

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 821—93

总 有 机 碳 分 析 仪

1993年6月4日批准

1993年10月1日实施


国家技术监督局

目 录

一 概述	(1)
二 技术要求	(1)
三 检定条件	(3)
四 检定项目和检定方法	(3)
五 检定结果处理和检定周期	(7)
附录	
附录1 微量注射器的校准	(8)
附录2 检定用标准溶液的配制	(9)
附录3 检定记录格式	(12)
附录4 检定证书或检定结果通知书(背面)格式	(14)

总有机碳分析仪检定规程

Verification Regulation of Total
Organic Carbon Analyzer



JJG 821—93

本检定规程经国家技术监督局于1993年6月4日批准，并自1993年10月1日起施行。

归口单位： 国家标准物质研究中心

起草单位： 国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人：

曹文棋 （国家标准物质研究中心）

总有机碳分析仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的总有机碳分析仪的检定。

一 概 述

总有机碳分析仪（以下简称为 TOC 分析仪或仪器），是将水溶液中的总有机碳氧化为二氧化碳，并测定其含量。利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系，从而对水溶液中总有机碳进行定量测定的仪器。

仪器按照对水溶液中有有机碳进行氧化的方法不同，可以分为干式氧化方式（燃烧方式）和湿式氧化方式（在水溶液中发生氧化反应）两类。干式氧化方式是指在氧化催化剂存在条件下，在 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的高温下，将样品中的有机碳氧化成 CO_2 ；湿式氧化方式是在溶液状态下，使样品与氧化剂接触，通过紫外线照射或加热等（ 100°C 左右）外部辅助能量，将样品中有有机碳氧化成 CO_2 ，这两类仪器均由非分光红外气体检测器测定 CO_2 的。TOC 分析仪测量总有机碳的工作方式，按照仪器结构通常可以分为两种：一种是先测量总碳（总碳记为 TC，它是总有机碳——TOC 和总无机碳——TIC 之和，即 $\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$ ，水溶液中总无机碳是以碳酸盐和碳酸氢盐形式存在的。测定 TIC 时，是将样品酸化，在 100°C 左右温度下，使碳酸根和碳酸氢根转化成 CO_2 ，利用 CO_2 和总无机碳之间碳含量的对应关系，测量 CO_2 的量从而测定总无机碳），然后减去总无机碳的测量值，即得到总有机碳；另一种是分别测量总有机碳和总无机碳的量。

TOC 分析仪主要由以下几个部分构成：进样口、无机碳反应器、有机碳氧化反应器（或是总碳氧化反应器）、气液分离器、非分光红外 CO_2 分析器、数据处理部分。

二 技 术 要 求

1 外观与初步检查

1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂时间和仪器编号，危险部件（高温、强光等）应有明显标志，外观不应有妨碍仪器正常工作的机械损伤。

1.2 仪器的各紧固件和电缆插接件均应紧固、插接良好，各调节旋钮、按键和开关均能正常工作。

1.3 气体管路应使用不锈钢管或聚四氟乙烯管，各接头要紧密牢固，在使用压力下不泄漏。

1.4 仪器的指示表盘刻线及字体要清晰，数字显示不应断线、缺字。

1.5 带记录仪的仪器，其记录仪的性能要符合出厂要求，绘图画面线要清晰。

2 零点示值的重复性

仪器零点示值的重复性应不大于5.0%。

3 总有机碳检测率

当总有机碳进样量为 0.5 μg 时，检测率 $\geq 95\%$ 。

4 无机碳检测率

当无机碳进样量为 0.5 μg 时，检测率 $\geq 95\%$ 。

5 总有机碳检测重复性

总有机碳检测重复性应优于 3.0%。

6 总有机碳检测的线性误差

总有机碳检测的线性误差应不大于3.0%。

7 总有机碳检测响应时间

总有机碳检测的响应时间应符合仪器说明书的技术要求。

8 对电压变化的稳定性

电源电压 220 V 变化 ± 22 V 时，所引起总有机碳检测值的变化应优于 $\pm 3.0\%$ 。

9 绝缘电阻

仪器在不工作的状态下，试验电压为500V时，电源进线与壳体之间的绝缘电阻不小于20 M Ω 。

三 检定条件

10 检定环境条件

10.1 环境温度 $20 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 85\%$ ，电源电压 $220 \pm 22\text{V}$ 。

