

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪 校准规范

Calibration Specification for Ultraviolet (UV) Absorption
Water Quality On-line Automatic Monitors

（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

紫外（UV）吸收水质自动 在线监测仪校准规范

Calibration Specification for

Ultraviolet (UV) Absorption

Water Quality On-line Automatic Monitors

JJFXXXX-XXXX

归口单位：全国物理化学计量技术委员会在线理化分析
仪器分技术委员会

主要起草单位：河北省计量监督检测研究院
福建省计量科学研究院
龙岩市计量所

参加起草单位：中国环境监测总站
河北先河环保科技股份有限公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

王 龙（河北省计量监督检测研究院）

林国辉（福建省计量科学研究院）

杨 颖（龙岩市计量所）

参加起草人：

吴晓凤（中国环境监测总站）

刘子优（河北省计量监督检测研究院）

郑庆呈（福建省计量科学研究院）

屈晓虎（河北先河环保科技股份有限公司）

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 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 校准前准备	(2)
6.2 示值误差	(2)
6.3 重复性	(3)
6.4 零点漂移	(3)
6.5 示值稳定性	(4)
7 校准结果的表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 B 校准原始记录格式 (推荐)	(6)
附录 C 校准证书内页格式 (推荐)	(7)
附录 D 示值误差测量不确定度评定示例	(8)

引 言

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》和 JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 1012—2019《化学需氧量（COD）在线自动监测仪》和 HJ/T 191—2005《紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪技术要求》相关技术文件。

本规范为首次发布。

紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于化学需氧量（COD）测量范围不超过 2000 mg/L 的紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪的校准。

2 引用文件

JJG 1012—2019 化学需氧量（COD）在线自动监测仪

HJ/T 191—2005 紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪技术要求

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）适用本规范。

3 概述

紫外吸收法测定 COD 是利用水体中有机物污染物对紫外波段光的特征吸收特性，在确定测量条件下，其光吸收系数与化学需氧量或高锰酸盐指数具有相关性，通过测定光吸收系数换算得到污染物浓度。

紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪（以下简称监测仪）适用于污水处理的水质监测和过程控制。仪器通过光源发射紫外光穿透水样，检测光强衰减得到吸收系数，结合标定曲线完成定量换算。监测仪按检测方式可分为单波长、多波长和扫描紫外吸收仪。按安装方式可分为采水型和浸入型。

监测仪由测量单元（光源、吸收池、检测器）、数据显示单元、数据处理单元和数据远传单元等部分组成。监测仪结构示意图见图 1。

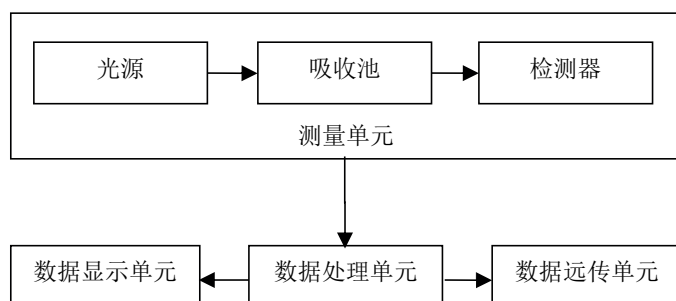


图 1 监测仪结构示意图

4 计量特性

监测仪的计量特性见表 1。

表 1 计量特性技术要求

项目	技术要求
示值误差	$\pm 10\%$
重复性	$\leq 3\%$
零点漂移（4h）	$\pm 2\%FS$
示值稳定性（4h）	$\pm 3\%FS$
注：以上指标不作为判定依据，仅供参考。	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（5~35）℃，校准期间的温度变化在 ± 5 ℃以内。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 供电电源：交流电压（220 $\pm$ 22）V，频率（50 $\pm$ 0.5）Hz。

5.2 校准用计量器具及其他设备

5.2.1 COD 校准用标准溶液：化学需氧量国家有证标准物质，其不确定度应不大于 2%（ $k=2$ ）。

5.2.2 单标线容量瓶、单标线吸量管或分度吸量管：A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

待监测仪预热稳定后，按照使用说明书、实际设置量程与使用场合要求，对监测仪进行零点校正和量程校正。

6.2 示值误差

分别测量浓度值约为量程 20%、50%、80%的 COD 标准溶液，每个浓度点重复测

量 3 次，求得算术平均值。按公式（1）、公式（2）计算得到各测量点的示值相对误差。

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

$$\delta = \frac{\Delta C}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔC ——示值绝对误差，mg/L；

δ ——示值相对误差，%；

$\bar{C}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

C_s ——COD 标准溶液的标准值，mg/L。

6.3 重复性

选择浓度值约为量程 50% 的 COD 标准溶液进行测量，重复测量 6 次。按公式（3）计算示值重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100 \quad (3)$$

式中：

S_r ——重复性，%；

C_i ——第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{C}$ ——6 次测量结果的算术平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=6$ 。

