

附件 9

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求
及检测方法（征求意见稿）》
编制说明

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

项目统一编号：2015-48

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：贺鹏、左航、张明慧、张杨、杨勇、孙海林、王静、
温丽霞、申田田、唐小燕、文立群、白惠峰、严百平

标准所技术管理负责人：魏玉霞、胡林林

环境监测司项目管理负责人：曹勤

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析	3
2.1 六价格的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 国内相关分析方法研究.....	5
3.2 国外相关分析方法研究.....	5
4 标准制修订的基本原则和技术路线	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5 标准主要技术内容解释	8
5.1 标准主要修订内容对比.....	9
5.2 修订后标准主要内容.....	11
5.3 修订后标准主要技术要求解释.....	11
5.4 修订后标准主要性能指标和检测方法解释.....	12
6 与国内外相关标准的对比分析	22
6.1 与国内相关标准的对比分析.....	23
6.2 与国外相关标准的对比分析.....	23
7 方法验证	24
7.1 验证方案.....	24
7.2 验证过程.....	24
8 实施本标准的管理措施、技术措施建议	24
9 参考文献	24
附件一 标准验证实验报告	26

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2015年，原环保部办公厅下发《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329号），下达了《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》标准制修订任务。项目统一编号为：2015-48；项目承担单位为中国环境监测总站；项目协作单位包括力合科技（湖南）股份有限公司、聚光科技（杭州）股份有限公司、中绿环保科技股份有限公司、深圳市朗石科学仪器有限公司。

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各协作单位成立了标准编制组，查阅了国内外六价铬水质自动在线监测仪（以下简称“仪器”）的标准及其检定规程、水环境保护标准中对铬检测分析的要求。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。

2014年12月，标准编制组在南京召开了第一次会议，对《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》制修订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。

2015年3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。

2015年4月，编制组经内部充分讨论，形成了《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（修订稿草案），同期安排了部分六价铬仪器厂家进行了性能指标试验。

2015年5月-8月，根据仪器厂家试验数据，编制组对《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（修订稿草案）进行了完善和调整，并编制完成开题报告。

2015年9月15日，由原环保部科技标准司组织召开了开题论证会，与会专家听取了标准编制组关于《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》的开题报告，提出了相关意见如下：

- 1、合理确定仪器标准的检测范围，满足环境管理需求；
- 2、通过实验数据，确定离子干扰指标采用单一离子干扰还是混合离子干扰；
- 3、仪器所有性能指标应通过实验数据论证。

编制组根据专家意见于2017年再次组织9个型号的仪器进行了相关实验，并作出相应调整如下：

1、综合分析与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六价铬污染物的排放限值，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量程范围为： $(0\sim 3.00)$ mg/L，检测范围为： $(0.040\sim 2.00)$ mg/L；（其余仪器标准中量程范围一般与检测范围相同，建议均采用0.040~2.00，请酌定）

2、根据实验数据（见验证试验报告）并结合现场排放水样复杂的特点，确定采用混合离子干扰；

3、所有性能指标已通过实验数据论证（见验证试验报告）。

2018年2月，中国环境监测总站科技处组织召开了征求意见前站内专家预审会，与会专家听取了标准编制组关于《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）的汇报，提出了相关意见如下：

- 1、建议调整标准文本结构划分，将“性能指标和检测方法”单独成章；
- 2、进一步细化六价铬标准检测液的配制；
- 3、按HJ 565规范文本格式及符号表述。

根据专家意见，编制组作出如下调整：

1、考虑到水质重金属系列标准的一致性及标准使用习惯，暂不将“性能指标和检测方法”单独成章；

2、细化了六价铬标准检测液的配置；

3、按HJ 565规范了文本格式及符号表述。

2018年4月，生态环境部环境监测司组织召开了标准征求意见技术审查会，与会专家听取了标准编制组关于《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）的汇报，提出了相关意见如下：

- 1、进一步明确标准文本中相关指标的定义，前后保持一致；
- 2、完善标准文本中图表的格式；
- 3、按照HJ 168及HJ 565对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

根据专家意见，编制组作出如下调整：

- 1、调整了术语定义及具体检测方法内关于“零点漂移”、“量程漂移”及“一致性偏差”的描述，保持前后一致；
- 2、完善了图表及图表内文字的格式；
- 3、按HJ168及HJ 565规范了文本格式。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 六价铬的环境危害

六价铬属于严重危害人类健康的一类污染物，为吞入性毒物/吸入性极毒物，皮肤接触可能导致敏感；能造成遗传性基因缺陷，吸入可能致癌，对环境有持久危险性。对于六价铬的毒性很多文献已有了论述，美国环保局更是将六价铬列入了17种高度危险毒性物质之一。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国务院批复的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中，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。近年来，国家相继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。其中，六价铬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》^[1]、《污水综合排放标准》^[2]等标准中都对六价铬的标准限值作了明确的规定，因此对六价铬指标的监控非常重要。目前国内六价铬水质自动监测仪的现行标准是《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》（HJ 609-2011），该标准较为简单且部分检测方法描述存在歧义，考虑到国内六价铬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情况，为保证六价铬水质自动监测仪稳定运行，监测数据及时、准确、可靠，有必要对HJ 609-2011进行修订，用于六价铬水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测，加强对产品的评价，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六价铬的限值

标准号	标准名称	标准限值（mg/L）
GB 3838-2002 ^[1]	地表水环境质量标准	I类：0.01；II类：0.05 III类：0.05；IV类：0.05 V类：0.1

