

附件二：

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水中六价铬在线连续监测仪 技术要求和检测方法

The Technical Requirement and Method for Water Quality On-line

Automatic Monitor of chromium(VI)

（征求意见稿）

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环

境

保

护

部

发布

前 言.....	3
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理和测定范围.....	1
5 工作电压和频率.....	2
6 性能要求.....	2
7 技术指标检测方法.....	2
8 六价铬连续监测系统技术要求.....	4

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，提高我国水环境监测工作的能力，实现水质监测的自动化和现代化，以期达到地表水水质预警监测、污染源总量监测与控制的目的，制定本标准。

本标准规定了水中六价铬在线连续监测仪研制生产以及性能检验、选型使用、日常校核等方面的主要技术要求。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国皮革和制鞋工业研究院、北京工商大学、杭州电子科技大学。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水中六价铬在线连续监测仪技术要求和检测方法

1 适用范围

本标准规定了对地表水、工业废水和生活污水中基于分光光度法的六价铬在线连续监测仪的技术要求和检测方法。本标准适用于该类仪器的研制生产和性能检验。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 7467-87 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 试样 test sample

指导入在线连续监测仪的地表水、工业废水和生活污水。

3.2 零点校正液 zero calibrated sample

指采用不含铬的蒸馏水。

3.3 量程校正液 measured calibrated sample

指采用标准物质 Cr(VI) [GBW(E)080257]或用重铬酸钾基准试剂。量程校正液配制方法见 7.2.3。

3.4 零点漂移 zero drift

指采用本标准中规定的零点校正液为试样连续测试，在线连续监测仪的指示值在一定时间内变化的大小相对于量程的百分率。

3.5 量程漂移 measured drift

指采用本标准中规定的量程校正液为试样连续测试，在线连续监测仪的指示值在一定时间内变化的大小相对于量程的百分率。

3.6 平均无故障连续运行时间 mean time between failures

指在线连续监测仪在检验期间的总运行时间（小时）与发生故障次数（次）的比值，以“MTBF”表示，单位为：小时/次。

4 原理和测定范围

4.1 原理

在酸性溶液中，Cr(VI)与二苯碳酰二肼(DPC)反应生成紫红色 Cr-苯基偶氮碳酰肼配合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定。上述过程在顺序注射分析系统上实现，并通过自动控制系统实现仪器的自动化，从而获得较为精确的检测结果。

4.2 仪器构造

配水单元：包括水样预处理装置、自动清洗装置及辅助部分。配水单元直接向自动监测仪器供水，具有在线除泥沙和在线过滤，手动和自动管道反冲洗功能；其水质、水压和水量要满足自动监测仪器的需要。

分析单元：由顺序注射系统和相关自动控制系统组成，完成对样品的连续在线分析。

控制单元：包括系统控制柜和系统控制软件；数据采集、处理与存储及其应用软件。

4.3 测定范围为 0.01 mg/L~5.00mg/L。

5 工作电压和频率

工作电压为单相（220±22）V，频率为（50±0.5）Hz。

6 性能要求

按本标准检验时，六价铬在线连续监测仪的性能必须满足表 1 的技术要求。

表 1 水中六价铬在线连续监测仪性能指标

项 目	技 术 指 标	试验方法
精密度（相对标准偏差）	≤5%	7.4.1
零点漂移	量程的±5%以内	7.4.2
量程漂移	量程的±5%以内	7.4.3
检出限	0.01mg/L	7.4.4
准确度（相对误差）	±5%以内	7.4.5
直线性	≤5%	7.4.6
MTBF	≥720 小时/次	7.4.7
电压稳定性（220V±10%）	±2%	7.4.8
绝缘阻抗	10M Ω 以上	7.4.9
实际水样比对试验	≤10%	7.4.10
分析时间	≤30min	

