

水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范

(征求意见稿)

编制说明

规范编制组

2024年4月

一、任务来源

《水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范》列入全国生态环境监管专用计量测试技术委员会 2023 年国家计量技术规范制定项目，起草单位为湖南省计量检测研究院、中国环境监测总站，江苏省环境监测中心等。

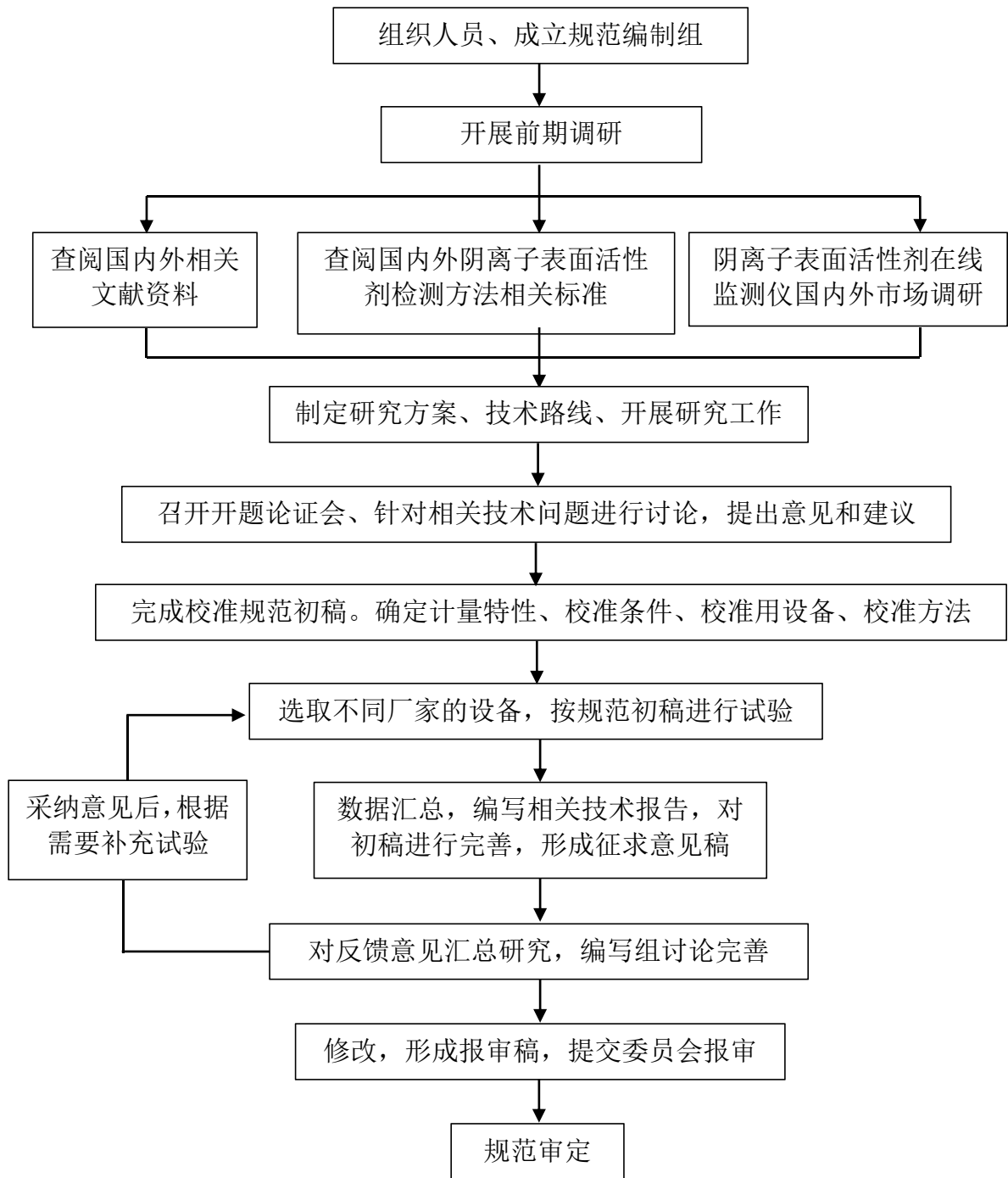
二、规范起草目的与意义

习近平总书记在党的二十大报告中指出，要深入推进污染防治，持续深入打好碧水保卫战，推动绿色发展，促进人与自然和谐共生。根据中共中央、国务院《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》《法治政府建设实施纲要（2021-2025 年）》的要求，国家生态环境部制定了《“十四五”生态环境监测规划》，提出生态环境监测监管效能大幅提升的目标，全面建设以排污许可制为核心的固定污染源执法监管体系，构建国家污染源在线监控中心和水生态监测网络，推进监测装备现代化，健全监测评价制度，保证监测数据的真实性和准确性。而水质在线监测仪作为国家水质监测监管体系的核心装备，其监测数据为政府相关部门开展水污染质量评价、水资源论证评价、精准治污，科学治污，依法治污等提供依据，支撑政府部门决策制定。因此这类仪器的数据准确可靠性显得尤为重要，而仪器有效计量溯源是其数据准确有效的重要保障。

阴离子表面活性剂是普通合成洗涤剂的主要活性成分，主要包括磺酸盐、脂肪酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐四大类。当水体中存在阴离子表面活性剂时，水体表面会聚集漂浮较多的泡沫，使水体与大气不能进行正常的气体交换，大大降低了水体中的溶解氧量，导致水体发臭、恶化；阴离子表面活性剂具有抑制和杀死微生物的作用，当其浓度较高时，会明显抑制水生植物的光合作用，阻碍鱼类等水生动物各器官中 ATP 酶的合成，破坏水生生物的生理功能，甚至可致使水生生物大范围死亡；另外，一些阴离子表面活性剂会被动植物吸收或食

