

附件 9:

《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制说明  
(征求意见稿)

《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制组

二〇一三年三月

项目名称：镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法

项目统一编号：2011-8

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：陈斌、杨凯、孙海林、左航、贺鹏、王晓慧、罗岳平、黄钟霆、文立群、申田田

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：赵国华

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
<b>2 标准制订的必要性</b> .....	2
2.1 镉污染的危害.....	2
2.2 适应相关环保工作的需要.....	2
<b>3 国内外相关分析方法研究</b> .....	3
3.1 国内相关分析方法研究.....	3
3.2 国外相关分析方法研究.....	3
<b>4 标准制订的基本原则和技术路线</b> .....	3
4.1 标准制订的基本原则.....	3
4.2 标准制订的技术路线.....	4
<b>5 标准主要技术内容解释</b> .....	5
5.1 标准主要内容.....	6
5.2 标准主要技术要求解释.....	6
5.3 标准主要性能指标和检测方法解释.....	6
<b>6 与国内外相关标准的对比分析</b> .....	10
6.1 与国内相关标准的对比分析.....	10
6.2 与国外相关标准的对比分析.....	11
<b>7 方法验证</b> .....	12
7.1 验证方案.....	12
7.2 验证过程.....	12
<b>8 实施本标准的管理措施、技术措施建议</b> .....	12
<b>9 参考文献</b> .....	12

# 《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2011年3月，环保部办公厅公布了《关于开展2011年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2011]312号），下达了《镉水质自动在线监测仪技术要求与检测方法》标准制订任务，该项目为2011年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目统一编号为：2011-8，项目承担单位为：中国环境监测总站，项目协作单位：湖南省环境监测中心站、力合科技（湖南）股份有限公司。

### 1.2 工作过程

在接到标准制订任务后，项目承担单位中国环境监测总站召集协作单位湖南省环境监测中心站和力合科技（湖南）股份有限公司成立了标准编制组，查阅了国内外镉水质自动在线监测仪（以下简称“仪器”）的仪器标准及其检定规程、水环境保护标准中对镉检测分析的要求，针对国内各环境监测站和排污企业对仪器的使用情况和需求情况进行了广泛的调研，并进行了分类、归纳和总结，在此基础上完成了开题验证报告和标准草案。目前已完成工作如下：

2011年5月，标准编制组在湖南省环境监测中心站召开了第一次会议，对《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制及重金属在线监测的相关问题做了深入讨论，确定了标准编制组的主要参与人员，制订了标准编制计划及主要的工作内容。

2011年6月，标准编制组查阅国内外相关仪器标准和文献资料。

2011年7月，标准编制组到国内各重金属水质自动在线监测仪生产企业现场进行调研，收集和掌握仪器的相关性能、现场运行情况及技术水平。

2011年8-9月，编制组经内部充分讨论，形成了《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》第一版草案。

2011年10月10-11日，标准编制组邀请了上海市环境监测中心站专家及各生产厂家的技术骨干在上海召开了《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》技术研讨会，对标准第一版草案进行讨论。

2011年11月，根据调研结果及研讨会意见标准编制组不断修改和完善标准草案，形成了《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》第二版草案。

2012年3月，标准编制组编写《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》开题验证报告。

2012年5月中旬，标准编制组针对国内镉水质自动在线监测仪主要生产企业的意见对标准草案进行了修改和完善，并完成《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》开题验证报告。

2012年6月中旬，标准编制组准备开题验证报告会相关材料。

2012年7月9日，标准编制组组织召开开题验证会。与会专家听取了标准编制组关于《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》的开题验证报告，认真讨论了《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（草案）的可行性并提出了意见和建议，总体认为标准的技术方案、技术路线及主要技术指标基本合理可行，建议在本标准制订过程中进一步完善和细化技术指标，注重指标的确定依据及可操作性。

2012年8-9月，在长沙、杭州、江苏、深圳、厦门等实验室开展方法验证实验、整理实验数据并形成方法验证报告。

2012年10月，标准编制组根据验证实验数据完善《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（草案）并形成标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2012年11-12月，标准编制组向环境保护部环境标准研究所提交《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（征求意见稿），并根据反馈意见进一步修改再次提交。

## 2 标准制订的必要性

### 2.1 镉污染的危害

重金属镉属于严重危害人类健康的一类污染物，具有致癌、致畸、致突变的重大危害性，曾一度导致令人谈虎色变的日本“痛痛病”的发生。2005年发生的广东北江流域镉污染事故、2008年发生的湖南湘江镉污染事故和2012年发生的龙江镉污染事故表明加强对镉污染的监测和预警成为我国尤其是南方地区污染防治的重点。

