糖的分子式： $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，分子量为 342.3，碳含量为 42.1%，蔗糖纯度标准物质由标准物质证书给出，标准值为 99.7%，所以称量蔗糖纯度标准物质的质量为： $\frac{10 \times 1}{0.997 \times 0.421} = 238.2 \text{ mg}$

准确称取 238.2 mg 蔗糖纯度标准物质，稀释至 1000 mL 容量瓶中，即可得到 100 mg/L 的标准原溶液。

由蔗糖分子量、碳原子量引入的不确定度忽略不计。

D.6.3.1.1 纯度标准物质引入的相对标准不确定度

由证书可知，本次校准所用国家有证蔗糖纯度标准物质（GBW10067），标准值为 99.7%，相对扩展不确定度为 0.8%（ $k=2$ ），因此：

$$u_r(w) = \frac{0.8\%}{2} = 0.4\%$$

D.6.3.1.2 称重引入的相对标准不确定度

样品称量基本在同一范围内进行，天平线性的影响可以忽略。根据天平说明书和检定证书，天平的最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$ 。实验过程中，称量时采用先去皮后称取的方式，因此天平引入的标准不确定度需要考虑去皮过程的标准不确定度 $u(m_1)$

和称量过程的标准不确定度 $u(m_2)$ ，两次称量过程相互独立，按照均匀分布，天平称量误差引入的标准不确定度为 $u(m)$ ：

$$u(m_1) = u(m_2) = \frac{0.5 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg}$$

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2)} = 0.41 \text{ mg}$$

由于溶质是难挥发性固体，称量过程溶质升华或挥发引起的质量变化很小，且称量后立即进行制备。因此，称量过程溶质质量变化的影响可以忽略。

制备浓度为 100 mg/L 的水中总有机碳溶液标准物质，实际称取蔗糖的质量为 238.2 mg，则称量引入的相对标准不确定度为：

$$u_r(m) = \frac{0.41 \text{ mg}}{238.2 \text{ mg}} = 0.0017$$

D.6.3.1.3 容量瓶引入的相对标准不确定度

1000 mL A 级容量瓶的最大允许误差 ± 0.40 mL，按均匀分布计算

$$u_r(V_{1000}) = \frac{0.40 \text{ mL}}{1000 \times \sqrt{3} \text{ mL}} = 0.00023$$

D.6.3.1.4 温度变化引入的相对标准不确定度

考虑到溶液标准物质的使用温度约为 $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，因此环境温度引起的体积变化引入的不确定度按照温度变化 10°C 考虑。

玻璃量器体积膨胀系数 $\beta = 9.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，环境温度变化 10°C 对玻璃量器容量的影响可忽略不计。

溶液中溶质体积相对于所制备的总体积很小，其对溶液体积膨胀的影响可以忽略。溶液体积膨胀只考虑溶剂的影响，其体积的膨胀系数相当于水的膨胀系数，为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。按照均匀分布，温度变化 10°C 引起溶液体积变化的相对标准不确定度为：

$$u_r(T) = \frac{10 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0012$$

D.6.3.1.5 配制标准原液的相对标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{1r}(c_s) &= \sqrt{u_r^2(w) + u_r^2(m) + u_r^2(V_{1000}) + u_r^2(T)} \\ &= \sqrt{0.004^2 + 0.0017^2 + 0.00023^2 + 0.0012^2} = 0.0045 \end{aligned}$$

D.6.3.2 稀释标准原液引入的相对标准不确定度为 $u_{2r}(c_s)$

单用标线吸量管移取 1 mL 的标准原液转移至 500 mL 容量瓶内，以实验用水稀释至

刻度，摇匀，得到浓度为 200 µg/L 的总有机碳标准溶液。

D.6.3.2.1 单标线吸量管引入的相对标准不确定度

1 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 ±0.007 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.007 \text{ mL}}{1 \times \sqrt{3} \text{ mL}} = 0.0040$$

D.6.3.2.2 容量瓶引入的相对标准不确定度

500mL A 级容量瓶的最大允许误差 ±0.25 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_{500}) = \frac{0.25 \text{ mL}}{500 \times \sqrt{3} \text{ mL}} = 0.00029$$

D.6.3.2.3 温度变化引入的相对标准不确定度

计算方法见 D.6.3.1.4

D.6.3.2.4 稀释标准原液引入的相对标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{2r}(c_s) &= \sqrt{u_r^2(V_1) + u_r^2(V_{500}) + u_r^2(T)} \\ &= \sqrt{0.0040^2 + 0.00029^2 + 0.0012^2} = 0.0042 \end{aligned}$$

D.6.3.3 标准溶液的标准不确定度

标准溶液引用的相对标准不确定度：

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_{1r}^2(c_s) + u_{2r}^2(c_s)} = \sqrt{0.0045^2 + 0.0042^2} = 0.0062$$

标准溶液引入的标准不确定度为： $u(c_s) = 0.0062 \times 200 \text{ µg/L} = 1.24 \text{ µg/L}$

D.6.4 合成标准不确定度

D.6.4.1 标准不确定度汇总

表 D.1 各分量的标准不确定度汇总表

校准点	不确定度来源(x_i)	$u(x_i)$	c_i
200 µg/L	示值重复性	2.59 µg/L	1
	本底纯水	1.74 µg/L	-1
	标准溶液	1.24 µg/L	1

D.6.4.2 合成标准不确定度

$$\begin{aligned} u_c(\Delta c) &= \sqrt{c_1^2 [u(\bar{c})]^2 + c_2^2 [u(\bar{c}_0)]^2 + c_3^2 [u(c_s)]^2} \\ &= \sqrt{2.59^2 + 1.74^2 + 1.24^2} \text{ µg/L} = 3.36 \text{ µg/L} \end{aligned}$$

D.6.5 扩展不确定度

$$U = ku_c(\Delta c) = 6.7 \text{ } \mu\text{g/L}$$

综上，200 $\mu\text{g/L}$ 测量点示值误差 uncertainty 为 $U = 7 \text{ } \mu\text{g/L}$ ($k=2$)。

江苏省地方计量技术规范
在线纯水总有机碳（TOC）分析仪
校准规范

JJF（苏）XXXX—20XX

江苏省市场监督管理局发布

*

江苏省计量协会印刷

版权所有不得翻印

*

开本 880 mm×1230 mm 16 开本

2025 年 04 月 印刷