10.2 仪器应平稳地放在工作台上，无强光直射在仪器上。仪器周围无强磁场、电场干扰，无振动。

10.3 载气气源压力与流量均稳定在规定数值。

10.4 室内空气清新，通风情况良好。

10.5 检定前仪器按使用要求进行预热。

11 检定设备

11.1 微量注射器，满量程 $50\mu\text{L}$ ，需校准，校准方法见附录 1。

11.2 电子秒表，分度值 0.01s 。

11.3 配制标准溶液的器材见附录 2。

11.4 纯水，用附录 3 的方法制备。

11.5 调压变压器， $0 \sim 240\text{V}$ 。

12 标准物质

12.1 无水碳酸钠*。

12.2 无水碳酸氢钠*。

12.3 苯二甲酸氢钾，二级标准物质，纯度 100.03% ，不确定度 0.02% 。

12.4 酒石酸*。

12.5 L-谷氨酸*。

*可以暂时使用分析试剂，如果国家计量行政部门发布相应的标准物质，即应采用。

四 检定项目和检定方法

13 新仪器应按第 1 条至第 9 条进行全面检定，使用中和修理后的仪器可不进行第 8、第 9 条的检定。

14 外观与初步检查按第 1 条要求进行。

15 零点示值重复性的检定

15.1 使仪器处于稳定的工作状态,连续3次测量纯水的TOC值,每次进样量20 μL。按式(1)计算零点示值重复性 δ_w

$$\delta_w = \frac{\max |W_{0i} - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 W_{0i}|}{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 W_{0i}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 δ_w ——零点示值重复性;

W_{0i} ——纯水 TOC 测量值 (μg)。

15.2 有自动零点校正功能的仪器不进行此项检定。

16 总有机碳检测率的检定

16.1 以纯水为溶剂,参照附录2中3.2的方法,分别配制以下三种标准溶液:苯二甲酸氢钾标准溶液,每微升含0.025 μg有机碳;酒石酸标准溶液,每微升含0.025 μg有机碳;L-谷氨酸标准溶液,每微升含0.025 μg有机碳。

16.2 使仪器处于稳定的工作状态,测量16.1中三种标准溶液的TOC值,每次测量进样20 μL,每个样品重复测量3次,按式(2)计算对每种标准溶液的总有机碳检测率 D_0

$$D_0 = \frac{W_0 + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 M_{0i}}{W_0 + C_0 \times V} \times 100\% \quad (2)$$

式中 D_0 ——总有机碳检测率;

W_0 ——20 μL 纯水的 TOC 测量值 (μg);

M_{0i} ——每次进样的 TOC 测量值 (μg);

C_0 ——标准溶液的有机碳浓度 (μg/μL);

V ——进样体积 (μL)。

17 无机碳检测率的检定

17.1 以纯水为溶剂,按照附录2中3.2的方法配制无机碳标准溶液,每微升含无机碳0.025 μg。测量无机碳标准溶液的TIC值,每次进样量20 μL,连续测量3次,按式(3)计算无机碳检测率 D_i

$$D_I = \frac{W_I + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 M_{Ij}}{W_I + C_I \times V} \times 100\% \quad (3)$$

式中 D_I ——无机碳检测率；

W_I ——20 μL 纯水 TIC 测量值 (μg)；

M_{Ij} ——每次进样的 TIC 测量值 (μg)；

C_I ——标准溶液的无机碳浓度 ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)；

V ——进样体积 (μL)。

18 总有机碳检测重复性的检定

总有机碳检测的重复性用 CV_0 表示。16.1 中的苯二甲酸氢钾标准溶液连续进样 7 次，每次进样 20 μL ，测量样品的 TOC 值。按式

(4) 计算总有机碳检测的重复性

$$CV_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_{O_i} - \bar{M}_{O_i})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{M}_{O_i}} \times 100\% \quad (4)$$

式中 CV_0 ——总有机碳检测重复性；

M_{O_i} ——每次进样的 TOC 测量值 (μg)；

\bar{M}_{O_i} ——TOC 测量值的平均值 (μg)；

n ——测量次数。

19 总有机碳检测线性误差的检定

总有机碳检测的线性误差用 α_j 表示。以纯水和表 1 中的苯二甲酸氢钾标准溶液为样品，进样量 20 μL ，每个样品重复测量 3 次，按式

(5) 计算总有机碳检出的线性误差 α_j 。

表 1

样品名称	苯二甲酸氢钾标准溶液 (μg 碳/ μL)				
浓 度	0.025	0.05	0.10	0.15	0.25

$$\alpha_j = \frac{|(M_{Oj} - W_0) - K \times C_{Oj} \times V|}{K \times C_{Oj} \times V} \times 100\% \quad (5)$$

