吉林省地方计量技术规范

JJF（吉）XXXX—2023

实验室氨氮分析仪校准规范

Calibration Specification
for Laboratory Ammonia-Nitrogen Analyzers
（报批稿）

2023-XX -XX 发布　　2023-XX -XX 实施

吉林省市场监督管理厅 发布

实验室氨氮分析仪
校准规范

Calibration Specification for
Laboratory Ammonia-Nitrogen Analyzers

JJF（吉）XX- XXXX

归　口 单 位：　吉林省市场监督管理厅

主要起草单位：　吉林省计量科学研究院

参加起草单位：　梅河口市产品质量计量检测所
中国石油天然气股份有限公司
吉林石化分公司检测中心

本规范由吉林省计量科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

李林璘　（吉林省计量科学研究院）

李　韬　（吉林省计量科学研究院）

彭永凯　（梅河口市产品质量计量检测所）

参加起草人：

刘　盾　（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

于光辉　（吉林省计量科学研究院）

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……（1）

6　校准项目和校准方法……（2）

6.1 示值误差……（2）

6.2 重复性……（2）

6.3 稳定性……（2）

7　校准结果表达……（3）

8　复校时间间隔……（3）

附录 A　无氨水的制备方法……（4）

附录 B　校准记录格式推荐……（5）

附录 C　校准证书内页格式推荐……（6）

附录 D　示值误差测量结果的不确定评定……（7）

引　言

本规范按照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编制。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》共同构成支撑本校准规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次制定。

实验室氨氮分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于纳氏试剂分光光度法原理的实验室氨氮分析仪的校准，包括便携式、台式和多参数测试仪的氨氮部分。基于水杨酸分光光度法原理的实验室氨氮分析仪和电极法氨氮分析仪可参照本规范进行校准。

2 引用文件

JJG 631-2013 氨氮自动监测仪

HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

凡是注明日期的引用文件，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）适用本规范。

3 概述

实验室氨氮分析仪主要用于检测地下水、地表水、生活污水和工业废水等水体中的氨氮浓度。实验室氨氮分析仪实验原理主要根据分光光度法，根据水样中游离态的氨或离子铵与显色剂反应后生成的有色物质在特定波长处的吸收程度进行定量分析，其测量原理基于朗伯-比尔吸收定律。

仪器主要由光源、样品室、检测单元、数据处理系统及显示单元等组成。

4 计量特性

仪器计量特性如表 1 所示。

表 1 实验室氨氮分析仪的计量特性

项目	计量特性
示值误差	≤2.0 mg/L：±0.2 mg/L； >2.0 mg/L: ±10%
重复性	≤3%
稳定性	±10%FS
注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（10～35）℃

5.1.2 相对湿度：不大于 85%

5.1.3 电源：（220±22）V，频率：（50±1）Hz

5.1.4 无强光直射，周围无强磁场、电场干扰，无振动干扰，无强气流及腐蚀性气体。

5.2 校准用标准物质及主要设备

5.2.1 氨氮溶液为国家有证标准物质，其相对扩展不确定度不大于3%（k=2）。

5.2.2 容量瓶和分度吸量管为A级合格。

5.2.3 秒表，最小分度值不大于0.1s。

5.2.4 无氨水：参考配制方法见附表A。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

按照仪器使用说明书要求将仪器调至正常工作状态并充分预热，在仪器常用量程范围内选择20%、40%和80%的氨氮标准溶液，重复测量3次，对于氨氮标准溶液浓度小于等于2.0 mg/L按照公式（1）计算示值误差，对于氨氮标准溶液浓度大于2.0 mg/L时按照公式（2）计算示值误差。