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)
GB 3097-1997	海水水质标准	I类: 0.005; II类: 0.01 III类: 0.02; IV类: 0.05
GB/T 14848-93	地下水质量标准	I类: 0.005; II类: 0.01 III类: 0.05; IV类: 0.1 V类: 0.1
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.05
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.05
GB 8978-1996 ^[2]	污水综合排放标准	最高允许排放浓度: 0.5
GB 18918-2002 ^[3]	城镇污水处理厂污染物排放标准	标准值: 0.05 (日均值)
GB 21900-2008 ^[4]	电镀污染物排放标准	排放限值: 0.5 (现有企业)
		排放限值: 0.2 (新建企业)
		排放限值: 0.1 (特别排放限值)
GB 16889-2008 ^[5]	生活垃圾填埋场污染控制标准	排放限值: 1.5
GB 30486-2013 ^[6]	制革及皮毛加工工业水污染物排放标准	排放限值: 0.2 (自 2014 年 7 月 1 日至 2015 年 12 月 31 日止现有企业)
		排放限值: 0.1 (自 2016 年 1 月 1 日起现有企业和 2014 年 3 月 1 日起新建企业)
GB 18466-2005 ^[7]	医疗机构水污染物排放标准	标准限值: 0.5 (日均值)
GB 21904-2008 ^[8]	化学合成类制药工业水污染物排放标准	排放限值: 0.5 (现有企业和新建企业)
		排放限值: 0.3 (需要采取特别保护措施的地区)
GB 13456-2012 ^[9]	钢铁工业水污染物排放标准	排放限值: 0.5 (现有企业和新建企业) 排放限值: 0.05 (需要采取特别保护措施的地区)
GB 4287-2012	纺织染整工业水污染物排放标准	排放限值: 0.5 (现有企业) 不得检出 (新建、特别排放限值)
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	0.5
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	0.5 (新建企业)
		0.5 (特别排放限值)

2.3 现行标准存在的问题

HJ 609-2011^[10]规定了精密度、准确度、直线性、零点漂移、量程漂移、检出限、平均无故障运行时间、电压稳定性、实际水样比对检测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, 且部分指标较为简单, 检测方法描述存在歧义, 不能全面的评价仪器性能指标和现场运行情况。

3 国内外相关分析方法研究

水中六价格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、电化分

析法、离子选择性电极法等。据不完全统计，国内已有较多公司自主研发了六价铬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国家环境保护标准。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存在一定的局限性。

近几年，原环保部先后于 2015 年、2016 年和 2017 年先后发布了镉、铅、砷、总铬、汞等重金属水质自动在线监测仪标准，此类标准在我国环境监测仪器标准体系内首次提出了记忆效应、离子干扰、标样加入试验、一致性等更贴合环境监测现场适用性的性能指标，并完善了电压稳定性、环境温度稳定性和数据有效率等指标要求，较之前发布的水质仪器行业标准具有一定先进性，能够更加全面客观地反映仪器性能，对仪器评价、选型和生产均具有指导意义。

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六价铬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《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》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》^[11]和 EPA 标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》^[12]都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

标准编制组本着科学性、先进性和可操作性的原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考美国、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，修订标准。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、饮用水源水、生活污水和工业废水中六价铬的在线监测需求，本标准的修订原则是：

(1) 考虑到标准的持续性和连贯性，参考其它已发布的重金属标准的基本框架，对相关不适应现状的定义、技术内容和标准限值进行修订；

(2) 修订后标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足相关环保标准和环保工作的需要，可在未来数年内有效实施，促进环境管理；

(3) 修订后的标准更具有针对性，有利于六价铬在线监测数据的准确性；

(4) 修订后各项指标的检测方法科学准确可靠，具有可实施性，能如实地反映仪器各项指标和性能。

(5) 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；

(6) 修订的标准符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》相关要求。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 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》^[13]中的有关规定，有关六价铬在线监测仪的技术要求是对国内外六价铬监测的方法标准、六价铬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六价铬污染物的排放限值，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量程范围为应包括仪器的检测范围（0.040~2.00）mg/L，主要应用于地表水、饮用水源水、生活污水、工业废水等监测，检测范围的下限值主要参考了地表水环境质量标准中规定的Ⅱ类水的限值和 HJ 609-2011 标准的测定范围下限值，并结合验证实验数据最终确定，检测范围上限为污水排放限值的 4 倍。结果的表示参照国家标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》^[14]，六价铬含量低于 0.1mg/L，结果以三位小数表示；六价铬含量高于 0.1mg/L，结果以三位有效数字表示。

