

151-4

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 715-91

水质综合分析仪

1991年6月8日批准

1991年11月1日实施

国家技术监督局

中 华 人 民 共 和 国
国家计量检定规程
水质综合分析仪
JJG 715—91

国家技术监督局颁布



中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行



开本 850×1168/32 印张 0.875 字数 23 千字

1991 年 9 月第 1 版 1991 年 9 月第 1 次印刷

印数 1~4000

统一书号 165026-543 定价 2.00 元

水质综合分析仪检定规程

Verification Regulation for
Water-Quality Synthetical
Analyse Instrument

JJG 715-91

本检定规程经国家技术监督局于1991年6月8日批准，并自1991年11月1日起施行。

归口单位：上海市技术监督局

起草单位：上海市测试技术研究所

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人:

顾强龙 (上海市测试技术研究所)

林生荫 (上海市测试技术研究所)

目 录

一 概述.....	(1)
二 技术要求.....	(1)
三 检定条件.....	(3)
四 检定项目和检定方法.....	(3)
五 检定结果处理和检定周期.....	(14)
附录	
附录 1 二级 pH 标准溶液.....	(15)
附录 2 电导率标准溶液.....	(17)
附录 3 浊度标准溶液.....	(18)
附录 4 pH 理论斜率	(19)
附录 5 氧在不同温度的水中饱和含量表.....	(20)
附录 6 水质综合分析仪检定记录.....	(21)
附录 7 检定证书 (合同) 格式.....	(26)

水质综合分析仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的水质综合分析仪的检定。

一 概 述

水质综合分析仪(以下简称仪器)是由 pH、溶解氧、电导率、温度、浊度、氧化还原电位等几个基本测量参数组合而成的整套水质分析仪器。仪器用于地表水、工业用水、饮用水、排放水等水质的测定。

仪器采用电分析化学的电位法、电导法、极谱法或原电池法、以及比浊等方法,直接测量水的 pH 值、溶解氧、电导率、温度、浊度、氧化还原电位等几个基本参数。

仪器分为实验室、便携式和自动连续监测式。实验室和便携式仪器需手工采样测试,或者将传感器放入水中直接测试。自动连续监测式具有采样、分析、记录、高低报警和控制等多种功能组合而成。

二 技 术 要 求

1 外观和机械性能的要求

1.1 仪器应有下列标志:型号、名称、制造厂名、编号和出厂日期。

1.2 出厂仪器外露部分涂、镀层应色泽均匀,无明显擦伤、露底、裂纹和起泡现象。

1.3 仪器各调节器应能正常调节;显示器工作正常。

1.4 传感器完好,能正常工作。

2 仪器的参数、测量范围和技术指标

仪器的参数、测量范围和技术指标见表 1。

3 仪器的绝缘电阻

表 1 仪器参数、测量范围和技术要求

参 数	测 量 范 围	电 子 单 元			仪 器	
		示值准确度	输入阻抗	稳定性, /24 h	示值准确度	重复性
pH	0.00—14.00 pH	±0.05 pH	不小于 $3 \times 10^{11} \Omega$	±0.15 pH	±0.1 pH	0.05 pH
溶解氧	0.00—20.00 mg·L ⁻¹	±1.0% F.S		±1.0% F.S	±5.0% F.S	2.5% F.S
温 度	0.0—50.0℃			±0.0℃	±1.0℃	0.0℃
电 导 率	0.0—1999 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	±2.0% F.S		±1.5% F.S	±3.0% F.S	1.0% F.S
浊 度	0—400 mg·L ⁻¹			±5% F.S	±10% F.S	5% F.S
氧化还原电位	0—±10.0mV	±1.0% F.S	不小于 $1 \times 10^9 \Omega$	±1.0% F.S		

