

《海水有色可溶性有机物传感器荧光性能计 量测试规范》

编 制 说 明

国家海洋标准计量中心

二零二六年九月

一、任务来源

本规范的制定工作依据国家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）组织实施。该文件印发的《2024 年国家计量技术规范制定、修订计划》中明确列入“海水有色可溶有机物荧光性能计量测试规范”项目，项目编号为 MTC28-2024-03，项目性质为制定，归口单位为全国海洋专用计量器具计量技术委员会。

按照上述立项安排，本规范由国家海洋标准计量中心作为主要起草单位组织编制；中国科学院烟台海岸带研究所、深圳市朗诚科技股份有限公司、国家海洋技术中心作为参加起草单位。各起草单位在海洋光学传感器研制、海洋要素计量校准、CDOM 测量方法研究、传感器工程化应用等方面具备相应的技术与工作基础，起草团队成员长期从事海洋仪器计量与检测工作，满足本规范制定工作的组织条件。

按照立项文件要求，制定项目应于 2026 年 12 月 31 日前报送审定材料。本规范的编制进度按照该时间节点组织推进，依次执行立项论证、起草、征求意见、审定、报批等程序。

二、规范制定的目的和意义

（一）行业背景

海水有色可溶性有机物（Colored/Chromophoric Dissolved Organic Matter，以下简称“CDOM”）是海洋溶解有机物库中具有紫外—可见光吸收特性的组分，在海洋水色遥感、海洋碳循环研究、近岸生态环境监测、水体污染溯源及赤潮预警等领域具有重要指示意义。在 350 nm 附近紫外光激发下，CDOM 在 450 nm 附近产生特征荧光，其荧光强度在一定浓度范围内与 CDOM 含量呈线性关系，这一物理基础使荧光法成为海水 CDOM 在线、原位测量的主流技术路线。

基于荧光法原理研制的海水 CDOM 传感器具有体积小、功耗低、响应快、可连续在线测量等特点，已广泛搭载于 CTD 剖面测量系统、海洋浮标、潜标、Argo 剖面浮标、水下自主航行器等观测平台，是海洋立体观测网中的常规测量单元。近年

来国产 CDOM 传感器的研制与产业化进程加快，型号数量逐年增加；同时以 WET Labs FLCDRTD、Sea-Bird FLCD 等为代表的进口设备在业务化观测中仍占有一定比例。CDOM 传感器已由以科研用途为主逐步向业务化观测设备转变，其计量保障需求日益紧迫。

（二）现存问题

虽然 CDOM 传感器的应用规模持续扩大，但其计量保障体系尚不完善，主要问题表现在以下方面：

1. 缺乏统一的计量测试规范。国内尚无针对海水 CDOM 传感器荧光性能的计量技术规范；国际上亦未形成通用的荧光传感器计量方法文件，ASTM E2719-09（2014）主要针对实验室荧光分析仪器，不完全适用于投入式、在线型海水传感器的计量需要。

2. 测试方法不统一。不同研制机构和使用单位在标准物质选择、溶液配制浓度、测试点布设、数据处理方式等环节各自采用不同做法，导致同类型传感器测量结果的可比性较低。起草单位前期对 WET Labs FLCDRTD、WET Labs BBFL2、Sea-Bird FLCD、国家海洋技术中心自研传感器及浙江大学自研 CDOM-YG-4500 等多型号传感器开展的比对实验显示：各型号在同一浓度点的示值误差、线性范围与修正后残差存在明显差异，且差异难以溯源到统一的计量基准。

3. 溯源链条不完整。CDOM 自身为复杂有机混合物，难以直接作为标准物质使用。行业内普遍采用硫酸奎宁溶液作为荧光当量参考物，但对标准物质的选择、溯源等级及配制程序未形成规范约定，使测量结果对应的“CDOM 浓度”实际上是一种荧光等效量，其可比性依赖于标准溶液配制过程的一致性。

4. 量值传递与校准周期缺乏依据。由于缺少规范，传感器出厂校准、入网检测、在用复测的技术要求与周期建议均无参考，既不利于使用单位建立质量控制程序，也不利于观测数据在长期时间序列中保持一致性。

