山 西 省 计 量 技 术 规 范

JJF（晋） 5006—2024

水质硬度在线分析仪校准规范

Calibration Specification of Water Quality On-line Analyzers of Hardness

2024-04-25发布 2024-06-25实施

山 西 省 市 场 监 督 管 理 局 发 布

水质硬度在线分析仪
校准规范

Calibration Specification of Water

Quality On-line Analyzers of Hardness

JJF（晋）5006-2024

归 口 单 位：山西省市场监督管理局

主要起草单位：山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）

天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：内蒙古自治区计量测试研究院

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

本规范委托山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）负责解释

本规范主要起草人：

宋福胜（山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院））

李朝锦（山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院））

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

赵宇卓（山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院））

参加起草人：

郭知明（天津市计量监督检测科学研究院）

赵少雷（北京市计量检测科学研究院）

云彩丽（内蒙古自治区计量测试研究院）

王晓冰（河北省计量监督检测研究院）

目　录

引言……（Ⅱ）
1　范围……（1）
2　引用文件……（1）
3　术语和计量单位……（1）
4　概述……（1）
5　计量特性……（2）
6　校准条件……（2）
6.1　环境条件……（2）
6.2　测量标准及其他设备……（2）
7　校准项目和校准方法……（2）
7.1　外观及功能性检查……（2）
7.2　示值误差……（3）
7.3　重复性……（3）
7.4　稳定性……（3）
7.5　记忆效应……（4）
8　校准结果表达……（4）
8.1　校准记录……（4）
8.2　校准证书……（4）
8.3　不确定度……（4）
9　复校时间间隔……（4）
附录A　标准溶液配制示例……（6）
附录B　水质硬度在线分析仪校准原始记录（推荐）……（7）
附录C　水质硬度在线分析仪校准证书内页格式（推荐）……（9）
附录D　示值误差的测量不确定度评定示例……（10）

引　言

本规范依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》编写

本规范参考了 JJF 1565—2016《重金属水质在线分析仪》、GB/T 5750.4-2006 《生活饮用水标准检验方法　感官性状和物理指标》、ISO 15839：2003《水质在线分析仪及传感器性能检验方法》（Water quality on-line sensors/analyzing equipment for water specifications and performance tests）等相关技术文件。

本规范为华北大区共建计量技术规范。

本规范为首次发布。

水质硬度在线分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不大于 1000mg/L 的水质硬度在线分析仪的校准。其他量程的分析仪可参照本规范进行校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

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，其最近版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和计量单位

3.1 水质硬度 water hardness

指水中钙、镁离子沉淀肥皂水化液的能力。水质硬度的计量单位主要有 mg/L（$CaCO_3$）、mg/L（CaO）、mmol/L 等，本规范以 mg/L（$CaCO_3$）为计量单位。

3.2 记忆效应 memory effect

又称残留效应。分析仪完成某一标准溶液或水样测定后对下一次测定结果的影响。

4 概述

水质硬度在线分析仪（以下简称“分析仪”）用于自动测量地表水、地下水、饮用水和工业废水等水体的硬度。

分析仪按测量原理可分为分光光度法和电极法。分光光度法分析仪的测量原理：水样中的钙、镁离子与显色剂反应生成稳定化合物，该化合物在特定波长下的吸光度与钙、镁离子含量成正比，通过测量吸光度获得水样中钙、镁离子的含量，从而计算出水样的硬度。电极法分析仪的测量原理：当电极与待测水样接触时，电极的敏感膜和溶液的相界面上产生与钙、镁离子浓度相关的膜电势，通过测量电极电位得到水样的硬度。分析仪由进样系统、检测系统及数据处理与传输系统等组成。

5 计量特性

分析仪的计量特性技术指标见表 1。

表 1 分析仪的计量特性技术指标

序号	项目	技术要求
1	示值误差	±10%
2	重复性	不大于 2%
3	稳定性	±5%
4	记忆效应	±5%
注 1：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。 注 2：“记忆效应”适用于电极法原理的分析仪，分光光度法原理的分析仪可不做该项目。		

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（5～40）℃，校准过程中温度变化不超过±2℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.1.3 供电电源：交流（220±22）V，（50±0.5）Hz。

6.1.4 分析仪工作环境无明显机械振动，无电磁干扰，避免阳光直射被校准分析仪。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 水硬度标准物质：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 1.5%（k=2）。标准溶液配制示例见附录 A。

6.2.2 常用玻璃量器：A 级。

6.2.3 秒表：分度值不大于 0.1s。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观及功能性检查

检查分析仪外观，不应有影响校准结果的缺陷。分析仪各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。分析仪通电后，应能正常工作，显示部分应清晰完整。

