



天津市地方计量技术规范

JJF(津) 74—2022

水质在线电导率仪校准规范

Calibration Specification of Online Conductivity Meters for Water Quality

2022-07-25 发布

2022-10-25 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

水质在线电导率仪校准规范

Calibration Specification of Online
Conductivity Meters for Water Quality

JJF(津) 74-2022

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

天津市计量监督检测科学研究院电子仪表实验所

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

孙银合（天津市计量监督检测科学研究院）

白玉洁（天津市计量监督检测科学研究院）

李 君（天津市计量监督检测科学研究院电子仪表实验所）

参加起草人：

李红亮（天津市计量监督检测科学研究院）

常子栋（天津市计量监督检测科学研究院）

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

姚 尧（天津市计量监督检测科学研究院）

刘广荔（天津市计量监督检测科学研究院电子仪表实验所）

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
6 校准项目和校准方法.....	3
6.1 外观及工作正常性检查.....	3
6.2 电子单元测量重复性.....	3
6.3 电子单元引用误差.....	3
6.4 电导池常数示值误差.....	4
6.5 整机引用误差.....	4
6.6 整机测量重复性.....	5
6.7 温度示值误差.....	6
7 校准结果的表达.....	6
8 复校时间间隔.....	7
附录 A 水质在线电导率仪校准原始记录参考格式.....	8
附录 B 校准证书内页参考格式.....	11
附录 C 水质在线电导率仪电子单元引用误差测量不确定度评定.....	13
附录 D 水质在线电导率仪比对法整机引用误差测量不确定度评定.....	16
附录 E 水质在线电导率仪温度示值误差测量不确定度评定.....	20

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 JJF1059.1-2012《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。

本规范在参考了 JJG 376-2007《电导率仪检定规程》、GB/T 11007-2008《电导率仪试验方法》、GB/T 27503-2011《电导率仪的试验溶液 氯化钠溶液制备方法》、GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》、JB/T 6855-2017《工业电导率仪》等文件的基础上，结合国内水质在线电导率仪的质量控制现状制定。

本规范为首次发布。



水质在线电导率仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量水样电导率值大于 $0.5\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导电极原理的水质在线电导率仪的校准。基于电导电极测量原理的在线电阻率仪的校准可参照执行。不适合校准测量油品类电导率的仪器以及测量强酸强碱溶液的超大量程电导率仪。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 376-2007 电导率仪

GB/T 27503-2011 电导率仪的试验溶液氯化钠溶液制备方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

水质在线电导率仪是电导率仪的一种，其检测原理是在电导池的电极间施加稳定的交流电信号，测量电极间溶液电导，根据输入的电导池常数得到电导率。水质在线电导率仪主要应用于医药生产、污水处理、河流监测、电厂等领域。仪器主要由电子单元和传感器单元组成，电子单元包括信号发生器、测量单元、检波器、读数部分等，传感器单元包括电导池和温度传感器，仪器结构框图如下。

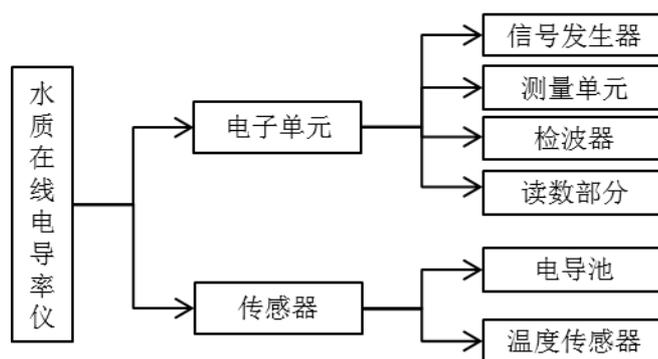


图 1 仪器结构框图

4 计量特性

表 1 计量特性一览表

计量性能		技术要求	
		量程 $\leq 20 \mu\text{S cm}^{-1}$	量程 $> 20 \mu\text{S cm}^{-1}$
电子单元	电子单元引用误差	$\pm 2.0\% \text{FS}$	
	电子单元测量重复性	$\leq 1.0\% \text{FS}$	
	电导池常数示值误差/ cm^{-1}	± 0.01	
仪器整机	仪器引用误差	$\pm 5.0\% \text{FS}$	$\pm 3.0\% \text{FS}$
	仪器测量重复性	$\leq 3.0\% \text{FS}$	$\leq 2.0\% \text{FS}$
	温度示值误差	$\pm 1.0^\circ\text{C}$	