### 2.2 适应相关环保工作的需要

2011年2月18日，《重金属污染综合防治“十二五”规划》已被国务院正式批复，要求加强对重金属排放重点行业、重金属企业的管理，到2015年，重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放，比2007年削减15%；非重点区域的重点重金属污染排放量不超过2007年的水平。在“十二五”规划期间，配套出台各类相关标准，以标准组合（标准簇）形式支撑环境保护重点工作，现出台的仅有六价铬、高锰酸盐、氨氮、总氮、总磷、总有机碳水质自动分析仪技术要求等环境保护行业标准。涉及重金属的标准仅有一项，受国家政策影响，重金属在线监测仪器将迅猛增长，预计未来2~3年重金属在线监测仪器安装量在3000~5000套。重金属监测将成为环境监测的重点，因此制订重金属自动在线监测仪的仪器标准将填补目前标准体系的空缺。镉是我国重点控制的污染物指标，属于第一类污染物，《地表水环境质量标准》<sup>[1]</sup>、《污水综合排放标准》<sup>[2]</sup>等标准中都对镉的标准限值作了明确的规定，因此对镉指标的监控非常重要。目前国内尚没有镉水质自动监测仪的标准。为保证镉水质自动监测仪稳定运行，监测数据及时、准确、可靠，因此在调研了国内镉水质自动监测仪用户需求以及国内外重金属水质自动监测仪相关标准的基础上，特制订《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》，适用于镉水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测，有利于对产品进行定性评价，为规范重金属在线监测行业提供技术保障。

表 1 相关水环境质量和行业排放标准规定的镉的限值

标准号	标准名称	标准限值 ( $\mu\text{g/L}$ )				
		I类 1	II类 5	III类 5	IV类 5	V类 10
GB3838-2002 <sup>[1]</sup>	地表水环境质量标准					
GB8978-1996 <sup>[2]</sup>	污水综合排放标准	100				

### 3 国内外相关分析方法研究

水质镉的检测有多种分析方法，主要有原子吸收分光光度法（AAS），电感耦合等离子体-质谱法（ICP-MS）、电感耦合等离子体-发射光谱法（ICP-AES）、化学比色法、电化学分析法、离子选择性电极法等。据不完全统计，国内已有十多家公司自主研发了镉水质自动在线监测仪，并成功应用在地表水和污水的在线监测中，仪器方法原理主要为极谱法、阳极溶出伏安法和化学比色法等。

#### 3.1 国内相关分析方法研究

我国从 2003 年开始颁布了 pH、电导率、浊度、溶解氧、化学需氧量（COD）、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、总磷、总有机碳、六价铬等 11 项参数的水质自动分析仪环境保护行业标准。这些标准是为了满足“十一五”规划水质监测要求而制定的，其性能指标和检测方法仍存在一定的局限性。

以《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》<sup>[3]</sup>标准为例：

该标准规定了示值误差、检出限、直线性、精密性、零点漂移、量程漂移、电压稳定性、实际水样比对检测、平均无故障运行时间等仪器基本性能指标，没有对仪器数据质控措施等进行要求，不能全面的评价仪器现场运行情况。

#### 3.2 国外相关分析方法研究

为了进一步了解国外仪器相关标准制定的现状，标准编制组广泛查阅了国外关于镉水质自动在线监测仪的相关标准，并对标准进行了仔细研究，为《镉水质自动监测仪技术要求和检测方法》的制订提供了可靠保障。ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》<sup>[4]</sup>和 EPA 标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》<sup>[5]</sup>都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

标准编制组本着科学性、先进性和可操作性为原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善，制定本标准。不仅考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性及前瞻性。为满足地表水、地下水、饮用水、海水、生活污水和工业废水等中镉在线监测的需求，本标准的制定原则是：

(1) 仪器的定量下限、零点漂移、量程漂移等指标满足相关环保标准和环保工作的要

求。

(2) 各项指标的检测方法准确可靠,具有可实施性,检测报告能如实地反映仪器各项指标和性能。

(3) 各项指标具有普遍适用性,功能完整性和代表性,适于以不同原理方法为基础的仪器,易于推广使用。

## 4.2 标准制订的技术路线

### 4.2.1 标准拟对仪器检测的主要技术指标和依据

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》<sup>[6]</sup>中的有关规定,有关镉在线监测仪的技术要求是对国内外镉监测的方法标准、镉在线监测仪企业标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等充分调研、分析的基础上制定,其相应的检测方法是对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行实验验证的基础上确定的。具体的技术要素与依据如下:

#### (1) 检测范围

综合分析并比较地表水环境质量标准、污水综合排放标准和各行业排放标准中规定的镉污染物的排放限值,在充分考虑仪器现状和环保工作需求的基础上确定仪器的检测范围。

本标准规定了仪器的技术要求和性能指标及检测方法,针对应用于不同场合的仪器规定了两种检测范围,I型镉水质自动在线监测仪的检测范围为:0.001~0.02mg/L,主要应用于地表水、地下水、饮用水和海水等。该检测范围的定量下限参考地表水环境质量标准中规定的I类水的限值,并结合验证实验数据所确定的,检测范围上限为V类水限值的2倍。II型镉水质自动在线监测仪的检测范围为:0.02~0.2mg/L,主要应用于生活污水和工业废水等。该检测范围的定量下限参考I型仪器检测范围上限,并结合验证实验数据所确定,检测范围的上限为污水综合排放限值的2倍。

