

附件三：

《总铬水质在线连续监测仪 技术要求和检测方法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《总铬水质在线连续监测仪的技术要求和检测方法》标准编制组

2011 年 4 月

项 目 名 称：总铬水质自动在线连续监测仪技术要求和检测方法

项目统一编号：1464

承 担 单 位：中国皮革和制鞋工业研究院

编制组主要成员：李刚、崔莉凤、王静、项光宏、吴迅海、王富生、

文立群、张琳琳、刘宇兵、王珂征

标准所技术管理负责人：宫玥、周羽化

标准处项目负责人：何俊

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 总铬的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3 总铬水质自动在线监测仪的发展需要	3
3 国内外总铬水质相关监测方法标准研究.....	4
3.1 国外总铬水质相关监测方法标准.....	4
3.2 国内总铬水质相关监测方法标准标准	5
3.2 国内外总铬水质在线监测仪性能指标情况	5
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制订的基本原则.....	6
4.2 标准制订的技术路线.....	7
5 标准主要技术内容和解释.....	9
5.1 适用范围.....	9
5.2 规范性引用文件.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 方法原理和测定范围.....	9
5.5 性能指标确定依据.....	11
5.6 技术要求的确定依据.....	30
5.7 操作说明书.....	30
6 与国标方法比对结果统计检验.....	31
6.1 分析方法的统计检验.....	31
6.2 可行性分析.....	33
7 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	33

《总铬水质在线连续监测仪技术要求和检测方法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

国家环境保护部 2009 年 3 月 16 日环办函[2009]221 号文向中国皮革和制鞋工业研究院下达编制任务，由中国皮革和制鞋工业研究院承担《总铬水质在线连续监测仪技术要求和检测方法》标准编制工作。标准项目统一编号为 1465。本标准承担单位为中国皮革和制鞋工业研究院，主要参编单位为北京工商大学。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2009 年 3 月项目下达后，承担单位联系了相关单位和专家，组建了标准编制组，并对标准编制组各成员进行了工作分工。对总铬在线连续监测仪在实际工作中的应用情况和存在的问题进行了详细调查。

（2）工作调研及资料查询

2009 年 4~7 月根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）和《环境保护产品技术要求制订技术导则》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，选定配合实施的合作单位，对监测数据的采集和分析进行了讨论，优化了实验研究方案。收集了仪器使用单位的在线运行信息和环境监测部门的验收报告后，经初步的讨论、分析、比较，初步确定了标准制订的原则和技术路线，形成了本标准的开题论证报告和标准草案。

（3）开题论证会

2009 年 12 月 30 日，由环境保护部科技标准司组织召开了开题论证会，论证委员会听取了标准编制单位关于《总铬水质在线连续监测仪技术要求和检测方法》的开题论证报告，认为报告的主要内容基本符合国家环境保护标准制修订相关要求，提出编制标准的技术方案、技术路线及主要技术指标基本合理可行。建议在本标准制订过程中进一步完善和细化技术指标。注重指标的确定依据及可操作性。

（4）编写标准征求意见稿和编制说明

2010 年 1 月~2011 年 3 月，根据方法制订的研究结果，编制组对目前国内外总铬在线

监测仪器的性能指标进行充分的对比、分析，并且对相关厂家的仪器进行实际测量，对数据进行统计分析，经过科学、系统的实测及实验室和现场的验证，提出本标准的征求意见稿和编制说明，并上报环境保护部科技标准司。

2 标准制订的必要性分析

2.1 总铬的环境危害

动物实验证实,某些铬化合物可被消化道大量吸收,进入呼吸道的铬其吸收率与溶解度有关,约为 30%—50%。三价铬更易被人体吸收而在体内蓄积。另有些化合物,例如乳酸铬、羟基碳酸铬、磷酸铬及铬酸锌等,在消化道中的吸收率仅为 0.1%—1.2%,基本不被吸收。铬中毒性由六价铬引起。由于侵入途径不同,临床表现也不一样。六价铬的毒性比三价铬大 100 倍,它可使血红蛋白转变为高铁血红蛋白;并可干扰体内的氧化、还原和水解过程。常接触大剂量六价铬会引起接触部位的溃疡或造成不良反应。摄入过量的六价铬会引起肾脏和肝脏受损、恶心、胃肠道刺激、胃溃疡、痉挛甚至死亡。

环境中铬的污染主要来源有制革厂、铬矿的采矿厂、选矿厂、冶炼电镀工厂、机械制造厂、汽车制造厂、飞机制造厂、染料厂、印刷厂、制药厂等工业部门排出的废水与烟尘。铬的污染物包括重铬酸钠、重铬酸钾、重铬酸铵、铬酸钠、铬酸铅、铬酸锶、铬酸钡、铬酸钙、铬酸钾、铬酸酐(三氧化铬)等。制革、冶炼、电镀、制药、印染等工业将含铬废水排入江河湖泊,使水体受到污染。铬在水体中存在主要以三价和六价铬的化合物为主。三价铬大多数被底泥吸附转入固相,少量溶于水;六价铬在碱性水体中较为稳定,并以溶解状态存在,迁移能力强。铬具有致突变性和潜在致癌性。六价铬是国际抗癌研究中心和美国毒理学组织公布的致癌物,具有明显的致癌作用。因而,建立可靠的在线分析方法检测水中总铬含量是非常重要的。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)和《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)没有对总铬的指标要求,以六价铬水质标准作为参考依据。《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中总铬最高允许排放浓度为 1.5 mg/L,相关标准对总铬和六价铬的排放要求见表 1。

表1 相关水质标准对总铬排放的要求

单位: mg/L

标准号	标准名称	标准限值				
GB3838-2002 (六价铬)	地表水环境质量标准	I 类	II 类	III 类	VI 类	V 类
		0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
GB5749-2006 (六价铬)	生活饮用水卫生标准	0.05				
GB5084-1992 (六价铬)	农田灌溉水质标准	0.1				
GB11607-1989	渔业水质标准	≤0.1				
GB3097-1997	海水水质标准	I 类	II 类	III 类	VI类	
		0.05	0.10	0.20	0.50	
GB8978-1996	污水综合排放标准	1.5				
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	0.1(日均值)				
GB 21900-2008	电镀行业污染物排放标准	现有企业			新建企业	
		0.5			0.5	
GB25463-2010	油墨工业水污染物排放标准	现有企业			新建企业	
		0.5（车间或生产设施废水排放口）			0.5（车间或生产设施废水排放口）	
GB25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准	现有企业			新建企业	
		1.0（车间或生产设施废水排放口）			0.1（车间或生产设施废水排放口）	
GB25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	1.5（车间或生产设施废水排放口）				
GB25468-2010 (六价铬)	镁、钛工业污染物排放标准	0.5（车间或生产装置废水排放口）				
GB5085.3-2007	危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别	15				

环境监测作为环境保护工作的基础,已从传统的技术层面转变为全面融合到环境工作的整体当中,迎来了从传统到现代、从粗放到精准、从分散封闭到集成联动、从现状监测到预测预警的全面转型。自动在线监测作为转型的重要新技术载体,国家已经出台了不少技术标准、规范及相关的管理办法,随着环境保护工作的深入和国家十二五对重金属污染防治工作的要求,有必要制定总铬自动在线监测仪的技术要求,为污染物真实排放、总量控制等环境管理工作提供科学依据。

2.3 总铬水质自动在线监测仪的发展需要

目前国内外生产总铬水质连续在线监测仪的厂家不多,从2005年开始,国内部分省份加强了重金属污染的监测工作,从而带动了重金属自动在线监测仪的市场需求。到目前为止,

保守估计该产品在中国市场保有量不超过 100 台套,应用单位关于铬离子检测主要是用六价铬自动在线监测仪替代。国内外该产品采用的分析原理不仅有分光光度法,也有电化学法。相对于分光光度法,实际废水中的悬浮物和浊度对电化学法产品的影响较小,但电化学法产品价格较高,国内市场占有率远低于分光光度法原理的设备。国内企业研制的总铬自动在线监测仪技术思路多遵循 GB 7466-87 分光光度法的原理,但针对不同使用场合产品设计不同,测量量程也不尽相同,内部结构、材料选用也各异,因此制定总铬自动在线监测仪的标准,规范其技术要求是十分必要的。

