

天津市地方计量技术规范

JJF(津)121-2024

硫化物水质在线分析仪校准规范

Calibration Specification for Water Quality

On-line Analyzers of Sulfide

2024-03-30 发布

2024-06-30 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

硫化物水质在线分析仪
校准规范

Calibration Specification for
Water Quality On-line Analyzers of Sulfide

JJF(津) 121-2024

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：天津市北辰区产品质量监督检验所

天津师范大学

本规范主要起草人：

姚 尧 （天津市计量监督检测科学研究院）

郭知明 （天津市计量监督检测科学研究院）

邹 妍 （天津市北辰区产品质量监督检验所）

参加起草人：

苏智琨 （天津师范大学）

田郁郁 （天津市计量监督检测科学研究院）

程 鹏 （天津市计量监督检测科学研究院）

蒋君杰 （天津市计量监督检测科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 硫化物	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(1)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 校准用标准物质及配套设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(2)
7.1 校准前检查	(2)
7.2 示值误差	(2)
7.3 重复性	(3)
7.4 稳定性	(3)
8 校准结果表达	(4)
9 复校时间间隔	(4)
附录 A 标准溶液配制示例	(5)
附录 B 硫化物水质在线分析仪校准原始记录格式(推荐)	(6)
附录 C 硫化物水质在线分析仪校准证书内页格式(推荐)	(7)
附录 D 示值误差的测量不确定度评定示例	(9)

引 言

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

本规范参考了 ISO 15839《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）、JJF 1565《重金属水质在线分析仪校准规范》等相关技术文件。

本规范为首次发布。

硫化物水质在线分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于分光光度法与电位法原理的硫化物水质在线分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16489-1996 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

HJ 1226-2021 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

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

下列术语和定义适用于本规范。

3.1 硫化物 sulfide

指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性金属硫化物。

[来源：GB/T 16489-1996，2]

4 概述

硫化物水质在线分析仪（以下简称“仪器”）用于自动测量地表水、地下水、饮用水和工业废水等水体中硫化物的含量。

仪器按测量原理可分为分光光度法和电位法。分光光度法仪器的原理是：水样中的硫化物与显色剂 N,N-二甲基对苯二胺反应生成稳定化合物亚甲基蓝，该化合物在特定波长下的吸光度与硫化物含量成正比，通过测量吸光度获得水样中硫化物的含量。电位法仪器的原理是：当电极与待测水样接触时，电极敏感膜和溶液相界面上产生与硫离子浓度相关的膜电位，通过测量电极电位得到水样中的硫化物的含量。

仪器由进样系统、检测系统及数据处理与传输系统等组成。

5 计量特性

仪器的计量特性技术指标见表 1。

表 1 仪器的计量特性技术指标

序号	项目	技术要求
1	示值误差	不超过 $\pm 10\%$
2	重复性	不大于 3%
3	稳定性	不超过 $\pm 5\%$

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(5\sim 40)$ °C，校准过程中温度变化不超过 ± 2 °C。

6.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

6.1.3 供电电源：交流 (220 ± 22) V， (50 ± 1) Hz。

6.1.4 无明显机械振动，无电磁干扰，避免阳光直射被校准仪器。

6.2 校准用标准物质及配套设备

6.2.1 硫化物溶液标准物质：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 3% ($k=2$)，标准溶液的配制示例见附录 A。

6.2.2 常用玻璃量器：A 级。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前检查

仪器的铭牌应清晰完整，标明其制造厂名、型号规格、出厂编号。仪器的外表应光洁平整，紧固件无松动。通电后，各功能键、显示部分工作正常。

按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定，根据仪器的设置量程与使用场合要求对仪器进行校正。

7.2 示值误差

选用有证硫化物溶液标准物质进行稀释，稀释至浓度约为校准量程 20%、50%、80%，每种浓度的标准溶液重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器的示值，按式 (1) 计算相对示值误差。

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

式中:

Δc —— 相对示值误差, %;

\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

选用有证硫化物溶液标准物质进行稀释, 稀释至浓度约为校准量程 50%, 重复测量 6 次, 重复性以单次测量的相对标准偏差表示, 按式 (2) 计算仪器重复性。

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

式中:

s_r —— 仪器重复性, %;

\bar{c} —— 6 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, $n=6$ 。

7.4 稳定性

选用有证硫化物溶液标准物质进行稀释, 稀释至浓度约为校准量程 80%, 记录初始测量值, 每间隔 1 h 测量 1 次, 记录仪器 6 次测量值, 按式 (3) 计算偏移量, 取绝对值最大者作为仪器稳定性。

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

式中:

