



新疆维吾尔自治区地方计量技术规范

JJF (新) 148—2024

全自动化学需氧量(COD)分析仪(滴定法) 校准规范

Calibration Specification for Fully Automatic Chemical Oxygen Demand
(COD) Analyzers (Titration Method)

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 发布

全自动化学需氧量(COD)分析 仪(滴定法)校准规范

JJF(新)148—2024

Calibration Specification for Fully Automatic
Chemical Oxygen Demand (COD) Analyzers
(Titration Method)

归口单位：新疆维吾尔自治区市场监督管理局

主要起草单位：新疆维吾尔自治区计量测试研究院

新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心

参与起草单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

上海安杰智创科技股份有限公司

本规范委托新疆维吾尔自治区物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

饶雪辉（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

杨雪丽（新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心）

董 婷（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

阿依努尔·库热什（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

参加起草人：

马 超（新疆维吾尔自治区生态环境监测总站）

刘 喜（新疆维吾尔自治区生态环境监测总站）

杨建生（上海安杰智创科技股份有限公司）

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 消解盘温场均匀性	(2)
6.2 消解时间误差	(3)
6.3 滴定容量误差	(3)
6.4 示值误差	(4)
6.5 重复性	(4)
7 校准结果表达	(5)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 测量条件下去离子水密度的测量	(6)
附录 B 分析用试剂的配制及 COD 标准溶液的稀释	(7)
附录 C 校准记录参考格式	(9)
附录 D 校准证书内页格式	(11)
附录 E 示值误差的不确定度评定示例	(13)

引 言

JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成本规范制订的基础性系列规范。

在编制过程中，参考了 HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》、JJG 975-2002《化学需氧量（COD）测定仪》、HJ/T 377-2007《环境保护产品技术要求 化学需氧量(COD)水质在线自动监测仪》、GB 3838-2002《地表水环境质量标准》及 JJG 1012-2019《化学需氧量（COD）在线自动监测仪》中的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布

全自动化学需氧量(COD)分析仪(滴定法)校准规范

1 范围

本规范适用于基于测量范围为(16~700)mg/L 的实验室全自动化学需氧量(COD)分析仪(滴定法)的校准。

2 引用文件

本规范引用以下文件：

JJG 975-2002 化学需氧量(COD)测定仪

HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

全自动化学需氧量(COD)分析仪(滴定法)的测量原理是：在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐为催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

全自动化学需氧量(COD)分析仪(滴定法)由滴定分析系统、消解回流系统和冷凝系统组成，滴定分析系统包括滴定头、滴定臂、颜色传感器、样品盘、搅拌系统和高精度注射泵等，消解回流系统包括加热盘、冷凝管、淋洗头和淋洗臂等，冷凝系统包括循环冷凝水机、工业级制冷风扇和冷凝管等。

4 计量特性

仪器的计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术指标
消解盘温场均匀性	$\leq 15^{\circ}\text{C}$
消解时间误差	$\pm 2\%$
滴定容量误差	$\pm 1\%$

示值误差	范围	(16≤x≤50) mg/L	(50<x≤700) mg/L
	最大允许误差	±6%	±4%
重复性	≤3%		
注：以上所有指标不用于合格性判别，仅供参考。			

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度（18~28）℃；相对湿度不大于 60%。

5.1.2 电源电压及频率：交流电压（220±22）V，频率（50±1）Hz，仪器接地良好。

5.1.3 仪器的工作台面应平整、牢固，无明显机械振动，周围无灰尘、腐蚀性气体、强电场和强磁场的干扰，避免阳光直射。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 工业铂电阻温度计：A 级，测量范围覆盖（100~300）℃。

5.2.2 50 mg/L，100 mg/L，300 mg/L，1000 mg/L 的化学需氧量（COD_{Cr}）溶液有证标准物质：相对扩展不确定度优于 3%（k=2）。

5.2.3 电子秒表：分辨力不大于 0.1 s。

5.2.4 容量瓶、单标线吸量管：符合 A 级。

5.2.5 电子天平：实际分度值为 0.1 mg，①级。

6 校准项目和校准方法

6.1 消解盘温场均匀性

根据被校全自动化学需氧量(COD)分析仪（滴定法）（以下简称“仪器”）说明书设置好消解盘温度，预热 1 h 后，选取均匀分布地 6 个消解孔（少于 6 个孔时全部选取），将装有甲基硅油作为介质的消解管固定在消解孔内，对消解进行加热，将铂电阻温度计探头分别插入消解管内液体介质中，待铂电阻温度计读数稳定后，间隔 1 min 读取铂电阻温度计示值，共读取 3 次。按公式（1）、公式（2）计算温场均匀性。

$$\bar{T}_i = \frac{\sum_{j=1}^n T_{ij}}{n} \quad (1)$$

$$W = \bar{T}_{i\max} - \bar{T}_{i\min} \quad (2)$$

式中：

$\bar{T}_i$ ——第*i*消解孔的平均温度, °C;

