

国家计量技术规范制修订

氟化物 (F^-) 在线监测仪校准规范

编制说明

(征求意见稿)

南京市计量监督检测院

2024 年 4 月

氟化物（F⁻）在线监测仪校准规范编制说明

一、任务来源

本校准规范由南京市计量监督检测院于 2018 年向全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器分技术委员会提出申请。《市场监管总局计量司关于国家计量技术规范制定、修订及宣贯计划有关事项的通知》（计量函[2019]42 号）批准该项目列入 2019 年国家计量技术规范制修订计划。

二、目的和意义

含氟产品在制造过程中会产生含氟废水，主要存在的行业有电镀、玻璃生产、金属加工、木材防腐等。当水体中氟离子的浓度超过安全标准时会危害人体健康以及破坏生态系统平衡和物种多样性。据报道，长期饮用含氟量高达（1~1.5）mg/L 的水，易患斑齿病；如水中含氟量高于 4mg/L，将使人骨骼变形，引发氟骨症，造成腿呈 X 型或 O 型、躬腰驼背或者手臂无法正常活动等。现行国家标准对各类水体中氟化物（F⁻）的含量有明确规定。GB 3838-2002《地表水环境质量标准》和 GB/T 14848-2017《地下水环境质量标准》均指明了 I~V 类水中氟化物（F⁻）的限值，其中 III 类水仅限 1.0 mg/L；GB 8978-1996《污水综合排放标准》规定了各单位污水中氟化物（F⁻）的排放限值，三级标准最高为 30 mg/L；具体见表 1、表 2。

随着环境保护意识的加强以及技术水平的提升，水质自动监测仪越来越广泛地应用于医药、化工、水站等各个领域。基于对氟化物（F⁻）指标的关注，不同厂家、不同原理的氟化物（F⁻）在线监测仪陆续进入市场，主要用于地表水、地下水和工业废水中氟化物（F⁻）的测定，但目前其量值传递与质控管理相对滞后，因此有必要编制相应的校准规范，为此类仪器进行科学、合理、规范的校准工作提供依据。

表 1 GB 3838-2002 和 GB/T 14848-2017 中氟化物限值

单位: mg/L

标准值 类别 国标	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	GB 3838-2002	1.0	1.0	1.0	1.5
GB/T 14848-2017	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	>2.0

表 2 GB 8978-1996 中氟化物最高允许排放浓度

单位: mg/L

适用范围		一级标准	二级标准	三级标准
1997 年 12 月 31 日之前建设的单位	黄磷工业	10	20	20
	低氟地区 (水体含氟量 <0.5mg/L)	10	20	30
	其他排污单位	10	10	20
1998 年 1 月 1 日后建设的单位	黄磷工业	10	15	20
	低氟地区 (水体含氟量 <0.5mg/L)	10	20	30
	其他排污单位	10	10	20

三、前期工作基础

南京市计量监督检测院于 2016 年向江苏省物理化学计量专业技术委员会提出编制氟化物 (F⁻) 在线监测仪地方校准规范的应用。江苏省质量技术监督局关于下达《江苏省地方计量检定规程/校准规范制修订计划》的通知 (苏质监量函[2017]1 号) 批准将其列入 2017 年度计划。该规范 2017 年完成审定, 江苏省质量技术监督局于 2018 年发布 JJF(苏)216-2018《氟化物 (F⁻) 在线监测仪校准规范》。苏州市计量测试院、南京市计量监督检测院均依照 JJF(苏)216-2018 获得 CNAS 认可的校准能力。苏州市计量测试院参照 JJF(苏)216-2018 对 SUNTEX IT-8310 型、TOA DKK FBM-100A 型、KOZE F-3000 型等氟化物 (F⁻) 在线监测仪开展计量, 南京市计量监督检测院参照 JJF(苏)216-2018 对江苏德林 DL2017 型、深圳朗石 PhotoTek6000 型、上海博取 PFG-3085 型等氟化物 (F⁻) 在线监测仪开展计量, 校准规范的实际应用证明 JJF(苏)216-2018 切实可行, 能有效评

价仪器性能。

四、主要技术依据

1. JJF 1001-2011 通用计量术语及定义
2. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示
3. JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则
4. ISO 15839-2003 Water quality- On-line sensors/analyzing equipment for water –Specifications and performance tests (水质-联机传感器/分析设备-规范和性能试验)
5. HJ 488-2009 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法
6. GB 7484-87 水质 氟化物的测定 离子选择电极法

五、编制原则

氟化物(F⁻)在线监测仪校准规范结构上共分为9个部分,包括引言、范围、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔和附录,主要用于规范氟化物(F⁻)在线监测仪的校准项目和校准方法,对仪器的计量特性指标限提出了参考,但不作为合格判定。由于氟化物(F⁻)在线监测仪的校准工作通常在现场进行,因此结合参考标准中规定的检测方法和该类仪器的特征以及校准方法的适用性,编制校准规范主要内容如下。