#### (2) 仪器组成

依据仪器工作环境和用户需求,结合国内外仪器的工作原理和结构组成等,确定仪器的组成。

#### (3) 基本要求

根据水质监测部门和排污企业对在线监测仪的需求以及水质监测能力提升的要求,规定了仪器的基本要求。本标准规定的仪器基本要求主要有外观、仪器组成、样品消解和水样预处理能力等。

#### (4) 性能指标与检测方法

广泛调研和充分研究国内外仪器的技术材料、操作说明及企业标准并对仪器进行实际操作,在此基础上制订相关性能指标,以保证其检测方法的合理性和可操作性。

### 4.2.2 技术路线图

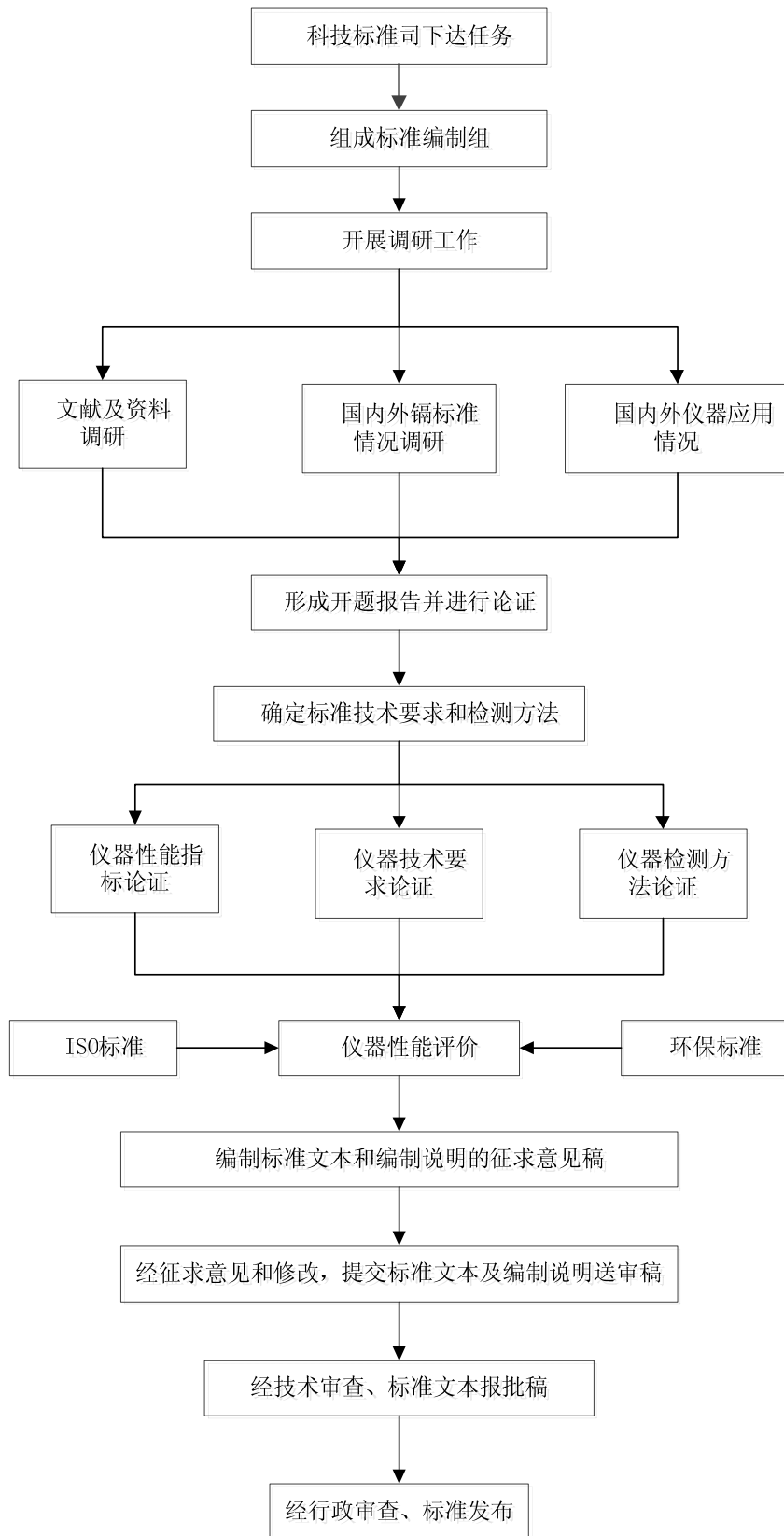


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 标准主要技术内容解释



## 5.1 标准主要内容

本标准主要包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、仪器组成、技术要求、性能指标和检测方法和操作说明书等部分。

- 1) 适用范围：本标准规定了仪器的技术要求和性能指标及检测方法，适用于仪器的生产设计、应用选型和性能检测。针对应用场合的不同将仪器分为 I 型仪器和 II 型仪器。
- 2) 规范性引用文件：明确了制订《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》所依据的标准规范。
- 3) 仪器组成：明确了仪器的各个组成部分及功能。
- 4) 技术要求：对仪器的进样/计量单元、消解单元、分析单元、控制单元和安全要求进行规范。
- 5) 性能指标和检测方法：规定了仪器的检测范围、性能指标、检测条件及方法。
- 6) 操作说明书：明确规定操作说明书必须包含的内容，以使用户日常校准和维护。

