

ICS xxx
P XX
备案号: xxxxx

DB44

广东省地方标准

DB44/T xxx—xxx

镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法

Specifications and Test Procedures for Automatic/On-Line

Monitoring of Nickel in Water

(征求意见稿)

xxxx-xx-xx 发布

xxxx-xx-xx 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

目 录

1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	2
5 性能指标及试验方法	4
6 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》，规范镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法，提高我省水环境监测工作的能力，制订本标准。

本标准规定了镍水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及试验方法，凡进入广东省环境监测网络的镍水质自动在线监测仪应符合本标准的要求。

本标准为首次发布。

本标准归口管理单位：广东省环境保护厅

本标准承担单位：广东省环境保护行业协会、深圳市世纪天源环保技术有限公司

本标准参与单位：广东伟创科技开发有限公司

本标准自 201□ 年 □□ 月 □□日起实施。

本标准由广东省环境保护厅解释。

镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法

1 范围

本标准规定了镍水质自动在线监测仪的性能指标和技术要求及检测方法。

本标准适用于对工业废水中镍水质自动在线监测仪的生产、应用选型和性能检验。仪器的检测范围为0.03~2.00 mg/L。

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 11910 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法

GB/T13306 标牌

HJ168 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ477 污染源在线自动监控（监测）数据采集传输仪技术要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

标样核查 check with standard solution

仪器测量标准溶液，判定测定结果的准确性。

3.2

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。

3.3

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。

3.4

标样加入试验 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。

3.5

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。

3.6

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。

3.7

数据有效率 availability of data

在最小维护周期内示值误差满足要求的测试数据占有所有测试数据的百分率。

3.8

示值误差 mean error

仪器的测定值与真值的偏差。

3.9

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，测定值与参考值的相对误差。

3.10

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，测定值与真值得示值误差。

3.11

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。

3.12

一致性 conformity

在相同测试条件下多台仪器测定值的平行程度。

3.13

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）。

4 技术要求

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：

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。

消解单元：将水样中镍单质及其化合物转化为镍离子的部分。

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。

控制单元：包括系统控制硬件和软件，实现进样、消解和排液等操作的部分。

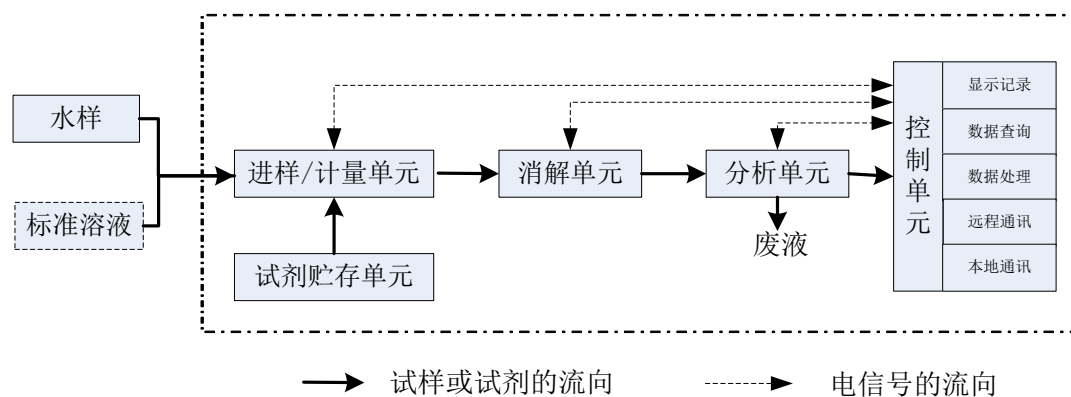


图1 仪器的基本组成单元

4.2 检测范围

本标准检测范围为（0.03~2）mg/L。

4.3 基本要求

- 4.3.1 仪器在醒目处应标识产品铭牌，铭牌标识应符合 GB/T13306 的要求。
- 4.3.2 显示器无污点、损伤。所有显示界面应字符均匀、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。
- 4.3.3 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。
- 4.3.4 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。
- 4.3.5 主要部件均应具有相应的标识和文字说明。
- 4.3.6 应在仪器醒目位置标识分析流路图。
- 4.3.7 仪器外壳应满足 GB 4208 规定的 IP52 防护等级的要求。

