

中华人民共和国国家计量技术规范

《水质自动在线采样器校准规范》

编制说明

水质自动在线采样器校准规范编制小组

2022/08/03

《水质自动在线采样器校准规范》编制说明

1 任务来源

根据国家市场监督管理总局“2021 年计量技术规范制定、修订计划”以及“全国生态环境监管专用计量测试技术委员会”通知,《水质自动在线采样器校准规范》制定的项目被列入 2021 年国家计量技术规范制定计划,归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为河北省计量监督检测研究院、河北省产品质量安全检测技术中心、天津市生态环境监测中心、青岛市计量技术研究院和河北德润厚天仪器制造有限公司等。

2 编制规范的目的和意义

水质自动在线采样器是自动在线采集水质样品的仪器,可按照预定设置的采样方式,将自动采集的水样定量注入采样瓶中,为化学需氧量、总有机碳、氨氮等水质自动分析仪以及后续实验室分析测量提供样品,广泛应用于地表水和废水采样监测。

工厂排放污水的水质、水量往往在短时间内有很大变化,生活污水也随着人们生活习惯及季节变化而改变,水体和河流的污染情况较为复杂,人工采样很难满足对水质实时采集样品监控的要求,尤其当前在用立法和经济手段提升水环境管理以及水资源保护的工作中,如何采集具有代表性水样的方法及其正确性,就显得尤为重要。

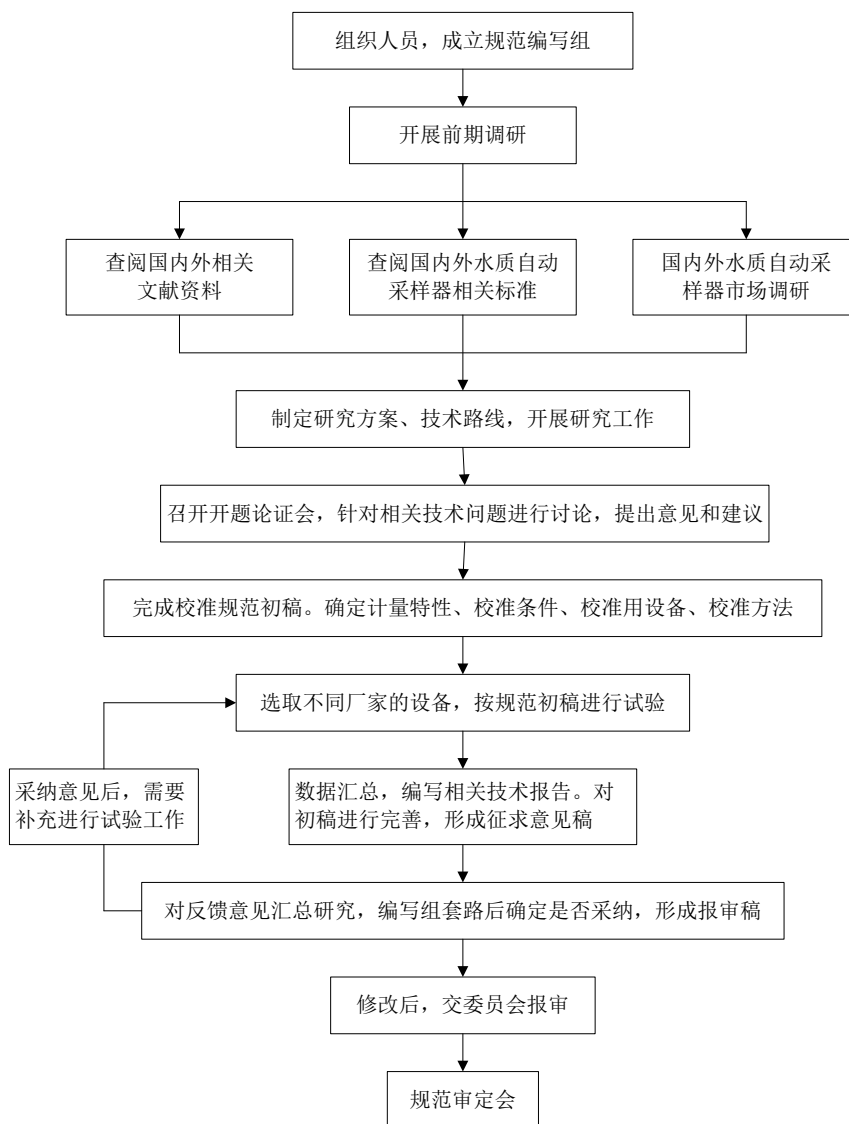
水质自动在线采样器可以对排放的污水全天候 24 小时不间断采样,所采集的水样较为真实的反映出水体质量和污染变化趋势,可为水质环境治理提供可靠的依据。目前水质自动在线采样器主要分为等比例采样(时间等比例采样、流量等比例采样)、混合采样、分瓶采样等方式,对样品进行在线自动采集,便于测试某些水质参数在某个时间段内的平均值,或在不同时间的变化,为水质控制、治理提供第一手资料。

