

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 291—2018

溶解氧测定仪

Dissolved Oxygen Meters

2018-02-27 发布

2018-08-27 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

溶解氧测定仪检定规程

Verification Regulation of
Dissolved Oxygen Meters

JJG 291—2018
替代 JJG 291—2008

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：浙江省计量科学研究院

上海市计量测试技术研究院

参加起草单位：中国计量科学研究院

北京航天计量测试技术研究所

佛山分析仪有限公司

本规程委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

林 楨（浙江省计量科学研究院）

徐远远（浙江省计量科学研究院）

王震涛（上海市计量测试技术研究院）

参加起草人：

修宏宇（中国计量科学研究院）

张 潇（浙江省计量科学研究院）

傅家乐（上海市计量测试技术研究院）

冯志军（北京航天计量测试技术研究所）

目 录

引言	(Ⅲ)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(1)
3.1 零值误差	(1)
3.2 响应时间	(1)
3.3 溶解氧浓度示值误差	(1)
3.4 重复性	(1)
3.5 温度示值误差	(1)
3.6 盐度补偿误差	(1)
4 通用技术要求	(1)
4.1 外观及结构	(1)
4.2 标志和标识	(1)
5 计量器具控制	(2)
5.1 检定条件	(2)
5.2 检定项目	(2)
5.3 检定方法	(3)
5.4 检定结果的处理	(4)
5.5 检定周期	(5)
附录 A 检定用水的制备	(6)
附录 B 制备检定用水装置结构图	(7)
附录 C 氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值及内插法计算水中饱和溶解氧浓度	(8)
附录 D 溶解氧测定仪检定记录	(11)
附录 E 检定证书/检定结果通知书内页格式	(13)

引 言

本规程参考了 HJ 506—2009《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》、ISO 5814:2012《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(Water quality—Determination of dissolved oxygen—Electrochemical probe method)、ISO 17289:2014《水质 溶解氧的测定 光传感器法》(Water quality—Determination of dissolved oxygen—Optical sensor method)等标准相关内容,依据 JJF 1002—2010《国家计量检定规程编写规则》进行编写,与 JJG 291—2008 相比,除编辑性修改外,主要内容变化如下:

- 增加了引言内容;
- 修改了规程名称和适用范围(见封面及 1 范围);
- 在概述部分增加了覆膜电极溶解氧测定仪和荧光法溶解氧测定仪的测量原理描述(见 2 概述);
- 修改了“重复性”计量性能要求(见 3.4);
- 删除了“绝缘电阻”“绝缘强度”技术要求、检定项目、检定用设备以及检定方法(见 4、5.1、5.2、5.3);
- 在检定用标准器及配套设备中修改气压表分度值等技术指标,并增加氯化钠(NaCl)试剂纯度要求(见 5.1.2);
- 修改了“零值误差”检定方法,将试验时间从“5 min”延长为“15 min”,修改了“响应时间”的检定方法(见 5.3.3、5.3.4);
- 将溶解氧浓度参考值确定方式改为查表与内插法计算(见 5.3.5);
- 删除了原规程中“氧在不同温度的水中饱和浓度表”附录和“不同温度下纯水的饱和蒸汽压力”附录,增加了“氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值”附录(见附录 C)。

本规程的历次版本发布情况:

- JJG 291—2008;
- JJG 291—1999。

溶解氧测定仪检定规程

1 范围

本规程适用于测量范围为（0~20）mg/L 的台式和便携式溶解氧测定仪（以下简称仪器）的首次检定、后续检定和使用中检查。

2 概述

该仪器主要用于测定水中常量溶解氧（DO）浓度。仪器类型主要有覆膜电极溶解氧测定仪和荧光法溶解氧测定仪。

覆膜电极溶解氧测定仪的测量原理为电化学探头法：采用氧敏感薄膜电极隔离水和可溶性物质，电极间产生的电位差使金属离子在阳极进入溶液，同时氧气通过薄膜扩散，在阴极被还原，产生的电流与穿过薄膜和电解质层的氧传递速度成正比，即在一定的温度下该电流与水中氧的分压（或浓度）成正比。通过测量电流可得到水中的溶解氧浓度。荧光法溶解氧测定仪的测量原理主要基于氧分子对荧光物质的猝灭效应：在溶解氧测定仪电极涂上荧光材料，激发光照射在电极上发出荧光，荧光的强弱或猝灭时间长短与水中氧分子浓度具有相关性；水中氧分子浓度值越高，则荧光强度越小，猝灭越快。通过测量激发光与参比光的相位差等方式，可得到水中的溶解氧浓度。