7 技术指标检测方法

7.1 试验条件

7.1.1 环境温度 额定工作温度为 10℃~30℃；温度变化幅度在±5℃以内。

7.1.2 相对湿度 （65±20）%。

7.1.3 电源电压 交流 220V±10%。

7.1.4 电源频率 50Hz±1%。

7.1.5 废水水温 0℃～60℃。

7.1.6 废水介质 pH: 6～9。

7.1.7 流速 制造商规定的流速。

7.2 试剂

7.2.1 零点校正液 采用不含铬的蒸馏水。

7.2.2 六价铬标准贮备液: $\rho=100.0\text{mg/L}$ 。

采用标准物质 Cr (VI) 100.0 mg/L [GBW(E)080257]或称取 0.2829g 经 120℃干燥过的重铬酸钾基准 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于水后, 全量转入 1000ml 容量瓶中, 加水至刻度标线。

7.2.3 量程校正液: 用六价铬标准贮备液 (7.2.2) 按所需倍数稀释获得。

7.2.4 量程中间溶液: 将量程校正液 (7.2.3) 用纯水稀释一倍, 至量程校正液浓度的一半。

7.2.5 其余试剂: 按照 GB7467-87 配制。

7.3 试验准备及校正

7.3.1 仪器预热运行 连接电源, 按仪器操作说明书规定的预热时间进行在线连续监测仪的预热运行, 以使各部分功能及显示记录单元稳定。

7.3.2 按仪器操作说明书的校正方法, 用 7.2.1 和 7.2.3 校正液交替进行仪器零点校正和量程校正操作。

7.4 性能试验方法

7.4.1 精密度 在重复性条件下, 测定零点校正液 6 次, 各次指示值作为零值。在相同条件下, 测定量程校正液 6 次, 以各次测量值 (扣除零值后) 计算相对标准偏差。

7.4.2 零点漂移 采用零点校正液校正后, 连续测定 24 小时。利用该时间内的初期零值 (最初的 3 次测定值的平均值), 计算最大变化幅度相对于量程的百分率。

7.4.3 量程漂移 采用量程校正液, 于零点漂移试验的前后分别测定 3 次。计算平均值, 由减去零点漂移成分后的变化幅度, 求出相对于量程的百分率。

7.4.4 检出限 按照 HJ168, 在确定相同的分析条件下重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验, 计算 n 次平行测定的标准偏差 S 。检出限的计算方法见公式 (1)。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

式中:

MDL——方法检出限;

S ——空白样品多次测量值的标准偏差;

t ——自由度为 n-1, 置信度为 99%时的 t 分布;

n ——样品的平行测定次数。

7.4.5 准确度 采用量程校正液, 对两个不同浓度标准物质, 在确定相同的分析条件下测定 6 次, 分别计算相对误差。

7.4.6 直线性 仪器校正零点和量程后, 导入测定量程中间溶液, 读取稳定后的指示值。计算该指示值对应的浓度与测定量程中间溶液浓度之差相对于量程的百分率。

7.4.7 平均无故障运行时间 (MTBF) 采用实际水样, 连续运行 2 个月, 记录总运行时间 (h) 和故障次数 (次), 计算平均无故障连续运行时间 (MTBF) (h/次) ≥ 720 h/次。

7.4.8 电压稳定性 采用量程校正液, 在指示值稳定后, 加上高于或低于规定电压 10% 的电源电压时, 读取指示值。分别进行 3 次测定, 计算各测定值与平均值之差相对于量程值的百分率。

7.4.9 绝缘阻抗 在正常环境下, 关闭在线连续监测仪电路, 采用国家规定的阻抗计测量 (直流 500V 绝缘阻抗计) 电源相与机壳 (接地端) 之间的绝缘阻抗。

7.4.10 实际水样比对实验 选择 3 种或 3 种以上实际水样, 分别用自动监测仪器方法与 GB7467-87 方法, 对每种水样的高、中、低三种浓度水平进行比对实验, 每种水样在高、中、低三种浓度水平下的比对实验次数分别不少于 15 次, 计算该种水样相对误差绝对值的平均值 (A)。比对实验过程应保证在线连续监测仪与国标方法测试水样的一致性。计算方法见公式 (2)。

$$A = \frac{\sum |X_n - B|}{nB} \quad (2)$$

式中:

A ——水样相对误差绝对值的平均值;

X_n ——第 n 次测量值;