目前国内上海、北京、广州、河北、青岛等地均有国内的生产企业,以河北德润厚天仪器制造有限公司、杭州科盛机电设备有限公司、北京市格雷斯普科技开发公司、北京万维盈创科技发展有限公司、青岛路博建业环保科技有限公司等生产厂家为代表,国外有美国哈希公司等公司。随着环境治理的深入,需求的增长,新的生产企业不断涌现,在与水质在线监测仪器联合安装使用的同时,功能与计量参数均在不断完善和提升。

生态环境部行业标准 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》、HJ 354-2019

《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》、HJ 355-2019 《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行技术规范》以及河北省、河南省一些地方标准也都对水质自动采样器技术要求、安装、验收等提出了相应要求。同时部分地区生态环境管理部门还要求在采集的水样中自动添加定量的保存剂，达到有效保存水样的目的，同样存在计量准确性的要求，但计量技术法规在此项目上尚处于空白，缺乏国家统一的计量技术规范。为了对该产品进行量值溯源，保障监测数据的准确，因此急需制定校准规范，以满足计量工作的需求，评价计量器具产品的计量特性，促进产品质量的提升，服务于环境监管与检测，既具有经济效益，同时更具有重要的社会效益。

3 项目的技术路线



4 规范制定的主要工作过程

2021年6月,《水质自动在线采样器校准规范》列入2021年国家计量技术规范制修订计划。接到任务后,立即成立规范起草小组,起草小组成员由多年从事计量、环境监测、仪器研发生产等相关人员组成,制定了规范编写实施计划。

2021年7月至9月,查阅资料及调研,在对国内外生产厂家、技术指标等进行充分调研,对水质自动在线采样器相关标准、规范充分研究的基础上,制定了水质采样器的计量特性及校准方法,在相关实验的基础上,形成校准规范的草稿。

2021年10月25日,采用远程腾讯会议的方式召开了开题论证会。会议邀请项目主审人、跟踪专家和环境、计量等领域专家对项目开题报告以及编写的《水质自动在线采样器校准规范》草案进行论证。专家对技术规范的提出具有较强的针对性和实用价值给与肯定,针对规范的相关技术问题进行了讨论,并提出了相应的意见和建议。

2021年11月至12月,联合有关生产厂家,考量了校准方法的适用性,并对校准规范进行了修改和完善,形成规范初稿。

2022年3月4日,全国生态环境监管专用计量测试技术委员会组织召开了规范调度会,编制组对规范的编制情况进行了汇报,与会专家提出部分意见和建议。

2022年3月,继续进行实验验证及方法适用性的研究,在大量调研和征求意见的基础上,在生产企业的大力支持下,起草成员对国内外主流品牌的水质自动在线采样器进行了大量的试验工作,对单次采样量误差、采样量重复性、等比例采样量误差、系统时钟时间控制误差和温度控制误差等主要计量特性进行了系统的试验研究,处理了大量实验数据,形成了规范征求意见(初稿)、编制说明、实验报告、不确定度评定等技术文件。