仪器一般由氧电极、电子单元和（或）显示单元组成。

3 计量性能要求

3.1 零值误差

仪器的零值误差应不超过 0.10 mg/L。

3.2 响应时间

仪器的响应时间应不超过 60 s。

3.3 溶解氧浓度示值误差

仪器的溶解氧浓度示值误差首次检定应不超过 ± 0.30 mg/L，后续检定应不超过 ± 0.50 mg/L。

3.4 重复性

仪器的重复性应不超过 0.15 mg/L。

3.5 温度示值误差

仪器的温度示值误差应不超过 ± 0.5 °C。

3.6 盐度补偿误差

仪器的盐度补偿误差应不超过 $\pm 2\%$ 。

4 通用技术要求

4.1 外观及结构

仪器应外观完好，显示清晰完整，电极引线连接可靠，各紧固件无松动。覆膜电极内腔应有支持电解液，无气泡，覆膜完整无损；荧光法电极无明显破损。

4.2 标志和标识

仪器应标明制造单位名称、型号、出厂编号、制造日期，国产的覆膜电极仪器还应有制造计量器具许可证标志及编号。

5 计量器具控制

计量器具控制包括首次检定、后续检定和使用中检查。

5.1 检定条件

5.1.1 检定环境条件

5.1.1.1 环境温度 $(15\sim 25)^{\circ}\text{C}$ ，检定过程温度波动不超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.1.2 应无影响仪器正常工作的电磁干扰。

5.1.1.3 供电电源： $(220\pm 22)\text{V}$ ， $(50\pm 0.5)\text{Hz}$ 。

5.1.1.4 相对湿度：不大于 85%。

5.1.2 检定用标准器及配套设备

5.1.2.1 检定用水：检定用水的制备见附录 A。

5.1.2.2 精密恒温水槽：恒温范围 $(0\sim 50)^{\circ}\text{C}$ ，温度波动度不大于 0.2°C ，均匀性不超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，搅拌速度稳定，并附有多孔塑料浮盖，见附录 B。

5.1.2.3 秒表：分辨力 0.1s ，最大允许误差不超过 $\pm 0.5\text{s/d}$ 。

5.1.2.4 温度计：测量范围 $(0\sim 50)^{\circ}\text{C}$ ，分度值 0.1°C ，最大允许误差不超过 $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2.5 气压表：分度值 1hPa ，最大允许误差不超过 $\pm 2.5\text{hPa}$ 。

5.1.2.6 鼓泡器：多孔。

5.1.2.7 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 试剂：分析纯。

5.1.2.8 二价钴盐试剂：分析纯。

5.1.2.9 氯化钠 (NaCl) 试剂：分析纯。

5.2 检定项目

仪器首次检定、后续检定和使用中检查项目如表 1 所示。

表 1 检定项目一览表

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
外观	+	+	+
零值误差	+	+	—
响应时间	+	+	—
溶解氧浓度示值误差	+	+	+
重复性	+	+	—
温度示值误差*	+	+	—

表 1 (续)

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
盐度补偿误差*	+	—	—
注：1. “+”表示需检定项目，“—”表示不需检定项目。 2. 仪器经维修后对计量性能有较大影响的，其后续检定按首次检定要求进行。 3. 无温度测量、盐度补偿功能的仪器，表格中“*”项目免检。			

5.3 检定方法

5.3.1 外观

用目视、手感法按 4.1 要求进行。

5.3.2 仪器校正

按仪器说明书要求校正仪器。

5.3.3 零值误差

将电极从空气中浸入温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的新配制无氧水中（无氧水的制备见附录 A 中的 A.1），15 min 后的仪器示值即为残余电流引起的零值误差。