（三）规范制定的价值

本规范的制定旨在针对上述问题，在国家计量技术规范体系框架下建立海水 CDOM 传感器荧光性能的统一计量测试方法，具体价值包括：

1. 为海水 CDOM 传感器的荧光线性范围、荧光示值误差、荧光测量重复性、荧光测量检出限等关键计量特性提供统一的测试项目、测试条件与数据处理方法，使不同厂商、不同型号传感器的性能指标具备横向可比性。
2. 以具有国家标准物质证书的硫酸奎宁荧光标准物质[编号 GBW(E)130100]为溯源源头，规范标准溶液的配制与使用程序，使 CDOM 传感器的荧光测量结果可通过荧光等效浓度溯源至 SI 基本单位，提高测量结果的溯源可靠性。
3. 为海洋观测业务单位开展 CDOM 传感器的出厂校准、入网检测、周期复测及使用中的质量控制工作提供技术依据，为海洋观测数据的长期一致性提供计量保障。
4. 为海洋光学类传感器计量能力建设及相关实验室认可、测量标准建标工作提供可参考的方法文件，服务于海洋环境监测与海洋碳循环研究等方面的工作需要。

三、规范的编写依据

（一）编写规则依据

本规范的编写格式与结构依据以下文件执行：

1. JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》；
2. JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》；

（二）主要引用与参考文件

本规范在技术内容确定过程中引用与参考了以下文件：

1. JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》；
2. GB/T22554—2010《基于标准样品的线性校准》

四、与国内外相关标准规范的兼容情况

（一）国内现状

国内已发布的海洋光学类传感器计量规范主要包括 JJF 1571—2016《海水浊度测量仪校准规范》等少数方法文件。针对海水 CDOM 传感器或更广义的投入式海水荧光传感器的计量测试规范目前尚属空白。部分检测机构在实际工作中参考了实验室荧光分光光度计的检定/校准方法或企业内部标准，但上述方法在样品池形式、测量环境、介质选择、传感器形态等方面与投入式海水传感器差异较大，难以直接适用。

在标准物质层面，中国计量科学研究院研制的 GBW(E) 130100 硫酸奎宁荧光标准物质可用于荧光仪器的量值溯源，其特性量（纯度）值为 98.6%，扩展不确定度为 0.5%（ $k=2$ ），有效期 4 年，为本规范的标准溶液配制提供了具有国家标准物质证书支持的溯源起点。该标准物质采用硫酸钡沉淀-重量法与液相色谱紫外-荧光法两种不同原理进行定值，量值可溯源至 SI 基本单位千克（kg）和摩尔（mol）。

（二）国际现状

国际上与荧光测量相关的主要文件包括：

1. ASTM E2719-09 (2014) 《Fluorescence — Instrument Calibration and Qualification》：规定了荧光仪器校准与合格性评价的通用指南，主要面向实验室台式荧光仪器；
2. ISO/IEC 相关通用计量与不确定度文件（如 ISO/IEC Guide 98-3 GUM）；
3. 国际海洋观测组织发布的海洋光学测量建议性文件（如 NASA 海洋光学协议等），对 CDOM 吸收与荧光测量给出了原则性指导。

上述文件中尚无专门针对在线式海水 CDOM 传感器的计量测试规范。国际海洋光学界进行 CDOM 荧光测量比对时，通常以硫酸奎宁当量（Quinine Sulfate Unit/Equivalent, QSU/QSE）作为中间参考量，但该参考量的给出方式在不同文献与厂商中不尽一致，这也是造成跨设备数据不可比的重要原因之一。

（三）本规范与已有标准的关系

综合考虑国内外已有方法文件的适用范围与技术特点，本规范的定位为：

1. 在格式与结构上遵循 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》，属于国家计量技术规范体系内的新制定规范；

2. 在测量原理与参考物质选择上，参考 ASTM E2719-09（2014）及国际海洋光学界以硫酸奎宁为荧光当量参考的通行做法；

3. 在量值溯源上，采用具有国家标准物质证书的 GBW(E) 130100 硫酸奎宁荧光标准物质作为溯源起点，使本规范的量值传递链与国家计量体系保持一致；

4. 在技术内容上，针对投入式海水传感器的特点，对测试介质、测试装置、浓度序列及数据处理方法进行了专门设计，补充了国内外在此类传感器计量领域的方法空白。

因此，本规范不是对已有标准的简单引进或转化，而是在参考国际通行方法的基础上，结合国内海洋观测业务实际需求与量值溯源条件进行的系统性制定，与国家计量体系和国际通行方法保持兼容。

五、规范内容说明

5.1 关于适用范围的说明

本规范第 1 章规定“适用于海水有色可溶有机物传感器荧光性能的计量测试，也适用于海水有色可溶有机物荧光检测系统的荧光性能计量测试”。该范围的确定基于以下考虑：

1. 当前业务化运行的海水 CDOM 测量设备主要为投入式传感器，以及由传感器与配套采样/流路/数据采集单元集成的荧光检测系统。两类对象在荧光测量原理、关键计量特性与溯源方式上一致，故纳入同一规范；

