



陕西省地方计量技术规范

JJF (陕) XXX-2020

实验室氨氮测定仪校准规范

Calibration Specification for Laboratory Ammonia Nitrogen Meters

(报批稿)

2020-XX-XX 发布

2020-XX-XX 实施

陕西省市场监督管理局 发布

实验室氨氮测定仪校准规范

Calibration Specification of Laboratory Ammonia
Nitrogen Meters

JJF(陕)XXX-2020

归口单位：陕西省市场监督管理局

主要起草单位：陕西省计量科学研究院

本规范由陕西省市场监督管理局负责解释

本规范主要起草人：

黄金梅（陕西省计量科学研究院）

李 域（陕西省计量科学研究院）

高旭辉（陕西省计量科学研究院）

参加起草人：

孙喜荣（陕西省计量科学研究院）

韩忠杰（陕西省计量科学研究院）

常 梅（陕西省计量科学研究院）

于得水（陕西省计量科学研究院）

目 录

引 言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(1)
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 外观检查.....	(2)
6.2 示值误差.....	(2)
6.3 重复性.....	(2)
6.4 示值稳定性.....	(3)
7 校准结果的表达.....	(3)
8 复校时间间隔.....	(3)
附录 A 无氨水的制备.....	(4)
附录 B 示值误差的不确定度评定示例.....	(5)
附录 C 校准记录格式.....	(9)
附录 D 校准证书内页格式.....	(10)

引 言

JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJG 631-2013《氨氮自动监测仪》检定规程、HJ 535-2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》的部分内容，并结合实验室氨氮测定仪实际生产和使用情况，对其具体技术指标和校准方法进行了规定和解释。

本规范为首次发布。

实验室氨氮测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于纳氏试剂分光光度法原理的实验室使用的台式和便携式氨氮测定仪（包含多参数测试仪的氨氮部分）的校准。基于水杨酸分光光度法原理的实验室氨氮测定仪参照本规范进行校准。

2 引用文件

JJG 631-2013 氨氮自动监测仪

HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

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

氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）是指以游离氨（ NH_3 ）或离子铵（ NH_4^+ ）形式存在于水体中的化合氨。实验室氨氮测定仪主要用于检测地下水、地表水、生活污水和工业废水等水体中的氨氮浓度。实验室氨氮测定仪主要根据分光光度法原理设计。根据水样中游离态的氨或离子铵与显色剂反应后生成的有色物质在特定波长处的吸收程度进行定量分析，其测量原理基于朗伯-比尔光吸收定律。

仪器主要由光源、样品室、检测单元、数据处理单元和传输显示单元组成，如图 1 所示。



图 1 实验室氨氮测定仪结构示意图

4 计量特性

仪器计量性能要求见表 1。

表 1 实验室氨氮测定仪计量性能要求

计量性能	性能指标
示值误差	$\pm 8\%$
重复性	$\leq 3\%$
示值稳定性	$\pm 6\% \text{FS}$

注：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(15~30) °C。

5.1.2 相对湿度：不大于 85 %。

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

5.1.4 不影响仪器正常工作的电磁场干扰和震动。

5.2 测量标准及其它设备

5.2.1 水中氨氮成分分析标准物质：应使用国家有证标准物质，相对扩展不确定度应不大于 2% ($k=2$)。

5.2.2 无氨水：参考制备方法见附录 A。

5.2.3 容量瓶和分度吸量管：A 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 外观检查

仪器结构完整，配件齐全，按键和开关均能正常工作。

6.2 示值误差

待仪器预热稳定后，按照仪器说明书要求将仪器调试至正常工作状态，在仪器常用量程范围内选取量程的 20%、40%、80% 三个测量点。用无氨水和氨氮标准物质配制相应浓度的氨氮标准溶液，每个测量点分别取 3 个样品进行测量，得到测量值 c_i ，示值误差按公式 (1) 进行计算。

