TB

山 西 省 仪 器 仪 表 学 会 团 体 标 准

T/SXICS XXXX-XXXX

多参数水质测定仪校准规范

Calibration Specification for Multi-parameter Water Quality Meters

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2023 年 10 月）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布　　XXXX-XX-XX 实施

山 西 省 仪 器 仪 表 学 会 发 布

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）
4.1　示值误差……（1）
4.2　重复性……（1）
5　校准条件 ……（2）
6　校准项目和校准方法……（2）
7　校准结果的表达……（3）
8　复校时间间隔……（3）
附录A　多参数水质测定仪示值误差的不确定度评定示例……（4）
附录B　多参数水质测定仪校准原始记录格式……（7）
附录C　多参数水质测定仪校准证书内页格式……（9）

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编制工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

多参数水质测定仪校准规范

1 范围

本方法适用于新购置和使用中的多参数水质测定仪的校准，可校准参数有需氧量（45~1000）mg/L、总磷总氮（0~1000）mg/L 和氨氮（0~100）mg/L。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 631-2013 《氨氮自动监测仪检定规程》

JJG 975-2002 《化学需氧量（COD）测定仪检定规程》

JJG 1094-2013 《总磷总氮水质在线分析仪检定规程》

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

多参数水质测定仪广泛应用于应急监测、污水处理、化工、制药、医院废水、食品、印染等行业废水监测方面，还可以应用于科研单位、大中专院校等机构的废水研究使用。

方法原理：

需氧量：试样中的有机物在强酸介质中，经高温、催化消解过程，可将重铬酸钾中的六价铬还原为三价铬。当试样中的 COD 值为 150-1500 mg/L，COD 值与三价铬的吸光度增加值成正比，于波长 600 nm 处测定。当试样中的 COD 值为 5-150 mg/L，COD 值与六价铬的吸光度减少值成正比，与三价铬的吸光度增加值成正比，与总吸光度减少值成正比，于 420nm 波长处测定。

氨氮：以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物，该络合物的吸光度与氨氮含量成正比，于波长 420 nm 处测量吸光度。

总磷：水样所含的磷会在过硫酸钾高温消解的条件下全部氧化成正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物，该络合物的吸光度与总磷含量成正比，于波长 700 nm 处测量吸光度。

总氮：在 125±1 ℃下，碱性过硫酸钾溶液使样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐。

在酸性介质中，硝酸盐与显色剂反应生成黄色络合物，在 420 nm 波长处测试。

多参数水质测定仪由多通道检测装置、光学检测系统和显示器组成，可采用比色管检测（预制试剂）或比色皿检测（固体试剂）。

4 计量特性

4.1 示值误差

需氧量：±8%

总磷：（0~0.5）mg/L：±0.05 mg/L；＞0.5 mg/L:±10%

总氮、氨氮：（0~2）mg/L：±0.2 mg/L；＞2 mg/L:±10%

4.2 测量重复性

在规定条件下，测量重复性应不大于 3%。

5 校准条件

5.1 环境条件

环境温度：（5~35）℃，相对湿度：不大于 85%。

5.2 标准器及配套设备

氨氮标准溶液:扩展不确定度不大于 3% (k=2)；总磷总氮有证标准物质:相对扩展不确定度不大于 3% (k=2)；标准值为 50,100,300,1000mg/LCOD 溶液标准物质,其不确定度应不大于 3% (k=2)。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

6.1.1 需氧量

待仪器稳定后，按说明书要求对仪器校准，在仪器的 0~150 mg/L 挡，分别测定 50，100 mg/LCOD 溶液标准物质 3 次，在仪器的 0~1500 mg/L 挡，分别测定 300，1000 mg/LCOD 溶液标准物质 3 次。按式（1）计算示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \qquad (1)$$

式中：Δc_r—仪器示值误差，%；

$\bar{c}$—3 次测量平均值，mg/L；

c_s—COD 溶液的标准值，mg/L。

6.1.2 总磷、总氮

仪器经过校正后，分别以 20%、50%、80%量程标准溶液进行测量，每个测量点重复测量 3 次，计算出 3 次测量值的平均值，并按式（2）、式（3）计算仪器示值误差：

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

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (3)$$

式中：Δc_r—示值相对误差，%；

Δc—示值绝对误差，mg/L；

$\bar{c}$—3 次测量平均值，mg/L；

c_s—标准溶液的浓度值，mg/L。

6.1.3 氨氮

仪器经过校正后，选浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L 及测量范围上限值 80%的氨氮标准溶液，分别重复测定 3 次。当测量浓度小于 2.0 mg/L 时，按式（4）计算仪器示值误差Δc；当测量浓度大于 2.0 mg/L 时，按式（5）计算仪器示值误差$\Delta c_{r.}$。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (4)$$

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中：Δc_r—示值相对误差，%；

Δc—示值绝对误差，mg/L；

$\bar{c}$—3 次测量平均值，mg/L；

c_s—标准溶液的浓度值，mg/L。

6.2 测量重复性

需氧量部分在仪器的 0~150 mg/L 挡，测定 100 mg/LCOD 溶液标准物质 6 次，在仪器的 0~1500 mg/L 挡，测定 300 mg/LCOD 溶液标准物质 6 次，取重复性最大的值作为仪器重复性校准结果；总磷总氮部分以 50%量程标准溶液重复测量 6 次；氨氮部分以 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液重复性测定 6 次，均按式（6）计算重复性（S_A）。

$$S_{\mathrm{A}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6}(c_i-\bar{c})^2}{n-1}}\times\frac{1}{c}\times 100\% \qquad (6)$$

