中华人民共和国国家计量技术规范

《水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范》

编制说明

水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范编制小组

《水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范》编制说明

1 任务来源

根据国家市场监督管理总局"2023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,《水中五日生化需氧量电化学探头测定仪校准规范》制定的项目被列入2024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。起草单位为天津市生态环境监测中心、河北省产品质量安全检测技术中心、河北省计量监督检测研究院、中国环境监测总站。

2 编制规范的目的和意义

目前国内在用的水中五日生化需氧量监测仪使用机械臂全自动操作,实现快速高效批量化检测,通过电极测定水中溶解氧,从而实现对待测成分进行定量分析。该类仪器主要由检测系统、控温系统、数据与传输系统等部分组成,广泛应用于化工、造纸、冶金、酿造等行业的工业废水、生活污水以及江湖流域地表水等监测领域。

编制此规范是环境监管工作的需要。习近平总书记在党的二十大报告中指出,要深入推进环境污染防治,持续深入打好碧水保卫战,推动绿色发展,促进人与自然和谐共生。根据中共中央、国务院《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》《法治政府建设实施纲要(2021-2025 年)》的要求,国家生态环境部制定了《"十四五"生态环境监测规划》,提出生态环境监测监管效能大幅提升的目标,全面建设以排污许可制为核心的固定污染源执法监管体系,构建水生态监测网络,推进监测装备现代化,健全监测评价制度,保证监测数据的真实性和准确性。而水质监测仪的监测数据为政府相关部门开展水污染质量评价、水资源论证评价、精准治污,科学治污,依法治污等提供依据,支撑政府部门决策制定。因此这类仪器的数据准确可靠性显得尤为重要,而仪器有效计量溯源是其数据准确有效的重要保障。

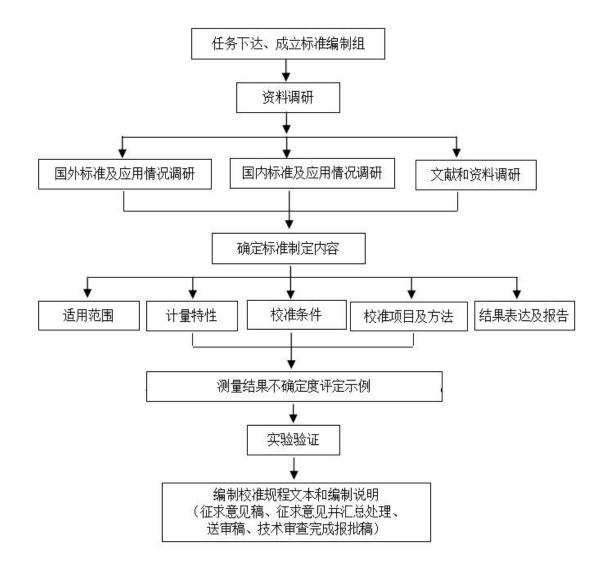
编制此规范是实现生态环境智慧监测的基础。2023年初,生态环境部印发了《生态环境智慧监测创新应用试点工作方案》(环办监测函〔2022〕63号)。随

着智能化、自动化技术在生态环境监测领域广泛应用和数字化时代的到来,手工监测在现代监测业务体系中所占比重将越来越小。目前,原纯手工监测的大多数常规项目均已开发了全自动仪器,全自动智能实验室技术的日渐成熟。生态环境智慧监测创新应用试点浙江省杭州生态环境监测中心已成功建立了水质监测的智能实验室。传统的量值溯源体系不再适用于高度集成自动化的仪器设备。

编制此规范是五日生化需氧量监测技术发展的要求。随着监测技术自动化程度的提高,五日生化需氧量等传统的耗时耗人力项目,已由高度智能自动的仪器设备所替代。目前稀释与接种法原理的五日生化需氧量监测仪制造厂家众多,国产以北京兰友科技斯卡拉分析仪器(上海)有限公司、天津市赛普环保科技发展有限公司、山东德天环保设备有限公司、青岛聚创环保集团有限公司等为代表,国外生产厂家以德国 WTW 公司为代表,应用广泛。但是由于目前的校准规程仅适用于某一部分的仪器性能的校准,不能满足全过程量值溯源的要求。为确保测量数据的精准有效性,急需需制定与之适应的计量校准规范。