水质在线电导率仪的校准包括电子单元校准和仪器整机校准两部分。仪器的计量特性如表 1 所示。表 1 中的指标不做合格判定依据，仅供校准及不确定度评定时参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度： $(5\sim 40)^\circ\text{C}$ ，相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.2 供电电源：交流 $(220\pm 22)\text{V}$ ，频率 $(50\pm 1)\text{Hz}$ 。

注：如仪器由总机供电或其他特殊要求时，可按照制造厂商技术要求执行。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 校准专用交流电阻箱：电阻值相对误差不超过 $\pm 0.07\%$ 。

5.2.2 标准电导率仪：0.5 级。

5.2.3 直流电阻箱：准确度优于 0.1 级，测量范围不低于 $100\text{k}\Omega$ 。

5.2.4 恒温溶液系统： $(0\sim 50)^\circ\text{C}$ 可调，温度均匀性不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，温度波动度不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

5.2.5 标准温度计：在 $(0\sim 50)^\circ\text{C}$ 范围，示值误差不超过 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

5.2.6 电导率溶液标准物质：参考值相对不确定度不超过 0.25% ， $k=2$ 。

5.2.7 制备溶液用水：符合 GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》中一级实验室用水的要求。

6 校准项目和校准方法

6.1 外观及工作正常性检查

水质在线电导率仪电子单元系统外表面应光洁平整，仪器面板的标识清晰、完整，数字显示应清晰完整；传感器(电极)系统应无裂纹、无破损、无污染物，传感器单元插头应清洁、干燥，导线连接紧固。

6.2 电子单元测量重复性

按图 2 所示接线，将被校仪器的温度系数设为 0.00% 或“不补偿”，对于无法手动设置补偿温度为 25.0 ℃ 的水质在线电导率仪可用直流电阻箱模拟相应的电阻值以使温度显示为 25.0 ℃。将测量点选择量程中间点，在相同条件下重复测量 6 次，按式(1)计算电子单元测量重复性：

$$\delta_s = \frac{1}{\kappa_F} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\bar{\kappa} - \kappa_i)^2}{5}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

κ_i ——第 i 次测量电导仪值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

$\bar{\kappa}$ ——电导率测量值的算术平均值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

κ_F ——水质在线电导率仪在校准点的满量程值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

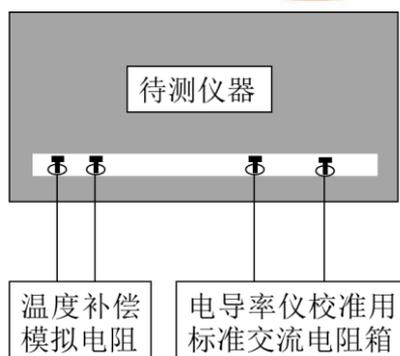


图 2 电子单元校准连接示意图

6.3 电子单元引用误差

按 6.2 中的测量方法，通常每一量程选择 3 个测量点，测量点应在量程内均匀分布，每点测量 3 次。接入电导率仪校准专用交流电阻箱，以标准电导 G_s 作为输入量，计算相应

的标准电导率 κ_S , 同时记录水质在线电导率仪的测量值 κ , 按式(2)计算电子单元的引用误差:

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\bar{\kappa} - \kappa_S}{\kappa_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F}$ ——电子单元引用误差, %FS;

κ_S ——专用交流电阻箱的标准电导率值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

6.4 电导池常数示值误差

按 6.2 中的测量方法, 接入模拟电阻箱中间量程上任一标准电导 G_S (如 $100\mu\text{S}$) 作为输入量, 常数调节设置为 K_{cell} (通常为 1.000cm^{-1}), 读取电导率仪的测量值为 κ_S 。调节电导池常数调节至 $K_{\text{cell } v} = 0.8 \times K_{\text{cell}}$ 处, 读取测量值 κ_v ; 然后将电导池常数调节至 $K_{\text{cell } v} = 1.2 \times K_{\text{cell}}$ 处, 读取测量值 κ_v ; 按照公式 (3) 分别计算设定电导池常数的示值误差。

$$\Delta K_{\text{cell}} = K_{\text{cell}} \cdot \frac{\kappa_v}{\kappa_S} - K_{\text{cell } v} \quad (3)$$