相对于成熟的实验室监测技术,总铬自动在线监测仪器仍在发展之中,美国、日本、澳大利亚和欧洲等国家对环境监测仪器的研发达到相对领先的程度,其产品的技术水平和精密密度、灵敏度、重复性等均高于我国,不仅仅使用在污染源监控,也广泛应用工业过程控制和流域水质预警,形成了监控的基础和技术支持的态势。由于国外企业产品均采用用户与仪器生产企业分别制定质量及技术要求的模式,从国家层面没有制定相关的标准对产品进行要求。

从我国环境保护工作的实际情况出发,实施地表水、工业废水和生活污水中总铬在线自动监测,可以实现水质的实时连续监测和远程监控,达到及时掌握主要断面水体的水质状况、预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷、监督总量控制制度落实情况、排放达标情况等。总铬在线监测仪器的技术要求和检测方法标准的制定将有利于对相关排污企业的科学执法,增强排污企业环保意识,推动企业的可持续性发展,实现地方经济、环境的和谐统一。规范总铬水质自动在线监测仪的研制生产、应用选型和性能检验十分重要。

3 国内外总铬水质相关监测方法标准研究

3.1 国外总铬水质相关监测方法标准

对水质总铬的标准分析方法主要有分光光度法、原子吸收光度法、催化极谱法、流动分析法、电感耦合等离子体发射光谱法等,但是均不能实现原位自动在线连续分析。

国际标准化组织标准 《Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)-Second Edition》 (ISO 11885-2007)

利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定水质包括铬可测33种元素金属; ISO

《Water Quality - Determination of Total Chromium - Atomic Absorption Spectrometric Methods-Second Edition》 (9174-1998) 利用原子吸收光谱法测定水质总铬,检测范围 0.5

mg/L~20 mg/L, 经过预富集为5 µg/L~100µg/L。

英国标准 《Water quality - Physical, chemical and biochemical methods - Determination of chromium (VI) - Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide》 (BS 6068-2.47-1995) 利用1,5-二苯卡巴肼光谱法, 检测范围0.05~3 mg/L; 《Water quality - Determination of chromium - Atomic absorption spectrometric methods》 (BS EN 1233-1997) 水质铬测定利用原子吸收光谱法, 检测范围0.5~20 mg/L; 《Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)》 (BS EN ISO 11885-1998) 通过电感耦合等离子体原子发射分光光度计对包括六价铬33种元素进行测定。

德国标准《Water quality - Determination of chromium - Atomic absorption spectrometric methods》 (DIN EN 1233-1996) 原子吸收光谱法测定水质的铬。

美国《APDC-MIBK萃取原子吸收法》(EPA 7197) 和《差示脉冲极谱法》(EPA 7198) 测定水质总铬。

日本工业标准调查会 《原子吸收光谱法》(JIS KO400-65-10-1998) 测定水质的铬。

台湾标准《原子吸收光谱法》(CNS13107-1992) 测定水中的总铬, 测量范围0.5 mg/L ~ 20mg/L。

3.2 国内总铬水质相关监测方法标准

我国分析总铬的标准 GB 7466-87 有高锰酸钾氧化一二苯碳酰二肼分光光度法和硫酸亚铁铵滴定法, 适用地面水和工业废水测定。高锰酸钾氧化一二苯碳酰二肼分光光度法测定最低检出浓度0.004 mg/L (30mm比色皿); 硫酸亚铁铵滴定法适用大于1 mg/L的水和工业废水。DZ/T006418-1993 催化极谱法测定地下水质总铬和六价铬, 最低检测量为0.004µg, 测量范围0.4µg/L-20µg/L。GB/T15555.6-1995 对固体废物浸出液, 直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定总铬。GB/T15555.5-1995 对固体废物浸出液, 二苯碳酰二肼分光光度法测定总铬。MT/T742.1-1997 用二苯碳酰二肼分光光度法测定煤矿水中总铬。

相对而言分光光度法简便易行并且是当今分析的主要方法。可用于分光光度分析的显色剂有很多如偶氮类试剂、二安替苯基甲烷类试剂、以及苯基荧光酮类试剂等。在这些显色剂中应用得最多是二苯碳酰二肼, 它具有选择性强、灵敏度高、抗干扰等优点, 在环保、轻工等领域的分析中得到广泛应用。

3.2 国内外总铬水质在线监测仪性能指标情况

国内外总铬在线分析仪的性能指标基本上可以满足我国《污水综合排放标准》（GB8978-1996）的要求，但是在准确度和检测下限的表述上不是很准确或者没有表述。所以在制定标准的技术要求时要提出技术依据。另外对重现性的表述也不准确。具体技术指标比较见表2。其中A、B、C、D、E、F、G为国内厂家，H、I为国外厂家。

表2 总铬在线监测仪技术指标比较

技术指标	测量范围	检出限	准确度	重现性	分析时间	零点漂移
A	0~0.5、0~1.0、0~2.0、 0~5.0、0~50mg/L		±10%（标准品 相对误差）	≤5	30 min	≤5%
B	0-0.5;0-2.0 0-5.0 mg/L		±5	<±5	10 min	<±5
C	0.01~1.0 mg/L					
D	0-1.0 mg/L	0.01 mg/L	±5%（标样） ±15%（水样）	≤5	≤30 min	≤5
E	0~3.0, 0~10.0, 0~15.0 mg/L		测量误差≤±5 %	≤±5 %	≤20min	
F	0~0.2, 0~0.5, 0~1.0 mg/L		线性极限误差 ≤±5%	≤±2 %	响应时间 1min	
G	0~1ppm	检测限 2%		2%	20 min	
H	0~1ppm			≤±2 %	20 min	
I	0~1ppm	检测限 2%	测量值的 2%	2%	20 min	

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准是依据原国家环境保护总局制定的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》，按要求采用国家有证标准物质和实际样品，在充分的比对和试验后对方法进行了验证。

（1）在充分获得第一手的实测数据的基础上，依靠系统的分析方法，通过科学的统计技术进行分析，使标准的制定更具有科学性；

（2）借鉴国外的先进技术和经验，结合我国中长期的环境保护政策，使标准的制定更具

有先进性；

（3）要从国情出发，综合分析本标准实现的环境、技术、经济的可行性，使标准的制定更具有适宜性和可操作性。

4.2 标准制订的技术路线

在制定标准基本原则的基础上，对比国际标准和现行国家标准的具体内容，在广泛调查国内外在线仪器的基础上，根据仪器的测试数据提出研究报告。在此基础上参照有关规范技术要求，编制标准文本并提交标准文本和编制说明的征求意见稿，制定标准工作的技术路线见图 1。

