

黑龙江省地方计量技术规范

JJF（黑）XX—2024

水中甲醛测试仪校准规范

Calibration Specification for Formaldehyde Tester in Water

（审定稿）

2024-XX-XX发布 2024-XX-XX实施

黑龙江省市场监督管理局 发布

水中甲醛测试仪校准规范

Calibration Specification for

Formaldehyde Tester in Water



JJF（黑）XXXX-20XX

归口单位：黑龙江省市场监督管理局

主要起草单位：绥化市检验检测中心

哈尔滨永创计量检测有限公司

参加起草单位：黑龙江省计量检定测试研究院

本规范委托绥化市检验检测中心负责解释

本规范主要起草人：

宋文龙 （绥化市检验检测中心）

李佳明 （方正县产品质量综合检验检测中心）

元 月 （齐齐哈尔市检验检测中心）

张 薇 （哈尔滨永创计量检测有限公司）

裴 健 （绥化市检验检测中心）

陈 文 （黑龙江省计量检定测试研究院）

曹立恒 （绥化市检验检测中心）

参加起草人：

张庆宇 （绥化市检验检测中心）

赵丹凤 （绥化市检验检测中心）

邢 微 （绥化市检验检测中心）

目 录

[引 言 （II）](#_Toc20397)

[1 范围 （1](#_Toc6031)）

[2 引用文件 （1）](#_Toc18601)

[3 概述 （1）](#_Toc13585)

[4 计量性能 （1）](#_Toc25315)

[5 校准条件 （2）](#_Toc10234)

[5.1 环境条件 （2）](#_Toc10234)

[5.2 计量器具 （2）](#_Toc4014)

[6 校准项目和校准方法 （2）](#_Toc30799)

[6.1 零点漂移 （2）](#_Toc24341)

[6.2 示值误差 （2）](#_Toc24341)

[6.3 重复性 （3）](#_Toc4021)

[6.4 稳定性 （3）](#_Toc24341)

[7 校准结果表达 （4）](#_Toc17194)

[7.1 校准结果 （4）](#_Toc17194)

[7.2 校准证书 （4）](#_Toc17194)

[8 复校时间间隔 （4）](#_Toc23166)

[附录A 显色液的配制 （5）](#_Toc14938)

[附录B 水中甲醛测试仪校准原始记录（推荐性） （6）](#_Toc14938)

[附录C 水中甲醛测试仪校准证书内页格式（推荐性） （8）](#_Toc14440)

[附录D 水中甲醛测定仪示值误差的测量结果不确定度评定示例 （9）](#_Toc30664)

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》、JJF 1059.1—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。

本规范为首次发布。

水中甲醛测试仪校准规范

# 1 范围

本规范适用于光电比色法原理具有特定波长的水中甲醛测试仪的校准。

# 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

HJ 601 2011水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

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。

# 3 概述

水中甲醛测试仪（以下简称测试仪）主要用于地表水、地下水和工业废水的甲醛含量分析,适用于实验室和现场快速样品分析测量，检测方法为乙酰丙酮比色法。水中甲醛测试仪通常由光源、滤光片、比色皿、[光电检测器](https://baike.baidu.com/item/%E5%85%89%E7%94%B5%E6%A3%80%E6%B5%8B%E5%99%A8/5931880?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E5%85%89%E7%94%B5%E6%AF%94%E8%89%B2%E8%AE%A1/_blank)、放大电路和显示屏等六部分组成。水溶液中的甲醛与显色液反应，形成有色化合物，利用光电比色原理，遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，通过仪器内置的工作曲线，可计算得到水溶液中甲醛含量值。

4 计量特性

计量特性见表1所示。

表 1 计量特性

|  |  |
| --- | --- |
| 计量性能 | 技术要求 |
| 零点漂移 | ±0.01mg/L |
| 示值误差 | ±5.0% |
| 重复性 | ≤3.0% |
| 稳定性 | ±1% FS |