4.4 性能要求

4.4.1 进样/计量单元

- 4.4.1.1 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。
- 4.4.1.2 计量部分应保证水样、标准溶液、试剂等进样的准确性。

4.4.2 消解单元

- 4.4.2.1 应采用高温/高压等消解方式，能够将水样中镍单质及其化合物全部转化为镍离子。
- 4.4.2.2 应采用耐腐蚀耐高温材料，且易于清洗。
- 4.4.2.3 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。
- 4.4.2.4 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温和恒压。

4.4.3 分析单元

4.4.3.1 反应模块应由防腐蚀的材料构造，且易于清洗。

4.4.3.2 检测模块的输出信号应稳定。

4.4.4 控制单元

4.4.4.1 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。

4.4.4.2 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。

4.4.4.3 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。

4.4.4.4 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，并具备二级操作管理权限，一般操作人员只可查询相应日志和仪器设置参数。

4.4.4.5 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。

4.4.4.6 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。

4.4.4.7 应具备对不同测试数据添加维护(M)、故障(D)、校验(C)等标识的功能。

4.4.4.8 控制单元实现以上功能时均应提供通信协议，且满足HJ/T212的要求。

4.4.4.9 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。

4.5 安全要求

4.5.1 电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于20 MΩ。

4.5.2 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。

4.5.3 应具有良好的接地端口。

4.5.4 高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

5 性能指标及试验方法

5.1 性能指标

5.1.1 示值误差

仪器分别对两个标准溶液分别进行6次测量，每个标准溶液6次测定值的平均值相对于真值的最大误差应不大于±5%。

5.1.2 定量下限

仪器定量下限应 ≤ 0.03 mg/L。

5.1.3 精密度

仪器连续测量标准溶液6次所得测定结果的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。

5.1.4 零点漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围上限值5%的标准溶液，以1小时为周期连续测定24小时，测量结果与初始值之间的最大变化幅度应不大于检测范围上限的±10%。

5.1.5 量程漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围上限80%的标准溶液，以1小时为周期连续测定24小时，测量结果与初始值之间的最大变化幅度应不大于检测范围上限的 $\pm 5\%$ 。

5.1.6 电压稳定性

仪器正常运行后，在供电电压分别为220V、198V、242V的条件下测定浓度值为检测范围上限20%的标准溶液，198V、242V条件下测定值相对于220V条件下测定值的最大相对误差应不大于 $\pm 5\%$ 。

5.1.7 环境温度稳定性

仪器依次在20℃、5℃、20℃、40℃、20℃的环境温度下等待3个小时后，测量浓度值为检测范围上限值20%和80%的标准溶液，测定值相对于20℃条件下三个测定值平均值的最大相对误差应不大于 $\pm 10\%$ 。