(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

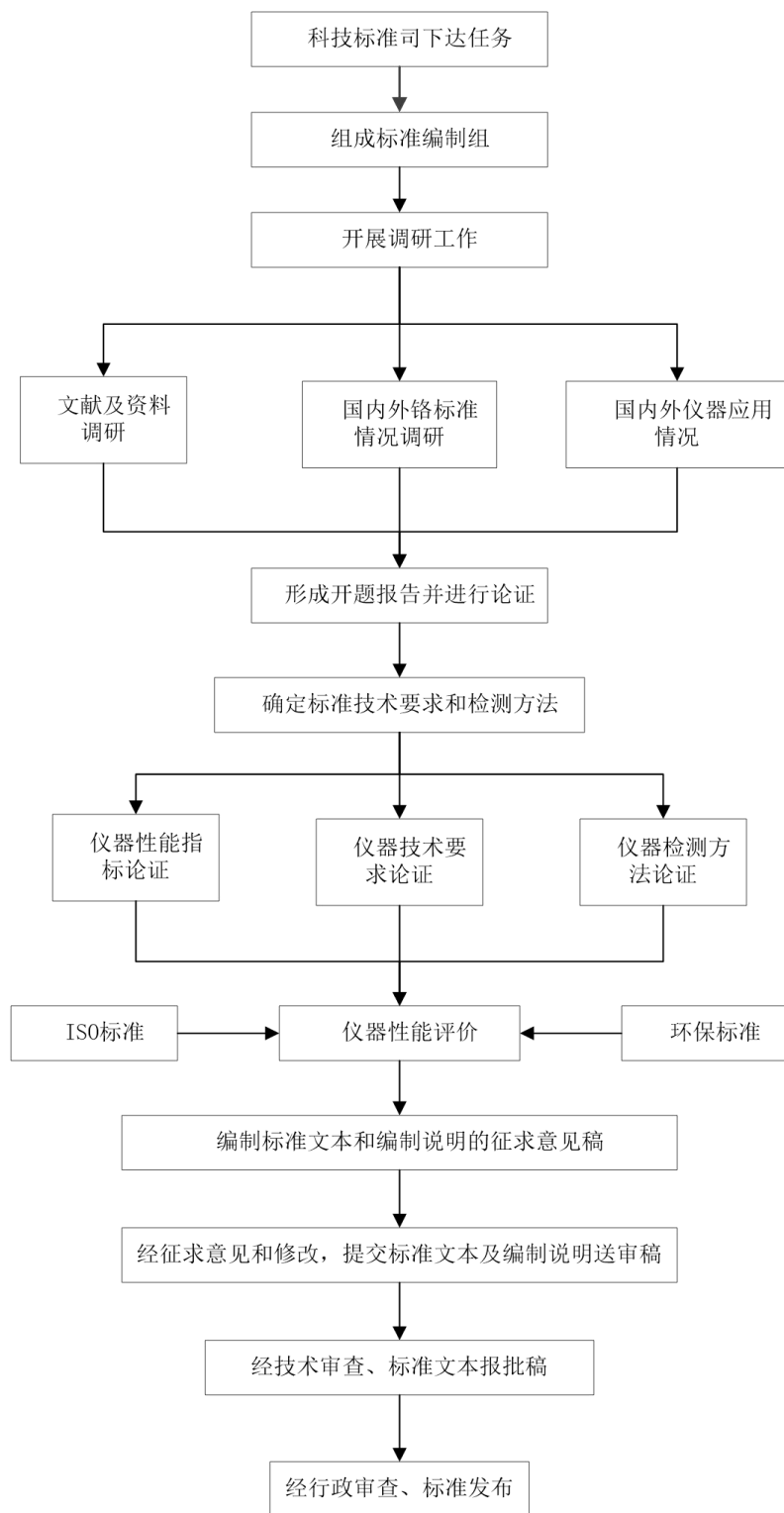


图 1 标准修订的技术路线图

5 标准主要技术内容解释

5.1 标准主要修订内容对比

表 2 标准修订前后主要内容对照表

序号	对比项	HJ 609-2011	修订稿
1	适用范围	测定范围为：0.040~5.00 mg/L，主要应用于地表水、生活污水、工业废水中六价铬化合物离子自动在线监测仪的生产、应用选型和性能检验	仪器的量程范围应包含仪器的检测范围，主要应用于地表水、饮用水源水、生活污水、工业废水等的监测。仪器的检测范围为 0.04-2.00 mg/L
2	示值误差	准确度：测量量程值的 20%和 80% 两个不同浓度的量程校正液，测定 6 次，分别计算相对误差。以低量程值的六次测定最大值作为准确度， $\pm 5\%$ 线性：仪器经零点校正和量程校正后，导入量程中间液，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， $\leq 5\%$	将修订前标准的两项指标调整成为示值误差指标：仪器分别对浓度值为检测范围上限值 20%、50%的标准溶液连续测量 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示值误差的判定值，性能指标： $\pm 10\%$
3	定量下限	检出限：按照 HJ 168 要求，在确定相同的分析条件下重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，计算 n 次平行测定的标准偏差	将修订前指标检出限调整为定量下限：仪器在相同的条件下连续测量浓度值为检测范围下限的标准溶液 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，性能指标： ≤ 0.040 mg/L
4	精密度	测定 6 次零点校正液，各次指标作为零值。在相同条件下，测量量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液，重复 6 次，以各次测量值（扣除零值后）计算相对标准偏差， $\leq 5\%$	仪器测量浓度值为检测范围上限值 50%的标准溶液，连续测量 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，性能指标 $\leq 5\%$
5	零点漂移	用零点校正液，连续测定 24 h。利用该时间内的初期零值（前三次的平均值），计算最大变化幅度相对于量程值的百分率， $\pm 5\%$	采用浓度值为检测范围下限值的标准溶液，以 1 h 为周期，连续测量 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，性能

序号	对比项	HJ 609-2011	修订稿
			指标: $\pm 5\%$
7	量程 漂移	采用的是量程校正液, 与零点漂移试验前、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的百分率, $\pm 5\%$	采用浓度值为检测范围上限值 80% 的标准溶液, 以 1 h 为周期, 连续测量 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, 指标: $\pm 10\%$
8	电压 稳定性	采用量程校正液, 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的百分率, 取 3 次计算值的最大值, $\pm 5\%$	采用浓度值为检测范围上限值 20% 的标准溶液, 仪器在初始电压 220 V 条件下连续测量 3 次, 3 次测定值的平均值为初始值; 分别调节电压至 242 V、198 V, 测定同一标准溶液 3 次, 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, 指标 $\pm 10\%$
9	环境温 度稳定 性	无	仪器置于恒温室内, 测量浓度值为检测范围上限 80% 的标准溶液, 依次得到 20℃、5℃、20℃、40℃、20℃ 五个恒温条件下放置温度稳定后, 每个温度连续测试 3 次。以 20℃ 条件下测定值计算平均值为参考值, 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, 指标 $\pm 10\%$
10	离子 干扰	无	连续测量 3 次六价铬离子浓度为检测范围上限值的 50% 的九种混合离子, 计算 3 次测量结果的示值误差, 取示值误差的最大值作为仪器离子干扰的判定值, 指标为 $\pm 15\%$
11	记忆 效应	无	测定 3 次浓度值为检测范围上限 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值 80% 和 20% 的标准溶液各 3 次, 分别计算两个标准溶液第 1 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, 指标为 $\pm 10\%$