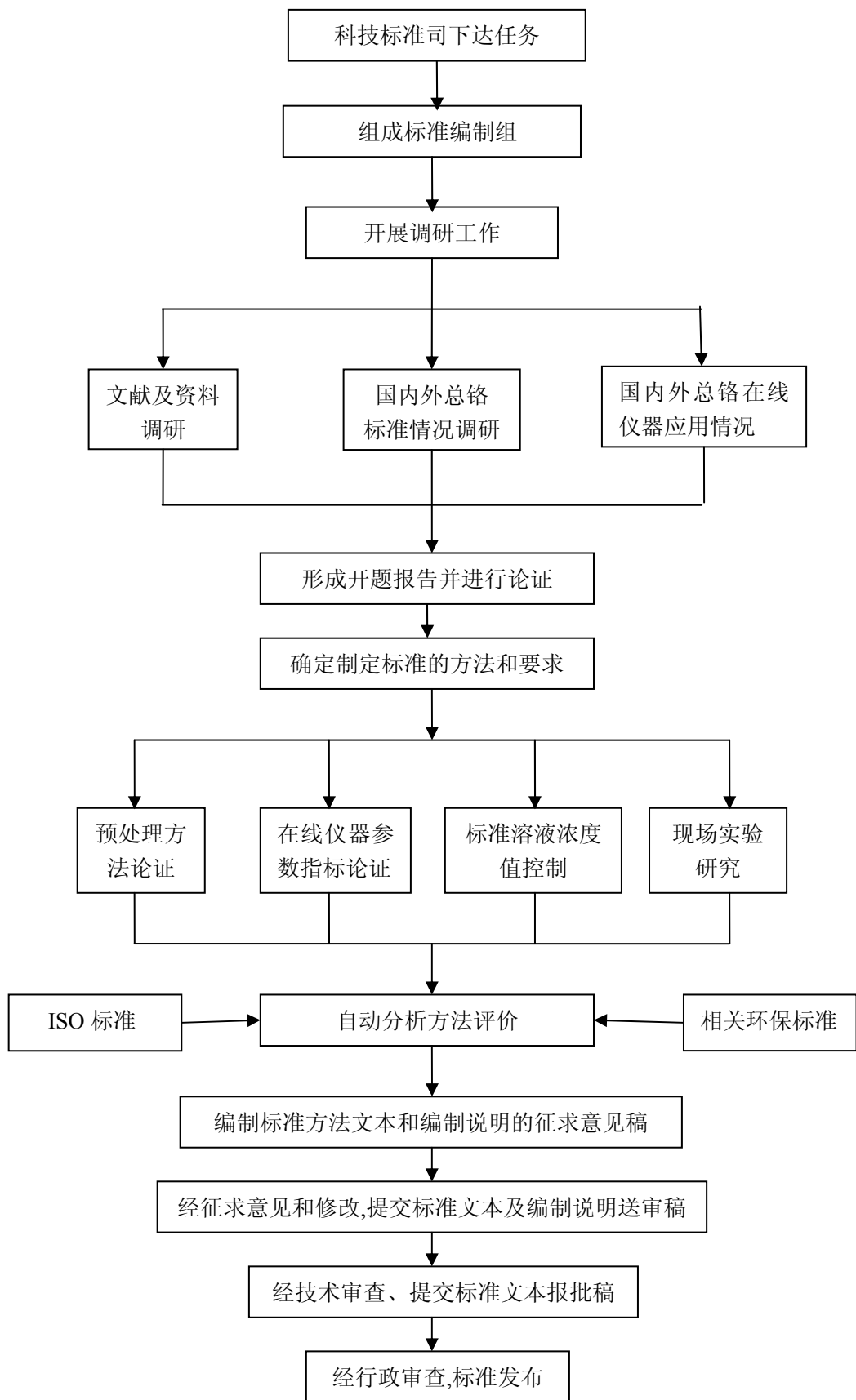


图1 标准制定的技术路线

5 标准主要技术内容和解释

5.1 适用范围

按照标准名称的要求,本标准规定了总铬水质自动在线监测仪的技术要求和性能指标及检测方法,明确本标准适用的水域为地表水、生活污水和工业废水,仪器技术要求适用于指导生产厂家的研制生产,指导使用单位选型应用和日常校核,指导环境管理部门性能检验和考核验收。

5.2 规范性引用文件

标准正文中引用的 5 个标准文件,其中标准文件包括:《水质 总铬的测定》(GB 7466)、《标牌》(GB/T 13306)、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)、《污染源在线自动监控(监测)系统数据传输标准》(HJ/T 212)、《污染源在线自动监控(监测)数据采集传输仪技术要求》(HJ 477)。

5.3 术语和定义

本标准中规定了 3 个术语的定义:分别为零点漂移、量程漂移、平均无故障连续运行时间,均参照《环境保护产品技术要求 化学需氧量(COD_{Cr})水质在线自动监测仪》(HJ/T 377-2007)编写。

5.4 方法原理和测定范围

5.4.1 总铬仪器方法原理

总铬在线仪器主要原理可分为分光光度法和电化学法两类,按照进样方式又可分为流动注射进样、连续流动进样、顺序注射进样、蠕动泵进样等多种方式。本标准对总铬水质自动在线监测仪方法原理不做统一要求,目的是推动仪器行业的科技创新。但是根据目前国内仪器行业的现实情况,标准性能指标采用分光光度法原理的总铬自动在线监测仪。本标准中只给出了分光光度法的方法原理。

分光光度法总铬自动在线监测仪原理为:在酸性溶液和一定的温度及压力下,试样中各种价态和形态的铬被过硫酸钾或高锰酸钾氧化成六价铬。六价铬与二苯碳酰二肼(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。在一定浓度范围内符合 Lambert-Beer 定律,吸光度是和水样中 Cr(VI)的浓度成正比,通过对吸光度的测量,便可间接获得水样中 Cr(VI)的含量。上述步骤由在线监测仪自动控制完成从水样导入直至浓度计算全过程,从而实现总铬监测的自动化。

5.4.2 总铬仪器结构

仪器要求系统设计结构合理、运行稳定，这是获得满意结果的关键因素。主要的仪器部件有蠕动泵或注射泵、消解反应器、多通道阀、流通池、光电转换器、光源、可编程序控制器等。水样首先进行预消解，消解完毕后快速冷却，然后通过注射泵和多通道选向阀加入二苯碳酰二肼溶液，显色后在消解池内完成光吸收信号的采集和处理。通过多通道选向阀排出，检测完的流体排入废液收集瓶中，处理完的光电信号送入灰度屏模块进行铬浓度的计算和结果的显示输出。测定时，可选择自动测量和手动测量两种方式来完成标定和样品测定。总铬自动在线监测仪的原理见图 2。

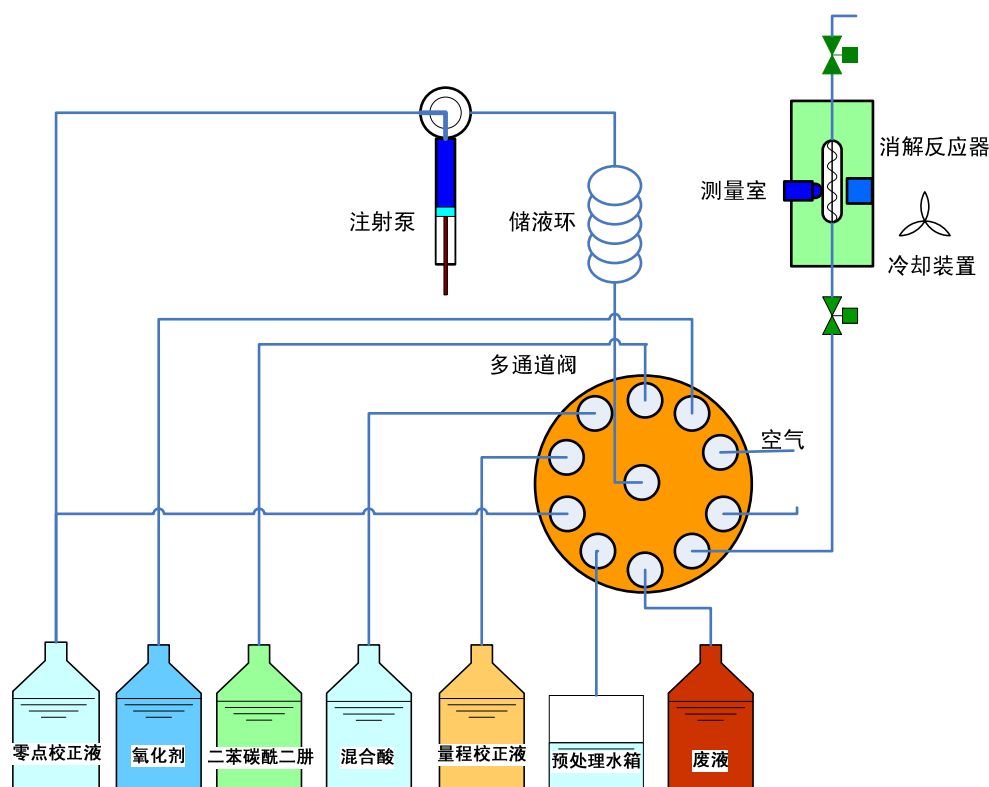


图2 总铬自动在线监测仪测量原理图

总铬自动在线监测仪器包括以下结构：

预消解单元：仪器采用多通道选向阀作为试剂的切换器件，采用注射泵作为试剂的定量和抽提器件。首先将待测样品、混合酸、过硫酸钾或高锰酸钾通过注射泵和多通道选向阀按一定顺序分别吸入一段储液环中，然后通过多通道选向阀的切换和注射泵的反向运动，将该区带试剂推向反应室，试剂在反应室内被加热消解，消解完毕后快速冷却。

进样/计量单元：由试样、试剂导入部分，试样、试剂计量部分组成。其组成应由不被试样、试剂腐蚀的塑料、玻璃等材质构成，计量部分能准确计量。

分析单元：具有将测定值转换成电信号输出的功能，通过相关自动控制系统组成，完成对样品的连续在线分析。同时应包括自校准系统，用以校正现场工作环境下长期运行以及出厂装配过程产生的系统误差，保证分析结果的准确度。

