

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

## 汞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 Mercury in Water

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 技术要求.....      | 2  |
| 5 性能指标和检测方法..... | 4  |
| 6 操作说明书.....     | 10 |

## 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》，规范汞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。

本标准规定了汞水质自动在线监测仪的技术要求和性能指标及检测方法。凡进入国家环境监测网络的汞水质自动在线监测仪须符合本标准的要求。

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：中国环境监测总站、环境保护部环境标准研究所。

本标准由环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 汞水质自动在线监测仪技术要求和检测方法

## 1 适用范围

本标准规定了汞水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于汞水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

针对应用于不同场合的汞水质自动在线监测仪（以下简称“仪器”），规定了两型仪器的检测范围。

I型仪器的检测范围为：0.00005~0.002mg/L，主要应用于地表水、地下水、饮用水和海水等的监测。

II型仪器的检测范围为：0.002~0.1mg/L，主要应用于生活污水和工业废水等的监测。

## 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/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

**标样核查** check with standard solution

仪器对标准溶液进行测定并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

**加标回收率** recovery

仪器通过分别测定加入标准溶液前后的实际水样得到的增量相对于加入已知量的百分率。

### 3.5

**零点漂移** zero drift

在未对仪器进行人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测定检测范围上限5%的标准溶液，仪器的测定值与被测定（约定）真值之间的偏差。

### 3.6

#### 量程漂移 range drift

在未对仪器进行人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测定检测范围上限80%的标准溶液，仪器的测定值与被测定（约定）真值之间的偏差。

### 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

仪器的测定值与被测定（约定）真值的偏差。

### 3.9

#### 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。

### 3.10

#### 一致性 conformity

在相同测试条件下多台仪器测定值的平行程度。

### 3.11

#### 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（天）。

## 4 技术要求

### 4.1 仪器组成

仪器的基本组成如图1所示，主要包含以下单元：

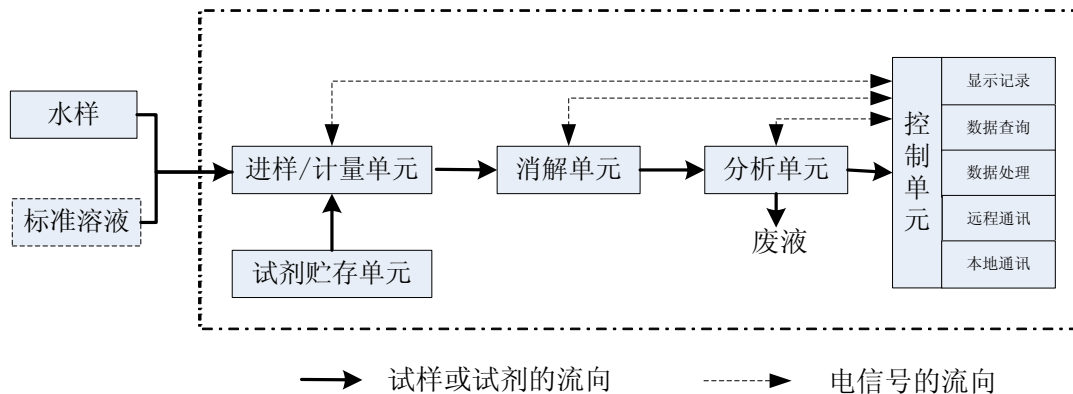


图1 仪器的基本组成单元

进样/计量单元：包括水样、标准溶液、试剂等导入部分（含水样通道和标准溶液通道）和计量部分。

消解单元：将水样中汞单质及其化合物转化为汞离子的部分。

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：包括系统控制的硬件和软件，实现进样、消解、排液等操作的部分。

## 4.2 基本要求

- 4.2.1 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。
- 4.2.2 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。
- 4.2.3 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。
- 4.2.4 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。
- 4.2.5 主要部件均应具有相应的标识或文字说明。
- 4.2.6 应在仪器醒目位置标识分析流路图。
- 4.2.7 仪器外壳应满足GB 4208规定的IP52防护等级的要求。