序号	对比项	HJ 609-2011	修订稿
12	实际水样比对	选择 ≥ 0.05 mg/L、1-2 mg/L 和等于量程的水样，分别用六价铬水质自动在线监测仪和 GB 7467 进行测定。对每种浓度水平的水样均应进行比对试验，每种水样用六价铬水质自动在线监测仪测定次数应不少于 10 次，用 GB 7467 测定测定次数应不少于 3 次。计算水样相对误差绝对值的平均值	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（GB 7467 或 HJ 908）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
13	数据有效率	无	数据有效率为有效数据与所有数据的比率，指标拟定为 $\geq 90\%$
14	一致性偏差	无	仪器以 1 h 为周期对水样进行连续测量，至少获得 168 组数据，抽取三台相同型号的仪器获得的数据 $C_{i,j}$ (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，指标拟定为 $\leq 10\%$
15	最小维护周期	平均无故障运行时间， $\geq 720\text{h}/\text{次}$	最小维护周期， $\geq 168\text{h}$

5.2 修订后标准主要内容

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及操作说明书等部分。

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。

2) 规范性引用文件：明确了制订《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》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、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。

5.3 修订后标准主要技术要求解释

5.3.1 基本要求

主要参考相关标准对仪器的外观、外壳及主要部件作出规定。

5.3.2 性能要求

主要对进样/计量单元、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作出解释。

(1) 为便于现场查询及质控，标准规定数据单位为mg/L。

(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，仪器检测范围为(0.040~2.00) mg/L。

5.4 修订后标准主要性能指标和检测方法解释

5.4.1 量程范围和检测范围

HJ 609-2011标准中测定范围为0.04~5.00 mg/L，上限较高。而按照我国相关排放标准要求，最高规定为0.5mg/L。本次修订参考地表水环境质量标准中规定的I类水的限值、各行业排放限值及管理需求，并结合验证实验数据，拟将检测范围设定为0.040-2.00mg/L。主要应用于地表水、饮用水源水、生活污水、工业废水等监测。

数据结果的表示参照国家标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87)，结果以三位小数表示。

5.4.2 示值误差

仪器分别对浓度值为检测范围上限值20%、50%的标准溶液连续测量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示值误差的判定值。为与其它重金属仪器标准保持一致性，将准确度、直线性统一调整为示值误差。

HJ 609-2011标准规定测定量程值的20%和80%两个不同浓度的量程校正液各测定6次，分别计算相对误差。以低量程值的六次测定最大值作为准确度。考虑到80%点在做量程漂移时会进行大量数据的测试，所以取消80%点考察，并将HJ 609-2011标准测试项目直线性中考察的50%点加入，选择20%、50%两点进行准确度考察。

表 3 示值误差测试结果汇总表

验证厂家	示值误差	
	20%标准溶液	50%标准溶液
1	0.9 %	1.6 %
2	- 2.8 %	1.4 %
3	4.8 %	3.2 %
4	6.1 %	1.7 %
5	4.5 %	3.2 %
6	1.5 %	- 2.2 %
7	2.2 %	1.5 %
8	0.3 %	- 0.5 %
9	0.8 %	- 1.0 %
拟定指标	±10 %	

综合考虑HJ 609-2011标准、方法及各厂家的数据，拟定示值误差的指标为±10%。

5.4.3 定量下限

本标准定义仪器在相同的条件下连续测量浓度值为检测范围下限的标准溶液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。

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[15]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（≥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。

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下限值的标准溶液7次，测定结果标准偏差的10倍为仪器的定量下限。

标准编制组通过调研六价铬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（不含六价铬的蒸馏水）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。最终，标准编制组参考ISO标准ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》，采用定量下限的指标。

表 4 定量下限验证结果汇总表

验证厂家	定量下限 (mg/L)
1	0.001 mg/L
2	0.001 mg/L
3	0.005 mg/L
4	0.007 mg/L
5	0.008 mg/L
6	0.040 mg/L
7	0.003mg/L
8	0.008 mg/L
9	0.006mg/L
拟定指标	≤0.040 mg/L

综合考虑HJ 609-2011标准、各厂家的数据以及排放标准的要求，定量下限值指标定为≤0.040 mg/L。

5.4.4 精密度

仪器测量浓度值为检测范围上限值50%的标准溶液，连续测量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。

精密度可以反映仪器的稳定性。HJ 609-2011标准中规定采用零点校正液及量程校正液进行检测，计算其相对标准偏差作为精密度。该方法采用零点校正液存在的问题，目前绝大部分仪器在数据处理上做了零点处理（即将检测范围以下浓度的结果全部处理为0），不能真实反应仪器的监测数据，此次修订取消6次测定零点校正液将各次指示值作为零值的步骤。HJ 609-2011标准精密度测试浓度为量程值的20%、80%，考虑到各厂家仪器的量程可以是不一样的，且不一定和标准规定的检测范围一致，指标的考核和检测方法会存在很大的歧义，本次调整将量程值改为检测范围上限值。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值50%的标准溶液考核仪器的精密度。

表 5 精密度验证结果汇总表

验证厂家	精密度
1	0.4 %
2	1.0 %

验证厂家	精密度
3	0.6 %
4	0.6 %
5	0.5 %
6	0.7 %
7	1.1 %
8	0.1 %
9	0.5 %
拟定指标	≤5 %

综合考虑HJ 609-2011标准、方法及各厂家的数据，拟定精密度的指标为≤5%。

5.4.5 零点漂移

采用浓度值为检测范围下限值的标准溶液，以1 h为周期，连续测量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。

零点漂移可以考核仪器24 h内的低浓度样品漂移程度，反映仪器长期运行的稳定性。

HJ 609-2011标准中采用零点校正液，连续测定24 h的描述存在测量方式上的歧义，且零点校正液测定中，因绝大部分仪器经过零点值处理后无法反映仪器的漂移问题，本次修订拟采用检测范围下限值的标准溶液来进行考核，并将测定方式改为以1h为周期，连续测量24 h。