入，经食物链进入人体，逐渐被累积浓缩，影响人体荷尔蒙及生理分泌系统，造成生理系统失衡、细胞变性病变等危害。阴离子表面活性剂污染来源广泛，如洗涤、冶金、电镀、纺织、印染等行业的工业废水和生活污水，据统计，2019-2021年，我国合成洗涤剂的年均使用量高达1000万吨以上，其中大部分都是阴离子表面活性剂，最终都以废水的形式排放，对环境造成的污染不容小视。近年来，阴离子表面活性剂污染事件频发，如2022年，生态环境部门在重点流域交叉专项执法检查过程中，发现厦门市某日用品有限公司排放的生产废水中阴离子表面活性剂浓度高达50.5mg/L，超标严重，造成周边较大的环境安全隐患。因此，阴离子表面活性剂作为水体污染程度的重要评价指标之一，GB 3838-2002《地表水环境质量标准》、GB 8978-1996《污水综合排放标准》对其含量均进行了严格的限定。水中阴离子表面活性剂在线监测仪作为可实时检测和远程监控污染物的重要手段，广泛应用于重点污染源排放及河流断面地表水的监测，可为生态环境、水利等部门及时掌握水质状况、预警预报污染事故、有效控制和治理水体污染提供重要依据。随着国家环保督查工作加强和对污染监控体系完善，水中阴离子表面活性剂在线监测仪今后将发挥越来越重要的作用。

三、项目的技术路线



四、制定过程

2023年6月，《水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范》列入2023年国家计量技术规范制修订计划。接到任务后，立即成立规范编制组，编制组成员由多年从事环境监测、计量等相关人员组成，制定了规范编写实施计划。

2023年7月至9月，查阅资料及调研，在对国内外生产厂家、技术

指标等进行充分调研，对阴离子表面活性剂在线监测仪器相关标准、规范、论文、专利等相关技术资料充分研究的基础上，初步制定了水中阴离子表面活性剂的计量特性及校准方法，在相关预实验的基础上，形成校准规范的草稿。