5.3.4 响应时间

将恒温水浴温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，按附录 A 中的 A.2 要求制备检定用饱和溶氧水。将电极放入恒温水浴中，稳定后读取示值 c_0 。随后将电极从恒温水浴中取出，迅速浸入无氧水中，同时开始计时。当仪器显示值为 c_0 的 10% 时停止计时，此时的秒表示值即为响应时间。

5.3.5 溶解氧浓度示值误差

将恒温水浴的温度分别调节至 10°C 、 20°C 、 30°C 左右。在每一温度点，将电极由空气中放入恒温水浴并轻轻摆动（荧光法电极检定时无需摆动），稳定后读取示值。重复测量两次，计算仪器测量平均值 $\bar{c}$ ，按式 (1) 计算溶解氧浓度示值误差，取绝对值最大的 Δc 为检定结果。

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

式中：

Δc ——溶解氧浓度示值误差，mg/L；

$\bar{c}$ ——仪器测量平均值，mg/L；

c_s ——溶解氧浓度参考值，查表（附录 C）与内插法计算，mg/L。

5.3.6 重复性

仪器的重复性检定应在恒温水浴温度与室温接近的饱和溶氧水中进行。连续重复测量 6 次，分别记录仪器示值，按式 (2) 计算仪器的重复性。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中：

s ——仪器示值重复性，mg/L；

c_i ——第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{c}$ ——6 次测量值的平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=6$ 。

5.3.7 温度示值误差

检定溶解氧浓度示值误差的同时进行三个温度点温度示值误差的检定。检定时，将电极与温度计处于恒温水浴相近位置进行测量，重复测量两次。按式（3）计算仪器的温度示值误差，取绝对值最大的 ΔT 为检定结果。

$$\Delta T = \bar{T} - \bar{T}_s \quad (3)$$

式中：

ΔT ——仪器的温度示值误差，℃；

$\bar{T}$ ——仪器温度示值平均值，℃；

$\bar{T}_s$ ——温度计示值平均值，℃。

5.3.8 盐度补偿误差

烧杯中盛入 1 L 蒸馏水，放入 $(15 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中，启动鼓泡 1 h 后停止鼓泡，静止 10 min，测得零盐时的溶解氧浓度 N_0 。添加 10 g、20 g、30 g 氯化钠后水中溶解氧浓度参考值 N_{sn} 按式（4）求得。

$$N_{sn} = N_0 - 0.0559n \quad (4)$$

式中：

N_{sn} ——含盐水中溶解氧浓度参考值，mg/L；

N_0 ——零盐时的溶解氧浓度，mg/L；

n ——添加盐的质量， n 为 10，20，30，g。

注：0.0559 为水温 15°C 、含盐量 1 g/L 时溶解氧的变化量，单位为 mg/L。

保持纯水温度 15°C ，加入盐 10 g，搅拌均匀，调制成含盐量为 10 g/L 的饱和溶氧水，测量水中溶解氧浓度两次取平均值 $\bar{N}_{10}$ 。用同样的方法，调制含盐量为 20 g/L，30 g/L 的饱和溶氧水，分别测得 $\bar{N}_{20}$ 、 $\bar{N}_{30}$ 。按式（5）计算仪器的盐度补偿误差，取绝对值最大的 ΔN 为检定结果。

$$\Delta N = \frac{\bar{N}_n - N_{sn}}{N_{sn}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

ΔN ——仪器的盐度补偿误差；

$\bar{N}_n$ ——盐水中的溶解氧浓度测量平均值，可以是 $\bar{N}_{10}$ ， $\bar{N}_{20}$ ， $\bar{N}_{30}$ ，mg/L。

5.4 检定结果的处理

5.4.1 检定过程中如发现电极性能不良，允许更换电极电解液和（或）覆膜，更换后按后续检定进行。

5.4.2 按本规程检定合格的仪器，发给检定合格证书。不合格的仪器，发给检定结果通知书，注明不合格项目。

5.5 检定周期

仪器的检定周期一般不超过 1 年。

在此期间内，仪器经修理或对测量结果有怀疑时，应及时进行检定。

附录 A

检定用水的制备

A.1 无氧水的制备

500 mL 的烧杯中加入 250 mL 的蒸馏水，然后加入 500 mg 的亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 及微量二价钴盐，例如六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 作催化剂。搅拌均匀后使用。

