

DB44

广东省地方标准

DB 44/ T1823—2016

锌水质自动在线监测仪技术要求

Specifications for Automatic/On-Line Monitoring of Zinc in Water

(发布稿)

2016 - 03 - 07 发布

2016 - 06 - 07 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 仪器组成和测量范围	2
5 性能指标及检测方法	3
6 技术要求	10
7 操作说明书	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《广东省环境保护条例》，规范锌水质自动在线监测仪的技术性能，制订本标准。

本标准规定了锌水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法，锌水质自动在线监测仪须符合本标准的要求。

本标准归口管理单位：广东省环境保护厅。

本标准主要起草单位：广东环协环保职业技能培训中心、广州市怡文环境科技股份有限公司。

本标准参与起草单位：深圳市朗石科学仪器有限公司、深圳市世纪天源环保技术有限公司。

本标准主要起草人：李苑彬、邹耀、张帅、张创荣、石平、曾苑汕、黄定刚、刘承华、陈尧、黄丝丝。

本标准由广东省环境保护厅解释。

锌水质自动在线监测仪技术要求

1 适用范围

本标准规定了锌水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于对地表水（I类水除外）、生活污水和工业废水中锌水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型、性能检测和验收。

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 4208	外壳防护等级（IP代码）
GB 4793.1	测量、控制和实验室用电气设备的安全要求
GB 7472	水质 锌的测定 双硫腭分光光度法
GB/T 3914	化学试剂 阳极溶出伏安法通则
GB/T 13306	标牌

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

示值误差 mean error

仪器的测定值与真值的相对误差。

3.2

标样核查 check with standard solution

仪器测量标准溶液，判定仪器示值的准确性。

3.3

定量下限 limit of quantification

在满足示值误差要求的前提下仪器能够测定待测物质的最小浓度。

3.4

零点漂移 zero drift

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测量浓度值为检测范围上限值5%的标准溶液，仪器测定值和初始值之间的偏差相对于检测范围上限值的百分率。

3.5

量程漂移 measuring range drift

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测量浓度值为检测范围上限值80%的标准溶液，仪器的测定值和初始值之间的偏差相对于检测范围上限值的百分率。

3.6

环境温度稳定性 interference of environmental temperature

仪器在不同的环境温度下测量标准溶液，测定值与初始值的相对误差。

3.7

离子干扰 interference of ions

仪器对加入干扰离子的标准溶液进行测量，测定值与真值的示值误差。

3.8

记忆效应 memory effect

仪器完成某一标准溶液或水样测定后对下一个测定结果的影响程度。

3.9

加标回收率 recovery

仪器分别测定加入一定标准溶液前后的实际水样，计算加入标准溶液后测定值的增量相对于理论加入量的百分率。

3.10

运行日志 running record

在运行过程中仪器自动记录测试条件、故障、维护等状态信息及日常校准，参数变更等维护记录。

3.11

最小维护周期 minimum period between maintenance operations

在检测过程中不对仪器进行任何形式的人工维护（包括更换试剂、校准仪器等），直到仪器不能保持正常测定状态或测定结果不满足相关要求的总运行时间（小时）。

3.12

数据有效率 availability of data

在规定时间内示值误差满足要求的测试数据总数占所有测试数据总数的百分率。

3.13

一致性 conformity

在相同测试条件下多台仪器测定值的接近程度。

4 仪器组成和测量范围

4.1 仪器组成

仪器的基本组成单元如图1所示，主要包含以下单元：

- 1) 进样/计量单元：包括水样、标准溶液、试剂导入部分（含水样通道和标样通道）和计量部分。
- 2) 消解单元：将水样中锌及其化合物转化为锌离子的部分。
- 3) 分析单元：由反应模块和检测模块组成，通过控制单元完成对待测物质的自动在线分析，并将测定值转换成电信号输出的部分。
- 4) 控制单元：包括系统控制硬件和软件，实现进样/计量、消解、分析和排液等操作的部分。

