

天津市地方计量技术规范

JJF (津) XXX-2025

钠离子水质在线分析仪校准规范

Calibration Specification of Water Quality On-line

Analyzers of Sodium Ion

(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

钠离子水质在线分析仪 校准规范

Calibration Specification of Water Quality
On-line Analyzers of Sodium Ion

JJF(津) XXX-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

军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所

参加起草单位：天津市武清区计量检定所

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：

程 鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

李 双（军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所）

姚 尧（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

徐 超（天津市武清区计量检定所）

目 录

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

引 言

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》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制订工作的基础性文件。

本规范计量特性和校准方法的编写参考了 JJF 1565—2016《重金属水质在线分析仪》、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。

本规范为首次发布。

钠离子水质在线分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于离子选择性电极原理且测量上限不超过 1000 mg/L 的钠离子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

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

3.1 离子选择性电极 ion-selective electrode

利用膜电势测定溶液中离子的浓度的电化学传感器。

4 概述

钠离子水质在线分析仪（以下简称“分析仪”）用于自动测量水中钠离子的浓度，被广泛应用于电力、化工等行业。分析仪由进样单元、电极单元和电子单元等组成。图 1 为其结构简图。

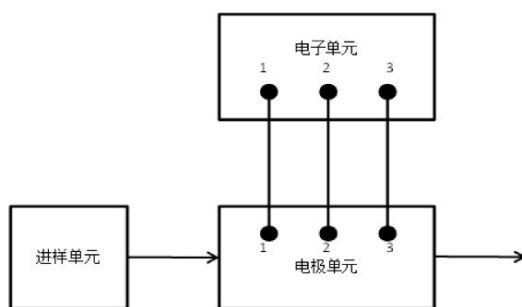


图 1 钠离子水质在线分析仪结构简图

1-钠电极 2-参比电极 3-温度电极

分析仪的主要传感器为离子选择性电极，当电极浸入溶液时，钠离子在膜与溶液界面发生交换，形成动态平衡，膜内外钠离子浓度的差异导致电荷分离，产生跨膜电位，其大

小遵循能斯特方程（1），通过测量电位来测定溶液中钠离子的浓度。

$$E = E_0 + \frac{\ln 10 RT}{nF} \lg(\alpha_{\text{Na}^+}) \tag{1}$$

式中：

- E——钠电极产生的电位，mV；
- E₀——起始电位，mV；
- R——气体常数，8.314J·K⁻¹ mol⁻¹；
- T——热力学温度，K；
- n——离子电荷数；
- F——法拉第常数，9.649×10⁴ C·mol⁻¹
- α_{Na⁺} ——溶液中钠离子的活度，mol/L。

由式（1）可知，在一定温度下， $\frac{\ln 10 RT}{nF}$ 为常数，称为电极的理论斜率，用 k 表示，则式（1）为：

$$E = E_0 + k \lg(\alpha_{\text{Na}^+}) \tag{2}$$

在溶液中，离子活度与离子浓度的关系为

$$\alpha_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} \tag{3}$$

式中：

- γ_{Na⁺} ——活度系数；
- c_{Na⁺} ——离子浓度，mol/L。

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	计量特性	计量特性指标
1	示值误差	不超过 ±5%
2	重复性	不大于 2%
3	稳定性	不超过 ±5%
注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。		

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（20±3）℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.1.3 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 水中钠离子成分分析标准物质或钠单元素溶液标准物质：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 2%（ $k=2$ ）。

6.2.2 常用玻璃量器：A 级。

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，按照使用说明书的要求对分析仪进行校正，按预期用途选择校准量程。

7.2 示值误差

用待测溶液充分润洗电极，向样品池中依次注入浓度约为校准量程 20%、50%、80% 的标准溶液进行测量，每个测量点重复进样测量 3 次，取算术平均值作为分析仪的示值，按式（4）计算示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (4)$$

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

用待测溶液充分润洗电极，向样品池中注入浓度约为校准量程 50% 的标准溶液，重复进样测量 7 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按式（5）计算分析仪重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (5)$$

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

用待测溶液充分润洗电极，向样品池中注入浓度约为校准量程 80% 的标准溶液进行测量，记录初始测量值，每间隔 1h 进样测量 1 次，共记录 6 次测量值，按式（6）计算稳定性，取绝对值最大的 M 作为分析仪稳定性。

$$M = \frac{c_i - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (6)$$

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。

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) 证书的唯一性标识（如编号），页码及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- 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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- 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，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由发生装置的使用情况、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，或更换主要部件及维修后，应重新校准。