式中 α_j ——总有机碳检测线性误差;

K ——TOC 测量平均检测率;

W_0 ——20 μ L 纯水的 TOC 测量值 (μ g);

C_{Oj} ——总有机碳标准溶液的浓度 (μ g/ μ L);

M_{Oj} ——浓度为 C_{Oj} 的标准溶液的 TOC 测量值 (μ g)。

20 总有机碳检测响应时间的检定

使仪器处于稳定工作状态,以 16.1 中的苯二甲酸氢钾溶液为样品,从进样口进样起计时,进样量 20 μ L,当示值达到最终指示值的 90% 时止为响应时间。用电子秒表计时,连续计时 3 次,计算响应时间的算术平均值。

21 对电压变动稳定性的检定

以含碳量为 0.025 μ g/ μ L 的苯二甲酸氢钾为样品,进样量 20 μ L,用调压变压器改变输入电压 220 ± 22 V,每个电压值下进样 3 次,测量样品的 TOC 值,按式 (6) 计算电压变化所引起 TOC 测量值的变化,这个变化记为对电压变动的稳定性 S_V

$$S_V = \frac{|M_{OV} - M_0|}{M_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中 S_V ——TOC 测量值对电压的稳定性;

M_{OV} ——改变电压时的 TOC 测量平均值 (μ g);

M_0 ——正常电压时的 TOC 测量平均值 (μ g)。

22 绝缘电阻的检定

在仪器不工作状态下,试验电压 500 V 时,用兆欧表测量仪器电源输入电路与外壳之间的绝缘电阻。

23 对于仪器工作方式没有完全包括在本规程范围内的总有机碳分析仪,其主要指标参照上述检定方法进行检定。技术要求可以参考仪器使用说明书给出的指标。

五 检定结果处理和检定周期

24 上述检定的各项数据均应记录在记录纸上。

25 经检定符合本规程规定的仪器发给检定证书，不符合本规程规定的仪器发给检定结果通知书，并写明不合格项目的数据。

26 检定周期为2年。在此期间，当条件改变时，例如更换红外气体检测器主要部件、氧化及酸化反应器主要部件等，或对测量结果有怀疑时，都应该进行检定。

附 录

附录 1

微量注射器的校准

微量注射器应有良好的气密性。校准前应清洗、干燥，校准用的水银应洁净。

校准方法：室温下，抽取一定容量的水银，用硅橡胶垫堵住针头，在分度值 0.1 mg 的分析天平上称量，然后打出水银，再称量一次，用差减法可得出所抽取水银的质量，然后按下式计算体积

$$V = \frac{M_1 - M_2}{\rho_{\text{水}}}$$

式中 V ——注射器的实际体积 (μL);

M_1 ——第一次称量的质量 (mg);

M_2 ——第二次称量的质量 (mg);

$\rho_{\text{水}}$ ——该室温下水银的密度 (mg/ μL)。

一个体积点校正 6 次，取算术平均值，其相对标准偏差应在 1% 以内。

附录 2

检定用标准溶液的配制

1 配制溶液所需的器材

使用的天平、移液管、容量瓶需经计量检定。

表 1

名称	规格	数量	名称	规格	数量
分析天平	分度值 0.1 mg	1 台	移液管	10 和 50 mL	各 4 支
烘箱	0~200℃	1 台	容量瓶	100 和 1 000 mL	若干个
马弗炉	40~900℃	1 台	烧杯	500 mL	5 个
干燥器	φ 300 mm	2 个	称量瓶	20 mL	5 个

2 化学试剂的处理

2.1 纯水制备

将离子交换水或普通蒸馏水放入玻璃烧瓶内，滴入高锰酸钾溶液 (0.3%W/V)，显出紫红色，每升水加 1:1 硫酸 2~3 mL，加热蒸馏。初馏分 (相当于全部蒸馏水的 1/5) 去掉，留取余下的蒸出液。蒸馏结束时，瓶内仍有高锰酸钾着色的残余。制备出的纯水，保存在全玻璃容器内。

