

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

水质自动在线采样器校准规范

Calibration Specification for Water Quality Automatic on-line Samplers

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

水质自动在线采样器校准规范

Calibration Specification for Water Quality

Automatic on-line Samplers

JJF XXX—XXXX

归口单位： 全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位： 河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

方 静（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

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
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.....	3
6.1 校准前准备.....	3
6.2 单次采样量误差.....	3
6.3 采样量重复性.....	3
6.4 保存剂注入量误差.....	4
6.5 等比例采样量误差.....	5
6.6 系统时钟时间控制误差.....	5
6.7 温度控制误差.....	5
7 校准结果表达.....	6
8 复校时间间隔.....	7
附录 A 水质自动在线采样器校准记录参考格式.....	8
附录 B 水质自动在线采样器校准证书(内页)参考格式.....	10
附录 C 单次采样量误差测量结果的不确定度评定示例.....	11

引 言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》共同构成支撑本规范的基础性系列标准。

本规范参考了 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》、JJF 1662-2017《时钟测试仪校准规范》、HJ/T 372-2007《水质自动采样器技术要求及检测方法》、HJ 353-2019《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）安装技术规范》和 HJ 354-2019《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》等标准内容。

本规范为首次发布。

水质自动在线采样器校准规范

1 范围

本方法适用于水和废水自动在线采样器的校准，其他类型水质自动采样器的校准可参照本规范。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

凡是注明日期的引用文件，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

水质自动在线采样器（以下简称采样器）是自动在线采集水质样品的仪器，按预定设置的采样方式，自动采集定量水样，为化学需氧量、总有机碳和氨氮等水质分析以及后续实验室分析测量提供样品，广泛应用于水和废水样品采集。

采样器采样方式可分为流量等比例采样、时间等比例采样、混合采样和分瓶采样等。采样器一般由采样单元、控制单元、水样分配单元和恒温单元等组成，如图 1。

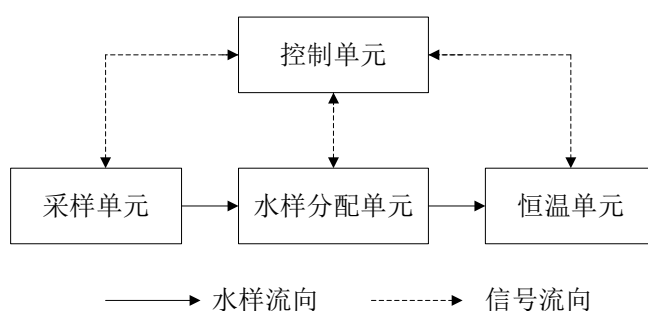


图 1 水质自动在线采样器基本结构示意图

4 计量特性

采样器的计量特性见表 1。

表 1 计量特性

项 目	计量特性
单次采样量最大允许误差	$\pm 10\%$
采样量重复性	$\leq 3\%$
等比例采样量最大允许误差	$\pm 15\%$
保存剂注入量最大允许误差*	$\pm 15\%$
系统时钟时间控制误差	1h 系统时钟控制误差不大于 3s
	1h 时间误差不大于 3s
温度控制误差	$\pm 2^{\circ}\text{C}$
注 1: 以上指标一般不用于符合性判定。	
注 2: * 项, 没有该功能的采样器, 不适用。	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度: $(5\sim 35)^{\circ}\text{C}$, 校准期间的温度变化在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内。

5.1.2 相对湿度: $\leq 90\%$ 。

5.1.3 校准介质为纯水(蒸馏水或去离子水), 应符合 GB 6682 二级用水的要求。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 容量标准器

5.2.1.1 容量比较法标准器

测量范围应大于被校采样器的容量, 其最大允许误差绝对值应不大于被校采样器的最大允许误差绝对值的 $1/3$, 如量入式量筒 (In) 等。

5.2.1.2 衡量法标准器

电子天平, 测量范围大于被称量的样品(含容器)质量, 准确度 II 级, 实际分度值 $d=1\text{mg}$ 。

5.2.2 温度测量设备

测量范围 $(0\sim 50)^{\circ}\text{C}$, 分度值: 0.1°C , 最大允许误差不超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