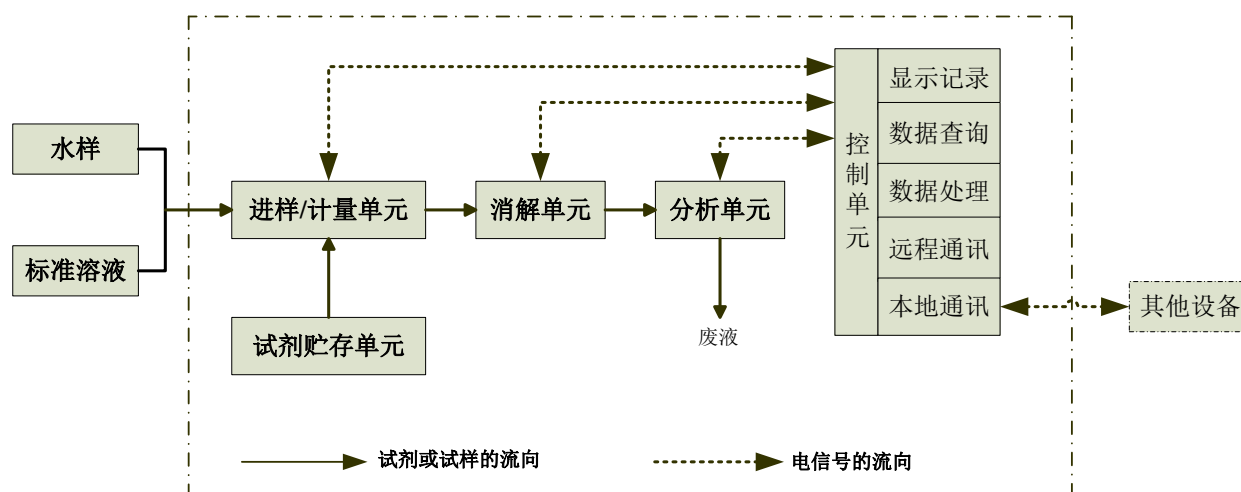


图 1 仪器的基本组成单元

4.2 测量范围

本标准测量范围为 (0.1~10) mg/L。

5 性能指标及检测方法

5.1 性能指标

表1 锌水质自动在线监测仪的性能指标

指标名称	性能指标	检测方法
示值误差	±5%	5.5.1
定量下限	≤0.10 mg/L	5.5.2
精密度	≤5%	5.5.3
零点漂移	±5%	5.5.4
量程漂移	±5%	5.5.5
电压稳定性	±5%	5.5.6
环境温度稳定性	±10%	5.5.7
离子干扰	±20%	5.5.8
记忆效应	±10%	5.5.9

标样加入试验	80%~120%		5.5.10
实际水样比对试验	0.10 mg/L≤浓度≤1.00 mg/L	±0.10 mg/L	5.5.11
	浓度>1.00 mg/L	≤15%	
最小维护周期	≥ 168 小时		5.5.12
数据有效率	≥ 90%		5.5.13
一致性	≤10%		5.5.14

5.2 检测条件

5.2.1 环境温度（5~40）℃。

5.2.2 相对湿度（65±20）%。

5.2.3 电源电压 交流电压（220±22）V。

5.2.4 电源频率（50±0.5）Hz。

5.2.5 水样温度（0~60）℃。

5.2.6 水样酸碱度 pH 值 6~9。

5.2.7 水样悬浮物 50 mg/L 以内。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水：不含锌的蒸馏水。

5.3.2 锌标准贮备液：ρ=100.0 mg/L

依照 GB 7472 称取 0.1000 g 锌粒（纯度 99.9%）溶于 5 mL 盐酸中，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀稀释至标线，混匀。或选用有证标准物质。

5.3.3 校正液：按仪器说明书要求配制。

5.3.4 其余试剂：按仪器说明书要求配制。

5.4 试验准备及校正

5.4.1 连接电源，按照仪器说明书规定的预热时间至仪器正常运行。

5.4.2 按照仪器说明书规定，用校正液对仪器进行校验。

5.5 检测方法

5.5.1 示值误差

仪器分别对浓度值为检测范围上限值20%和80%的标准溶液连续测定7次，计算每个标准溶液7次测定值的平均值与已知标准溶液浓度的相对误差，取两个标准溶液相对误差值的较大值作为仪器示值误差的判定值。

标准溶液相对误差的计算方法如公式（1）：

$$Re = \frac{\bar{x} - C}{C} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中:

Re——标准溶液的相对误差, %;

\bar{x} ——标准溶液测定值的平均值;

C——标准溶液的浓度值。

5.5.2 定量下限

仪器在相同的条件下连续测量浓度值为检测范围上限值 5% 的标准溶液 7 次, 计算 7 次测定值的标准偏差 S, 所得标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。计算方法如公式 (2) 和 (3):