水中五日生化需氧量的方法,按照原理主要分为:溶解氧差法、微生物传感器法和活性污泥曝气降解化学需氧量差法,其中溶解氧差法包括测压法、电化学法等。目前,全国多省市均开展了水中五日生化需氧量的监测实验,该校准规范的制定和实施,将为解决当前该类仪器的溯源问题提供技术依据,确保其量值统一。为水中五日生化需氧量监测仪产品的生产、使用、运维等过程的质量评价提供技术保障,规范市场竞争,促进水质监测健康有序发展。为规范水中五日生化需氧量监测仪日常校验工作提供校准方法,进而保障生态环境监测数据准确可靠,为环保等部门科学治污、精准治污、依法治污,持续改善生态环境质量提供计量技术支撑,经济、社会效益显著。

3 项目的技术路线



4规范制定的主要工作过程

2024年2月,《水中五日生化需氧量电化学探头测定仪校准规范》列入2024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。

2024年3月~8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,对水质生化需氧量电化学探头测定相关标准、规范充分研究的基础上,对浓度示值误差、浓度重复性、温度偏差、温度波动性、温度均匀度等主要计量特性进行了系统的试验研究,制定了水质生化需氧量电化学探头测定仪的计量特性及校准方法,在相关实验的基础上,形成校准规范的初稿。

2024年8月22日,按照全国生态环境监管专用计量测试技术委员会(MTC41)《关于2024年国家计量技术规范制修订项目开题论证会的通知》精神及要求,组织专家组召开了《水中五日生化需氧量电化学探头测定仪校准规范》线上开题论证会。专家组认真审查了规范编制组提交的规范初稿,听取了规范编制组关于适用范围、计量溯源性、规范主要内容和技术路线、后续工作安排等方面的汇报,经质询讨论专家组一致同意开题,并提出以下建议:

- 1、校准规范的题目修改为"水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范"。
- 2、在充分调研和实验的基础上,结合全自动稀释过程的影响,进一步优化 BOD5 示值误差指标,并完善测量结果的不确定度评定。

5 规范编写的原则与依据

本规范制定以国内实际情况为出发点,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。 本规范制定主要依据及参考了以下文件:

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

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

JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程

JJF 1101-2019 环境试验设备温度、湿度参数校准规范

JJG 291-2018 溶解氧测定仪检定规程

HJ 505-2009 水质五日生化需氧量(BOD5)的测定稀释与接种法

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。

6 规范的主要内容及技术关键

规范起草小组充分考虑水中五日生化需氧量全自动测定仪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。通过对水中五日生化需氧量全自动测定仪进行试验和论证,确定该规范计量特性。

6.1 适用范围与概述

本规范适用于自动稀释与接种方法的水中五日生化需氧量全自动测定仪的校准。

水中五日生化需氧量全自动测定仪可监测地表水、生活污水和工业废水等水体中五日生化需氧量浓度。

仪器测量采用稀释与接种法,可按程序设置由测定探头自动完成水中溶解氧浓度的测定,也可实现溶氧电极自动清洗等功能,配有 20℃生化培养箱对样品恒温培养,最后由内置计算程序根据溶氧浓度和相应的稀释倍数自动计算出五日生化需氧量结果数据。

6.2 计量特性的确定

现行 JJG 824-1993《生物化学需氧量(BOD)测定仪检定规程》适用于测压 法和电化学法的测量方法。JJF(津) 02-2019《生化需氧量(BOD)快速测定仪校 准规范》仅适用于微生物传感器快速测定法。以上两个规程仅对仪器的溶解氧测 量部分进行了校准,不包括样品的稀释、培养过程,不适合现有仪器的校准。

