

# 氟化物水质自动监测仪检定规程编制说明

## 一 任务来源

经湖南省市场监督管理局（原湖南省质量技术监督局）同意，根据 2018 年 2 月下达的《湖南省质量技术监督局关于下达 2018 年度湖南省地方计量技术规范制（修）订计划的通知》（湘质监函〔2018〕36 号）要求，由湖南省计量检测研究院制订《氟化物水质自动监测仪检定规程》。

归口单位：湖南省市场监督管理局

起草单位：湖南省计量检测研究院、郴州市计量测试检定所、力合科技（湖南）股份有限公司、长沙华时捷环保科技发展有限公司。

## 二、必要性分析

氟化物属于高毒物质，水中氟化物浓度过高，会破坏植物体内多种酶反应的活性，影响光合作用，抑制植物生长，导致叶片坏死脱落，农作物减产。人体摄入一定量的氟化物可致急性、慢性中毒，表现为肝、肾衰竭，生长缓慢、骨骼畸形、牙斑釉等症状。氟化物污染来源广泛，主要有电子、电镀、玻璃生产、电解铝、钢铁制造及农药化肥生产行业的工业废水。我省是氟化物污染的重灾区，目前氟化物水质自动监测仪广泛应用于地表水监测以及重点污染源排放口中。我国现有 GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》对氟化物含量进行了严格的限定，GB 8978-1996 《污水综合排放标准》也有相关的含量限定。

当前，环境污染日益严重，氟化物水质自动监测仪器作为可实时监测污染物的重要手段，应用越来越广，发挥着传统无法比拟的优越性。作为环保部门进行排污费征收和现场环境执法等环境监督管理的重要依据，监测数据是否准确可比成为影响公信力的重要因素。但是，如此需要实施周期强制检定的计量器具却没有经计量部门的检定，除资源配置不合理原因之外，主要原因在于国内尚无统一规范的计量检定规程或标准可遵循，也就无法保证在线监测数据的有效溯源性。与此同时，由于不同厂商生产的仪器指标设置、测量范围差别较大，缺少统一标准，给计量部门监督管理带来不便。因此，制定满足量值溯源要求的计量检定规程，是当前加强对在线监测仪管理的一项重要而又紧迫的任务。

为贯彻《计量法》、《环境保护法》和《水污染防治法》，规范氟化物水质自动监测仪的技术性能，提高我国水环境监测工作的能力，迫切需要制定《氟化物水质自动监测仪检定规程》。

### 三、现状分析

氟化物水质自动监测仪测量方法主要有离子选择性电极法和光度法。

离子选择性电极法原理：水样中的氟离子与离子选择性电极的进行离子交换，产生相应的膜电势，膜电势的大小与氟离子活度的对数成线性关系，通过测量膜电势测定水样中的氟化物含量。

光度法原理：水样中的氟化物与指示剂反应后显色，通过测量特定波长处的吸光度值测定水样中的氟化物含量。

氟化物水质自动监测仪测量方法基于 GB/T 7484-1987 《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》及 HJ 488-2009 《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》。

目前市场上国内外氟化物水质在线分析仪生产厂家在 40 家以上，主要代表有力合科技（湖南）股份有限公司（我省）、长沙华时捷环保科技发展有限公司（我省）、上海沃懋仪表科技有限公司等国内厂家以及美国哈希公司、日本 DKK 公司等国外仪器厂家，典型产品型号与性能见表 1。

表 1 典型氟化物水质自动监测仪产品性能

序号	公司名称	仪器名称	型号	测量原理	准确度	检出限	量程 漂移
1	美国哈希公司	在线氟化物分析仪	CA610	离子选择电极法	± 10% 或± 0.10mg/L (二者中的较大值)	0.01 mg/L	/
2	日本DKK公司	氟化物在线分析仪	fbm-160	离子选择电极法	±8%	/	±5%
3	奥地利S::CAN公司	氟化物在线分析仪	Fluor::lyser	离子选择电极法	±10%	/	±5%

4	天津友美环保科技有限公司	水质氟化物在线监测仪	YJ-F	光度法	±10%	0.05 mg/L	±5%FS
5	上海富瞻环保科技有限公司	氟化物指数在线分析仪	SMC6000-TF	光度法	±10%	0.01 mg/L	±5%FS
6	长沙华时捷环保科技发展股份有限公司	总氟在线监测仪	HSJ-F	光度法	±10%	/	±10%
7	上海博取仪器有限公司	氟化物在线自动分析仪	TFG-3085	光度法	<0.2 mg/L时, 不超过±0.02 mg/L, ≥0.2 mg/L时, 不超过±10%	0.01 mg/L	/
8	杭州杭泉科技有限公司	氟化物在线监测仪	HX-13	光度法	±5%	/	±10%
9	上海沃懋仪表科技有限公司	氟化物水质在线自动分析仪	WM-8718	光度法	±10%或±0.1mg/l (二者中的较大值)	0.05 mg/L	±10%
10	力合科技(湖南)股份有限公司	氟化物在线监测仪	LFEC-2006	离子选择电极法	±10%	0.05 mg/L	/

现行国标对地表水、污水以及行业排放污染中的氟化物限值规定见表 2:

表 2 GB3838-2002 地表水环境质量标准

单位: mg/L

项目	I 级	II 级	III 级	IV 级	V 级
氟化物	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5

表 3 GB8978-1996 污水综合排放标准

单位: mg/L

项目	适用范围	一级	二级	三级
氟化物	黄磷工业	10	20	20
	低氟地区 (含氟量<0.5 mg/L)	10	20	30
	其他地区	10	10	20

#### 四、参考标准

1、ISO 15839-2003 《Water quality- On-line sensors/analyzing equipment for water –Specifications and performance tests》（水质在线分析仪及传感器性能检验方法）