表 6 零点漂移验证结果汇总表

验证厂家	零点漂移
1	0.1 %
2	- 1.0 %
3	0.1 %
4	0.2 %
5	0.1 %
6	- 0.5 %
7	0.1 %
8	0.1 %
9	- 0.1 %
拟定指标	±5 %

综合考虑HJ 609-2011标准、方法及各厂家的数据，拟定零点漂移的指标为±5%。

5.4.6 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 h为周期，连续测量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。

量程漂移可以考核仪器24 h内的高浓度样品漂移程度，反映仪器长期运行的稳定性。

HJ 609-2011标准采用的是量程校正液进行考核，同样存在部分仪器在测得的数据超过量程后直接处理为满量程值的情况，本次修订拟将检测用的标准溶液调整为检测范围上限值80%的标准溶液，同时试验方法调整为以1 h为周期，连续测量24 h，不再采用零点漂移前三后三的做法。

表 7 量程漂移验证结果汇总表

验证厂家	量程漂移
1	- 0.6 %
2	1.1 %
3	1.0 %
4	- 2.0 %
5	- 1.7 %
6	- 2.3 %
7	1.7 %
8	0.3 %
9	3.0 %
拟定指标	± 10 %

综合考虑HJ 609-2011标准、方法、厂家数据以及参考其他重金属仪器标准，拟定量程漂移的指标为± 10 %。

5.4.7 电压稳定性

采用浓度值为检测范围上限值20%的标准溶液，仪器在初始电压220 V条件下连续测量3次，3次测定值的平均值为初始值；调节电压至242 V，测定同一标准溶液3次；调节电压至198 V，测定同一标准溶液3次，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》。本次修订对该指标的文字描述和具体检测方法进行规范。

考虑实际应用中，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。电压稳定性指标满足示值误差指标即可。

表 8 电压稳定性验证结果汇总表

验证厂家	电压稳定性
1	- 0.4 %
2	0.4 %
3	- 0.7 %
4	- 1.4 %
5	1.0 %
6	- 0.7 %
7	-1.0 %
8	0.2 %
9	0.4 %
拟定指标	±10 %

5.4.8 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80%的标准溶液，依次得到20℃、5℃、20℃、40℃、20℃五个恒温条件下放置温度稳定后，每个温度连续测试3次。以20℃条件下测定值计算平均值为参考值，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。

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。HJ 609-2011标准缺少对仪器温度适用性的考虑，本次修订拟增加环境温度稳定性的考察。

实际应用中，环境温度稳定性指标满足示值误差指标即可。

表9 环境温度稳定性验证结果汇总表

验证厂家	环境温度稳定性
1	- 1.4 %
2	0.9 %
3	- 0.9 %
4	- 5.8 %
5	- 2.7 %
6	- 9.5 %
7	- 3.9 %
8	- 5.1 %
9	2.2 %
拟定指标	± 10 %

5.4.9 离子干扰

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，本次修订决定增加对离子干扰的考察，根据开题会专家意见并结合验证试验数据，拟采样混合离子干扰试验。

将下表规定的干扰离子配制成混合干扰离子，干扰离子的浓度应符合表10的要求，加入到标准溶液中，六价铬离子浓度为检测范围上限值的50%。仪器分别连续测量3次该混合溶液的六价铬离子浓度，计算3次测量结果的示值误差，取示值误差的最大值作为仪器离子干扰的判定值。

表10 相关水环境质量和行业排放标准规定的重金属的限值及干扰离子浓度水平

干扰离子	标准限值最大值 (mg/L)	干扰离子浓度 (mg/L)
三价铬	1.5	3.0
总镍	1.0	2.0
总镉	0.1	0.2
总铅	1.0	2.0
总铜	2.0	4.0
总锌	5.0	10.0
三价铁	5.0	10.0
总铝	5.0	10.0
总锰	5.0	10.0

干扰离子的浓度采用行业排放标准限值2倍的混合离子方式来考察。考虑到二价铁离子与六价铬在检测时会发生反应，导致六价铬标液中加入二价铁离子后六价铬无法检出，所以离子干扰考察时不进行二价铁离子干扰的考察。根据各仪器厂家提供抗干扰离子能力的数据进行

行统计分析，拟定离子干扰指标为±15%。

表 11 离子干扰验证结果汇总表

验证厂家	离子干扰
1	2.2 %
2	- 10.3 %
3	- 10.8 %
4	- 10.2 %
5	- 5.8 %
6	- 3.4 %
7	- 4.5 %
8	- 2.2 %
9	- 5.4 %
拟定指标	± 15 %

5.4.10 记忆效应

仪器连续测定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值80%和20%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，取示值误差的较大值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。当仪器测量完高浓度水样或者标准溶液后，如果仪器存在记忆效应会产生正偏差；当仪器测量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量的水样或标准溶液则会产生负偏差。

通过对重金属砷、镉、铅等仪器的适用性检测，存在部分的厂家对仪器水样残留的考虑不够周全，即上次测量的水样未彻底排出，导致对下一次的测量产生影响，本次修订拟增加该指标的考核。

记忆效应性能指标满足示值误差指标即可，本次修订将性能指标拟定为±10%。

表 12 记忆效应验证结果汇总表

验证厂家	记忆效应	
	低换高	高换低
1	- 0.5 %	0.8 %
2	1.6 %	- 2.0 %
3	2.7 %	3.3 %
4	0.2 %	2.2 %
5	2.0 %	5.5 %

6	- 3.1 %	- 2.6 %
7	- 1.8 %	7.0 %
8	- 0.8 %	0.5 %
9	- 2.0 %	0.9 %
拟定指标	±10 %	

5.4.11 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（GB 7467或HJ 908）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。