A.2 饱和溶氧水的制备

在恒温水浴内灌入 2/3 容积的新鲜蒸馏水（约 8 L），将多孔塑料浮盖浮于水面（见附录 B）。水温调节到检定时所需的温度，开动搅拌器搅拌水样，同时加鼓泡器（空气泵）向水中连续曝气 60 min 以上。

停止曝气，水静止 30 min 后即可用于检定。

附录 B

制备检定用水装置结构图

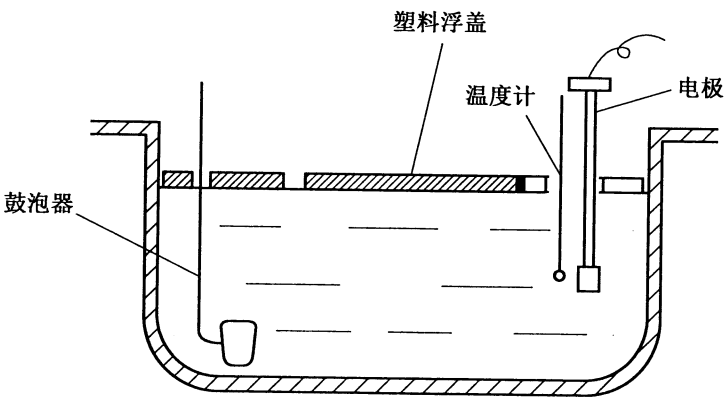


图 B.1 精密恒温水槽

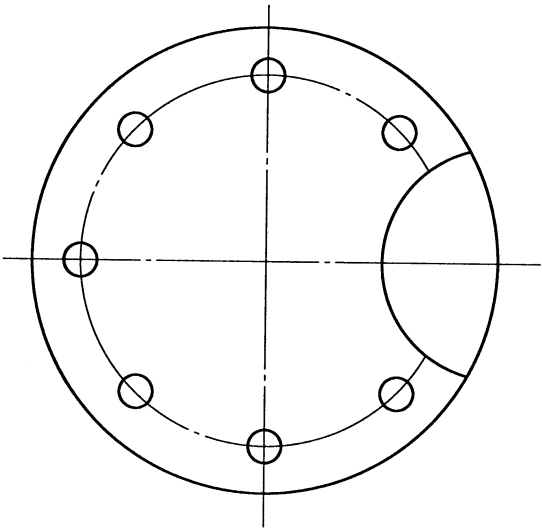


图 B.2 塑料浮盖（材料：轻质塑料薄板，能浮于水面）

附录 C

氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度
值及内插法计算水中饱和溶解氧浓度

C.1 氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值见表 C.1。

表 C.1 氧在不同水温、大气压力的水中饱和浓度值表

mg/L

温度 /℃	大气压/hPa									
	800	833	867	900	933	967	1 000	1 013	1 033	1 066
0	11.53	12.01	12.49	12.98	13.46	13.94	14.43	14.62	14.91	15.39
1	11.21	11.68	12.15	12.62	13.09	13.56	14.03	14.22	14.50	14.97
2	10.90	11.36	11.82	12.27	12.73	13.19	13.65	13.83	14.10	14.56
3	10.61	11.05	11.50	11.94	12.39	12.84	13.28	13.46	13.73	14.17
4	10.33	10.76	11.20	11.63	12.06	12.50	12.93	13.11	13.37	13.80
5	10.06	10.48	10.91	11.33	11.75	12.18	12.60	12.77	13.02	13.45
6	9.80	10.22	10.63	11.04	11.46	11.87	12.28	12.45	12.69	13.11
7	9.56	9.96	10.37	10.77	11.17	11.57	11.98	12.14	12.38	12.78
8	9.33	9.72	10.11	10.51	10.9	11.29	11.69	11.84	12.08	12.47
9	9.10	9.48	9.87	10.25	10.64	11.02	11.41	11.56	11.79	12.17
10	8.88	9.26	9.64	10.01	10.39	10.76	11.14	11.29	11.51	11.89
11	8.68	9.04	9.41	9.78	10.15	10.51	10.88	11.03	11.25	11.61
12	8.48	8.84	9.20	9.56	9.92	10.27	10.63	10.78	10.99	11.35
13	8.29	8.64	8.99	9.34	9.69	10.04	10.40	10.54	10.75	11.10
14	8.10	8.45	8.79	9.14	9.48	9.82	10.17	10.31	10.51	10.86
15	7.93	8.26	8.60	8.94	9.28	9.61	9.95	10.08	10.29	10.62
16	7.76	8.09	8.42	8.75	9.08	9.41	9.74	9.87	10.07	10.40
17	7.59	7.92	8.24	8.56	8.89	9.21	9.54	9.67	9.86	10.18
18	7.43	7.75	8.07	8.39	8.70	9.02	9.34	9.47	9.66	9.98
19	7.28	7.59	7.91	8.22	8.53	8.84	9.15	9.28	9.46	9.77