2023年9月22日，我们在湖南长沙召开了项目的开题论证会。会议邀请项目主审人、跟踪专家和环境监测、计量等领域专家对项目开题报告以及对编制组的《水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范》草稿进行论证。专家对技术规范计量特性的技术路线和可操作性予以了肯定，针对规范的相关技术问题进行了讨论，并提出了相应的意见和建议。

2023年10月至2024年2月，根据专家意见，对部分国内生产厂家进行了更深入的调研，进一步验证编制的校准方法适用性，并组织编制组成员人员前往仪器使用单位对阴离子表面活性剂在线监测主要计量特性开展了现场的试验研究，获得了一些可靠的实验数据。

2024年3月14日，我们在湖南长沙召开了项目的中期论证会。会议邀请项目主审人、跟踪专家和环境监测、计量等领域专家对项目编制组的《水中阴离子表面活性剂在线监测仪校准规范》论证稿及试验数据进行论证。专家对技术规范内容及相关资料予以肯定，对完善规范文本进行指导。

2024年4月，在对实验数据统计分析的基础上，形成了规范征求意见稿、编制说明、实验报告、不确定度评定等技术文件。

五、规范制定的原则与依据

1、规范结构

按照JJF 1071-2010《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、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

计量特性中校准项目包括示值误差、重复性、稳定性、记忆效应和抗干扰能力。阴离子表面活性剂在线监测仪器应用场所十分广泛，不仅可应用于如地表水这种离子浓度较低的水质监测，也可以用于离子复杂且浓度含量较高的污染源监测，对于这种可应用于量程浓度跨度极大的仪器，对其性能也提出了更高更全面的要求，如仪器的记忆效应、离子抗干扰能力，如何保证在复杂基体下仍对不同浓度水样测量的仍准确，因此编制组结合GB/T 7494-1987《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》、GB/T 39302-2020《再生水水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》、HJ 826-2017《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》的相关内容之后，确定了本规范的校准项目和校准方法。

各校准项目的技术指标主要根据国内外主流品牌的实际测试结果进行确定，并根据示值误差的校准方法对其不确定度进行评定。

3、计量标准器的选择

通过国家标准物质平台查询，目前国内有证阴离子表面活性剂标准物质仅一种，证书编号GBW(E)081639，标准值为1000 mg/L，扩展不确定度为 $U_{rel}=2\%$ ， $k=2$ ，因此采用购买高浓度的标准物质进行稀释配制。对配置过程中引入的不确定度进行了评定，不确定度的主要来源为有证标准物质定值引入 $u_r(c_i)$ 和标准物质稀释过程引入 $u_{2r}(c_i)$ ，通过下式合成：

$$u_r(c_i) = \sqrt{u_{1r}^2(c_i) + u_{2r}^2(c_i)}$$

有证标准物质定值引入 $u_r(c_i)=1\%$ ；配置0.2mg/L、0.5mg/L和1.0mg/L标准溶液时，标准物质稀释过程引入的不确定度分量分别为：0.580%，0.450%，0.431%。

标准值 (mg/L)	相对标准不确定度分量 $u_r(c_i)$	标准不确定度 mg/L
0.2	1.16%	0.0023
0.5	1.10%	0.0055

1.0	1.09%	0.0109
-----	-------	--------

对于示值误差允许范围,因校准物质引入的不确定度较低,因此,该标准物质以及通过稀释方法配制的校准溶液具有充分的溯源性。

六、规范的主要内容及技术关键

规范编制组充分考虑阴离子表面活性剂在线监测仪的产品特点、目前国内的制造技术水平以及国际该类产品的水平等因素,确定了科学合理的技术指标和校准方法。同时考虑了在计量特性和校准方法上与现行有效的行业标准和国家标准的协调性与一致性。通过对以湖南力合为代表的国内外生产企业生产的水中阴离子表面活性剂在线监测仪进行试验和论证,确定该规范计量特性。