2. 本规范不涵盖实验室台式荧光分光光度计，其计量方法已由相应的检定规程（如 JJG 537 等）覆盖；

3. 本规范给出的是荧光性能的计量测试方法，不涉及 CDOM 化学组成、光谱分解、激发-发射矩阵（EEM）等更广义的分析方法，避免规范内容边界扩散。

5.2 关于计量特性（测试项目）的说明

本规范第 5 章设置了 4 项荧光性能测试项目：荧光线性范围、荧光示值误差、荧光测量重复性、荧光测量检出限。各项目的选择依据如下。

5.2.1 荧光线性范围

CDOM 传感器的物理基础是荧光强度与被测物浓度在一定范围内的线性关系，线性范围是决定传感器可用测量区间的关键特性，也是后续示值误差、重复性等其他指标评价的前提。前期比对实验表明，不同厂商传感器的线性范围差异显著：WET Labs FLCDRTD 与 WET Labs BBFL2 在 0~300 $\mu\text{g/L}$ 硫酸奎宁浓度区间的 R^2 分别为 0.9978 与 0.9999；国家海洋技术中心自研传感器在 1~150 $\mu\text{g/L}$ 内 R^2 为 0.9998；浙江大学自研 CDOM-YG-4500 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围线性良好，扩展至 1000 $\mu\text{g/L}$ 以上时修正后残差快速增大（2000 $\mu\text{g/L}$ 处残差达 -91.55 $\mu\text{g/L}$ ，4000 $\mu\text{g/L}$ 处达 318.40 $\mu\text{g/L}$ ），明显偏离线性响应区间。这表明线性范围不仅是技术指标，更是使用条件的约束，必须作为首要测试项目列入本规范。

本规范采用“在常用量程范围内按均匀取点原则设置不少于 5 个标准点、以 $R^2 \geq 0.99$ 作为线性判据”的方法。 $R^2 \geq 0.99$ 的选取参考了 ASTM E2719 及国内同类荧光方法的通行做法，在实验可操作性与方法严谨性之间取得平衡；若 $R^2 < 0.99$ ，规定去除最高浓度点重新拟合，该处理方式考虑了荧光猝灭与饱和在高浓度端率先出现的物理规律。

5.2.2 荧光示值误差

示值误差反映传感器测量结果与标准溶液配制浓度的偏离程度，是用户判定传感器是否满足使用要求的核心指标。本规范规定以线性拟合方程计算各标准点测定值，再与配制值求差，方法与行业通行做法一致，便于实验室间比对。

5.2.3 荧光测量重复性

重复性反映相同条件下多次测量结果的一致性，是传感器稳定性与噪声水平的综合反映。表征了仪器的性能指标，因此需要对荧光测量重复性进行检测。

5.2.4 荧光测量检出限

近岸水体 CDOM 浓度较高，大洋水体 CDOM 浓度较低，部分低荧光背景场景要求传感器具有良好的低端响应能力。检出限指传感器能够可靠分辨的最低信号水平，是评价其在低浓度区域适用性的关键指标。

5.3 关于测试条件的说明

5.3.1 环境条件

规定环境温度（15~25）℃、相对湿度≤85%、无电磁与其他光源干扰。依据如下：

1. 荧光量子产率对温度敏感，硫酸奎宁荧光在温度升高时呈下降趋势，温度波动会直接影响测量一致性。参考国内外荧光测量文献，15~25℃为通用实验室温度区间，既便于实验室满足，又能将温度影响控制在可接受范围；
2. 相对湿度≤85%用于保证仪器电子部分的工作环境满足通用电工设备要求；
3. 无电磁干扰与外界光源干扰的要求针对光电检测器件——外界杂散光会叠加在有效荧光信号上，造成测量偏差，尤其在低浓度端影响显著。

5.3.2 测量标准与测试装置

本规范明确以硫酸奎宁标准物质 GBW(E) 130100 为测量标准，并规定配套设备包括电子天平（感量优于 0.1 mg）、容量瓶（A 级）、测试专用桶等。主要依据：

1. 采用具备国家标准物质证书的硫酸奎宁作为荧光溯源起点，量值可溯源至 SI 单位，保证溯源链完整；
2. 电子天平感量及容量瓶等级的要求与后续不确定度评定相匹配，避免由配制不确定度主导整体不确定度；
3. 测试专用桶用于提供投入式传感器的浸没测量环境，其内壁材质与尺寸需保证不产生光学干扰并满足传感器全浸没所需的最小液柱高度。