$$\Delta c = \overline{c_i} - c_s \tag{1}$$

$$\Delta c_r = \frac{\overline{c_i} - c_s}{c_s} \times 100\% \tag{2}$$

式中：

Δc——示值误差,mg/L；

Δc_r——相对示值误差,%；

$\overline{c_i}$——3次测量平均值,mg/L；

c_s——标准溶液浓度值，mg/L。

6.2 重复性

按照6.1的测量条件，选取40%的浓度点，重复测量7次，按照公式（3）计算重复性。

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

式中：

c_i——每次测量的浓度值，mg/L；

$\overline{c}$——7次测量的浓度平均值，mg/L；

n——测量次数，7次。

6.3 稳定性

按照6.1的测量条件，选取40%的浓度点，每隔5 min记录一次数据，连续测量30 min，按照公式（4）计算示值稳定性。

$$\delta_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\% \tag{4}$$

式中：

δ_i——示值稳定性，%；

T_i——不同时间测量值，mg/L；

T_0——初始测量值，mg/L；

T——仪器满量程值，mg/L；

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书至少包括以下信息：

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，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的可接收日期；

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) 对校准规范的偏离的说明；

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。

8 复校时间间隔

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

无氨水的制备方法

A.1 蒸馏法

每 1000mL 蒸馏水中，加入 0.1 mL 硫酸，在全玻璃蒸流器中重蒸馏，丢去前 50 mL 馏出液，然后将约 800 mL 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升馏出液加 10 g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

A.2 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞到玻璃瓶内。每升馏出液加 10 g 同样的树脂，以利于保存。

A.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

附录 B

校准记录格式推荐

记录（证书）编号：　　第　页 共　页

委托单位				地　址		
被校准计量器具	名称			型号规格		
	制造厂			出厂编号		
标准器名称		编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	溯源证书号	有效期至
校准依据				校准地点		
结果不确定度				环境条件	温度：　℃	
					相对湿度：　%	
校准日期				建议下次校准日期		
校准员				核验员		

1. 示值误差

标准值（mg/L）	仪器测量值（mg/L）			平均值（mg/L）	示值误差
	1	2	3		

2. 重复性

标准值（mg/L）	仪器测量值（mg/L）							平均值（mg/L）	重复性（%）
	1	2	3	4	5	6	7		

3. 稳定性

标准值（mg/L）	仪器测量值（mg/L）						稳定性（%）
	1	2	3	4	5	6	

附录 C

校准证书内页格式推荐

校准项目	校准结果
示值误差	
重复性	
稳定性	
示值误差测量结果的不确定度（k=2）	

以下空白

附录 D

示值误差测量结果的不确定度评定

D.1 测量方法

按照仪器使用说明书要求将仪器调至正常工作状态并充分预热，在仪器常用量程范围内选择 20%、40%和 80%的氨氮标准溶液，按照说明书的要求分别重复测量 3 次，计算各测量点的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta c = \overline{c_i} - c_s$$

式中：

Δc——示值误差,mg/L；

$\overline{c_i}$——3 次测量平均值,mg/L；

c_s——标准溶液浓度值,mg/L。

D.3 标准不确定度分量的评定

示值误差测量结果的标准不确定度主要由$u(\overline{c_i})$和$u(c_s)$组成，其中由测量重复性引入的标准不确定度为$u(\overline{c_i})$，$u(c_s)$由氨氮标准溶液引入的不确定度$u(1)$和标准溶液在稀释过程中引入的不确定度$u(2)$组成。

D.3.1 测量重复性引入的标准不确定度$u(\overline{c_i})$的评定

选取一台性能稳定，测量范围为（0～5）mg/L 的实验室氨氮分析仪，选取 1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 4.0 mg/L 三个测量点，重复测量 7 次，计算测量重复性引入的标准不确定度$u(\overline{c_i})$，$u(\overline{c_i}) = s/\sqrt{3}$,其中 s 是标准偏差，测得的数据如表 D.1 所示。

表 D.1 测量重复性数据及标准不确定度$u(\overline{c_i})$

标准值(mg/L)	测量值(mg/L)							标准偏差(mg/L)	标准不确定度$u(\overline{c_i})$(mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7		
1.0	1.037	1.307	1.032	1.032	1.032	1.039	1.039	0.0033	0.0019
2.0	2.082	2.082	2.086	2.086	2.086	2.091	2.091	0.0037	0.0021
4.0	4.047	4.045	4.045	4.052	4.052	4.056	4.057	0.0050	0.0029