式中:

κ_v ——调节电导池常数 K_{cell} 至 0.8 或 1.2 倍后的电导率测量值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

$K_{\text{cell } v}$ ——调节电导池常数 K_{cell} 至 0.8 或 1.2 倍后的电导池常数值, cm^{-1} 。

注: 对于电导池常数不可调节的仪器, 此项免校。

6.5 整机引用误差

6.5.1 标准溶液法 (适用于量程 $> 20\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

根据电极类型及量程, 选择一种合适的电导率溶液标准物质进行测量, 重复测量 3 次, 按公式 (4) 计算引用误差:

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\bar{\kappa} - \kappa_S}{\kappa_F} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F}$ ——整机引用误差, %FS;

$\bar{\kappa}$ ——被校电导率仪 3 次测量的算术平均值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

κ_{S} ——电导率溶液标准物质参考值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

6.5.2 标准电导率仪比对法 (适用于量程 $\leq 20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的仪器)

比对法校准示意图如图 3 所示。将 0.5 级实验室电导率仪 (作为标准电导率仪) 的电极放置在被校电导率仪的电极附近, 按 GB/T 27503-2011《电导率仪的试验溶液 氯化钠溶液制备方法》配置电导率溶液, 溶液电导率应处在在被校电导率仪测量范围内, 校准过程中, 应保持水浴温度 25°C (冬天) 或 35°C (夏天) 恒温, 且温度波动、温场均匀性均在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 范围之内, 同时记录标准电导率仪示值和待校电导率仪示值, 重复测量 3 次并记录, 按公式 (5) 计算引用误差:

$$\frac{\overline{\Delta\kappa}}{\kappa_{\text{F}}} = \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\kappa_i - \kappa_{\text{B}i})}{\kappa_{\text{F}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

$\frac{\overline{\Delta\kappa}}{\kappa_{\text{F}}}$ ——整机引用误差, %FS;

κ_i ——第 i 次测量待校电导率仪示值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

$\kappa_{\text{B}i}$ ——第 i 次测量标准电导率仪示值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

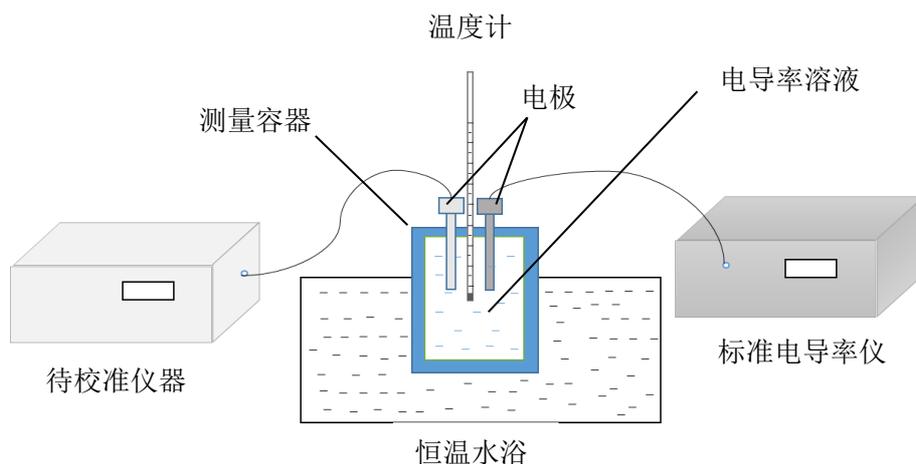


图 3 比对法整机引用误差校准示意图

6.6 整机测量重复性

选择适合量程的有证电导率溶液标准物质或经配制的电导率溶液, 重复测量 6 次, 按

式(6)计算测量重复性。

$$\delta_s = \frac{1}{\kappa_F} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\bar{\kappa} - \kappa_i)^2}{5}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