控制单元：包括系统控制硬件和系统控制软件；具有数据采集、处理、显示存储与数据输出等功能。

5.4.3 测定范围

本标准规定了总铬水质自动在线监测仪的测定范围为 0.04~5.00mg/L。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的方法，以 4 倍检出限作为测定下限。根据各厂家的实验数据，本标准提出测定下限为 0.04mg/L。根据各个厂家测定的标准工作曲线，总铬标准液浓度在 5.00mg/L 以内，其线性相关系数均可达到 0.999。

5.5 性能指标确定依据

5.5.1 精密度

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的要求，精密度规定为按照试验条件，重复 6 次测定零点校正液，各次指示值作为零值。在相同条件下，测定量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，重复测定 6 次，以各次测量值（扣除零值后）计算相对标准偏差。

标准偏差的计算公式：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中：s - 样品测试的标准偏差；

x_i - 样品的测定值；

$\bar{x}$ - 样品多次测定的平均值；

n - 样品测量次数。

相对标准偏差（RSD）计算公式：

$$RSD (CV) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (2)$$

国标法总铬测定(GB7466-87)中的高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法对 0.08mg/L 标准样进行测定，实验室内相对标准偏差为 1.1%；实验室间相对标准偏差为 1.4%；相对误

差为-0.75%。

在制定本标准的过程中，根据对监测数据的分析，分别对低浓度量程和高浓度量程的精密密度进行测定。

(1) 低浓度量程（0~0.50mg/L）方法的精密密度

对 A、B、C 厂家的在线仪器，测定 0~0.50mg/L 量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，实验结果见表 3。

表 3 低浓度量程精密密度测试数据

样品号	A（0~0.50mg/L）		B（0~0.50mg/L）		C（0~0.50mg/L）	
校正液	0.100/ mg/L	0.400/ mg/L	0.100/ mg/L	0.400/ mg/L	0.100/ mg/L	0.400/ mg/L
1	0.101	0.409	0.104	0.404	0.096	0.394
2	0.105	0.402	0.103	0.403	0.098	0.397
3	0.112	0.418	0.101	0.404	0.101	0.399
4	0.103	0.405	0.104	0.402	0.099	0.401
5	0.108	0.391	0.104	0.401	0.097	0.400
6	0.107	0.411	0.103	0.402	0.100	0.395
平均值 $\bar{x}$	0.106	0.406	0.103	0.403	0.099	0.398
标准偏差 s	0.004	0.009	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}
相对标准偏差 RSD	3.7%	2.3%	1.1%	0.3%	1.9%	0.7%

(2) 较高浓度量程方法的精密密度

对 A、B、C 厂家在线仪器，测定不同量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，实验结果见表 4。

表 4 较高浓度量程精密密度测试数据

样品号	A（0~10.00mg/L）		B（0~2.00mg/L）		C（0~5.00mg/L）	
校正液	2.000/ mg/L	8.000/ mg/L	0.400/ mg/L	1.600/ mg/L	1.000/ mg/L	4.00/ mg/L
1	1.945	8.078	0.401	1.605	0.995	4.01
2	1.986	8.115	0.398	1.603	1.002	3.96
3	1.982	8.049	0.399	1.605	0.998	4.00
4	1.991	8.087	0.399	1.604	0.994	3.98
5	2.018	8.092	0.402	1.601	1.001	3.97
6	2.007	8.003	0.401	1.601	0.996	3.99
平均值 $\bar{x}$	1.988	8.071	0.400	1.603	0.998	3.99
标准偏差 s	0.025	0.039	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}	3.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}
相对标准偏差 RSD	1.3%	0.49%	0.39%	0.11%	0.33%	0.47%

综合各厂家数据分析结果，低浓度量程（0~0.50mg/L）相对标准偏差为 0.3%~3.7%，

较高浓度量程（0~5.00mg/L 或 0-10.0 mg/L）相对标准偏差为 0.33%~1.3%，本标准提出总铬在线连续监测仪重复性精密度其相对标准偏差≤5%。

5.2.2 准确度

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的要求，准确度规定为按照试验条件，测定量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，各测定 6 次，分别计算相对误差。以低量程值的六次测定最大值作为准确度。

相对误差计算方法如下：

$$RE\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RE% 一方法的相对误差；

x 一标准样或质控样的测定值；

μ—标准样或质控样的保证值。

总铬的国标法(GB7466-87)对 0.08mg/L 标准样进行测定，其准确度相对误差为-0.75%。本标准对两个不同浓度标准物质 Cr(VI)标液，在确定的分析条件下对六价铬在线仪器测定 5~10 次，计算出测试数据的相对误差。

（1）较低浓度量程（0~0.50mg/L）时方法的准确度

对 A、B、C 等厂家在线仪器，测定 0~0.50mg/L 量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，实验结果见表 5。

表 5 低浓度量程准确度测试数据

样品号	A（0~0.50mg/L）				B（0~0.50mg/L）				C（0~0.50mg/L）			
μ	0.100/ mg/L	RE/%	0.400/ mg/L	RE/%	0.100/ mg/L	RE/%	0.400/ mg/L	RE/%	0.100/ mg/L	RE/%	0.400/ mg/L	RE/%
1	0.103	3.00	0.402	0.50	0.104	4.00	0.404	1.00	0.096	-4.00	0.394	-1.50
2	0.102	2.00	0.404	1.00	0.103	3.00	0.403	0.75	0.098	-2.00	0.397	-0.75
3	0.104	4.00	0.410	2.50	0.101	1.00	0.404	1.00	0.101	1.00	0.399	-0.25
4	0.099	-1.00	0.405	1.25	0.104	4.00	0.402	0.50	0.099	-1.00	0.401	0.25
5	0.101	1.00	0.400	0.00	0.104	4.00	0.401	1.00	0.097	-3.00	0.400	0.00
6	0.103	3.00	0.411	2.75	0.103	3.00	0.402	0.50	0.100	0.00	0.395	-1.25
RE 最大值	4.00		2.75		4.00		1.00		-4.00		-1.50	

（2）较高浓度量程方法的准确度

对 A、B、C 等厂家在线仪器，测定不同量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，实验结果见表 6。

表 6 较高浓度量程准确度测试数据

样品号	A（0~10.00mg/L 量程）				B（0~2.00mg/L 量程）				C（0~5.00mg/L 量程）			
μ	2.000/ mg/L	RE/%	8.00/ mg/L	RE/%	0.400/ mg/L	RE/%	1.600/ mg/L	RE/%	1.000/ mg/L	RE/%	4.00/ mg/L	RE/%
1	1.986	-0.70	8.04	0.50	0.403	0.75	1.606	0.38	0.995	-0.50	4.01	0.25
2	1.994	-0.30	8.02	0.30	0.398	-0.50	1.603	0.19	1.002	0.20	3.96	-1.00
3	1.970	-1.50	8.00	0.01	0.399	-0.25	1.602	0.13	0.998	-0.20	4.00	0.00
4	1.985	-0.75	8.08	1.01	0.399	-0.25	1.608	0.50	0.994	-0.60	3.98	-0.50
5	1.990	-0.50	8.03	0.43	0.402	0.50	1.604	0.25	1.001	0.10	3.97	-0.75
6	1.978	-1.10	8.05	0.65	0.401	0.25	1.601	0.06	0.996	-0.40	3.99	-0.25
RE 最大值	-1.50		1.01		0.75		0.50		-0.60		-1.00	

综合各厂家数据分析结果，低浓度量程（0~0.50mg/L）相对误差为-4.0%~4.0%，较高浓度量程相对误差为-1.50%~1.01%。本标准提出总铬在线连续监测仪技术指标相对误差为 $\pm 5\%$ 以内。

5.5.3 直线性

针对不同量程，将总铬在线连续监测仪校正零点和量程后，以量程中间溶液为试样进行测试。求出测量值与量程中间溶液浓度之差相对于量程值的百分率。

测试数据和结果如表 7、表 8、表 9、表 10 所示。

表 7 0-0.050 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的直线性测试结果

次数	测量浓度 /mg/L	标准溶液浓度 /mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液浓度 /mg/L	偏差/量程值 /%
1	0.024	0.025	-0.001	0.050	2.00
2	0.026		0.001		2.00
3	0.023		-0.002		4.00
4	0.025		0.000		0.00
5	0.023		-0.002		4.00
6	0.024		-0.001		2.00
平均值	0.024		-0.001		1.67

