



天津市地方计量技术规范

JJF(津)XXXX—2025

全自动水质智能分析仪校准规范

Calibration Specification of Automatic Water Quality Intelligent

Analyzers

(报批稿)

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

全自动水质智能分析仪校 准规范

Calibration Specification of
Automatic Water Quality Intelligent
Analyzers

JJF(津) XXXX—2025

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

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

天津市水文水资源管理中心

参加起草单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

郭超毅 （天津市计量监督检测科学研究院）

赵海波 （北京市计量检测科学研究院）

时丽艳 （河北省计量监督检测研究院）

靳少培 （天津市水文水资源管理中心）

参加起草人：

赵一莎 （天津市水文水资源管理中心）

常子栋 （天津市计量监督检测科学研究院）

魏 翔 （天津市滨海新区生态环境监测中心）

王 静 （天津市滨海新区生态环境监测中心）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 校准设备及标准物质	(3)
6 校准项目和校准方法	(3)
6.1 示值误差	(3)
6.2 测量重复性	(3)
7 校准结果	(4)
8 复校时间间隔	(4)
附录 A 全自动水质智能分析仪校准记录参考格式	(6)
附录 B 校准结果内页推荐格式	(7)
附录 C 仪器示值误差的不确定度评定示例	(8)

引 言

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》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

在编制过程中，参考了 JJF 1568—2016《分光光度法流动分析仪校准规范》、GB/T 7493—1987《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》、GB/T 11892—1989《水质 高锰酸盐指数的测定》、HJ 484—2009《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》、HJ 488—2009《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》、HJ 536—2009《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》、HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》、HJ 970—2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》、HJ 1226—2021《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》等文件中的技术要求和试验方法。

本规范作为京津冀共建规范，为首次发布。

全自动水质智能分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用分光光度法自动测量水质中总碱度、总硬度、氨氮、总氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰化物、硫化物、硫酸盐、磷酸盐、总磷、硅酸盐、挥发酚、六价铬、总铁、阴离子表面活性剂及石油类等成分含量及采用容量法原理测量对水质中化学需氧量（COD）、高锰酸钾指数的全自动水质智能分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 196—2006 常用玻璃量器

JJF 1568—2016 分光光度法流动分析仪校准规范

GB/T 7493—1987 水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法

GB/T 11892—1989 水质 高锰酸盐指数的测定

HJ 484—2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法

HJ 488—2009 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法

HJ 536—2009 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ 970—2018 水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

全自动水质智能分析仪（以下简称分析仪）是利用机械臂、自动传感器等，以全自动方式对水中多种成分的含量进行测量的仪器。

分析仪的测量方法主要有分光光度法和容量法。分光光度法原理是使用机械臂或泵自动将显色剂加入待测样品中，并提供一定温度等反应条件，使待测物质与显色剂

发生显色反应，根据朗伯-比尔定律，在一定条件下吸光度与待测物质的浓度成正比，实现对样品中待测物质自动定量分析。容量法原理是使用机械臂自动对待测样品进行前处理，并通过泵将一种已知浓度的溶液定量滴加到含有被测物质的溶液中，通过光学、电化学等传感器自动识别反应终点。由于待测物质与滴加的物质存在定量关系，则可根据完成化学反应所消耗的试剂量自动计算被测物质的量。

分光光度法分析仪由进样系统、反应系统、光学系统、检测系统以及数据处理系统等部分组成，分析仪结构示意图如图 1 所示：

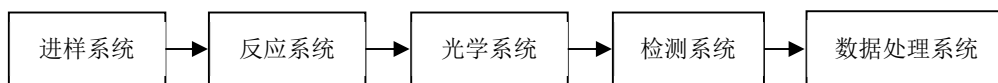


图1 分光光度法分析仪结构示意图

容量法分析仪由进样系统、滴定系统、检测系统以及数据处理系统等部分组成，分析仪结构示意图如图 2 所示：



图2 容量法分析仪结构示意图

4 计量特性

仪器计量特性见表 1。

表 1 分析仪计量特性

计量特性	技术指标	
	分光光度法	容量法
示值误差	$\pm 5\%$	$\pm 3\%$
测量重复性	$\leq 3\%$	

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度(15~30)℃，校准过程中环境变化不超过 $\pm 5^\circ\text{C}$ ；湿度不大于 85%RH。