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

式中： Δc_i ——示值误差，%；

\bar{c} ——仪器 3 次测量值的平均值，mg/L；

c_s ——氨氮标准溶液浓度值，mg/L。

取绝对值最大的 Δc_i 作为仪器的示值误差。

6.3 重复性

选取仪器量程 40% 的氨氮标准溶液，取 7 个样品进行测量，记录每次测量值，重复性按公式 (2) 计算。

$$s_r = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (c_i - \bar{c})^2}{7-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： s_r ——重复性，%；

c_i ——仪器第 i 次测量值，mg/L；

\bar{c} ——7 次测量结果的平均值，mg/L。

6.4 示值稳定性

选取仪器量程 80% 的氨氮标准溶液进行显色，读取示值 T_0 ，用同一样品连续测定 20 min，每隔 2 min 记录一次仪器示值 T_i ，示值稳定性按公式（3）计算。

$$\delta_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\% \quad (3)$$

式中 δ_i ——示值稳定性，%FS；

T_i ——不同时间测量值，mg/L；

T_0 ——初始测量值，mg/L；

T ——仪器量程的满量程值，mg/L。

取绝对值最大的 δ_i 作为示值稳定性。

7 校准结果的表达

根据校准结果，出具校准证书，校准结果应在校准证书上反映。校准证书应包括以下信息：标题、实验室名称和地址、送校单位的名称和地址、校准日期、校准所用测量标准的溯源性及有效性说明、校准结果及其测量不确定的说明、校准环境等内容。

8 复校时间间隔

仪器的建议校准周期应不超过 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、仪器本身质量等诸多因素所决定的，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。

附录 A

无氨水的制备

A.1 蒸馏法

每1000 mL 蒸馏水中，加0.1 mL浓硫酸，在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前50 mL馏出液，余下的馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃容器中，每升馏出液加入约10 g强酸性阳离子交换树脂(氢型)。

A.2 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加10 g同样的树脂，以利于保存。

A.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

附录 B

示值误差的不确定度评定示例

B.1 测量模型：

$$\Delta c_i = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s}$$

式中： Δc_i ——相对示值误差，%；

\bar{c} ——仪器 3 次测量值的平均值，mg/L；

c_s ——氨氮标准溶液浓度值，mg/L。

根据不确定度传播定律，

$$u^2(\Delta c_i) = \left(\frac{\partial f}{\partial c_i}\right)^2 u^2(c_i) + \left(\frac{\partial f}{\partial c_s}\right)^2 u^2(c_s)$$

按照下式计算各个变量的灵敏系数

$$\frac{\partial f}{\partial c_i} = \frac{1}{c_s}, \quad \frac{\partial f}{\partial c_s} = -\frac{c_i}{c_s^2}$$

B.2 标准不确定度的来源和评定

B.2.1 标准不确定度的 A 类评定

A 类不确定度来源于仪器测量的重复性，可通过连续测量得到，用 A 类方法评定。本次测量选用一台由兰州连华环保科技有限公司生产的 5B-6D 型氨氮快速测定仪，在(0~5)mg/L 量程范围内分别选择 1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 4.0 mg/L 浓度点重复测量 7 次，结果如表 B.1 所示 (mg/L)：

表 B.1 氨氮标准溶液的测量结果

标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)							平均值 (mg/L)	示值误差 (%)
1.0	1.073	1.058	1.069	1.034	1.045	1.055	1.023	1.051	5.1
2.0	2.109	2.099	2.045	2.087	2.034	2.056	2.057	2.070	3.5
4.0	4.102	4.105	4.088	4.032	4.084	3.985	3.996	4.056	1.4

根据贝塞尔公式，得到单次测量试验标准偏差 s ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (c_i - \bar{c})^2}{7-1}}$$

实际测量中，以 3 次测量的平均值作为测量结果： $u(\bar{c}_i) = \frac{s}{\sqrt{3}}$ ，计算结果如表 B.2 所示：

表 B.2 氨氮标准溶液测量的标准不确定度

标准值 (mg/L)	标准偏差 s (mg/L)	测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c}_i)$ (mg/L)
1.0	0.0182	0.0105
2.0	0.0287	0.0166
4.0	0.0509	0.0294

B.2.2 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物质稀释引入的不确定度。

B.2.2.1 标准物质定值引入的相对标准不确定度 $u_r(\text{RM})$

由证书可知，本次校准所用水中氨氮溶液标准物质标准浓度为 100 mg/L，相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ ，因此：

$$u_r(\text{RM}) = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

B.2.2.2 标准物质稀释引入的相对标准不确定度 $u_r(\text{D})$

B.2.2.2.1 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_r(\text{D1})$ ：

通过查阅常用玻璃量器检定规程(JJG 196—2006)，100 mL 容量瓶的容量允差为 ± 0.10 mL，按均匀分布评定其不确定度，则相对标准不确定度为：

$$u_r(\text{D1}) = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100.0} = 0.0577\%$$

