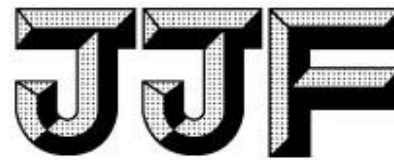


附件 3



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

## 水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范

Calibration Specification for On-line Analyzers of Anionic Surfactants in Water

(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



---

水中阴离子表面活性剂  
在线监测仪校准规范

JJF XXX—XXXX

Calibration Specification for On-line

Analyzers of Anionic Surfactants in Water

---

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：湖南省计量检测研究院

中国环境监测总站

江苏省环境监测中心

湖南省生态环境监测中心

参加起草单位：力合科技（湖南）股份有限公司

杭州泽天春来科技股份有限公司

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：**

肖 克（湖南省计量检测研究院）

吕 赢（江苏省环境监测中心）

李 娅（湖南省计量检测研究院）

**参加起草人：**

邓雪娇（中国环境监测总站）

李 濠（湖南省生态环境监测中心）

唐怀武（杭州泽天春来科技股份有限公司）

黄海萍（力合科技（湖南）股份有限公司）



# 目 录

引言.....	(II)
1 范围 .....	(1)
2 概述.....	(1)
3 计量特性.....	(1)
4 校准条件.....	(2)
6.1 环境条件.....	(2)
6.2 标准物质及配套设备.....	(2)
5 校准项目和校准方法.....	(2)
5.1 示值误差.....	(2)
5.2 重复性.....	(3)
5.3 稳定性.....	(3)
5.4 记忆效应.....	(4)
5.5 抗干扰能力.....	(4)
6 校准结果表达.....	(5)
7 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 校准原始记录格式（推荐）.....	(6)
附录 B 校准证书内页格式（推荐）.....	(8)
附录 C 示值误差测量不确定度评定示例.....	(9)

## 引 言

本规范依据 JJF1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础性规范进行制定。

本规范的编制参考了 GB/T 7494-1987《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝分光光度法》、GB/T 39302-2020《再生水水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝分光光度法》、GB 3838-2022《地表水环境质量标准》和 HJ 826-2017《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》。

本规范为首次发布。



# 水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于分光光度法原理的水中阴离子表面活性剂在线监测仪的校准。

## 2 概述

水中阴离子表面活性剂在线监测仪（以下简称监测仪）可自动连续监测地表水、生活污水和工业废水等水体中阴离子表面活性剂浓度。

监测仪测量方法采用亚甲基蓝分光光度法。水样中的阴离子表面活性剂与阳离子染料亚甲蓝反应生成蓝色的亚甲基活性物质，该物质被萃取剂萃取，在特定波长下，有机相中亚甲基活性物质的含量与吸光度值成正比，以此实现对水中阴离子表面活性剂的定量分析。