2022年7月,编制小组召开内部线上沟通会议,再次对形成的征求意见初稿、不确定度评定报告等技术文件进行沟通、讨论,形成一致意见,根据意见修订,形成征求意见稿。

2022年8月,向委员会提交征求意见稿及相关技术资料,向全国进行意见征集。

5 规范编写的原则与依据

本规范制定以国内和国际实际情况为出发点,体现科学性、合理性、先进性、实用性,使规范校准项目、技术要求及校准方法与国家、行业标准、技术规范相符合。

未查询到水质自动在线采样器的相关国际标准与国际建议,本规范制定主要依据及参考了以下文件:

- JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程
- 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
- JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则
- JJF1662-2017 时钟测试仪校准规范
- CJ/T 252-2007 城镇排水自动监测系统技术要求
- 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
- HJ 354-2019 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范
- HJ 355-2019 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行技术规范

6 规范的主要内容及技术关键

规范起草小组充分考虑水质自动在线采样器自身的产品特点及使用要求、目前国内的制造技术水平以及国际该类产品的水平等因素，确定了科学合理的技术指标和校准方法。同时考虑了在计量特性和校准方法上与现行有效的行业标准和国家标准的协调性与一致性。通过对以河北德润厚天仪器制造有限公司、北京万维盈创科技发展有限公司、北京环科环保技术有限公司、青岛路博建业环保科技有限公司、美国哈希等公司为代表的国内外生产企业生产的水质自动在线采样器进行试验和论证，确定该规范计量特性。

6.1 适用范围与概述

水质自动在线采样器采用微电脑控制技术，通过高精度蠕动泵实现水样的自动采集和计量控制，可在无人值守的情况下按时间比例、流量比例等多种模式自动采样，采集的水样可送到实验室进行各种分析，是环保监测部门、排污企业掌握水质情况、计量收费的理想工具，是减排工作的重要技术手段。广泛应用于环保部门、污水处理厂、排水管理处、污水排放企业对地表水、水处理工艺过程、企业总排污口进行水样的自动采集和自动冷藏。因此，本规范适用于水和废水水质自动在线采样器的校准。同时，对于其他类型的水质自动采样器校准可参照本规范。

6.2 计量特性的确定

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，主要体现在准确采集样品，即主要围绕采样容量的准确，因此主要计量特性是对容量的校准。目前，HJ/T 372-2007《水质自动采样器技术要求及检测方法》标准中规定了水质自动采

样器的技术性能要求和性能检测方法，随着HJ 353-2019、HJ 354-2019、HJ 355-2019等相关标准的发布实施，对水质自动在线采样器在功能等方面也提出了更高的要求。随着技术的发展，各仪器生产厂家对仪器的性能指标基本都进行了改进。

表 1 水质自动采样器生产厂家参数汇总表

序号	生产厂家	仪器型号	仪器性能指标							采样方式
			采样量 误差	等比例 采样量误差	系统时钟 误差	温度控制 误差	采样垂直 高度	水平采样 距离	管路系统 气密性	
1	河北德润厚天 仪器制造有限 公司	DR-803	±7%	±8%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 1s$	±1.5℃	≥8m	≥80m	≤-0.085MPa	定时采样、时间等比、流量等比、 流量跟踪、外控采样
2	江苏汇环环保 科技有限公司	DEK-1302	±10%	≤±10%	$\Delta 1 \leq 0.03\%$ $\Delta 12 \leq 1s$	≤±1℃	> 5m	> 50m	≤-0.05MPa	周期采样、同步采样、 整点采样、流量比例
3	北京市格雷斯 普科技开发公 司	FC-9624YL	≤5%	±10%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30S$	±2℃	8.7m	80m	≤-0.08MPa	等时间、流量等比、外控采样
4	北京环科环保 技术公司	HBCY-2C	±5ml	±10%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30s$	±2℃	> 5m	> 50m	≤-0.05MPa	周期、定时、累积流量、瞬时流量、 流量周期
5	北京万维盈创 科技发展有限公司	Smart WQS2000	±7%	±8%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 2s$	±1.5℃	≥8m	≥80m	≤-0.085MPa	定时采样、时间等比、流量等比、 流量跟踪、外控采样
6	浙江小桥流水 环境科技有限 公司	XW-1	±10%	±10%	±1s/天	±2℃	≥8m	≥50m	≤-0.08MPa	周期比例、定时定量、 定流定量
7	青岛路博建业 环保科技有限 公司	LB-8000K	±7%	±8%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30s$	±1.5℃	≥8m	≥80m	≤-0.085MPa	定时、周期、流量比对、 同步、超标
8	杭州科盛机电 设备有限公司	SBC-6000	±10%	±10%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30s$	±2℃	≥6m	≥60m	≤-0.08MPa	定时、定流、流量比例、 同步、超标
9	南京佰林特智 能仪器有限公 司	BR-CY500	±8%	±10%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30s$	±1.5℃	≥6m	≥60m	≤-0.05MPa	定时、外控、同步、超标
10	江西怡杉环保 股份有限公司	YSM-CY100	±10%	±15%	$\Delta 1 \leq 0.1\%$ $\Delta 12 \leq 30s$	±2℃	> 5m	> 50m	≤-0.05MPa	定时、时间比例、流量比例、外控
11	哈希水质分析 仪器(上海)有 限公司	AS 950	±5%	±10%	±1s/天	±0.8℃	≥8m	≥80m	≤-0.08MPa	时间加权、流量加权、时间表、流量表、 事件触发