5.1.2 电源电压(220 $\pm$ 22) V，频率(50 $\pm$ 1) Hz，仪器接地良好。

5.1.3 无明显机械振动、强电磁场干扰。

5.2 校准设备及标准物质

5.2.1 标准物质

经国家计量行政部门批准的总碱度、水中总硬度、化学需氧量、水中氨氮、水中总氮、水中亚硝酸盐氮、水中硝酸盐氮、水中氯离子、水中溴离子、水中碘离子、水中氰成分、硫化物、水中硫酸根、水中磷酸根、水中总磷、水中硅酸根、水中挥发酚、水中六价铬、水中铁、高锰酸盐指数、阴离子表面活性剂等国家标准物质，相对扩展不确定度不大于 2%， $k=2$ ；水质石油类国家标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ ；水中氟离子国家标准物质，相对扩展不确定度不大于 1%， $k=2$ 。

5.2.2 单标线容量瓶、分度吸量管、单标线吸量管等常用玻璃量器：A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

按分析仪说明书操作，分析仪调试正常。根据校准的要求，选取相应的标准物质，对分光光度法分析仪，测量浓度约为满量程 20%、50%、80% 的标准溶液；对测量化学需氧量（COD）的分析仪，测量化学需氧量约为 20 mg/L、50 mg/L 和 80 mg/L 的标准溶液；对测量高锰酸盐指数的分析仪，测量高锰酸盐指数约为 1 mg/L、2.5 mg/L 和 4 mg/L 的标准溶液。记录分析仪稳定示值，每点重复测量 3 次，取平均值，按式（1）计算示值误差。

$$\Delta\rho_i = \frac{\bar{\rho}_i - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$\Delta\rho_i$ ——示值误差，%；

$\bar{\rho}_i$ ——浓度的算术平均值，mg/L；

ρ_s ——标准溶液的浓度，mg/L。

6.2 测量重复性

在分析仪正常工作状态下，选择 6.1 系列标准溶液的中间浓度作为测量点，重复测量 7 次，按式（2）计算相对标准偏差作为测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{\rho}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^7 (\rho_j - \bar{\rho})^2}{6}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

RSD——相对标准偏差，%；

$\bar{\rho}$ ——测得值的算术平均值，mg/L；

ρ_j ——第 j 次测量的测得值，mg/L。

7 校准结果的表达

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。

8 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

全自动水质智能分析仪校准记录参考格式

委托单位					
仪器名称		型 号			
制造厂商		出厂编号			
环境温度		相对湿度			
校准日期		校准地点			
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

A.1 示值误差：

标准物质名称		测量范围	
标准溶液浓度/(mg/L)			
示值/(mg/L)			
平均值/(mg/L)			
示值误差			

A.2 测量重复性

标准物质名称				标准溶液浓度 (mg/L)			
测量次数	1	2	3	4	5	6	7
示值/(mg/L)							
平均值/(mg/L)				重复性			

以下空白

附录 B

校准结果内页推荐格式

校准项目	校准结果		
标准物质名称			
示值误差	标准溶液浓度 (mg/L)	示值误差	扩展不确定度 ($k=2$)
测量重复性			

以下空白

附录 C

仪器示值误差的不确定度评定示例

C.1 概述

以分光光度法测量水中氨氮为例进行仪器示值误差不确定度的评定。

C.1.1 测量方法：按仪器说明书操作，仪器调试正常。根据校准的要求，选取水中氨氮成分分析标准物质（浓度认定值为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ， $U_{\text{rel}}=2\%(k=2)$ ）。对测量范围为 $(0\sim 100)\text{ mg/L}$ 的仪器，测量浓度为 20 mg/L 、 50 mg/L 和 80 mg/L 的标准溶液，记录仪器稳定示值。每点重复测量 3 次，取平均值，按式 (C.1) 计算示值误差，取示值误差为仪器示值误差。以下以 50 mg/L 标准点为例进行不确定度的评定。

C.1.2 测量模型

$$\Delta\rho_i = \frac{\bar{\rho}_i - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中：

$\Delta\rho_i$ ——示值误差，%；

$\bar{\rho}_i$ ——浓度的算术平均值， mg/L ；

ρ_s ——标准溶液的浓度， mg/L 。

C.1.3 不确定度传播律

被测量的估计值 $\Delta\rho_i$ 与输入量的估计值 $\bar{\rho}_i$ 之间的测量模型为线性模型，并且全部输入量彼此间独立不相关，不确定度可由公式 (C.2) 计算：

$$u_c = \sqrt{c^2(\bar{\rho}_i)u^2(\bar{\rho}_i) + c^2(\rho_s)u^2(\rho_s)} \quad (\text{C.2})$$

