

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

硫化物水质在线自动监测仪校准规范

Calibration Specification for Water Quality

On-line automatic Analyzers of Sulfides

(征求意见稿)

****-**-** 发布

****-**-** 实施

国家市场监督管理总局 发布

硫化物水质在线自动监测仪 校准规范

JJF ***_****

Calibration Specification for Water Quality

On-line Automatic Analyzers of Sulfides

归口单位：全国物理化学计量技术委员会在线理化分析
仪器分技术委员会

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：湖南省计量检测研究院

河北省计量监督检测研究院

厦门市吉龙德环境工程有限公司

力合科技(湖南)股份有限公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器分析
技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

林 青（北京市计量检测科学研究院）

吴 红（北京市计量检测科学研究院）

赵海波（北京市计量检测科学研究院）

参加起草人：

欧阳星星（湖南省计量检测研究院）

刘建磊（河北省计量监督检测研究院）

崔建平（厦门市吉龙德环境工程有限公司）

陈 阳（力合科技（湖南）股份有限公司）

目录

| | |
|-------------------------|--------|
| 引言..... | (II) |
| 1 范围..... | (1) |
| 2 术语..... | (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..... | (3) |
| 7 校准结果表达..... | (3) |
| 8 复校时间间隔..... | (4) |
| 附录 A 标准溶液的配制及稀释用水..... | (5) |
| 附录 B 示值误差的不确定度评定示例..... | (6) |
| 附录 C 校准记录格式（推荐）..... | (9) |
| 附录 D 校准证书内页格式（推荐）..... | (10) |

引言

本规范依据 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》的规定而制定，参考了 HJ 1226-2021《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》、GB/T 17133-1997《水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法》标准相关内容。

本规范为首次发布。

硫化物水质在线自动监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于光度法原理的硫化物水质在线自动监测仪的校准。

2 术语

2.1 硫化物 sulfide

水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

3 概述

硫化物水质在线自动监测仪（以下简称仪器）可自动连续监测地下水、地表水、生活污水和工业废水等水体中硫化物浓度。

仪器测量方法采分光光度法。水样中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用吸收液吸收，生成的硫离子在酸性溶液中与染色剂反应，在其特征波长处测定其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比。仪器主要由进样单元、处理单元、检测单元和数据处理单元组成。

4 计量特性

4.1 示值误差

±10%。

4.2 重复性

≤5%。

4.3 稳定性(4 h)

±10%。

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(5~40)℃。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 供电电源：电压 (220±22) V，频率 (50±0.5) Hz。

5.2 标准物质及设备

5.2.1 水中硫化物国家有证标准物质：相对扩展不确定度不大于 3% (k=2)。标准溶液的配制见附录 A。

5.2.2 单标线容量瓶、分度吸量管：A 级。

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对仪器进行预热稳定和调整。根据仪器的使用量程，选用量程上限 20%左右、50%左右和 80%左右三个浓度标准溶液，分别重复测量 3 次，按公式(1)和(2)计算示值误差 Δc 。

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

$$\Delta C_r = \frac{\Delta C}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔC ——示值绝对误差，mg/L；

ΔC_r ——示值相对误差；

\bar{C} ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

C_s ——标准溶液浓度值，mg/L。

6.2 重复性

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定和调整。选用量程上限 50%左右的标准溶液进行测量，重复测量 7 次，按公式(3)计算仪器示值重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

s_r ——仪器重复性；

C_i ——仪器各次测量值，mg/L；

\bar{C} ——7次测量值的平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=7$ 。

6.3 稳定性

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定和调整。选用量程上限 50% 左右的标准溶液进行测量，每隔 1 h 测定一次，连续测定 4 h。记录初始值 S_0 和测量值 S_i ，取偏离初始值最大的测量值为 S_{max} ，按公式（4）计算仪器稳定性 ΔS 。

$$\Delta S = \frac{S_{max} - S_0}{S_0} \quad (4)$$

式中：

ΔS ——仪器稳定性；

S_{max} ——偏离初始值最大的测量值，mg/L；

S_0 ——初始值，mg/L。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- 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) 证书或报告的唯一性标识（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，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，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) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过一年。复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素决定，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应重新校准。

附录 A

标准溶液的配制

A.1 配制用水

分析实验室二级用水或无氧水。分析实验室二级用水通氮气大于 20 min，使水中氮气饱和，以除去水中溶解氧，得到无氧水。制备的无氧水应立即密封，并存放于玻璃瓶内。现制现用。

A.2 NaOH (1.0 g/L) 稀释液的配制

称取 1.0 g 氢氧化钠溶于 1000 mL 分析实验室二级用水或无氧水中，摇匀，并存放于玻璃瓶内。临用现制。

A.3 标准溶液的配制

根据校准所需标准溶液的浓度、用量及所用的水中硫化物国家有证标准物质的浓度，用配制的 NaOH 稀释液、容量瓶和吸量管进行配制，现配现用。

附录 B

示值误差的不确定度评定示例

B.1 概述

B.1.1 测量方法

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定和调整。选用浓度值为量程上限 50% 左右的标准溶液，分别重复测量 3 次，按公式 (B.1) 计算示值误差 Δc 。