T_j ——第*i*消解孔的第*j*次温度测量值, °C;

n ——测量次数;

W ——消解盘温场均匀性, °C;

$\bar{T}_{i\max}$ ——测得的*i*个消解孔平均温度中的最大值, °C;

$\bar{T}_{i\min}$ ——测得的*i*个消解孔平均温度中的最小值, °C。

6.2 消解时间误差

仪器稳定后, 按下仪器消解键, 同时使用秒表开始计时, 待消解结束时停止计时, 读取秒表测得的消解时间, 重复测量 3 次, 以 3 次测量值的平均值作为消解时间测量值。按公式 (3) 计算消解时间误差。

$$\Delta t = \frac{t_0 - \bar{t}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

Δt ——消解时间示值误差, %;

t_0 ——消解时间设定值, s;

$\bar{t}$ ——消解时间测量值, s。

6.3 滴定容量误差

以去离子水代替硫酸亚铁铵标准溶液, 使仪器注出一定体积 (滴定管满量程的 20%、50% 和 100%) 的去离子水, 并用洁净的容量瓶收集注出的液体, 在分析天平上称重, 根据公式 (4) 和公式 (5) 计算滴定容量误差。

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho} \quad (4)$$

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

V ——仪器注出去离子水体积, mL;

ΔV ——滴定容量误差, mL;

V_0 ——注出体积设定值, mL;

m_1 ——空容量瓶的质量, g;

m_2 ——收集去离子水后容量瓶的质量, g;

ρ ——测试温度下去离子水的密度, g/mL, 密度测量方法见附录 A;

6.4 示值误差

按附录 B 配制分析用试剂及稀释标准溶液。

按仪器说明书开机, 连接控制软件。将对应管路插入新配置的分析用试剂中, 开始分析前用去离子水对冷凝管进行清洗, 并用新配置的试剂对试剂管路进行润洗。

待仪器稳定后, 在仪器的 (16~50) mg/L 档, 分别测定 16 mg/L、25 mg/L、50 mg/L COD 溶液标准物质 3 次; 在仪器的 (50~700) mg/L 档, 分别测定 100 mg/L、300 mg/L、500 mg/L COD 溶液标准物质 3 次, 按公式 (6) 计算仪器的示值误差 (Δc)。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

Δc ——仪器示值误差, %;

$\bar{c}$ ——3 次测量平均值, mg/L;

c_s ——COD 溶液的标准值, mg/L。

6.5 重复性

按 6.4 的分析步骤, 对 25 mg/L 和 300 mg/L 的 COD 标准溶液连续测量 6 次, 记录测量结果, 按公式 (7) 计算其重复性。

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

式中:

s_r ——重复性, %;

c_i ——第 i 次测量值, mg/L;

$\bar{c}$ ——6 次测量结果的算术平均值, mg/L;

n ——测量次数, $n=6$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书应至少包含以下信息：

- a) 标题：“校准证书”或校准报告；
- 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) 送校单位的名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- 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) 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) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签字、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，部分复制校准证书或校准报告无效的声明。

校准原始记录格式见附件 C，校准证书内页格式见附录 D，测量不确定度评定示例见附录 E。

8 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、仪器本身质量等因素所决定，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。建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，应对仪器重新校准。

附录 A

测量条件下去离子水密度的测量

用移液管准确量取 10 mL 仪器注出的去离子水, 加入质量为 m_0 (g) 的容量瓶中, 在分析天平上称量得到容量瓶和去离子水的总质量为 m (g), 按下式计算测量条件下去离子水的密度 ρ (g/mL)。

$$\rho = \frac{m - m_0}{10}$$

附录 B

分析用试剂的配制及 COD 标准溶液的稀释

B.1 分析用试剂的配制

B.1.1 重铬酸钾标准溶液

B.1.1.1 重铬酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.250 \text{ mol/L}$ 。

取适量重铬酸钾基准试剂，在 105℃烘箱中干燥至恒重，准确称取干燥至恒重的重铬酸钾 12.258 g，溶于去离子水中，定容至 1000 mL。

B.1.1.2 重铬酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.0250 \text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾标准溶液 B.1.1.1 用去离子水稀释 10 倍。