6.4 零点漂移

选择超纯水或蒸馏水进行测量，记录初始示值，在 4 h 内每隔 1 h 测量一次。取各次结果中偏离初始值最大的示值按公式（4）计算零点漂移。

$$\Delta Z = \frac{Z_{\max} - Z_0}{R} \times 100 \quad (4)$$

式中：

ΔZ ——零点漂移, %FS;

$Z_{\max}$ ——偏离初始值最大的示值, mg/L;

Z_0 ——初始示值, mg/L;

R ——监测仪量程值, mg/L。

6.5 示值稳定性

选择浓度值约为满量程 50% 的 COD 标准溶液进行测量, 记录初始示值, 在 4 h 内每隔 1 h 测量一次。取各次结果中偏离初始值最大的示值按公式 (5) 计算示值稳定性。

$$\Delta S = \frac{S_{\max} - S_0}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

ΔS ——示值稳定性, %FS;

$S_{\max}$ ——偏离初始值最大的示值, mg/L;

S_0 ——初始示值, mg/L;

R ——监测仪量程值, mg/L。

7 校准结果的表达

校准结果应在校准证书上反映, 校准证书应至少包括以下信息:

- a) 标题, 如“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 (若有);
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、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

仪器的复校时间间隔建议不超过 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、仪器本身质量等诸因素所决定的, 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。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

校准原始记录格式（推荐）

客户名称					证书编号			
仪器名称			仪器型号			温（湿）度		
生产厂家			仪器编号			仪器量程值		
客户地址			校准地点					
校准依据								
标准器名称	型号规格	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	有效期至	上级溯源机构名称	备注

1. 示值误差

标准溶液 浓度(mg/L)	实测值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	示值相对 误差 (%)	扩展不确定度 ($k=2$)
	示值 1	示值 2	示值 3			

2. 重复性

标准溶液 浓度(mg/L)	实测值 (mg/L)							重复性(%)
	1	2	3	4	5	6	平均值	

3. 零点漂移

测量值 (mg/L)	初始值				
	1 h	2 h	3 h	4 h	
零点漂移 / %FS					

4. 示值稳定性

测量值 (mg/L)	初始值				
	1 h	2 h	3 h	4 h	
示值稳定性 / %FS					

校准员：_____ 核验员：_____ 校准日期：_____

附录B

校准证书内页格式（推荐）

校准项目及结果表达				
序号	校准项目	校准结果		
1	示值误差	标准溶液浓度 (mg/L)	示值相对误差 (%)	扩展不确定度 (<i>k</i> =2)
2	重复性			
3	零点漂移 (4 h)			
4	示值稳定性 (4 h)			

以下空白

第 X 页，共 X 页

附录C

示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测量方法

按照监测仪使用说明书要求对监测仪进行预热稳定，分别选取量程上限 20%、50% 和 80% 的标准溶液进行测量，每个测量点重复测量 3 次，计算 3 次平均值与标准溶液浓度值的差值作为监测仪的示值误差。

C.1.2 测量标准及对象

标准物质：化学需氧量（ COD_{Cr} ）测定仪检定用标准溶液，浓度标准值 1000 mg/L，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=2\%$ ， $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、单标线吸量管，分度吸量管，A 级。

校准对象：紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪，量程（0~100）mg/L。

C.2 测量模型

C.2.1 示值误差

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

式中：

ΔC ——示值绝对误差，mg/L；

$\bar{C}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

C_s ——COD 标准溶液的浓度值，mg/L。

C.2.2 不确定度计算公式

式（D.1）中各输入量不确定度互不相关时，得到方差：

$$u^2(\Delta C) = c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2 \quad (\text{D.2})$$

根据求导公式计算灵敏系数 c_1 和 c_2 ：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

C.3 不确定度来源分析

示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

a) 监测仪测量引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$ ，包括示值重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{C})$ 和监测仪分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{C})$ ；b) 标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$ ，包括标准物质自身的标准不确定度 $u_1(C_s)$ 和标准溶液配制引入的标准不确定度 $u_2(C_s)$ 。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 监测仪测量引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$

C.4.1.1 监测仪示值重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{C})$

对一台被校监测仪，用 3 个不同浓度的溶液分别进行测量，在相同条件下重复测量 10 次，根据贝塞尔公式计算实验标准偏差，实际测量中，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，根据 A 类不确定度评定公式计算重复性引入的标准不确定度，结果如表 D.1 所示。

表 D.1 重复性引入的标准不确定度

标准溶液 (mg/L)	测量值 (mg/L)					平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	$u_1(\bar{C})$
量程为 (0~100) mg/L								
20	20.22	20.25	20.31	20.26	20.39	20.39	0.15	0.09
	20.42	20.36	20.37	20.58	20.68			
50	50.42	51.24	50.47	51.09	50.61	50.84	0.36	0.21
	51.07	50.44	50.61	51.15	51.26			
80	80.72	80.36	81.15	81.07	80.76	80.89	0.28	0.17
	80.92	80.69	80.79	81.17	81.26			

