

DB44

广东省地方标准

DB 44/ T 1719 —2015

铜水质自动在线监测仪技术要求

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

(发布稿)

2015 - 12 - 16 发布

2016 - 04 - 16 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 性能指标及试验方法.....	3
6 技术要求.....	10
7 操作说明书.....	12

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》，规范铜水质自动在线监测仪的技术性能，制订本标准。

本标准规定了铜水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及测试方法，铜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：广东省环境保护产业协会、中兴仪器（深圳）有限公司。

本标准参与起草单位：广东伟创科技开发有限公司、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、乐文志、张创荣、赵小辉、刘建文、吴嘉玲、丁银、谢小晶、黄丝丝。

本标准由广东省环境保护厅解释。

铜水质自动在线监测仪技术要求

1 适用范围

本标准规定了可溶性铜和总铜水质自动在线监测仪的性能指标、测试方法和技术要求。

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铜水质自动在线监测仪的生产、应用选型、性能检验及验收。

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。凡是注明日期的引用文件，仅注明日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 4793.1 测量、控制和实验室用电气设备的安全要求

GB/T 13306 标牌

HJ/T 212 污染源在线自动监控（监测）系统数据传输标准

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**

仪器测定标准溶液，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*

在规定的时间内示值误差满足要求的测试数据总数占应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 组成单元

主要组成包括以下4个单元:

1) 进样/计量单元:包括试样、试剂导入部分和试样、试剂计量部分。

- 2) 消解单元：将水样中铜及其化合物转化为铜离子的部分。
- 3) 分析单元：具有将测定值转换成电信号输出的功能，通过控制单元，完成对样品的自动在线分析。同时还应包括针对零点和量程的校准功能。
- 4) 控制单元：包括系统控制硬件和软件，具有仪器进样、消解、数据采集、处理、显示存储和数据输出等功能。

仪器的基本组成如图1所示：

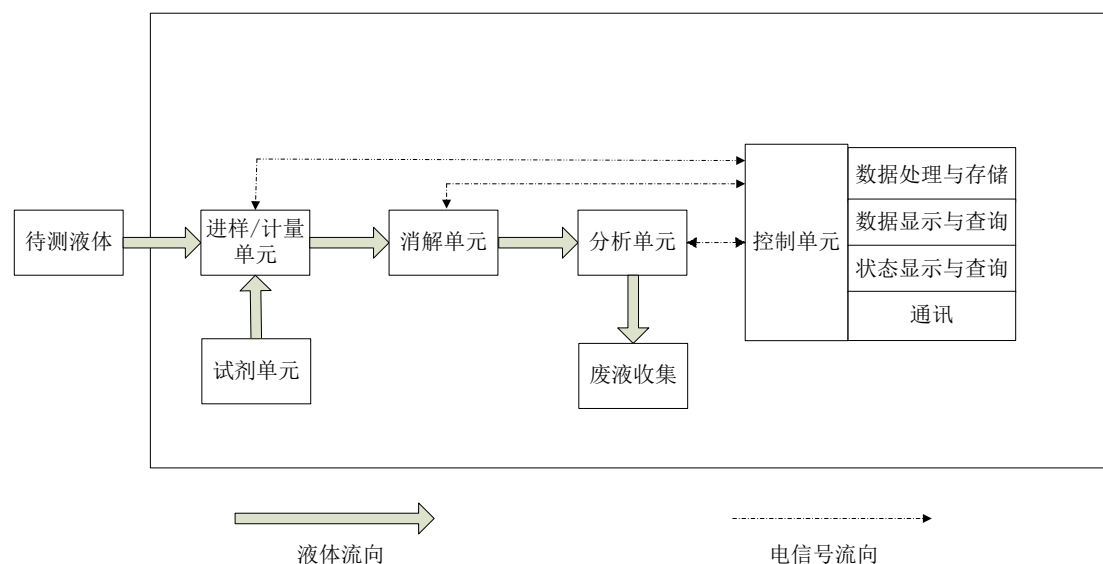


图 1 仪器的基本组成单元

4.2 测量范围

基本测量范围为 0.10 mg/L~2.00 mg/L。

5 性能指标及试验方法

5.1 性能指标

表 1 铜水质自动在线监测仪的性能指标

项目	性能指标	试验方法
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% FS	5.5.4
量程漂移	±5% FS	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
加标回收率	80%~120%	5.5.10
实际水样比对试验	相对误差≤20% (0.10 mg/L≤浓度≤0.50 mg/L)	5.5.11
	相对误差≤15% (浓度>0.50 mg/L)	
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 试验条件

5.2.1 环境温度 (5~40) °C

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) °C

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: 不含铜的蒸馏水。

5.3.2 硝酸 (HNO₃): ρ=1.40 g/mL, 优级纯。

5.3.3 铜标准贮备液: ρ=1000.0 mg/L

称取1.0000 g金属铜 (纯度≥99.9%), 置于250 mL锥形瓶中, 加入20 mL实验用水和5 mL硝酸, 加热溶解, 直到反应速度变慢时微微加热, 使全部铜溶解。煮沸溶液以驱除氮的氧化物, 冷却后转移到1000 mL容量瓶中, 加水定容至标线, 混匀。或选用有证标准物质。