## 5.2 标准主要技术要求解释

### 5.2.1 基本要求

主要参考相关标准对仪器的外观、外壳及主要部件做出规定。

### 5.2.2 性能要求

主要对进样/计量单元、消解单元、分析单元、控制单元的性能和功能做出规定。本编制说明中仅对相关标准没有规定过的性能要求做出解释。

(1) 由于 I 型仪器定量下限为 0.001mg/L，该值有效数字为小数点后 3 位，通过调研发现有些厂家的仪器测定值的小数点位数一般为 3 到 4 位，当测试低浓度标准溶液尤其是定量下限检测时容易导致测定值全部相同的现象，计算仪器的定量下限结果将为 0。因此为了避免以上现象发生，标准规定数据单位为 mg/L 或  $\mu\text{g/L}$ ，仪器需具有 mg/L 和  $\mu\text{g/L}$  单位转换功能的功能。

(2) 在线监测为无人值守监测，为了保证测试数据准确、可靠，仪器需要具备一定的自动质控和自动校准的功能。所以标准规定仪器应具备自动标样核查和自动校准的功能。

(3) 标准中规定了仪器的检测范围。通过查阅资料统计总镉排放超标倍数，规定仪器应具备高低量程自动切换的功能。I 型仪器低量程为 0.001 ~ 0.02mg/L，高量程为 0.02 ~ 0.1 mg/L；II 型仪器低量程为 0.02 ~ 0.2mg/L，高量程为 0.2 ~ 1mg/L。

## 5.3 标准主要性能指标和检测方法解释

### 5.3.1 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。

为了全面考核仪器在规定的检测范围内的测试性能，本标准拟规定仪器分别测定检测范围上限 20%、50%、80% 低中高三个不同浓度的镉标准溶液各 6 次。由于标准规定量程漂移

检测方法为采用检测范围上限 80%的标准溶液，以 1 小时为周期，连续测定 24 小时，已充分考核了仪器测定检测范围上限 80%的标准溶液的性能。因此标准规定示值误差的检测方法采用检测范围上限 20%、50%的标准溶液。从验证实验结果分析，在 6 家 I 型仪器的测试结果中测试检测范围上限 20%的标准溶液示值误差超过 $\pm 5\%$ 的为 3 家。测试检测范围上限 50%的标准溶液示值误差超过 $\pm 5\%$  的为 1 家，其他测试结果均小于 10%，所以标准规定 I 型的示值误差应在 10%以内。6 家 II 型仪器的测试结果中测试检测范围上限 20%的标准溶液示值误差超过 $\pm 5\%$ 的仅 1 家，其他测试结果均在 $\pm 5\%$ 之内，所以标准规定 II 型仪器的示值误差应在 $\pm 5\%$ 以内。

### 5.3.2 定量下限

仪器在确定相同条件下连续测定检测范围上限 5%的标准溶液 7 次，计算 7 次测定值的标准偏差，所得标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。参考地表水环境质量标准中规定的 I 类水限值，并参考验证实验数据规定 I 型仪器定量下限为 0.001mg/L。参考 I 型仪器的检测范围上限和验证实验数据规定 II 型仪器定量下限 0.02 mg/L。

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》<sup>[7]</sup>定义测定下限为在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确定量测定待测物质的最低定量检测限，按照样品分析的全部步骤，重复  $n$  ( $\geq 7$ ) 次空白试验，计算  $n$  次平行测定结果的标准偏差，按照规定的公式和表格计算检测限，4 倍检测限为测定下限。标准编制组通过调研镉水质自动在线监测仪现场运行情况发现仪器监测数据全为大于零的值，定量下限采用零点校正液（不含镉的蒸馏水）检测时，负漂移将被视为零值，不能反映仪器测定结果的负偏差。ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》规定仪器连续测定检测范围 5%的标准溶液 6 次，测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。所以本标准规定定量下限检测方法采用浓度大于零值且浓度较低的检测范围上限 5%的标准溶液连续测定 7 次，测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。

### 5.3.3 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。

精密度可以反映仪器的稳定性。《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》和 ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》均规定在相同的条件下，测定量程值的 20% 和 80%两个不同浓度的量程校正液，重复测定 6 次，以各次测量值计算相对标准偏差。标准编制组考虑定量下限、零点漂移和量程漂移的检测方法已间接考核了仪器测试低浓度和高浓度标准溶液的精密度，所以本标准规定采用检测范围上限 50%的标准溶液考核仪器的精密度。从验证实验结果分析 I 型仪器测定结果均小于 5%，6 家 II 型仪器测试结果中仅有 2 家大于 5%，因此标准规定 I 型和 II 型仪器精密度应在 5%以内。

### 5.3.4 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为仪器零点漂移的判定值。

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》规定零点漂移采用的测试溶液为零点校正液，由于仪器监测数据的会自动被处理为零，导致零点漂移忽略负漂移，所以本标准规定零点漂移采用的测试溶液为浓度较低且大于零值的检测范围上限 5%的标准溶液。从验证实验结果分析 I 型和 II 型仪器的零点漂移均不超过 $\pm 5\%$ 且部分零点漂移接近于 $\pm 5\%$ ，所以 I 型和 II 型仪器的零点漂移定应在 $\pm 5\%$ 以内。