监测仪主要由进样/计量系统、试剂贮存系统、萃取（净化）系统、检测系统和控制系统组成，其结构如图 1 所示：

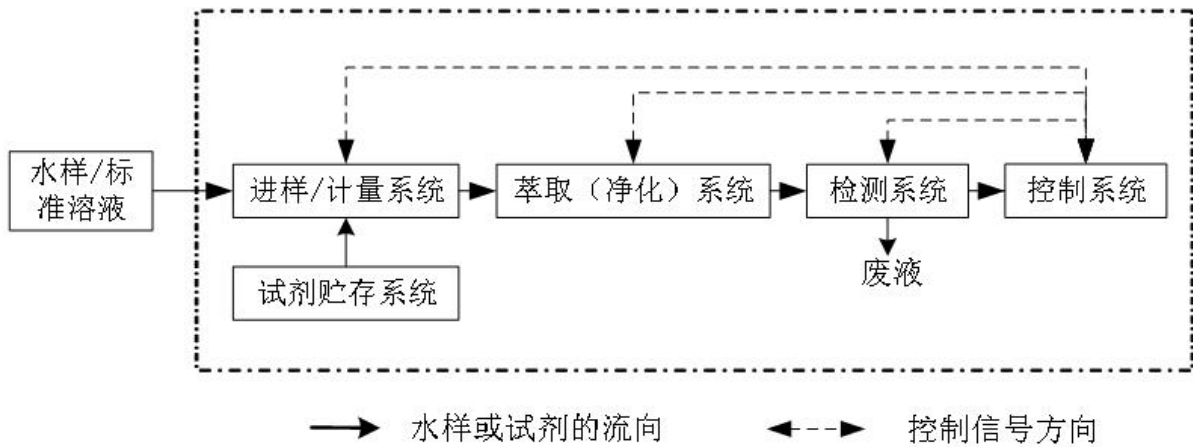


图 1 监测仪结构示意图

## 3 计量特性

根据不同适用场合，将监测仪分为 I 类和 II 类，I 类监测仪用于低浓度使用场合，II 类监测仪用于高浓度使用场合。对于两种场合都适用的监测仪，需同时满足 I 类和 II 类监测仪全部要求。监测仪的计量性能指标见表 1。

表 1 监测仪计量性能指标

校准项目	技术指标	
	I 类	II 类
示值误差	<0.5mg/L, MPE:±0.05 mg/L ≥0.5 mg/L, MPE:±10%	MPE:±10%
重复性	≤5%	
稳定性 (8h)	≤10%	
记忆效应	≤10%	≤5%
抗干扰能力	≤30%	
注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。		

## 4 校准条件

### 4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：(5~40) °C，校准过程中温度变化不超过±5°C。

4.1.2 相对湿度：不大于 85%。

4.1.3 供电电源：交流电压 (220±22) V，频率 (50±0.5) Hz。

### 5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 水中阴离子表面活性成分分析国家有证标准物质：相对扩展不确定度不大于 2% ( $k=2$ )。

5.2.2 实验室用水：符合 GB/T 6682 二级及以上实验室用水规格要求。

5.2.3 单标线容量瓶：A 级。

5.2.4 单标线吸量管：A 级。

5.2.5 试剂：氯化钠（优级纯）；硝酸钾（优级纯）。

## 5 校准项目和校准方法

### 5.1 示值误差

按照监测仪使用说明书要求对监测仪进行预热稳定。I类监测仪按实际使用量程分别选取 0.2mg/L，量程上限 50%和 80%浓度的标准溶液进行测量；II类监测仪按实际使用量程分别选取量程上限 20%、50%和 80%浓度的标准溶液进行测量，每个测量点重复测量 3 次，计算出 3 次测量值的平均值，按式（1）和式（2）计算监测仪示值误差。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\Delta c$ —示值绝对误差，mg/L；

$\Delta c_r$ —示值相对误差，%；

$\bar{c}$ —3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ —标准溶液浓度值，mg/L。

## 5.2 重复性

监测仪稳定运行后，选取量程上限 50%浓度的标准溶液，重复测量 7 次，按照公式（3）计算监测仪示值重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$s_r$ —重复性，%；

$c_i$ —第  $i$  次测量值，mg/L；

$\bar{c}$ —7 次测量值的平均值，mg/L。

$n$ —测量次数， $n=7$ 。

## 5.3 稳定性

监测仪稳定运行后，选用量程上限 50%浓度的标准溶液，每隔 1h 测量 1 次，连续测量 8h。记录初始值  $c_0$  和测量值  $c_i$ ，取偏离初始值最大的测量值为  $c_{\max}$ ，按公式（4）计算监测仪稳定性  $S$ 。

$$S = \frac{|c_{\max} - c_0|}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

$S$ —稳定性，%；

$c_{\max}$ —偏离初始值最大的测量值，mg/L；

$c_0$ —初始值，mg/L。

#### 5.4 记忆效应

监测仪稳定运行后，I类监测仪通入浓度为20%浓度标准溶液（若该浓度低于0.2mg/L，则采用0.2mg/L标准溶液进行测量），连续测量三次，以后两次测量平均值作为初始值，再依次通入实际使用量程上限80%浓度和20%浓度标准溶液（或0.2mg/L标准溶液），每个点测量1次，记录最后一次测量值，按公式（5）计算监测仪记忆效应。

II类监测仪通入实际使用量程上限20%浓度标准溶液，连续测量三次，以后两次测量平均值作为初始值，再依次通入实际使用量程上限80%浓度和20%浓度的标准溶液，每个点测量1次，记录最后一次测量值，按公式（5）计算监测仪记忆效应。

$$\Delta c_m = \frac{|c_2 - c_1|}{c_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$\Delta c_m$ —记忆效应，%；