κ_i ——第*i*次测量电导率仪测量值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

$\bar{\kappa}$ ——电导率测量值的算术平均值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

κ_F ——水质在线电导率仪在校准点的满量程值, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

6.7 温度示值误差

将水质在线电导率仪的温度传感器同电子单元连接后,与标准温度计置于同一恒温槽,标准温度计应和温度传感器尽量靠近。

6.7.1 设定恒温槽温度为仪器参考温度 T_R (通常为 $25.0\text{ }^\circ\text{C}$),同时读取标准温度计测量值 T_S 和水质在线电导率仪温度测量值 T ,重复测量 3 次,记录 3 组数据,按公式(7)计算仪器的温度示值误差。

$$\overline{\Delta T} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (T_i - T_{S_i}) \quad (7)$$

式中:

$\overline{\Delta T}$ ——温度示值误差, $^\circ\text{C}$;

T_i ——第*i*次测量待校电导率仪温度示值, $^\circ\text{C}$;

T_{S_i} ——第*i*次测量标准温度计示值, $^\circ\text{C}$ 。

6.7.2 分别控制恒温槽温度为 $T_1=15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $T_2=35\text{ }^\circ\text{C}$,重复 6.7.1 步骤,计算仪器对应的温度示值误差。

7 校准结果的表达

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(如果不在实验室内进行);
- d) 校准证书编号、页码及总页数的标识;
- e) 客户单位名称和地址;
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;
- g) 校准单位校准专用章;
- h) 进行校准的日期;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称和代号;
- 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) 校准结果及测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范偏离的说明(如果有);
- n) “校准证书”的签发人员的签名或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校仪器有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制校准证书的声明。

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、仪器本身质量等诸多因素所决定的, 因此, 送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔, 建议不超过1年。如果对仪器的测量数据有怀疑, 或者仪器更换主要部件及维修后应对仪器重新校准。

附录 A

水质在线电导率仪校准原始记录参考格式

记录编号：

证书编号：

委托单位					
地址		联系电话			
仪器名称		测量范围			
型号/规格		出厂编号			
仪器接收时间		制造厂/商			
校准依据					
环境条件					
校准日期		环境温度		湿度	
校准地点					
校准结果不 确定度描述					
使用的计量标准信息					
测量标准器名 称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度 等级/准确度等级	证书编号	有效期至

校准人员：

核验人员：

1.外观与工作正常性检查:_____

2.电子单元重复性:

实测值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$						重复性 / %FS
1	2	3	4	5	6	

3.电子单元引用误差:

量程 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	标准值 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	实测值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$			测量平均值 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	引用误差 / %FS
		1	2	3		
0~20						
20~200						
200~2000						

4. 电导池常数示值误差:

K_{cell} 时电导率 $\kappa_{\text{S}} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	常数标称值 $K_{\text{cell V}}$	电导率测量值 $\kappa_{\text{V}} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	常数实际值 $K_{\text{cell}} \cdot \frac{\kappa_{\text{V}}}{\kappa_{\text{S}}}$	常数示值误差 ΔK_{cell}

5.整机引用误差:

5.1 标准溶液法

量程 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	标准值 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	实测值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$			测量平均值 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	引用误差 / %FS
		1	2	3		
20~200						
200~2000						

5.2 比对法

量程/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	序号	1	2	3
0~20	标准值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$			
	实测值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$			
	误差/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$			
	引用误差/ FS %			

6. 整机测量重复性:

实测值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$						重复性 / %FS
1	2	3	4	5	6	

7. 温度示值误差:

设定值/ $^{\circ}\text{C}$	标准温度计示值/ $^{\circ}\text{C}$	仪器温度示值/ $^{\circ}\text{C}$	温度示值误差/ $^{\circ}\text{C}$

附录 B

校准证书内页参考格式

证书编号：

校准机构授权信息说明					
校准所参照技术文件(代号、名称)					
校准所使用的主要标准器：					
名称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确 度等级/准确 度等级	证书编号	有效期至
校准地点及环境条件：					
温度：			湿度：		
地点：			其他：		