B.1.2 标准物质、计量设备和校准对象

标准物质：硫化物溶液标准物质，相对扩展不确定度 2.3% , $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、分度吸量管，A 级。

校准对象：本次测量所用硫化物水质在线自动监测仪量程为 (0~2) mg/L。

B.2 测量模型

B.2.1 示值误差

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

式中：

Δc ——示值误差；

\bar{c} ——3 次测量平均值，mg/L；

c_s ——标准溶液的浓度值，mg/L。

B.2.2 灵敏系数

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

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$$

B.3 不确定度来源分析

示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

- a) 仪器示值重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ ；
- b) 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$ ，包括有证标准物质的标准不确定度 $u(c_{s1})$ 以及标准物质稀释引入的标准不确定度 $u(c_{s2})$ 。

B.4 标准不确定度评定

B.4.1 仪器示值重复性引入的标准不确定度

被测仪器测量范围为（0~2）mg/L，选择 50% 量程左右的硫化物标准溶液，连续测量 10 次，测量值为，1.10、1.10、1.06、1.07、1.05、1.10、1.14、1.13、1.07、1.12，单位 mg/L。

根据贝塞尔公式得到单次测量标准偏差为：

$$s = 0.031 \text{ mg/L}$$

实际测量中，以 3 次测量 1.10 mg/L、1.10 mg/L、1.06 mg/L 的平均值作为测量结果，所以：

$$u(\bar{c}) = \frac{0.031 \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 0.018 \text{ mg/L}$$

B.4.2 标准溶液引入的标准不确定度

B.4.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{s1})$

有证标准物质的相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2.3\%$ ， $k=2$ 。

$$u_{\text{rel}}(c_{s1}) = \frac{2.3\%}{2} = 1.15\%$$

B.4.2.2 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{s2})$

用 5 mL 分度吸量管移取 2.5 mL 79.5 mg/L 硫化物溶液标准物质至 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 0.99 mg/L 硫化物标准溶液。

5 mL 分度吸量管的最大允许误差 ± 0.025 mL，按均匀分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.025}{2.5 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.58\%$$

200 mL 容量瓶的最大允许误差 ± 0.15 mL，按均匀分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.15}{200 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.044\%$$

在移液及定容过程中，实验室温度在 (20 ± 2) °C 之间变动，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm (2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，按均匀分布计算，引入的相对标准不确定度为 0.024%。

标准物质稀释引入的相对标准不确定 $u_{\text{rel}}(c_{s2})$

$$u_{\text{rel}}(c_{s2}) = \sqrt{(0.58\%)^2 + (0.044\%)^2 + 2 \times (0.024\%)^2} = 0.59\%$$

B.4.2.3 相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_s)$

$$u_{\text{rel}}(c_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_{s1}) + u_{\text{rel}}^2(c_{s2})} = \sqrt{(1.15\%)^2 + (0.59\%)^2} = 1.3\%$$

B.4.2.4 标准不确定度 $u(c_s)$

$$u(c_s) = 0.99 \text{ mg/L} \times u_{\text{rel}}(c_s) = 0.99 \text{ mg/L} \times 1.3\% = 0.013 \text{ mg/L}$$

B.5 合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{[u(\bar{c})]^2 + [u(c_s)]^2} = \sqrt{0.018^2 + 0.013^2} = 0.026 \text{ mg/L}$$

B.6 扩展不确定度

取 $k=2$ ，测量点 50% 量程左右的硫化物标准溶液示值误差测量结果的扩展不确定度：

$$U = ku_c(\Delta c) = 2 \times 0.023 \text{ mg/L} = 0.046 \text{ mg/L}$$

附录 C

校准记录格式（推荐）

| 证书编号: | | 委托单位: | | | |
|-----------|------|-------------------|-------|-----------|------|
| 仪器名称: | | 型号: | | | |
| 制造厂: | | 出厂编号: | | | |
| 环境温度 | 相对湿度 | | 校准日期: | | |
| 校准依据: | | | | | |
| 校准使用的标准器: | | | | | |
| 名称 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 设备编号 | 检定/校准证书编号 | 有效期至 |
| | | | | | |
| | | | | | |

1. 示值误差

| 量程 | 标准浓度 (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 | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

2. 重复性

| 标准浓度 (mg/L) | 测量值 (mg/L) | | | | | | | 重复性 (%) |
|-------------|------------|---|---|---|---|---|---|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| | | | | | | | | |

3. 稳定性

| 标准浓度 (mg/L) | 测量值 (mg/L) | | | | | 稳定性 (%) |
|-------------|------------|---|---|---|---|---------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| | | | | | | |

附录 D

校准证书内页格式（推荐）

1. 示值误差:

| 量程 | 标准浓度 (mg/L) | 测量值 (mg/L) | 示值误差(%) | 扩展不确定度 ($k=2$) |
|----|-------------|------------|---------|---------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

2. 重复性:

3. 稳定性:



