



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

废水总有机碳在线监测仪 校准规范

Calibration specification for Total Organic Carbon of
wastewater on-line analyzer

(初稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局发布

废水总有机碳在线监测仪 校准规范

Calibration specification for Total Organic
Carbon of wastewater on-line analyzer

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：浙江省生态环境监测中心

浙江省计量科学研究院

中国环境监测总站

参加起草单位：浙江环境监测工程有限公司

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：

余 靖（浙江省生态环境监测中心）

郑坚璐（浙江省计量科学研究院）

姚德飞（浙江省生态环境监测中心）

参加起草人：

姚志鹏（中国环境监测总站）

吴 砚（浙江省生态环境监测中心）

徐远远（浙江省计量科学研究院）

梅文鼎（浙江省生态环境科学设计研究院）

目 录

引言.....	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(1)
5 校准项目和校准方法	(2)
6 校准结果表达	(3)
7 复校时间间隔	(4)
附录 A 现场校准原始记录格式(参考)	(5)
附录 B 示值误差的测量不确定度评定.....	(7)
附录 C 校准证书内页格式(参考)	(11)

引 言

本规范是针对废水总有机碳在线监测仪制定的计量校准规范。本规范的编写以 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 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据。

本规范参考了 HJ 501-2009《水质总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法》、JJG 821-2005《总有机碳分析仪检定规程》、HJ/T 104-2003《总有机碳(TOC)水质自动分析仪技术要求》、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 355-2019《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N 等)运行技术规范》。

本规范为首次发布。

废水总有机碳在线监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于测定范围（0~1000）mg/L 的废水总有机碳在线监测仪的校准。

2 概述

废水总有机碳在线监测仪（以下简称“仪器”）一般安装在排污单位废水排放口，根据水污染源在线相关技术规范要求，由水质自动采样器进行供样分析，采用燃烧氧化-非分散红外吸收方法原理，监测排放废水中的总有机碳含量。

仪器由自动进样单元、分析单元和数据传输单元组成。仪器将样品中的碳元素通过高温燃烧氧化为二氧化碳，导入非分散红外检测器，在特定波长下，一定质量浓度范围内二氧化碳对红外光的吸收强度与其质量浓度成正比，根据检测获得的二氧化碳质量浓度，利用二氧化碳与碳质量之间的对应关系，计算出总有机碳的含量。

3 计量性能要求

3.1 示值误差

不超过 $\pm 8\%$ 。

3.2 重复性

不大于 10%。

3.3 加标回收率

不超出 80%~120%范围。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（5~35）℃，波动应不超过 5℃。

4.1.2 湿度： $\leq 90\%RH$ 。

4.1.3 无明显的电磁干扰、无明显的机械振动。

4.2 校准用标准物质及设备

4.2.1 水中总有机碳溶液国家标准物质，不确定度应不大于 2%（ $k=2$ ）。

4.2.2 单标线容量瓶、吸量管：A 级。

4.2.3 校准所用的空白水，采用超纯水或蒸馏水。

5 校准项目和校准方法

5.1 校准前准备

按照仪器操作说明书要求对仪器进行校正。

5.2 示值误差

选取设置量程 20%、50%、80% 的 3 种浓度的有机碳标准溶液，每个浓度的溶液重复 3 次进样，记录仪器示值，计算 3 次测量示值的算术平均值，按公式（1）计算相对误差：

$$\delta = \frac{\bar{c} - c_i}{c_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中： δ ——相对误差，%；

$\bar{c}$ ——3 次仪器测量值的算术平均值，mg/L；

c_i ——第 i 种标准溶液标准值，mg/L。

取绝对值最大的 δ 为示值误差。

5.3 重复性

自动采样器对同一采样桶中的水样重复供样测量 6 次，记录仪器的测量示值，按公式（3）计算重复性。

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

式中： RSD ——重复性，%；

$\bar{C}$ ——6 次测量的算术平均值，mg/L；

C_i ——第 i 次测量值，mg/L；

n ——测量次数，6。

5.4 加标回收率

5.4.1 从自动采样器中留取一定体积水样，充分混匀并平均分为 2 份后，用容量瓶定容。

5.4.2 结合重复性试验水样浓度进行加标，并充分混匀。加标原则为加入实际水样浓度（50~100）倍的标准溶液，使得加标后浓度处于加标前浓度的（1.5~2.0）倍之间，且不超过设置量程。

5.4.3 测量 2 份加标后的水样，记录仪器的测量示值，按公式（4）计算加标回收率。

$$P_i = \frac{V_i \times (C_i - \bar{C})}{\Delta c \times \Delta v_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中： P_i —— 第 i 次加标回收率， %；

V_i —— 第 i 次被加标样品的原体积， mL；

C_i —— 第 i 次加标样品测量值， mg/L；

$\bar{C}$ —— 重复性试验的算术平均值， mg/L；

Δc —— 所加标准溶液的浓度， mg/L；

Δv_i —— 第 i 次加入的标准溶液体积， mL。

注：因加标体积相对原水样体积较小，忽略体积变化造成的影响。

6 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：如“校准证书”或“校准报告”；
- 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) 被校对象单位的名称和地址；
- 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受日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

7 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、本身质量等诸因素所决定的，因此，被校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件以及修理后应重新校准。

附录 A

废水总有机碳在线监测仪校准记录格式（参考）

原始记录编号				证书编号	
被校单位				规格型号	
仪器名称				出厂编号	
制造厂商				设定量程	
校准项目和校准依据					
主要校准设备：					
名称/型号	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
环境条件	温度： °C 湿度： %RH				
校准地点			校准时间		
校准员			核验员		
备注					

B.1 示值误差

设定量程		测量示值（mg/L）			平均值 （mg/L）	相对误差 %	扩展不确定度 $U, k=2$
区间	定值 （mg/L）	1	2	3			
20%							
50%							
80%							

B.2 重复性

测量示值（mg/L）						平均值 （mg/L）	相对标准偏差 （%）
1	2	3	4	5	6		

B.3 加标回收率

水样浓度平均值	mg/L		加标溶液浓度	mg/L
次数	水样体积 (mL)	加标量 (mL)	加标后测量示值 (mg/L)	加标回收率
1				
2				

附录 B

示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度（5~35）℃，湿度≤85%RH。

C.1.2 标准物质和校准对象：

标准物质：水中有机碳溶液标准物质，标准值为 1000 mg/L，扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$ ， $k=2$ ；

校准对象：本次校准以设定量程为（0~100）mg/L 的总有机碳在线监测仪为例。

C.1.3 测量方法

选取仪器设置量程 20%、50%、80%的 3 种浓度的有机碳标准溶液，每个浓度的溶液重复 3 次进样，记录仪器示值，取 3 次算术平均值作为实际测量值，计算示值误差。

C.2 测量模型及不确定度计算公式

C.2.1 建立测量模型

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

式中： Δc ——示值误差，mg/L；

$\bar{c}$ ——3 次测量平均值，mg/L；

c_i ——标准溶液的浓度值，mg/L。

C.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_i} = -1$$

C.3 不确定度评定

C.3.1 标准不确定度分量来源及其描述

各标准不确定度分量来源及其描述见表 C.1。

表 C.1 标准不确定度分量来源及其描述

标准不确定分量	不确定度来源	分量描述
$u(\bar{c})$	测量平均值引入的标准不确定度	测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$
$u(c_i)$	校准点的标准值引入的标准不确定度	有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_1(c_i)$
		标准物质稀释过程引入的不确定度分量 $u_2(c_i)$

C.3.2 输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度分量 $u(\bar{c})$ 的来源有两个，一是测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$ ；二是读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$ 。

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$

测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$ ，可以通过连续测量得到测量列，重复性引入的标准不确定度采用 A 类方法进行评定。

以一台测量范围为（0~100）mg/L 的总有机碳在线监测仪为例，在其测量范围内选取 20 mg/L、50 mg/L、80 mg/L 三个测量点，对这三个测量点连续测量 10 次，测得数据如表 C.1 所示。

表 C.1 重复性测量结果

标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)									
20	20.24	19.78	19.92	20.15	20.33	19.86	19.75	19.88	20.23	20.28
50	51.80	51.25	51.72	51.66	50.48	52.63	51.59	50.96	52.25	50.84
80	83.29	82.85	82.91	81.85	82.78	81.84	83.32	82.88	82.54	81.79

由于实际测量是在重复性条件下测量 3 次，以 3 次的算术平均值为测量结果，则被校仪器的测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\bar{c})$ 可根据 $u_1(\bar{c}) = s/\sqrt{3}$ (s为 3 次测量值的标准偏差)计算得到，如表 C.2 所示。

表 C.2 测量重复性引入的不确定度分量

标准值 (mg/L)	测量平均值 (mg/L)	标准偏差 s (mg/L)	标准不确定度分量 $u_1(\bar{c})$ (mg/L)
20	20.042	0.2246	0.1297
50	51.518	0.6531	0.3771
80	82.605	0.5834	0.3368

C.3.2.2 读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$

由于仪器读数分辨力引入的不确定度小于测量重复性引入的不确定度，因此本例忽略未考虑。

C.3.2.3 输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u(\bar{c})$

则测量平均值 $\bar{c}$ 引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 如表 C.3 所示：

表 C.3 测量平均值 $\bar{c}$ 引入的标准不确定度分量

标准值 (mg/L)	标准不确定度分量 $u(\bar{c})$ (mg/L)
20	0.1297

50	0.3771
80	0.3368

C.3.3 输入量 c_i 的标准不确定度 $u(c_i)$ 的评定

输入量 c_i 的标准不确定度分量 $u(c_i)$ 的来源有两个，一是有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_{1r}(c_i)$ ，二是标准物质稀释过程引入的不确定度分量 $u_{2r}(c_i)$ 。

C.3.3.1 有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_{1r}(c_i)$

查标准物质证书得，有机碳溶液标准物质的标准值为 1000 mg/L，扩展不确定度为 $U_{rel}=2\%$ ， $k=2$ ，按 B 类方法进行评定，则：

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

C.3.3.2 标准物质稀释过程引入的不确定度分量 $u_{2r}(c_i)$

用吸量管分别移取 2 mL、5 mL、8 mL 的有机碳溶液标准物质至 100 mL 的单标线容量瓶，用蒸馏水定容至刻度线，则对应的总有机碳溶液浓度分别为 20 mg/L、50 mg/L、80 mg/L。该稀释过程引入的不确定度由单标线吸量管引入的不确定度 $u_{2r}(V_1)$ 、单标线容量瓶引入的不确定度 $u_{2r}(V_2)$ 组成。

以配置 20 mg/L 标准溶液为例：2 mL A 级吸量管的最大允许误差为： $\pm 0.010\text{mL}$ ，按 B 类方法进行评定，认为其服从均匀分布，则：

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

100 mL 的 A 级单标线容量瓶的最大允许误差为： $\pm 0.10\text{ mL}$ ，按 B 类方法进行评定，认为其服从均匀分布，则：

$$u_{2r}(V_2) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.058\%$$

则配置 20 mg/L 标准溶液时，标准物质稀释过程引入的不确定度分量为：

$$u_{2r}(c_s) = \sqrt{u_{2r}^2(V_1) + u_{2r}^2(V_2)} = 0.295\%$$

同理，得配置 50 mg/L、80 mg/L 总有机碳标准溶液时，标准物质稀释过程引入的不确定度分量分别为 0.182%、0.295%。

C.3.3.3 输入量 c_i 的标准不确定度 $u(c_i)$

有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_{1r}(c_i)$ 和标准物质稀释过程引入的不确定度分量 $u_{2r}(c_i)$ 互不相关，则校准点的标准值 c_i 引入的相对标准不确定度可根据下式计算，具体结果见表 C.4。

$$u_r(c_i) = \sqrt{u_{1r}^2(c_i) + u_{2r}^2(c_i)}$$

表 C.4 标准值 c_i 引入的标准不确定度分量

标准值 (mg/L)	相对标准不确定度分量 $u_r(c_i)$	标准不确定度分量 $u(c_i)$ (mg/L)
20	1.043%	0.2086
50	1.016%	0.5080
80	1.043%	0.8344

C.4 合成标准不确定度

根据测量模型，合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_i)}$$

各测量点的合成标准不确定度具体数值见表 C.5

表 C.5 合成标准不确定度

标准值 (mg/L)	测量平均值 $\bar{c}$ 引入的标 准不确定度分量 $u(\bar{c})$ (mg/L)	标准值 c_i 引入的标准 不确定度分量 $u(c_i)$ (mg/L)	合成标准不确定 度 $u_c(\Delta c)$ (mg/L)
20	0.1297	0.2086	0.2456
50	0.3771	0.5080	0.6327
80	0.3368	0.8344	0.8998

C.5 扩展不确定度

取扩展因子 $k=2$ ，则各校准点示值误差的扩展不确定度见表 C.6。

表 C.6 扩展不确定度

标准值 (mg/L)	测量平均值 (mg/L)	合成标准不确定 度 $u_c(\Delta c)$ (mg/L)	扩展不确定度 $U, k=2$ (mg/L)	相对扩展不确 定度 $U_{rel}, k=2$
20	20.05	0.25	0.50	2.5%
50	51.52	0.64	1.28	2.5%
80	82.61	0.90	1.80	2.2%

附录 C

校准证书内页格式（参考）

校准证书第 3 页

校准结果

校准项目	校准结果
示值误差	
重复性	
加标回收率	

示值误差测量结果的不确定度：

以下空白