分析仪预热稳定后，按照分析仪使用说明书的要求对分析仪进行校正。对于有报警功能的分析仪，选择浓度约为报警设定值 1.5 倍的标准溶液进行测量，使分析仪出现报警动作，观察分析仪的报警功能是否正常，并记录报警浓度值。

按分析仪的预期用途选择校准量程。

7.2 示值误差

选用浓度约为校准量程 20%、50%、80%的标准溶液，分别重复测量 3 次，取算术平均值作为分析仪的示值，按式（1）计算示值误差。

$$\Delta c_{\mathrm{r}} = \frac{\bar{c} - c_{\mathrm{s}}}{c_{\mathrm{s}}} \times 100\% \tag{1}$$

式中：

Δc_{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。

7.3 重复性

选用浓度约为校准量程 50%的标准溶液，重复测量 7 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按式（2）计算分析仪重复性。

$$s_{\mathrm{r}} = \frac{1}{\bar{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \tag{2}$$

式中：

s_{r}——分析仪重复性，%；

$\bar{c}$——7 次测量结果的算术平均值，mg/L；

c_i——第 i 次测量值，mg/L；

n——测量次数，$n = 7$。

7.4 稳定性

选用浓度约为校准量程 80%的标准溶液进行测量，记录初始测量值，每间隔 1h 测量 1 次，记录 6 次测量值，按式（3）计算稳定性，取绝对值最大的 M 作为分析仪稳定性。

$$M = \frac{c_i - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

M——分析仪稳定性，%；

c_i——第i次测量值，mg/L；

c_0——初始测量值，mg/L。

7.5 记忆效应

选用浓度约为校准量程20%的标准溶液进行3次重复测量，后2次测量的算术平均值作为初始值c_1，再依次选用浓度约为校准量程80%与20%的标准溶液进行单次测量，记录最后一次浓度约为校准量程20%的标准溶液的测量值c_2，按式（4）计算记忆效应。

$$\Delta c_m = \frac{c_2 - c_1}{c_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

Δc_m——分析仪的记忆效应，%。

8 校准结果表达

8.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果。推荐的校准记录格式见附录B。

8.2 校准证书

经校准的水质硬度在线分析仪应出具校准证书，校准结果应反映在校准证书上。校准证书包括的信息应符合JJF1071—2010中5.12的要求，推荐的校准结果格式见附录C。

8.3 不确定度

校准证书应给出校准项目的扩展不确定度，评定示例见附录D。

9 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定，送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过1年。如果对分析仪的测量

数据有怀疑，或分析仪更换主要部件及维修后，应对分析仪重新校准。

附录 A

标准溶液配制示例

A.1 实验用水

符合 GB/T 6682-2008 实验室二级以上用水。

A.2 标准物质

GBW(E)080224 水硬度标准物质，标称值 4500mg/L，相对扩展不确定度 1.5%（k=2）。

A.3 稀盐酸：分析纯。

A.4 基体溶液

根据标准物质证书确定并配制相应浓度的基体溶液。

A.5 标准溶液的配制

根据校准所需标准溶液的浓度、用量及所用标准物质的浓度，按式（A.1）配制标准溶液。例如配制 450mg/L 的标准溶液：量取 10mL 浓度为 4500mg/L 的标准物质，转移至 100mL 容量瓶中，用基体溶液稀释至刻度。