证书编号: XXXX-XXXX

校准结果

校准项目		校准结果
1	电子单元重复性/ %FS	
2	电子单元引用误差/ %FS	
3	电导池常数示值误差/cm ⁻¹	
4	整机引用误差/ %FS	
5	整机测量重复性/ %FS	
6	温度示值误差/°C	

第 页 共 页

附录 C

水质在线电导率仪电子单元引用误差测量不确定度评定

C.1 概述

C.1.1 测量依据：JJF (津) 74—2022 《水质在线电导率仪校准规范》

C.1.2 环境条件：温度为 21.0℃，相对湿度为 40%。

C.1.3 测量标准：标准交流电阻箱： $U_{rel}=0.05\%$ ， $k=2$ 。

C.1.4 被测对象：水质在线电导率仪，其量程一般为（0~20）、（20~200）、（200~2000） $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

C.1.5 测量过程：用交流电阻箱向被校水质在线电导率仪输入标准信号，读取被校电导率仪示值，示值与标准值之差即为电子单元示值误差，通过示值误差和满量程值，按式 (C.1) 计算引用误差。

C.2 测量模型

C.2.1 测量模型

$$\Delta\kappa = \frac{\overline{\kappa_c} - \kappa_0}{\kappa_F} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中：

$\Delta\kappa$ ——水质在线电导率仪电子单元引用误差，%FS；

$\overline{\kappa_c}$ ——水质在线电导率仪三次测量的算术平均值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

κ_0 ——专用交流电阻箱的标准电导值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

κ_F ——水质在线电导率仪在校准点的满量程值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

C.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \partial\Delta\kappa / \partial\overline{\kappa_c} = 1 / \kappa_F$$

$$c_2 = \partial\Delta\kappa / \partial\kappa_0 = -1 / \kappa_F$$

C.2.3 不确定度传播律

两个输入量之间彼此不相关，可按式 (C.2) 计算电子单元引用误差的不确定度。

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{\kappa_c}) + c_2^2 u^2(\kappa_0)} \quad (\text{C.2})$$

C.3 全部输入量的标准不确定度评定

C.3.1 水质在线电导率仪示值引入的标准不确定度 $u(\kappa_c)$ 评定C.3.1.1 被校电子单元测量重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\kappa_c)$ 的评定

以在线电导仪 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 校准点为例进行评定。

将 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 标准电导输入被检仪器，待示值稳定后，读取仪器示值，重复测量 10 次，其数据如下 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)：100.6、100.3、100.2、100.5、100.5、100.5、100.1、100.1、100.5、100.2，其标准差式 (C.3) 进行计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^6 (\kappa_i - \bar{\kappa})^2}{(n-1)}} \quad (\text{C.3})$$

计算得 $s = 0.17 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，实际测量 3 次，取算术平均值作为估计值，则有：

$$u_1(\kappa_c) = \frac{0.17}{\sqrt{3}} = 0.098 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

C.3.1.2 由于读数分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(\kappa_c)$ 远小于测量重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\kappa_c)$ ，故 $u_2(\kappa_c)$ 可以忽略不计，即有：

$$u(\kappa_c) = u_1(\kappa_c) = 0.098 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

C.3.2 标准电阻箱引入的标准不确定度分量 $u(\kappa_0)$ 的评定

由标准电阻箱校准证书可知，其相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}} = 0.2\%$ ，包含因子 $k=2$ ，所以在测量点 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 引入的不确定度为：

$$u(\kappa_0) = 0.2\% \times 100 / 2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

C.4 标准不确定度汇总表

表 C.1 不确定度分量汇总表

标准不确定度 $u(x_i)$	不确定度来源	标准不确定度 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\kappa_c)$	被校示值重复性	0.098	0.005	0.049 %FS
$u(\kappa_0)$	标准电阻箱示值	0.1	-0.005	0.0125 %FS

水质在线电导率仪在 $100\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 校准点的标准不确定度分量汇总见表 C.1。

C.5 合成标准不确定度

由 C.2.3 不确定度传播律，合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u^2(\kappa_c) + c_2^2 u^2(\kappa_0)} = 0.07\% \text{FS}$$