目前市面上常见各仪器生产厂家的性能指标如下表所示。

表 1 水中五日生化需氧量测定仪生产厂家参数汇总表

序		仪器型号		仪器性的			口帕炸	
号	厂家(品牌)		测量 范围	检测限	准确度	重现性	品牌特点	
1	斯卡拉(Skalar) 分析仪器(上 海)有限公司	SP2000	0∼2000 mg/L	0.05mg/L	±0.1%	1%	自动添加接种液、添加稀释 液、测量溶解氧、清洗电极和 搅拌器、BOD5 结果计算	
2	天津市赛普环 保科技发展有 限公司	BODAuto-2100	2~6000 mg/L	0.01mg/L	0.01 mg/L	0.1mg/L	自动搅拌功能保持样品溶解 氧均匀,溶解氧膜电极具有自 动温度补偿和自动气压补偿 功能	
3	北京兰友科技 有限公司	BOD-KO-2	0.00-19.99 mg/L	0.01 mg/L	0.01 mg/L	0.1mg/L	具有自动电极校正功能,每一 天的校正数据自动进行存储	

4	山东德天环保 科技有限公司	DT-803	0~4000 mg/L	0.05 mg/L	0.01 mg/L	1%	数字直显 BOD 数值、性能稳定,漂移少、维护率低
5	海阳市启恒环 保科技有限公 司	QH-101	0∼1000 mg/L	0.1mg/L	0.02 mg/L	1%	智能测控技术,无线数据传输,方便实时查看测定数据结果
6	青岛聚创环保 集团有限公司	JC-870H	0~800 mg/L	0.05 mg/L	±0.2%	0.1mg/L	仪器智能化,可实现自动开关 机,全按键操作,可连接电脑 直接上传数据。
7	德国慕尼黑 WTW 公司	OxiTopIS6	0~4000 mg/L	0.1mg/L	±1%	1%	自动添加接种液、添加稀释液、测量溶解氧、清洗电极和搅拌器、BOD5 结果计算

因此,通过汇总并分析主流生产厂家的计量参数(详见表1),结合水中五日生化需氧量全自动测定仪的需求和应用,以及产品自身的计量特性,本规范确定了溶解氧和 BOD_5 的浓度示值误差,重复性,培养温度的偏差、波动度、均匀度等7项计量特性,作为水中五日生化需氧量全自动测定仪的计量特性,具体详见表2。

表 2 水中五日生化需氧量全自动测定仪计量特性

校	准项目	技术指标			
添	浓度示值误差	±0.50mg/L			
溶解氧	重复性	不超过 0.15 mg/L			
DOD	示值误差	±15%			
BOD ₅	重复性	≤5%			
	偏差	±1.0°C			
温度	波动度	±0.5°C			
	均匀度	0.5℃			
注:以上指标-	一般不用于符合性判定				

6.2.1 溶解氧浓度示值误差

五日生化需氧量由培养前后溶解氧的质量浓度之差,计算每升样品消耗的溶解氧量,以BOD5形式表示,溶解氧的数值作为计算五日生化需氧量的原始数据,决定着测定结果的准确性。《溶解氧测定仪检定规程(JJG 291-2018)》之"3.3溶解氧浓度示值误差"中规定"仪器的溶解氧浓度示值误差首次检定应不超过±0.30 mg/L,后续检定应不超过0.50 mg/L。"为了保证水中五日生化需氧量全自动测定仪的准确性,本规范将溶解氧浓度示值误差作为一项计量特性,并规定其不超过±0.50mg/L。

6.2.2 溶解氧重复性

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。重复性与示值误差存在对应关系,重复性一般按照浓度示值误差的约1/3 来规定。《溶解氧测定仪检定规程(JJG 291-2018)》之"3.4 重复性"中也规定"仪器的重复性应不超过 0.15 mg/L"。因此本标准亦将"不超过 0.15 mg/L"作为溶解氧重复性规定。

6.2.3 BOD5 浓度示值误差

表 3 列出了 2022~2024 年测定的部分常用 BOD₅ 标准物质结果值及其相对误差,测定结果均在保证值范围之内,相对误差在-15%~14%之间。

《水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定稀释与接种法(HJ 505-2009)》之 "9.2 接种液、稀释水质量的检查"中亦规定"每一批样品要求做一个葡萄糖-谷氨酸标准样品,结果应在 $180\sim230~mg/L$ 范围内",将相对误差规定在了 $\pm13\%$ 左右。

为满足相关要求,本规范将 BOD_5 浓度示值误差作为一项计量特性。通过对不同标准物质进行测试并结合相关标准,本规范规定 BOD_5 浓度示值误差不超过 $\pm 15\%$ 。

