

水质综合分析仪检定规程

JJG 715—1991

水质综合分析仪检定规程

Verification Regulation for Water-Quality Synthetical
Analyse Instrument

JJG 715—1991

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	1558
二 技术要求	1558
三 检定条件	1558
四 检定项目和检定方法	1559
五 检定结果处理和检定周期	1566
附录	1566
附录 1 二级 pH 标准溶液	1566
附录 2 电导率标准溶液	1567
附录 3 浊度标准溶液	1567
附录 4 pH 理论斜率	1568
附录 5 氧在不同温度的水中饱和含量表	1568
附录 6 水质综合分析仪检定记录	1568
附录 7 检定证书（背面）格式	1571

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, /24h	示值准确度	重复性	响应时间 (s)
pH	0.00—14.00pH	±0.05pH	不小于 $3 \times 10^{11} \Omega$	±0.05pH	±0.1pH	0.05pH	120
溶解氧	0.00—20.00mg·L ⁻¹	±1.0% F·S	±1.0% F·S	±5.0% F·S	2.5% F·S	120
温度	0.0—50.0℃	±0.5℃	±1.0℃	0.3℃	60
电导率	0.0—1999 μ S·cm ⁻¹	±2.0% F·S	±1.5% F.S	±3.0% F.S	1.0% F.S	60
浊度	0—400mg·L ⁻¹	±5% F.S	±10% F.S	5% F.S	60
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

* 数字显示式仪器的误差,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 20M 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 1V。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：±0.1%。
- 5.3 1000MΩ 电阻：±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 ±0.2℃。
- 5.6 秒表：±1s
- 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 50ml。
- 5.11 容量瓶：A 级 100ml、250ml、500ml、1000ml。
- 5.12 移液管：A 级 10ml。
- 5.13 兆欧表：500V。

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。

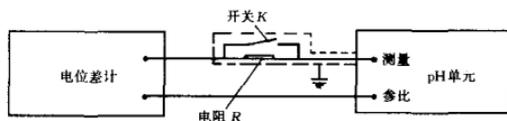


图 1

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。

$$E_s = K(\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \quad (1)$$

式中 E_s ——输入电位的实际值，mV；

K ——pH 理论斜率（见附录 4）；

pH_1 ——电子单元的 pH 标称值，pH；

pH_z——电子单元的零电位 pH 值, 通常为 7 或 2, pH。

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

式中 ΔpH ——pH 示值准确度, pH;

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

pH_l ——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。

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

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_l ——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 。

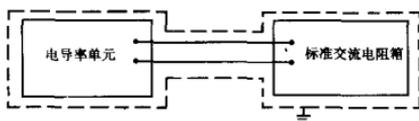


图 3

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°C 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_l 之差 ΔG ，按式 (4) 计算电导率示值准确度。

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

式中 $\frac{\Delta G}{G_f}$ ——电导率示值准确度，%F·S；
 G_l ——电子单元电导标称值， μS ；
 G_f ——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。 $\frac{\Delta G}{G_f}$ 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 0mV。然后，分别输入 10mV、20mV、30mV、…100mV、200mV、…1000mV，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。

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

式中 $\frac{\Delta E}{E_f}$ ——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_l ——输入电位的标称值，mV；
 E_f ——氧化还原电位满量程值，mV。

$\frac{\Delta E}{E_f}$ 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 (1000M 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 0mV。然后，用电位差计输入电势，使示值显示 1000mV，记录电位差计示值 E_0 ；

断开开关 K ，使电阻 R_0 (1000M Ω) 接通。输入零电势，调整氧化还原电位单元的示值于 0mV。然后用电位差计输入电势，使示值显示 1000mV，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 1h 记录 1 次，持续 24h。以 24h 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 0.00mg·L⁻¹ 和 10.00mg·L⁻¹ 示值，并记录 DO_h 示值。然后，每间隔 1h 按 7.2 款方法操作，记录示值。持续进行 24h。以 24h 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 1h 记录一次，持续 24h。以 24h 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 μ S·cm⁻¹ 相对应的电阻，记录 D_h 示值。然后，每间隔 1h 按 7.3 款方法操作，记录示值。持续 24h。以 24h 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—100mg·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 1h 记录示值，持续 24h，以 24h 内偏离最大的一点示值，按式 (8) 计算浊度示值稳定性。

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

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，mg·L⁻¹；

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

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

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1000mV电势,记录 E_h 示值,然后,每间隔1h按7.3款方法操作,记录示值。持续24h。以24h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、B₆、B₉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_i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 $10\pm 1^\circ\text{C}$ 、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 、 $30\pm 1^\circ\text{C}$,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 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 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 $10\pm 1^\circ\text{C}$ 、 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 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。

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

式中 ΔDO_i ——溶解氧示值准确度, % F.S;

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

DO_{i0} ——溶解氧的含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

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

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°C 、 20°C 、 30°C 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。

$$\frac{\Delta K}{K_f} = \frac{\overline{K}_m - K_s}{K_f} \times 100\% \quad (10)$$