表 8 0-0.50 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的直线性测试结果

次数	测量浓度 /mg/L	标准溶液浓度 /mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液浓度 /mg/L	偏差/量程值 /%
1	0.249	0.25	-0.001	0.50	0.20
2	0.251		0.001		0.20
3	0.244		-0.006		1.20
4	0.25		0.000		0.00
5	0.248		-0.002		0.40
6	0.238		-0.012		2.40
平均值	0.247		-0.003		0.67

表 9 0-2.00mg/L 量程总铬在线连续监测仪的直线性测试结果

次数	测量浓度 /mg/L	标准溶液浓度 /mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液浓 度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	1.017	1.00	0.017	2.00	0.85
2	1.021		0.021		1.05
3	1.004		0.004		0.20
4	1.017		0.017		0.85
5	1.019		0.019		0.95
6	1.021		0.021		1.05
平均值	1.017		0.017		0.82

表 10 0-10.0mg/L 量程总铬总铬在线连续监测仪的直线性测试结果

次数	测量浓度 /mg/L	标准溶液浓度 /mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液浓 度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	5.007	5.00	0.007	10.00	0.07
2	5.008		0.008		0.08
3	5.003		0.003		0.03
4	5.010		0.010		0.10
5	5.017		0.017		0.17
6	5.021		0.021		0.21
平均值	5.011		0.011		0.11

根据实验数据的测试结果，本标准提出总铬自动在线连续监测仪性能指标的直线性 $\leq 5\%$ 。

5.2.4 零点漂移

零点漂移的实验方法是采用零点校正液，连续测定 24 h。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值的百分率。

A 厂家总铬在线监测仪对不同量程进行了不同的零点漂移测定，得出在 0~0.50mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 4.00%，实验数据见表 11； 0~2.00mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 1.05%，实验数据见表 12； 0~10.00mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 0.08%。实验数据见表 13。

表 11 A 厂家 0~0.50 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值/mg/L	初始零 值/mg/L	初始零值与测 量值偏差/mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	最大变化幅度 /量程值/%
1	0.005	0.005	0.000	0.002	0.50	4.00
2	0.003		-0.002			
3	0.007		0.002			
4	0.004		-0.001			
5	0.003		-0.002			
6	0.005		0.000			
7	0.006		0.001			
8	0.004		-0.001			
9	0.005		0.000			
10	0.003		-0.002			
11	0.007		0.002			
12	0.005		0.000			
13	0.007		0.002			
14	0.006		0.001			
15	0.005		0.000			
16	0.003		-0.002			
17	0.007		0.002			
18	0.003		-0.002			
19	0.003		-0.002			
20	0.005		0.000			
21	0.004		-0.001			
22	0.003		-0.002			
23	0.005		0.000			
24	0.004		-0.001			

表 12 0-2.00 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值 /mg/L	初始零 值/mg/L	初始零值与 测量值偏差 /mg/L	最大变化 幅度 /mg/L	量程校正 液浓度 /mg/L	最大变化幅 度/量程值/%
1	0.001	0.002	-0.001	0.006	2.00	0.28
2	0.004		0.002			
3	0.002		0.000			
4	0.008		0.006			
5	0.002		0.000			
6	0.003		0.001			
7	0.004		0.002			
8	0.000		-0.002			
9	0.005		0.003			
10	0.003		0.001			

11	0.007		0.005			
12	0.004		0.002			
13	0.008		0.006			
14	0.001		-0.001			
15	0.003		0.001			
16	0.007		0.005			
17	0.003		0.001			
18	0.008		0.006			
19	0.002		0.000			
20	0.007		0.005			
21	0.001		-0.001			
22	0.000		-0.002			
23	0.003		0.001			
24	0.008		0.006			

表 13 0-10.00 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值 /mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与 测量值偏差 /mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正 液浓度 /mg/L	最大变化幅 度/量程值/%
1	0.001	0.001	0.000	0.008	10.00	0.08
2	0.000		-0.001			
3	0.002		0.001			
4	0.001		0.000			
5	0.004		0.003			
6	0.006		0.005			
7	0.005		0.004			
8	0.007		0.006			
9	0.003		0.002			
10	0.006		0.005			
11	0.008		0.007			
12	0.009		0.008			
13	0.002		0.001			
14	0.003		0.002			
15	0.006		0.005			
16	0.005		0.004			
17	0.005		0.004			
18	0.009		0.008			
19	0.003		0.002			
20	0.007		0.006			
21	0.006		0.005			
22	0.002		0.001			
23	0.004		0.003			
24	0.006		0.005			

B 厂家总铬在线监测仪对不同量程进行了不同的零点漂移测定，得出在 0~0.50mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 1.20%，实验数据见表 14；0~2.00mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 0.60%，实验数据见表 15；0~5.00mg/L 量程时零点漂移最大变化幅度为 0.14%。实验数据见表 16。

表 14 B 厂家 0~0.50 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值/mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与测 量值偏差 /mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正 液浓度 /mg/L	最大变化幅 度/量程值 /%
1	0.003	0.006	-0.003	0.006	0.50	1.20
2	0.007		0.001			
3	0.008		0.002			
4	0.002		-0.004			
5	0.009		0.003			
6	0.012		0.006			
7	0.003		-0.003			
8	0.008		0.002			
9	0.005		-0.001			
10	0.009		0.003			
11	0.002		-0.004			
12	0.007		0.001			
13	0.005		-0.001			
14	0.009		0.003			
15	0.008		0.002			
16	0.007		0.001			
17	0.012		0.006			
18	0.011		0.005			
19	0.009		0.003			
20	0.007		0.001			
21	0.005		-0.001			
22	0.010		0.004			
23	0.009		0.003			
24	0.008		0.002			

表 15 0~2.00 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测 量值/mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与 测量值偏差 /mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正 液浓度 /mg/L	最大变化幅 度/量程值 /%
1	0.005	0.007	-0.002	0.012	2.00	0.60
2	0.009		0.002			
3	0.006		-0.001			

4	0.010		0.003			
5	0.011		0.004			
6	0.012		0.005			
7	0.004		-0.003			
8	0.008		0.001			
9	0.003		-0.004			
10	0.006		-0.001			
11	0.005		-0.002			
12	0.008		0.001			
13	0.009		0.002			
14	0.005		-0.002			
15	0.004		-0.003			
16	0.013		0.006			
17	0.014		0.007			
18	0.018		0.012			
19	0.009		0.002			
20	0.009		0.001			
21	0.008		0.001			
22	0.006		-0.001			
23	0.004		-0.003			
24	0.008		0.001			

表 16 0-5.00 mg/L 量程总铬在线连续监测仪的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值/mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与 测量值偏差 /mg/L	最大变化 幅度 /mg/L	量程校正 液浓度 /mg/L	最大变化 幅度/量程 值/%
1	0.003	0.002	0.001	0.007	5.000	0.14
2	0.003		0.001			
3	0.001		-0.001			
4	0.005		0.003			
5	0.001		-0.001			
6	0.001		-0.001			
7	0.009		0.007			
8	0.002		0.000			
9	0.006		0.004			
10	0.005		0.003			
11	0.004		0.002			
12	0.002		0.000			
13	0.003		0.001			
14	0.005		0.003			
15	0.004		0.002			
16	0.001		-0.001			

17	0.003		0.001			
18	0.008		0.006			
19	0.004		0.002			
20	0.001		-0.001			
21	0.006		0.004			
22	0.004		0.002			
23	0.003		0.001			
24	0.007		0.005			

根据仪器所测数据，C 厂家总铬在线监测仪对 0~0.50mg/L 量程时的零点漂移最大变化幅度为 0.80%，数据见表 17；0~5.00mg/L 量程时的零点漂移最大变化幅度为 0.30%，数据见表 18。

表 17 C 厂家总铬在线连续监测仪 0~0.50mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值/mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与测 量值偏差/mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	最大变化幅度 /量程值/%
1	0.003	0.000	0.003	0.003	0.40	0.80
2	0.000		0.000			
3	0.001		0.001			
4	0.000		0.000			
5	0.000		0.000			
6	0.002		0.002			
7	0.000		0.000			
8	0.000		0.000			
9	0.001		0.001			
10	0.000		0.000			
11	0.000		0.000			
12	0.000		0.000			
13	0.001		0.001			
14	0.000		0.000			
15	0.001		0.001			
16	0.000		0.000			
17	0.002		0.002			
18	0.001		0.001			
19	0.000		0.000			
20	0.000		0.000			
21	0.001		0.001			
22	0.000		0.000			
23	0.002		0.002			
24	0.000		0.000			