### 5.3.5 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为仪器量程漂移的判定值。

量程漂移可以考核仪器 24 小时内的漂移程度，反映仪器长期运行的稳定性。从验证实验分析 6 家 I 型和 II 型仪器的量程漂移不超过 $\pm 5\%$ 为 3 家，在 $\pm 5\%$ 和 $\pm 10\%$ 之间的为 3 家，所以标准规定 I 型和 II 型仪器的量程漂移应在 $\pm 10\%$ 以内。

### 5.3.6 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，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。电压稳定性的检测方法主要参考ISO标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》和EPA标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》。

考虑到用电高峰期时会出现供电电压低于额定电压，可能会导致仪器无法正常运行，尤其检测信号为电流或电压的仪器影响最大。因此提出电压稳定性这一性能指标非常必要。标准拟采用检测范围上限 20%和 80%的标准溶液考核仪器电压稳定性，从验证实验结果分析 I 型和 II 型仪器采用检测范围上限 20%的标准溶液的测试结果不超过 $\pm 5\%$ 仅有半数厂家，采用检测范围上限 80%的标准溶液的测试结果中，6 家 I 型仪器测试结果均不超过 $\pm 5\%$ ，6 家 II 型仪器为 5 家测试结果不超过 $\pm 5\%$ ，1 家测试结果超过 $\pm 5\%$ 。所以 I 型和 II 型仪器的电压稳定性采用检测范围上限 80%的标准溶液进行考核，且 I 型和 II 型仪器的电压稳定性应在 $\pm 5\%$ 以内。

### 5.3.7 温度稳定性

将仪器置于恒温室内，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，计算5℃、40℃两种条件下第一次测定值与参考值的示值误差，取最大示值误差为仪器的环境温度稳定性的判定值。环境温度稳定性的检测方法主要参考ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》和EPA标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》。

我国南北跨纬度广，自北而南有寒温带、中温带、暖温带、亚热带、热带等温度带，一年四季温度变化大，仪器设备的安装使用条件往往比较恶劣，在保证仪表及试剂能正常使用

的条件下，考核温度稳定性，有利于掌握仪器对环境的适用性。有些参与验证实验的厂家不具备实验条件，环境温度稳定性实验得到数据较少。从验证实验结果分析 3 家 I 型仪器测试结果有 2 家大于 10%，3 家 II 型仪器仅有 1 家大于 10%。标准规定 I 型和 II 型仪器环境温度稳定性应在±10%以内。

### 5.3.8 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标准规定的要求，仪器连续测定3次该混合溶液，计算3次测定结果的示值误差，取最大示值误差作为离子干扰的判定值。离子干扰的检测方法主要参考ISO标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》。

实际水样离子成分复杂性要求仪器具有一定的抗干扰能力，在验证实验过程中标准编制组参考仪器测试原理可能存在的干扰离子及污水综合排放限值拟定了干扰离子的种类及浓度，但实验结果不理想。后通过调研总结镉实际水样中共存离子的种类和浓度以及污水综合排放标准限值重新确定干扰离子的种类及其浓度。根据验证实验分析 4 家 I 型仪器 2 家测试结果小于且接近于 30%，2 家测试结果大于 30%，4 家 II 型仪器 3 家测试结果小于且接近于 30%，1 家测试结果大于 30%，标准规定 I 型和 II 型仪器的离子干扰应在±30%以内。

### 5.3.9 记忆效应

ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》规定记忆效应检测方法为仪器测定检测范围上限 200%，然后测定检测范围上限 20%的标准溶液，重复 6 次，以 6 次测定检测范围上限 20%的标准溶液的最大示值误差为记忆效应的判定方法。这种检测方法只能反映仪器测定完高浓度水样或者标准溶液后对下次测定的影响，不能反映测定低浓度水样或者标准溶液后对下次测定溶液的稀释影响。因此本标准规定记忆效应的检测方法为仪器连续测定 3 次检测范围上限 10%的标准溶液后（测定结果不作考核），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。

记忆效应可以考核仪器的残留影响。当仪器测定完高浓度水样或者标准溶液后，如果仪器存在记忆效应产生正偏差；当仪器测定完低浓度水样或者标准溶液后，由于残留影响会稀释当次测定的水样或标准溶液则会产生负偏差。从验证实验结果分析，6 家 I 型和 II 型仪器仅有 1 家的测试结果超过±10%。所以标准规定 I 型和 II 型仪器记忆效应应在±10%以内。

### 5.3.10 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1000.0 ml同一水样中加入1.0 ml的镉标准溶液，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。计算实际水样的加标回收率R。

实际水样的比对实验过程中存在着较多的不确定因素，如人为操作的误差、试剂、分析方法、水样的不一致性及预处理，都会直接影响到测定结果的一致性。加标回收率可以用来佐证仪器测定水样的准确性。从验证实验结果分析，I 型和 II 型仪器的加标回收率测定结果