$c_1$ —0.2mg/L或量程上限20%浓度标准溶液初始值，mg/L；

$c_2$ —0.2mg/L或量程上限20%浓度标准溶液最后一次测量值，mg/L。

#### 5.5 抗干扰能力

监测仪稳定运行后，按表2要求的干扰离子的种类及浓度，将单一干扰离子分别加入实际使用量程上限50%的标准溶液中，监测仪分别连续测量3次量程上限50%的标准溶液和加入单一干扰离子混合溶液的阴离子表面活性剂的浓度，按式（6）计算相对偏差，取偏差绝对值最大者作为监测仪抗干扰能力。

$$T = \frac{|c_2 - c_1|}{c_1} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

$T$ —抗干扰能力，%；

$c_1$ —实际使用量程上限50%标准溶液的3次测量平均值，mg/L；

$c_2$ —加入单一离子混合溶液的3次测量平均值，mg/L。

表2 干扰离子及其浓度

干扰离子	I类监测仪干扰离子浓度 (mg/L)	II类监测仪干扰离子浓度 (mg/L)
硝酸盐离子(以NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 计)	200	300
氯离子	1000	2000

## 6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少包含以下信息：

- 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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书和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，不得部分复制证书或报告的声明。

## 7 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过1年。由于复校时间间隔的长短是由监测仪的使用情况、使用者、监测仪本身质量等诸因素决定，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

## 校准原始记录格式（推荐）

校准证书编号：

原始记录编号：

送检单位		仪器名称			
生产厂家		型号规格			
出厂编号		校准日期			
校准环境温度/℃		相对湿度/%			
校准地点		其他			
校准人员		核验人员			
校准依据					
校准使用的标准物质及设备					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	设备编号	检定/校准证书编号	有效期

## 1. 示值误差

\_\_\_\_\_类监测仪

量程	标准溶液浓度 mg/L	测量值 mg/L			平均值 mg/L	示值误差 mg/L 或%
		1	2	3		

## 2. 重复性

标准溶液浓度 mg/L	测量值/ (mg/L)							重复性/%
	1	2	3	4	5	6	7	

## 3. 稳定性

测量值 mg/L	初始值					
	1	2	3	4	5	6
	7	8	9	10	11	12
稳定性 /%						

## 4. 记忆效应

初值测量值 mg/L	1	2	3
$c_1$ /mg/L			
$c_2$ /mg/L			
记忆效应/%			

## 5. 抗干扰能力

量程上限 50%浓度标准溶液 测量值 mg/L			
含有硝酸盐离子混合溶液测 量值 mg/L			
含有氯离子混合溶液测量值 mg/L			
抗干扰能力/%			

测量结果的不确定:

## 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	<0.5mg/L	
		≥0.5 mg/L	
2	重复性		
3	稳定性		
4	记忆效应		
5	抗干扰能力		

测量结果的不确定度：

以下空白

第 X 页，共 X 页



## 附录 C

### 测量结果不确定度评定示例

#### 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。I类监测仪按实际使用量程分别选取 0.2mg/L，量程上限 50%和 80%浓度的标准溶液进行测量；II类监测仪按实际使用量程分别选取量程上限 20%、50%和 80%浓度的标准溶液进行测量，每个测量点重复测量 3 次，计算出 3 次测量值的平均值，根据公式 (C.1) 或 (C.2) 计算结果作为监测仪示值误差。

选取使用量程为 (0~1.0) mg/L 的 I 类监测仪，以标准浓度 0.2mg/L 为例进行不确定度计算。

##### C.1.2 测量标准及对象

标准物质：阴离子表面活性剂（以十二基苯磺酸钠计）溶液标准物质，相对扩展不确定度  $U_r=2\%$ ， $k=2$ 。

计量设备：单标线容量瓶、单标线吸量管，A 级。

校准对象：本次校准所用水中阴离子表面活性剂在线监测仪为 I 类监测仪，量程为 (0~1.0) 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：

$\Delta c$ —示值绝对误差，mg/L；

$\bar{c}$ —3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ —标准溶液浓度值，mg/L。

##### C.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \Delta \bar{c}} = 1 \quad (\text{C.3})$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \Delta c_s} = -1 \quad (\text{C.4})$$

