



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1949—2021

---

## 水质硬度计校准规范

Calibration Specification for Water Hardness Meters

2021-12-28 发布

2022-06-28 实施

---

国家市场监督管理总局 发布

# 水质硬度计校准规范

Calibration Specification for

Water Hardness Meters

JJF 1949—2021

---

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：广州计量检测技术研究院

甘肃省计量研究院

上海市计量测试技术研究院

参加起草单位：苏州市计量测试院

中山大学

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

何 欣（广州计量检测技术研究院）

杨峻涛（甘肃省计量研究院）

戴 红（广州计量检测技术研究院）

孟娇然（上海市计量测试技术研究院）

**参加起草人：**

施力予（甘肃省计量研究院）

张诚春（苏州市计量测试院）

唐敏然（中山大学）



# 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 )
4.1 水硬度示值误差	( 1 )
4.2 重复性	( 1 )
4.3 温度示值误差	( 1 )
5 校准条件	( 1 )
5.1 环境条件	( 1 )
5.2 校准用计量器具及配套设备	( 2 )
6 校准项目和校准方法	( 2 )
6.1 水硬度示值误差	( 2 )
6.2 重复性	( 2 )
6.3 温度示值误差	( 3 )
7 校准结果表达	( 3 )
8 复校时间间隔	( 3 )
附录 A 标准溶液配制方法	( 4 )
附录 B 校准原始记录格式 (推荐)	( 5 )
附录 C 校准证书内页格式 (推荐)	( 6 )
附录 D 水硬度示值误差测量不确定度评定示例	( 7 )

## 引 言

本规范依据 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》的规定编写，参考了 GB 8538—2016《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》、GB/T 6909—2018《锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定》和 ASTM D1126—2017《水硬度的标准试验方法》(Standard Test Method for Hardness in Water) 等相关技术文件。

本规范为首次发布。



# 水质硬度计校准规范

## 1 范围

本规范适用于测量原理为比色法或电极法的台式和便携式水质硬度计的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；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 概述

水质总硬度主要是指水体中钙离子和镁离子的总含量，其中由钙离子引起的为钙硬度，由镁离子引起的为镁硬度，其常见计量单位有摩尔浓度 mmol/L 或质量浓度 mg/L（以  $\text{CaCO}_3$ 、CaO 或 Ca 计）。

水质硬度计（以下简称硬度计）主要用于食品、医药卫生、环境保护、化工等领域对水质硬度的测量。硬度计按测量原理大致分为两类。一类是比色法原理：水样中钙、镁离子与显色剂反应生成特定颜色的化合物，该化合物在特定波长条件下吸光度值与钙、镁离子浓度相关，通过测量吸光度值得到水硬度值。比色法硬度计主要由光源、样品室、检测单元和数据处理单元等组成。另一类是电极法原理：采用离子选择性电极进行测量，电极电位与水硬度含量的关系符合热力学能斯特方程，通过测量电极电位得到水硬度值。电极法硬度计主要由电极、电子单元和（或）显示单元等组成。

## 4 计量特性

### 4.1 水硬度示值误差

比色法硬度计水硬度示值误差：不超过  $\pm 10\%$ 。

电极法硬度计水硬度示值误差：不超过  $\pm 15\%$ 。

### 4.2 重复性

比色法硬度计重复性： $\leq 3\%$ 。

电极法硬度计重复性： $\leq 5\%$ 。

### 4.3 温度示值误差

温度示值误差不超过  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(15~35) °C。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 供电电源：交流 (220±22) V，(50±0.5) Hz。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 水硬度有证标准物质：相对扩展不确定度不大于 1.5% ( $k=2$ )，配制方法详见附录 A。

5.2.2 单标线吸量管、单标线容量瓶：A 级。

5.2.3 温度计：测量范围 (0~50) °C，最大允许误差 ±0.15 °C。

5.2.4 精密恒温水槽：恒温范围 (0~50) °C，温度波动性不超过 0.2 °C，均匀性不超过 0.2 °C。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 水硬度示值误差