20	7.13	7.44	7.75	8.05	8.36	8.66	8.97	9.09	9.28	9.58
21	6.99	7.29	7.59	7.89	8.19	8.49	8.79	8.92	9.10	9.40
22	6.85	7.15	7.45	7.74	8.04	8.33	8.63	8.74	8.92	9.21

表 C.1 (续)

mg/L

温度 /℃	大气压/hPa									
	800	833	867	900	933	967	1 000	1 013	1 033	1 066
23	6.72	7.01	7.30	7.59	7.88	8.17	8.46	8.58	8.75	9.04
24	6.59	6.88	7.16	7.45	7.73	8.02	8.30	8.42	8.59	8.87
25	6.47	6.75	7.03	7.31	7.59	7.87	8.15	8.26	8.43	8.71
26	6.35	6.62	6.90	7.18	7.45	7.73	8.00	8.11	8.28	8.55
27	6.23	6.50	6.77	7.05	7.32	7.59	7.86	7.97	8.13	8.40
28	6.12	6.38	6.65	6.92	7.19	7.45	7.72	7.83	7.99	8.25
29	6.01	6.27	6.53	6.80	7.06	7.32	7.59	7.69	7.85	8.11
30	5.90	6.16	6.42	6.68	6.94	7.20	7.46	7.56	7.71	7.97
31	5.80	6.05	6.31	6.56	6.82	7.07	7.33	7.43	7.58	7.84
32	5.69	5.95	6.20	6.45	6.70	6.95	7.20	7.31	7.46	7.71
33	5.59	5.84	6.09	6.34	6.59	6.84	7.08	7.18	7.33	7.58
34	5.50	5.74	5.99	6.23	6.48	6.72	6.97	7.07	7.21	7.46
35	5.40	5.64	5.89	6.13	6.37	6.61	6.85	6.95	7.09	7.34
36	5.31	5.55	5.79	6.03	6.26	6.50	6.74	6.84	6.98	7.22
37	5.22	5.46	5.69	5.93	6.16	6.40	6.63	6.73	6.87	7.10
38	5.13	5.36	5.60	5.83	6.06	6.29	6.53	6.62	6.76	6.99
39	5.04	5.27	5.50	5.73	5.96	6.19	6.42	6.52	6.65	6.88

注：引用 ISO 5814：2012《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》表 A.4、A.5 数据。未在表上列出的水中饱和溶解氧浓度通过内插法计算得到。

C.2 内插法计算水中饱和溶解氧浓度示例

计算温度 20.3℃，大气压力 1 020 hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

查表得到 20℃、1 013 hPa 饱和溶解氧浓度为 9.09 mg/L，21℃、1 013 hPa 饱和溶解氧浓度为 8.92 mg/L，20℃、1 033 hPa 饱和溶解氧浓度为 9.28 mg/L，21℃、1 033 hPa 饱和溶解氧浓度为 9.10 mg/L。

(20~21)℃附近、1 013 hPa 下，温度每升高 1℃，饱和溶解氧浓度变化量：

$$(8.92 \text{ mg/L} - 9.09 \text{ mg/L}) \div 1^\circ\text{C} = -0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