D.3.2 氨氮标准溶液引入的标准不确定度$u(1)_{rel}$的评定

氨氮标准溶液浓度为 100 mg/L，不确定度为 U_{rel}=2%(k=2)。则$u(1)_{rel}$如下所示。

$$u(1)_{rel} = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

D.3.3 溶液稀释引入的标准不确定度$u(2)_{rel}$的评定

D.3.3.1 容量瓶引入的相对标准不确定度

根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器》检定规程，

100 mLA 级容量瓶的容量允差为 ± 0.10 mL，在标准不确定度评定中按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u_{100} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.06\ \text{mL}$$

则相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.06}{100} = 0.06\%$$

D.3.3.2 单标线吸量管引入的相对标准不确定度

（1）1 mLA 级分度吸量管的容量允差为 ± 0.008 mL，在标准不确定度评定中按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u_1 = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.0046\ \text{mL}$$

配制 1.0 mg/L 的氨氮溶液时，取液 1 mL 时相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.0046}{1} = 0.46\%$$

（2）2 mLA 级分度吸量管的容量允差为 ± 0.012 mL，在标准不确定度评定中按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u_2 = \frac{0.012}{\sqrt{3}} = 0.0069\ \text{mL}$$

配制 2.0 mg/L 的氨氮溶液时，取液 2 mL 时相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.0069}{2} = 0.35\%$$

（3）5 mLA 级分度吸量管的容量允差为 ± 0.025 mL，在标准不确定度评定中按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u_4 = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.0144\ \text{mL}$$

配制 4.0 mg/L 的氨氮溶液时，则取液 4 mL 时相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.0144}{4} = 0.36\%$$

D.3.4 氨氮溶液配制过程中引入标准不确定度$u(c_s)$

氨氮溶液配制过程中引入的不确定度由氨氮标准溶液引入的标准不确定度$u(1)_{rel}$和溶液稀释引入的标准不确定度$u(2)_{rel}$组成，计算数据如表 D.2 所示。

$$u(2)_{rel} = \sqrt{[u_{100rel}]^2 + [u_{rel}]^2}$$

$$u(c_s)_{rel} = \sqrt{[u(1)_{rel}]^2 + [u(2)_{rel}]^2}$$

表 D.2 氨氮溶液配置过程中引入的不确定度$u(c_s)$

标准值(mg/L）	$u(c_s)_{rel}$（%）	$u(c_s)$（mg/L）
1.0	1.10	0.0110
2.0	1.06	0.0212
4.0	1.06	0.0424

D.4 合成不确定度以及扩展不确定度的评定

氨氮溶液各测量点的示值误差的扩展不确定度如表 D.3 所示,k 取 2。

$$u_c = \sqrt{[u(\overline{c_i})]^2 + [u(c_s)]^2}$$

$$U = k \times u_c$$

表 D.3 氨氮溶液各测量点的扩展不确定度 U(k=2)

标准值(mg/L）	1.0	2.0	4.0
测量重复性引入的标准不确定度$u(\overline{c_i})$(mg/L）	0.0019	0.0021	0.0029
氨氮溶液配制过程中引入标准不确定度$u(c_s)$ (mg/L）	0.0110	0.0212	0.0424
合成标准不确定度u_c(mg/L）	0.0112	0.0213	0.0425
扩展不确定度 U(mg/L）	0.0224	0.0426	0.0850
相对扩展不确定度 U_{rel}（%）	2.3	2.2	2.2

JJF（吉）XX -2023

吉林省地方计量技术规范

实验室氨氮分析仪校准规范

JJF(吉) XX—202X

吉林省市场监督管理厅发布

*

版权所有　不得翻印

297 ㎜×210 ㎜ A4 纸

202X 年 X 月第 X 版　　202 X 年 X 月第 X 次印刷