因此，通过汇总并分析主流生产厂家的计量参数（详见表1），分析HJ/T 372-2007中关于水质自动采样器的技术指标要求，结合水质自动采样器的现场需求和应用，以及产品自身的计量特性，本规范确定了单次采样量误差、采样量重复性、等比例采样量误差、保存剂注入量误差、系统时钟时间控制误差和温度控制误差等6项计量特性，作为水质自动在线采样器的计量特性，具体详见表2。

表 2 水质自动在线采样器计量特性

类型	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。	

6.2.1 单次采样量误差

水质自动在线采样器为实现自动采集水样，可按照预定程序，将定量的水样自动采集到采样瓶中。采样量误差作为水质自动在线采样器的一项基本指标，用于衡量水质自动在线采样器采样量的准确性。为了保证水质自动在线采样器采样量准确，本规范将单次采样量误差作为一项计量特性。通过对不同厂家仪器进行测试，结合实际情况，本规范规定单次采样量误差不超过 $\pm 10\%$ 。

6.2.2 采样量重复性

采样量重复性是计量器具的重要计量特性，它表示测量过程所有的随机效应对测得值的影响。通过对不同厂家仪器进行测试，以及重复性与示值误差的对应关系，本规范规定采样量重复性采用相对标准偏差的概念，重复性为不大于3%。

6.2.3 等比例采样量误差

等比例采样指排污单位每排放一定体积的污水，水质自动在线采样器自动采集一定量的水样，排放污水的体积量与采集的水样量形成一定的比例关系。为了保证水质自动在线采样器能够实现等比例采样功能，满足相关要求，本规范将等比例采样量误差作为一项计量特性。通过对不同厂家仪器进行测试，本规范规定等比例采样量误差为不超过 $\pm 15\%$ 。

6.2.4 保存剂注入量误差

水质自动在线采样器在实际应用过程中,自动采集的水样需要采样器能够自动添加保存剂,以便不能及时分析样品时,防止水样的化学性质发生变化。对于注入的保存剂的量需要准确的定量,才能达到延长水样保存时间的要求。根据上述监测要求,在大部分水质自动采样器中增加了该项功能及计量准确度的要求。该项功能也是通过采样器内部的蠕动泵及对于泵蠕动时长的控制实现的,本规范将保存剂注入量误差作为一项计量特性,通过对相关监测方法标准的分析、以及不同厂家仪器测试数据,本规范规定保存剂注入量误差为不超过 $\pm 15\%$,但该项计量特性仅针对具备该功能的采样器。

6.2.5 系统时钟时间控制误差

水质自动在线采样器在定时采样、时间等比例采样、流量等比例采样等模式下工作时,均与水质自动在线采样器的系统时间有关。为了保证水质自动在线采样器能够在相应模式下准确启动工作以及采样器时钟的准确性,本规范将系统时钟时间控制误差作为一项计量特性。通过对不同厂家仪器进行测试,确定1h系统时钟控制误差与时间误差均不大于3s。