5.1.8 离子干扰

测量含有单个干扰离子的混合溶液，测量结果的示值误差应不大于 $\pm 45\%$ 。

5.1.9 记忆效应

仪器依次测量浓度值为检测范围上限值的20%、80%、20%的标准溶液，测量结果的最大示值误差应不大于 $\pm 10\%$ 。

5.1.10 标样加入试验

仪器先后测量实际水样和加入一定标准溶液的实际水样，仪器标样加入试验回收率应为低浓度为70%~130%；高浓度为80%~120%。

5.1.11 实际水样比对检测

仪器实际水样比对检测的相对误差绝对值的平均值低浓度在40%以内；高浓度在30%以内。

5.1.12 一致性

仪器测试数据的一致性 $\leq 10\%$ 。

5.1.13 最小维护周期和数据有效率

仪器最小维护周期 ≥ 168 小时，同时仪器所得数据有效率应 $\geq 90\%$ 。

表1 在线监测仪的性能指标及验证方法

指标名称	性能指标	试验方法
示值误差	$\pm 5\%$	5.5.1
定量下限	$\leq 0.03 \text{ mg/L}$	5.5.2

精密度	≤5%		5.5.3
零点漂移	±10%		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	±45%		5.5.8
记忆效应	±10%		5.5.9
标样加入试验	低浓度 (≤0.5mg/L)	70%~130%	5.5.10
	高浓度 (≥0.5mg/L)	80%~120%	
实际水样比对试验	低浓度 (≤0.5mg/L)	≤40%	5.5.11
	高浓度 (≥0.5mg/L)	≤30%	
一致性	≤10%		5.5.12
最小维护周期	≥168h		5.5.13
数据有效率	≥90%		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 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：不含镍的蒸馏水。

5.3.2 镍标准贮备液：ρ=100.0 mg/L

称取0.1 g±0.0001 g金属镍（纯度≥99.9%）溶解在10 ml硝酸溶液（1+1）中，加热蒸发至近干，冷却后加硝酸溶液（1+99），转移到1000 ml容量瓶中，用水稀释至标线，混匀；或直接购买由国家质量监督检验检疫总局批准的镍国家标准物质。

5.3.3 校正液：按仪器说明书要求配置。

5.3.4 其余试剂：按仪器说明书要求配置。

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 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20%和80%的标准溶液连续测定6次，计算每个标准溶液6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）：

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

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）：

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

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

式中：

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} —— 空白溶液测定值的平均值；

LOQ —— 定量下限。

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 6 次，计算 6 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）：

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

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} ——6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 h。取前3次测定值的平均值为初始测定值，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。

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

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

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80%的标准溶液，以1小时为测量周期，连续测定 24 h。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。

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

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

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浓度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242V，测定同一标准溶液三次；调节电压至198V，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。

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

式中：

\bar{V} ——电压变化引起的相对误差；

\bar{X} ——工作电压242V条件下3次测定值的平均值；

\bar{W} ——220V工作电压条件下3次测定值的平均值；

\bar{Y} ——工作电压198V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参考值的相对误差，取相对误差的最大值作为仪器环境温度稳定性的判定值。

$$W_t = \frac{X_1 - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \text{ 或 } W_t = \frac{X_2 - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (10)$$

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，镍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镍离子浓度，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)
铁	5.0
钴	1.0
铜	2.0
锰	5.0

5.5.9 记忆效应

仪器连续测量3次浓度值为检测范围上限值20%的标准溶液后（测试结果不作考核），再依次测量浓度值为检测范围上限80%和20%的标准溶液各三次，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 标样加入试验

取实际水样比对检测中任一水样进行标样加入试验。仪器连续测量水样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的镍标准溶液，仪器连续测量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）计算实际水样的标样加入试验回收率R。

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

式中：

R——标样加入试验回收率；

$\overline{A_2}$ ——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：标样加入试验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。

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，分别用仪器和实验室国标方法进行测量，每种水样用仪器测量次数应不少于15次，用实验室国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）。

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

式中：

\overline{A} ——水样相对误差绝对值的平均值；

x_i ——水质自动分析仪测定水样第*i*次的测量值；

\overline{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 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（13）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（14）计算数据的一致性CM。

$$CM_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t \left(C_{i,j} - \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t C_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t C_{i,j}} \times 100\% \quad (13)$$

$$CM = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (CM_j)^2}{m}} \quad (14)$$

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 $CM > 10\%$ 。

5.5.13 最小维护周期和数据有效率

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%，同时期间各台仪器的数据有效率应达到90%以上，记录总运行时间（小时）为仪器的最小维护周期。数据有效率为有效数据与所有数据的比率，见公式（15）：

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \quad (15)$$

式中：

D——数据有效率；

D_e ——有效数据；

D_t ——所有数据。

6 操作说明书

仪器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、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。