6.1 适用范围与概述

本规范适用于分光光度法原理的水中阴离子表面活性剂在线监测仪的校准现场校准。

采用该类分析方法的国内外常见的生产厂商、型号、测量范围等信息如下表所示。

生产厂商	型号	量程mg/L	厂家相关参数
碧兴物联科技(深圳)股份有限公司	C310	0~2	准确度: <10% 重复性: <10% 零点漂移: $\pm 0.01\text{mg/L}$ 量程漂移: $\pm 10\%$
	C310	0~6	
四川久环环境技术有限公司	SINOEPA2000 ASA	0~1	检出限: $\leq 0.05\text{mg/L}$ 分辨率: 0.003mg/L 误差: 标液<10%; 水样<10%
湖南力合科技股份有限公司	LFS-2002(LAS)	0~1	准确度: $\pm 5\%$ 重复性: <5% 零点漂移: 5%FS 量程漂移: 5%FS
	LFS-2002(LAS)	0~5	
	LFS-2002(LAS)	0~10	
	LIDP 1200(LAS)	0-0.5	
杭州泽天春来科技股份有限公司	WDet-5000LAS	0~20	准确度: $\pm 5\%$ 重复性: <5% 零点漂移: 5%FS
	WDet-5000LAS	0~1	

			量程漂移：5%FS
青岛顺昕电子科技有限公司	顺昕3100型	0~1	测量准确度：<10%； 重复性：<10%； 零点漂移：±0.01mg/L；
	顺昕3100型	0-10	量程漂移：±10%； MTBF：≥720 h/次； 实际水样比对：±10%

6.2 计量特性的确定

6.2.1 示值误差

示值误差作为分析仪的一项基本指标，用于衡量仪器分析的准确性。本规范根据应用场所的不同，将仪器分为I类仪器和II类仪器，I类用于地表水监测的仪器，根据GB3838中对一、二、三类地表水中阴离子表面活性剂含量限值要求为0.2mg/L，因此I类仪器在实际应用中，使用量程上限较低，一般在（1~2）mg/L；而II类仪器主要用于污染源监测，根据具体被监测点目标因子的浓度特性，现场会配置适合监测点浓度特性的仪器量程，根据对厂家调研反馈，以（5~20）mg/L量程上限居多，并且可扩展。针对不同应用场所，我们考虑到仪器的监测对象的浓度特性和准确度要求，以及多数厂家量程仪器出厂技术指标分段设定参数，我们对I类仪器和II类仪器分别设置了校准方法和技术指标。

I类仪器采用按实际使用量程分别选取0.2mg/L，量程上限50%和80%浓度的标准溶液进行测量；II类仪器按实际使用量程分别选取量程上限20%、50%和80%浓度的标准溶液进行测量，每个测量点重复测量3次，计算出3次测量值的平均值，再计算示值误差。

针对两类仪器的技术指标，编制组参考示值误差实际测试结果（详见实验报告），并结合示值误差测量结果的不确定度（详见不确定度评定报告），由于一般示值误差的测量不确定度与最大允许误差

的绝对值之比不大于1/3，及各厂家仪器在0.5mg/L量程点出厂技术指标进行分段设置，因此，结合实际试验情况，我们对I类仪器进行分段指标设置较合理，而II类则不需采用分段设置。

