
HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 798-2016

总铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

Specifications Test Methods for

Automatic/On-line Monitor of Total Chromium in Water

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-05-04发布

2016-08-01实施

环 境 保 护 部 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 方法原理和测定范围.....	2
5 技术要求.....	3
6 性能指标及检测方法.....	4
7 使用说明书.....	8
8 试验方法.....	8
9 检验规则.....	8
10 标志、包装、运输和贮存.....	9

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》，规范总铬水质自动在线监测仪的技术性能，提高我国水环境监测工作的能力，制定本标准。

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。

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。

本标准主要起草单位：中国皮革和制鞋工业研究院、聚光科技（杭州）股份有限公司、宇星科技发展（深圳）有限公司、力合科技（湖南）股份有限公司、广州市怡文环境科技股份有限公司、北京工商大学。

本标准由环境保护部 2016 年 5 月 4 日批准。

本标准自2016年8月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

总铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

1 适用范围

本标准规定了总铬水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于对生活污水和工业废水中总铬进行在线监测的总铬水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检验。

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 7466	水质 总铬的测定
GB/T 191	包装储运图示标志
GB/T 6388	运输包装收发货标志
GB/T 9969	工业产品使用说明书总则
GB/T 13306	标牌
GB/T 13384	机电产品包装通用技术条件
GB/T 15479	工业自动化仪表绝缘电阻、绝缘强度技术要求和试验方法
HJ 168	环境监测分析方法标准制修订技术导则
HJ 477	污染源在线自动监控（监测）数据采集传输仪技术要求
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

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，仪器的指示值在一定时间内变化的大小相对于量程的百分率。

3.2

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，仪器的指示值在一定时间内变化的大小相对于量程的百分率。

3.3

记忆效应 memory effect

仪器完成某一标准溶液或水样测量后对下一个测量结果的影响程度。

3.4

标样加入试验 standard recovery

仪器分别测量加入一定浓度的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加量相对于理论加入量的百分率。

3.5

环境温度稳定性 interference of environmental temperature

仪器在不同的环境温度下测定标准溶液，仪器的测定值与参考值的相对误差。

3.6

离子干扰 interference of ions

仪器测定加入干扰离子的标准溶液，仪器的测定值与真值的相对误差。

3.7

一致性 conformity

在相同测试条件下多台仪器测定值的平行程度。

3.8

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）。

3.9

转化率 conversion rate

总铬标准样品在酸性高温定时规定条件下，通过强氧化剂后测定的六价铬的含量与总铬标准样品值的百分比。

4 方法原理和测定范围

4.1 方法原理

总铬水质自动在线监测仪可采用分光光度法或其它分析方法。

其中分光光度法的原理：在酸性溶液介质中，一定的温度及压力下，试样中不同价态和形态的铬被过硫酸钾或高锰酸钾氧化成六价铬。六价铬离子与二苯碳酰二肼（DPC）反应生成紫红色络合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定，通过对吸光度的测量，便可间接获得水样中总铬的含量。上述步骤由在线监测仪自动控制完成水样导入、水样预消解和浓度计算全过程，从而实现总铬监测的自动化。

4.2 仪器构造

预消解单元：通过具备自动计量功能的采样装置将待测样品、混合酸、过硫酸钾或高锰酸钾等试剂导入反应室内，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：包括试样、试剂导入部分和试样、试剂计量部分。

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。

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

4.3 测定范围

本标准的测定范围为 0.04~5.00mg/L。

5 技术要求

5.1 基本要求

5.1.1 仪器应在醒目处标识产品铭牌，内容应包含生产单位、生产日期、产品编号、量程范围、功率、工作环境条件等内容，应符合 GB/T13306 的要求。

5.1.2 显示器应无污点、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，能根据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。

5.1.3 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。产品组装坚固、零部件无松动。按键、开关、门锁等控制灵活可靠。

5.1.4 仪器的电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应符合 GB/T 15479 的要求。