HJ 609-2011标准的规定存在一定的漏洞，比如将高质量浓度的水样直接定义了应等于最大量程，如仪器进行了满量程处理（在测得的数据超过量程后直接处理为满量程值）无法真实反应仪器的性能。本次修订对水样浓度的规定调整为选择三种实际水样，其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围。为与其它重金属仪器标准统一，将仪器测量次数由不少于10次调整为不少于15次。

将小于检测范围20%浓度的水样采用绝对误差表示，绝对误差 ≤ 0.060 mg/L（浓度 ≤ 0.400 mg/L）；将大于检测范围20%浓度的水样采用相对误差表示，相对误差 $\leq 15\%$ （浓度 > 0.400 mg/L）。

表 13 实际水样比对检测验证结果汇总

验证厂家名称	实际水样比对检测		
	低浓度（ ≤ 0.400 mg/L）	中浓度	高浓度
1	0.002 mg/L	2.1 %	2.4 %
2	0.011 mg/L	1.6 %	1.4 %
3	0.003mg/L	3.6 %	2.6 %
4	0.007 mg/L	2.3 %	3.6 %
5	0.003 mg/L	4.2 %	3.0 %
6	0.006 mg/L	1.8 %	6.0 %
7	0.003 mg/L	1.2 %	2.8 %
8	0.003 mg/L	0.4 %	3.0 %
9	0.002 mg/L	0.6 %	4.3 %
拟定指标	≤ 0.060 mg/L	$\leq 15\%$	

5.4.12 数据有效率

数据有效率为有效数据与所有数据的比率。

为保证在线监测仪器在现场的正常运行，符合有效数据传输率的要求，本次修订拟增加数据有效率的考核。

表 14 数据有效率验证结果汇总

验证厂家	数据有效率
1	>90 %
2	>90 %
3	>90 %
4	>90 %
5	>90 %
6	>90 %
7	>90 %
8	>90 %
9	>90 %
拟定指标	≥90 %

结合厂家验证数据及其它重金属仪器标准，性能指标拟定为≥90%。

5.4.13 一致性偏差

仪器以1h为周期对水样进行连续测量，至少获得168组数据，抽取三台相同型号的仪器获得的数据 $C_{i,j}$ （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 。

为促进仪器生产厂家生产过程中的质量保证和质量控制，本次修订拟增加一致性指标，包括仪器主要零部件的一致性以及同一批次仪器在测量同一水样过程中监测数据的一致性。

表 15 一致性验证结果汇总

验证厂家	一致性
1	0.3 %
2	0.5 %
3	1.1 %
4	0.7 %
5	0.7 %
6	7.5 %

7	0.7 %
8	1.6 %
9	0.5 %
拟定指标	≤10 %

结合厂家验证数据及其它重金属仪器标准，性能指标拟定为≤10%。

5.4.14 最小维护周期

仪器以1 h为周期对水样进行连续测量，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3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（h）为仪器的最小维护周期。

参考EPA标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》，本次修订结合现场运维实际情况需求及可测试性要求，将平均无故障运行时间调整为最小维护周期。

表 16 最小维护周期汇总

验证厂家	最小维护周期
1	≥168 h
2	≥168 h
3	≥168 h
4	≥168 h
5	≥168 h
6	≥168 h
7	≥168 h
8	≥168 h
9	≥168 h
拟定指标	≥168 h

结合现场运维实际情况需求及验证试验厂家数据，将性能指标定位为≥168 h。

5.4.15 分析时间

考虑到不同仪器厂家单次水样分析时间各不相同，在各相关性能指标内已要求1 h为周期，且该指标定为行业要求指标并无太大意义，所以删除该测试项目的要求。

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《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》(HJ 609) 前已作了具体比较。

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^[16], BS EN ISO 15839-2006^[17], DIN EN ISO 15839-2007^[18]) 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^[19])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。因此在此次标准制订过程中将充分考虑到上述标准对仪器性能指标的要求, 保证本标准的先进性。

表 17 国外水质自动在线监测仪器标准中规定的主要性能指标

本标准的性能指标	ISO 标准 ^[11]	EPA 标准 ^[12]	ETV ^[19]
示值误差	+	10% (或 7.5 µg/L)	—
定量下限	+	—	+
精密度	+	5%(或 3.75 µg/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	+	—	—
标样加入试验	—	—	—
实际水样比对检测	—	—	+
最小维护周期	—	+	—
数据有效率	—	—	—
一致性偏差	—	—	—

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

由于本标准适用于六价铬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，通过仪器测试对方法进行试验验证，验证结果详见验证试验报告。

7.2 验证过程

本次编制标准的方法验证工作主要由编制组独立完成，验证过程中选取九个型号的仪器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

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] GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准
- [4] GB 21900-2008 电镀污染物排放标准
- [5] GB 16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准
- [6] GB 30486-2013 制革及皮毛加工工业水污染物排放标准
- [7] GB 18466-2005 医疗机构水污染物排放标准
- [8] GB 21904-2008 化学合成类制药工业水污染物排放标准
- [9] GB 13456-2012 钢铁工业水污染物排放标准
- [10] HJ 609-2011 六价铬水质自动在线监测仪技术要求
- [11] ISO 15839-2003 Water quality On-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.

[12] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1 August 2010.

