



中华人民共和国国家计量校准规范

JJF XXX-20XX

水中油在线检测仪校准规范

Calibration Specification for Online Oil-in-Water Tester

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

水中油在线检测仪校准规范

JJF XXX—20XX

Calibration Specification for Online

Oil-in-Water Tester

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：上海市计量测试技术研究院

江西省检验检测认证总院计量科学研究院

参加起草单位：上海蓝长科技集团有限公司

中国计量测试学会

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

胡玲（上海市计量测试技术研究院）

廖鹏（江西省检验检测认证总院计量科学研究院）

顾闻喆（上海市计量测试技术研究院）

参加起草人：

李庆铁（上海蓝长科技集团有限公司）

杨扬仲夫（中国计量测试学会）

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 测量重复性	1
5 校准条件	2
5.1 环境条件	2
5.2 测量标准及其他设备	2
6 校准项目和校准方法	2
6.1 紫外分光光度法仪器的校准	2
6.2 紫外荧光法仪器的校准	3
7 校准结果表达	3
8 复校时间间隔	4
附录 A 水中油在线检测仪校准原始记录格式（推荐）	5
附录 B 水中油在线检测仪校准证书内页格式（推荐）	6
附录 C 示值误差的测量结果不确定度评定	7
附录 D 紫外荧光法校准用标准溶液的配制	10

引言

本规范以 JJF1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001《通用计量术语及定义》、JJF1059.1《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。

本规范是参考 HJ 970-2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》中的技术要求进行制定的。

本规范的示值误差以测量值的相对误差来表示。

本规范为首次发布。

水中油在线检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于紫外分光光度法原理和紫外荧光法原理的水中油在线检测仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

HJ 970—2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》

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

水中油在线检测仪作为实时监测石油类污染物最常用的仪器设备，主要用于石化、炼油等行业的循环水处理领域和海洋水体监测、河流断面监测等环节的石油类污染物的检测。水中油在线检测仪按原理分为紫外分光光度法和紫外荧光法，其中紫外分光光度法原理是：在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，用正己烷萃取样品中的油类物质，经无水硫酸钠脱水后，再用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质于 225nm 波长处测定吸光度，石油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律；紫外荧光法原理是：利用石油类的激发光谱和荧光光谱特性，将适合峰值波长的激发光照射到水中，荧光物质吸收激发光的能量，释放出相应波长的荧光，此时，荧光强度与水中油类含量成正比。紫外分光法仪器主要结构由进样单元、萃取单元、除水单元、分析单元和数据处理单元组成；紫外荧光法仪器由传感器、数据显示单元组成。

4 计量特性

4.1 示值误差

最大允许误差： $\pm 10\%$ 。

4.2 测量重复性

测量重复性不大于3%。

注：以上指标不是用于合格性判别，仅作参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（5~35）℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

5.2.1.1 海洋环境监测石油标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（ $k=2$ ）。

水质石油类紫外分光光度分析用标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（ $k=2$ ）。

5.2.1.2 硫酸奎宁荧光标准物质，相对扩展不确定度不大于 0.5%（ $k=2$ ）。

注：以上标准物质均为具有溯源性的标准物质。

5.2.2 稀释用试剂

5.2.2.1 色谱纯正己烷（在 225nm 处，以水做参比测定透过率，透过率大于 90%以上方可用于稀释标准溶液，否则需要脱芳处理）

5.2.2.2 浓度为 0.05mol/L 硫酸溶液

5.2.3 单标线容量瓶、单标线吸量管：A 级

6 校准项目和校准方法

6.1 紫外分光光度法仪器的校准

6.1.1 校准前的准备

用满足 5.2.2.1 条款的正己烷，将有证标准溶液逐级稀释到 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 备用，稀释后的标准溶液不确定度满足相对扩展不确定度不大于 3%（ $k=2$ ）。

6.1.2 示值误差的校准

在正常工作条件下，分别选取浓度约为 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 的标准溶液，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，按式(1)计算各浓度点的示值误差 ΔC 。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中： \bar{C} ——每种浓度3次示值的算术平均值，mg/L；

C_s ——标准溶液浓度值，mg/L；

6.1.3 测量重复性的校准

选取浓度约为 8mg/L 左右的标准溶液，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)计算仪器的重复性 s_r 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{7-1}} \times 100 \% \quad (2)$$

式中： C_i — 仪器第 i 次测量的示值， mg/L；

\bar{C} — 仪器示值的算术平均值， mg/L；

6.2 紫外荧光法仪器的校准

6.2.1 校准前的准备

按照附录 D 配置浓度约为 0.5mg/L、2mg/L、4 mg/L、8 mg/L 的硫酸奎宁标准溶液。

6.2.2 示值误差的校准

在正常工作条件下，分别选取浓度约为 0.5mg/L、2mg/L、4 mg/L、8 mg/L 的标准溶液，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，按式(1)计算各浓度点的示值误差 ΔC 。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100 \% \quad (1)$$