5.1.5 主要部件均应具有相应的标识或文字说明。

5.1.6 应在仪器醒目位置标识分析流程图。

5.2 功能要求

5.2.1 预消解单元

5.2.1.1 经氧化反应后应能去除悬浮物、色度的影响。5.2.1.2 反应室应由耐热性、耐侵蚀性的材料构成，结构应易于搅拌和清洗。

5.2.1.3 具有自动加热装置和温度传感器，并可以设置样品消解的温度和时间。5.2.1.4 具有自动冷却装置。

5.2.2 进样/计量单元

5.2.2.1 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。

5.2.2.2 计量部分应保证试剂和实际废水样品进样的准确性，并在使用说明书中明确该仪器管路内部所能通过的悬浮物的最大粒径。

5.2.2.3 具备内部管路自清洗功能，防止不同样品之间的交叉污染。

5.2.3 分析单元

5.2.3.1 应由防腐蚀的材料构成，结构应易于清洗。

5.2.3.2 测定值输出信号应稳定。在本标准规定的测定范围内，性能指标符合表 1 的要求。

5.2.3.3 具备自动进行零点和量程校准功能，能够设置自动校准周期，以保证测量数据的准确性。

5.2.4 控制单元

5.2.4.1 具备故障信息反馈功能（超量程报警、试剂余量不足报警、计量部件故障报警等）。

5.2.4.2 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。

5.2.4.3 应具备自动标样核查和自动校准功能，当自动标样核查不通过时进行自动校准，并将结果记入运行日志。

5.2.4.4 应具备日常校准、参数变更的自动记录、保存和查询功能。

5.2.4.5 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。

5.2.4.6 应具备对不同测试数据添加标识，人工维护：M；故障：D；校验：C；标样核查：SC。

5.2.4.7 具有模拟量和数字量输出接口，通过数字量接口实现双向通讯。

5.3 安全要求

5.3.1 绝缘阻抗

电源输入端对机壳绝缘电阻 $\geq 20\text{M}\Omega$ 。

5.3.2 抗电强度

电源的相线与地的抗电强度能承受交流电压 1500V、频率 50Hz、时间为 1min 的试验，不得出现报警、击穿、飞弧等现象。

6 性能指标及检测方法

6.1 性能指标

按本标准方法检测时，总铬水质自动在线监测仪的性能指标应满足表 1 的要求。

表 1 总铬水质自动在线监测仪的性能指标

项目	技术指标	试验方法
精密度	$\leq 5\%$	6.5.1
示值误差	$\pm 5\%$	6.5.2
零点漂移	量程的 $\pm 5\%$	6.5.3
量程漂移	量程的 $\pm 5\%$	6.5.4
直线性	$\pm 5\%$	6.5.5
检出限	$\leq 0.01 \text{ mg/L}$	6.5.6
环境温度稳定性	$\pm 10\%$	6.5.7
电压稳定性	$\pm 5\%$	6.5.8
离子干扰	$\pm 15\%$	6.5.9
记忆效应	$\pm 10\%$	6.5.10
标样加入实验	80%~120%	6.5.11
实际水样比对试验	$\pm 15\%$	6.5.12
最小维护周期	$\geq 168 \text{ 小时}$	6.5.13
一致性	$\leq 10\%$	6.5.14
转化率	$\geq 90\%$	6.5.15
分析时间	$\leq 60\text{min}$	6.5.16

6.2 检测条件

6.2.1 环境温度 (5~40)℃，测试过程中温度变化幅度应在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内。

6.2.2 相对湿度 (65 \pm 20) %

6.2.3 电源电压 交流电压 (220 \pm 22) V

6.2.4 电源频率 (50 \pm 0.5) Hz

6.2.5 水样温度 (0~60) °C

6.2.6 水样酸碱度 pH: 6~9

6.2.7 水样悬浮物 ≤50 mg/L

6.3 试剂

6.3.1 实验用水: 不含铬的蒸馏水。

6.3.2 零点校正液: 见 6.3.1。

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

称取 $0.2829\text{g}\pm 0.0001\text{g}$ 经 110°C 干燥 2h 的重铬酸钾基准试剂 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 混匀。或直接购买六价铬有证标准物质。

6.3.4 量程校正液用六价铬标准贮备液 (6.3.3) 稀释到满量程值的所需浓度。

6.3.5 量程中间溶液将量程校正液 (6.3.4) 用水 (6.3.1) 按 1:1 进行稀释。

6.3.6 其余试剂: 按照总铬水质自动在线监测仪使用说明书要求配制。

6.4 试验准备及校正

6.4.1 连接电源, 按仪器使用说明书规定的预热时间进行预热运行, 以使各部分功能及显示记录单元稳定。

6.4.2 按仪器操作说明书的校正方法, 用零点校正液 (6.3.2) 和量程校正液 (6.3.4) 交替进行总铬水质自动在线监测仪零点校正和量程校正的操作。

6.5 检测方法

6.5.1 精密度

按照试验条件 (6.2), 重复 6 次测定零点校正液 (6.3.2), 以指示值的平均值作为零值。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 (6.3.4), 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, 以相对标准偏差最大者作为精密度。