注: 温度测量设备应分为测量探头与测量显示两部分。

5.2.3 电子秒表

分度值不大于 0.1s , 最大允许误差不超过 $\pm 0.5\text{s/d}$ 。

5.2.4 过程仪表校验仪

输出直流电流: $(4\sim 20)\text{mA}$, 最大允许误差不超过 $\pm 0.1\%$ 。

5.2.5 真空压力表

测量范围（-0.1~0）MPa，准确度 1.6 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

6.1.1 按照说明书的要求预热、调整，达到正常工作状态。

6.1.2 管路系统气密性检查

在采样器进水口处接入真空压力表，启动采样泵，当真空压力表读数稳定后，采样泵停止运行，30s 后读取真空压力表的读数，真空压力表读数应不大于 -0.08MPa，管路系统气密性正常。

6.2 单次采样量误差

在正常的校准环境条件下，采样量分别设置 100mL、200 mL、500mL 或依据采样器采样瓶容量上限的 10%、50%、100% 设置。启动自动采样，将样品直接注入容量比较法标准器中，读取注入量，每个校准点重复 3 次，按公式（1）分别计算校准点单次采样量误差。

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

式中： ΔX —单次采样量误差，%；

\bar{X} —单次采样量 3 次测量的平均值，mL；

X —设置采样量，mL。

6.3 采样量重复性

在正常的校准环境条件下，选取 6.2 中的最小采样量，重复测量 6 次，按公式（2）计算其相对标准偏差，作为单次采样量的重复性。

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

式中： s_r —采样量重复性，%；

X_i —单次采样量，mL；

\bar{X} —单次采样量的平均值，mL；

n —测量次数, $n=6$ 。

6.4 保存剂注入量误差

6.4.1 容量比较法

在正常的校准环境条件下, 保存剂注入量分别设置 2mL、10mL 或根据实际保存剂的注入量选取校准点, 用蒸馏水替代保存剂, 启动采样器保存剂注入程序, 将保存剂直接注入容量比较法标准器中, 读取注入量, 每个校准点重复测量 3 次, 按公式 (3) 计算该校准点保存剂注入量误差。

$$\Delta V = \frac{V - \bar{V}}{\bar{V}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔV —保存剂注入量误差, %;

\bar{V} —保存剂注入量 3 次测量的平均值, mL;

V —保存剂设置注入量, mL。

6.4.2 衡量法

在正常的校准环境条件下, 保存剂注入量分别设置 2mL、10mL 或根据实际保存剂的注入量选取校准点, 用蒸馏水替代保存剂, 启动采样器保存剂注入程序, 将保存剂直接注入已知质量的容器 (含盖子) 中, 称取保存剂与容器的质量, 重复上述测量 3 次, 按照公式 (4) 和 (5) 计算该校准点保存剂实际注入质量, 按公式 (3) 计算保存剂注入量误差。

$$\bar{m} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n (m_i - m_{0i}) \quad (4)$$

$$\bar{V} = \frac{\bar{m}}{\rho_{20}} \quad (5)$$

式中: m_{0i} —第 i 次注入保存剂前称量的质量, g;

m_i —第 i 次注入保存剂后称量的质量, g;

n —测量次数, $n=3$;

\bar{m} —3 次注入保存剂质量的平均值, g;

ρ_{20} —水的密度, $\rho_{20}=0.9982 \text{ g/cm}^3$ 。

注: 保存剂注入量误差可以根据实际情况选择上述方法之一。

6.5 等比例采样量误差

在正常运行条件下，将过程仪表校验仪输出的电流信号接入采样器，并调其输出信号使模拟的流量排放速率在 $(30 \pm 1) \text{ m}^3/\text{h}$ ，设置采样器每排放 5 m^3 水采样 100 mL ，启动采样器将样品直接注入容量比较法标准器中，待排放流量累计至 15 m^3 时，读取注入容量比较法标准器中的实际采样总量，并按公式 (6) 计算等比例采样量误差。

