

# 水中油在线检测仪 校准规范编制说明

2024年8月

规范起草组

## 一、任务来源

依据《市场监督管理总局办公厅关于印发 2024 年国家计量技术规范制定、修订及宣贯计划的通知（市监计量发〔2024〕40 号）》的要求，《水中油在线检测仪校准规范》制订任务归口全国环境化学计量技术委员会管理，由上海市计量测试技术研究院、江西省检验检测认证总院计量科学研究院、上海蓝长科技集团有限公司、中国计量测试学会共同承担制订工作。

## 二、规范起草目的与意义

环境水体中的油类是造成水源污染的一项重大污染源，据不完全统计，石油污染占据海洋污染事故的百分之七十以上。油类污染主要来源于石油开采、运输、使用过程中发生的泄漏和排放，这些活动不仅影响到海洋生态系统，还影响人类健康和生活质量。因此，水中油含量是水质安全检测领域的重要检测指标之一。为了有效监测和控制水中的油类污染，水中油在线检测仪应运而生，成为了守护水质的重要科技工具。它具有高效、方便、快捷、环保等特点，在石油、化工、电力、环保等领域的水处理系统中、海洋水体监测和河流断面等环节的石油类污染物的检测领域得到广泛的应用，在保护水资源、提高环境监管效能、预防事故和推动水质监测现代化等方面具有重要意义。

在石油化工行业，它可以实时监测生产废水中的油类含量，确保废水排放符合环保标准；在电力行业中，它可以用于监测循环冷却水中的油污染情况，保障发电设备的正常运行；在各类水源地、河流、湖泊、水库、河流断面等水域环保领域，它也扮演着重要角色，能够及时发现水体中的油污染问题，为环保部门提供有力的数据支持。仪器能实现在线、连续、实时的监测，确保水质数据的及时性和准确性，及时发现水体中油分浓度的变化，支持与计算机或监控系统相连，实现远程数据传输和监控，方便管理人员随时了解水质状况。同时，水中油在线检测仪也可与更多的环境监测设备实现互联互通，构建起一个更加完善的水质监测系统，为水资源的保护和可持续利用提供有力保障，方便实现整体监控和管理。

目前，市面上常用的水中油在线检测仪按原理分为紫外分光光度法和紫外荧光法两种。其中紫外分光光度法原理是：在  $\text{pH} \leq 2$  的条件下，用正己烷萃取样

品中的油类物质，经无水硫酸钠脱水后，再用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质于 225nm 波长处测定吸光度，石油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律；紫外荧光法原理是：利用石油类的激发光谱和荧光光谱特性，将适合峰值波长的激发光照射到水中，荧光物质吸收激发光的能量，释放出相应波长的荧光，其荧光强度与水中油类含量成正比。紫外分光法仪器主要结构由进样单元、萃取单元、除水单元、分析单元和数据处理单元组成；紫外荧光法仪器由传感器、数据显示单元组成。紫外分光法和紫外荧光法在水中油在线检测中的应用各有优势，客户根据实际需求和技术要求应用于不同场景。紫外分光法更适合于需要高准确度和广泛适用性的场景，而紫外荧光法则更适合于需要高灵敏度和能够检测微量油污的场景。

目前已出台并用于红外光度法原理的水中油浓度分析仪国家计量技术规范有 JJG 950-2012《水中油分浓度分析仪检定规程》。而被广泛应用于环境监测和水质检测领域的水中油在线检测仪一直无相应的计量技术规范，计量检测机构目前也无法对该仪器的量值溯源提供科学合理的技术依据，无法保证该类仪器在水中油检测中量值溯源的准确性。所以制定相应校准规范，建立该类计量器具校准规范具有必要性和迫切性，同时对水质监测和环境保护也具有重要的意义。

### 三、技术依据

本规范制定以国内实际情况为出发点，体现科学性、合理性、先进性、实用性。努力使校准项目、技术要求及校准方法与国际建议和国家（行业）标准、技术规范相符合。

本规范制定主要依据参考了以下文件：

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

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

HJ 970—2018 《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》

JJG 537—2006 《荧光分光光度计检定规程》

GB 3838—2002 《地表水环境质量标准》

GB 3097—1997 《海水水质标准》

GB 5749—2023 《生活饮用水卫生标准》

GB 5084—2021 《农田灌溉水质标准》

GB 8978—1996 《污水综合排放标准》

#### 四、制定过程

2023年10月至2024年1月，成立规范起草小组，查阅相关国内外标准、文献、生产厂家技术资料等，完成水中油在线检测仪校准使用的标准物质和相关试验设备的购置，开展校准方法的研究并初步拟定校准项目。

2024年2月至2024年6月，应用初拟的校准方法对多种型号和厂家生产的水中油在线检测仪进行试验，对影响仪器测量结果准确可靠的示值误差、重复性、稳定性等项目进行试验方法研究，制定能满足仪器校准要求的计量校准方法与校准项目，验证方法的可行性和适用性，并进行水中油在线检测仪校准规范初稿的编写。

2024年6月至2024年8月对项目试验数据进行整理与分析，确定水中油在线检测仪的校准项目、校准条件、校准方法及计量特性参数，根据实际应用中发现的问题，对方法初稿进行修改和完善，形成征求意见稿。

#### 五、规范制定的原则

##### 1、规范结构

按照JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》的要求，本规范的主体内容由以下几个部分构成：范围、引用文件、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、复校时间间隔以及附录。