5.4 关于标准物质与标准溶液的说明

本规范选用 GBW(E) 130100 硫酸奎宁荧光标准物质（中国计量科学研究院研制），依据包括：

1. 硫酸奎宁在紫外激发下具有稳定的蓝绿色荧光发射，其激发与发射波长（约 350 nm 激发、450 nm 发射）与 CDOM 的荧光特征重叠良好，长期以来被国际海洋光学界作为 CDOM 荧光测量的等效参考物；
2. GBW(E) 130100 为具备国家标准物质证书的标准物质，纯度 98.6%，扩展不确定度 0.5% ($k=2$)，有效期 4 年，研制单位承诺对量值进行跟踪监测，溯源可靠；
3. 硫酸奎宁化学性质稳定、易于配制、价格适中，符合计量标准物质在稳定性、可重复性、经济性方面的基本要求。
- 4、在一定范围内，硫酸奎宁水溶液的荧光响应与其浓度是线性相关的。

六、测试方法说明

本规范第 5 章、附录 A 规定了完整的测试实施流程。各步骤的设置依据如下。

6.1 样品（标准溶液）准备

按附录 A 配制硫酸奎宁贮备液与系列使用液。贮备液采用精确称量硫酸奎宁固体、用 0.05 mol/L 硫酸溶液稀释定容；使用液在测量当日由贮备液逐级稀释得到。设置现用现配要求的主要原因：硫酸奎宁稀溶液对光敏感，长时间放置存在荧光强度下降现象，现用现配可降低溶液稳定性对测量结果的影响。

标准点的设置原则为“在常用量程范围内按均匀取点不少于 5 点”，给出典型浓度序列示例（0 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 等），确保线性拟合具有足够的数据点且覆盖传感器的主要工作区间。

6.2 环境配置与传感器准备

测量前检查仪器外观，确认无影响计量特性的异常因素；传感器光学窗口用去离子水清洗 3 次并用无尘纸擦干，该步骤用于消除上次测量残留或环境灰尘对荧光背景的影响。测试专用桶与去离子水用作背景测量与清洗介质。

6.3 测试流程

规定按浓度由低至高依次投入传感器测量各标准点，每一浓度点待电信号稳定后选取“数值稳定、连续的 10 个电信号值”计算算术平均值作为该点示值。流程设计考虑：

1. 由低至高测量可减小高浓度残留对低浓度点的污染；
2. 要求读数稳定后取连续 10 点平均，既排除仪器预热与介质扰动造成的瞬态波动，又保证样本量满足统计要求；
3. 每次更换溶液均清洗并擦干传感器，控制交叉污染。

6.4 数据采集与计算

以标准溶液浓度（ y ）、传感器电信号均值（ x ）进行线性拟合；以拟合方程计算各点浓度测定值及示值误差，当线性 $R^2 \geq 0.99$ ，说明该传感器在该线性范围内荧光特性较好，若 $R^2 < 0.99$ ，说明需要调整线性范围；以最大浓度点的 10 次重复测量计算试验标准差（重复性）；以去离子水 10 次重复测量的标准差乘以 3 倍得到检出限。数据处理公式列于本规范正文，便于使用单位在实际检测中直接执行。

七、关于测试结果的表达和复测时间间隔

测试结果的描述采用了 JJF1071-2010 中规定的内容。其中“测试结果及其测量不确定度的说明”中给以具体化的要求：应给出每个被测点对应的输出平均值，及相应的不确定度和包含因子，可取最大的扩展不确定度作为最终结果。

一般，传感器复测时间间隔的长短是由传感器的稳定性等自身质量情况和使用情况所决定的，使用者可根据实际情况自主决定复测，但是根据实践建议复测时间不超过 1 年。新购置或更换或经过调试维修后的传感器应及时进行测试。

参考文献

1. ASTM E2719 -09 (2014) Standard Guide for Fluorescence -Instrument Calibration and Qualification[S]. International: ASTM, 2014.

2. 国家质量检验检疫总局. GB/T 22554-2010 《基于标准样品的线性校准》
[S]. 北京: 中国标准出版社. 2010.
3. 黄妙芬, 刘远等. 大连北黄海近岸水体 CDOM 荧光图谱与吸收光谱相关特性
分析[C]. 第十八届中国遥感大会论文集, 2012.