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

$$LOQ = 10 \times S \dots\dots\dots(3)$$

式中:

LOQ ——定量下限;

S —— 7 次测量值的标准偏差;

n ——测定次数;

x_i ——第 i 次测定值;

\bar{x} —— 7 次测定值的平均值。

5.5.3 精密度

仪器测量浓度值为检测范围上限值 50% 的标准溶液, 连续测定 7 次, 计算 7 次测定值的相对标准偏差, 以该相对标准偏差作为精密度的判定值。计算方法如公式 (4):

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中:

S_r —— 仪器的精密度;

n —— 测定次数;

x_i —— 第 i 次测定值;

\bar{x} ——7次测定结果的平均值。

5.5.4 零点漂移

采用浓度值为检测范围上限值 5% 的标准溶液，以 1 小时为测量周期，连续测定 24 小时。取前 3 次测定值的平均值为初始值，计算后续测定值与初始测定值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。计算方法如公式（5）和（6）：

数据个数： x_1 、 x_2 、 x_3 x_{24} 共 24 个。

$$\Delta Z_i = x_i - \bar{C} \dots\dots\dots(5)$$

$$ZD = \frac{\Delta Z_{\max}}{A} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

式中：

ΔZ_i ——第 i 次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差；

x_i ——第 i 次测定值；

\bar{C} ——标准溶液初始测定值；

ZD ——仪器的零点漂移；

ΔZ_{\max} —— i 次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差的最大值；

A ——检测范围上限值。

5.5.5 量程漂移

采用浓度值为检测范围上限值 80% 的标准溶液，以 1 小时为测量周期，连续测定 24 小时。取前 3 次测定值的平均值为初始测定值，计算后续测定值与初始测定值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。计算方法如公式（7）和（8）：

数据个数： x_1 、 x_2 、 x_3 x_{24} 共 24 个。

$$\Delta Z_i = x_i - \bar{C} \dots\dots\dots(7)$$

$$RD = \frac{\Delta Z_{\max}}{A} \times 100\% \dots\dots\dots(8)$$

式中：

ΔZ_i ——第 i 次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差；

x_i ——第 i 次测定值；

\bar{C} ——标准溶液初始测定值；

RD ——仪器的量程漂移；

ΔZ_{\max} —— i 次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差中的最大值；

A——检测范围上限值。

5.5.6 电压稳定性

采用浓度值为检测范围上限值 80% 的标准溶液，仪器在初始电压 220 V 条件下测试三次，三次测定值的平均值为初始值；调节电压至 242 V，测定同一标准溶液三次；调节电压至 198 V，测定同一标准溶液三次，按公式（9）计算电压变化引起的相对误差，取两个电压下相对误差的较大值作为仪器电压稳定性的判定值。

$$\bar{V} = \frac{\bar{X} - \bar{W}}{\bar{W}} \times 100\% \text{ 或 } \bar{V} = \frac{\bar{Y} - \bar{W}}{\bar{W}} \times 100\% \dots\dots\dots(9)$$

式中：

\bar{V} ——电压变化引起的相对误差；

\bar{X} ——工作电压 242 V 条件下 3 次测定值的平均值；

\bar{W} ——工作电压 220 V 条件下 3 次测定值的平均值；

\bar{Y} ——工作电压 198 V 条件下 3 次测定值的平均值。

5.5.7 环境温度稳定性

将仪器置于恒温室内，测量浓度值为检测范围上限值 20%、80% 的标准溶液，按照 20℃、5℃、20℃、40℃、20℃ 顺序，每个环境温度连续测试 3 次，恒温条件下放置 3 小时。以三个 20℃ 条件下的测定值的平均值为初始值，按照公式（10）计算 5℃、40℃ 两种条件下第一次测定值与初始值的相对误差，取相对误差的最大值作为仪器环境温度稳定性的判定值。

$$W_t = \frac{X_2 - X_1}{X_1} \times 100\% \text{ 或 } W_t = \frac{X_3 - X_1}{X_1} \times 100\% \dots\dots\dots(10)$$