C.6 扩展不确定度的评定

取包含因子 $k=2$ ，则水质在线电导率仪电子单元引用误差的扩展不确定度为：

$$100\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ 点: } U=2u_c(\Delta\kappa)=0.14\% \text{FS} \approx 0.2\% \text{FS}$$

附录 D

水质在线电导率仪比对法整机引用误差测量不确定度评定

D.1 概述

D.1.1 测量依据：JJF (津) 74—2022 《水质在线电导率仪校准规范》

D.1.2 环境条件：温度为 21.0℃，相对湿度为 40%。

D.1.3 测量标准：标准电导率仪，0.5 级。

D.1.4 被测对象：水质在线电导率仪，量程为 (0~20) $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

D.1.5 测量过程：比对法校准示意图如图 3 所示。标准电导率仪的电极放置在被校电导率仪的电极附近，按 GB/T 27503-2011 《电导率仪的试验溶液 氯化钠溶液制备方法》配置电导率溶液，溶液电导率应处在在被校电导率仪测量范围内，校准过程中，应保持水浴温度恒温，温度波动、温场均匀性均在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围之内，同时记录标准电导率仪示值和待校电导率仪示值，重复测量 3 次并记录，按式 (D.1) 计算比对法整机引用误差。

D.2 测量模型

D.2.1 测量模型

$$\Delta\kappa = \frac{\kappa - \kappa_B}{\kappa_F} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

式中：

$\Delta\kappa$ ——整机引用误差，%FS；

κ ——待校电导率仪示值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

κ_B ——标准电导率仪示值， $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

κ_F ——待校电导率仪量程，此处为 $20\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

D.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \partial\Delta\kappa / \partial\kappa = 1 / \kappa_F$$

$$c_2 = \partial\Delta\kappa / \partial\kappa_B = -1 / \kappa_F$$

D.2.3 不确定度传播律

两个输入量彼此不相关，可按式 (D.2) 计算比对法整机引用误差的不确定

度。

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u^2(\kappa) + c_2^2 u^2(\kappa_B)} \quad (\text{D.2})$$

D.3 全部输入量的标准不确定度评定

D.3.1 被校水质在线电导率仪示值引入的标准不确定度 $u(\kappa)$ 评定

D.3.1.1 被校仪器示值重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\kappa)$ 的评定

以在线电导仪 $10\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 校准点为例进行评定。

按照测量方法，待示值稳定后，读取仪器示值，重复测量 10 次，其数据如下 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)：9.25、9.34、9.37、9.24、9.30、9.46、9.27、9.18、9.44、9.35，其标准差按式 (D.3) 进行计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_i - \bar{\kappa})^2}{n-1}} \quad (\text{D.3})$$

计算得 $s = 0.0892\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，实际测量 3 次，取算术平均值作为估计值，则

$$u_1(\kappa) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.515\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.1.2 由被校仪器读数分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(\kappa)$

被校水质在线电导率仪示值分辨率为 $0.01\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，半峰宽 $0.005\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，假设均匀分布，则

$$u_2(\kappa_B) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.0029\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

由于 $u_1(\kappa)$ 远大于 $u_2(\kappa)$ ，则 $u_2(\kappa)$ 忽略不计。

$$u(\kappa) \approx u_1(\kappa) = 0.515\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.2 标准电导率仪读数引入的标准不确定度分量 $u(\kappa_B)$ 的评定

D.3.2.1 标准电导率仪引用误差引入的标准不确定度分量 $u_1(\kappa_B)$ 的评定

由标准电导率仪校准证书可知，在量程 ($0 \sim 20$) $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，其最大允许误差为 $\pm 0.8\% \text{FS}$ ，半峰宽 $0.8\% \text{FS}$ ，按均匀分布处理，

$$u_1(\kappa_B) = \frac{0.8\% \text{FS}}{\sqrt{3}} = 0.46\% \text{FS} = 0.092\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.2.2 标准电导率仪重复性引入的标准不确定度分量 $u_2(\kappa_B)$ 的评定

由标准电导率仪校准证书可知, 其重复性不超过 0.40%FS, 则

$$u_2(\kappa_B) = 0.40\%FS = 0.08\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