式中：S_{A}—重复性，%；

c_i—第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{c}$—n 次测量平均值，mg/L；

n—测量次数。

7 校准结果表达

经校准后的多参数水质测定仪，出具校准证书，校准应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求，并应给出各校准项目的校准结果及示值误差的测量不确定度。

当用户要求时，可以根据用户提供的计量特性最大允许误差进行符合性判定，并将结论列入校准证书。

8 复校时间间隔

根据被校多参数水质测定仪的使用情况自行确定复校时间间隔，建议一般为 1 年。

附录 A

多参数水质测定仪需氧量示值误差的不确定度评定示例

A.1　建立数学模型

多参数水质测定仪需氧量示值误差的测量模型：

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

式中：Δc_r — 仪器示值误差，%；

$\bar{c}$ — 3 次测量平均值，mg/L；

c_s — COD 溶液的标准值，mg/L。

A.2　不确定度分析

因各输入量间互不相关，因此 $c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}$　　$c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$

A.3　标准不确定度评定

A.3.1 重复性引入的不确定度分量

选择一台多参数水质测定仪，对 100 mg/L 标准溶液连续测量 10 次，得到标准偏差为 2.283 mg/L，则由重复性引入标准不确定度 $u_1=s/\sqrt{3}$ =1.318 mg/L。

对 50 mg/L、300 mg/L、1000 mg/L 同样重复性测量 10 次，数据见表 A.1

表 A.1 重复性实验数据

校准点（mg/L）	不确定度分量 mg/L
50	0.662
300	2.763
1000	5.642

A.3.2 分辨力引入的不确定度分量

已知仪器分辨力为 0.1mg/L，则区间半宽为 0.05mg/L，且服从均匀分布，则分辨力引入的标准不确定度为：$u_2=0.05/\sqrt{3}$ =0.029 mg/L，因分辨力引入的不确定度分量远小于重复性引入的不确定度分量，可忽略。u（$\bar{c}$）=u_1。

A.3.3 标准物质引入的不确定度分量

从标准物质证书中可查到，各标准溶液的不确定度，从而得到不确定分量表 A.3，如表所示。

表 A.2 标准物质不确定度分量表

标准溶液	不确定度（*k*=2）	不确定度分量
50 mg/L	2.0%	1.0%×50 mg/L=0.5 mg/L
100 mg/L	1.2%	0.6%×100 mg/L=0.6 mg/L
300 mg/L	0.7%	0.35%×300 mg/L=1.05 mg/L
1000 mg/	0.6%	0.3%×1000 mg/L=3 mg/L

A.4 合成标准不确定度

根据公式 $u_c=\sqrt{c_1^2u(\bar{c})^2+c_1^2u(c_s)^2}=\sqrt{\left(\frac{u(\bar{c})}{c_s}\right)^2+\left(\frac{\bar{c}\times u(c_s)}{c_s^2}\right)^2}$ 计算合成标准不确定度见表 A.3。

表 A.3 合成标准不确定度表

校准点（mg/L）	不确定度分量（mg/L）		合成标准不确定度
	重复性	标准物质	
50	0.662	0.5	1.3%
100	1.318	0.6	1.3%
300	2.763	1.05	0.9%
1000	5.642	3	0.6%

A.5 扩展不确定度

取 *k*=2，则各点的扩展不确定度如表 A.4。

表 A.4 各测量点扩展不确定度

校准点/（mg/L）	50	100	300	1000
扩展不确定度（*k*=2）	2.6%	2.6%	1.8%	1.2%

附录 B

多参数水质测定仪校准原始记录格式

客户名称			
样品名称		出厂编号	
型号规格		测量范围	
制造单位		不确定度/最大允许误差/准确度等级	
使用位置		管理编号	
校准时间		校准周期	

本次校准所用的依据、环境条件：

校准依据	参照				
温度	℃	湿度	%RH	其他	
校准地点					

本次校准使用的标准器（包括辅助设备）：

名称	型号规格	编号	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书号/有效期	溯源机构

1.示值误差

标准值/（mg/L）		测量值/（mg/L）			平均值/（mg/L）	示值误差	扩展不确定度（*k*=2）
		1	2	3			
COD							
总磷							
总氮							

2.测量重复性

标准值/（mg/L）		测量值/（mg/L）						相对标准偏差/%	测量重复性/%
		1	2	3	4	5	6		
COD									
总磷									
总氮									
氨氮									

附录 C

多参数水质测定仪校准证书内页格式

<table>
<tr><td>序号</td><td>校准项目</td><td colspan="3">校准结果</td><td>$U(k=2)$</td></tr>
<tr><td rowspan="13">1</td><td rowspan="13">示值误差</td><td>参数</td><td>校准点</td><td>示值误差</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="4">需氧量</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">总磷</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">总氮</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">氨氮</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="4">2</td><td rowspan="4">测量重复性</td><td colspan="2">需氧量</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">总磷</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">总氮</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">氨氮</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>