均在 80%~120%，由于 II 型仪器适用场合的实际水样成分复杂，测定易受到浊度、色度以及共存离子的干扰，所以将 II 型仪器的加标回收率达标率定为 75%~125%。

#### 5.3.11 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实际水样比对检测的判定值。

通过调研发现国内总镉实际废水的种类较少，所以标准规定选择低、中、高三种水样。由于 I 型仪器定量下限较小，采用绝对误差来考核测定结果，从验证实验结果分析，实际水样浓度 $\leq 0.005\text{mg/L}$  时实际水样比对检测的绝对误差在 $\pm 0.001\text{mg/L}$  以内，当实际水样浓度 $> 0.005\text{mg/L}$  时比对测试结果小于且接近于 15%，II 型仪器实际水样测定结果均小于且接近于 15%。标准规定 I 型仪器测定的实际水样浓度 $\leq 0.005\text{mg/L}$  时实际水样比对检测的结果应在 $\pm 0.001\text{mg/L}$  以内，当实际水样浓度 $> 0.005\text{mg/L}$  时实际水样比对检测的结果应 $\leq 15\%$ ，II 型仪器实际水样比对检测的结果应 $\leq 15\%$ 。

#### 5.3.12 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，从测定开始记时，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。最小维护周期检测方法参考 EPA 标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》。

在线监测为无人值守监测，要求仪器有一定的最小维护周期。根据所测实际水样的复杂程度本标准规定 I 型仪器的最小维护周期为 15 天，II 型仪器的最小维护周期为 7 天。

#### 5.3.13 一致性

在最小维护周期期间，抽取三台仪器获得多组数据，计算第j时段三台仪器测试数据的相对标准偏差，再计算数据的一致性。

在最小维护周期检测期间无人值守，不得进行任何人工维护。从验证实验结果分析 3 家 I 型仪器有 2 家测试结果小于 10%，4 家 II 型仪器有 2 家测试结果小于 5%，2 家测试结果大于在 5%和 10%之间，所以标准规定 I 型和 II 型仪器一致性应在 10%以内。

## 6 与国内外相关标准的对比分析

### 6.1 与国内相关标准的对比分析

与国内发布的仅有的重金属标准《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609)比较，标准编制组调研仪器现场运行情况发现在线监测为无人值守监测，为了保证测试数据准确、可靠，仪器需要具备一定的自动质控功能，标准编制组认为增加自动标样核查功能要求和最小维护周期等指标以规定仪器的监测数据质量控制措施。

标准编制组调研发现重金属在线监测仪验收时实际水样比对检测结果与实验室分析结果存在偏差，考虑到加标回收率的测定是实验室分析中常用的质控手段之一，用于佐证实际

水样测定结果的准确性。标准编制组认为增加加标回收率等指标作为《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》的考核指标。

标准编制组针对国内各环境监测站和排污企业对仪器的需求和使用情况,发现现有仪器监测结果容易受到实际水样中干扰离子和仪器管路残留干扰的影响,考虑到镉在线监测的特殊性,标准编制组认为增加离子干扰、记忆效应等指标作为《镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》的考核指标。

除此之外,为了方便远程掌握仪器现场运行情况,标准编制组认为仪器应具备添加维护、故障、校验等标识的功能。

## 6.2 与国外相关标准的对比分析

国外关于水质自动在线监测仪的标准中,欧盟、英国、德国环保署以 ISO 15839-2003《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》(EN ISO 15839-2006<sup>[8]</sup>, BS EN ISO 15839-2006<sup>[9]</sup>, DIN EN ISO 15839-2007<sup>[10]</sup>)作为水质在线传感器/分析设备的规范和性能试验标准,全面地规定了标准的性能指标和检测方法;美国标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》规定了仪器的检验方式和性能指标,并将检验方式分为实验室检验和现场检验;美国 Battelle 研究所检测报告(Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer<sup>[11]</sup>)中提出了重金属实验室检测方法。这些标准对仪器的基本性能指标如示值误差、定量下限、加标回收率、精密度、零点漂移、量程漂移等进行了规定,同时还对仪器的离子干扰、记忆效应、最小维护周期、数据有效率、一致性、实际水样比对检测、电压稳定性、环境温度稳定性等指标进行了要求,能够比较全面地反映在线监测仪器的性能;这些标准还对检测方法以及指标的计算方法等多个方面进行了详细的规定。因此在本次标准制订过程中将充分考虑到上述标准中规定对仪器性能指标的要求,保证本标准的先进性。

表 2 国外水质自动在线监测仪标准中规定的主要性能指标

本标准的性能指标	ISO 标准 <sup>[4]</sup>	EPA 标准 <sup>[5]</sup>	ETV <sup>[11]</sup>
示值误差	+	10% (或 7.5μg/L)	—
定量下限	+	—	+
精密度	+	5%(或 3.75μg/L)	+
零点漂移	—	—	—
量程漂移	—	—	—
电压稳定性	—	2.5%	—
环境温度稳定性	+	5%	—
离子干扰	+	—	+
记忆效应	+	—	—
加标回收率	—	—	—
实际水样比对检测	—	—	+
最小维护周期	—	+	—
数据有效率	—	—	—
一致性	—	—	—