6.2.6 温度控制误差

根据采样等相关方法、技术规范要求,水质自动在线采样器采集的水样,对于测量化学需氧量、氨氮等参数前的存储需要低温保存,一般在 4°C 左右的环境中,为了保证采集的水样性质稳定,具备温度控制且要求在一定范围内,是保存采集样品的基本要求。因此将温度控制误差作为一项计量特性。通过对不同厂家仪器进行测试,本规范规定温度控制误差的计量特性不超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

6.3 校准条件

6.3.1 环境条件

参照 HJ 353-2019 《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N 等)安装技术规范》等标准,要求监测站房应安装空调和冬季采暖设备。本规范按照实验室常规基本要求,确定环境温度: $5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$,温度波动应不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$;湿度: $\leq 90\% \text{RH}$ 。

6.3.2 测量标准及其它设备

6.3.2.1 容量标准装置

容量的计量特性的校准方法有两种:衡量法与容量比较法。

衡量法:使用天平称量排出纯水的质量,根据温度、密度等因素进行计算得到容量,

这种方法准确度高，是仲裁方法。

容量比较法：将纯水直接排到符合要求的容器中，直接读取排出水的容量。

两种方法均可以采用，只要按照标准装置与被校准满足溯源关系的原则选取适宜的标准器即可。容量比较法操作简单方便，因此在规范中，对于采样相对较大容量的计量特性单次采样量误差、采样量重复性、等比例采样量误差校准时建议选择容量比较法，而对于保存剂注入量误差可以根据具备的标准器，选择衡量法或容量比较法均可。

a) 容量比较法标准器

容量标准装置是对采样量进行测量的标准器。按照计量标准器与被校准计量器具的溯源关系，给出了选择的原则，有利于利用机构在自身具备条件的基础上选择使用，不用重复配备计量标准器，也可以选择订制专用的标准器。其原则就是在测量范围要求是：容量标准装置应大于被校水质自动在线采样器的容量，容量标准装置最大允许误差绝对值应不大于被校水质自动在线采样器的最大允许误差绝对值的 1/3。容量标准装置可采用量入式量筒（In）等常用玻璃量器、专用玻璃量器等。

由于是要测量采样器采集水样的容量，也就是需要测量注入标准容器水样的容积，因此对于如果选用量筒作为标准器具时，要选用量入式量筒，即有 In 标识的（具体不同量筒的容量允差详见 JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程）。量筒计量要求见表 3。

表 3 量筒计量要求一览表

标称容量/mL		5	10	25	50	100	250	500	1000	2000
分度值/mL		0.1	0.2	0.5	1	1	2 或 5	5	10	20
容量允许 /mL	量入式	±0.05	±0.10	±0.25	±0.25	±0.5	±1.0	±2.5	±5.0	±10
	量出式	±0.10	±0.20	±0.50	±0.50	±1.0	±2.0	±5.0	±10	±20

b) 衡量法标准器

为了保证测量的准确性，本规范采用衡量法对水质自动在线采样器的保存剂注入量进行测试，即采用称重法测量。称重时采用电子天平，其技术指标要求：测量范围大于被称量的样品（含容器）质量，准确度 ⑪ 级，实际分度值 $d=1\text{mg}$ ，也就是大家习惯上说的，最小读数 0.001g 或者称作的千分之一电子天平，即可满足要求。分析实验室称量试剂一般电子天平是最小读数 0.0001g 的天平，属于常规试验或校准仪器。

6.3.2.2 温度测量设备

用于校准温度控制误差时测量水质自动在线采样器冷藏箱内实际温度。其技术指标

要求：测量范围（0~50）℃，分度值：0.1℃，最大允许误差不超过±0.2℃。但要注意该测量设备，探头与显示部分应是有连接线，这样有利于测量过程保持温度控制单元正常运行。

