



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ609-2011

---

## 六价铬水质自动在线监测仪技术要求

**The Technical Requirement for water Quality Automatic On-line**

**Monitor of Chromium(VI)**

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。

2011-02-11发布

2011-06-01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.....	1
5 性能指标及试验方法.....	2
6 技术要求.....	4
7 操作说明书.....	5

## 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》，规范六价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。

本标准规定了六价铬水质自动在线监测仪的性能指标及试验方法和技术要求。

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：中国皮革和制鞋工业研究院、北京工商大学、宇星科技发展（深圳）有限公司、杭州聚光环保科技有限公司、湖南力合科技发展有限公司、广州市怡文环境科技股份有限公司和美国哈希公司。

本标准环境保护部2011年02月11日批准。

本标准自2011年06月01日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 六价铬水质自动在线监测仪技术要求

## 1 适用范围

本标准规定了六价铬水质自动在线监测仪的性能指标及试验方法和技术要求。

本标准适用于对地表水、生活污水和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。

## 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 7467	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 13306	标牌
HJ 168	环境监测 分析方法标准制修订技术导则
HJ/T 212	污染源在线自动监控（监测）系统数据传输标准
HJ 477	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

零点漂移 zero drift

指采用本标准中规定的零点校正液作为试样连续测试，六价铬水质自动在线监测仪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 measuring range drift

指采用本标准中规定的量程校正液作为试样连续测试，六价铬水质自动在线监测仪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

平均无故障连续运行时间 mean time between failures

指六价铬水质自动在线监测仪在测试期间的总运行时间（小时）与发生故障次数（次）的比值，以“MTBF”表示，单位为：小时/次。

## 4 方法原理和测定范围

### 4.1 方法原理

六价铬水质自动在线监测仪可采用分光光度法或其他分析方法。

其中分光光度法的原理：在酸性溶液中，六价铬化合物离子与二苯碳酰二肼（DPC）反应生成紫红色化合物，于波长 540 nm 处进行分光光度测定。上述步骤由在线监测仪自动控制完成从水样导入至浓度计算全过程，从而实现六价铬监测的自动化。

### 4.2 六价铬水质自动在线监测仪的构造

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、显示存储和数据输出等功能。

#### 4.3 测定范围

本标准的测定范围为 0.04~5.00 mg/L。

### 5 性能指标及试验方法

#### 5.1 性能指标

按本标准方法检测时，六价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 六价铬水质自动在线监测仪的性能指标

项 目	性 能 指 标	试验方法
精密度	≤5%	5.5.1
准确度	±5%以内	5.5.2
直线性	≤5%	5.5.3
零点漂移	量程的±5%以内	5.5.4
量程漂移	量程的±5%以内	5.5.5
检出限	0.01mg/L	5.5.6
平均无故障运行时间	≥720 小时/次	5.5.7
电压稳定性	±5%	5.5.8
实际水样比对试验	≤10%（浓度>0.05 mg/L）	5.5.9
	≤15%（浓度≤0.05 mg/L）	
分析时间	≤30min	

#### 5.2 试验条件

5.2.1 环境温度 (10~35) °C，测试过程中温度变化幅度应在±5°C以内。

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

#### 5.3 试剂

5.3.1 实验用水：不含铬的蒸馏水。

5.3.2 零点校正液：见 5.3.1。

5.3.3 六价铬标准贮备液：ρ=100.0mg/L

称取 0.2829g ±0.0001g 经 110°C 干燥 2 h 的重铬酸钾基准试剂 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 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。

5.3.4 量程校正液：用六价铬标准贮备液（5.3.3）稀释到满量程值的所需浓度。

5.3.5 量程中间溶液：将量程校正液（5.3.4）用水按 1:1 进行稀释。

5.3.6 其余试剂：按照六价铬水质自动在线监测仪说明书要求配制。

#### 5.4 试验准备及校正

5.4.1 连接电源，按照六价铬水质自动在线监测仪说明书规定的预热时间运行，以使各部分功能及显示记录单元稳定。

5.4.2 按照六价铬水质自动在线监测仪说明书的校正方法，用零点校正液（5.3.2）和量程校正液（5.3.4）交替进行六价铬水质自动在线监测仪零点校正和量程校正的操作。