B.1.2 硫酸银-硫酸溶液

将 10 g 硫酸银，加到 1 L 硫酸（优级纯及以上， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ）中，放置 1~2 d 使之溶解，并摇匀，使用前小心摇动。

B.1.3 硫酸汞溶液， $\rho = 100 \text{ g/L}$

称取 10 g 硫酸银（分析纯及以上），溶于 100 mL 体积分数为 10%的硫酸溶液中，混匀。

B.1.4 硫酸亚铁铵标准溶液

B.1.4.1 硫酸亚铁铵标准溶液， $c\left[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\right] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 16.5 g 六水合硫酸亚铁铵（分析纯及以上），溶解于去离子水中，加入 10 mL 硫酸（优级纯及以上， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ），待溶液冷却后稀释至 1000 mL。

每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液准确标定硫酸亚铁铵溶液的浓度，标定时应做平行双样。

取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液（0.250 mol/L）置于锥形瓶中，用水稀释至约 50 mL，缓慢加入 15 mL 硫酸（优级纯及以上， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ），混匀，冷却后加入 3 滴（约 0.15 mL）试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液（B.1.4.1）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，记录下硫酸亚铁铵的消耗量 V （mL）。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度 c 按下式计算：

$$c = \frac{1.25}{V}$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, mL。

B.1.4.2 硫酸亚铁铵标准溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.005 \text{ mol/L}$ 。

将 B.1.4.1 中的溶液稀释 10 倍, 用重铬酸钾标准溶液 (B.1.1.2) 标定, 其滴定步骤及浓度计算同 B.1.4.1。每日临用前标定

B.1.5 试亚铁灵指示剂

溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁 (分析纯及以上) 于 50 mL 水中, 加入 1.5 g 邻菲罗啉 (分析纯及以上), 搅拌至溶解, 稀释至 100 mL。

以上试剂均避光冷藏保存, 保存时长不超过 1 周。

B.2 COD 标准溶液的稀释示例

16 mg/L 的 COD 标准溶液: 取 1.6 mL 1000 mg/L 的 COD 标准溶液加入到 100 mL 的容量瓶中, 用 0.05 mol/L 的硫酸溶液定容至刻线, 摇匀。

25 mg/L 的 COD 标准溶液: 取 2.5 mL 1000 mg/L 的 COD 标准溶液加入到 100 mL 的容量瓶中, 用 0.05 mol/L 的硫酸溶液定容至刻线, 摇匀。

标准溶液应现配现用。

附录 C

校准记录参考格式

证书编号：

原始记录编号：

校准日期：

送校单位					
仪器名称		仪器型号			
仪器编号		制造厂			
环境温度		相对湿度			
校准员		核验员			
校准地点					
校准依据					
校准用主要计量标准器					
标准器名称	型号规格	证书号/出厂编号	测量范围	不确定度	有效期

1. 消解盘温场均匀性

(设定温度 $T_s =$)

消解孔号 测量值/°C 次数	1	2	3	4	5	6
1						
2						
3						
温度平均值						
温场均匀性						

2. 消解时间误差

(消解时间设定值 $t_0 =$)

序号	1	2	3	$\bar{t}$
测量值 (s)				
消解时间误差 (%)				

3. 滴定容量误差

(滴定管总容量: mL)

测量点	滴定管总容量的 20%	滴定管总容量的 50%	滴定管总容量的 100%
设定体积 V_0 (mL)			
空瓶质量 m_1 (g)			
空瓶和注出水的总质量 m_2 (g)			
测试温度下去离子水的密度 ρ (g/mL)			
实测注出体积 V (mL)			
滴定容量误差(%)			

4. 示值误差

COD 标准溶液浓度值 (mg/L)		16	25	50	100	300	500
测量值 (mg/L)	1						
	2						
	3						
平均值 (mg/L)							
示值误差 (%)							

5. 重复性

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	重复性/%
测量值/ (mg/L)								

6. 不确定度:

D.2 校准证书第三页式样

证书编号：XXXX-XXXX

校准结果

- 1、消解盘温场均匀性：
- 2、消解时间误差：
- 3、滴定容量误差：
- 4、示值误差：
- 5、重复性：
- 6、不确定度：

以下空白
第 x 页，共 x 页

附录 E

全自动化学需氧量（COD）分析仪（滴定法）

示值误差的不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 测量依据：JJF（新）148—2024《全自动化学需氧量（COD）分析仪（滴定法）校准规范》。