注：以上所有计量特性技术指标仅提供参考，不适用于合格性判定。

5 校准条件

5.1 环境条件

环境温度：(10～35)℃。

相对湿度：≤85% 。

仪器不应受强光直射，周围无强磁场、电场干扰，无强气流及腐蚀性气体。

5.2 测量标准

5.2.1 甲醛溶液标准物质：采用国家计量行政部门批准的甲醛溶液有证标准物质。

5.2.2 玻璃量器：分度吸量管1 mL，单标线容量瓶100 mL，均为A级。

5.2.3 电子秒表：最小分度值0.1 s

5.2.4 电子天平： 级，分度值0.1mg。



# 6 校准项目和校准方法

测试仪数字显示清晰，完整。比色皿不得有裂纹，透光面应清洁，无划痕和斑点。

6.1 零点漂移

## 测试仪开机预热至正常工作状态，用去离子水清洗比色皿，并以去离子水作为零点溶液，加入显色液（配制方法可参考附录A），显色反应后注入比色皿。记录初始值,每隔5min记录示值，持续观测 30 min.按公式(1)计算零点漂移，取最大的为测试仪零点漂移。

 (1)

式中：

 —— 零点漂移，mg/L；

 —— 初始值，mg/L；

 —— 第i次示值，mg/L。

## 6.2 示值误差

将甲醛标准溶液配制成测试仪测量范围（或使用范围）约20%、50%和80%处的低中高三个浓度的标准溶液，经显色反应后依次注入测试仪比色皿中，每个浓度点测量3次，取3次测量值的算术平均值作为测量结果，按公式(2)计算每个浓度点的示值误差。

 (2)

式中：

 —— 示值误差，%；

 —— 测量平均值，mg/L；

 -—— 溶液标准值，mg/L。

6.3  重复性

选取测试仪测量范围（或使用范围）约50%处的甲醛标准溶液作为测量点，经显色反应后注入比色皿中，连续进行6次测量，记录示值，按公式(3)计算重复性。

 (3)

式中：

—— 重复性，%；

—— 测量结果的算术平均值，mg/L；

—— 第i次测量结果，mg/L；

—— 测量次数，=6。

6.4 稳定性

选取测试仪测量范围（或使用范围）80%浓度的甲醛标准溶液，经显色反应后注入比色皿，记录初始值。以后每隔5 min记录示值，持续观测 30 min，按公式(4)计算示值稳定性，取绝对值最大的为示值稳定性。

 (4)

式中：

——仪器示值稳定性，%；

——仪器第次测量结果，mg/L；

——仪器初始示值，mg/L；

——仪器满量程（或使用范围量程），mg/L。

# 

# 7 校准结果表达

7.1 校准结果

经校准的水中甲醛测试仪出具校准证书，给出校准结果以及校准不确定度。校准原始记录格式（推荐性）见附录A。

7.2 校准证书

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：

1. 标题：“校准证书”；
2. 实验室名称和地址；
3. 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
4. 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
5. 客户的名称和地址；
6. 被校对象的描述和明确标识；
7. 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；
8. 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
9. 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
10. 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
11. 校准环境的描述；
12. 校准结果及其测量不确定度的说明；
13. 对校准规范的偏离的说明；
14. 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
15. 校准结果仅对被校对象有效的声明；
16. 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

校准证书内页的信息和格式（推荐性）见附录B。

# 8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由水中甲醛测试仪的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定，因此使用单位可根据实际使用情况决定复校时间间隔，建议复校时间间隔为1年。

附录A

显色液的配制

显色液的配制方法如下：

乙酸铵、冰乙酸、乙酰丙酮试剂均为分析纯或分析纯以上，用于配制溶液的水必须为去离子水。

显色液的配制:将 50g乙酸铵、6 mL冰乙酸及0.5mL乙酰丙酮试剂溶于100mL水中。显色液4℃冷藏可稳定保存一个月。

附录B

水中甲醛测试仪校准原始记录格式（推荐性）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 委托单位 |  | | | 证书编号 | |  | |
| 制 造 厂 |  | | | 校准日期 | |  | |
| 型号规格 |  | | | 校准地点 | |  | |
| 出厂编号 |  | | | 温 度 | |  | |
| 技术依据 |  | | | 相对湿度 | |  | |
| 校准人员 |  | | | 核验人员 | |  | |
| 校准使用的计量标准器具 | | | | | | |
| 计量标准器具名称 | | 型号/规格 | 不确定度/准确度等级/  最大允许误差 | | 证书编号及有效期 | |
|  | |  |  | |  | |
|  | |  |  | |  | |