对于比色法硬度计，如硬度计配有已显色的校正管，应预先按照说明书的要求将硬度计进行校正。将水硬度标准溶液配制成硬度计测量范围（或使用范围）约 20%、50% 和 80% 处的浓度，按照说明书的要求，加入配套反应试剂，待显色反应完成后放入硬度计中进行测量。硬度计对每个浓度标准溶液分别独立测量 3 次，计算出 3 次测量值的算术平均值，按公式 (1) 和公式 (2) 计算水硬度示值误差。

对于电极法硬度计，按照说明书要求对硬度计测量电极进行活化预处理并校正，将硬度计调试至正常工作状态。硬度计对浓度约为测量范围（或使用范围）20%、50% 和 80% 处的标准溶液进行测量，对每个浓度标准溶液分别独立测量 3 次，计算出 3 次测量值的算术平均值，按公式 (1) 和公式 (2) 计算水硬度示值误差。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\Delta c}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\Delta c$ ——示值绝对误差，mg/L 或 mmol/L；

$\Delta c_r$ ——示值相对误差；

$\bar{c}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L 或 mmol/L；

$c_s$ ——标准溶液浓度值，mg/L 或 mmol/L。

### 6.2 重复性

选取浓度约为测量范围（或使用范围）50% 处的水硬度标准溶液，按照说明书的要求对该溶液重复测量 7 次，按照公式 (3) 计算硬度计的重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$s_r$ ——重复性；

- $\bar{c}$ ——7次测量结果的算术平均值，mg/L 或 mmol/L；  
 $c_i$ ——第  $i$  次测量结果，mg/L 或 mmol/L；  
 $n$ ——测量次数， $n=7$ 。

### 6.3 温度示值误差

设置精密恒温槽温度为 10.0 °C，将硬度计的温度传感器同电子单元连接后，与温度计置于同一恒温槽中，温度计和温度传感器尽量靠近，读数稳定后同时读取温度计和硬度计温度示值，按照公式（4）计算硬度计温度示值误差。分别设置恒温槽温度为 20.0 °C、30.0 °C，重复上述步骤，计算对应温度的示值误差。

$$\Delta T = T_M - T_S \quad (4)$$

式中：

- $\Delta T$ ——温度示值误差，°C；  
 $T_M$ ——硬度计温度示值，°C；  
 $T_S$ ——温度计示值，°C。

## 7 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) 证书或报告的唯一性标识（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) 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) 对校准规范偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

## 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。复校时间间隔建议不超过 1 年。

## 附录 A

### 标准溶液配制方法

#### A.1 配制用水

应使用满足 GB/T 6682 中一级水或二级水的要求。

#### A.2 有证标准物质

测量水质总硬度时可选用水硬度标准物质，测量钙硬度时应选用钙溶液标准物质，测量镁硬度时应选用镁溶液标准物质。

#### A.3 水硬度标准溶液的配制

采用有证标准物质证书建议的方法或硬度计厂商推荐的方法进行配制。根据校准所用标准溶液的浓度、用量及水硬度标准物质的浓度，选择合适的玻璃量器配制校准用水硬度标准溶液。标准溶液应现配现用。



## 附录 B

## 校准原始记录格式 (推荐)

委托单位		证书编号	
校准地点		环境温度及相对湿度	_____℃ _____%
仪器名称		技术依据	
仪器型号		校准日期	
出厂编号		校准员	
制造厂		核验员	
主要测量设备			
计量标准器名称	编号	证书号/有效期	溯源单位

1. 仪器类别：比色法；电极法。

2. 水硬度示值误差

测量范围：

标准溶液浓度 mg/L	仪器测量值 mg/L			平均值 mg/L	示值误差 %	扩展不确定度
	1	2	3			

3. 重复性

标准溶液浓度 mg/L	仪器测量值 mg/L							平均值 mg/L	重复性 %
	1	2	3	4	5	6	7		

4. 温度示值误差

温度计示值 ℃	仪器温度示值 ℃	示值误差 ℃

## 附录 C

## 校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

## 校准结果

## 1. 水硬度示值误差

测量范围

标准溶液浓度 mg/L	仪器测量值 mg/L	示值误差 %	扩展不确定度 ( $k=2$ )