* 数字显示仪器的误差, 为表中给定值的正负最小显示值。

凡采用交流电供电的仪器，其绝缘电阻应不小于 20 M Ω 。

三 检 定 条 件

4 环境要求

4.1 温 度 10—30℃。

4.2 相对湿度 不大于 85%。

4.3 附近无强的机械振动和电磁干扰。

5 检定设备

5.1 直流电位差计（以下简称电位差计）或标准直流电位仪器，0.05 级 量程不小于 1 V。按电位差计的要求 配 备 标 准 电 池 和 检 流 计。

5.2 交流电阻箱， $\pm 0.1\%$ 。

5.3 1000 M Ω 电阻， $\pm 10\%$ 。

5.4 二等标准水银温度计，0—50℃ 最小分度 0.1℃。

5.5 恒温槽：5—60℃ 控温准确度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

5.6 秒表， $\pm 1\text{s}$

5.7 二级 pH 标 准 溶 液（见附录 1）。

5.8 电导率标准溶液（见附录 2）。

5.9 浊度校准溶液（见附录 3）。

5.10 滴定管：A 级 50 ml。

5.11 容量瓶：A 级 100 ml、250 ml、500 ml、1 000 ml。

5.12 移液管：A 级 10 ml。

5.13 兆欧表，500 V。

四 检定项目和检定方法

6 外观和机械性能的检查

利用手感和目测的方法进行检查，应符合本规程第 1 条的要求。

7 电子单元准确度的检定

7.1 pH 示值

按图 1 线路连接, 在仪器正常工作条件下, 用准确度为 0.05 级直流电位差计检定。

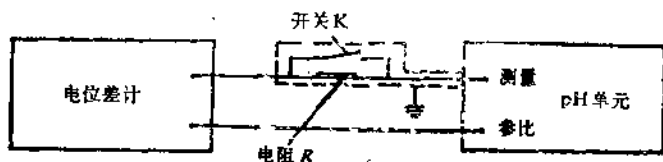


图 1

调节电位差计输出零电势, 将开关 K 接通, 温度补偿器置于中间位置。有自动温度补偿装置的仪器, 应在补偿器两端连接与温度相应的补偿电阻。调节“定位”旋钮, 使电子单元示值显示零电位 pH 值, 然后用电位差计向电子单元输入各 pH 标称值相应的电位值〔输入电位的实际值与 pH 标称值的关系在式 (1) 中给出〕, 分别记下显示值。重复测定二次, 取平均值, 按式 (2) 计算 pH 示值的准确度。

$$E_s = K(\text{pH}_i - \text{pH}_s) \quad (1)$$

式中 E_s ——输入电位的实际值, mV;

K ——pH 理论斜率 (见附录 4);

pH_i ——电子单元的 pH 标称值, pH;

pH_s ——电子单元的零电位 pH 值, 通常为 7 或 2, pH。

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}_m} - \text{pH}_i \quad (2)$$

式中 ΔpH ——pH 示值准确度, pH;

$\overline{\text{pH}_m}$ ——两次测量的平均值, pH;

pH_i ——电子单元的 pH 标称值, pH。

应每 1 个 pH 间隔检定 1 点。ΔpH 值不得超过表 1 的规定。

7.2 溶解氧示值

按图 2 线路连接, 在仪器正常工作条件下, 用准确度为 0.05 级直流电位差计和电阻 R (串联电阻视极化电流大小选择) 检定。

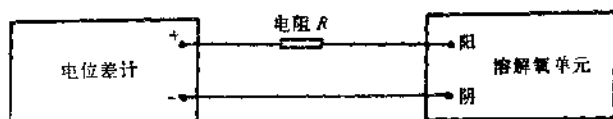


图 2

7.2.1 极谱法溶解氧单元

调节电位差计输出零电势，调节溶解氧单元灵敏度，使显示满度值。然后，调节电位差计电势输出，使它显示 $0.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将电位差计示值 10 等分（实际将溶解氧示值满量程 10 等分），依次输入溶解氧单元，记录示值。重复两次取平均值，按式 (3) 计算溶解氧示值准确度。

$$\Delta \text{DO} = \frac{\overline{\text{DO}}_m - \text{DO}_t}{\text{DO}_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中 ΔDO ——溶解氧示值准确度，%F.S；

$\overline{\text{DO}}_m$ ——两次测量平均值， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