M —— 仪器稳定性, %;

c_i —— 第 i 次测量值, mg/L;

c_0 —— 初始测量值, mg/L。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 校准证书编号，页码及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 校准单位校准专用章；
- h) 校准日期；
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准时的环境温度、相对湿度；
- l) 校准结果及其测量不确定度；
- m) 对校准规范的偏离的说明（若有）；
- n) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- o) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，部分复制证书或报告无效的声明。

9 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔由用户自定，建议不超过 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。如果对仪器的性能有怀疑或仪器更换重要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

标准溶液配制示例

A.1 实验用水

符合 GB/T 6682 实验室三级用水。

A.2 标准物质

有证硫化物溶液标准物质，标称值 144.2 mg/L。

A.3 标准溶液的配制

根据校准所需标准溶液浓度、有证硫化物溶液标准物质浓度、容量瓶的规格，按式 (A.1) 计算应移入的有证硫化物溶液标准物质的体积。

$$V_i = \frac{c_{s,i} \times V}{c_s} \quad (\text{A.1})$$

式中：

V_i ——移取的有证硫化物溶液标准物质体积，mL；

$c_{s,i}$ ——配制的标准溶液浓度，mg/L；

V ——配制的标准溶液定容体积，mL；

c_s ——有证硫化物溶液标准物质浓度，mg/L。

硫化物标准溶液应现配现用。

附录 B

硫化物水质在线分析仪校准原始记录格式（推荐）

委托单位：_____ 证书编号：_____

仪器名称：_____ 仪器型号：_____

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 校准前检查_____

B.2 校准范围_____

B.3 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 (%)	校准结果的 不确定度
	1	2	3			

B.4 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		

B.5 稳定性

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

校准员：_____

核验员：_____

附录 C

硫化物水质在线分析仪校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××-××××				
校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点：				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	其他		
校准使用的主要标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至
第×页共×页				