##### 2、计量特性的确定原则

仪器的计量特性要求主要根据水中油在线检测仪的仪器原理、出厂指标、相关水质石油类检测标准作为参考，同时根据实验数据进行分析汇总，并参考同类仪器计量校准规范讨论制定。

##### 3、计量标准器的选择

标准物质的定值不确定度、测量范围以及标准物质成分直接关系到计量性能检测方法以及指标的确定。开展水中油在线检测仪的校准，目前国内主要有各浓

度的水质石油类紫外分光光度分析用标准物质及硫酸奎宁荧光标准物质，表 1 列出了当前可用的有证标准物质。因此，可用于水中油在线检测仪校准的有证标准物质易于获得且具有溯源性。

表 1 主要标准物质

标物名称	标物编号	研制机构
水质石油类紫外分光光度分析用标准物质	GBW(E)084441	中国计量科学研究院
海洋环境监测石油标准物质	GBW(E)080913	国家海洋环境监测中心
硫酸奎宁荧光标准物质	GBW(E)130100	中国计量科学研究院

#### 4、仪器情况

根据调研，水中油在线检测仪（紫外分光法和紫外荧光法）的国内外主要生产厂家和主要型号如下表 2 所示。该仪器主要用于环境监测、海洋水体监测、水处理等领域都有广泛的应用。

表 2 国内外主要生产厂家及型号

序号	生产厂家	型号
1	上海昂林科学仪器股份有限公司	OL1045N
2	华熙昕瑞(青岛)分析仪器有限公司	HX-OIL-14S
3	青岛聚创环保集团有限公司	JC-OIL-10
4	湖南力合科技发展有限公司	LFS-2002 (Oil)
5	上海蓝长科技集团有限公司	HANIC HN-SZY580
6	陕西正大环保科技有限公司	Ex-ZDA-OW02
7	美国哈希 Hach 公司	FP360 sc
8	安徽迈德施环保科技有限公司	RS485
9	山东蓝景电子科技有限公司	LJ-SYZ

#### 六、制定内容说明

通过调研，各仪器生产厂家均未给出官方的计量特性技术要求，故计量特性指标的制定主要依据仪器的试验数据，并参考测量原理相近仪器的相关标准，确

定了仪器的校准项目、校准方法和计量特性要求。计量特性指标包括：示值误差、重复性。具体计量特性指标见表 3。

表 3 计量特性技术要求

项目	技术要求
示值误差	±10.0%
测量重复性	≤3.0%

## 1、示值误差

### 1.1 紫外分光光度法

为了更合理地校准该仪器各浓度点的示值误差，结合标准物质的特性和仪器试验数据，同时参考相关资料，根据 HJ 970—2018 《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》方法 8.1 标准曲线的建立过程，其标准系列浓度分别为 0.00mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、8.00mg/L 和 16.00mg/L 的要求，以及根据我国各类环境质量和排放标准中石油类的浓度限值如表 4 所示，结合紫外分光光度法仪器的特点和生产厂家意见，起草小组选取浓度约为 1mg/L、4mg/L、8mg/L、16mg/L 四种浓度的标准溶液，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。根据实验数据汇总分析，建议示值误差技术要求为不大于 10%。

表 4 我国各类环境质量和排放标准中石油类的浓度限值

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）				
		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	≤0.05			≤0.5	≤1.0
		I 类	II 类	III 类	IV 类	
海水水质标准	GB3097-1997	≤0.05		≤0.30	≤0.50	
		0.3				
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	0.3				
渔业水质标准	GB11607-89	≤0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-92	水作		旱作	蔬菜	
		≤5.0		≤10	≤1.0	
污水综合排放标准	GB 8978-1996			一级标准	二级标准	三级标准
		97.12.31 前建设单		10	10	30

## 1.2 紫外荧光法

根据 JJG 537—2006《荧光分光光度计检定规程》中 5.3.5 测量线性中配置标准溶液质量浓度的要求，其硫酸奎宁标准溶液浓度选取 0.1 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L 和 1 mg/L 以及根据我国各类环境质量和排放标准中石油类的浓度限值如表 4 所示，结合紫外荧光法的特点和生产厂家意见，起草小组选取浓度约为 0.5mg/L、2mg/L、4mg/L、8mg/L 四种浓度的标准溶液，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。根据实验数据汇总分析，建议示值误差技术要求为不大于 10%。

## 2、测量重复性

### 2.1 紫外分光法

仪器的重复性评价选择待测正己烷中的石油含量的标准物质（浓度为 8mg/L），进行 7 次重复测量。根据水中油在线检测仪的计量特性以及实际仪器的测量结果，建议重复性技术要求为不大于 3%。

### 2.2 紫外荧光法

仪器的测量重复性评价选择待测硫酸中硫酸奎宁的标准物质（浓度为 4mg/L），进行 7 次重复测量。根据水中油在线检测仪的计量特性以及实际仪器的测量结果，建议重复性技术要求为不大于 3%。

备注：经调研与现场试验，紫外分光光度法原理的在线检测仪器每次在进行测量时，仪器本身可设置自动清零；紫外荧光法原理的在线检测仪器可用去离子水校零点。因此，本校准规范中计量特性技术指标不考虑仪器的稳定性。

## 七、不确定度评定

按照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了校准结果的不确定度评定实例（详见校准规范附录 C）。

## 八、总结

在本规范的制定过程中，起草小组以大量国内外技术资料及相关标准、实验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制定完成了水中

油在线检测仪校准规范。