式中 $\frac{\Delta K}{K_f}$ ——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_s ——标准溶液电导率值, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
 K_f ——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 10.0ml, 30.0ml, 50.0ml, 70.0ml, 100.0ml 分别置于 250ml 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。

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

式中 $\frac{\Delta T}{T_f}$ ——浊度示值准确度, % F.S;
 \bar{T}_m ——测量平均值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 T_l ——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。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

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。

$$s_0 = \frac{s}{DO_f} \times 100\% \quad (13)$$

式中 s_0 ——溶解氧示值重复性, % F.S;

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

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

按 10.4 款方法重复测定六次, 按式 (12) 计算 s 值, 再按式 (14) 计算电导率示值重复性。

$$s_D = \frac{s}{K_f} \times 100\% \quad (14)$$

式中 s_D ——电导率示值重复性, %F.S.;

K_f ——仪器满量程值, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

电导率示值重复性不得超过表 1 的规定。

11.5 浊度示值

按 10.5 款重复测量 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液各六次, 分别按式 (12) 计算 s 值, 再按式 (15) 计算浊度示值重复性。

$$s_T = \frac{s}{T_f} \times 100\% \quad (15)$$

式中 s_T ——浊度示值重复性, %F.S.;

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

浊度示值重复性不得超过表 1 的规定。

12 仪器响应时间的检定

12.1 pH 示值

将 pH 电极对用纯水洗净、吸干, 浸入 B_4 溶液中, 同时掀下秒表计时, 直到仪器显示变化不大于 $0.02\text{pH}\cdot\text{min}^{-1}$ 停止计时, 一分钟前的平衡时间即为响应时间。

pH 响应时间不得超过表 1 的规定。

12.2 溶解氧示值

将溶氧电极浸入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 低氧水中 (用氮气通入蒸馏水 30min), 待示值稳定后, 将电极移入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 空气饱和水中, 同时掀秒表计时。当仪器溶解氧示值显示 20°C 水中饱和含氧量的 90% 时停止计时, 此段时间即为响应时间。

溶解氧响应时间不得超过表 1 的规定。

12.3 温度示值

将温度传感器从 10°C 水中移入 30°C 水中时, 同时掀秒表计时, 当仪器温度显示该温度时即终止计时, 此段时间即为响应时间。

温度响应时间不得超过表 1 的规定。

12.4 电导率示值

将电导电极用蒸馏水洗净、吸干, 然后浸入 3 号电导率标准溶液中, 同时掀秒表计时, 仪器显示稳定后终止计时, 此段时间即为响应时间。

电导率响应时间不得超过表 1 的规定。

12.5 浊度示值

浊度显示校正后,将浊度检测器浸入 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浊度溶液时,同时撒秒表计时,浊度显示稳定后即终止计时,此段时间即为响应时间。

浊度响应时间不得超过表 1 的规定。

13 仪器绝缘电阻的测定

仪器在开机不通电的情况下,用兆欧表连接仪器电源线相中连线和地线,测定仪器的绝缘电阻。

仪器绝缘电阻不得低于第 3 条的规定。

五 检定结果处理和检定周期

14 新制造的仪器经检定符合本规程要求为合格仪器;经检定某一项不合格,则为不合格仪器。

15 使用中和修理后仪器经检定符合本规程要求为合格仪器;经检定某项符合本规程要求为单项合格仪器;经检定全部项目都不符合本规程要求为不合格仪器。

16 仪器经检定合格,出具检定证书;仪器经检定单项合格,出具检定结果通知书,并注明单项合格和不合格项目;仪器经检定不合格,则出具检定结果通知书,并注明不合格项目。

17 检定周期不得超过一年,在使用频繁的情况下,可随时申请检定。

附 录

附录 1 二级 pH 标准溶液

1 标准溶液三种,其组成和配制 1L 溶液所需的标准物质列于表 1。

表 1 二级 pH 标准溶液的组成

序号	标准物质名称	分子式	溶液浓度	物质质量 (g/L*)
B ₄	邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	$0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	10.12
B ₅	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	$0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.533
	磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	$0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.387
B ₆	硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	$0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.80

* 在空气中的质量

2 配制标准溶液必须使用电导率小于 $2\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的蒸馏水或去离子水。

3 标准溶液的配制方法如下:

B₄: $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液。称取在 $115\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 2—3h 的邻苯二甲酸氢钾 10.12g,溶于水中,于 25°C 下在 1L 容量瓶中稀释至刻度。

B₅: $0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钠和 $0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷酸二氢钾混合溶液。分别称取在 $115\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 2—3h 的磷酸氢二钠 3.533g 和磷酸二氢钾 3.387g,溶于水中,于 25°C 下在 1L 容量瓶中稀释至刻度。

B₆: $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硼砂溶液。称取硼砂 3.80g (注意!不能烘),溶于水中,于 25°C 下在 1L 容量瓶中稀释至刻度。