DO_t ——电子单元标称值， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

DO_f ——溶解氧满量程值， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

ΔDO 值不得超过表 1 的规定。

7.2.2 原电池溶解氧单元

调节电位差计输出零电势，调节溶解氧单元使显示值为 $0.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然后，调节电位差计电势输出，使它显示为满量程值。将电位差计示值 10 等分（实际将溶解氧示值满量程 10 等分），依次输入溶解氧单元，记录示值。重复两次取平均值，按式 (3) 计算溶解氧示值准确度。

ΔDO 值不得超过表 1 的规定。

7.3 电导率示值

按图 3 线路连接，连接导线内阻不得超过 0.1Ω ，

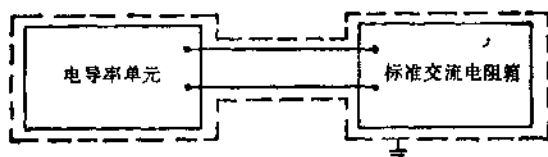


图 3

将电导率单元常数调节器置于 1.00。对于带有温度补偿的仪器，将温度补偿器置于 25℃ 位置。有自动温度补偿装置的仪器，应在补偿器两端连接与温度相应的补偿电阻。按所检定的电导标称值的电阻，调节交流电阻箱，记录示值。对于每一电导标称值重复测量二次取其平均值 $\bar{G}_m$ 。计算出电导平均值 $\bar{G}_m$ 与接入的标准电导 G_i 之差 ΔG ，按式 (4) 计算电导率示值准确度。

$$\frac{\Delta G}{G_i} = \frac{\bar{G}_m - G_i}{G_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中 $\frac{\Delta G}{G_i}$ ——电导率示值准确度，%F.S.

G_i ——电子单元电导标称值， μS ；

G_r ——电导率被检档的满量程电导值， μS 。

每一电导率量程一般均匀检定 5 点。 $\frac{\Delta G}{G_i}$ 值不得超过表 1 的规定。

7.4 氧化还原电位示值

按图 1 线路连接，调节电位差计输出零电势，将开关 K 接通，调节氧化还原电位单元旋钮，使其显示 0 mV。然后，分别输入 10 mV，20 mV，30 mV，…100 mV，200 mV，…1 000 mV，记录示值。输出电位正、负两个方向各重复测量二次取平均值，按式 (5) 计算氧化还原电位示值准确度。

$$\frac{\Delta E}{E_t} = \frac{\bar{E}_m - E_t}{E_t} \times 100\% \quad (5)$$

式中 $\frac{\Delta E}{E_t}$ ——氧化还原电位示值准确度, %F.S.

$\bar{E}_m$ ——两次测量平均值, mV;

E_t ——输入电位的标称值, mV;

E_t ——氧化还原电位满量程值, mV。

$\frac{\Delta E}{E_t}$ 值不得超过表 1 的规定。

8 电子单元输入阻抗的检定

8.1 pH 示值

按图 1 线路连接, 调节电位差计输出零电势。将开关 K 接通, 调整 pH 单元的示值于零电位 pH 值。然后, 用电位差计输入电势, 使示值指示间隔 6 个 pH, 记录电位差计示值 E_0 ; 断开开关 K, 使电阻 R_0 (1000 M Ω) 接通, 输入零电势, 调整 pH 单元的示值于零电位 pH 值。然后, 用电位差计输入电势, 使示值指示间隔 6 个 pH, 记录电位差计示值 E , 各测量二次取平均值 $\bar{E}$ 和 $\bar{E}_0$, 按式 (6) 计算输入阻抗。

$$\frac{R}{2} = \left| \frac{\bar{E}}{\bar{E}_0 - \bar{E}} \right| \cdot R_0 \quad (6)$$

式中 $\frac{R}{2}$ ——电子单元的输入阻抗, Ω ;