#### 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) 测量平均值引入的标准不确定度  $u(\bar{c})$ ，包括监测仪示值重复性引入的标准不确定度  $u(c_i)$  和监测仪的分辨力引入的标准不确定度  $u(c_T)$

b) 标准溶液引入的标准不确定度  $u(c_s)$ ，包括有证标准物质的标准不确定度  $u_1(c_s)$ ，以及标准物质稀释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 测量平均值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 $u(c_i)$

对 0.2mg/L 标准溶液进行分析，重复测量 10 次，测量结果见表 C.1。

表 C.1 重复性测量结果

标准值 mg/L	测量值 mg/L									
	0.2	0.198	0.196	0.197	0.195	0.195	0.192	0.196	0.196	0.198

实际测量时，在重复条件下连续测量 3 次，依据公式  $u(c_i)=s/\sqrt{3}$  计算重复性引入的不确定。

表 C.2 重复性引入的标准不确定度

标准值 mg/L	3 次测量平均值 mg/L	标准偏差 s mg/L	标准不确定度 $u(c_i)$ mg/L
0.2	0.196	0.00175	0.0010

###### C.4.1.2 监测仪示值分辨力引入的标准不确定度 $u(c_T)$

分辨力为 0.001mg/L，由分辨力引入的标准不确定度分量为：

$$u(c_T)=0.29 \times 0.001 \text{ mg/L} = 0.00029 \text{ mg/L}$$

###### C.4.1.3 测量平均值引入的标准不确定度

$$u(\bar{c}) = \sqrt{u^2(c_i) + u^2(c_T)} = 0.0011 \text{ mg/L}$$

##### C.4.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

###### C.4.2.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{1r}(c_s)$

有证标准物质的相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ 。

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

###### C.4.2.2 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(c_s)$

用 1 mL A 级单标吸量管移取 1000 mg/L 阴离子表面活性剂至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 10 mg/L 阴离子表面活性剂标准溶液，用 2 mL A 级单标线吸量管移取 10 mg/L 阴离子表面活性剂标准溶液至 100 mL A 级容量瓶中，用水稀释至刻线，得到 0.2 mg/L 阴离子表面活性剂标准溶液。

1 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差  $\pm 0.007$  mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_1) = \frac{0.007\text{mL}}{1\text{mL} \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.404\%$$

2 mL A 级单标线吸量管的最大允许误差±0.020mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_2) = \frac{0.010\text{mL}}{2\text{mL} \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.289\%$$

100 mL A 级容量瓶的最大允许误差±0.10mL，按均匀分布计算：

$$u_r(V_4) = \frac{0.10\text{mL}}{100\text{mL} \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.058\%$$

在移液及定容过程中，实验室温度在（20±2）℃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 $2.1 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm(2 \times 2.1 \times 10^{-4})$ ，按均匀分布计算，引入的相对标准不确定度为0.024%，0.2mg/L 稀释过程移液及定容共4次。

0.2mg/L 标准溶液稀释引入的相对标准不确定度 $u_{2r}(c_s)$ ：

$$u_{2r}(c_s) = \sqrt{4 \times (0.024\%)^2 + (0.404\%)^2 + (0.289\%)^2 + 2 \times (0.058\%)^2} = 0.506\%$$

C.4.2.3 标准溶液引入的标准不确定度 $u(c_s)$

0.2mg/L 标准溶液浓度值的相对不确定度 $u(c_s)$ ：

$$u(c_s) = \sqrt{1\%^2 + 0.506\%^2} \times 0.2\text{mg/L} = 0.0022\text{mg/L}$$

C.5 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 C.3。

表 C.3 标准不确定度汇总表

标准不确定度	不确定度来源	0.2mg/L	
		标准不确定度 mg/L	灵敏系数 $c_i$
$u(\bar{c})$	测量平均值引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	0.0011	1
$u(c_s)$	标准溶液的标准值引入的标准不确定度 $u(c_s)$	0.0022	-1

C.6 合成标准不确定度及扩展不确定度

由于 $u(\bar{c})$ 和 $u(c_s)$ 相互独立，各不确定度不相关，故0.2mg/L 标准浓度示值误差的合成标准不确定度及扩展不确定度计算如下：

$$\text{合成标准不确定度： } u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} = \sqrt{0.0011^2 + 0.0022^2} = 0.0025\text{mg/L}$$

$$\text{扩展不确定度： } U = u_c(\Delta c) \times k = 0.0025 \times 2 = 0.005\text{mg/L}$$