5.3.4 校正液: 按仪器说明书要求配制。

5.3.5 其余试剂: 按照铜水质自动在线监测仪说明书要求配制。

5.4 试验准备及校正

5.4.1 连接电源，按照铜水质自动在线监测仪说明书规定的预热时间运行，以使各部分功能及显示记录单元稳定。

5.4.2 按照铜水质自动在线监测仪说明书规定，用校正液对仪器进行校验。

5.5 试验方法

5.5.1 示值误差

仪器分别对浓度值为检测范围上限值的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的较大值作为仪器示值误差的判定值。

标准溶液示值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 ——仪器示值误差； %；

\bar{x} ——标准溶液测定值的平均值；

C ——标准溶液的浓度真实值。

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；

x_i ——第 i 次测定值；

\bar{x} ——7次测定值的平均值；

n ——测定次数。

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;

x_i ——第*i*次测定值;

\bar{x} ——7次测定结果的平均值;

N ——测定次数。

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,后续测定值与初始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_4 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浓度值的绝对误差;

x_i ——第*i*次测定值;

\bar{c} ——标准溶液初始值;

ZD ——仪器的零点漂移;

ΔZ_{max} ——*i*次测定值相对于标准溶液浓度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值,后续测定值与初始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), 式中:

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

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

式中:

ΔZ_i ——第*i*次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差;

x_i ——第*i*次测定值;

\bar{c} ——标准溶液初始值;

RD——仪器的量程漂移;

ΔZ_{\max} ——*i*次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差的最大值;

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;三次测定值作为初始值;调节电压至242 V,测试同一标准溶液三次;调节电压至198 V,测试同一标准溶液三次,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。

电压稳定性的计算方法如下:

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

式中:

V——电压变化引起的相对误差;

X——工作电压242 V条件下3次测定值的平均值;

Y——工作电压198 V条件下3次测定值的平均值;

W——220 V工作电压条件下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,依次得到20℃、5℃、20℃、40℃、20℃五个恒温条件下放置3小时后的测量结果。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,取相对误差的较大值作为仪器环境温度稳定性的判定值。

$$W_t = \frac{x_1 - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \quad \text{或} \quad W_t = \frac{x_2 - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

W_t ——环境温度稳定性;

x_1 ——5℃条件下第一次测定值;

\bar{X} ——三个20℃条件下测定值的平均值;

x_2 ——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,铜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铜离子浓度,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)
六价铬	1.0
铁	2.0
锡	2.0
镍	1.0
锌	2.0

5.5.9 记忆效应

仪器连续测定三次检测范围上限10%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10%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1 L同一水样中加入1.0 mL的铜标准溶液,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。

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

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 实际水样比对试验

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定次数应不少于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）：

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

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，计算方法如公式（13）：

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

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 。

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

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

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， …, *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 机箱外壳表面无裂纹、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。

6.1.2 产品组装应坚固、零部件无松动，开关、门锁等部件灵活可靠。

6.1.3 在仪器醒目处应标识流程图及产品铭牌，铭牌标识应符合 GB/T 13306 的要求。

6.1.4 显示器应无污点、损伤。所有显示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。

6.1.5 主要部件均应具有相应的标识和文字说明。

6.1.6 主要部件模块化，易拆卸维修。

6.2 性能要求

6.2.1 进样/计量单元

6.2.1.1 应由防腐蚀的材料构成，不会因试剂或实际废水的腐蚀而影响测定结果。

6.2.1.2 计量部分应保证试剂和实际废水样品进样的准确性。

6.2.1.3 清洗剂清洗进样管路适应恶劣环境。

6.2.2 消解单元

6.2.2.1 采用高温、高压、紫外等消解方式，能够将水样中铜及其化合物转化为铜离子。

6.2.2.2 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。

6.2.2.3 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温 and 恒压。

6.2.3 分析单元

6.2.3.1 应由防腐蚀的材料构造，结构应易于清洗。

6.2.3.2 检测模块输出信号应稳定。

6.2.4 控制单元

6.2.4.1 应具有故障信息记录和反馈功能（超量程报警、试剂不足报警、计量部件故障报警等）。

6.2.4.2 应具有对进样、消解和分析等单元的自动和手动清洗功能。

6.2.4.3 应具有模拟量和数字量输出接口，且通信协议具体要求满足 HJ/T212 的要求，同时通过数字量接口可接收远程控制指令。

6.2.4.4 数据处理系统应具有数据标识要求及运行日志的采集、存储、处理、显示和输出等功能，应存储至少 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 在意外断电再度通电后应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定的状态。若在断电前处于加热消解状态，再度通电后能自动冷却，并复位到重新开始测定的状态。

6.2.4.6 对仪器的历史数据和状态查询不需要密码，但对仪器的维护和设置功能应使用密码进入。

6.2.4.7 仪器具有显示测量时间倒计时功能。

6.2.4.8 应具备自动标样核查和自动校准功能。

6.3 功能要求

6.3.1 具有扣除浊度影响功能，以保证数据不受浊度影响。

6.3.2 具有远程操作和远程在线升级功能。

6.3.3 具有漏液检测功能。

6.4 安全要求

6.4.1 监测仪外部结构应符合 GB 4793.1 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。

6.4.2 应设有漏电保护装置和过载保护装置。

6.4.3 监测仪标示应符合 GB 4793.1 的相关规定，对于高温、高压、腐蚀和有害等危险部位应具有警示标识。

6.4.4 应具有良好的接地端口。

6.5 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

铜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、有毒有害物品（部件）警告标识、试剂使用方法、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 168 环境监测分析方法标准修订技术导则
- [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] HJ 477 污染源在线自动监控（监测）数据采集传输仪技术要求
- [4] HJ 486 水质铜的测定2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
- [5] 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