校准结果

1. 零点漂移：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间  min | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| 测量值  mg/L |  |  |  |  |  |  |  |
|  | — |  |  |  |  |  |  |
| 零点漂移  mg/L |  | | | | | | |

1. 示值误差：

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准点  mg/L | 测量值  mg/L | | | 平均值  mg/L | 示值误差  % | 扩展不确定度 |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

1. 重复性：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准点mg/L | 测量值  mg/L | | | | | | 平均值mg/L | 重复性  % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

1. 稳定性：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间  min | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| 测量值  mg/L |  |  |  |  |  |  |  |
|  | — |  |  |  |  |  |  |
| 稳定性  %FS |  | | | | | | |

附录C

水中甲醛测试仪校准证书内页格式（推荐性）

校准结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 校准结果 | | | |
| 零点漂移  mg/L |  | | | |
| 示值误差 | 浓度值  mg/L | 测量平均值  mg/L | 示值误差/% | 扩展不确定度 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 重复性  % |  | | | |
| 稳定性  %FS |  | | | |

以下为空白

附录D

水中甲醛测试仪示值误差的测量结果不确定度评定示例

D.1 概述

被校仪器：水中甲醛测试仪（0～2）mg/L

测量标准：水中甲醛溶液标准物质，标准值100μg/mL，*U*rel =2%（*k*=2）；单标线容量瓶100 mL，A级；分度吸量管1 mL，A级。

环境条件：环境温度：25.0℃；相对湿度：55％。

测量方法：依据本规范6.2的校准方法。

D.2 测量模型

示值误差根据公式D.1计算：

 （D.1）

式中：

 —— 示值误差，%；

 —— 测量平均值，mg/L；

**  ——--溶液标准值，mg/L；

各输入量彼此独立不相关，因此：



各影响量的灵敏系数计算：

**

**

D.3 标准不确定度的来源和评定

D.3.1 标准不确定度的A类评定：

D.3.1.1被校准仪器测量重复性引入的标准不确定度分量：

将标准物质稀释成1.0mg/L的水中甲醛溶液，进行10次独立重复测量，水中甲醛测试仪的测量结果见表D.1：

表D.1 测量数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 平均值 |
| 测量值  mg/L | 0.936 | 0.938 | 0.938 | 0.939 | 0.937 | 0.935 | 0.936 | 0.938 | 0.938 | 0.939 | 0.937 |



实际测量时以3次测量结果的算术平均值为测量结果，则测量重复性引入的标准不确定度分量：



D.3.2 标准不确定度的B类评定

由分析可知，仪器示值误差的B类不确定度来自于标准物质定值和标准溶液配制引入的不确定度。

D.3.2.1 溶液标准物质定值引入的标准不确定度分量

由标准物质证书可知，其相对扩展不确定度为*U*rel=2%,包含因子*k*=2, 所以在测量点1.0 mg/L引入的不确定度为：



D.3.2.2 由1 mL分度吸量管引入的不确定度

由溯源证书得，1 mL A级分度吸量管在1 mL点的最大允许误差±0.008 mL，区间半宽为0.008 mL，符合三角分布，则：



D.3.2.3 由100 mL单标线容量瓶引入的不确定度

由溯源证书，100 mL A级单标线容量瓶在100 mL点的最大允许误差为±0.10 mL，区间半宽为0.10 mL，符合三角分布，则：



D.3.2.4 B类合成标准不确定度



D.4 标准不确定分量汇总

标准不确定度分量汇总见表D.2

表D.2 标准不确定度分量一览表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定度 |  |  |
|  | 测量重复性 | 0.00081 mg/L | 1（mg/L）-1 | 0.081 % |
|  | 溶液标准值 | 0.011mg/L | -0.937（mg/L）-1 | 1.1 % |

D.5合成标准不确定度为：



D.6 扩展不确定度

取包含因子*k*=2，则测量结果的扩展不确定度为：



JJF（黑）xx—2024