批号	标准值 mg/L	不确定度 mg/L	测定结果 mg/L			相对误差%			
200249	30.7	4.7	32.8	31.3	26.2	6.9	2.0	-15	
200252	38.9	6.2	37.4	35.8	44.2	-3.9	-8.0	14	
200259	23.9	2.9	23.5	21.0	24.7	-1 7	-13	3.4	

表 3 水中五日生化需氧量标准物质测定值及其相对误差

200261	40.9	5.5	36.9	43.4	46.3	-9.8	6.2	14
200270	102	9	111	106	96.0	8.3	4.0	-5.9

6.2.4 BOD5 重复性

同 6.2.2 规定, 重复性与示值误差存在对应关系, 重复性一般按照浓度示值误差的约 1/3 来规定。因此本标准将 BOD5 重复性规定为 "≤5%"。

6.2.5 温度偏差

温度偏差是指环境试验设备稳定状态下,工作空间各测量点在规定时间内实测最高温度和最低温度与设定温度的上下偏差。

《水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定稀释与接种法(HJ 505-2009)》之 "3 方法原理"中规定"水样充满完全密闭的溶解氧瓶中,在(20 \pm 1) $^{\circ}$ C的暗 处培养";"5 仪器和设备"中规定需具备"带风扇的恒温培养箱:(20 \pm 1) $^{\circ}$ C"。

《环境试验设备温度、湿度参数校准规范(JJF1101-2019)》规定对于(-80~200)℃的培养箱,温度偏差为±2℃。其备注又规定"对计量特性另有要求的温度试验设备,按有关技术文件规定要求进行校准。"

因此本规范以《水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定稀释与接种法(HJ 505-2009)》为依据,将仪器的培养环境温度偏差规定为+1.0℃。

6.2.6 温度波动度

温度波动度是指环境试验设备稳定状态下,在规定的时间间隔内,工作空间任意一点温度随时间的变化量。《环境试验设备温度、湿度参数校准规范(JJF 1101-2019)》规定对于(-80~200)℃的培养箱,温度波动度为±0.5℃。本规范即以此作为仪器的培养环境温度波动度规定。

6.2.7 温度均匀度

温度均匀度是指环境试验设备稳定状态下,工作空间在某一瞬时任意两点温度之间的最大差值。

《环境试验设备温度、湿度参数校准规范(JJF 1101-2019)》规定对于(-80~200) ℃的培养箱,温度均匀度为±0.5℃。

6.3 校准条件

6.3.1 环境条件

本规范按照实验室常规基本要求,并结合《溶解氧测定仪检定规程(JJG 291-2018)》规定环境温度为(10~40)℃,校准过程中温度变化不超过±2℃;相对湿度不大于85%;供电电源为交流电压(220±22)V,频率(50±0.5)Hz。

6.3.2 测量标准及其它设备

6.3.2.1 精密恒温水槽

恒温可满足 20±2℃范围,温度波动度不大于 0.2℃,均匀性不超过±0.2℃,搅拌速度稳定,并附有多孔塑料浮盖。示意图见图 1。

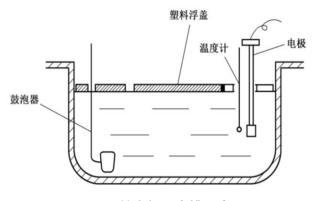


图 1 精密恒温水槽示意图

6.3.2.2 温度计

用于测量水槽或恒温箱温度。要求为多通道温度显示仪表或多路温度测量装置,传感器应选用四线制铂电阻温度计,通道传感器数量不少于 9 个。测量范围 (0~50)℃,分度值 0.1℃,最大允许误差不超过±0.15℃。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 气压表

氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值不同,具体数值关系如表 4 所示。需使用分度值 1hPa,最大允许误差不超过±2.5hPa 的气压表测定 当时大气压,以确定当时情况下的标准饱和溶解氧数值。

温度		大气压/hPa								
/°C	800	833	867	900	933	967	1000	1013	1033	1066
0	11.53	12.01	12.49	12.98	13.46	13.94	14.43	14.62	14.91	15.39
1	11.21	11.68	12.15	12.62	13.09	13.56	14.03	14.22	14.50	14.97

