



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1689—2018

水质色度仪校准规范

Calibration Specification for Water Colorimeters

2018-02-27 发布

2018-05-27 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

水质色度仪校准规范

Calibration Specification for

Water Colorimeters

JJF 1689—2018

归口单位：全国光学计量技术委员会

主要起草单位：河北省计量科学研究所

河南省计量科学研究院

参加起草单位：上海昕瑞仪器仪表有限公司

河北省计量监督检测院

本规范委托全国光学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

蔡宗霖 （河北省计量科学研究所）

孙晓萍 （河南省计量科学研究院）

孙 惟 （河北省计量科学研究所）

参加起草人：

朱汉飞 （上海昕瑞仪器仪表有限公司）

王永浩 （河北省计量科学研究所）

毕丽新 （河北省计量监督检测院）

李 琛 （河南省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 术语	(1)
3.2 计量单位	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
5.1 数显仪器的零点漂移	(2)
5.2 示值误差	(2)
5.3 数显仪器的重复性	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 测量标准及其他设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 校准前的检查和准备	(3)
7.2 数显仪器的零点漂移	(3)
7.3 示值误差	(3)
7.4 数显仪器的重复性	(3)
8 校准结果表达	(4)
9 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准原始记录推荐格式	(5)
附录 B 校准证书内页推荐格式	(6)
附录 C 测量结果的不确定度评定示例	(7)
附录 D 系列标准溶液的配制	(10)
附录 E 光谱光度法测量目视仪器的色盘色片	(11)

引 言

本规范依据 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》、JJF 1094—2002《测量仪器特性评定》和 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》编制。

根据水质色度仪的实际情况，本规范的制定参照采用 ISO 7887: 2011《水质 颜色的检测》(Water quality—Examination and determination of color) 中的方法 D: 天然水颜色测量的目视法。

本规范为首次发布。

水质色度仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用铂钴单位的水质色度仪的校准。

2 引用文件

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11903 水质 色度的测定

ISO 7887: 2011 水质 颜色的检测 (Water quality—Examination and determination of color)

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 术语和计量单位

3.1 术语

3.1.1 铂钴单位 Pt-Co unit, PCU

含有规定浓度的铂 [以氯铂 (IV) 酸盐离子形式] 和氯化钴 (II) 六水合物的溶液的颜色单位。每升含有 1 mg 铂 [以氯铂 (IV) 酸盐离子形式] 和 2 mg 六水合氯化钴 (II) 的铂钴溶液的色度为 1 度。

3.2 计量单位

水质色度的常用单位为度, 其他单位还有毫克铂每升、铂-钴、铂钴单位、黑曾, 单位符号分别为 mg Pt L^{-1} 、Pt-Co、PCU、Hazen, 其换算关系如下:

$$1 \text{ 度} = 1 \text{ mg Pt L}^{-1} = 1 \text{ Pt-Co} = 1 \text{ PCU} = 1 \text{ Hazen}$$

4 概述

水质色度仪是根据 GB/T 11903 中规定的铂钴比色法来测定水的颜色的测量仪器, 主要用于清洁水、轻度污染并略带黄色调的水、比较清洁的地面水、地下水和饮用水的色度检测。按其工作原理和方式, 水质色度仪 (以下简称仪器) 可分为目视仪器和数显仪器。

目视仪器的光源光线经透射或反射后, 自比色管底部向上通过液柱, 目视对比左右视场的颜色, 与被测水样最匹配的色盘色片所代表的值即为水样的色度值。目视仪器如图 1 所示, 一般由光源、光源修正系统、色盘色片组、样品槽、观察目镜等组成, 通常配有比色管。

数显仪器根据朗伯-比尔定律, 当一束平行单色光通过含有吸光物质的水样后, 光的一部分被吸收, 吸收层厚不变时, 吸光度与吸光物质的浓度成正比, 通过光电检测器将光信号转换为电信号, 经微处理器后显示水样的色度。数显仪器如图 2 所示, 通常由光源、分光系统、样品池、光电检测器、显示装置等部分组成。