6.5.2 示值误差

按照试验条件 (6.2), 测定量程值的 20% 和 80% 的两个不同浓度的量程校正液 (6.3.4), 各测定 6 次, 分别计算相对误差, 以相对误差最大者作为示值误差。

6.5.3 零点漂移

采用零点校正液 (6.3.2), 连续测定 24h。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。

6.5.4 量程漂移

采用量程校正液 (6.3.4), 于零点漂移试验的前后分别测定 3 次, 分别计算平均值。用零点漂移试验前测量平均值减去零点漂移试验后测量平均值相对于量程值的百分率。

6.5.5 线性

经零点校正和量程校正后, 导入量程中间溶液 (6.3.5), 读取稳定后的指示值。计算该指示值与量程中间溶液浓度之差相对于量程值的百分率。

6.5.6 检出限

按照 HJ168 要求, 在确定相同的分析条件下重复 n ($n\geq 7$) 次空白试验 (或空白加标试验), 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)。

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

式中：

- MDL——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。

6.5.7 环境温度稳定性

将仪器置于恒温室内，采用量程校正液（6.3.4）为检测范围上限值20%和80%的标准溶液，依次20℃、5℃、20℃、40℃、20℃五个恒温条件下放置3小时后的测量结果。以20℃条件下三个测定值的平均值为参考值，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。

6.5.8 电压稳定性

采用量程校正液（6.3.4），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，取三次计算值的最大值为电压稳定性。

6.5.9 离子干扰

铬的工业废水主要来自电镀、制革、印染以及铬盐工业。离子干扰主要考虑三价铁、二价铁、铜、汞、钼和钒。将单一干扰离子分别加入到浓度为检测范围上限 50%的铬量程校正液（6.3.4）中，干扰离子浓度和种类按照表 2 的要求。仪器连续测量 3 次各混合溶液，计算 3 次测量结果的平均值，取测量值的相对误差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	三价铁	二价铁	铜	汞	钼	钒
干扰离子浓度 (mg/L)	1.00	1.00	2.00	0.05	1.00	1.00

6.5.10 记忆效应

仪器连续测量3次浓度值为检测范围上限值20%的铬量程校正液（6.3.4）后（测试结果不作考核），再依次测量浓度值为检测范围上限值80%和20%的铬量程校正液（6.3.4）各3次，分别计算两个铬量程校正液（6.3.4）第一次测定值的相对误差，取较大的相对误差作为仪器记忆效应的判定值。

6.5.11 标样加入实验

取实际水样做标样加入试验。仪器连续测量水样3次并计算测定值的平均值，同样体积水样加入标准溶液后仪器连续测量3次并计算测定值的平均值。按照公式（2）计算实际水样的标样加入试验回收率R。

$$R = \frac{A_2 - A_1}{C} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

- R——标样加入试验回收率；
- A₂——加入标准溶液后的水样3次测定值的平均值；

A_1 ——水样3次测定值的平均值；

C ——适当铬标准溶液的浓度值。

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。标样加入体积不超过水样体积的1%。

6.5.12 实际水样比对试验

选择 ≤ 0.1 mg/L（低浓度）、1~2 mg/L（中浓度）和接近最大量程（高浓度）的水样，分别用总铬水质自动在线监测仪和依照 GB7466 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不少于 10 次，用 GB7466 测定次数不少于 3 次。计算实际水样比对试验相对误差（A）。其中实际水样比对试验的相对误差（A）应满足表 1 的要求。

实际水样比对试验相对误差计算方法见公式（3）。

$$A = \frac{X_n - B_n}{B_n} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

A—实际水样比对试验相对误差；

X_n —总铬水质自动在线监测仪测定水样第 n 次测量值；

B_n —用 GB7466 方法测定水样的第 n 次测量值。

6.5.13 最小维护周期

仪器以 1 小时为周期对实际水样进行连续测量，从测量开始记时，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相对误差均超过 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。