## 2. 重复性：

## 3. 温度示值误差：

温度计示值 ℃	仪器温度示值 ℃	示值误差 ℃

以下空白

第×页 共×页

## 附录 D

## 水硬度示值误差测量不确定度评定示例

## D.1 硬度计的校准

## D.1.1 校准方法

按照说明书的要求，将硬度计调试至正常工作状态。将水硬度标准溶液配制成约为仪器测量范围（或使用范围）20%、50%和80%处的浓度，硬度计对每个浓度标准溶液分别独立测量3次，计算出3次测量值的算术平均值，依据公式（D.1）计算硬度计水硬度示值误差。

## D.1.2 校准用标准物质和校准对象

标准物质：GBW（E）080224 水硬度标准物质，标称值4 500 mg/L，相对扩展不确定度1.5%， $k=2$ 。

校准对象：本次测量以对测量范围为（200~500）mg/L的水质硬度计进行校准的过程为例。

## D.2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{D.1})$$

式中：

$\Delta c$ ——示值误差，mg/L；

$\bar{c}$ ——3次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ ——标准溶液浓度值，mg/L。

## D.3 测量不确定度来源

输入量  $c_s$  的不确定度来源主要是国家标准物质引入的标准不确定度和溶液稀释引入的标准不确定度。

输入量  $\bar{c}$  的不确定度来源主要是测量重复性引入的标准不确定度和硬度计分辨力引入的标准不确定度。

## D.4 标准不确定度的评定

D.4.1 由标准物质引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_0)$ 

由标准物质证书中可查到，水硬度标准物质相对扩展不确定度为1.5%， $k=2$ 。计算其相对标准不确定度分量，则：

$$u_{\text{rel}}(c_0) = 1.5\% / 2 = 0.75\%$$

D.4.2 稀释引入的标准溶液标准值的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V)$ 

用3 mL、2 mL、5 mL单标线吸量管分别移取相应质量浓度为4 500 mg/L的水硬度标准溶液，置于50 mL、25 mL、50 mL容量瓶中，并用纯水稀释至刻度。稀释后溶液质量浓度分别为270 mg/L、360 mg/L、450 mg/L。

## D.4.2.1 玻璃量器准确度引入的标准不确定度

3 mL单标线吸量管允许误差为 $\pm 0.015$  mL，50 mL容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.05$  mL，计算标准不确定度时假设为等概率分布，其半宽区间为允许误差的绝对值。

3 mL 单标线吸量管准确度引入的标准不确定度分量  $u_1(V_1)$ :  $0.015 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0087 \text{ mL}$ 。

50 mL 容量瓶准确度引入的标准不确定度分量  $u_1(V_2)$ :  $0.05 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0289 \text{ mL}$ 。

#### D. 4. 2. 2 玻璃量器取液体积重复性引入的标准不确定度

对同一玻璃量器, 重复移取纯水 10 次称重并转换成体积, 根据贝塞尔公式计算标准偏差。因实际取样只有 1 次, 故重复性引入的标准不确定度分量即为标准偏差。

3 mL 单标线吸量管重复性引入的标准不确定度分量  $u_2(V_1)$ :  $0.0019 \text{ mL}$ 。

50 mL 容量瓶重复性引入的标准不确定度分量  $u_2(V_2)$ :  $0.019 \text{ mL}$ 。

#### D. 4. 2. 3 温度变化引入的标准不确定度

在移液和定容过程中由于实验室温度在  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  之间变动, 引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 因此产生的体积变化率为  $\pm(3 \times 2.1 \times 10^{-4})$ , 计算标准不确定度时假设温度变化是矩形分布。

3 mL 单标线吸量管温度引入的标准不确定度分量  $u_3(V_1)$ :  $3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0011 \text{ mL}$ 。

50 mL 容量瓶温度引入的标准不确定度分量  $u_3(V_2)$ :  $3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 50 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.0182 \text{ mL}$ 。