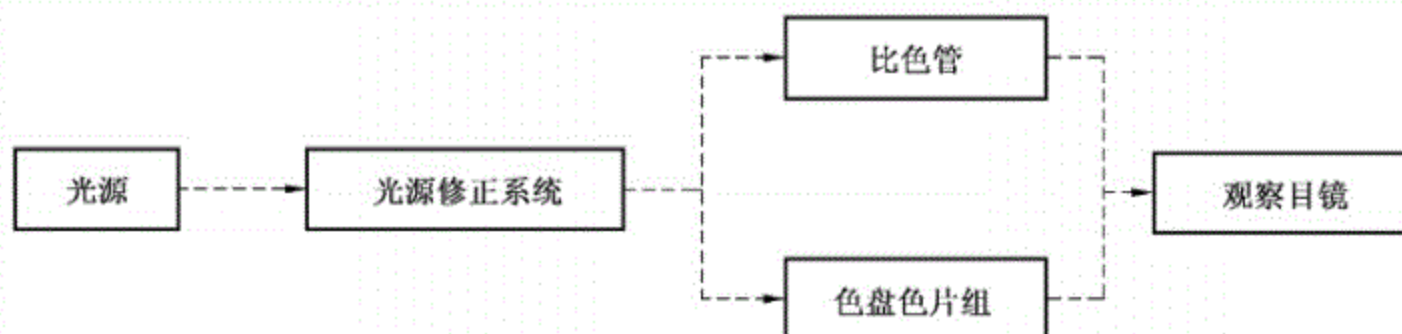


图 1 目视仪器主要部件示意图

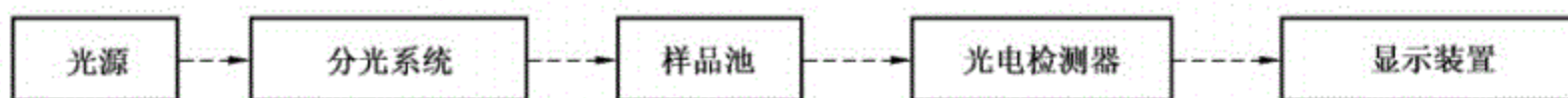


图 2 数显仪器主要部件示意图

5 计量特性

5.1 数显仪器的零点漂移

应符合表 1 的要求。

表 1 数显仪器的零点漂移

单位：度

分辨力	零点漂移
≤ 0.5	± 0.5
> 0.5	± 1

5.2 示值误差

应符合表 2 的要求。

表 2 水质色度仪的示值误差

单位：度

测量范围	最大允许误差
(0~40)	± 5
[40~70]	± 10

5.3 数显仪器的重复性

一般不大于 3%。

注：以上指标不是用于仪器的符合性判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，相对湿度：不大于 85%。

6.1.2 供电电源：AC (220 ± 22) V， (50 ± 1) Hz。

6.1.3 采用目视法时，校准人员无色盲或色弱情况。

6.1.4 周围环境洁净、无灰尘，无影响仪器校准结果的强光。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 色度溶液标准物质：标准值 500 度，扩展不确定度不大于 5 度 ($k=2$)，国家计量行政部门批准的有证标准物质。

6.2.2 玻璃量器：符合 A 级要求。

6.2.3 秒表：分度值 0.1 s。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前的检查和准备

检查确认仪器各紧固件紧固良好，调节旋钮、按键、开关均能正常工作，定位准确、无卡滞等影响计量特性及功能的缺陷，附件齐全。所配比色皿（管）透光面洁净，无影响测量的瑕疵。数显仪器的测量结果清晰、完整。目视仪器的光学视场清晰，底色均匀、一致，分界线无挡光和倾斜现象。