2.2 无水碳酸钠的处理

取适量无水碳酸钠放在瓷坩埚内，在 270℃ 下烘干 4 h，然后放入干燥器内冷却。

2.3 碳酸氢钠的处理

取适量碳酸氢钠放在称量瓶内，然后放入装有高氯酸镁干燥剂的干燥器内 18 h 以上，使碳酸氢钠干燥。

2.4 无水苯二甲酸氢钾的处理

取适量苯二甲酸氢钾放在称量瓶内，然后在烘箱中 118℃ 下干燥 2 h，取出后放入干燥器内冷却。

2.5 酒石酸的处理

取适量酒石酸放在称量瓶内, 然后放入装有高氯酸镁干燥剂的干燥器内 18 h 以上, 使酒石酸干燥。

2.6 L-谷氨酸的处理

取适量 L-谷氨酸放入称量瓶内, 在烘箱中 80℃ 下干燥 3 h, 然后放入干燥器内冷却。

3 标准溶液的配制

3.1 无机碳标准溶液

分别准确称取 1.101 g 无水碳酸钠和 0.874 g 碳酸氢钠, 一起溶解在约 500 mL 纯水中, 然后转移至 1 000 mL 容量瓶中冲稀至刻度, 摇匀备用。该溶液无机碳浓度 0.25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。

3.2 有机碳标准溶液

3.2.1 苯二甲酸氢钾标准溶液

准确称取无水苯二甲酸氢钾 0.532 g, 溶解在纯水中, 转移到 1 000 mL 容量中稀释至刻度, 摇匀备用。该溶液有机碳浓度为 0.25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。

3.2.2 酒石酸标准溶液

准确称取酒石酸 0.781 g, 溶解在纯水中, 转移至 1 000 mL 容量瓶中冲稀至刻度, 摇匀备用。该溶液有机碳浓度为 0.25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。

3.2.3 L-谷氨酸标准溶液

准确称取 L-谷氨酸 0.612 g, 溶解在纯水中, 转移至 1 000 mL 容

表 2

欲配制的标准溶液		量取 0.25 μg 碳/ μL 标准溶液的体积数 (mL)
浓度 (μg 碳/ μL)	体积 (mL)	
0.025	100	10
0.05	100	20
0.10	100	40
0.15	100	60
0.25	100	100

量瓶中稀释至刻度，摇匀备用，该溶液有机碳浓度为 $0.25 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。

3.2.4 线性误差检定用的苯二甲酸氢钾系列浓度标准溶液的配制。见附录表 2。

在全玻璃容器中放置上述各种标准溶液，尽量与空气隔离，并且要现配现用。

附录 3

检定记录格式

检定日期		证书或通知书编号	
仪器型号		制造厂名及出厂编号	
设备编号		送检单位	
温 度		湿 度	
检 定 员		核 验 员	

外观与初步检查:

零点示值 的重复性	进样序号	1	2	3	重复性 σ_w	
	测定值					
总有机碳 检测率	标准溶液名称					
	总有机碳进样量					
	测 量 结 果	1				
		2				
		3				
		平均值				
检测率						

TOC 检测率平均值:

续表

无机碳检测率	测量结果	第一次进样						
		第二次进样						
		第三次进样						
		平均值						
TIC 检测率:		进样量:						
TOC 检测重复性	进样序号	1	2	3	4	5	6	7
	测量值							
	总有机碳检测重复性:							
总有机碳检测的线性误差	进样量	纯水 20 μ L	0.5 μ g	1.0 μ g	2.0 μ g	3.0 μ g	5.0 μ g	
	测量结果							
线性误差:								
响应时间	第一次计时:		第二次计时:		第三次计时:			
		平均值:						
对电压变动的稳定性	电压值	220 V	220-198 V		220-242 V			
	TOC 测量值							
绝缘电阻	绝缘电阻:		M Ω					

附录 4

· 检定证书或检定结果通知书
(背面) 格式

检 定 结 果

外 观:

零点示值重复性 _____

总有机碳检测率 _____

总无机碳检测率 _____

总有机碳检测重复性 _____

总有机碳检测线性误差 _____

总有机碳检测响应时间 _____

对电压变化的稳定性 _____

绝 缘 电 阻 _____