表 4 氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值

3 10.61 11.05 11.50 11.94 12.39 12.84 13.28 13.46 13.73 14. 4 10.33 10.76 11.20 11.63 12.06 12.50 12.93 13.11 13.37 13. 5 10.06 10.48 10.91 11.33 11.75 12.18 12.60 12.77 13.02 13. 6 9.80 10.22 10.63 11.04 11.46 11.87 12.28 12.45 12.69 13. 7 9.56 9.96 10.37 10.77 11.17 11.57 11.98 12.14 12.38 12. 8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.41											
4 10.33 10.76 11.20 11.63 12.06 12.50 12.93 13.11 13.37 13. 5 10.06 10.48 10.91 11.33 11.75 12.18 12.60 12.77 13.02 13. 6 9.80 10.22 10.63 11.04 11.46 11.87 12.28 12.45 12.69 13. 7 9.56 9.96 10.37 10.77 11.17 11.57 11.98 12.14 12.38 12. 8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.41 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.83	2	10.90	11.36	11.82	12.27	12.73	13.19	13.65	13.83	14.10	14.56
5 10.06 10.48 10.91 11.33 11.75 12.18 12.60 12.77 13.02 13. 6 9.80 10.22 10.63 11.04 11.46 11.87 12.28 12.45 12.69 13. 7 9.56 9.96 10.37 10.77 11.17 11.57 11.98 12.14 12.38 12. 8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 <t< td=""><td>3</td><td>10.61</td><td>11.05</td><td>11.50</td><td>11.94</td><td>12.39</td><td>12.84</td><td>13.28</td><td>13.46</td><td>13.73</td><td>14.17</td></t<>	3	10.61	11.05	11.50	11.94	12.39	12.84	13.28	13.46	13.73	14.17
6 9.80 10.22 10.63 11.04 11.46 11.87 12.28 12.45 12.69 13. 7 9.56 9.96 10.37 10.77 11.17 11.57 11.98 12.14 12.38 12. 8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10	4	10.33	10.76	11.20	11.63	12.06	12.50	12.93	13.11	13.37	13.80
7 9.56 9.96 10.37 10.77 11.17 11.57 11.98 12.14 12.38 12.8 8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31	5	10.06	10.48	10.91	11.33	11.75	12.18	12.60	12.77	13.02	13.45
8 9.33 9.72 10.11 10.51 10.90 11.29 11.69 11.84 12.08 12. 9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08	6	9.80	10.22	10.63	11.04	11.46	11.87	12.28	12.45	12.69	13.11
9 9.10 9.48 9.87 10.25 10.64 11.02 11.41 11.56 11.79 12. 10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87	7	9.56	9.96	10.37	10.77	11.17	11.57	11.98	12.14	12.38	12.78
10 8.88 9.26 9.64 10.01 10.39 10.76 11.14 11.29 11.51 11. 11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67	8	9.33	9.72	10.11	10.51	10.90	11.29	11.69	11.84	12.08	12.47
11 8.68 9.04 9.41 9.78 10.15 10.51 10.88 11.03 11.25 11. 12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.	9	9.10	9.48	9.87	10.25	10.64	11.02	11.41	11.56	11.79	12.17
12 8.48 8.84 9.20 9.56 9.92 10.27 10.63 10.78 10.99 11. 13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.9 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36	10	8.88	9.26	9.64	10.01	10.39	10.76	11.14	11.29	11.51	11.89
13 8.29 8.64 8.99 9.34 9.69 10.04 10.40 10.54 10.75 11. 14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.5 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.5 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 <td< td=""><td>11</td><td>8.68</td><td>9.04</td><td>9.41</td><td>9.78</td><td>10.15</td><td>10.51</td><td>10.88</td><td>11.03</td><td>11.25</td><td>11.61</td></td<>	11	8.68	9.04	9.41	9.78	10.15	10.51	10.88	11.03	11.25	11.61
14 8.10 8.45 8.79 9.14 9.48 9.82 10.17 10.31 10.51 10. 15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.5 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.2 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.3	12	8.48	8.84	9.20	9.56	9.92	10.27	10.63	10.78	10.99	11.35
15 7.93 8.26 8.60 8.94 9.28 9.61 9.95 10.08 10.29 10. 16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.9 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.5 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92	13	8.29	8.64	8.99	9.34	9.69	10.04	10.40	10.54	10.75	11.10