[13] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南

[14] GB 7467-87 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

[15] HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则

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

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

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

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

附件一

标准验证实验报告

标准名称：六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证组织单位：中国环境监测总站

项目负责人及职称：贺鹏 高工

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院（乙）

电话：010-84943106

报告编写人及职称：贺鹏 高工

报告日期：2018 年 1 月 24 日

A.1 验证仪器基本情况

表 A1-1 仪器情况登记表

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号
聚光科技（杭州）股份有限公司	六价铬在线分析仪	SIA-2000（Cr）	CC5116A0010
力合科技（湖南）股份有限公司	六价铬水质分析仪	LFS-2002（Cr）	LF17040526
中绿环保科技股份有限公司	六价铬水质在线自动监测仪	TGH-SCr	17202404
宇星科技发展（深圳）有限公司	六价铬水质在线自动监测仪	YX-Cr	YX-Cr-17040221
青岛佳明测控科技股份有限公司	六价铬水质重金属在线自动监测仪	JMHM-OP	MB012011-20161104
武汉境辉环保科技有限公司	六价铬在线水质分析仪	JH-9	9081702003
苏州科特环保股份有限公司	六价铬水质在线自动监测仪	KT-0961	EPATCr-170501003
哈希水质分析仪器（上海）有限公司	六价铬水质自动监测仪	HMA-Cr6	803090
中兴仪器（深圳）有限公司	六价铬水质自动在线监测仪	C310	640000010804

A.2 仪器验证数据汇总

A.2.1 示值误差

表 A2-1 示值误差验证结果汇总表

验证厂家名称	示值误差	
	20%标准溶液	50%标准溶液
1	0.9 %	1.6 %
2	- 2.8 %	1.4 %
3	4.8 %	3.2 %
4	6.1 %	1.7 %
5	4.5 %	3.2 %
6	1.5 %	- 2.2 %
7	2.2 %	1.5 %
8	0.3 %	- 0.5 %

验证厂家名称	示值误差	
	20%标准溶液	50%标准溶液
9	0.8 %	- 1.0 %
拟定指标	± 10 %	

结论：HJ 609-2011 标准规定测定量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液各测定 6 次，分别计算相对误差。以低量程值的 6 次测定最大值作为准确度。考虑到 80%点在做量程漂移时会进行大量数据的测试，所以取消 80%点考察，并将 HJ 609-2011 标准测试项目直线性中考察的 50%点加入，选择 20%、50%两点进行准确度考察，从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-2.8%~6.1%之间，其中有三个厂家测试结果在 5%附近。综合考虑 HJ 609-2011 标准、方法及各厂家的实验数据，标准拟定示值误差的指标要求为± 10%。

A. 2. 2 定量下限

表 A2-2 定量下限验证结果汇总表

验证厂家名称	定量下限 (mg/L)
1	0.001 mg/L
2	0.001 mg/L
3	0.005 mg/L
4	0.007 mg/L
5	0.008 mg/L
6	0.040 mg/L
7	0.003mg/L
8	0.008 mg/L
9	0.006mg/L
拟定指标	≤0.040 mg/L

结论：标准编制组通过调研六价铬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（不含六价铬的蒸馏水）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。参考 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下限值的标准溶液 7 次，测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。

从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 0.001~0.04 mg/L 之间，其中有一个厂家仪器测试结果等于拟定指标 0.04 mg/L，综合考虑 HJ 609-2011 标准、各

厂家的数据以及排放标准的要求，定量下限值指标定为 ≤ 0.040 mg/L。

A. 2. 3 精密度

表 A2-3 精密度验证结果汇总表

验证厂家名称	精密度
1	0.4 %
2	1.0 %
3	0.6 %
4	0.6 %
5	0.5 %
6	0.7 %
7	1.1 %
8	0.1 %
9	0.5 %
拟定指标	≤ 5 %

结论：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值 50% 的标准溶液考核仪器的精密度。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 0.4%~1.1% 之间，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 4 零点漂移

表 A2-4 零点漂移验证结果汇总表

验证厂家名称	零点漂移
1	0.1 %
2	- 1.0 %
3	0.1 %
4	0.2 %
5	0.1 %
6	- 0.5 %
7	0.1 %
8	0.1 %
9	- 0.1 %
拟定指标	± 5 %

结论：HJ 609-2011 标准中采用零点校正液，连续测定 24 h 的描述存在测量方式上的歧义，且零点校正液测定中，因绝大部分仪器经过零点值处理后无法反映仪器的漂移问题，本次修订拟采用检测范围下限值的标准溶液来进行考核，并将测定方式改为以 1h 为周期，连续测量 24 h。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-1.0%~0.2%之间，综合考虑 HJ 609-2011 标准、方法及各厂家的数据，拟定零点漂移的指标为±5%。

A. 2. 5 量程漂移

表 A2-5 量程漂移验证结果汇总表

验证厂家名称	量程漂移
1	- 0.6 %
2	1.1 %
3	1.0 %
4	- 2.0 %
5	- 1.7 %
6	- 2.3 %
7	1.7 %
8	0.3 %
9	3.0 %
拟定指标	±10 %

结论：本次修订拟将检测用的标准溶液调整为检测范围上限值 80%的标准溶液，同时试验方法调整为以 1 h 为周期，连续测量 24 h，不再采用零点漂移前三后三的做法。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-2.3%~3.0%之间，综合考虑 HJ 609-2011 标准、方法、厂家数据以及参考其他重金属仪器标准，拟定量程漂移的指标为±10%。

A. 2. 6 电压稳定性

表 A2-6 电压稳定性验证结果汇总表

验证厂家名称	电压稳定性
1	- 0.4 %
2	0.4 %
3	- 0.7 %
4	- 1.4 %
5	1.0 %
6	- 0.7 %

验证厂家名称	电压稳定性
7	-1.0 %
8	0.2 %
9	0.4 %
拟定指标	±10 %

结论：考虑实际应用中，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。电压稳定性指标满足示值误差指标即可。从实验数据分析，9个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-1.4%~1.0%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 7 环境温度稳定性

表 A2-7 环境温度稳定性验证结果汇总表

验证厂家名称	环境温度稳定性
1	- 1.4 %
2	0.9 %
3	- 0.9 %
4	- 5.8 %
5	- 2.7 %
6	- 9.5 %
7	- 3.9 %
8	- 5.1 %
9	2.2 %
拟定指标	±10 %