6.3.2.3 电子秒表

用于校准系统时钟时间误差时的计时。其技术指标要求：

分度值不大于 0.1s，最大允许误差不超过±0.5s/d（日差）。

6.3.2.4 过程仪表校准仪

用于校准等比例采样量误差时提供模拟流量信号。其技术指标要求：

输出直流电流：（4~20）mA，最大允许误差不超过±0.1%。

6.3.2.5 真空压力表

用于校准前进行准备工作时，对水质自动在线采样器的管路气密性进行检查。其技术指标要求：

测量范围（-0.1~0）MPa，准确度 1.6 级。

6.4 校准项目和校准方法

6.4.1 校准项目

根据水质自动在线采样器的技术指标，确定校准项目为：单次采样量误差、采样量重复性、等比例采样量误差、保存剂注入量误差、系统时钟时间控制误差和温度控制误差。

6.4.2 校准方法

6.4.2.1 准备工作

水质自动在线采样器一般采用蠕动泵进行采样，蠕动泵工作时是通过对泵管进行交替挤压和释放使泵管内形成负压来输送流体。为了保证单次采样量误差、采样量重复性、等比例采样量误差校准时的准确性，在校准前需要对水质自动在线采样器的管路气密性进行检查，在管路气密性符合要求的情况下，可进行校准工作。管路气密性检查具体方法如下：

在采样器进水口处接入真空压力表，手动启动采样泵，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。（上述操作的前提是要求排空管路的水）

6.4.2.2 单次采样量误差校准

根据水污染源对水质自动在线采样器的实际需求和现场应用情况,水质自动在线采样器的单瓶最大容量一般为 500 mL (有的厂家 1000mL), 为了满足不同现场需求, 使校准结果具有可比性, 我们确定水质自动在线采样器单次采样量误差校准点一般选择 100mL、200 mL、500mL 三个点或依据采样器采样瓶最大容量的 10%、50%、100% 设置。为了保证测量的准确性, 校准时每设置一个采样量要平行采 3 个样品, 取其平均值作为实际采样量, 具体校准步骤如下:

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校准器中, 读取注入量, 每个校准点重复 3 次, 计算实际采样量与设置值之间的相对误差, 作为水质自动在线采样器的单次采样量误差。

6.4.2.3 采样量重复性校准

按照重复性通用的校准方法, 规定在正常的校准环境条件下, 选取单次采样量误差中的最小采样量, 重复测量 6 次, 计算其相对标准偏差, 作为单次采样量的重复性, 为提高效率可以与示值误差同步进行。

6.4.2.4 等比例采样量误差校准

在对等比例采样量误差校准时, 根据采样方式的要求, 需要给采样器设置一定的采样流量与方式, 即每排放一定体积的污水, 水质自动在线采样器采集一定量的污水, 污水排放量和采样量形成一定的比例关系。由于厂家不同, 对于该功能控制不尽相同, 现场情况各异, 不同现场污水排放流量也不尽相同, 为便于快速实施现场校准, 经过试验验证, 采用过程仪表校准仪输出的电流信号代替流量计输出的流量信号, 校准时只需将过程仪表校准仪输出的电流信号接入水质自动在线采样器流量信号接口即可。设定了在正常运行条件下, 将过程仪表校验仪输出的电流信号接入采样器, 调节信号发生器输出信号使模拟的流量排放速率在 $30\text{m}^3/\text{h}$ 左右, 设置采样器每排放 5m^3 水采样 100mL, 启动采样器将样品直接注入容量比较法校准器中, 待排放流量累计至 15m^3 , 即采样器完成三次采样的校准方法, 既能充分保障计量特性的溯源, 又能缩短校准周期, 减少校准期间对水质监测工作的影响。

6.4.2.5 保存剂注入量误差校准

该功能是为后续人工监测项目提供样品或超标留样等设置的, 起到确保水样在规定的时间内物理化学性质不发生变化的作用。比如对于化学需氧量的测定, 根据 HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》“如不能立即分析时, 应加入硫酸至

pH<2，置于 4℃ 保存，保存时间不超过 5d”。根据实验测试，1000mL 水样（pH 为中性）中加入约 2mL 浓硫酸，水样的 pH 值即可小于 2。兼顾采样现场其他保存剂的需求和加入量，确定保存剂注入量误差校准点选择 2mL 和 10mL 两个校准点，这个范围基本能够满足水样添加不同保存剂的需求。或者也可以根据用户后续分析需要自行确定校准点 2 至 3 个。由于保存剂是化学试剂，具有腐蚀性，为了保证校准人员健康和安，便于操作，采用纯水（蒸馏水或去离子水）代替保存剂。