B.2.2.2.2 分度吸量管带来的相对不确定度评定 $u_r(\text{D2})$ ：

通过查阅常用玻璃量器校定规程(JJG 196—2006)，1 mL 分度吸量管的容量允差为 ± 0.008 mL，按均匀分布评定其不确定度，则量取 1 mL 溶液时的相对标准不确定度为：

$$u_r(\text{D2}) = \frac{0.008}{\sqrt{3} \times 1} = 0.462\%。$$

2 mL 分度吸量管的容量允差为 ± 0.012 mL，按均匀分布评定其不确定度，则量取 2 mL 溶

液时的相对标准不确定度为： $u_r(D2) = \frac{0.012}{\sqrt{3} \times 2} = 0.346\%$ 。

5 mL 分度吸量管的容量允差为 ± 0.025 mL，按均匀分布评定其不确定度，则量取 4 mL 溶液时的相对标准不确定度为： $u_r(D2) = \frac{0.025}{\sqrt{3} \times 4} = 0.361\%$ 。

用分度吸量管量取氨氮标准物质时的相对标准不确定度如表 B.3 所示：

表 B.3 量取氨氮标准物质的相对标准不确定度

标准值 (mg/L)	1.0	2.0	4.0
分度吸量管的相对标准不确定度 (%)	0.462	0.346	0.361

因此，由稀释引入的相对标准不确定度 $u_r(D)$

$$u_r(D) = \sqrt{u_r^2(D1) + u_r^2(D2)}$$

标准物质引入的相对标准不确定度和稀释引入的相对标准不确定度彼此不相关，灵敏系数为 1，因此标准溶液标称值 c_s 的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$

$$u_r(c_s) = \sqrt{u_r^2(RM) + u_r^2(D)}$$

标准溶液标称值的标准不确定度 $u(c_s)$ ： $u(c_s) = u_r(c_s) \times c_s$

表 B.4 氨氮标准物质稀释的相对标准不确定度

标准值 (mg/L)	1.0	2.0	4.0
由稀释引起的相对标准不确定度 $u_r(D)$ (%)	0.466	0.351	0.366
标准溶液标称值 C_s 的相对标准不确定度 $u_r(c_s)$ (%)	1.10	1.06	1.06
标准溶液的标准不确定度 $u(c_s)$ (mg/L)	0.0110	0.0212	0.0426

B.2.4 合成标准不确定度和扩展不确定度

$$u = \sqrt{c_1^2 u^2(c_1) + c_2^2 u^2(c_2)}$$

$$U = u \times k, \quad k=2$$

表 B.5 仪器示值误差的扩展不确定度

标准值 (mg/L)	示值误差 (%)	灵敏系数 c_1	灵敏系数 c_2	测量重复性引入 的标准不确定度 $u(\bar{c}_i)$ (mg/L)	标准溶液的标 准不确定度 $u(c_s)$ (mg/L)	合成标准不 确定度 u (%)	扩展不确定度 U (%) ($k=2$)
1.0	5.1	1.00	-1.051	0.0105	0.0110	1.6	3.2
2.0	3.5	0.50	-0.518	0.0166	0.0212	1.4	2.8
4.0	1.4	0.25	-0.254	0.0294	0.0426	1.3	2.6

附录 C

实验室氨氮测定仪校准记录格式（供参考）

委托单位			温度: °C	湿度: %RH							
被检仪器			标准器								
仪器名称			仪器名称								
制造单位			测量范围								
型号规格			不确定度								
出厂编号			证书编号								
测量范围			证书有效期								
校准依据			校准地点								
1、外观检查:											
2、示值误差:											
标准值(mg/L)	测量值(mg/L)			平均值(mg/L)	示值误差(%)						
3、重复性:											
标准值(mg/L)	测量值(mg/L)						测量均值(mg/L)	重复性(%)			
4、示值稳定性:											
序号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值(mg/L)											
稳定性(%FS)											
测量不确定度											

校准员: _____ 核验员: _____ 日期: _____

附录 D

校准证书内页格式（供参考）

- 1、外观检查：
- 2、示值误差：

标准值(mg/L)	测量值(mg/L)	示值误差(%)

- 3、重复性：
- 4、示值稳定性：

示值误差不确定度：

陕西省地方计量技术规范

JJF（陕）XXX—2020《实验室氨氮测定仪校准规范》

编写说明

规范起草组

2020年4月

JJF (陕) XXX-2020 《实验室氨氮测定仪校准规范》

编写说明

一、任务来源

根据陕西省市场监督管理局关于印发《2020 年度第一批陕西省地方计量校准规范制修订项目计划》的通知（陕市监函〔2020〕352 号）文件精神，由陕西省计量科学研究院作为主要起草单位起草制定陕西省地方计量技术规范《实验室氨氮测定仪校准规范》。