16 7.76 8.09 8.42 8.75 9.08 9.41 9.74 9.87 10.07 10. 17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.5 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 <td>14</td> <td>8.10</td> <td>8.45</td> <td>8.79</td> <td>9.14</td> <td>9.48</td> <td>9.82</td> <td>10.17</td> <td>10.31</td> <td>10.51</td> <td>10.86</td>	14	8.10	8.45	8.79	9.14	9.48	9.82	10.17	10.31	10.51	10.86
17 7.59 7.92 8.24 8.56 8.89 9.21 9.54 9.67 9.86 10. 18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.9 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.6 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 <td< td=""><td>15</td><td>7.93</td><td>8.26</td><td>8.60</td><td>8.94</td><td>9.28</td><td>9.61</td><td>9.95</td><td>10.08</td><td>10.29</td><td>10.62</td></td<>	15	7.93	8.26	8.60	8.94	9.28	9.61	9.95	10.08	10.29	10.62
18 7.43 7.75 8.07 8.39 8.70 9.02 9.34 9.47 9.66 9.9 19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.2 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 <td< td=""><td>16</td><td>7.76</td><td>8.09</td><td>8.42</td><td>8.75</td><td>9.08</td><td>9.41</td><td>9.74</td><td>9.87</td><td>10.07</td><td>10.40</td></td<>	16	7.76	8.09	8.42	8.75	9.08	9.41	9.74	9.87	10.07	10.40
19 7.28 7.59 7.91 8.22 8.53 8.84 9.15 9.28 9.46 9.7 20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.5 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 <td< td=""><td>17</td><td>7.59</td><td>7.92</td><td>8.24</td><td>8.56</td><td>8.89</td><td>9.21</td><td>9.54</td><td>9.67</td><td>9.86</td><td>10.18</td></td<>	17	7.59	7.92	8.24	8.56	8.89	9.21	9.54	9.67	9.86	10.18
20 7.13 7.44 7.75 8.05 8.36 8.66 8.97 9.09 9.28 9.5 21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.4 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	18	7.43	7.75	8.07	8.39	8.70	9.02	9.34	9.47	9.66	9.98
21 6.99 7.29 7.59 7.89 8.19 8.49 8.79 8.92 9.10 9.2 22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	19	7.28	7.59	7.91	8.22	8.53	8.84	9.15	9.28	9.46	9.77
22 6.85 7.15 7.45 7.74 8.04 8.33 8.63 8.74 8.92 9.2 23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	20	7.13	7.44	7.75	8.05	8.36	8.66	8.97	9.09	9.28	9.58
23 6.72 7.01 7.30 7.59 7.88 8.17 8.46 8.58 8.75 9.0 24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	21	6.99	7.29	7.59	7.89	8.19	8.49	8.79	8.92	9.10	9.40
24 6.59 6.88 7.16 7.45 7.73 8.02 8.30 8.42 8.59 8.8 25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	22	6.85	7.15	7.45	7.74	8.04	8.33	8.63	8.74	8.92	9.21
25 6.47 6.75 7.03 7.31 7.59 7.87 8.15 8.26 8.43 8.7 26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	23	6.72	7.01	7.30	7.59	7.88	8.17	8.46	8.58	8.75	9.04
26 6.35 6.62 6.90 7.18 7.45 7.73 8.00 8.11 8.28 8.5	24	6.59	6.88	7.16	7.45	7.73	8.02	8.30	8.42	8.59	8.87
	25	6.47	6.75	7.03	7.31	7.59	7.87	8.15	8.26	8.43	8.71
27 (22 (50 (77 7.05 7.22 7.50 7.07 9.12 9.4	26	6.35	6.62	6.90	7.18	7.45	7.73	8.00	8.11	8.28	8.55
2/ 0.23 0.30 0.7/ 7.03 7.32 7.39 7.86 7.97 8.13 8.2	27	6.23	6.50	6.77	7.05	7.32	7.59	7.86	7.97	8.13	8.40
28 6.12 6.38 6.65 6.92 7.19 7.45 7.72 7.83 7.99 8.2	28	6.12	6.38	6.65	6.92	7.19	7.45	7.72	7.83	7.99	8.25
29 6.01 6.27 6.53 6.80 7.06 7.32 7.59 7.69 7.85 8.1	29	6.01	6.27	6.53	6.80	7.06	7.32	7.59	7.69	7.85	8.11
30 5.90 6.16 6.42 6.68 6.94 7.20 7.46 7.56 7.71 7.5	30	5.90	6.16	6.42	6.68	6.94	7.20	7.46	7.56	7.71	7.97
31 5.80 6.05 6.31 6.56 6.82 7.07 7.33 7.43 7.58 7.8	31	5.80	6.05	6.31	6.56	6.82	7.07	7.33	7.43	7.58	7.84