C.4.1.2 监测仪分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{C})$

被校监测仪的分辨力为 0.01 mg/L，引入的标准不确定度为：

$$u_2(\bar{C}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} \approx 0.006 \text{ mg/L} \quad (\text{舍})$$

分辨力引入的不确定度小于测量重复性所引入的不确定度，依据 JJF1033—2023 中第 C.1.4，不再考虑分辨力引入的不确定度分量，舍去。

C.4.2 标准物质引入的标准不确定度 $u(C_s)$

C.4.2.1 有证标准物质自身引入的标准不确定度 $u_{1r}(C_s)$

化学需氧量（ COD_{Cr} ）测定仪检定用标准溶液，浓度标准值 1000 mg/L，其相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$ （ $k=2$ ）。则有：

$$u_{1r}(C_s) = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

C.4.2.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$

用 2 mL A 级单标吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 20 mg/L COD 标准溶液。

用 5 mL A 级单标吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 50 mg/L COD 标准溶液。

用 10 mL A 级分度吸量管移取 1000 mg/L COD 溶液标准物质 8 mL 至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 80 mg/L COD 标准溶液。

2 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 ± 0.010 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.010}{2 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.289\%$$

5 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差 ± 0.015 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.174\%$$

10 mL A 级分度吸量管的最大允许误差 ± 0.05 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.05}{8 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.361\%$$

100 mL A 级容量瓶的最大允许误差 ± 0.10 mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_2) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% \approx 0.058\%$$

在移液及定容的过程中由于实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 之间变动，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm (2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，引入的相对标准不确定度为 0.024%。

标准溶液配制过程中，以上各输入量不确定度互不相关，则：

浓度 20 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为：

$$u_{2r}(C_s)=\sqrt{(0.289\%)^2+(0.058\%)^2+(0.024\%)^2+(0.024\%)^2}\approx 0.30\%$$

浓度 50 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为

$$u_{2r}(C_s)=\sqrt{(0.174\%)^2+(0.058\%)^2+(0.024\%)^2+(0.024\%)^2}\approx 0.19\%$$

浓度 80 mg/L 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(C_s)$ 为

$$u_{2r}(C_s)=\sqrt{(0.361\%)^2+(0.058\%)^2+(0.024\%)^2+(0.024\%)^2}\approx 0.37\%$$

C.4.2.3 COD 标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_r(C_s)$

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s)=\sqrt{u_{1r}(C_s)^2+u_{2r}(C_s)^2}=\sqrt{(1\%)^2+(0.30\%)^2}\approx 1.05\%$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s)=\sqrt{u_{1r}(C_s)^2+u_{2r}(C_s)^2}=\sqrt{(1\%)^2+(0.19\%)^2}\approx 1.02\%$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u_r(C_s)=\sqrt{u_{1r}(C_s)^2+u_{2r}(C_s)^2}=\sqrt{(1\%)^2+(0.37\%)^2}\approx 1.07\%$$

C.4.2.4 COD 标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s)=20.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s)=20.0 \text{ mg/L} \times 1.05\%=0.21 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s)=50.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s)=50.0 \text{ mg/L} \times 1.02\%=0.51 \text{ mg/L}$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u(C_s)=80.0 \text{ mg/L} \times u_r(C_s)=80.0 \text{ mg/L} \times 1.07\%=0.86 \text{ mg/L}$$

C.5 标准不确定度汇总

结果汇总如表 C.2 所示。

表 C.2 标准不确定度汇总表

测量点 (mg/L)	不确定度来源		标准不确定度 (mg/L)	灵敏 系数 c_i
20	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.09	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.21	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		
50	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.21	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.51	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		
80	输入量 $\bar{C}$ 引入的标准 不确定度 $u(\bar{C})$	监测仪重复性引入的标 准不确定度	0.17	1
	输入量 C_s 引入的标准 不确定度 $u(C_s)$	COD 标准溶液引入的 标准不确定度	0.86	-1
		标准溶液配制引入的标 准不确定度		

C.6 合成标准不确定度

根据不确定度计算公式，以上各输入量互不相关，则：

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.09^2 + 0.21^2} \approx 0.23 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.21^2 + 0.51^2} \approx 0.55 \text{ mg/L}$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{C})^2 + c_2^2 u(C_s)^2} = \sqrt{0.17^2 + 0.86^2} \approx 0.88 \text{ mg/L}$$

C.7 扩展不确定度

取 $k=2$ ，示值误差测量结果的扩展不确定度：

$$20 \text{ mg/L 浓度点: } U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.23 \approx 0.5 \text{ mg/L, } k=2$$

$$50 \text{ mg/L 浓度点: } U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.55 \approx 1.1 \text{ mg/L, } k=2$$

$$80 \text{ mg/L 浓度点: } U(\Delta C) = ku(\Delta C) = 2 \times 0.88 \approx 1.8 \text{ mg/L, } k=2$$

中华人民共和国
国家计量技术规范
XXXXXXXX 校准规范
JJFXXXX—XXXX
国家市场监督管理总局发布