附录 A

标准溶液配制示例

A.1 实验用水

符合 GB/T 6682 实验室二级以上用水。

A.2 标准物质

GBW(E)082044 水中钠离子成分分析标准物质，标称值 1000 mg/L，相对扩展不确定度 1% ($k=2$)。

A.3 标准溶液的配制

根据校准所需标准溶液的浓度、用量及所用标准物质的浓度，按式 (A.1) 配制标准溶液。例如配制 20 mg/L 的标准溶液：量取 20 mL 浓度为 1000 mg/L 的标准物质，转移至 1000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度。

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A.1})$$

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

钠离子水质在线分析仪校准原始记录 (推荐)

委托单位	单位名称		仪器信息	仪器名称	
	单位地址			仪器型号	
	联系人			出厂编号	
	联系电话			生产厂家	
校准地点			环境温度		
校准日期			相对湿度		
证书编号			原始记录编号		
校准依据			校准人员		核验人员

本次使用的主要 计量标准器具	规格型号	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	器具编号	有效性确认

B.1 外观及功能性检查: ☐符合要求 ☐不符合要求

B.2 测量范围: _____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	稳定性 (%)
测量值 (mg/L)							

附录 C

钠离子水质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：_____

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)082044 水中钠离子成分分析标准物质，标称值 1000 mg/L，相对扩展不确定度 1% ($k=2$)。

被测对象：钠离子水质在线分析仪，校准量程 (0~100) mg/L。

测量方法：分析仪预热稳定后，调整至正常工作状态。分别对浓度为 20 mg/L、50 mg/L、80 mg/L 的标准溶液进行测量。

D.2 测量模型

按式 (D.1) 计算分析仪的示值误差：

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

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：

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)} \quad (\text{D.2})$$

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

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

使用浓度为 20 mg/L、50 mg/L、80 mg/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									
20	19.83	19.68	19.42	19.76	19.55	19.94	20.11	20.29	19.78	20.24
50	49.38	49.21	49.04	49.15	49.47	48.86	48.87	48.52	49.34	49.55
80	82.46	82.03	82.53	81.95	82.49	81.78	81.32	82.64	82.22	83.17

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

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

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)
20	19.86	0.286	0.165
50	49.14	0.321	0.185
80	82.26	0.517	0.298

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： $u(c_1) = \frac{1000\text{mg/L} \times 1\%}{2} = 5\text{mg/L}$

分别用 10 mL、25 mL、20 mL 的单标线吸量管移取相应体积的标准物质，分别转移到 500 mL、500 mL、250 mL 的单标线容量瓶中，并用纯水稀释至刻度，得到浓度为 20 mg/L、50 mg/L、80 mg/L 的标准溶液。溶液稀释过程数学模型为：

$$c_s = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{D.5})$$

式中:

c_s ——标准溶液浓度, mg/L;

c_1 ——标准物质浓度, mg/L;

V_1 ——单标线吸量管体积, mL;

V_2 ——容量瓶体积, mL。

已知所用 A 级单标线吸量管和容量瓶的容量允差, 假设其服从均匀分布, 则所用 A 级单标线吸量管的容量允差及引入的不确定度见表 D.3, 容量瓶的容量允差及引入的不确定度分别表 D.4。

表 D.3 A 级单标线吸量管的容量允差及引入的不确定度

标准值 c_s (mg/L)	所用单标线吸量管 标称容量 (mL)	单标线吸量管 容量允差 (mL)	不确定度 $u(V_1)$ (mL)
20	10	± 0.02	0.0115
50	25	± 0.03	0.0173
80	20	± 0.03	0.0173

表 D.4 A 级容量瓶的容量允差及引入的不确定度

标准值 c_s (mg/L)	所用容量瓶 标称容量 (mL)	容量瓶容量允差 (mL)	不确定度 $u(V_2)$ (mL)
20	500	± 0.25	0.144
50	500	± 0.25	0.144
80	250	± 0.15	0.0866

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.5。

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

(D.6)

表 D.5 标准溶液浓度值不确定度

标准值 $c_s/(\text{mg/L})$	不确定度 $u(c_s)/(\text{mg/L})$
20	0.103
50	0.252
80	0.406

D.5 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.6。

表 D.6 合成标准不确定度及扩展不确定度

标准值 $c_s/(\text{mg/L})$	20	50	80
灵敏系数 $m_1/(\text{L/mg})$	0.05	0.02	0.0125
灵敏系数 $m_2/(\text{L/mg})$	-0.04965	-0.01966	-0.01285
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	0.97%	0.62%	0.64%
示值误差扩展不确定度 $U(k=2)$	2%	1.3%	1.3%