## 4.3 性能要求

### 4.3.1 进样/计量单元

- 4.3.1.1 应由防腐蚀和吸附性较低的材料构成，不会因试剂或待测物质的腐蚀或吸附而影响测定结果。
- 4.3.1.2 计量部分应保证水样、标准溶液、试剂等进样的准确性。

### 4.3.2 消解单元

- 4.3.2.1 应采用高温、高压、紫外等消解方式，能够将水样中汞单质及其化合物全部转化为汞离子。
- 4.3.2.2 应采用防腐蚀耐高温材料，且易于清洗。
- 4.3.2.3 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。
- 4.3.2.4 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温或恒压。

### 4.3.3 分析单元

- 4.3.3.1 反应模块应由防腐蚀的材料构成，且易于清洗。
- 4.3.3.2 检测模块的输出信号应稳定。

### 4.3.4 控制单元

- 4.3.4.1 应具有异常信息（超量程报警、缺试剂报警、部件故障报警、超标报警等）反馈功能，宜采用声光电等方式报警。
- 4.3.4.2 应具有对进样/计量、消解和分析等单元的自动清洗功能。
- 4.3.4.3 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。
- 4.3.4.4 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（系统管理员和一般操作人员）。
- 4.3.4.5 仪器数据单位为 mg/L 或  $\mu\text{g/L}$ ，并具有 mg/L 和  $\mu\text{g/L}$  单位相互转换功能。
- 4.3.4.6 应具备自动进行标样核查和自动校准功能。

4.3.4.7 应具备高低量程自动切换的功能。I型仪器低量程为 0.00005~0.002mg/L，高量程为 0.002~0.004mg/L；II型仪器的低量程为 0.002~0.1mg/L，高量程为 0.1~0.2mg/L。

4.3.4.8 应具备对不同测试数据添加维护（M）、故障（D）、校验（C）和标样核查（SC）等标识的功能。

4.3.4.9 控制单元实现以上功能时均应提供通讯协议，且满足 HJ/T 212 的要求。

4.3.4.10 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，并可接收远程控制指令。

#### 4.4 安全要求

4.4.1 电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于20MΩ。

4.4.2 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。

4.4.3 应具有良好的接地端口。

4.4.4 高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

### 5 性能指标和检测方法

#### 5.1 性能指标

##### 5.1.1 示值误差

I型仪器对两个标准溶液分别进行6次测定，每个标准溶液6次测定值的平均值相对于被测定（约定）真值的最大相对误差应在±10%以内；II型仪器按照I型仪器的检测方法测定结果的最大相对误差应在±5%以内。

##### 5.1.2 定量下限

I型仪器定量下限应≤0.00005mg/L，II型仪器定量下限应≤0.002 mg/L。

##### 5.1.3 精密度

I型和II型仪器连续测定标准溶液6次所得测定结果的相对标准偏差应≤5%。

##### 5.1.4 零点漂移

I型和II型仪器连续测定检测范围上限5%的标准溶液，以1小时为周期连续测定24小时，测定结果的最大变化幅度应在检测范围上限的5%以内。

##### 5.1.5 量程漂移

I型和II型仪器连续测定检测范围上限80%的标准溶液，以1小时为周期连续测定24小时，测定结果的最大变化幅度应在检测范围上限的10%以内。

##### 5.1.6 电压稳定性

I型和II型仪器稳定运行后，在供电电压分别为220V、198V、242V条件下测定检测范围上限80%的标准溶液，测定值相对于电源电压为220V条件下测定值的最大相对误差应在±5%以内。

##### 5.1.7 环境温度稳定性

I型和II型仪器依次在20℃、5℃、20℃、40℃、20℃的环境温度下等待6个小时后，测定检测范围上限20%和80%的标准溶液，测定值相对于三个20℃条件下测定值平均值的最大相对误差应在±10%以内。