注：“+”表示对应标准中规定了此性能指标，但未对性能指标的数值进行规定，“—”

表示对应标准中未规定此性能指标。

## 7 方法验证

### 7.1 验证方案

由于本标准适用于镉水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测等工作，因此验证工作由中国环境监测总站组织，分别在长沙、杭州、江苏、深圳、厦门等实验室通过仪器测试对方法进行方法验证。本次编制标准验证的方案：使用各类镉水质自动在线监测仪按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性能测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的拟定的技术指标进行比较最终确定标准规定的技术指标，保证标准各项性能指标的科学性和合理性。

### 7.2 验证过程

本次编制标准的方法验证工作主要由验证实验室独立完成，验证过程中各实验室按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了 3 台（套）以上的仪器的验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据并形成了方法验证报告。具体数据汇总与分析见方法验证报告。

## 8 实施本标准的管理措施、技术措施建议

目前水质在线监测仪器发展速度很快，规范行业的发展，提高行业发展的技术水平，需要制订《镉水质在线监测仪器的技术要求和检测方法》。本标准为国内较早制定，在国际上没有相应的标准，主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》、ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》、美国标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》等标准中的部分内容。

标准的技术要求和性能指标的提出是在分析大量实验数据基础上提出的，并且充分考虑了设备的先进性、可靠性和实用性。通过对厂家监测仪器的调查和对实际水样进行测定，发现仪器对高色度、高浊度和成分非常复杂的实际水样的预处理能力和抗干扰能力需要进一步提高。

## 9 参考文献

- [1] GB 3838-2002 地表水环境质量标准。
- [2] GB 8978-1996 污水综合排放标准。
- [3] HJ 609-2011 六价铬水质自动在线监测仪技术要求。
- [4] ISO 15839-2003 Water quality On-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.
- [5] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1 August 2010.
- [6] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南。
- [7] HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则。

[8] EN ISO 15839-2006 water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests.

[9] BS EN ISO 15839-2006 water quality on-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.

[10] DIN EN ISO 15839-2007 Water quality On-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests (ISO 15839:2003).

[11] Environmental Technology Verification Report ETV Advanced Monitoring Systems Center Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer, Battelle, Columbus, Ohio 43201 August 2006.

# 方法验证报告

方法名称：        镉水质自动在线监测仪技术要求和检测方法



项目主编单位：\_\_\_\_\_中国环境监测总站\_\_\_\_\_

验证单位：\_\_\_\_\_长沙、杭州、江苏、深圳、厦门相关实验室\_\_\_\_\_

项目负责人及职称：\_\_\_\_\_孙海林 高工\_\_\_\_\_

通讯地址：\_\_\_\_\_北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院（乙）\_\_\_\_\_

电话：\_\_\_\_\_010-84943052\_\_\_\_\_

报告编写人及职称：\_\_\_\_\_孙海林 高工\_\_\_\_\_

报告日期：\_\_\_\_\_2012 年 10 月 11 日\_\_\_\_\_

## 1 实验室基本情况

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
杨万军	34	研发中心主任	仪器仪表	9 年
牛瑞杰	30	质检中心主任	电子专业	8 年
何亚娇	26	实验室副主任	环境工程	4 年
田梦莹	24	高级化学检验工	环境监测与评价	3 年
褚衍龙	29	中级	应用化学	3.5 年
吕国文	28	中级	应用化学	2.5 年
秦前哲	25	初级	环境工程	2.5 年
杨 瑞	31	化学工程师	分析化学	3 年
陈 芙	26	化学工程师	环境科学	2 年
徐维娜	25	测试工程师	电气自动化	1 年
洪陵成	55	副教授	分析化学	20 年
张红艳	27	中级工程师	分析化学	3 年
朱金伟	28	研发技术人员	分析化学	1 年
曾嵘斌	40	研发技术人员	应用化学	5 年
刘超	29	初级工程师	测控技术与仪器	3 年
陈晓磊	25	工程师	化学工程	0.5 年
申田田	29	工程师	分析化学	3.5 年
詹小波	30	中级工程师	自动化	8 年

凌宏亮	27	初级工程师	电子信息	4.5 年
陈尧	31	水质部副总经理	海洋化学	6 年
黄赐东	28	水质主管	环境工程	5 年
杨石梅	26	工程师	应用化学	2 年
孙峰	31	试剂工程师	分析化学	5 年
赵背生	31	项目经理	仪器自动化	7 年
肖祖德	30	生产工程师	生物化学	7 年
顾伟平	30	测试工程师	分析化学	4 年