1. 范围

氟化物(F⁻)在线监测仪的测量方法主要有氟试剂分光光度法和离子选择电极法,分别源于HJ 488-2009和GB7484-87,仪器结构、工作方式、主要性能特征具有相似性,因此本规范对基于氟试剂分光光度法和离子选择电极法的氟化物(F⁻)在线监测仪均适用。另一方面,现行国家标准对各类水中氟化物(F⁻)的排放进行了限定,三级排污标准最高为30mg/L,故本规范主要用于使用范围在(0~30)mg/L的氟化物(F⁻)在线监测仪的校准。部分仪器具备量程可变功能,考虑到仪器的实际使用量程是按照应用场合和用户要求设定的,且每台仪器量程在安装设定后基本保持不变,故各校准项目所用标

准物质按实际使用范围选择合适的标准溶液进行测量。

2. 概述

该部分主要阐述仪器的测量原理、结构组成和应用场景。

3. 计量特性

本规范的计量特性参考了 ISO 15839-2003《水质-联机传感器/分析设备-规范和性能试验》国际标准以及目前已颁布的水质在线监测仪环保行业标准。本规范制定的计量特性包括示值误差、重复性、稳定性。在规范编制过程中,选择不同厂家、不同原理、不同使用范围的氟化物(F⁻)在线监测仪进行校准项目和校准方法的适用性与可行性验证,验证记录见实验报告,结果表明本规范制定的计量特性可以有效评价仪器性能。

4. 校准条件

该部分根据生产厂家建议以及仪器实际使用场所规定了氟化物(F⁻)在线监测仪校准时需要满足的环境条件,根据现有标准物质情况以及校准点和误差要求规定了所用标准器和配套设备性能。

表 3 现有氟化物 (F⁻) 标准物质情况

名称	编号	标准值 mg/L	不确定度 k=2	研制单位
水中氟溶液标准物质	GBW(E)080549	1000	1%	中国计量科学研究院
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080088	1.00	0.24 mg/L	上海市计量测试技术 研究院
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080089	10.00	0.49 mg/L	
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080090	100.0	1.9 mg/L	
水中氟离子成分分析标准物质	GBW(E)081222	1000	0.6%	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)080199	1.50	标准偏差 0.01 mg/L	
水中氟成分分析标准物质	GBW(E)080370	500	1%	国防科工委化学计量 一级站
水中氟离子成分分析标准物质	GBW(E)080519	1000	0.8%	
水中氟离子成分分析标准物质	GBW(E)082047	1000	1%	中国测试技术研究院
水中氟离子溶液标准物质	GBW(E)082514	1000	1%	浙江省计量科学研究 院
氟溶液标准物质	GBW(E)081600	1000	0.3%	北京海岸鸿蒙标准物 质技术有限责任公司

5. 校准项目和校准方法

5.1 仪器的校正

根据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。

5.2 检出限

ISO15839-2003 规定以 5% 量程标准溶液重复测量 6 次, 计算 3 倍标准偏差为仪器检出限。考虑到高量程仪器一般用于高含量排放, 对仪器检出限要求低, 本规范参考 ISO15839-2003, 以 5% 最小量程标准溶液, 重复测量 6 次, 以 3 倍标准偏差作为仪器检出限。

检出限主要参考指标有以下几种来源: (1) 地表水质量 III 类标准; (2) 氟试剂分光光度法和离子选择电极法标准方法中对于检出限的规定; (3) 地表水测量值; (4) 本次校准规范编制过程中的试验结果; 具体数值见表 4。

表 4 检出限参考指标

地表水 III 类标准	1.0 mg/L	
标准方法中规定的检出限	HJ 488-2009 氟试剂分光光度法	0.02 mg/L
	GB 7484-87 离子选择电极法	0.05 mg/L
地表水测量值	约 0.3 mg/L	
实验结果	RenQ-IV (氟试剂分光光度法)	0.013 mg/L
	DL2017 (离子选择电极法)	0.012 mg/L
	LFF-DW2002 (离子选择电极法)	0.015 mg/L

实验结果表明, 氟试剂分光光度法和离子选择电极法仪器的检出限均显著低于地表水 III 类标准以及地表水测量值, 故本规范未将检出限纳入需校准项目。

5.3 示值误差

考虑到部分仪器具备量程可变功能, 且多数仪器实际使用时水体中 F 浓度并未全范围覆盖所用量程, 故本规范未着重于仪器量程, 示值误差校准项目选择社会关注的各类水体的 F 限值作为测量点, 每个点测量 3 次, 将平均值与标准值比较, 计算示值误差。