R_0 ——串联电阻, Ω 。

$\frac{R}{2}$ 值不得小于表 1 的规定。

8.2 氧化还原电位示值

按图 1 线路连接, 调节电位差计输出零电势。将开关 K 接通,

调整氧化还原电位单元的示值于 0 mV。然后,用电位差计输入电势,使示值显示 1 000 mV,记录电位差计示值 E_0 ;断开开关 K,使电阻 R_0 (1 000 M Ω) 接通。输入零电势,调整氧化还原电位单元的示值于 0 mV。然后用电位差计输入电势,使示值显示 1 000 mV,记录电位差计示值 E 。各测量二次取平均值 $\bar{E}_0$ 和 $\bar{E}$,按式 (7) 计算输入阻抗。

$$R = \left| \frac{\bar{E}}{\bar{E}_0 - \bar{E}} \right| \cdot R_0 \quad (7)$$

式中 R ——电子单元的输入阻抗, Ω ,

R_0 ——串联电阻, Ω 。

R 值不得小于表 1 的规定。

9 电子单元稳定性的检定

新制造、修理后的自动连续监测仪器需要做稳定性检定。

稳定性检定前,电子单元须开机预热半小时。

9.1 pH 示值

按 7.1 款 pH 示值检定方法,首先向电子单元输入与零电位 pH 值相隔 6 个 pH 的 mV 值,记录示值,然后,每间隔 1 h 记录 1 次,持续 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点与起始点相减,其差值为 pH 示值稳定性。

pH 示值稳定性不得超过表 1 的规定。

9.2 溶解氧示值

按 7.2 款溶解氧示值检定方法,首先,调节 0.00 mg·L⁻¹ 和 10.00 mg·L⁻¹ 示值,并记录 DO_i 示值。然后,每间隔 1 h 按 7.2 款方法操作,记录示值。持续进行 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点示值与起始点相减的差值,按式 (3) 计算溶解氧示值稳定性。

溶解氧示值稳定性不得超过表 1 的规定。

9.3 温度示值

在温度电子单元的传感器插座上,接上相应的模拟电阻,使温度显示在 20—30℃ 之间某个温度值,记录 t 示值。然后,每隔 1 h 记录一次,持续 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点示值与起始点相减的差

值为温度示值稳定性。

温度示值稳定性不得超过表 1 的规定。

9.4 电导率示值

按 7.3 款电导率示值检定方法，串联 $1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相对应的电阻，记录 D_s 示值。然后，每间隔 1 h 按 7.3 款方法操作，记录示值。持续 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点示值与起始点相减的差值，按式 (4) 计算电导率示值稳定性。

电导率示值稳定性不得超过表 1 的规定。

9.5 浊度示值

选择相当于 $50-100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浊度的光学玻璃，置于浊度单元的传感器内，待示值稳定后，记录 T_0 值。然后，每间隔 1 h 记录示值，持续 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点示值，按式 (8) 计算浊度示值稳定性。

$$\frac{\Delta T}{T_f} = \frac{T_{\max} - T_0}{T_f} \times 100\% \quad (8)$$

式中 $\frac{\Delta T}{T_f}$ —— 浊度示值稳定性，%F.S.

T_0 —— 起始点浊度示值， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

$T_{\max}$ —— 24 h 内偏离最大的示值， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

T_f —— 浊度的满量值示值， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

浊度示值稳定性不得超过表 1 的规定。

9.6 氧化还原电位示值

按 7.4 款氧化还原电位示值检定方法，首先输入 1000 mV 电势，记录 E_s 示值。然后，每间隔 1 h 按 7.3 款方法操作，记录示值。持续 24 h。以 24 h 内偏离最大的一点示值与起始点相减的差值，按式 (5) 计算氧化还原电位示值稳定性。