6.5.14 一致性

在最小维护周期期间，抽取三台仪器获得多组数据 C_{ij} （其中i是仪器编号，j是时段编号），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（4）计算数据的一致性CM。

$$CM = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (CM_j)^2}{m}} \quad (4)$$

式中：

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；

m——仪器的数据组数。

注：当 $CM_j > 10\%$ 时则视为 $CM > 10\%$ 。

6.5.15 转化率

将总铬标准样品、混合酸、过硫酸钾或高锰酸钾等试剂导入反应室内，试剂在反应室内被加热消解，消解完毕后快速冷却。根据测试结果计算转化率。

转化率计算方法见公式（5）。

$$P = \frac{T}{S} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

P—转化率；

T—总铬标准样品在酸性高温定时规定的条件下，通过强氧化剂后六价铬含量 3 次测定的平均值；

S—总铬标准样品值。

6.5.16 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。

7 使用说明书

总铬水质自动在线监测仪的使用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。

8 试验方法

8.1 结构和外观检验采用目测法。

8.2 功能检验

模拟监测仪工作环境，启动监测仪，按照说明书逐项操作，应符合本标准 5.2 的要求。

8.3 安全检验

8.3.1 绝缘阻抗

在正常环境条件下，关闭监测仪电路，采用兆欧表以 500V 直流电压 10s 测试电压条件测量电源输入端与机壳(接地端)之间的绝缘电阻不小于 20MΩ。

8.3.2 抗电强度

仪器不连接供电电源，接通其电源开关，把绝缘强度测试仪的两根接线分别接在仪器电源插头的相线(或零线)及接地端(或机壳)上。试验时电压应平稳上升到规定值 1500V，电流为 5mA，保持 1min，然后将电压平稳地下降到 0V。试验过程中不应出现报警、击穿和飞弧现象。

9 检验规则

9.1 检验分类

监测仪检验分为出厂检验和型式检验两种。

9.2 出厂检验

9.2.1 设备在出厂前应按规定项目及检测方法逐台检验，检验合格后方可出厂。每套仪器均应附有产品合格证和使用说明书。

9.2.2 检验项目见表 3。

表3 总铬水质自动在线监测仪检测项目及方法

序号	检测项目	要求	试验方法	出厂检验	型式检验
1	结构和外观	5.1	8.1	√	√
2	功能	5.2	8.2	√	√
3	性能	6.1	6.5	*	√
4	安全	5.3	8.3	√	√
注：“√”为必检项目，“*”为选测项目。					

9.3 型式检验

9.3.1 型式检验条件

当有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品定型或老产品转厂生产；
- b) 产品停产两年以上，恢复生产；
- c) 产品结构、工艺、材料变更，可能影响产品主要性能时；
- d) 正常生产时，定期或达到一定产量后；
- e) 出厂检验结果与上一次型式检验结果差异较大时。

9.3.2 抽样方法

9.3.2.1 型式检验应从出厂检验合格的产品中随机抽取 1 台，抽样基数不应少于 2 台。

9.3.2.2 样本一经抽取封存，到确认检验结果无误前，除按产品操作使用维护说明书进行保养外，未经允许，不得进行维修和更换零部件。

9.4 判定规则

9.4.1 自动在线监测仪经检验符合标准要求，则判定为合格。

9.4.2 若抽查的样品有不合格项，应加倍抽样，对不合格项目进行复检，若复检结果为合格，则仍可判定该批产品合格。

9.4.3 若复检产品中，仍有一台的任意一项出现不合格时，则判定该批产品不合格。

10 标志、包装、运输和贮存

10.1 标志

10.1.1 在适当且明显的位置上固定产品铭牌，其式型和尺寸应符合 GB/T 13306 的有关规定。内容应包含：

- a) 生产单位名称；
- b) 生产日期、产品编号；
- c) 量程范围、功率；
- d) 工作环境条件。

10.1.2 包装贮运图示标志应符合 GB/T 191 的规定，运输包装收发货标志应符合 GB/T 6388 的规定。

10.1.3 使用说明书的编写应符合 GB/T 9969 的要求。

10.2 包装

监测仪的包装应符合 GB/T 13384 和 GB/T 191 的规定。

10.3 运输和贮存

10.3.1 运输过程中应避免挤压和碰撞。

10.3.2 监测仪应放置在通风、干燥，且不受日晒、雨淋的环境中。