##### 5.1.8 离子干扰

仪器测定含有干扰离子的混合溶液并计算示值误差，I型和II型仪器的测试结果的示值误

差应在±15%以内。

#### 5.1.9 记忆效应

I型和II型仪器依次测定检测范围上限10%、80%、10%的标准溶液，测定结果的最大示值误差应在±10%以内。

#### 5.1.10 加标回收率

仪器先后测试实际水样和加入一定标准溶液的实际水样，I型仪器加标回收率范围应为80%~120%，II型仪器加标回收率范围应为75%~125%。

#### 5.1.11 实际水样比对检测

I型和II型仪器实际水样比对检测的结果应≤15%。

#### 5.1.12 一致性

I型和II型仪器测试数据一致性应≤10%。

#### 5.1.13 最小维护周期

I型仪器最小维护周期≥15天，II型仪器最小维护周期≥7天，期间I型和II型仪器所得数据有效率应≥90%。

表1 仪器的性能指标

| 性能指标     | I 型           | II 型        |
|----------|---------------|-------------|
| 示值误差     | ±10%          | ±5%         |
| 定量下限     | ≤0.00005 mg/L | ≤0.002 mg/L |
| 精密度      | ≤5%           | ≤5%         |
| 零点漂移     | ±5%           | ±5%         |
| 量程漂移     | ±10%          | ±10%        |
| 电压稳定性    | ±5%           | ±5%         |
| 环境温度稳定性  | ±5%           | ±5%         |
| 离子干扰     | ±15%          | ±15%        |
| 记忆效应     | ±10%          | ±10%        |
| 加标回收率    | 80% ~ 120%    | 75% ~ 125%  |
| 实际水样比对检测 | ≤15%          | ≤15%        |
| 数据有效率    | ≥90%          | ≥90%        |
| 一致性      | ≤10%          | ≤10%        |
| 最小维护周期   | ≥15 天         | ≥7 天        |

## 5.2 检测条件

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 ~ 50) °C



5.2.6 水样酸碱度 pH 值 6~9

5.2.7 水样悬浮物 50mg/L 以内

### 5.3 试剂

5.3.1 实验用水：不含汞的蒸馏水。

5.3.2 汞标准固定液：重铬酸钾溶液  $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_7)=0.5\text{g/L}$

称取 0.5 g 重铬酸钾（优级纯）溶于 950 ml 水（5.3.1）中，再加入 50 ml 浓硝酸（ $\rho=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯）。

5.3.3 汞标准贮备液： $\rho=1000.0\text{mg/L}$

称取置于硅胶干燥器中充分干燥的 0.1354 g 氯化汞（ $\text{HgCl}_2$ ），溶于重铬酸钾溶液后，转移至 1000 ml 容量瓶中，再用汞标准固定液（5.3.2）稀释至标线，混匀。

5.3.4 校正液：按照要求配制。

5.3.5 其余试剂：按照要求配制。

### 5.4 实验准备与校正

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 按照仪器说明书的规定，用校正液（5.3.4）对进行仪器校验。

### 5.5 检测方法

#### 5.5.1 示值误差

仪器分别对检测范围上限20%、50%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的最大值作为仪器示值误差的判定值。

示值误差的计算方法见公式（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。

#### 5.5.2 定量下限

I型仪器在相同的条件下连续测定浓度为0.00005mg/L的标准溶液7次，II型仪器在相同的条件下连续测定浓度为0.002mg/L的汞标准溶液7次，分别计算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。计算方法见公式（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：

$S$ ——7次测定值的标准偏差；

$LOQ$ ——定量下限；

$n$ ——测定次数；  
 $x_i$ ——第*i*次的测定值；  
 $\bar{x}$ ——7次测定值的平均值。

### 5.5.3 精密度

仪器测定检测范围上限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仪器精密度的判定值。计算方法见公式（4）：