证书编号××××-××××

校准结果

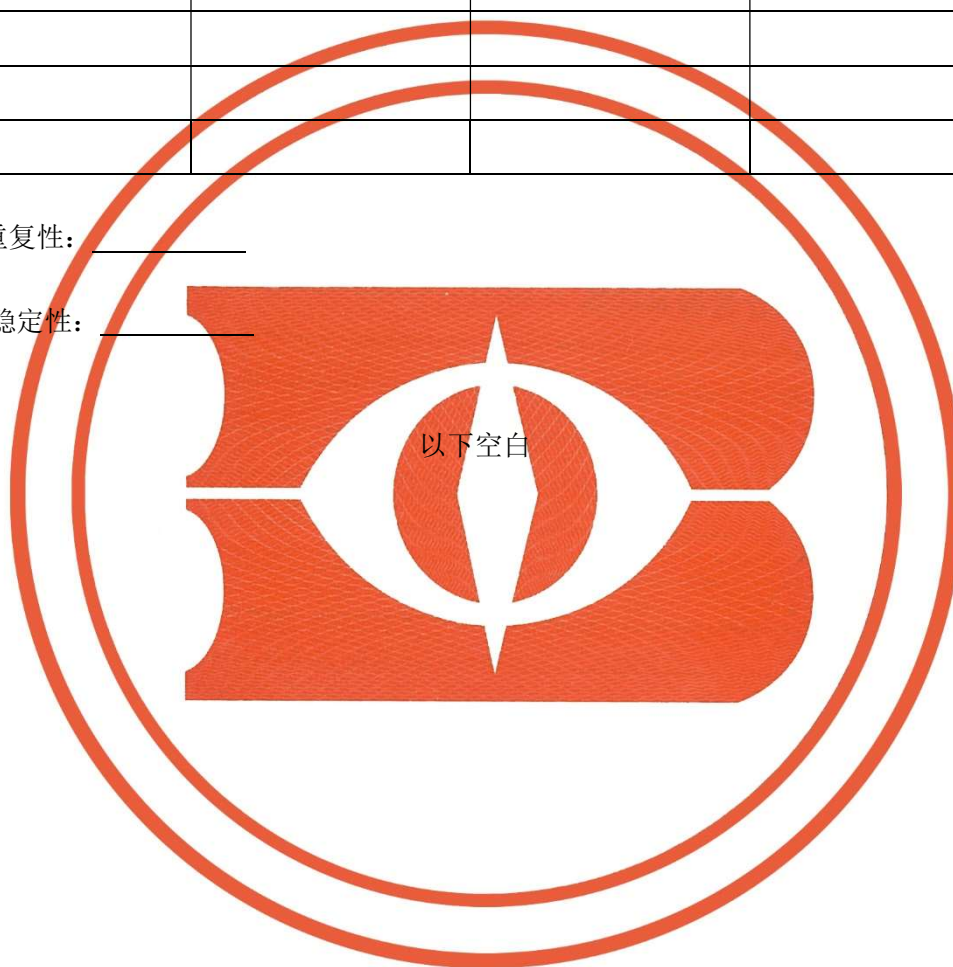
1. 校准前检查: _____

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: _____



附录 D

示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 概述

测量方法：按照仪器使用说明书要求对仪器进行预热稳定，根据仪器的设置量程与使用场合要求对仪器进行校正。按照附录 A 配制浓度为 1.0 mg/L、2.5 mg/L、4.0 mg/L 系列标准溶液，使用仪器分别测量相应浓度点的示值误差，重复测量 3 次，分别计算仪器各浓度校准点的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta c = \frac{\bar{c}_i - c_{s,i}}{c_{s,i}} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

式中：

Δc ——仪器示值误差，%；

\bar{c}_i ——第 i 个校准点的 3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_{s,i}$ ——第 i 个校准点的标准溶液的浓度值，mg/L。

根据测量模型，仪器示值误差的不确定度来源于由测量结果平均值引入的不确定度和标准物质溶液引入的不确定度。各输入量的不确定度之间彼此不相关，根据不确定度传播律可以得到公式 (D.2) ~ (D.4)：

$$u_r(\Delta c_i) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}_i) + m_2^2 u^2(c_{s,i})} \quad (\text{D.2})$$

$$\text{式中，灵敏系数：} m_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}_i} = \frac{1}{c_{s,i}} \quad m_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_{s,i}} = -\frac{\bar{c}_i}{c_{s,i}^2}$$

$$u_r(\Delta c_i) = \frac{\bar{c}_i}{c_{s,i}} \sqrt{\left[\frac{u(\bar{c}_i)}{c_i} \right]^2 + \left[-\frac{u(c_{s,i})}{c_{s,i}} \right]^2} \quad (\text{D.3})$$

$$u_r(\Delta c_i) = \frac{\bar{c}_i}{c_{s,i}} \sqrt{u_r^2(\bar{c}_i) + u_r^2(c_{s,i})} \quad (\text{D.4})$$

仪器示值误差的不确定度主要来源于由测量结果平均值引入的不确定度 $u_r(\bar{c}_i)$ 和由标准溶液引入的不确定度 $u_r(c_{s,i})$ ，包括 1) 硫化物溶液标准物质认定值引入的不确定度

$u_r(c_s)$ ；2) 溶液标准物质稀释过程中吸量管取液体积引入的不确定度 $u_r(V_{1,i})$ ；3) 容量瓶定容体积引入的不确定度 $u_r(V_{2,i})$ 。

D.3 标准不确定度

D.3.1 测量结果平均值引入的相对标准不确定度

测量结果平均值引入的相对标准不确定度用 A 类方法评定。被测仪器测量范围为 (0~5) mg/L，选用浓度约为 1.0 mg/L、2.5 mg/L、4.0 mg/L 的标准溶液进行测量，连续测量 10 次，计算相对标准偏差，测量结果见表 D.1。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.5) 计算重复性引入的标准不确定度 $u_r(\bar{c}_1)$ 、 $u_r(\bar{c}_2)$ 、 $u_r(\bar{c}_3)$ 。

表 D.1 测量结果

标准溶液配制 c_i mg/L	测量值 mg/L										平均值 /mg/L	s_r %
1.0	0.93	0.93	0.95	0.93	0.95	0.93	0.95	0.93	0.94	0.95	0.94	1.06
2.5	2.49	2.48	2.49	2.46	2.46	2.45	2.49	2.48	2.48	2.45	2.47	0.66
4.0	3.88	3.85	3.89	3.86	3.86	3.89	3.86	3.85	3.88	3.89	3.87	0.43

$$u_r(\bar{c}_i) = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.5})$$

式中：

s_r ——相对标准偏差，mg/L；

n ——测量次数， $n=10$ 。

仪器测量重复性引入的相对标准不确定度：

$$u_r(\bar{c}_1) = \frac{1.06\%}{\sqrt{3}} = 0.61\%$$

$$u_r(\bar{c}_2) = \frac{0.66\%}{\sqrt{3}} = 0.38\%$$

$$u_r(\bar{c}_3) = \frac{0.43\%}{\sqrt{3}} = 0.25\%$$

D.3.2 标准溶液引入的相对标准不确定度

标准溶液引入的相对标准不确定度主要来源于硫化物溶液标准物质认定值和溶液标准物质稀释。

D.3.2.1 硫化物溶液标准物质认定值引入的相对标准不确定度

由硫化物溶液标准物质证书, 标称值 144.2 mg/L, 相对扩展不确定度 2.3% ($k=2$)。标准物质引入的相对标准不确定度:

$$u_r(c_s) = \frac{2.3\%}{2} = 1.15\%$$

D.3.2.2 溶液标准物质稀释过程中吸量管取液体积和容量瓶定容引入的相对标准不确定度

使用 10 mL A 级单标线吸量管准确移取 144.2 mg/L 硫化物溶液标准物质, 置于 100 mL A 级容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 即得到 14.42 mg/L 硫化物标准溶液。