实际测量 3 次, 取算术平均值作为估计值, 则有:

$$u_2(\kappa_B) = \frac{0.40\%FS}{\sqrt{3}} = \frac{0.08}{\sqrt{3}} = 0.046\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.2.3 标准电导率仪读数分辨力引入的标准不确定度分量 $u_3(\kappa_B)$ 的评定

被校水质在线电导率仪示值分辨率为 $0.001\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 半峰宽 $0.0005\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 假设均匀分布, 则

$$u_3(\kappa_B) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.2.4 由恒温槽温场不均匀造成待测溶液电导率变化引入的标准不确定度分量 $u_4(\kappa_B)$

由恒温槽校准证书可知, 其温度常均匀性不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, 水浴恒温 25°C 为例, 溶液电导率值约为 $10\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 查阅 GB/T 27503-2011《电导率仪的试验溶液氯化钠溶液制备方法》, 氯化钠溶液的温度系数 24°C 、 26°C 时分别为 0.022 77 和 0.023 23, 按线性插值法估算, 25°C 时为 0.023。温度波动造成电导率变化值约为

$$\pm 10 \times 0.2 \times 0.023 = \pm 0.046\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

则不确定度区间半宽为 0.2°C , 按均匀分布处理, 故

$$u_4(\kappa_B) = \frac{0.046}{\sqrt{3}} = 0.027\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

D.3.2.5 由恒温槽温度波动造成待测溶液电导率变化引入的标准不确定度分量 $u_5(\kappa_B)$

由于标准电导率仪与被校电导率仪在极短时间内分别读数, 可认为温度波动极小, 故此项 $u_5(\kappa_B)$ 可忽略不计。

由于 $u_1(\kappa_B)$, $u_2(\kappa_B)$, $u_3(\kappa_B)$, $u_4(\kappa_B)$, $u_5(\kappa_B)$ 互不相关,

$$\begin{aligned}
 u(\kappa_B) &= \sqrt{u_1^2(\kappa_B) + u_2^2(\kappa_B) + u_3^2(\kappa_B) + u_4^2(\kappa_B) + u_5^2(\kappa_B)} \\
 &= \sqrt{0.092^2 + 0.046^2 + 0.00029^2 + 0.027^2} = 0.106 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

D.4 标准不确定度汇总表

水质在线电导率仪在 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 校准点的标准不确定度分量汇总见表 1。

表 1 不确定度分量汇总表

标准不确定度名称	标准不确定度值 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$ c_i u(x_i)$
$u(\kappa)$	0.09	0.45% FS
$u(\kappa_B)$	0.106	0.53% FS

D.5 合成标准不确定度

由 2.3 不确定度传播律，合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u^2(\kappa_c) + c_2^2 u^2(\kappa_0)} = 0.70\% \text{FS}$$

D.6 扩展不确定度的评定

取包含因子 $k=2$ ，则比对法水质在线电导率仪整机引用误差的扩展不确定度为：

$$U=2 u_c(\overline{\Delta\kappa})=0.9\% \text{FS} \approx 1.4\% \text{FS}$$

附录 E

水质在线电导率仪温度示值误差测量不确定度评定

E.1 概述

E.1.1 测量依据：JJF (津) 74—2022 《水质在线电导率仪校准规范》

E.1.2 环境条件：温度为 21.0℃，相对湿度为 40%。

E.1.3 测量标准：标准温度计：在(0~50)℃范围，最大允许误差不超过±0.05℃。

E.1.4 被测对象：水质在线电导率仪（温度测量部分）。

E.1.5 测量过程：将水质在线电导率仪的温度传感器同电子单元连接后，温度传感器与标准温度计置于同一恒温槽，标准温度计应和温度传感器尽量靠近。设定恒温槽温度为仪器参考温度 T_R （通常为 25.0℃），同时读取标准温度计测量值 T_S 和水质在线电导率仪温度测量值 T ，重复测量 3 次，记录 3 组数据，按式 (E.1) 计算仪器温度示值误差。