该项计量特性规范中由于测量的体积数值较小，可根据满足要求的容量标准装置选择容量比较法，也可以选择衡量法，校准方法可以二选一。其中电子天平是化学分析实验室必备的称量仪器。采用容量比较法时，用容量标准器直接量取保存剂注入量的体积；采用衡量法时，即采用电子天平称取采集保存剂的质量，再根据密度，计算体积。

在衡量法的校准中，需要测量排出水的温度，查找该温度下水的密度，计算体积，因为水的温度不同密度不尽相同，不同水温度下的密度列表如下（表 4）：

表 4 不同水温度下的密度

温度（℃）	5	10	15	20	25	30	35
密度（g/cm ³ ）	0.99996	0.99973	0.99913	0.99823	0.99706	0.99658	0.99406

根据表 3 的数据，如以 20℃ 水的密度值计算注入量容积或示值误差，对于 35℃ 温度的水，使用 20℃ 密度引入的不确定度分量最大不超过 0.42%，远远小于保存剂注入量误差±15%的要求，可以忽略不计，因此，该项水的密度给出 20℃ 下的密度， $\rho=0.9982 \text{ g/cm}^3$ ，统一使用一个密度值进行计算，不需测量注入水的温度及查该温度下的密度，在不确定度允许的范围内，简化操作流程，提高工作效率。

校准点及介质的选取选择：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。

a) 容量比较法：将样品直接注入容量比较法校准器中，直接读取注入量，重复 3 次，取其平均值作为保存剂实际注入量，计算保存剂实际注入量与设置量之间的相对误差，作为保存剂注入量误差。

b) 衡量法：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（含盖子），3 次重复测量平均值作为保存剂实际注入量，将质量换算成体积，计算保存剂注入量的相对标准偏差。

6.4.2.6 系统时钟时间控制误差校准

水质自动在线采样器在定时采样、时间等比例采样等模式下工作时，均与系统时钟以及有关，系统时钟直接影响采样的时间以及采样方式控制的功能。为了保证采样时间的准确性，本规范将系统时钟时间控制误差作为校准项目。为了缩短校准周期，减少校准期间对水质自动在线采样器工作的影响，且能正确评价采样器的系统时钟的功能与时钟的准确。内容的术语引用了 JJF 1662-2017《时钟测试仪校准规范》。

具体校准步骤如下：设置采样器为周期采样模式，采样及记录时间间隔为 30min，同时启动采样器与秒表，分别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 ；当采样器实时时钟运行 2h 时，同时记录秒表显示时间，分别计算系统时钟控制误差和时间误差。

6.4.2.7 温度控制误差校准

根据 HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》中“如不能立即分析时，应加入硫酸至 $\text{pH}<2$ ，置于 4°C 保存，保存时间不超过 5d”。HJ 535-2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》中“如需保存，应加入硫酸使水样酸化至 $\text{pH}<2$ ， $2^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 下可保存 7 天，保存时间不超过 5d”等等，因此确定了机箱内温度控制以测量 4°C 下的计量特性为代表。具体位置就以放置采样瓶那一层的中间点作为测量点，即：将温度测量探头悬空放置在采样瓶存放层的中间位置，设置控制温度为 4°C ，待温度稳定后，每隔 10min 测量其温度一次，计算温度控制误差。

7 总结

在本规范的制定过程中，编制小组以技术资料及相关标准、试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，并结合不同行业领域专家的意见和建议，严格依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编写，制定了水质自动在线采样器校准规范。经过大量试验证明，本规范校准项目和校准方法适用于水质自动在线采样器的校准，操作性强，建议的技术指标符合仪器技术要求以及用户需求。