配制浓度约为 1.0 mg/L 的标准溶液时, 使用 10 mL A 级分度吸量管移取 6.90 mL 的 14.42 mg/L 硫化物标准溶液, 置于 100 mL A 级容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 即得到约 1.0 mg/L 硫化物标准溶液。

配制浓度约为 1.0 mg/L 的标准溶液时, 使用 10 mL 单标线吸量管 1 次、10 mL 分度吸量管 1 次、100 mL 容量瓶 2 次, 检定证书给出的最大允许误差分别为 ± 0.02 mL、 ± 0.05 mL、 ± 0.10 mL, 属于 B 类评定, 按矩形分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则由最大允许误差引入的相对标准不确定度分别为:

$$u_r(V_{1-10,1}) = \frac{0.02}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.12\%$$

$$u_r(V_{1-6.9,1}) = \frac{0.05}{6.9 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.42\%$$

$$u_r(V_{1-100,1}) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.06\%$$

在配制溶液过程中, 实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 之间变动, 引入的相对标准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 $2.08 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 按矩形分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 由 10 mL 单标线吸量管、10 mL 分度吸量管、100 mL 容量瓶溶液体积因温度影响而引入的相对标准不确定度分量分别为:

$$u_r(V_{2-10,1}) = \frac{2.08 \times 10^{-4} \times 2 \times 10}{10 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.02\%$$

$$u_r(V_{2-6.9,1}) = \frac{2.08 \times 10^{-4} \times 2 \times 6.9}{6.9 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.02\%$$

$$u_r(V_{2-100,1}) = \frac{2.08 \times 10^{-4} \times 2 \times 100}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.02\%$$

使用 10 mL 单标线吸量管、10 mL 分度吸量管、100 mL 容量瓶稀释引入的相对标准不确定度分量分别为：

$$u_r(V_{10,1}) = \sqrt{u_r^2(V_{1-10,1}) + u_r^2(V_{2-10,1})} = 0.12\%$$

$$u_r(V_{6.9,1}) = \sqrt{u_r^2(V_{1-6.9,1}) + u_r^2(V_{2-6.9,1})} = 0.42\%$$

$$u_r(V_{100,1}) = \sqrt{u_r^2(V_{1-100,1}) + u_r^2(V_{2-100,1})} = 0.06\%$$

由标准溶液引入的相对标准不确定度：

$$u_r(c_{s,1}) = \sqrt{u_r^2(c_s) + u_r^2(V_{10,1}) + u_r^2(V_{6.9,1}) + u_r^2(V_{100,1}) + u_r^2(V_{100,1})} = 1.23\%$$

配制浓度约为 2.5 mg/L、4.0 mg/L 的标准溶液时，分别使用 5mL、10 mL A 级分度吸量管移取 4.30 mL、6.90 mL 的 14.42 mg/L 硫化物标准溶液，置于 25 mL A 级容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，即得到约 2.5 mg/L、4.0 mg/L 的硫化物标准溶液。经计算配制浓度约为 2.5 mg/L、4.0 mg/L 的标准溶液引入的相对标准不确定度分别为 1.21%、1.23%。

D.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

依据不确定度计算公式 (D.4)，由于各输入量的不确定度之间彼此不相关，得到：

$$u_r(\Delta c_i) = \frac{\bar{c}_i}{c_{s,i}} \sqrt{u_r^2(\bar{c}_i) + u_r^2(c_{s,i})}$$

取 $k=2$ ，各浓度校准点的相对扩展不确定度计算见表 D.2。

表 D.2 各浓度校准点的合成标准不确定度计算

校准点 mg/L	测量结果平均值引入的相对标准不确定度 $u_r(\bar{c}_i)$	标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_r(c_{s,i})$	$\frac{\bar{c}_i}{c_{s,i}}$	合成标准不确定度 $u_r(\Delta c_i)$	相对扩展不确定度 $U_r(k=2)$
1.0	0.61	1.23	0.94	1.29	2.6
2.5	0.38	1.21	0.99	1.25	2.5
4.0	0.25	1.23	0.97	1.22	2.5