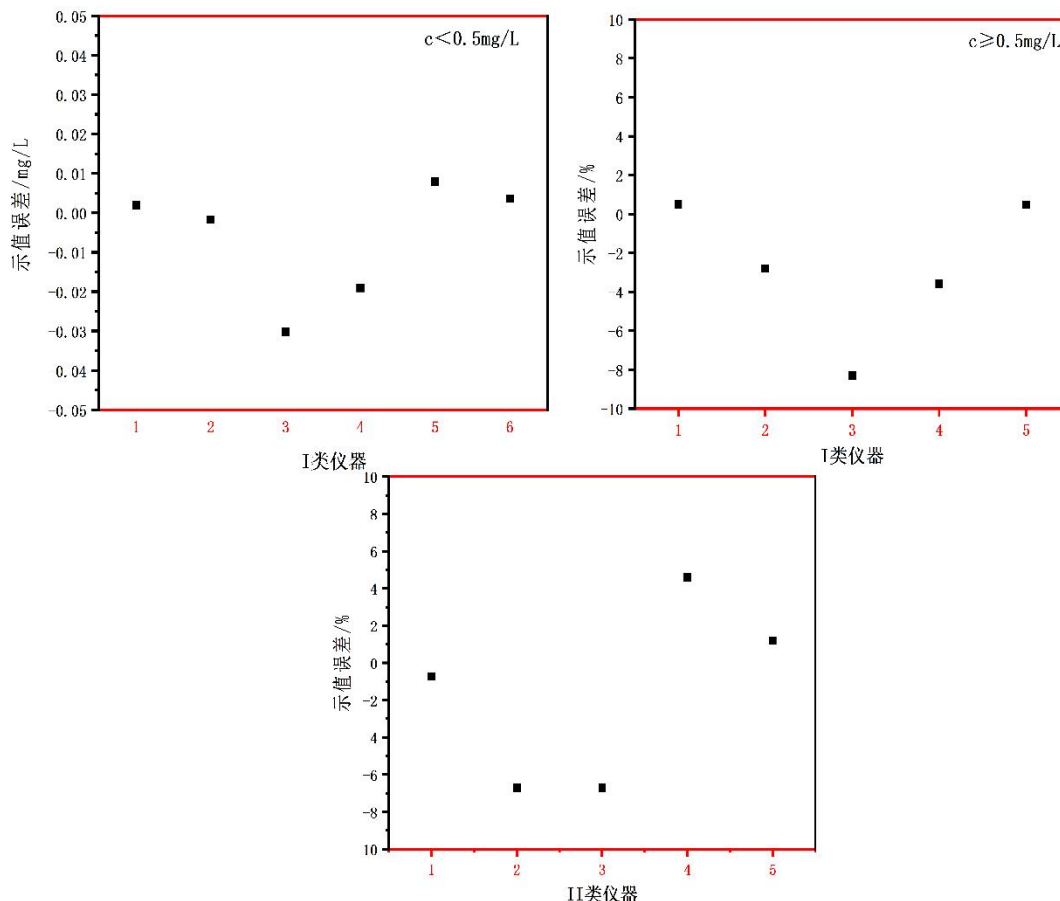


图1 I类及II类仪器示值误差测量结果

由图1可以看到，I类仪器测量浓度低于0.5mg/L时，其示值误差在±0.04mg/L之间，大于0.5mg/L时，相对误差在±9%以内，II类仪器示值误差在±8%，考虑到仪器的长期使用老化情况，适当把指标扩大，因此，建议示值误差的技术指标为：不超过<0.5mg/L，MPE:±0.05 mg/L，≥0.5 mg/L，MPE:±10%；II类仪器示值误差的技术指标为：MPE:±10%。

6.2.2 重复性

在线仪器是对实际水质的连续分析，重复性是评判仪器连续测量一项重要指标，本规范提出校准方法为：仪器运行稳定运行后，选取

量程上限50%浓度的标准溶液，重复测量7次，计算仪器示值重复性。

参考实际测试结果，建议仪器重复性的技术指标为：I类和II类仪器建议重复性技术指标为：5%。

6.2.3 示值稳定性

稳定性是定量描述测量器具的基本计量特性。本规范初稿首次提出校准方法：选用仪器稳定运行后，选用量程上限50%浓度的标准溶液，每隔1h测量1次，连续测量12h。记录初始值 c_0 和测量值 c_i ，取偏离初始值最大的测量值为 c_{max} ，计算仪器稳定性 S 。根据2023年9月开题论证会，专家提出稳定性12h测量时间过长，不适用工况条件下校准，因此，我们开展稳定性实验过程中，对仪器分别4h，6h，8h，12h进行了监测，测量结果见下图2。