二、制订的时间

2019 年 10 月至 2020 年 4 月。

三、目的意义

氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）是指以游离氨（ NH_3 ）或离子铵（ NH_4^+ ）形式存在于水体中的化合氨，是引起水质污染物质之一。自来水中如果存在氨氮超标，在经过一段时间转化则会生成亚硝酸盐，长期饮用将会导致人体病变甚至死亡。河流水域中的氨氮污染，会引起湖泊、海域水体富营养化，严重危害生态系统的平衡稳定。因此，准确检测水样中氨氮含量显得尤为重要。实验室氨氮测定仪是一种用于测量水中氨氮浓度的的分析仪器。该仪器广泛应用于环保、污水处理、化工、造纸、制药、医疗等行业，用于控制水样中氨氮浓度是否达到规定的水质标准。实验室氨氮测定仪的快速发展使得环保监测部门、自来水厂、工厂企业能够对水体中的氨氮含量进行实时监测掌控，评测水体受污染程度和自净能力，以便及时应对由氨氮引起的环境污染等突发事件。

目前只有 JJG 631-2013《氨氮自动监测仪》检定规程，该规程仅用于在线氨氮自动监测仪的检定，而对于实验室氨氮测定仪则没有出台相应的计量检定规程或校准规范。为了转变这一局面，急需起草制定《实验室氨氮测定仪》地方计量校准规范。为更好地评价仪器计量性能，满足仪器溯源要求，确保仪器测量结果的一致性和准确性，制定该地方计量校准规范已十分迫切。

四、规范的适用范围

本规范适用于基于纳氏试剂分光光度法原理的实验室使用的台式和便携式氨氮测定仪（包含多参数测试仪的氨氮部分）的校准。基于水杨酸分光光度法原理的实验室氨氮测定仪参照本规范进行校准。

根据 HJ 535-2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》、HJ 536-2009《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》中对水质氨氮的测定方法，纳氏试剂法的反应时间为 10 min，

水杨酸法的反应时间为 60 min。经过调研，市场上 90%的实验室氨氮测定仪是基于纳氏试剂分光光度法原理设计的，而基于水杨酸分光光度法设计的氨氮测定仪很少见到，因此本规范主要适用于基于纳氏试剂分光光度法设计的氨氮测定仪。对于水杨酸法的氨氮测定仪可参照本规范进行校准。

五、制定规范主要的参考资料和依据

制定本规范方法和技术指标的主要依据有：JJG 631-2013《氨氮自动监测仪》、HJ 535-2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》。

不确定度评定的主要依据有：JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》

六、规范的主要内容

本规范为了使实验室氨氮测定仪对社会出具准确、可靠、有效的数据，满足各行业领域的检测需求并对仪器的计量性能进行较为全面的评价，规范起草小组对仪器的校准项目、校准方法、校准条件、校准用标准物质和设备、校准结果表达及主要性能的技术指标进行了统一、合理、符合实际的规定。主要校准项目和性能指标如下：

计量性能	性能指标
示值误差	不超过±8%
重复性	≤3%
光学稳定性	吸光度不超过±0.002 或氨氮值不超过±0.02 mg/L

6.1 示值误差

示值误差是实验室氨氮测定仪的重要技术指标之一，以测量点的相对误差表示：不超过±8%。该指标与目前市场上大部分仪器的误差一致，根据起草小组统计的近 2 年约 50 台仪器的实验记录结果，92%仪器校准结果在此要求指标以内。示值误差校准方法可参见本规范（征求意见稿）。

6.2 重复性

测量重复性是保证实验室氨氮测定仪测量结果准确可靠的主要计量性能。在本规范中选用校准量程 40%浓度点对仪器进行校准，具体过程可参见本规范（征求意见稿）。测量重复性指标规定为≤3%，主要参考目前市场上大部分仪器的标称指标。根据起草小组统计的近 2 年约 50 台仪器的实验记录结果，98%仪器校准结果在此要求指标以内。

6.3 光学稳定性

实验室氨氮测定仪光学稳定性是重要的计量性能之一，示值的稳定是保证量值准确的基础。光学稳定性规定为吸光度不超过±0.002 或氨氮值不超过±0.02 mg/L，根据起草小组统计的近 2 年约 50 台仪器的实验记录结果，98%仪器校准结果在此要求指标以内。

七、总结

在本规范的制定过程中，我们以国内外资料及相关标准、大量实验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作的原则，并结合陕西省化学计量技术委员会专家的意见和建议，严格依照 JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》编写，制定了实验室氨氮测定仪校准规范（征求意见稿）。