E.1.2 环境条件：温度（18~28）℃；相对湿度：≤60%。

E.1.3 测量标准：化学需氧量（COD_{Cr}）标准溶液，标准值为 1000 mg/L， $U_{\text{rel}}=0.6\%$ ， $k=2$ 。

E.1.4 被测对象：全自动化学需氧量（COD）分析仪（滴定法）。

E.1.5 测量方法：仪器开机预热稳定，处于正常工作状态后，取 1.6 mL 1000 mg/L 的 COD 标准溶液加入到 100 mL 的容量瓶中，用 0.05 mol/L 的硫酸溶液定容至刻线，摇匀，得到标准值为 16 mg/L 的标准溶液，进行 3 次重复测量，记录仪器示值。按下式计算示值误差 Δc 。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\%$$

E.2 测量模型

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

式中：

Δc ——仪器示值误差，%；

$\bar{c}$ ——3 次测量平均值，mg/L；

c_s ——COD 溶液的标准值，mg/L。

E.2.1 传播律公式

由于 $\bar{c}$ 和 c_s 互不相关，则 $u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)}$

E.2.2 灵敏度系数

$$c(\bar{c}) = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}, \quad c(c_s) = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

E.3 各输入量的标准不确定度

E.3.1 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$

输入量 c_s 的标准不确定度主要来源于标准物质的定值不准和稀释过程。

E.3.1.1 标准物质定值不准引入的标准不确定度

化学需氧量 (COD_{Cr}) 标准溶液, 标准值为 1000 mg/L, $U_{\text{rel}}=0.6\%$, $k=2$ 。则标物定值不准引入的标准不确定度 u_{s1} 为:

$$u_{r s1} = \frac{0.6\%}{2} = 0.30\%$$

E.3.1.2 标准物质稀释引入的标准不确定度

用 2 mL 分度吸量管量取 1.6 mL 1000 mg/L 的 COD 标准溶液加入到 100 mL 的容量瓶中, 用 0.05 mol/L 的硫酸溶液定容至刻线, 摇匀, 得到标准值为 16 mg/L 的标准溶液。

根据 JJG196-2006《常用玻璃量器》, 准确度等级为 A 级的 2 mL 分度吸量管, 最大允许误差为 ± 0.012 mL, 则:

$$u_{r s2} = \frac{0.012}{\sqrt{3} \times 2} \times 100\% = 0.35\%$$

根据 JJG196-2006《常用玻璃量器》, 准确度等级为 A 级的 100 mL 容量瓶, 最大允许误差为 ± 0.010 mL, 则:

$$u_{r s3} = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} \times 100\% = 0.06\%$$

$$\begin{aligned} u(c_s) &= u_r(c_s) \cdot c_s = \sqrt{u_{r s1}^2 + u_{r s2}^2 + u_{r s3}^2} \cdot c_s \\ &= \sqrt{(0.30\%)^2 + (0.35\%)^2 + (0.06\%)^2} \times 16 \\ &= 0.08 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

E.3.2 输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u(\bar{c})$

输入量 $\bar{c}$ 的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 主要由测量重复性引入。

对 16 mg/L 的标准溶液进行一组重复性测量, 测量结果如下表:

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值	15.78	15.47	16.12	15.83	16.24	15.68	15.37	15.84	15.52	16.07
平均值	15.79									
标准偏差	0.29									

实际校准 3 次测量数据为：15.87 mg/L，16.12 mg/L，16.35 mg/L，平均值为 16.11 mg/L，则：

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = \frac{0.29}{\sqrt{3}} = 0.17 \text{ mg/L}$$

E.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总表

标准不确定度分量	不确定来源	标准不确定度 u_i	c_i	$ c_i \cdot u_i$
$u(c_s)$	标准物质定值不准及溶液稀释	0.08 mg/L	0.0625 L/mg	0.005
$u(\bar{c})$	测量重复性	0.17 mg/L	-0.0629 L/mg	0.011

E.5 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = \sqrt{0.005^2 + 0.011^2} = 0.013 = 1.3\%$$

E.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ， $U = k \cdot u_c(\Delta c) = 2 \times 1.3\% = 2.6\%$

新疆维吾尔自治区
地方计量校准规范

全自动化学需氧量（COD）分析仪（滴定法）校准规范

JJF (新) 148—2024

新疆维吾尔自治区市场监督管理局发布

*

版权所有 不得翻印

*

880mm×1230mm 16 开本

202x 年 xx 月第 x 版 202x 年 xx 月第 x 次印刷

印数 1-100