式中：

W_t ——环境温度稳定性；

X_2 ——5℃ 条件下第一次测定值；

X_1 ——三个 20℃ 条件下测定值的平均值；

X_3 ——40℃ 条件下第一次测定值。

5.5.8 离子干扰

将表 2 规定的干扰离子分别加入到标准溶液中，加入后的混合溶液中单一干扰离子的浓度应符合表 2 的要求，锌离子浓度为检测范围上限值的 50%，仪器分别连续测定三次该混合溶液的锌离子浓度，计算三次测量结果的示值误差，取示值误差的最大值作为该离子对仪器干扰的判定值。

表2 干扰离子及其浓度

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)
铬	2.0
铜	4.0
铅	4.0
镍	4.0
铁	20.0

5.5.9 记忆效应

仪器连续测定3次检测范围上限20%的标准溶液后(测试结果不作考核),再依次测定检测范围上限80%和20%的标准溶液各3次,分别计算两个标准溶液第一次测定值的示值误差,取示值误差的较大值作为仪器记忆效应的判定值。

5.5.10 加标回收率

取实际水样比对检测中任一水样进行加标回收率的试验。仪器连续测定水样3次并计算测定值的平均值,在1000.0 mL同一水样中加入1.0 mL的锌标准溶液,仪器连续测定加入标准溶液后的水样3次并计算测定值的平均值。按照公式(11)计算实际水样的加标回收率 R 。

$$R = \frac{\overline{A_2} - \overline{A_1}}{\frac{1.0 \times C}{1000.0}} \times 100\% \dots\dots\dots(11)$$

式中:

R ——水样加标回收率;

$\overline{A_2}$ ——加入标准溶液后的水样3次测量值的平均值;

$\overline{A_1}$ ——水样3次测量值的平均值;

C ——标准溶液的浓度值。

注:加标回收率中加标浓度一般为水样测定值的0.5~3倍,加入标准溶液后的浓度不超过仪器的检测范围上限值。

5.5.11 实际水样比对实验

选择三种实际水样,其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围,分别用本自动监测仪方法和实验室国标或行标方法进行测量,每种水样用仪器方法测量次数应不少于9次,用实验室国标方法或行标方法测量次数应不少于3次,在不同浓度区间分别计算每种实际水样测定值与实验室国标方法或行标方法测定值的平均值之间误差绝对值的平均值或相对误差绝对值的平均值,作为仪器实际水样比对检测误差的判定值,计算方法如公式(12)。

$$\overline{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \overline{B}|}{n \overline{B}} \times 100\% \dots\dots\dots(12)$$

式中:

\bar{A} ——水样相对误差绝对值的平均值;

x_i ——仪器测定水样第 i 次的测量值;

\bar{B} ——使用实验室国标方法测定水样的平均值;

n ——比对试验次数。

5.5.12 最小维护周期

仪器以1小时为周期对水样进行连续测量,从测量开始计时,测量过程中不对仪器进行任何形式的人工维护(包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等),直到仪器不能保持正常测量状态或连续三次测量结果示值误差超过 10% 为止的时间。

5.5.13 数据有效率

仪器以1小时为周期对水样进行连续测量,记录满足示值误差要求的数据总数 D_e ,从测量开始计时到第30天结束,计算应有数据总数 D_t 。数据有效率为满足示值误差要求的数据总数与应有数据总数的比率,计算方法见公式(13):

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \dots\dots\dots(13)$$

式中:

D ——数据有效率;

D_e ——满足示值误差要求的数据总数;

D_t ——应有数据总数。

5.5.14 一致性

在最小维护周期检测时,抽取三台仪器获得多组数据 $C_{i,j}$ (其中 i 是仪器编号, j 是时段编号),按照公式(14)计算第 j 时段三台仪器测试数据的相对标准偏差 CM_j ,再按照公式(15)计算数据的一致性 CM 。

$$CM_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t \left(C_{i,j} - \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t C_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t C_{i,j}} \times 100\% \dots\dots\dots(14)$$

$$CM = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (CM_j)^2}{m}} \dots\dots\dots(15)$$