B ——水样以国标方法测定所得测量值;

n ——比对实验次数。

8 六价铬连续监测系统技术要求

8.1 基本要求

8.1.1 仪器在醒目处表示产品铭牌, 铭牌上应标有仪器名称、型号、测定范围、使用温度范

围、电源类别及容量、制造商名称、出厂编号、制造日期。

8.1.2 结构合理，机箱外壳表面及装饰无裂纹、变形、划痕、污浊、毛刺等现象，表面涂层均匀，无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。产品组装坚固、零部件坚固无松动。按键、开关门锁等配合适度，控制灵活可靠。

8.1.3 计量器具应为防腐蚀的材料构造，并能准确计量。反应器应为防腐蚀的材料构造，易于清洗。仪器外壳或外罩要耐腐蚀、密封性能良好、防尘、防雨。

8.1.4 在正常运行状态下，可平稳工作，各部件不易产生机械、电路故障、无安全风险。

8.1.5 试样、试剂导入管部分应采用优质的硬质管材，具有很强的防腐能力，对水质没有影响。有完整密闭的采样系统。

8.1.6 预处理系统要求可去除悬浮物和色度。

8.1.7 仪器显示器无污点、损伤。显示部分的字符笔画高度均匀、清晰，无暗角、黑斑、彩虹、气泡、闪烁等现象，能用显示屏提示进行全程序操作，说明功能的文字、符号和标志端正并符合国家标准规定。

8.2 安全要求

8.2.1 仪器电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于 $10M\Omega$ 。

8.2.2 仪器应设有漏电保护装置，防止人身触电。仪器还应设有过载保护装置，防止仪器意外烧毁。

8.3 校准

仪器能用手动和/或自动方法进行零点漂移和量程漂移校准，并具有远程校准功能。

8.3.1 具有自动校准功能的仪器，应每隔 24 小时自动校准一次仪器零点和量程。

8.3.2 手动校准的仪器，至少每 7 天用校准液进行零点和量程校准。

8.4 净化

8.4.1 仪器具有防止废水取样头及其输送管路被废水污染的净化系统；净化系统能克服废水腐蚀性、悬浮物的沉积堵塞作用，保持光度法的光学比色皿/镜头清洁，分析不会因比色皿/镜头不洁带来重大误差。

8.4.2 至少每 3 个月清洗一次光学探头及光路的比色玻璃视窗，检查一次仪器光路的准直情况。

8.5 数据采集、处理、通讯

仪器应具有记录、存储、显示、数据处理、数据输出、故障报警、安全管理和数据、图文传输功能。数据采集/控制仪器必须能动态显示仪器现场工作状态、报警信息、图表以及实时动态显示污染物排放数据和相关参数。

8.5.1 数据的采集和控制

由仪器数据的采集和控制功能协调整个系统的时序，记录测定数据和仪器运行状态，根据状态数据诊断仪器运行状态并在测定数据后面给出状态标记，当仪器运行不正常时发出告警信息。

8.5.2 接口

该接口应具有扩展功能、模块化结构设计，可根据使用要求实行单路、双路和多路配置。

8.5.3 诊断检查

数据采集/控制系统必须具备对测量仪器的自诊功能（传感器故障、超标报警、通讯故障报警、断电记录等），并记录有效数据个数（或样本数）。

8.5.4 异常情况自动恢复功能

当受外界强干扰、偶然意外或掉电后又上电等情况发生时，造成程序中断，系统能实现自动启动，自动恢复运行状态并记录出现故障的时间和恢复运行的时间。

8.5.5 数据存储和管理

数据处理系统必须可存储 1 年以上的原始数据，记录测定数据和仪器运行状态数据。

8.5.6 数据查询和检索

显示现场工作状态，可设置条件查询和显示历史数据，实时显示污染物排放和相关废水参数。

8.6 监测系统应急要求

8.6.1 连续排放监测系统所有的设备均要有自动化的应急保护，如果因排放源故障或供电造成测试中断，在排放源供电恢复后，能自动重新开始运行。

8.6.2 当超标时，系统能自动启动采样器采集废水并保存，作留样分析。