表 18 C 厂家总铬在线连续监测仪 0~5.00mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液 测量值/mg/L	初始零值 /mg/L	初始零值与测 量值偏差/mg/L	最大变化 幅度/mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	最大变化幅 度/量程值 /%
1	0.012	0.000	0.012	0.012	4.00	0.30
2	0.009		0.009			
3	0.008		0.008			
4	0.004		0.004			
5	0.005		0.005			
6	0.007		0.007			
7	0.002		0.002			
8	0.003		0.003			
9	0.005		0.005			
10	0.004		0.004			
11	0.003		0.003			
12	0.004		0.004			
13	0.002		0.002			
14	0.003		0.003			
15	0.004		0.004			
16	0.001		0.001			
17	0.002		0.002			
18	0.003		0.003			
19	0.004		0.004			
20	0.002		0.002			
21	0.003		0.003			
22	0.004		0.004			
23	0.003		0.003			
24	0.004		0.004			

综合各厂家的实验数据，本标准提出零点漂移的技术指标为测定量程 $\pm 5\%$ 以内。

5.2.5 量程漂移

量程漂移是采用量程校正液，在零点漂移实验的前后分别测定 3 次。计算平均值，由零点漂移试验前测量值减去试验后的测量值的变化幅度，求出相对于量程的百分率。

A 厂家总铬在线监测仪对 0~0.05mg/L 量程、0~5.00mg/L 和量程 0~10.00mg/L 量程的量程漂移进行测定，得出在 0~0.05mg/L 量程时量程漂移最大值为-4.00%；0~5.00mg/L 量程时量程漂移最大值为 0.92%；0~10.00mg/L 量程漂移最大值为-0.53%。实验数据见表 19、表 20、表 21。

表 19 0~0.05 mg/L 量程总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值/%
1	0.048	0.047	0.001	0.05	2.00
2	0.049	0.051	-0.002		-4.00
3	0.051	0.050	0.001		2.00
平均值	0.049	0.049	0.000		2.67

表 20 0~5.00 mg/L 量程总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验 前测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值/%
1	5.070	5.034	0.036	5.00	0.72
2	5.086	5.043	0.043		0.86
3	5.076	5.030	0.046		0.92
平均值	5.077	5.036	0.042		0.83

表 21 0~10.00 mg/L 量程总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	10.159	10.147	0.012	10.0	0.12
2	10.287	10.340	-0.053		-0.53
3	10.231	10.210	0.021		0.21
平均值	10.226	10.232	-0.007		-0.29

B 厂家总铬在线监测仪对低、中、高三种量程进行了不同的量程漂移测定，得出在 0~0.5mg/L 量程时量程漂移最大值为 4.0%；0~2.0mg/L 量程时量程漂移最大值为-2.5%；0~5.0mg/L 量程时量程漂移最大值为-2.6%。实验数据见表 22、表 23、表 24。

表 22 0~0.50 mg/L 量程 B 厂家总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	0.49	0.47	0.02	0.50	4.0
2	0.48	0.47	0.01		2.0
3	0.49	0.47	0.02		4.0
平均值	0.487	0.47	0.017		3.3

表 23 0-2.00 mg/L 量程 B 厂家总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	2.02	2.00	0.02	2.00	1.0

2	2.01	2.06	-0.05		-2.5
3	2.00	2.05	-0.05		-2.5
平均值	2.01	2.037	-0.027		-1.3

表 24 0-5.00 mg/L 量程 B 厂家总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	5.00	5.11	-0.11	5.00	-2.2
2	5.02	5.07	-0.05		-1.0
3	5.04	5.17	-0.13		-2.6
平均值	5.02	5.12	-0.10		-1.9

C 厂家总铬在线监测仪对 0~0.50mg/L 量程和 0~5.00mg/L 量程的量程漂移进行测定，得出在 0~0.50mg/L 量程时量程漂移最大值为-1.25%；0~5.00mg/L 量程时量程漂移最大值为-0.83%。实验数据见表 25、表 26。

表 25 0~0.50 mg/L 量程 C 厂家总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	0.398	0.402	-0.004	0.40	-1.00
2	0.396	0.401	-0.005		-1.25
3	0.395	0.399	-0.004		-1.00
平均值	0.396	0.401	-0.005		-1.25

表 26 0~5.00 mg/L 量程 C 厂家总铬在线监测仪的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验 前测量值/mg/L	零点漂移试验后 测量值/mg/L	偏差 /mg/L	量程校正液 浓度/mg/L	偏差/量程值 /%
1	3.956	3.989	-0.033	4.00	-0.83
2	3.984	3.992	-0.008		-0.20
3	3.976	3.995	-0.019		-0.48
平均值	3.972	3.992	-0.020		-0.50

综合各厂家的实验数据，本标准提出量程漂移的技术指标为测定量程±5%以内。

5.2.6 检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168)的方法，对于本工作的实验，重复测定至少 20 个空白样品，计算空白信号的标准偏差 S。

计算方法见公式：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (4)$$

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。

国标法《水质 总铬的测定》（GB7466-87）使用光程为 30mm 的比色皿检测下限为 0.004mg/L。

根据 A 厂家在线监测仪器 20 次测量零液浓度的标准偏差为 3.1×10^{-3} mg/L， $t_{(19,0.99)}=2.86$ ，则计算该厂在线仪器的检测下限为 0.009mg/L。

B 厂家在线监测仪器在方法选定的条件下，稳定仪器，以零液作为水样连续进样 20 次，根据实验结果进行计算标准偏差为 1.8×10^{-3} mg/L。测得总铬在线仪器的检出限为 0.005mg/L。

C 厂家在线监测仪器在方法选定的条件下，以零液作为水样连续进样 20 次，根据实验结果进行计算标准偏差为 7.5×10^{-4} mg/L。测得六价铬在线仪器的检出限为 0.002mg/L。实验数据见表 27。

表 27 检出限测定数据

样品编号	A 厂家/ mg/L	B 厂家/ mg/L	C 厂家/ mg/L
1	0.007	0.008	0.003
2	0.005	0.003	0.001
3	0.006	0.006	0.000
4	0.007	0.001	0.001
5	0.008	0.002	0.000
6	0.015	0.003	0.000
7	0.003	0.004	0.001
8	0.008	0.001	0.000
9	0.008	0.002	0.000
10	0.005	0.003	0.001
11	0.004	0.004	0.000
12	0.001	0.003	0.000
13	0.003	0.001	0.002
14	0.005	0.005	0.000
15	0.001	0.001	0.000
16	0.008	0.001	0.001
17	0.006	0.002	0.002
18	0.004	0.001	0.001
19	0.008	0.003	0.000
20	0.007	0.004	0.000

平均值	0.006	0.003	0.0006
标准偏差	3.1×10^{-3}	1.8×10^{-3}	7.5×10^{-4}
$t_{(19,0.99)}$	2.86	2.86	2.86
检出限	0.009	0.005	0.002

综合各厂家的实验数据，本标准提出检出限为 0.01mg/L。

5.2.7 测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168)的方法，以 4 倍检出限作为测定下限。根据各厂家的实验数据，本标准提出测定下限为 0.04mg/L。

5.2.8 测定范围

测定范围指在限定误差能满足要求的前提下，特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。根据 5.2.7 本标准提出测定下限为 0.04mg/L，测定上限根据各个厂家规定的指标要求，均能满足本标准规定的总铬标准液浓度在 5.00mg/L 以内。本标准提出测定范围 0.04~5.00mg/L。

5.2.9 分析时间

分析时间以仪表开始启动运行采取样品到仪表分析出测量结果所需时间表示。

A 厂家在线分析仪对标准样品平均分析时间为 30min；B 厂家在线分析仪的对标准样品平均分析时间为 30min；C 厂家在线分析仪对标准样品的平均分析时间为小于 45min。

考虑到实施中的可操作性，故确定分析时间≤50min。

5.2.10 电压稳定性

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 次或 3 次以上测定，计算各测定值与平均值之差相对于量程的百分率。取计算值的最大值为电压稳定性。