32	5.69	5.95	6.20	6.45	6.70	6.95	7.20	7.31	7.46	7.71
33	5.59	5.84	6.09	6.34	6.59	6.84	7.08	7.18	7.33	7.58
34	5.50	5.74	5.99	6.23	6.48	6.72	6.97	7.07	7.21	7.46
35	5.40	5.64	5.89	6.13	6.37	6.61	6.85	6.95	7.09	7.34
36	5.31	5.55	5.79	6.03	6.26	6.50	6.74	6.84	6.98	7.22
37	5.22	5.46	5.69	5.93	6.16	6.40	6.63	6.73	6.87	7.10
38	5.13	5.36	5.60	5.83	6.06	6.29	6.53	6.62	6.76	6.99
39	5.04	5.27	5.50	5.73	5.96	6.19	6.42	6.52	6.65	6.88

6.3.2.4 鼓泡器

鼓泡器可为待测水样提供充足的溶解氧,其多孔结构需高效稳定提供气流输出且流量可调。

6.3.2.5 水中五日生化需氧量国家有证标准物质

序号	编号	标准值	不确定度	厂家
1	GBW (E) 080550	1000 mg/L	5%	中国计量院
2	GBW (E) 080551	3000 mg/L	4%	中国计量院

其不确定度均小于5%,即示值误差15%的三分之一,可满足计量需要。

6.4 校准项目和校准方法

6.4.1 校准项目

根据水中五日生化需氧量全自动测定仪的技术指标,确定校准项目为:溶解氧浓度示值误差、溶解氧重复性、 BOD_5 浓度示值误差、 BOD_5 重复性、温度偏差、温度波动度和温度均匀度。

6.4.2 校准方法

6.4.2.1 溶解氧浓度示值误差校准

在恒温水浴内灌入 2/3 容积的新鲜蒸馏水,水需为去离子水或满足《分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682-2008)》中规定的实验室二级用水要求。水温调节到检定时所需的温度,使用空气泵向水中连续曝气 60min 以上停止曝气,水静止 30min 后即制备成饱和溶氧水。

因五日生化需氧量的培养温度为(20±1)℃,故将恒温水槽温度调节至 20℃ 左右,并如上述制备饱和溶解氧。按说明书要求校正电极(测定电极的零点和满 量程),将电极插入水中在此温度点轻轻摆动测定(荧光法电极校准时无需摆动), 稳定后读取示值,重复测量 2 次,取其算术平均值计算溶解氧浓度示值误差。

6.4.2.2 溶解氧重复性校准

重复性校准在与室温接近的饱和溶解氧水中进行。连续重复测量 6 次,分别记录仪器的示值,并计算溶解氧测量的重复性。

6.4.2.3 BOD5 浓度示值误差校准

按照仪器使用说明书要求对仪器进行初始化。选取水中五日生化需氧量标准物质溶液,进行包含稀释过程在内的全程序测量。根据需要选取三个稀释度对BOD5标准物质进行测定,每个点重复测量3次。

三个稀释度需具有跨度代表性,以检验仪器自动稀释功能是否准确。测量浓度示例见表 5。

批号	标准值 mg/L	不确定度 mg/L	稀释倍数	取样量 ml	稀释后浓度值 mg/L
			20	15	1.20
200259	23.9	2.9	10	30	2.39
			5	60	4.78