式中：

$C_{i,j}$ ——第 i 台仪器 j 时段数据 $C_{i,j}$ ，其中 $i=1, 2, 3, j=1, 2, 3, \dots, m$ ；

CM_j ——第 j 时段三台仪器测试数据的相对标准偏差；

CM ——一致性；

t ——仪器的总台数；

m ——仪器的数据组数。

注：当 $CM_j > 10\%$ 时则视为 $CM > 10\%$ 。

6 技术要求

6.1 基本要求

- 6.1.1 仪器在醒目处应标识产品铭牌，铭牌标识应符合 GB/T 13306 的要求。
- 6.1.2 显示器无污点、损伤。所有显示界面应为中文，且字符均匀、清晰，屏幕无暗角、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。
- 6.1.3 机箱外壳应由耐腐蚀材料制成，表面无裂纹、变形、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。
- 6.1.4 产品组装应坚固、零部件无松动，按键、开关、门锁等部件灵活可靠。
- 6.1.5 主要部件均应具有相应的标识和文字说明。
- 6.1.6 应在仪器醒目位置标识分析流路图。
- 6.1.7 仪器外壳应满足 GB 4208 规定的 IP 52 防护等级的要求。

6.2 性能要求

6.2.1 进样/计量单元

- 6.2.1.1 应由防腐蚀和吸附性能较差的材料构成，不会因试剂或试样的腐蚀和吸附而影响测定结果。
- 6.2.1.2 计量部分应保证水样、标准溶液、试剂等进样的准确性。

6.2.2 消解单元

- 6.2.2.1 应采用高温、高压、紫外等消解方式，能够将水样中锌及其化合物全部转化为锌离子。
- 6.2.2.2 应采用耐腐蚀耐高温材料，且易于清洗。
- 6.2.2.3 应具有自动加热装置和温度传感器，可以设置消解时间和温度。
- 6.2.2.4 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温和恒压。

6.2.3 分析单元

6.2.3.1 反应模块应由防腐蚀的材料构造，且易于清洗。

6.2.3.2 检测模块的输出信号应稳定。

6.2.4 控制单元

6.2.4.1 应具有异常信息记录(超量程报警、缺试剂报警、部件故障报警和超标报警等)反馈功能，宜采用声光电等方式报警。

6.2.4.2 应具有对进样/计量、消解和分析等单元的手动和自动清洗功能。

6.2.4.3 应具有意外断电且再度通电后，能自动排出断电前正在测定的待测物质和试剂，自动清洗各通道并复位到重新开始测试的状态。若在断电前处于加热消解状态，再次通电后能自动冷却，并复位到重新开始测试的状态。

6.2.4.4 数据处理系统应具有数据和运行日志采集、存储、处理、显示和输出等功能，应能存储至少12个月的原始数据和运行日志，可以设置条件查询和显示历史数据。

6.2.4.5 仪器数据单位为 mg/L，小数点后至少保留两位有效数字。

6.2.4.6 应具备自动标样核查和自动校准功能，并将结果记入运行日志。

6.2.4.7 应具备高低量程自动切换的功能，量程切换时不影响监测数据的正常显示和信号的正常输出。

6.2.4.8 应具有数字量通讯接口，通过数字量通讯接口输出相关数据及运行日志，并可接收外部远程控制指令。

6.3 安全要求

6.3.1 仪器外部结构应符合 GB4793.1 的相关规定，电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于 20 MΩ。

6.3.2 仪器的电源引入线与机壳之间能承受 50 Hz, 1.5 kV 交流有效值连续 1min 电压试验，限流 5 mA，不出现飞弧和击穿现象。

6.3.3 仪器的泄漏电流不大于 5 mA。

6.3.4 应设有漏电保护装置和过载保护装置，防止人身触电和仪器意外烧毁。

6.3.5 仪器标示应符合 GB4793.1 的相关规定，高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

6.3.6 应具有良好的接地端口。

6.4 标牌

标牌应符合 GB/T 13306 标牌，至少包括以下内容：名称及型号、测定对象、测量范围、性能指标、电源种类及电压、使用温度范围、制造商名称、生产日期及出厂编号、执行标准。

7 操作说明书

锌水质自动在线监测仪的操作说明书应至少包括以下内容：仪器原理、仪器构造图、测试流程图、现场安装条件及方法、仪器操作方法、部件标识及注意事项、有毒有害物质（部件）警告标识、仪器校准用等试剂配制方法及使用方法、常见故障处理、废液处置方法、日常维护说明等。

参 考 文 献

- [1] HJ/T 212 污染源在线自动监控（监测）系统数据传输标准
- [2] HJ/T 355 水污染源在线监测系统运行与考核技术规范（试行）
- [3] 水和废水监测分析方法（第四版）.[M]北京：中国环境科学出版社.2002