4 三种标准溶液在 $0-50^\circ\text{C}$ 时的 pH_i 值列于表 2。

5 二级 pH 标准溶液准确度为 $\pm 0.01\text{pH}$ 。

6 标准溶液保存期 3 个月。如发现混浊、发霉或沉淀现象时，不能继续使用。B₉ 碱性溶液应装在聚乙烯瓶中密封保存。

表 2 二级 pH 标准溶液的 pH_i 值

t	B ₄	B ₅	B ₉
0	4.01	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04
50	4.06	6.83	9.02

附录 2 电导率标准溶液

1 电导率标准溶液浓度及其电导率值列于下表。

2 电导率标准物质（氯化钾）需在 110℃ 下烘干 4h。冷却后称取一定量，用电导率小于 $0.5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的蒸馏水溶解，然后在 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 下稀至 1L。

电导率标准溶液及其电导率值

序号 No.	标准溶液 $\text{gKCl}\cdot\text{L}^{-1}$ (20℃)	电导率 ($\times 10^4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)					电导电极常数 (cm^{-1})
		15℃	18℃	20℃	25℃	35℃	
1	74.2457	9.212	9.780	10.170	11.131	13.110	
2	7.4365	1.0455	1.1163	1.1644	1.2852	1.5353	10 或 1
3	0.7440	0.11414	0.12200	0.12737	0.14083	0.16876	1 或 0.1
4	将 2 号 100ml 溶液稀至 1L	0.01185	0.01267	0.01322	0.01465	0.01765	0.1 或 0.01

3 配制时使用 A 级容量瓶、分度值为 0.1mg 的天平和二等砝码。

附录 3 浊度标准溶液

1 浊度标准溶液 称取 10g 通过 0.1mm 筛孔（150 目）的硅藻土，于研钵中加入少许蒸馏水调成糊状并研细，移至 1L 量筒中，加水至刻度。充分搅拌，静置 24h 后用虹吸法仔细将上层 800ml 悬浮液移至第二个 1L 量筒中。向第二个量筒内加水至刻度，充分搅拌后再静置 24h。

虹吸出上层含较细颗粒的 800ml 悬浮液弃去。下部沉积物加水稀释至 1L，充分搅拌后贮于具塞玻璃瓶中，作为浑浊度原液。取 50.0ml 悬浊液于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干。于 150℃ 烘箱内烘 2h，置于干燥器中冷却 30min，称重。重复以上操作，即烘 1h、冷却、称重，直至恒重。求出每毫升悬浊液中含硅藻土的重量（mg）。

2 吸取含 250mg 硅藻土的悬浊液，置于 1L 容量瓶中，稀至刻度、摇匀。此溶液浊度为 250 度，即 $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

上述原液和各标准溶液中加入 1g 氯化汞，以防菌类生长。

- 3 无浊度水 蒸馏水通过 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 收集于用滤过水淋洗两次的烧瓶中。

附录 4 pH 理论斜率

0—50℃时 K 值 ($K = 2.30259RT/F$)

t (℃)	K	t (℃)	K	t (℃)	K
0	54.197	20	58.165	40	62.133
5	55.189	25	59.157	45	63.126
10	56.181	30	60.149	50	64.118
15	57.173	35	61.141		

$$R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$F = 96487\text{C} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$T = (273.15 + t)\text{K}.$$

附录 5 氧在不同温度的水中饱和含量表

温度 (℃)	溶解氧 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度 (℃)	溶解氧 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度 (℃)	溶解氧 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
0	14.62	14	10.37	28	7.92
1	14.23	15	10.15	29	7.77
2	13.84	16	9.95	30	7.63
3	13.48	17	9.74	31	7.50
4	13.13	18	9.54	32	7.40
5	12.80	19	9.35	33	7.30
6	12.48	20	9.17	34	7.20
7	12.17	21	8.99	35	7.10
8	11.87	22	8.83	36	7.00
9	11.59	23	8.68	37	6.90
10	11.33	24	8.53	38	6.80
11	11.08	25	8.38	39	6.70
12	10.83	26	8.22	40	6.60
13	10.60	27	8.07		

附录 6 水质综合分析仪检定记录

使用单位				联系人	
地址		电话		邮政编码	
型号、名称				器号	
生产厂				生产日期	

1. 外观和机械性能

2. 电子单元准确度

续表

6. 响应时间

参数	pH	溶解氧	温度	电导率	浊度	
s						

7. 仪器绝缘电阻

结论:

pH

溶解氧

温度

电导率

浊度

氧化还原电位

证书号:

检定		复核	
检定日期	温度	℃	相对湿度 %

附录7 检定证书(背面)格式

检定时周围环境: 温度 _____℃; 相对湿度 _____%

外观和机械性能							
项目	参数	pH	溶解氧	温度	电导率	浊度	氧化还原电位
电子单元	准确度			—		—	
	输入阻抗		—	—	—	—	
	稳定性						
仪器	准确度						—
	重复性						—
	响应时间						—
结论							
仪器绝缘电阻							

下次送检请带此证书