表 5 水中五日生化需氧量标准物质三种稀释度对应浓度值

6.4.2.4 BOD5 重复性校准

选取测量量程50%浓度点的标准溶液,重复测量6次,计算仪器示值重复性。

6.4.2.5 温度偏差校准

在样品室中按照对角线的原则均放置 9 个温度传感器,传感器布放位置为设备校准时的测量点,应布置在设备工作空间的三个不同层面上,称为上、中、下三层,中层为通过工作空间几何中心的平行于底面的校准工作面,各布点位置与设备内壁的距离为各边长的 1/10。

传感器测量点布放位置也可根据用户实际工作需求进行布置,如样品室体积小于 1 m³ 放置 5 个温度传感器即可。参考放置方式见图 2。

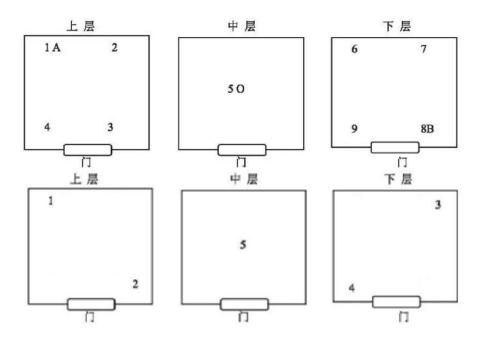


图 2 温度传感器探头放置示意图

一般情况下培养箱设备容积小于等于 2 m³ 时,此时应设置温度测量点 9 个。 将试验设备设定到校准温度 20℃开启运行,当试验设备达到稳定状态后开始记录各测量点温度。记录时间间隔为 2 min,连续运行 30 min,根据设备运行状况和用户校准需求确定时间间隔和数据记录次数,并在原始记录和校准证书中进行说明,并计算温度偏差。

温度稳定时间以说明书为依据,说明书中没有给出的,一般按以下原则执行:温度达到设定值,30 min 后可以开始记录数据,如箱内温度仍未稳定,可按实际情况延长30 min,温度达到设定值至开始记录数据所等待的时间不超过60 min。如果在规定的稳定时间之前能够确定箱内温度已经达到稳定,也可以提前记录。稳定时间须以环境试验设各达到稳定状态为主要判断标准,应在环境试验设备达到稳定状态后才开始进行校准。

6.4.2.6 温度波动度校准

环境试验设备在稳定状态下,工作空间各测量点 30 min(每 2 min 测试一次)内实测最高温度与最低温度之差的一半,冠以"±"号,取全部测量点中变化量的最大值作为温度波动度校准结果。

6.4.2.7 温度均匀度校准

环境试验设备在稳定状态下,工作空间各测量点 30 min 内 (每 2 min 测试

一次)每次测量中实测最高温度与最低温度之差的算术平均值。

6.5 方法比较

本校准规范与《生物化学需氧量(BOD)测定仪检定规程(JJG 824-1993)》 相比较存在以下差别:

表 2 规范差别比较表格

	本规范	原规范 JJG 824-1993
适用范围	适用于自动稀释与接种方法的 水中五日生化需氧量全自动测 定仪的校准	适用于新制造、使用中和修理后的生物化 学需氧量(BOD)测定仪的检定
测定原理	通过电极测定水样培养五天前后的溶解氧浓度并计算差值	消耗水样中溶解氧导致培养瓶内氧分压 减少,用测量差压、电化学分析等方法测 量溶解氧浓度的变化量
环境要求	环境温度 10℃~40℃,校准过程中温度变化不超过±2℃;相对湿度不大于 85%	温度 15℃~25℃; 相对湿度 45%~75%(在 25℃时)
	溶解氧浓度示值误差±0.50mg/L	外观和绝缘性符合要求
	溶解氧重复性不超过 0.15 mg/L	测量系统密封无漏气
	BOD₅ 示值误差±15%	谷氨酸标准溶液 BOD₅值 在 180~230 mg/L 之间
计量特性	BOD₅重复性≤5%	无水亚硫酸钠标准溶液耗氧量准确度 5%
	温度偏差±1.0℃	压力测量准确度 2.5%
	波动度±0.5℃	仪器线性内测量误差不超过 5%
	均匀度 0.5℃	零点漂移和量程漂移总量不大于基本误 差
检定周期	建议1年,可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔	2 年

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

定了水中五日生化需氧量全自动测定仪校准规范。经过大量试验证明,本规范校准项目和校准方法适用于水中五日生化需氧量全自动测定仪的校准,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。