$$\Delta Q = \frac{Q_0 - Q}{Q} \times 100\% \quad (6)$$

式中： ΔQ —等比例采样量误差，%；

Q —实际采样总量，mL；

Q_0 —设定采样总量，mL。

6.6 系统时钟时间控制误差

设置采样器为周期采样模式，采样时间间隔为 30 min ，同时启动采样器与秒表，记录采样器启动实时时钟时刻 t_0 ，记录第 1 次至第 4 次采样开始时的时刻 t_i ；且当实时时钟运行 2 h 时，记录采样器与秒表显示的时刻，按式 (7) 和式 (8) 计算系统时钟时间控制误差。

$$\Delta t_1 = 2 \text{ MAX} |(t_{i+1} - t_i)| - 3600 \quad (7)$$

$$\Delta t'_1 = \frac{1}{2} |(t_c - t_0 - t_s)| \quad (8)$$

式中： Δt_1 —1h 系统时钟控制误差，s；

$\Delta t'_1$ —1h 时间误差，s；

t_i —第 i 次采样开始时采样器实时时钟显示的时刻，s；

t_c —运行 2 h 采样器显示的时刻，s；

t_s —运行 2 h 秒表显示的时刻，s。

6.7 温度控制误差

将温度测量设备探头放入采样器恒温室内，启动采样器的温度控制装置，设置温度为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。温度达到稳定状态后开始记录温度测量值，记录时间间隔为

10min，按公式（9）分别计算温度示值误差，取绝对值最大值的误差值作为温度控制误差。

$$\Delta T = T - T_i \quad (9)$$

式中： ΔT —温度控制误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T —设置温度， $T=4^{\circ}\text{C}$ ；

T_i —第 i 次温度测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

i —第 i 次， $i=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反应。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，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔为 1 年，使用特别频繁时应适当缩短。当使用过程中经过修理、更换重要部件等一般需要重新校准。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的，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。

附录 A

水质自动在线采样器校准记录参考格式

客户名称		证书编号	
客户地址			
仪器名称		仪器型号	
生产厂家		仪器编号	
校准地点			
环境温(湿)度	℃	%RH	最大采样量
校准依据			

标准器名称	规格型号	测量范围	编号	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	有效期至	上级溯源机构

1、管路气密性：真空压力表读数 _____

2、单次采样量误差

设置值(mL)	单次采样量(mL)			平均值(mL)	采样量误差(%)	采样量误差测量结果不确定度

3、采样量重复性

设置值(mL)	单次采样量(mL)					平均值(mL)	采样量重复性(%)

4、保存剂注入量误差

容量比较法：

设置值(ml)	保存剂注入量(ml)			平均值(mL)	保存剂注入量误差(%)

衡量法:

$\rho_{20}=0.9982 \text{ g/cm}^3$

设置值 (mL)	保存剂注入 前称量 m_0 (g)	保存剂注入 后称量 m (g)	实际注入质 量 (g)	保存剂质量 平均值 (g)	实际注入量 (mL)	保存剂注入量 误差 (%)

5、等比例采样量误差

设置值(mL)	采样量(mL)			采样总量(mL)	等比例采样量误差(%)

6、系统时钟时间控制误差

测量值					系统时钟时间 控制误差 (s)
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	
					Δt_1 :
					$\Delta t_1'$:
t_c				t_s	

7、温度控制误差

设置温度 ($^{\circ}\text{C}$)	测量值 ($^{\circ}\text{C}$)						温度控制误差 ($^{\circ}\text{C}$)
	1	2	3	4	5	6	

采样量误差测量结果不确定度: _____

校准员: _____ 核验员: _____ 校准日期: _____

附录 B

水质自动在线采样器校准证书(内页)参考格式

校准结果

序号	校准项目	校准点	校准结果	测量结果不确定度	备注
1	单次采样量误差				
2	采样量重复性				
3	保存剂注入量误差				校准方法： 衡量法或 容量比较法
4	等比例采样量误差				
5	系统时钟时间控制误差				
6	温度控制误差				