## 2 仪器验证数据汇总

附表2-1 I型镉水质自动在线监测仪验证测试汇总

指标名称	本标准指标	验证结果						备注
		仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 D	仪器 E	仪器 F	
定量下限	≤0.001mg/L	0.00089 mg/L	0.000983 mg/L	0.000458 mg/L	0.000718 mg/L	0.0008 mg/L	0 mg/L	全部合格
精密度	≤5%	4.7%	1.9%	0.7%	1.0%	4.2%	3.9%	全部合格
20%检测范围示值误差	±10%	0.83%	3.3%	-12.3%	6.0%	0.8%	-5.8%	除仪器 C 外全合格
50%检测范围示值误差	±10%	-2%	2.2%	-0.3%	6.6%	1%	-2.5%	全部合格
零点漂移	±5%	-2.50%	1.25%	3.6%	1.55%	1.5%	-1.50%	全部合格
量程漂移	±10%	6.00%	4.75%	4.9%	7%	4.50%	10.00%	全部合格
电压稳定性	±5%	3.1%	-4.0%	3.4%	4.1%	-1.3%	1.2%	全部合格
环境温度稳定性	±10%	12.8%	22.7%	5%	未测试	未测试	未测试	仪器 C 合格
离子干扰	±30%	39%	-24.2%	9.20%	-39.00%	未测试	未测试	仪器 B、C 合格
记忆效应	±10%	65%	8.00%	8.5%	8.5%	3.75%	5.00%	除仪器 A 外全合格
加标回收率	80% ~ 120%	82.33%	107%	109.1%	95.2%	80%	未测试	除未测试外全合格
实际水样比对检测（低浓度）	实际水样浓度 ≤0.005mg/L 时绝对误差应在±0.001mg/L 以内； 实际水样浓度>0.005mg/L 时比对检测相对误差≤15%	2.78%	0.7ug/L	0.04ug/L	2.12%	1ug/L	未测试	除未测试外全合格
实际水样比对检测（中浓度）		6.54%	7.42%	2.39%	未测试	未测试	未测试	除未测试外全合格
实际水样比对检测（高浓度）		9.39%	7.43%	2.69%	未测试	未测试	未测试	除未测试外全合格
一致性	≤10%	7.6%	0.7%	21.15%	未测试	未测试	未测试	除 C 仪器和未测试外全合格
数据有效率	≥90%	92%	95%	94%	97%	95%	未测试	除 C 仪器和未测试外全合格
最小维护周期	≥15 天	18 天	30 天	17 天	30 天	23 天	未测试	除未测试外全合格

附表2-2 II型镉水质自动在线监测仪验证测试汇总

指标名称	本标准指标	验证结果						备注
		仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 D	仪器 E	仪器 F	
定量下限	≤0.02mg/L	0.00146 mg/L	0.00471 mg/L	0.0090mg/L	0.0030 mg/L	0.019 mg/L	0.0055 mg/L	全部合格
精密度	≤5%	1.0%	0.3%	2.3%	7.2%	5.7%	2.2%	除仪器 D、E 外全合格
20%检测范围示值误差	±5%	-6.2%	-4.1%	0%	3.5%	0%	1.6%	除仪器 A 外全合格
50%检测范围示值误差	±5%	-0.9%	-1.3%	1.5%	1.8%	1.2%	-0.3%	全部合格
零点漂移	±5%	0.8%	2.68%	1%	3.8%	2%	4.30%	全部合格
量程漂移	±10%	5.8%	7.8%	2.5%	6.8%	4%	4.30%	全部合格
电压稳定性	±5%	-2.9%	3.3%	1.25%	-8.9%	2.5%	-3.1%	除仪器 D 外全合格
环境温度稳定性	±10%	18.3%	7.3%	8%	未测试	未测试	未测试	除仪器 A 和未测试外全合格
离子干扰	±30%	26%	10.00%	-19.5%	-33.03%	未测试	未测试	除仪器 D 和未测试外全合格
记忆效应	±10%	4.00%	8.3%	10%	11.0%	5%	3.50%	除仪器 D 外全合格
加标回收率	75% ~ 125%	92.67%	100.78%	95.2%	111.7%	92%	80%	全部合格
实际水样比对检测（低浓度）	≤15%	9.77%	13.8%	0.3%	3.25%	11.65%	未测试	除未测试外全合格
实际水样比对检测（中浓度）	≤15%	10.56%	6.2%	0.2%	2.39%	未测试	未测试	除未测试外全合格
实际水样比对检测（高浓度）	≤15%	8.30%	8.0%	1.4%	6.21%	未测试	未测试	除未测试外全合格
一致性	≤10%	5.6%	1.8%	2.9%	5.9%	未测试	未测试	除未测试外全合格
数据有效率	≥90%	93%	98%	92%	95%	96%	未测试	除未测试外全合格
最小维护周期	≥7 天	14 天	8 天	30 天	7 天	16 天	未测试	除未测试外全合格

### 3 标准验证结论

通过实验数据汇总和分析，将标准规定的性能指标确定如附表 3-1。

附表3-1 镉水质自动在线监测仪性能指标

性能指标	I 型	II 型
示值误差	±10%	±5%
定量下限	≤0.001 mg/L	≤0.02 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	±10%	±10%
离子干扰	±30%	±30%
记忆效应	±10%	±10%
加标回收率	80% ~ 120%	75% ~ 125%
实际水样比对检测	实际水样浓度≤0.005mg/L 时 绝对误差应在±0.001mg/L 以内； 实际水样浓度>0.005mg/L 时比对 检测相对误差≤15%	≤15%
数据有效率	≥90%	≥90%
一致性	≤10%	≤10%
最小维护周期	≥15 天	≥7 天