式中： \bar{C} — 每种浓度 3 次示值的算术平均值， mg/L；

C_s — 标准溶液浓度值， mg/L；

6.2.3 测量重复性的校准

选取浓度约为 4 mg/L 左右的标准溶液，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)计算仪器的重复性 s_r 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{7-1}} \times 100 \% \quad (2)$$

式中： C_i — 仪器第 i 次测量的示值， mg/L；

\bar{C} — 仪器示值的算术平均值， mg/L；

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，校准证书或报告至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”或“校准报告”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果不在实验室内进行校准）；
- 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) 送校单位的名称和地址；
- 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受日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对抽样程序进行说明。校准环境的描述；
- i) 对校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代码；
- 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) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 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

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，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，建议不超过1年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

水中油在线检测仪校准原始记录格式（推荐）

送校单位：_____ 证书编号：_____

仪器名称：_____ 仪器测量原理：紫外分光光度法 紫外荧光法

规格型号：_____ 出厂编号：_____

制造厂商：_____ 测量范围：_____

校准依据：_____ 校准地点：_____

环境条件：温度_____℃ 相对湿度：_____%

校准用标准物质及测量标准：_____

1. 示值相对误差

标准溶液浓度 mg/L	测量值 mg/L			平均值 mg/L	示值相对误差 %

2. 测量重复性

标准溶液浓度 mg/L	测量值 mg/L						
重复性 %							

测量结果扩展不确定度 $U=$ _____, $k=2$ 。

校准：_____ 核验：_____ 校准日期：_____

附录 B

水中油在线检测仪校准证书内页格式（推荐）

证书编号：XXXX-XXXX

校准结果

序号	校准项目	标准值 mg/L	仪器示值 mg/L	示值相对误差 %
1	示值误差			
2	测量重复性			

测量结果的扩展不确定度 $U=$ _____, $k=2$ 。

第 x 页，共 x 页

附录 C

示值误差的测量结果不确定度评定

1.1 测量依据：JJFXXXX—20XX《水中油在线检测仪校准规范》

1.2 环境条件：温度 (5~35)°C，相对湿度不大于 85%。

1.3 测量标准：有证水质石油类紫外分光光度分析用标准物质 ($U_{rel} = 2\%$, $k=2$)，配置 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 系列溶液标准物质，相对扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)。

1.4 测量过程：JJFXXXX—20XX《水中油在线检测仪校准规范》要求，待仪器稳定运行后，依次导入质量浓度为 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 标准溶液进行测量。每次溶液连续测量 10 次，按式 (C.1)、(C.3) 计算各浓度点的示值误差。

2. 数学模型

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

$$\delta = \frac{\Delta C'}{C_s} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (\text{C.3})$$

式中： C_i —第 i 个标准溶液示值

δ —相对示值误差

$\Delta C'$ —绝对示值误差

n —标准溶液测量次数

C_s —标准溶液标准值

\bar{C} —标准溶液示值的平均值

3. 输入量的标准不确定度分量的评定

3.1 测量值 \bar{C} 的标准不确定度 $u(\bar{C})$ 评定

测量平均值 \bar{C} 的标准不确定度由重复测量得到，属 A 类评定，对 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 重复测量 10 次数据，取 8mg/L 为代表，数据如表 C.1 所示：

表 C.1 输入量 \bar{C} 的标准偏差

标准溶液浓度 mg/L	测量值 mg/L					平均值 \bar{C} mg/L	s mg/L
8	7.869	7.937	8.132	7.813	7.948	7.951	0.134
	8.085	7.923	7.735	8.145	7.916		

实际测量 3 次, 则 $u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.134 \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 0.077 \text{ mg/L}$

3.2. 输入量 C_s 的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

输入量 C_s 的标准不确定度来源于标准溶液的标准不确定度:

3.2.1 石油类紫外分光光度分析用标准物质相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$, $k=2$ 。

$$u_{\text{rel}}(C_{s1}) = \frac{2\%}{2} = 1.0\%$$

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

用 5mL 单标线吸量管移取 5mL 的 1000mg/L 紫外测油仪用标准物质至 250mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻线, 得到 20mg/L 紫外测油仪用溶液标准物质, 取 5ml 浓度为 20mg/L 的溶液, 再稀释到 100ml/L 容量瓶中, 得到 1mg/L 溶液, 依次类推, 分别得到 4ml/L、8mg/L、16mg/L 溶液。