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \tag{A.1}$$

式中：

c_s——标准溶液浓度，mg/L；

c_1——标准物质浓度，mg/L；

V_1——分度吸量管取样体积，mL；

V_2——容量瓶体积，mL。

标准溶液需现配现用。

附录 B

水质硬度在线分析仪校准原始记录（推荐）

委托单位：_____证书编号：_____

分析仪名称：_____分析仪型号：_____

生产厂家：_____出厂编号：_____

校准日期：_____校准地点：_____

校准环境温度：_____相对湿度：_____

校准依据：_____

校准用计量器具及配套设备：

名 称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	有效期至

B.1 外观及功能性检查：□符合要求 □不符合要求

报警设定值：_____mg/L

□报警功能正常 □报警功能不正常

B.2 校准范围：_____mg/L

B.3 示值误差

标准值（mg/L）	分析仪测量值（mg/L）			平均值（mg/L）	示值误差（%）	校准结果的不确定度
	1	2	3			

B.4 重复性

标准值（mg/L）	分析仪测量值（mg/L）						平均值（mg/L）	重复性（%）
	1	2	3	4	5	6		

B.5 稳定性

测量次数	1	2	3	4	5	6
测量值（mg/L）						
稳定性（%）	/					

B.6 记忆效应

标准值（mg/L）	约 20%校准量程		约 80%校准量程	约 20%校准量程
测量值（mg/L）			/	
初始值（mg/L）			记忆效应（%）	

校准人员：_____ 核验人员：_____

附录 C

水质硬度在线分析仪校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

校准结果

1. 外观及功能性检查：_____

2. 示值误差

标准值（mg/L）	测量值（mg/L）	示值误差（%）	校准结果的不确定度

3. 重复性：_____

4. 稳定性：_____

5. 记忆效应：_____

以下空白

第×页　共×页

附录 D

示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 概述

标准物质：GBW(E)080224 水硬度标准物质，标称值 4500mg/L，相对扩展不确定度 1.5%（k=2）。

被测对象：水质硬度在线分析仪，测量范围（0～1000）mg/L。

测量方法：分析仪预热稳定后，将分析仪调整至正常工作状态。用 10 mL 分度吸量管分别吸取 2.3mL、5.6mL、8.9mL 标准物质，分别转移到 3 个 50 mL 容量瓶中，并用基体溶液稀释至刻度，得到浓度为 207mg/L、504mg/L、801mg/L 的标准溶液。分别进行 3 次测量并计算分析仪的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta c_{\mathrm{r}} = \frac{\bar{c} - c_{\mathrm{s}}}{c_{\mathrm{s}}} \times 100\% \tag{D.1}$$

式中：

Δc_{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：$u_{\mathrm{c}}(\Delta c_{\mathrm{r}}) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_{\mathrm{s}})}$ （D.2）

式中，灵敏系数：$m_1 = \dfrac{\partial \Delta c_{\mathrm{r}}}{\partial \bar{c}} = \dfrac{1}{c_{\mathrm{s}}}$ $\quad m_2 = \dfrac{\partial \Delta c_{\mathrm{r}}}{\partial c_{\mathrm{s}}} = -\dfrac{\bar{c}}{c_{\mathrm{s}}^2}$

D.3 标准不确定度

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 207mg/L、504mg/L、801mg/L 的标准溶液进行测量，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：mg/L

标准值	测量值									
207	201.4	201.8	202.2	202.5	201.9	201.3	201.4	202.1	202.3	202.4
504	512.5	513.4	512.9	512.7	512.7	513.6	512.1	513.2	513.8	513.7
801	815.3	815.1	815.1	815.4	814.7	814.9	814.5	814.3	814.2	814.6

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(c_i-\bar{c})^2}{n-1}} \tag{D.3}$$

$$u(\bar{c})=\frac{s}{\sqrt{3}} \tag{D.4}$$

式中：

s——标准偏差，mg/L；

$\bar{c}$——测量结果的算术平均值，mg/L；

c_i——第 i 次测量值，mg/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 /（mg/L）	测量平均值 $\bar{c}$ /（mg/L）	标准偏差 s /（mg/L）	不确定 $u(\bar{c})$ /（mg/L）
207	201.9	0.4423	0.2554
504	513.1	0.5680	0.3279
801	814.8	0.4149	0.2395

D.3.2 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

标准物质引入的不确定度：$u(c_1)=\frac{4500\text{mg/L}\times1.5\%}{2}=33.75\text{mg/L}$

用 10 mL 分度吸量管分别吸取 2.3mL、5.6mL、8.9mL 标准物质，分别转移到 3 个 50 mL 容量瓶中，并用基体溶液稀释至刻度，得到浓度为 207mg/L、504mg/L、801mg/L 的标准溶液。溶液稀释过程数学模型：

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \tag{D.5}$$

式中：

c_s——标准溶液浓度，mg/L；

c_1——标准物质浓度，mg/L；

V_1——分度吸量管取样体积，mL；

V_2——容量瓶体积，mL。

A 级 10mL 流出式分度吸量管允许误差为±0.05mL，A 级 50mL 容量瓶的容量允许误差为±0.05 mL，假设其服从均匀分布，所以 A 级 10mL 流出式分度吸量管取样体积标准不确定度分量：$u(V_1) = \frac{0.05\ \text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.0289\text{mL}$；A 级 50 mL 容量瓶取样体积标准不确定度分量：$u(V_2) = \frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.0289\text{mL}$。

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。

$$u(c_s) = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 u^2(c_1) + \left(\frac{c_1}{V_2}\right)^2 u^2(V_1) + \left(-\frac{c_1 \times V_1}{V_2^{\,2}}\right)^2 u^2(V_2)} \tag{D.6}$$

表 D.3 标准溶液浓度值不确定度

标准值 c_s /（mg/L）	不确定度 $u(c_s)$ /（mg/L）
207	3.1
504	4.9
801	7.1

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 /（mg/L）	207	504	801
灵敏系数 m_1 /（L/mg）	0.00483	0.00198	0.00125
灵敏系数 m_2 /（L/mg）	-0.004712	-0.002020	-0.001270
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	1.47%	0.99%	0.91%
示值误差扩展不确定度 U	$3\%(k=2)$	$2\%(k=2)$	$2\%(k=2)$