氧化还原电位示值稳定性不得超过表 1 的规定。

10 仪器准确度的检定

10.1 pH 示值

在仪器正常工作条件下,选用附录1中规定B₄、B₅、B₆号溶液。仪器用一种标准溶液校准后(具有斜率调节器的两点校正式仪器,须用两种标准溶液校准),测量另一种标准溶液(校准和测量溶液之间的pH值不应超过3个pH)。重复“校准”和“测量”操作三次,取“测量”平均值与该标准溶液在测定温度下的pH_s值之差为pH示值准确度。

pH示值准确度不得超过表1的规定。

10.2 溶解氧示值

10.2.1 制备检定用水

三个恒温槽注入蒸馏水,然后,分别调节到10±1℃、20±1℃、30±1℃,恒温、搅拌,与空气中氧平衡一小时。它们的含氧量见附录5。

10.2.2 检定

将溶氧电极浸入20±1℃恒温槽内,待示值稳定后,调节仪器示值至该温度下溶解氧含量值。然后,将电极浸入10±1℃、30±1℃恒温槽内,待示值稳定后记录示值。每个温度至少测三次,取平均值,按式(9)计算溶解氧准确度。

$$\Delta DO_i = \frac{\overline{DO_i} - DO_{i0}}{DO_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中 ΔDO_i — 溶解氧示值准确度, %F.S;

$\overline{DO_i}$ — 测量平均值, mg·L⁻¹;

DO_{i0} — 溶解氧的含量, mg·L⁻¹;

DO_s — 溶解氧满量程值, mg·L⁻¹。

溶解氧示值准确度不得超过表1的规定。

10.3 温度示值

将测温传感器与水银温度计一同放入恒温槽内,待温度示值稳定后,记录仪器示值和水银温度计示值。将它们分别放入10℃、20℃、30℃三个恒温槽内检定。仪器示值和水银温度计示值之差即为温度示值准确度。

温度示值准确度不得超过表1的规定。

10.4 电导率示值

根据电导池常数选择附录2的标准溶液，并置于恒温槽内，在 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下记录仪器示值。重复测量三次取平均值，按式(10)计算电导率示值准确度。

$$\frac{\Delta K}{K_r} = \frac{\bar{K}_m - K_r}{K_r} \times 100\% \quad (10)$$

式中 $\frac{\Delta K}{K_r}$ —— 电导率示值准确度，%F.S；

$\bar{K}_m$ —— 测量平均值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

K_r —— 标准溶液电导率值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

K_r —— 仪器满量程示值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

电导率示值准确度不得超过表1的规定。

10.5 浊度示值

10.5.1 配制标准溶液

取浊度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 10.0 ml, 30.0 ml, 50.0 ml, 70.0 ml, 100.0 ml 分别置于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

10.5.2 检定

将浊度传感器分别浸入无浊水和 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液中调节仪器。然后分别浸入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液中，记录示值。重复测量三次取平均值，按式(11)计算浊度示值准确度。

$$\frac{\Delta T}{T_r} = \frac{\bar{T}_m - T_r}{T_r} \times 100\% \quad (11)$$

式中 $\frac{\Delta T}{T_r}$ —— 浊度示值准确度，%F.S；

$\bar{T}_m$ —— 测量平均值， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

T_i ——浊度标准值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

T_f ——仪器满量程示值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

浊度示值准确度不得超过表1的规定。

11 仪器重复性的检定

实验室和便携式仪器须进行此项检定。

11.1 pH 示值

按 10.1 款方法重复“测量”操作六次, 按式 (12) 计算 pH 示值重复性。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

式中 s ——单次测量的标准偏差;

x_i ——第 i 次测量的仪器示值;

$\bar{x}$ —— n 次测量的平均值;

n ——测量次数。

pH 示值重复性不得超过表1的规定。

11.2 溶解氧示值

按 10.2.2 项方法在 10°C 和 30°C 恒温槽内重复测定六次, 按式 (12) 计算 s 值, 再按式 (13) 计算溶解氧示值重复性。

$$s_0 = \frac{s}{\text{DO}_f} \times 100\% \quad (13)$$

式中 s_0 ——溶解氧示值重复性, %F.S;

DO_f ——溶解氧满量程值, $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

溶解氧示值重复性不得超过表1的规定。

11.3 温度示值

按 10.3 款方法在 20°C 时重复测定六次, 按式 (12) 计算 s 值即为温度示值重复性。

温度示值重复性不得超过表1的规定。

11.4 电导率示值