结论：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。HJ 609-2011 标准缺少对仪器温度适用性的考虑，本次修订拟增加环境温度稳定性的考察。从实验数据分析，9个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-9.5%~2.2%之间，其中有2个厂家测试结果在±5%到±10%之间，1个厂家测试结果接近拟定指标±10%，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 8 离子干扰（混合离子干扰）

表 A2-8 离子干扰验证结果汇总表

验证厂家名称	离子干扰
1	2.2 %

验证厂家名称	离子干扰
2	- 10.3 %
3	- 10.8 %
4	- 10.2 %
5	- 5.8 %
6	- 3.4 %
7	- 4.5 %
8	- 2.2 %
9	- 5.4 %
拟定指标	±15 %

结论：从实验数据分析，标准考虑仪器安装现场水样的复杂性和仪器的现场适应性，拟定离子干扰测试检测方法为所加入干扰离子浓度均为污染源排放限值 2 倍，且所有干扰离子同时加入进行测试，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在- 10.8 %~2.2 %之间，其中有 2 个厂家测试结果在±5%到±10%之间，3 个厂家测试结果接近拟定指标±10 %，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 9 记忆效应

表 A2-9 记忆效应验证结果汇总表

验证厂家名称	记忆效应	
	低换高	高换低
1	- 0.5 %	0.8 %
2	1.6 %	- 2.0 %
3	2.7 %	3.3 %
4	0.2 %	2.2 %
5	2.0 %	5.5 %
6	- 3.1 %	- 2.6 %
7	- 1.8 %	7.0 %
8	- 0.8 %	0.5 %
9	- 2.0 %	0.9 %
拟定指标	±10 %	

结论：通过对重金属砷、镉、铅等仪器的适用性检测，存在部分的厂家对仪器水样残留的考虑不够周全，即上次测量的水样未彻底排出，导致对下一次的测量产生影响，本次修订拟增加该指标的考核。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在

-3.1%~7.0%之间，其中 2 各厂家仪器测试结果在±5%到±10%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 10 实际水样比对检测

表 A2-10 实际水样比对检测验证结果汇总

验证厂家名称	实际水样比对检测		
	低浓度 (≤0.400 mg/L)	中浓度	高浓度
1	0.002 mg/L	2.1 %	2.4 %
2	0.011 mg/L	1.6 %	1.4 %
3	0.003mg/L	3.6 %	2.6 %
4	0.007 mg/L	2.3 %	3.6 %
5	0.003 mg/L	4.2 %	3.0 %
6	0.006 mg/L	1.8 %	6.0 %
7	0.003 mg/L	1.2 %	2.8 %
8	0.003 mg/L	0.4 %	3.0 %
9	0.002 mg/L	0.6 %	4.3 %
拟定指标	≤0.060 mg/L	≤15 %	

结论：本次修订对水样浓度的规定调整为选择三种实际水样，其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围。为与其它重金属仪器标准统一，将仪器测量次数由不少于 10 次调整为不少于 15 次。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，低浓度水样测试结果分布在 -0.002~0.011 mg/L 之间，中浓度水样测试结果分布在 0.4 %~4.2 %之间，高浓度水样测试结果分布在 1.4 %~6.0 %之间，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 11 数据有效率

表 A2-11 数据有效率验证结果汇总

验证厂家名称	数据有效率
1	>90 %
2	>90 %
3	>90 %
4	>90 %
5	>90 %
6	>90 %
7	>90 %
8	>90 %

验证厂家名称	数据有效率
9	>90 %
拟定指标	≥90 %

结论：为保证在线监测仪器在现场的正常运行，符合有效数据传输率的要求，本次修订拟增加数据有效率的考核。从实验数据分析，9个厂家仪器的测试结果均达标，数据有效率均在90%以上，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 12 一致性偏差

表 A2-12 一致性偏差验证结果汇总

验证厂家名称	一致性
1	0.3 %
2	0.5 %
3	1.1 %
4	0.7 %
5	0.7 %
6	7.5 %
7	0.7 %
8	1.6 %
9	0.5 %
拟定指标	≤10 %

结论：为促进仪器生产厂家生产过程中的质量保证和质量控制，本次修订拟增加一致性偏差指标，包括仪器主要零部件的一致性以及同一批次仪器在测量同一水样过程中监测数据的一致性差异。从实验数据分析，9个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在0.3%~7.5%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 2. 13 最小维护周期

表 A2-13 最小维护周期汇总

验证厂家名称	最小维护周期
1	168 h
2	168 h
3	168 h
4	168 h
5	168 h

验证厂家名称	最小维护周期
6	168 h
7	168 h
8	168 h
9	168 h
拟定指标	≥168 h

结论：参考 EPA 标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》，本次修订结合现场运维实际情况需求及可测试性要求，将平均无故障运行时间调整为最小维护周期。编制组进行了六价铬水质在线检测仪现场维护周期调研和征求意见，仪器实际水样较复杂，仪表维护周期需 7 天（168 小时）以上。从实验数据分析，9 个厂家仪器的测试结果均达标，最小维护周期均在 168 h 以上，因此标准拟定指标合理。此外在本标准中考核最小维护周期除了规定在最小维护周期内不得进行维护，同时要求数据有效率≥90%。

A.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下表。

表 A3-1 六价铬水质自动在线监测仪性能指标

项目	性能
示值误差	±10 %
定量下限	≤0.040 mg/L
精密度	≤5 %
零点漂移	±5 %
量程漂移	±10 %
电压稳定性	±10 %
环境温度稳定性	±10 %
离子干扰	±15 %
记忆效应	±10 %
实际水样比对检测	实际水样浓度≤0.400 mg/L 时，比对检测误差≤0.060 mg/L； 实际水样浓度>0.400 mg/L 时，比对检测相对误差≤15%；

项目	性能
数据有效率	$\geq 90\%$
一致性偏差	$\leq 10\%$
最小维护周期	$\geq 168\text{ h}$