#### 5.5 试验方法

##### 5.5.1 精密度

按照试验条件（5.2），重复 6 次测定零点校正液（5.3.2），各次指示值作为零值。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（5.3.4），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。

##### 5.5.2 准确度

按照试验条件（5.2），测定量程值的 20%和 80%两个不同浓度的量程校正液（5.3.4），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。

##### 5.5.3 直线性

六价铬水质自动在线监测仪经零点校正和量程校正后，导入量程中间溶液（5.3.5），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。

##### 5.5.4 零点漂移

采用零点校正液（5.3.2），连续测定 24 h。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。

##### 5.5.5 量程漂移

采用量程校正液（5.3.3），于零点漂移试验前、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值的百分率。

##### 5.5.6 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。

##### 5.5.7 平均无故障运行时间

采用实际水样连续运行 2 个月，记录总运行时间（小时）和故障次数（次），计算平均

无故障连续运行时间（小时/次）。

### 5.5.8 电压稳定性

采用量程校正液（5.3.4），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。

### 5.5.9 实际水样比对试验

选择  $\leq 0.05$  mg/L（低浓度）、1~2 mg/L（中浓度）和等于最大量程（高浓度）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 测定次数应不少于 3 次。计算水样相对误差绝对值的平均值（ $\bar{A}$ ）。比对试验结果符合表 1 的要求。

水样相对误差绝对值的平均值（ $\bar{A}$ ）计算方法见公式（2）。

$$\bar{A} = \frac{\sum |X_n - \bar{B}|}{n\bar{B}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\bar{A}$  ——水样相对误差绝对值的平均值；

$X_n$  ——六价铬水质自动在线监测仪测定水样第 n 次的测量值；

$\bar{B}$  ——用 GB 7467 测定水样的平均值；

n ——比对试验次数。

## 6 技术要求

### 6.1 基本要求

6.1.1 六价铬水质自动在线监测仪在醒目处应标识产品铭牌，铭牌标识应符合 GB/T 13306 的要求。

6.1.2 显示器无污点、损伤。显示部分的字符均匀、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，说明功能的文字、符号和标志端正。

6.1.3 机箱外壳表面无裂纹、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。

### 6.2 性能要求

#### 6.2.1 进样/计量单元

6.2.1.1 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。

6.2.1.2 计量部分应保证试剂和实际废水样品进样的准确性，并在操作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。

6.2.1.3 具备内部管路自清洗功能，防止不同样品之间的交叉污染。

#### 6.2.2 分析单元

6.2.2.1 应由防腐蚀的材料构造，结构应易于清洗。

6.2.2.2 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。

6.2.2.3 具有自动进行零点和量程校准功能，能设置自动校准周期，以保证测量数据的准确

性。

### 6.2.3 控制单元

6.2.3.1 应具有故障信息反馈功能（超量程报警、试剂余量不足报警、计量部件故障报警等）。

6.2.3.2 应具有模拟量和数字量输出接口，通过数字量接口可接收远程控制指令。

6.2.3.3 数据处理系统应存储至少 12 个月的原始数据，可以设置条件查询和显示历史数据。

### 6.3 安全要求

6.3.1 电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于  $20M\Omega$ 。

6.3.2 应设有漏电保护装置，防止人身触电，还应设有过载保护装置，防止仪器意外烧毁。

## 7 操作说明书

六价铬水质自动在线监测仪的操作说明书应至少包括以下内容：现场安装条件及方法、自动在线监测仪操作方法、试剂使用方法、常见故障处理、废液处置方法。