E.2 测量模型

E.2.1 测量模型

$$\Delta T = T - T_S \quad (\text{E.1})$$

式中：

ΔT ——温度示值误差，℃；

T ——待校电导率仪温度示值，℃；

T_S ——标准温度计示值，℃。

E.2.2 灵敏系数

$$c_1 = \partial \Delta T / \partial T = 1$$

$$c_2 = \partial \Delta T / \partial T_S = -1$$

E.2.3 不确定度传播律

两个输入量彼此不相关，可按式 (E.2) 计算仪器温度示值误差的不确定度。

$$u_c(\Delta T) = \sqrt{c_1^2 u^2(T) + c_2^2 u^2(T_S)} \quad (\text{E.2})$$

E.3 全部输入量的标准不确定度评定

E.3.1 水质在线电导率仪温度示值引入的标准不确定度 $u(T)$ 评定

$u(T)$ 的主要来源如下。

E.3.1.1 被校仪器温度示值重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(T)$ 的评定

以水质在线电导率仪温度示值 25℃ 校准点为例进行评定。

将被校水质在线电导率仪温度传感器放入 25℃ 恒温水浴中，待示值稳定后，重复测量温度 10 次，其数据如下 (℃)：25.0、25.1、25.2、25.1、25.1、25.1、25.1、25.2、25.1、25.1，其标准差按式 (E.3) 进行计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_i - \bar{\kappa})^2}{n-1}} \quad (\text{E.3})$$

计算得 $s = 0.057^\circ\text{C}$ ，实际测量 3 次，取算术平均值作为估计值，则

$$u_1(T) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.033^\circ\text{C}$$

E.3.1.2 由于读数分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(T)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

被校仪器温度示值分辨率为 0.1°C ，则不确定度区间半宽为 0.05°C ，按均匀分布处理，故

$$u_2(T) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029^\circ\text{C}$$

由于 $u_1(T)$ 大于 $u_2(T)$ ，则表示重复性引入的不确定度已包含分辨率引起的不确定度，则 $u(T) = u_1(T) = 0.033^\circ\text{C}$ 。

E.3.2 标准温度计示值引入的标准不确定度分量 $u(T_s)$ 的评定E.3.2.1 标准温度计读数分辨力引入的标准不确定度分量 $u_1(T_s)$ 的评定

由于标准温度计分辨率远远高于被校仪器，其引入的不确定度远远小于被校仪器读数分辨力引入的标准不确定度分量，故此项可忽略不计。

E.3.2.2 标准温度计引入的标准不确定度分量 $u_2(T_s)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

由标准温度计校准证书可知，其最大允许误差不超过 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ，则不确定度

区间半宽为 0.05°C ，按均匀分布计算，则

$$u_2(T_s) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029^{\circ}\text{C}$$

E.3.2.3 由恒温槽温场不均匀引入的标准不确定度分量 $u_3(T_s)$ ，用 B 类标准不确定度评定。

由恒温槽校准证书可知，其温度常均匀性不超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，则不确定度区间半宽为 0.2°C ，按均匀分布计算，则

$$u_3(T_s) = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.12^{\circ}\text{C}$$

E.3.2.4 由恒温槽温度波动引入的标准不确定度分量 $u_4(T_s)$

由于标准温度计与被测仪器温度在极短时间内分别读数，可认为温度波动极小，故此项可忽略不计。由于 $u_1(T_s)$ 、 $u_2(T_s)$ 、 $u_3(T_s)$ 、 $u_4(T_s)$ 互不相关，则

$$u(T_s) = \sqrt{u_1^2(T_s) + u_2^2(T_s) + u_3^2(T_s) + u_4^2(T_s)} = \sqrt{0.029^2 + 0.116^2} = 0.12^{\circ}\text{C}$$

E.4 合成标准不确定度

由 2.3 不确定度传播律，合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta T) = \sqrt{c_1^2 u^2(T) + c_2^2 u^2(T_s)} = \sqrt{0.033^2 + 0.12^2} = 0.124^{\circ}\text{C}$$

E.5 扩展不确定度的评定

取包含因子 $k=2$ ，则水质在线电导率仪温度示值误差测量结果扩展不确定度为：

$$25^{\circ}\text{C 点：} U = 2 \times u_c(\Delta T) = 2 \times 0.124^{\circ}\text{C} = 0.25^{\circ}\text{C}$$