接通仪器电源，按仪器使用说明书要求进行预热、校正，使仪器处于工作状态。参照附录 D 配置校准用系列标准溶液。

7.2 数显仪器的零点漂移

选用仪器的最小量程，用 GB/T 6682—2008 规定的一级水调好零点，每隔 5 min 记录仪器的示值，持续观测 15 min，取偏离初始零点最大的值，按式（1）计算仪器的零点漂移：

$$\Delta C_d = C_{\max} - C_0 \quad (1)$$

式中：

ΔC_d ——仪器的零点漂移，度；

C_{\max} ——偏离初始零点绝对值最大的值，度；

C_0 ——仪器的初始零点，度。

7.3 示值误差

7.3.1 目视仪器

根据客户要求选择校准点（客户无明确要求时，至少选择 3 个校准点）。将标准溶液缓缓注入比色管至刻线处，注入时应避免产生气泡。将装有标准溶液的比色管放入仪器样品槽，转动色盘色片组，观察左右视场的颜色变化。当视场中色盘色片的颜色与标准溶液的颜色一致或最接近时，色盘色片的值即为被测标准溶液的测量值。每个校准点测量 2 次取平均值作为测量结果，按式（2）计算仪器的示值误差。

$$\Delta C = \bar{C}_d - C_s \quad (2)$$

式中：

ΔC ——仪器的示值误差，度；

\bar{C}_d ——测量的平均值，度；

C_s ——标准溶液的标准值，度。

注：也可采用光谱光度测色法测量色盘色片的铂钴色度值（见附录 E）。

7.3.2 数显仪器

选用色度值分别在仪器量程 20%、50%、80% 左右的标准溶液，每个溶液测量 3 次。按式（2）分别计算仪器的示值误差。

7.4 数显仪器的重复性

选用色度值在仪器量程范围约 80% 处的标准溶液，连续重复测量 6 次，记录每次

的测量值，按式（3）计算相对标准偏差：

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

式中：

RSD——仪器的相对标准偏差；

C_i ——第 i 次的测量值， $i=1, 2, 3, \dots, 6$ ；

\bar{C} —— i 次测量值的算数平均值；

n ——测量次数。

8 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：“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收日期；
- h) 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；
- 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) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- 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，不得部分复制证书的声明。

校准原始记录推荐格式见附录 A，校准证书内页推荐格式见附录 B，测量结果的不确定度评定示例见附录 C。

9 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、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。建议复校时间间隔最长为 12 个月。仪器经修理或对测量结果产生怀疑时，应重新进行校准。