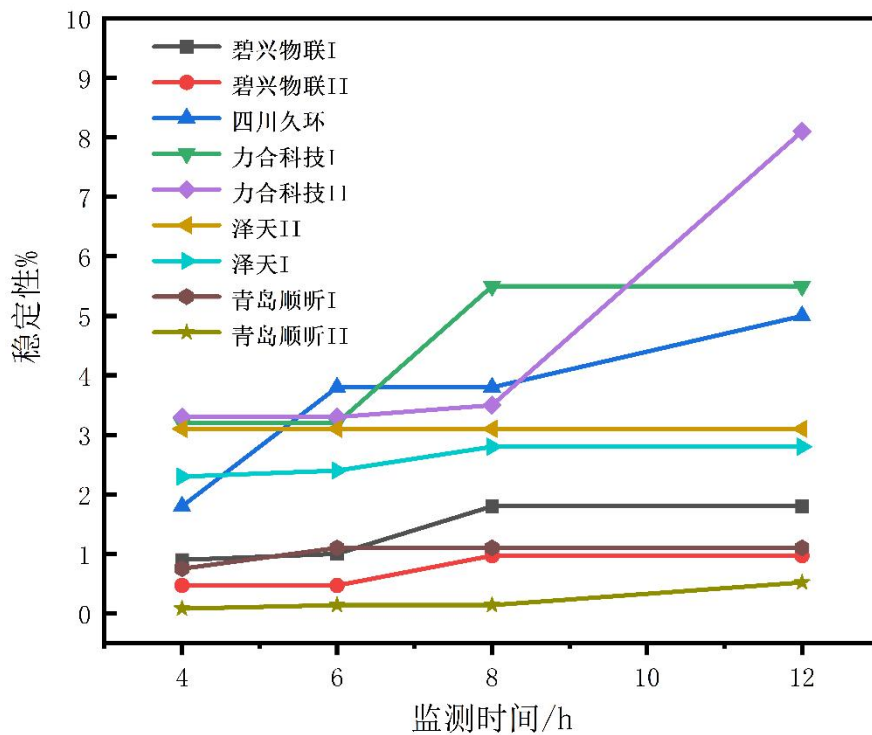


图2 稳定性试验结果

从图2中我们可以看到，随着时间的增加，仪器的稳定性波动变大，而8h和12h的稳定性基本趋于一致，因此我们可以考虑稳定性时间缩短至8h。

参考实际测试结果，建议仪器的示值稳定性的技术指标为：不超过10%。

6.2.4记忆效应

记忆效应是对仪器连续测量前后结果影响程度的评判，尤其是对低浓度测量监测结果，记忆效应影响不可忽视，而对高浓度监测仪器，记忆效应校准也是考察对自动监测仪器自清洗功能是否正常的重要手段，本规范提出记忆效应校准方法为：仪器稳定运行后，I类监测仪通入浓度为20%浓度标准溶液（若该浓度低于0.2mg/L，则采用0.2mg/L标准溶液进行测量），连续测量三次，以后两次测量平均值作为初始值，再依次通入实际使用量程上限80%浓度和20%浓度标准溶液（或0.2mg/L标准溶液），每个点测量1次，记录最后一次测量值，计算仪器记忆效应。

II类监测仪通入实际使用量程上限20%浓度标准溶液，连续测量三次，以后两次测量平均值作为初始值，再依次通入实际使用量程上限80%浓度和20%浓度的标准溶液，每个点测量1次，记录最后一次测量值，计算仪器记忆效应。