A 厂家在线监测仪电压稳定性实验数据见表 28。在 2.00mg/L 量程时，得出两电压下的所测平均值为 2.02 mg/L、2.01mg/L，计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率，最大值分别为 1.0%、-1.5%。

表 28 A 厂家在线监测仪在 2.00mg/L 量程时所测数据

测量数据	198V/mg/L	偏差/量程值/%	242V/mg/L	偏差/量程值/%
NO.1	2.02	0.5	2.02	0.5
NO.2	2.01	0.0	2.01	0.0
NO.3	2.00	-0.5	2.03	1.0
NO.4	2.00	-0.5	2.02	0.5
NO.5	2.03	1.0	1.98	-1.5

平均值	2.01		2.01	
-----	------	--	------	--

表 29 B 厂家在线监测仪在 0.5mg/L 量程校正液浓度时所测数据

测量数据	198V/mg/L	偏差/量程值/%	242V/mg/L	偏差/量程值/%
NO.1	0.49	2.0	0.48	-2.4
NO.2	0.48	0.0	0.49	-0.4
NO.3	0.49	2.0	0.49	-0.4
NO.4	0.47	-2.0	0.49	-0.4
NO.5	0.47	-2.0	0.51	3.6
平均值	0.48		0.492	

根据表 29 所得数据，0.5mg/L 量程校正液浓度时，在 198V 和 242V 两电压下所测平均值分别为 0.48 mg/L、0.492mg/L，计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率，最大值分别为 2.0%、3.6%。

表 30 B 厂家在线监测仪在 5.00mg/L 量程校正液浓度时所测数据

测量数据	198V/mg/L	偏差/量程值/%	242V/mg/L	偏差/量程值/%
NO.1	5.00	-0.4	5.04	0.2
NO.2	5.02	0.0	5.02	-0.2
NO.3	5.03	0.2	5.04	0.2
NO.4	5.02	0.0	5.02	-0.2
NO.5	5.01	-0.2	5.03	0.0
平均值	5.02		5.03	

根据表 30 所得数据，5.00mg/L 量程校正液浓度时，在 198V 和 242V 两电压下所测平均值分别为 5.02mg/L、5.03mg/L，计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率，最大值分别为-0.4%、0.2%。

C 厂家在线监测仪的电压稳定性实验数据总结见表 31。在 2.50mg/L 量程时，得出两电压下的所测平均值为 2.482 mg/L、2.511mg/L，计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率，最大值分别为-0.8%、0.8%。

表 31 C 厂家在线监测仪在 2.50mg/L 量程时所测数据

测量数据	198V/mg/L	偏差/量程值/%	242V/mg/L	偏差/量程值/%
NO.1	2.462	-0.8	2.501	-0.4
NO.2	2.478	-0.2	2.504	-0.3
NO.3	2.495	0.5	2.532	0.8
NO.4	2.491	0.4	2.514	0.1
NO.5	2.485	0.1	2.502	-0.4
平均值	2.482		2.511	

综合各厂家的试验数据，不同量程的电压（198V 和 242V）稳定性五次测定最大值均

在±5%以内。

5.2.11 平均无故障连续运行时间（MTBF）

指自动在线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。经过多个厂家的测试 MTBF≥720h/次。

5.2.12 实际水样比对实验

选择低浓度水样为接近测定下限，规定为≤0.1 mg/L；中浓度水样为总铬水质自动在线监测仪中等程度量程，规定为 1~2 mg/L；高浓度水样为总铬水质自动在线监测仪最大量程。分别用总铬水质自动在线监测仪和 GB 7466 进行测定。对每种浓度水平的水样均应进行比对试验，每种水样用总铬水质自动在线监测仪测定次数应不少于 10 次，用 GB 7466 测定次数应不少于 3 次。计算水样相对误差绝对值的平均值（ $\bar{A}$ ），计算方法见公式（5）。

$$\bar{A} = \frac{\sum |X_n - \bar{B}|}{n\bar{B}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$\bar{A}$ ——水样相对误差绝对值的平均值；

X_n ——总铬水质自动在线监测仪测定水样第 n 次的测量值；

$\bar{B}$ ——用 GB 7466 测定水样的平均值；

n ——比对试验次数。

A 厂家分别用电镀废水和制革废水进行比对实验。电镀废水水样比对实验结果见表 32。皮革废水比对实验结果见表 33。

表 32 A 厂家电镀废水高、中、低三种浓度比对实验结果

次数	国标法 / mg/L	仪器测试量值 / mg/L	国标法/ mg/L	仪器测试量值 / mg/L	国标法/ mg/L	仪器测试量值 / mg/L
1	0.089	0.087	1.274	1.259	5.999	6.021
2	0.087	0.084	1.271	1.257	6.001	6.035
3	0.088	0.088	1.280	1.236	5.998	6.010
4		0.083		1.251		6.176
5		0.087		1.259		6.108
6		0.081		1.263		6.081
7		0.086		1.276		6.211
8		0.082		1.249		6.095
9		0.083		1.237		6.013

1		0.085		1.263		6.115
平均值	0.088	0.085	1.275	1.255	5.999	6.087
$\bar{A}$	3.86%		1.58%		1.45%	

表 33 A 厂家制革废水高、中、低三种浓度比对实验结果

次数	国标法/ mg/L	仪器测试量值 / mg/L	国标法/ mg/L	仪器测试量值 / mg/L	国标法/ mg/L	仪器测试量值 / mg/L
1	0.098	0.098	1.892	1.902	7.531	7.578
2	0.097	0.095	1.904	1.982	7.527	7.611
3	0.096	0.091	1.906	1.934	7.520	7.512
4		0.091		1.925		7.603
5		0.091		1.943		7.511
6		0.098		1.962		7.641
7		0.095		1.937		7.584
8		0.092		1.930		7.589
9		0.098		1.921		7.531
10		0.098		1.915		7.631
平均值	0.097	0.095	1.901	1.935	7.526	7.579
$\bar{A}$	3.20%		1.81%		0.78%	

B 厂家用制革废水进行比对实验。制革废水比对实验结果见表 34。

表 34 B 厂家制革废水高、中、低三种浓度比对实验结果

次数	国标法/ mg/L	在线仪器测试量值/ mg/L	国标法 / mg/L	在线仪器 测试量值/ mg/L	国标法/ mg/L	在线仪器 测试量值/ mg/L
1	0.094	0.102	1.755	1.747	4.737	4.753
2	0.096	0.099	1.758	1.793	4.735	4.760
3	0.095	0.101	1.757	1.780	4.737	4.713
4		0.101		1.696		4.685
5		0.098		1.810		4.701
6		0.101		1.740		4.770
7		0.097		1.704		4.743
8		0.100		1.784		4.672
9		0.099		1.820		4.692
10		0.097		1.775		4.720
11		0.099		1.768		
12		0.100				

13		0.101				
平均值	0.095	0.996	1.757	1.765	4.736	4.721
$\bar{A}$	4.91%		1.68%		0.67%	

C 厂家对镀铬废水进行比对实验，水样比对实验结果见表 35。

表 35 C 厂家镀铬废水高、中、低三种浓度比对实验结果

次数	国标法/ mg/L/	在线仪器测试 量值/ mg/L	国标法/ mg/L	在线仪器测试 量值/ mg/L	国标法/ mg/L	在线仪器测试 量值/ mg/L
1	0.060	0.056	1.73	1.56	18.32	17.5
2	0.063	0.060	1.75	1.47	18.29	16.8
3	0.062	0.055	1.75	1.58	18.30	17.2
4		0.058		1.49		16.7
5		0.060		1.63		17.9
6		0.058		1.52		18.0
7		0.057		1.55		17.1
8		0.059		1.61		17.4
9		0.057		1.58		16.9
10		0.060		1.52		17.5
11		0.061		1.47		17.8
12		0.058		1.63		17.6
13		0.059		1.48		17.8
14		0.060		1.53		17.4
15		0.057		1.42		18.2
平均值	0.062		1.74		18.30	
$\bar{A}$	5.96%		11.7%		4.7%	