经调研, 目前市面上大部分生产厂家氟化物 (F⁻) 在线监测仪示值误差的技术指标是不超过 $\pm 10\%$, 少数为不超过 $\pm 5\%$ 。实验结果表明, 13 组示值误差测量结果相对示值

误差均在±10%以内，为便于高、低浓度分别使用，本规范将示值误差建议指标设置为不超过±0.2mg/L或±10%，满足其中之一即可。

5.4 重复性

采用Ⅲ类水中F⁻限值1.0 mg/L及污水排放F⁻二级标准20 mg/L作为测量点，重复测量6次，计算其相对标准偏差作为仪器的重复性。氟试剂分光光度法仪器单次测量时间约为30min，考虑到其稳定性测量结果能反映重复性以及校准规范易于操作、经济合理的原则，氟试剂分光光度法仪器不进行重复性校准。

目前多数生产厂家氟化物(F⁻)在线监测仪重复性的技术指标是≤5%，少数为≤10%，实验结果均在5%以内，重复性建议指标设为≤5%。

5.5 稳定性

ISO15839-2003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。环保行业标准将稳定性分为零点漂移和量程漂移，分别用零点校正液（通常为纯水或仪器量程下限标准溶液）和量程校正液（通常为80%量程标准溶液）以1h为周期连续测量24h，计算最大变化幅度与量程上限的比值作为零点漂移和量程漂移。由于现有仪器对于零点校正液进行检测时，出现的负值将自动设为零值，不能准确反映仪器的真实性能，因此本规范不设零点漂移项目。在实际工作中，水质在线自动监测仪一般具有定期自动校准功能，因此仪器长期稳定性得到较好保障，因此本规范仅考察短期稳定性。

本规范参考ISO15839-2003和环保行业标准，以Ⅲ类水中F⁻限值1.0 mg/L及污水排放F⁻二级标准20 mg/L作为测量点，待稳定后，连续测量24h，每小时测量1次，以与初次测量值的最大偏差相对初次测量值的百分比作为稳定性。

稳定性建议指标设为不超过±10%，实验结果均在±10%以内。

5.6 记忆效应

由于氟化物在线监测仪有低量程，如(0~1)mg/L、(0~2)mg/L，测量浓度较小，管路残留或清洗不干净等可能会对仪器下一次测量结果产生影响，本规范在初期实验设计时将记忆效应列入校准项目。

ISO15839-2003 采用交叉通入 200%、20% 量程标准溶液，反复测量 6 组数据，以 6 组 20% 标准溶液测量数据的平均值与标准值之差作为记忆效应。环保行业标准采用连续测量 3 次 10% 量程标准溶液后（不纳入计算），测量 3 次 80% 量程标准溶液，再继续测量 3 次 10% 量程标准溶液，计算 3 次测量中的第一个 80%、10% 量程标准溶液测量值与标准值的示值误差作为记忆效应。根据记忆效应定义，记忆效应主要体现为高浓度试样残留对低浓度试样的影响，本规范综合 ISO15839-2003 与环保行业标准相关试验方法，参照 JJF 1565-2016《重金属水质在线分析仪校准规范》中记忆效应测量方法，规定先通入 20% 量程标准溶液，连续测量三次，以后两次测量值的平均值作为初始值，再依次通入 80%、20% 量程标准溶液进行测量，每个测量点测量 1 次，记录最后一次 20% 量程标准溶液的测量值，计算最后一次 20% 量程标准溶液的测量值与初始值之间的相对误差作为记忆效应。

记忆效应实验结果如表 5 所示，7 组试验结果无明显偏向正值，呈随机变化，记忆效应不明显。同时考虑到实际测量时，在样品测试前仪器通常会用纯水自动进行多次清洗，记忆效应在清洗时会大幅度降低，故在经过实验验证和理论推断后将记忆效应项目列入校准规范中。

表 5 记忆效应实验结果

型号	测量原理	测量范围	记忆效应
RenQ-IV	氟试剂分光光度法	(0~2) mg/L	1.5%
		(0~7) mg/L	-1.3%
		(0~25) mg/L	2.0%
		(0~80) mg/L	-3.8%
DL2017	离子选择电极法	(0~1) mg/L	-5.0%
		(0~10) mg/L	3.2%
LFF-DW2002	离子选择电极法	(0~1) mg/L	-2.4%

6. 校准结果表达

该部分参照 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求规定了校准证书所需包含的必要信息。

7. 复校时间间隔

复校时间间隔建议为 1 年,但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,使用单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

8. 附录

附录 A 为校准原始记录(供参考),附录 B 为校准证书内页(供参考),附录 C 为示值误差及不确定度评定示例。

六、总结

在本规范的制定过程中,起草小组以国内外相关标准为技术依据,以实验数据进行验证,本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则,制订完成了氟化物(F⁻)在线监测仪校准规范。