2、GB/T 7484-1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法

3、HJ 488-2009 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法

4、JJF 1002-2010 《国家计量检定规程编写规则》

5、JJF 1001-2011 《通用计量术语及定义》

6、JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》

## 五 编制的主要内容

氟化物水质自动监测仪检定规程主要用于对该类仪器的首次检定、后续检定和使用中的检查，对仪器的计量特性指标限值和试验方法作了明确说明，是评判仪器合格与否的直接依据。编制检定规程主要内容如下：

### 1、范围和概述

目前各国普遍采用离子选择电极法和氟试剂分光光度法对氟化物进行分析，国际标准化组织颁布的测量氟化物的方法亦为此。在用的各类氟化物水质自动监测仪的测量方法主要也是离子选择电极法和氟试剂分光光度法，仪器结构、性能和工作方式相近，符合相应方法标准要求。仪器量程与其使用场合息息相关。一般来说，仪器量程在项目设计、采购过程中就已基本确定，因此，每台仪器量程在安装设定后基本维持不变，本规程所有检定项目中涉及的量程都应按实际量程计算。

### 2、计量特性

本规程的计量特性参考了 ISO 15839《水质在线分析仪及传感器性能检验方法》国际标准。

选择力合科技（湖南）、长沙华时捷等厂家生产的该类水质自动监测仪（或称水质在线分析仪），覆盖新、老仪器和地表水、污水等不同使用场合，进行了检定项目和试验方法的可行性验证，验证结果见试验报告。

本规程主要制定的计量特性主要包括示值误差、重复性、稳定性，ISO 15839中规定的电压稳定性、环境温度适应性、平均无故障连续运行时间、实际水样比对等相关技术要求主要适用于仪器的定型试验，而计量技术部门或使用单位

实施的是现场检定，上述试验项目可操作性不强，因此未被列入本规程检定项目中。

### 2.1 仪器的校正

具体的量程和校准点，是根据使用场合、仪器实际使用的量程以及仪器使用说明书进行曲线的校正。

### 2.2 示值误差

测量方法：ISO15839 标准规定了 20%、80% 量程溶液 6 次测量平均值与标准值之差为偏移 (bias) 值。本规程结合国家地表水和废水排放限值以及实际使用场合对仪器的要求，选择低 (5%~20% 量程)、中 (约 50% 量程)、高 (约 80% 量程) 浓度的氟化物标准溶液对仪器的示值误差进行检定，每个点测量 3 次，测量点小于或等于 1.0 mg/L，以测量平均值与浓度标准值的绝对误差作为示值误差，测量点大于 1.0 mg/L，以测量平均值与浓度标准值的相对误差作为示值误差。

参考相关标准及规程试验报告，本规程将各浓度点示值误差建议指标设置为  $c \leq 1.0 \text{ mg/L}$ :  $\pm 0.2 \text{ mg/L}$ ;  $c > 1.0 \text{ mg/L}$ :  $\pm 10\%$ 。

试验结果表明，所有仪器的低浓度点示值误差均控制在  $\pm 0.2 \text{ mg/L}$  或  $\pm 10\%$  内；所有仪器的中高浓度点的示值误差均控制在  $\pm 10\%$  以内。

### 2.3 重复性

测量方法：ISO15839 标准规定以 20%，80% 量程标准溶液测 6 次计算标准偏差。本规程参照该标准要求以及仪器相关特性，规定以 50% 量程标准液重复测量 7 次，计算其相对标准偏差作为仪器的重复性。

参考相关标准及规程试验报告，将重复性建议指标定为 5%。试验结果表明，所有仪器重复性控制在 5% 以内。

### 2.4 稳定性

测量方法：ISO15839 标准中将稳定性分为短期漂移和长期复现性两种。短期漂移采用 50% 量程溶液连续测量，计算在不需要自校准或清洗等操作下最短的仪器性能保持时间与 24h 之间的比值。长期复现性采用 35% 和 65% 量程溶液每天测量 1 次，计算 6 次测量值的标准偏差。本规范根据 JJF 1001 对于稳定性和漂移的定义，采用规定时间间隔内计量特性的变化来表征该项计量特性。

稳定性是考察氟化物水质自动监测仪长时间内测量样品的能力，ISO 15839

标准对稳定性测量时间定为 24h，每小时测量 1 次。由于水质自动监测仪具有定期自动校准功能，仪器长时间稳定性能够得到较好保障。编制组在实验过程中发现，24h 稳定性测量结果与 4h 稳定性测量结果基本保持一致，因此为增加现场可操作性，本规程以 50% 量程标准液作为待测样品，待稳定后，连续测量 4 小时，与初始测量值最大的偏差相对初始测量值的百分比绝对值作为稳定性。参考相关标准，将稳定性建议指标定位 10%。在稳定性检定过程中，在确保排除作弊因素的前提下，可采用标准物质留样试验，测量数据通过远程传输至数据库的方式进行。试验结果表明，所得 8 组稳定性数据种，所有数据控制在 10% 以内。

### 3、标准物质

氟化物标准溶液标准物质的不确定度通常不超过 2%，现有典型氟化物标准物质情况统计见表 4：

表 4 标准物质情况统计

名称	编号	标准值 mg/L	定值不确定度 $k=2$	研制单位
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080089	10	0.49	上海计量院
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080187	100	1.2%	核工业北京化工冶金研究院
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080090	100	1.9%	上海计量院
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080370	500	1%	水利部水环境监测评价研究中心
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080549	1000	1%	中国计量院

## 六 总结

在本规程的制订过程中，编制组以国内外技术资料及相关标准、大量试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，按照相关法律法规及项目进度要求制订氟化物水质自动监测仪检定规程。