附录 A

校准原始记录推荐格式

记录编号：

证书编号：

客户名称：

地 址：

联系人：

联系电话：

仪器名称：

规格型号：

制造商：

出厂编号：

环境条件：温度： ℃

相对湿度： %

校准地点：

所用主要测量标准：

溯源证书有效期至：

校准结果的不确定度：

校准依据的技术文件：

校准结果

单位：度

数显仪器的 零点漂移	C_0	C_1	C_2	C_3	C_{\max}	ΔC_d
示值误差	C_s	C_d			\bar{C}_d	ΔC

数显仪器的 重复性	C_i				\bar{C}	RSD

校准员：

核验员：

校准日期：

附录 B

校准证书内页推荐格式

校准结果：

按客户要求，校准以下项目：

1. 数显仪器的零点漂移：
2. 示值误差：

标准值/度	示值误差/度	测量结果的不确定度

3. 数显仪器的重复性：

测量标准值为 度的水质色度标准溶液时，重复性为 。

以下空白。

附录 C

测量结果的不确定度评定示例

C.1 测量方法

将色度标准溶液，放入被检仪器进行测量，平均值和标准值的差值为示值误差。

C.2 测量模型

$$\Delta C = \bar{C}_d - C_s$$

式中：

ΔC ——仪器的示值误差，度；

\bar{C}_d ——测量的平均值，度；

C_s ——标准溶液的标准值，度。

C.3 不确定度传播定律

$$u^2(\Delta C) = u^2(\bar{C}_d) + u^2(C_s)$$

C.4 不确定度评定

C.4.1 不确定度来源

输入量 \bar{C}_d 的不确定度来源主要是由测量重复性引入的不确定度；输入量 C_s 的不确定度来源主要是由配置的色度标准溶液引入的不确定度。

C.4.2 测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{C}_d)$ ：

通过连续测量得到测量列，采用 A 类方法进行评定。以 50 度的测量点为例，连续测量 6 次。数显仪器的测量结果为：49、49、50、50、50、51，目视仪器的测量结果为：50、40、50、50、60、50，单位：度。

数显仪器 6 次测量的平均值： $\bar{x}_d = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = 49.8$ 度

目视仪器 6 次测量的平均值： $\bar{x}_v = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = 48.3$ 度

数显仪器单次测量的标准偏差为： $s_d(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_d)^2}{n-1}} = 0.75$ 度

目视仪器单次测量的标准偏差为： $s_v(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_v)^2}{n-1}} = 6.32$ 度

实际测量时，数显仪器以 3 次测量的平均值作为测量结果，则：平均值的实验室标准差为： $s_d(\bar{x}) = \frac{s_d}{\sqrt{3}} = \frac{0.75 \text{ 度}}{\sqrt{3}} = 0.43$ 度；目视仪器以 2 次测量的平均值作为测量结果，则：平均值的实验室标准差为： $s_v(\bar{x}) = \frac{s_v}{\sqrt{2}} = \frac{6.32 \text{ 度}}{\sqrt{2}} = 4.47$ 度

被测数显仪器的分辨力 δ_x 为 1 度，在此区间服从均匀分布，对应半宽为 0.5 度，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，则被测仪器分辨力引入的不确定度为 $\frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29$ 度；被测目视仪

器的分辨力 δ_x 为 10 度, 在此区间服从均匀分布, 对应半宽为 5 度, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则被测仪器分辨力引入的不确定度为 $\frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{5}{\sqrt{3}} = 2.9$ 度。

如上数据, 数显仪器和目视仪器的测量重复性引入的不确定度分量均大于仪器分辨力引入的不确定度分量, 应采用测量重复性引入的不确定度分量作为输入量 $\overline{C_d}$ 的不确定度。测量重复性引入的不确定度分量 $u(\overline{C_d})$ 为:

数显仪器: $u_d(\overline{C_d}) = s_d(\overline{x}) = 0.43$ 度

目视仪器: $u_v(\overline{C_d}) = s_v(\overline{x}) = 4.47$ 度

C.4.3 由色度标准溶液引入的不确定度分量 $u(C_s)$:

50 度色度标准溶液的配制方法: 用移液管移取 25 mL 色度溶液标准物质至 250 mL 容量瓶中定容, 其不确定度来源有: 色度溶液标准物质引入的不确定度、移液管引入的不确定度和容量瓶引入的不确定度。

C.4.3.1 色度溶液标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel. 标物}$

由标准物质证书可知 500 度色度溶液标准物质的相对不确定度为 1% ($k=2$) 则:

$$u_{rel. 标物} = \frac{0.01}{2} = 0.005$$

C.4.3.2 移液管引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{移})$

移液管引入的不确定度的来源有体积刻度引入的不确定度、估读误差引入的不确定度和温度效应引起溶液体积变化引入的不确定度。

C.4.3.2.1 移液管体积刻度引入的不确定度 $u_1(V_{移})$

通过查阅 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》, 25 mL A 级移液管的容量允差为 ± 0.030 mL, 按矩形分布, 则:

$$u_1(V_{移}) = \frac{0.030}{\sqrt{3} \times 25} = 0.00069$$

C.4.3.2.2 估读误差引入的不确定度 $u_2(V_{移})$

25 mL 移液管充满液体至刻度的估读误差, 按《化学分析中不确定度的评估指南》中的附表 G1, ≤ 50 mL 滴定管、移液管的估计值为 0.0092 mL, 按矩形分布, 则:

$$u_2(V_{移}) = \frac{0.0092}{\sqrt{3} \times 25} = 0.00021$$

C.4.3.2.3 温度效应引起溶液体积变化引入的不确定度 $u_3(V_{移})$

溶液与校准时的温度变化为 5 °C, 水的体积膨胀系数为 2.08×10^{-4} , 则 25 mL 移液管的体积变化区间为: $25 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 5 = 0.026$ mL, 按均匀分布, 则:

$$u_3(V_{移}) = \frac{0.026}{\sqrt{3} \times 25} = 0.00060$$

C.4.3.2.4 移液管引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{移})$

$$u_{rel}(V_{移}) = \sqrt{[u_1(V_{移})]^2 + [u_2(V_{移})]^2 + [u_3(V_{移})]^2} = 0.00094$$

C.4.3.3 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{容})$

容量瓶引入的不确定度来源有体积刻度引入的不确定度、估读误差引入的不确定度和温度效应引起溶液体积变化引入的不确定度。

C.4.3.3.1 容量瓶体积刻度引入的不确定度 $u_1(V_{\text{容}})$

通过查阅 JJG 196—2006 《常用玻璃量器检定规程》，250 mL A 级容量瓶的容量允差为 ± 0.15 mL，按矩形分布，则：

$$u_1(V_{\text{容}}) = \frac{0.15}{\sqrt{3} \times 250} = 0.00035$$

C.4.3.3.2 估读误差引入的不确定度 $u_2(V_{\text{容}})$

250 mL 容量瓶进行重复用一级水充满刻度和称量试验，估读误差为 0.01 mL，按矩形分布，则：

$$u_2(V_{\text{容}}) = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 250} = 0.00002$$

C.4.3.3.3 温度效应引起溶液体积变化引入的不确定度 $u_3(V_{\text{容}})$

溶液与校准时的温度变化为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，水的体积膨胀系数为 2.08×10^{-4} ，则 250 mL 容量瓶的体积变化区间为： $250 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 5 = 0.26$ mL，按均匀分布，则：

$$u_3(V_{\text{容}}) = \frac{0.26}{\sqrt{3} \times 250} = 0.00060$$

C.4.3.3.4 容量瓶引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容}}) = \sqrt{[u_1(V_{\text{容}})]^2 + [u_2(V_{\text{容}})]^2 + [u_3(V_{\text{容}})]^2} = 0.00069$$

C.4.3.4 色度标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{[u_{\text{rel. 标物}}]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{\text{容}})]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{\text{移}})]^2} = 0.0051$$

C.4.3.5 色度标准溶液引入的标准不确定度 $u(C_s)$

$$u(C_s) = u_{\text{rel. 标液}} \times C = 0.0051 \times 50 = 0.26 \text{ 度}$$

C.4.4 合成标准不确定度

$$\text{数显仪器: } u_d(\Delta C) = \sqrt{[u_d(\bar{C}_d)]^2 + [u(C_s)]^2} = \sqrt{0.43^2 + 0.26^2} = 0.50 \text{ (度)}$$

$$\text{目视仪器: } u_v(\Delta C) = \sqrt{[u_v(\bar{C}_d)]^2 + [u(C_s)]^2} = \sqrt{4.47^2 + 0.26^2} = 4.48 \text{ (度)}$$

C.4.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度为：

$$\text{数显仪器: } U_d = k \cdot u_d(\Delta C) = 2 \times 0.50 = 1 \text{ (度) (50 度时)}$$

$$\text{目视仪器: } U_v = k \cdot u_v(\Delta C) = 2 \times 4.48 \approx 9 \text{ (度) (50 度时)}$$