根据各厂家对实际数据的分析，比对试验的相对误差其技术规范确定为 $\leq 15\%$ 是可行的。

5.2.13 提出技术指标

在对各厂家总铬在线监测仪进行实际测量的基础上，通过数据分析，提出在线监测仪的技术要求，见表 36。

根据《国控重点污染源自动监控能力建设项目污染源监控现场端建设规范》（环发[2008] 25 号）第三章节“现场安装”中对监控站房的要求：仪器的环境温度为（10~35）℃，测试过程中温度变化幅度应在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内；相对湿度为（65 $\pm$ 20）%；供电电压为交流电压（220 $\pm$ 22）V；电源频率为（50 $\pm$ 0.5）Hz。除上述要求外，本标准还要求废水水温为（0~60）℃；废水介质为 pH 1~12。

表 36 总铬水质自动在线监测仪的性能指标

项 目	技 术 指 标
精密度	≤5%
准确度	±5%以内
直线性	≤5%
零点漂移	量程的±5% 以内
量程漂移	量程的±5% 以内
检出限	0.01 mg/L
平均无故障运行时间	≥720 小时/次
电压稳定性	≤±5%
实际水样比对试验	15%以内
分析时间	≤50min

5.6 技术要求的确定依据

针对总铬自动在线监测仪的技术要求本标准要求包括基本要求、性能要求和安全要求三个方面。

5.6.1 基本要求

基本要求结合了生产厂家现有仪器操作说明书和《标牌》（GB/T13306）综合提出的，针对显示器、机箱外壳表面等主要部件做出规定。

5.6.2 性能要求

性能要求对总铬自动在线监测仪预消解单元、进样/计量单元、分析单元、控制单元分别进行了相关规定。其中对预消解单元的材料构造和要求进行了描述；对进样/计量单元的结构材质、计量准确性、自动清洗进行了详细描述；对分析单元的材质、输出信号稳定性、自校准功能进行了详细描述；对控制单元的故障信息反馈、模拟量和数字量输出接口进行了描述，对数据储存和管理、数据查询和检索情况等功能按照《国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》（环发[2009]88 号）做出相关规定。

5.6.3 安全要求

考虑到涉及人体健康、职业安全等因素对安全要求做了相关规定。

5.7 操作说明书

总铬水质自动在线监测仪的操作说明书符合《环境保护产品技术制订技术导则》（HJ498）。应至少包括以下内容：现场安装条件及方法、六价铬水质自动在线监测仪操作

方法、试剂使用方法、常见故障处理、废液处置方法。

6 与国标方法比对结果统计检验

6.1 分析方法的统计检验

总铬在线的监测方法与《水质 总铬的测定》(GB/T 7466-87)方法,进行 F 检验和 t 检验,确定两种方法是否有系统误差。

通过方法的统计检验,按照正态分布可以说明总铬在线的监测的偶然误差、系统误差和不确定度。

6.1.1 低浓度(0.05mg/L)测量数据的统计检验

各厂家的实验数据及分析结果见表 37。

表 37 国标法和在线监测法在 0.05mg/L 量程时的实验数据及分析

厂家	A (0.05mg/L)		B (0.05mg/L)		C (0.05mg/L)	
方法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法
测定值 /mg/L	0.051	0.048	0.048	0.051	0.048	0.051
	0.053	0.049	0.051	0.048	0.051	0.049
	0.055	0.051	0.050	0.048	0.050	0.051
	0.057	0.047	0.047	0.050	0.047	0.052
	0.051	0.050	0.048	0.049	0.048	0.048
					0.051	0.049
平均值 X /mg/L	0.053	0.049	0.0488	0.0492	0.0491	0.05
标准偏差 S/ mg/L	0.0026	0.0016	0.0016	0.0013	0.0017	0.0015
F 计算	2.6		1.5		1.28	
F 查表	$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 5, 5)}=7.15$	
精密度比较	$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 5, 5)}$	
t 计算	0.34		0.53		1.15	
t 查表	$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 10)}=2.23$	
准确度比较	$t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 8)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 8)}$		$t_{\text{计算}} > t_{(0.05, 4)}$	

以 A 厂家监测数据为例说明计算过程:

① F 检验

计算标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(其中, n 为试验次数, x_i 为样品测定值; $\bar{x}$ 为样品多次测定平均值)

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = (2.6 \times 10^{-3})^2 / (1.6 \times 10^{-3})^2 = 2.6$$

置信度为 95%，查 F 分布表(单边)， $F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$ ， $F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 2)}$

则说明用这两种方法监测结果精密度不存在系统误差。

② t 检验

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

计算两种方法的合并标准差，得 $S_p=1.76 \times 10^{-3}$

$$t_{\text{计算}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 0.34$$

置信度为 95%，查表 t 分布表， $t_{(0.05, 8)}=2.31$ ， $t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 8)}$

则说明对于较低浓度量程时（0.05mg/L）置信度为 95%，在线仪器方法与国标方法在准确度不存在系统误差。

5.4.2 高浓度（2.50~5.00mg/L）测量数据的统计检验

各厂家的实验数据及分析结果见表 38。

表 38 国标法和在线监测法在 2.50~5.00mg/L 量程时的实验数据及分析

厂家	A（5.00mg/L）		B（5.00mg/L）		C（2.50mg/L）	
方法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法
测定值 /mg/L	5.049	5.120	5.05	5.00	2.47	2.56
	5.186	5.014	5.05	5.02	2.52	2.49
	5.089	5.213	5.10	5.04	2.54	2.58
	5.042	5.223	5.07	5.13	2.56	2.47
	5.073	5.231	5.06	5.05	2.49	2.53
					2.53	2.51
平均值 X /mg/L	5.088	5.160	5.066	5.048	2.518	2.523
标准偏差 S /mg/L	0.058	0.093	0.021	0.050	0.033	0.042
F 计算	2.58		5.6		1.6	
F 查表	$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 5, 5)}=7.15$	
精密度比较	$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 5, 5)}$	
t 计算	1.81		0.92		0.27	
t 查表	$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 10)}=2.23$	
准确度比较	$t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 8)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 8)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 4)}$	

以 B 厂家监测数据为例说明计算过程：

①F 检验：

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = (1.2 \times 10^{-2})^2 / (8.1 \times 10^{-3})^2 = 5.6$$

置信度为 95%，查 F 分布表(单边)， $F_{(0.025, 4, 4)} = 9.6$ ， $F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$

则说明用这两种方法监测结果精密度不存在系统误差。

②t 检验：

根据表 24 中数据，计算两种方法的合并标准差： $s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$
得 $S_p = 3.1 \times 10^{-2}$

$$t_{\text{计算}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 0.92$$

查表 t 分布表，得 $t_{(0.05, 8)} = 2.31$ ， $t_{\text{计算}} < t_{(0.05, 4)}$

则置信度为 95%，在线仪器方法与国标方法在准确度上不存在系统误差。

6.2 可行性分析

总铬实现连续在线监测，关键是预处理氧化消解步骤要准确可靠。另外以分光光度原理实现在线监测，其分析方法准确可靠而且灵敏度较高，操作简单，成本低廉，得到广泛应用。但是遇到混浊、色度较高(特别是红色)的样品时，方法受到限制。此时通常使用锌盐沉淀法分离干扰物，若经沉淀分离后仍存在有机物干扰，则需进一步使用高锰酸钾氧化法破坏有机物后再行测定。这就需要预处理步骤解决基体干扰问题，对色度和浊度较高含铬工业废水，其预处理方法还需要进一步研发，本标准的技术要求主要针对较清洁的环境样品。

总铬在线连续监测仪的技术指标包括相对标准偏差、相对误差、零点漂移、量程漂移、检出限、分析时间等通过多个厂家的实测数据进行分析验证，基本符合目前总铬在线连续监测仪的水平。

关于废液处理，废液由仪器的液体排放管排放，其中用于仪器管路及检测池清洗的废液由仪器的右侧排放管直接排放，仪器运行过程中使用试剂产生的废液通过收集废液管用废液桶收集，收集废液的容器置于收集废液管下，废液应集中处理。

总铬在线监测仪的废液呈酸性，不含其它危险成分，只需用碱中和至中性即可直接排放。

7 实施本标准的管理措施、技术措施建议

水质在线监测仪器发展速度很快，规范行业的发展，提高行业发展的技术水平，需要

制定在线监测仪器的技术要求和监测方法。本标准为国内首次制定，在国际上也没有相应的标准，其技术要求和技术指标的提出是在分析大量实测数据基础上提出的，并且充分考虑了设备的先进性、可靠性和实用性。通过对厂家监测仪器的调查和对实际环境样品的数据测定，发现仪器对高色度和高浊度的环境样品的预处理技术需要进一步提高。