附录 C

单次采样量误差测量结果的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法

在正常的校准环境条件下，采样量分别设置 100mL、200 mL、500mL 或依据采样器采样瓶最大容量的 10%、50%、100%设置。启动自动采样，将样品直接注入容量比较法标准器中，读取注入量，平行采取 3 个样品，取其平均值作为实际采样量，计算单次采样量误差。

C.1.2 校准环境条件

温度：(5~35) °C，校准期的温度变化在 ±5°C 以内；相对湿度：≤90%。

C.1.3 校准使用标准装置

量入式量筒，其最大允许误差绝对值满足不大于被校采样器的最大允许误差绝对值 1/3 的要求。

C.2 测量模型

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

式中：

ΔX -单次采样量误差，mL；

\bar{X} -单次采样量 3 次测量的平均值，mL；

X -设置采样量，mL。

C.3 测量不确定度来源和传播公式

由公式 (C.1) 得： X 为被校采样器采样量的设定值，是一个常数。因此影响测量不确定度的因素主要有：容量比较法标准器引入的不确定度，单次采样量重复性引入的不确定度。各不确定度分量相互独立。

根据不确定度传播律可得：

$$u(\Delta X) = cu(\bar{X}) \quad (\text{C.2})$$

其中：灵敏系数为： $c = \frac{\partial \Delta X}{\partial X} = -1$

C.4 标准不确定度分量评定

以采样量 100ml 为例，对单次采样量误差测量结果的不确定度进行评定。

C.4.1 容量比较法标准器引入的标准不确定度 $u_1(\bar{X})$

选取标称容量为 250mL 的量入式量筒作为容量比较法标准器，其最大允许误差为 $\pm 1.0\text{mL}$ ，服从均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ 。则容量比较法标准器引入的标准不确定度分量为：

$$u_1(\bar{X}) = \frac{|MPE|}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.578\text{mL}$$

C.4.2 重复性引入的标准不确定度 $u_2(\bar{X})$

将采样量设置为 100mL，对其进行 10 次重复性测量，测量值见表 C.1。

表 C.1 单次采样量测量值

单次采样量测量值 (mL)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100.2	102.6	100.8	102.4	101.0	102.7	101.3	103.0	101.4	100.9

由上表，根据公式 (C.3)、(C.4) 计算单次采样量的算术平均值及单次实验标准偏差

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (\text{C.4})$$

平均值为 101.64mL，单次测量的实验标准偏差为 0.911mL，实际校准中重复测量 3 次取平均值，因此实际量取的采样量重复性引入的标准不确定度分量为：

$$u_2(\bar{X}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.911}{\sqrt{3}} = 0.526\text{mL}$$

C.4.3 量入式量筒的分辨力引入的标准不确定度 $u_3(\bar{X})$

选取标称容量为 250mL 的量入式量筒作为容量比较法标准器，其分度值 2mL，按照分辨力 0.2mL 计算，则量入式量筒的分辨力引入的标准不确定度为：

$$u_3(\bar{X}) = 0.289\delta = 0.0578\text{mL}$$

量筒的分辨力引入的标准不确定度远远小于重复性引入的不确定度，分辨力引入的标准不确定度可以忽略。

C.4.4 标准不确定度汇总表

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

标准不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度
$u_1(\bar{X})$	容量比较法标准器引入的不确定度	0.578mL
$u_2(\bar{X})$	重复性引入的不确定度	0.526mL

C.5 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta X) = \sqrt{(u_1(\bar{X}))^2 + (u_2(\bar{X}))^2} = \sqrt{(0.578)^2 + (0.526)^2} = 0.79 \text{ mL}$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子为 $k=2$ ，采样器 100mL 单次采样量误差测量结果的扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c(\Delta X) = 2 \times 0.79 = 1.6\text{mL}$$

采样器 100mL 单次采样量误差测量结果的相对扩展不确定度为：

$$U_{\text{rel}} = 1.6\%, \quad k=2$$