附录 D

系列标准溶液的配制

在一组 250 mL 的容量瓶中，用移液管或刻度吸管分别加入 2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL、15.00 mL、17.50 mL、20.00 mL、25.00 mL、30.00 mL、35.00 mL 有证色度溶液标准物质，用水稀释至标线并摇匀。系列标准溶液的水质色度值分别为 5 度、10 度、15 度、20 度、25 度、30 度、35 度、40 度、50 度、60 度和 70 度。配制其他水质色度值的标准溶液或采用其他规格的容量瓶，按式 (D.1) 计算应移入的有证色度溶液标准物质的体积 V ：

$$V = \frac{N \cdot C}{500} \quad (\text{D.1})$$

式中：

N —— 欲配制的标准溶液水质色度值，度；

C —— 容量瓶的容积，mL。

系列标准溶液放在严密盖好的棕色玻璃瓶中，存放于暗处，温度不超过 30℃，有效期一个月。

注 1：色度溶液标准物质使用前应恒温至 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，并充分摇匀，打开后一次性使用，使用过程中严防玷污。氯铂酸钾是一种感光剂和有毒的化合物，接触时应采取保护措施。

注 2：稀释用水应符合 GB/T 6682—2008 中规定的一级水的要求。所用玻璃器皿都要用盐酸或表面活性剂溶液加以清洗，最后用蒸馏水或去离子水洗净、沥干。

注 3：配制的系列标准溶液，目视检查应透明、无沉淀或悬浮物质。

注 4：废液分类处理的原则——校准后的废弃溶液按一般无机废液处理。

附录 E

光谱光度法测量目视仪器的色盘色片

目视仪器的色盘色片，镶嵌在圆形的色盘上，每一片都代表着特定的水质色度值。有条件的单位可以采用 GB/T 3979—2008《物体色的测量方法》中规定的光谱光度测色法测量色盘色片的水质色度值。

采用符合 JJG 178—2007《紫外、可见、近红外分光光度计》规定的Ⅱ级及以上要求的双光束分光光度计，分光光度计的光束应全部包含在被测色盘色片的有效区域内。

测量以空气为参比、(380~780) nm 范围内（波长间隔取 10 nm）、被校仪器光程（比色管刻线高度）下系列标准溶液的光谱透射比，计算出 D65 光源、2°视场下系列标准溶液的色品坐标 x_0 、 y_0 。当与被校仪器光程相同的比色皿不能直接获得时，也可采用与被校仪器光程接近的比色皿，根据式 (E.1) 计算某标准溶液的光谱吸收系数，再根据式 (E.2) 计算出被校仪器光程下的光谱透射比 $\tau'(\lambda)$ ，得到该标准溶液在 D65 光源、2°视场、被校仪器光程下的色品坐标 x_0 、 y_0 。

$$E(\lambda) = \frac{-\lg\tau(\lambda)}{d} \quad (\text{E.1})$$

式中：

$E(\lambda)$ ——某标准溶液的光谱吸收系数；

$\tau(\lambda)$ ——该标准溶液在光程 d 下的光谱透射比；

d ——比色皿的光程（与被校仪器比色管刻线高度接近），mm。

$$\tau'(\lambda) = 10^{-E(\lambda) \cdot d'} \quad (\text{E.2})$$

式中：

$\tau'(\lambda)$ ——该标准溶液在光程 d' 下的光谱透射比；

d' ——被校仪器光程即比色管的刻线高度，mm。

测量被校仪器色盘色片的色品坐标 x 、 y ，色品坐标与其对应的标准溶液的水质色度值即为该色盘色片的实际色度值，按式 (E.3) 计算色盘色片的色度值偏差 dC' 。

$$dC' = C'_s - C'_d = -\Delta C \quad (\text{E.3})$$

式中：

C'_s ——色片的实际色度值，度；

C'_d ——色片的标称值，度；

ΔC ——目视仪器的示值误差，度。

中华人民共和国
国家计量技术规范
水质色度仪校准规范

JJF 1689—2018

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年6月第一版

*

书号: 155026·J-3283

版权专有 侵权必究



JJF 1689—2018