(20~21)℃附近、1 033 hPa 下，温度每升高 1℃，饱和溶解氧浓度变化量：

$$(9.10 \text{ mg/L} - 9.28 \text{ mg/L}) \div 1^\circ\text{C} = -0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

20.3℃、1 013 hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

$$9.09 \text{ mg/L} + (-0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (20.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 9.039 \text{ mg/L}$$

20.3℃、1 033 hPa 下的水中饱和溶解氧浓度：

$$9.28 \text{ mg/L} + (-0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (20.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 9.226 \text{ mg/L}$$

20.3 ℃下, (1 013~1 033)hPa, 大气压力每升高 1 hPa, 饱和溶解氧浓度变化量:
 $(9.226 \text{ mg/L} - 9.039 \text{ mg/L}) \div 1 \text{ hPa} = 0.009\,35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$

20.3 ℃, 1 020 hPa 下的水中饱和溶解氧浓度:

$$9.039 \text{ mg/L} + 0.009\,35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1} \times (1\,020 \text{ hPa} - 1\,013 \text{ hPa}) = 9.10 \text{ mg/L}$$

即在温度 20.3 ℃, 大气压力 1 020 hPa 下, 水中饱和溶解氧浓度为 9.10 mg/L。

附录 D

溶解氧测定仪检定记录

仪器名称：_____ 型号：_____ 出厂编号：_____
 送检单位：_____ 制造厂：_____ 检定地点：_____
 检定日期：_____ 环境温度_____ 相对湿度_____ 大气压力_____
 检定依据：_____
 检定用计量标准信息：

名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量标准证书编号	有效期至

检定使用的标准器：

名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至

1. 外观：_____
2. 零值误差：_____
3. 响应时间：_____
4. 溶解氧浓度示值误差

水浴温度 ℃	仪器示值 mg/L			参考值 mg/L	示值误差 mg/L
	1	2	平均值		

5. 重复性

室温 ℃	水温 ℃	仪器示值 mg/L						重复性 mg/L
		1	2	3	4	5	6	

6. 温度示值误差

℃

水浴温度	仪器温度示值			示值误差
	1	2	平均值	

7. 盐度补偿误差 (15 ℃)

含盐量 mg/L	仪器示值 mg/L			溶解氧浓度参考值 mg/L	误差 %
	1	2	平均值		

检定结论：_____ 检定：_____ 核验：_____

附录 E

检定证书/检定结果通知书内页格式

E.1 检定证书/检定结果通知书第 2 页

证书编号××××××—××××				
检定机构授权说明				
检定环境条件及地点				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	其他		
检定使用的计量标准装置				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量标准证书编号	有效期至
检定使用的标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至
第×页共×页				

E.2 检定证书第 3 页

证书编号×××××—×××××			
检定结果			
检定项目	技术要求	检定结果	结果判定
外观	JJG 291—2018 的 4.1		
零值误差	$\leq 0.10 \text{ mg/L}$		
响应时间	$\leq 60 \text{ s}$		
溶解氧浓度示值误差	首次检定: $\pm 0.30 \text{ mg/L}$ 后续检定: $\pm 0.50 \text{ mg/L}$		
重复性	$\leq 0.15 \text{ mg/L}$		
温度示值误差	$\pm 0.5^\circ\text{C}$		
盐度补偿误差	$\pm 2\%$		
以下空白			

第×页 共×页

E.3 检定结果通知书第 3 页

证书编号×××××—×××××			
检定结果			
检定项目	技术要求	检定结果	结果判定
外观	JJG 291—2018 的 4.1		
零值误差	$\leq 0.10 \text{ mg/L}$		
响应时间	$\leq 60 \text{ s}$		
溶解氧浓度示值误差	首次检定: $\pm 0.30 \text{ mg/L}$ 后续检定: $\pm 0.50 \text{ mg/L}$		
重复性	$\leq 0.15 \text{ mg/L}$		
温度示值误差	$\pm 0.5^\circ\text{C}$		
盐度补偿误差	$\pm 2\%$		
不合格项目:			
以下空白			

第×页 共×页