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

式中：

$S_r$ ——仪器的精密度；  
 $\bar{x}$ ——6次测定结果的平均值。

### 5.5.4 零点漂移

采用检测范围上限5%的标准溶液，以1小时为周期，连续测定24小时，计算最大变化幅度相对于检测范围上限的百分率。计算方式见公式（5）和（6）：

数据个数： $x_1、x_2、x_3\dots\dots x_{24}$ 共24个。

$$\Delta Z = x_i - C \quad \dots\dots\dots(5)$$

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

式中：

$\Delta Z$ ——测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差；  
 $ZD$ ——仪器的零点漂移；  
 $\Delta Z_{max}$ ——某一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。

### 5.5.5 量程漂移

采用检测范围上限80%的标准溶液，以1小时为周期，连续测定24小时，计算最大变化幅度相对于检测范围上限的百分率。计算方式见公式（7）和（8）：

数据个数： $x_1、x_2、x_3\dots\dots x_{24}$ 共24个。

$$\Delta Z = x_i - C \quad \dots\dots\dots(7)$$

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

式中：

$RD$ ——仪器的量程漂移。

### 5.5.6 电压稳定性

采用检测范围上限80%的标准溶液，仪器在初始电压220V条件下测试一次；调节电压至242V，测定同一标准溶液一次；调节电压至198V，测定同一标准溶液一次，按照公式（9）计算电压变化引起的相对误差，取最大相对误差作为仪器电压稳定性的判定值。

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

式中:

- $V$  ——电压变化引起的相对误差;
- $X$  ——工作电压242V条件下第一次测定值;
- $W$  ——初始电压220V条件下第一次测定值;
- $Y$  ——工作电压198V条件下第一次测定值。

#### 5.5.7 环境温度稳定性

将仪器置于恒温室中, 测定检测范围上限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6小时后的测定结果。以三个20℃条件下测定值的平均值为参考值, 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示值误差, 取最大示值误差作为仪器环境温度稳定性。

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

式中:

- $T$  ——环境温度稳定性;
- $X_1$  ——5℃条件下第一次测定值;
- $X_2$  ——40℃条件下第一次测定值;
- $\bar{X}$  ——三个20℃条件下测定值的平均值。

#### 5.5.8 离子干扰

将所有的干扰离子全部加入到检测范围上限50%的标准溶液中, 混合溶液中干扰离子的浓度应符合表2的要求, 仪器连续测定3次该混合溶液后, 计算3次测定结果的示值误差, 取最大示值误差作为仪器离子干扰的判定值。

表2 干扰离子及其浓度

| 干扰离子 | 干扰离子浓度 (mg/L) |
|------|---------------|
| 镍    | 0.1           |
| 砷    | 5.0           |
| 铜    | 2.0           |

#### 5.5.9 记忆效应

仪器连续测定3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, 取最大示值误差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检测。仪器连续测定水样3次并计算测定值的平均值, 于1000.0ml同一水样中加入1.0ml的汞标准溶液, 仪器连续测定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。

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

式中:

- $R$  ——加标回收率;
- $\overline{A_2}$  ——加入标准溶液后的水样3次测定值的平均值;
- $\overline{A_1}$  ——水样3次测定值的平均值。

注: 加标回收率测定中加标浓度一般为水样测试值的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 实际水样比对检测

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定, 每种水样用仪器测定次数应不少于15次, 用实验室国标方法测定次数应不少于3次, 取其水样相对误差绝对值的平均值作为仪器实际水样比对检测的判定值, 计算方法见公式(12):

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

式中:

- $\overline{A}$  ——水样相对误差绝对值的平均值;
- $\overline{B}$  ——水样以实验室国标方法测定所得测定值的平均值。

#### 5.5.12 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定, 从测定开始计时, 测定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定状态或连续三次测定结果示值误差均超过10%, 同时期间要求各台仪器的数据有效率应达到90%以上, 记录总运行时间(天)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(13):

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

式中:

- $D$  ——数据有效率;
- $D_e$  ——有效数据;
- $D_t$  ——所有数据。

#### 5.5.13 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), 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：

$C_{ij}$ ——第*i*台仪器*j*时段数据 $C_{ij}$ ，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 操作说明书

仪器的操作说明书应至少包括以下内容：现场安装条件及方法、仪器操作方法、部件标识及注意事项、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。