C.1.4 灵敏系数

$$c(\bar{\rho}_i) = \frac{\partial \Delta\rho_i}{\partial \bar{\rho}_i} = \frac{1}{\rho_s}$$

$$c(\rho_s) = \frac{\partial \Delta\rho_i}{\partial \rho_s} = -\frac{\bar{\rho}_i}{\rho_s^2}$$

C.2 标准不确定度的来源及评定

C.2.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{\rho}_i)$

根据标准规范，进行重复性测量时，使用被校仪器对 50 mg/L 标准溶液进行 7 次重复测量，测量结果见表 C.1。

表 C.1 重复性测量结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值
测量值/(mg/L)	50.7	50.6	50.1	50.2	50.9	50.5	50.3	50.5

单次测量结果实验标准偏差为 $s=0.29$ mg/L。

根据校准规范，进行示值误差校准时，每一个校准点重复测量 3 次，则由测量重复性引入的标准不确定度为

$$u(\bar{\rho}_i) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.17 \text{ mg/L}$$

C.2.2 标准溶液质量浓度的不确定度 $u(\rho_s)$

进行示值误差校准时需将标准物质进行稀释后使用。本次测量选用的水中氨氮成分分析标准物质浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，因此需先将标准物质稀释为浓度为 50 mg/L 的标准溶液后使用。配制方法为使用 50 mL 单标线吸量管移取 50 mL 的 100 $\mu\text{g/mL}$ 水中氨氮成分分析标准物质至 100 mL 单标线容量瓶。定容后得到 50 mg/L 的氨氮标准溶液。

稀释时使用的公式 (C.3) 为：

$$\rho_s = \frac{\rho_0 \times V_1}{V_2} \quad (\text{C.3})$$

式中：

ρ_0 ——标准物质浓度值，mg/L；

V_1 ——移取标准物质体积，mL；

V_2 ——容量瓶体积，mL。

由上述步骤可知，标准溶液引入的标准不确定度主要来源为水中氨氮成分分析标准物质引入的标准不确定度分量、50 mL 单标线吸量管引入的标准不确定度分量、100 mL 单标线容量瓶引入的标准不确定度分量。这些标准不确定度不相关，可由公式 (C.4) 计算：

$$u_{\text{rel}}(\rho_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} \quad (\text{C.4})$$

C.2.2.1 由标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho_0)$

从标准物质证书中可知，水中氨氮成分分析标准物质的相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$

($k=2$), 则

$$u_{\text{rel}}(\rho_0) = \frac{U_{\text{rel}}(\rho_0)}{k} = 1\%$$

C.2.2.2 50 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器》，50 mL 单标线吸量管的最大允许误差为 ± 0.05 mL，按均匀分布 $k=\sqrt{3}$ ，则：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.05 \text{ mL}}{\sqrt{3} \times 50 \text{ mL}} = 0.058\%$$

C.2.2.3 100 mL 单标线容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$

根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器》，100 mL 单标线容量瓶的最大允许误差为 ± 0.10 mL，按均匀分布 $k=\sqrt{3}$ ，则：

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.10 \text{ mL}}{\sqrt{3} \times 100 \text{ mL}} = 0.058\%$$

C.2.2.4 标准溶液质量浓度的不确定度的合成

$$u_{\text{rel}}(\rho_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} = 1.0\%$$

因此，由标准溶液稀释与定值引入的相对标准不确定度 $u(\rho_s)$ 为

$$u(\rho_s) = u_{\text{rel}}(\rho_s) \times \rho_s = 0.50 \text{ mg/L}$$

C.3 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总表见表 C.2。

表 C.2 标准不确定度汇总表

不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数
$u(\bar{\rho}_i)$	测量重复性引入的标准不确定度	0.17 mg/L	0.020 L/mg
$u(\rho_s)$	标准溶液质量浓度的不确定度	0.50 mg/L	-0.020 L/mg

C.4 不确定度的合成

根据不确定度传播律，可计算出：

$$u_c = \sqrt{c^2(\bar{\rho}_i)u^2(\bar{\rho}_i) + c^2(\rho_s)u^2(\rho_s)} = 1.1\%$$

C.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则全自动水质智能分析仪氨氮示值误差测量结果扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c = 2 \times 1.1\% = 2.2\%$$

$$U_{\text{rel}} = \frac{2.2\%}{50 \text{ mg/L}} = 5\%$$