其中，对于I类仪器记忆效应评价方法，对量程上限20%浓度值低于0.2mg/L情况时，我们采用0.2mg/L进行测试，主要考虑GB3838中地表水的水质等级超差指标值为0.2mg/L，因此该点测量准确性十分重要，而低于该点浓度值的记忆效应不具有典型参考意义，因此，对于I类仪器记忆效应采用量程上限20%浓度值低于0.2mg/L情况，则采用0.2mg/L标准溶液进行测量，结合实际测试数据结果分析，我们发现I类仪器其记忆效应十分明显，部分仪器甚至达到了13%，而II类仪器记忆效应基本控制在5%以内，因此，我们建议仪器的记忆效应的技术指标：I类不大于10%，II类不大于5%。

6.2.5抗干扰能力

含有阴离子表面活性剂监测水中常伴有其他共存离子，尤其是硝

酸盐或者氯离子，当其含量较高时会对检测结果产生较大干扰，因此本规范设计抗干扰实验，模拟加入高浓度干扰离子来确定是否会影响仪器监测结果。如果超出范围，则说明该数据已不可信，该阴离子表面活性剂在线检测仪的选型和安装不适合于该现场，应当对采样方式予以调整优化，以减轻相关干扰。

具体实施方法：仪器稳定运行后，按表 1 要求的干扰离子的种类及浓度，将单一干扰离子分别加入实际使用量程上限 50%的标准溶液中，监测仪分别连续测量 3 次量程上限 50%的标准溶液和加入单一干扰离子混合溶液的阴离子表面活性剂的浓度，计算二者，取偏差绝对值最大者作为仪器抗干扰能力。

表 1 干扰离子及其浓度

干扰离子	I类仪器干扰离子浓度 (mg/L)	II类仪器干扰离子浓度 (mg/L)
硝酸盐离子 (以NO ₃ ⁻ 计)	200	300
氯离子	1000	2000

对 I 类仪器和 II 类仪器分别设置了干扰浓度，I 类硝酸盐离子浓度设置，结合了 GB3838 中“集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值”对硝酸盐（以 N 计）的限值是 10 mg/L，根据分子量换算成硝酸盐的限值为 $10 \times 62 / 14 = 44$ mg/L，以大于 3-5 倍限值并考虑方便配制溶液角度，本规范选取硝酸盐干扰离子浓度为 200 mg/L；GB3838 中对氯化物（以 Cl⁻计）的限值是 250 mg/L，以大于 3-5 倍限值并考虑方便配制溶液角度，本规范选取氯离子干扰离子浓度为 1000 mg/L。

II 类仪器硝酸盐离子浓度设置，参考了 GB18918《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级标准（B 标准）中对总氮（以 N 计）的限值是 20 mg/L，对氨氮（以 N 计）的限值是 8 mg/L，我们大致认为硝酸盐 = 总氮 - 氨氮 = 12mg/L，根据分子量换算成硝酸盐的限值为

$12 \times 62 / 14 = 53 \text{ mg/L}$ ，以大于 3~5 倍限值并考虑方便配制溶液角度，本规范选取硝酸盐干扰离子浓度为 300mg/L；对氯离子浓度设定参考 HJ377-2019《化学需氧量（COD）水质在线监测仪技术要求及检测方法》中“氯离子影响试验”氯离子浓度为 2000mg/L，本规范 2 类仪器选取氯离子干扰离子浓度为 2000mg/L。

结合实际试验结果，我们发现不同厂家监测仪器对离子抗干扰能力性能差别较大，尤其对于低量程浓度监测仪器，其离子抗干扰能力测试偏差甚至超过了 50%。结合各厂家试验数据，本校准规范提出抗干扰能力技术指标：不超过 30%。

七 总结

在本规范的制定过程中，编制小组以大量技术资料及相关标准、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，制定完成了水中阴离子表面活性剂在线监测仪现场校准规范。经过试验证明，本规范校准项目和校准方法适用于水中阴离子表面活性剂在线监测仪的现场校准，操作性强，建议的技术指标适用于在用仪器的技术发展水平。