#### D. 4. 2. 4 稀释引入的标准溶液标准值的标准不确定度

综合以上 3 项, 得到:

3 mL 单标线吸量管取样体积标准不确定度:

$u(V_1) = \sqrt{u_1^2(V_1) + u_2^2(V_1) + u_3^2(V_1)} = 0.0090 \text{ mL}$ , 相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.0090 \text{ mL}/3 \text{ mL} \times 100\% = 0.30\%$ 。

50 mL 容量瓶取样体积标准不确定度  $u(V_2) = \sqrt{u_1^2(V_2) + u_2^2(V_2) + u_3^2(V_2)} = 0.0391 \text{ mL}$ , 相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0391 \text{ mL}/50 \text{ mL} \times 100\% = 0.078\%$ 。

#### D. 4. 3 稀释后标准溶液浓度值的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_s)$

$$u_{\text{rel}}(c_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} = 0.81\%$$

#### D. 4. 4 不同浓度标准溶液浓度值的标准不确定度

不同浓度标准溶液稀释引入的不确定度评定步骤同上, 得到不同浓度标准溶液浓度值的标准不确定度, 详见表 D. 1。

表 D. 1 水硬度标准溶液的标准不确定度

稀释后标准溶液浓度值 $c_s/(\text{mg/L})$	270	360	450
稀释后溶液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_s)$	0.81%	0.81%	0.78%
稀释后溶液的标准不确定度 $u(c_s)/(\text{mg/L})$	2.19	2.93	3.50

#### D. 4. 5 测量平均值引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

##### D. 4. 5. 1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(s)$

被校水质硬度计正常工作条件下, 对 270 mg/L、360 mg/L、450 mg/L 标准溶液进行分析, 测量其浓度, 重复测量 10 次, 测量结果见表 D. 2。

表 D.2 重复性测量结果

标准值 mg/L	测量值 mg/L									
	270	285	285	285	290	285	285	280	285	280
360	350	350	345	350	350	345	355	350	345	350
450	410	415	405	415	415	410	410	415	410	410

实际测量时，在重复条件下连续测量 3 次，依据公式  $u(s) = s/\sqrt{3}$  计算测量重复性引入的标准不确定度。

表 D.3 重复性引入的标准不确定度

标准值 mg/L	标准偏差 $s$ mg/L	标准不确定度 $u(s)$ mg/L
270	2.838 2	1.64
360	3.162 3	1.83
450	3.374 7	1.95

## D.4.5.2 硬度计分辨力引入的标准不确定度分量

仪器的分辨力为 5 mg/L，由分辨力引入的标准不确定度分量为：

$$u(\delta) = 0.29 \times 5 \text{ mg/L} = 1.45 \text{ mg/L}$$

## D.4.5.3 测量平均值引入的标准不确定度

综合以上两项，测量平均值引入的标准不确定度公式为：

$$u(\bar{c}) = \sqrt{u^2(s) + u^2(\delta)}$$

代入以上相应数值，得到测量 270 mg/L、360 mg/L、450 mg/L 标准溶液时，测量平均值引入的标准不确定度分别为：2.19 mg/L、2.33 mg/L、2.43 mg/L。

## D.5 合成标准不确定度及扩展不确定度

由于  $u(c_s)$  和  $u(\bar{c})$  相互独立，各不确定度不相关，灵敏系数  $c_1=1$ ， $c_2=-1$ ，故合成标准不确定度及扩展不确定度计算公式如下：

$$\text{合成标准不确定度：} u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)}$$

$$\text{扩展不确定度：} U = u_c(\Delta c) \times k, k = 2。$$

将各数据代入上式中，具体结果详见表 D.4。

表 D.4 示值误差的合成标准不确定度和扩展不确定度

标准值 $c_s$ /(mg/L)	270	360	450
标准溶液不确定度 $u(c_s)$ /(mg/L)	2.19	2.93	3.50
测量平均值引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ /(mg/L)	2.19	2.33	2.43
示值误差的合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$ /(mg/L)	3.1	3.7	4.3
示值误差的扩展不确定度 $U(k=2)$ /(mg/L)	7	8	9