5mL 单标线吸量管的最大允许误差 $\pm 0.015\text{mL}$, 按均匀分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.18\%$$

250mL 容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.15\text{mL}$, 按均匀分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.15}{250 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.04\%$$

100mL 容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.10\text{mL}$, 按均匀分布计算:

$$u_{\text{rel}}(V_3) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.06\%$$

设此过程配置溶液温度接近 20°C , 故可忽略温度影响, 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_{s2})$

$$u_{rel}(c_{s2}) = \sqrt{(0.18\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.06\%)^2} = 0.20\%$$

3.2.3 稀释溶液相对标准不确定度 $u(C_s)$

$$u_{rel}(c_s) = \sqrt{u_{rel}^2(c_{s1}) + u_{rel}^2(c_{s2})} = \sqrt{(1.0\%)^2 + (0.20\%)^2} = 1.1\%$$

满足第 6.1.1 条款，溶液标准物质带来的不确定度应不大于 3% ($k=2$) 的要求，取最大 3%，则得到 $u(C_s) = \frac{8\text{mg}/L \times 3\%}{2} = 0.12\text{mg}/L$ 。

4. 方差和灵敏度系数

影响示值误差的测量不确定度的分量主要是标准溶液的不确定度和仪器测量引入的不确定度。这两个分量相互独立，因此合成标准不确定度可由公式(C.4)导出。

$$u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} \quad (\text{C.4})$$

灵敏系数 c_1 和 c_2 分别为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1 \quad (\text{C.5})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1 \quad (\text{C.6})$$

则

$$u(\Delta C) = \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_s)} \quad (\text{C.7})$$

5. 合成标准不确定度的评定 $u(\Delta C)$

根据公式(C.7)，则得到 $u(\Delta C) = \sqrt{0.077^2 + 0.12^2} \text{mg}/L = 0.14\text{mg}/L$ 。

6. 扩展不确定度的评定 $U(\Delta C)$

由 $U = ku$ ， $k=2$ ，则得到扩展不确定度 $U(\Delta C) = 2 \times 0.14\text{mg}/L = 0.28\text{mg}/L$ ， $k=2$ 。

附录 D

紫外荧光法校准用标准溶液的配制

D.1 试剂

表 D.1 试剂及标准物质

试剂名称	硫酸奎宁	硫酸
化学式	$(C_{20}H_{24}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	H_2SO_4
相对分子质量	782.93	98.03
纯度	国家二级标准物质	分析纯

D.2 设备与器材

使用滴定管、移液管、无分度吸管、容量瓶须经计量部分校正。

表 D.2 设备及规格

名称	规格	名称	规格
烘箱	(0~220)°C	容量瓶	200, 1000mL
滴定管	5, 25, 50, 100mL	量筒	500mL
移液管	5mL	称量瓶	20mL
分析天平	分度值 0.01mg	单标线吸管	1,5,10,25mL

D.3 0.05mol/L 硫酸溶液的配制

将 1000mL 的容量瓶中加入适量的二次蒸馏水。用滴定管取浓硫酸 2.7mL，注入容量瓶中。用二次蒸馏水稀释至刻度，并混合均匀后放置备用。

D.4 硫酸奎宁标准溶液的配制

D.4.1 配制 200mL 100mg/L 硫酸奎宁溶液

将硫酸奎宁固体试剂在干燥器放置 24h 以上。在分析天平上准确称取 20.00mg 的硫酸奎宁标准物质于 200mL 容量瓶中。用适量 0.05mol/L 的硫酸溶液溶解之，然后用 0.05mol/L 硫酸稀释至刻度线，并混合均匀。

D.4.2 配制 1000mL 0.5mg/L 硫酸奎宁溶液

用单标线移液管取 5mL 100mg/L 硫酸奎宁溶液，侵入 1000mL 容量瓶中加 0.05mol/L

硫酸溶液至刻度线，并混合均匀。

D.4.3 以此类推配制其他浓度的硫酸奎宁标准溶液。所需标准母液的体积与质量浓度见表 D.3。为了清楚明了，将 100mg/L 标准母液也列入表内。

表 D.3 硫酸奎宁标准溶液配制方法

欲配标准溶液		所取标准母液	
质量浓度/(mg/L)	配制体积/mL	质量浓度/(mg/L)	所取体积/mL
0.5	1000	100	5
2	1000	100	20
4	1000	100	40
8	1000	100	80

D.4.4 在深色的玻璃瓶中贮存高浓度的标准溶液。溶液应避光、低温、密封保存。稀标准溶液应现用现配。浓溶液有效期时间为半年。