

《镍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）

《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制组

2015年4月

镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法

归口管理单位：广东省环境保护厅

起草单位：广东省环境保护产业协会、深圳市世纪天源环保技术有限公司

参加起草单位：广东伟创科技开发有限公司

目录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性.....	2
2.1	镍的环境危害.....	3
2.2	适应相关环保工作的需要.....	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.....	4
3.2	国外相关分析方法研究.....	5
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	5
4.1	标准制定的基本原则.....	5
4.2	标准制定的技术路线.....	5
5	标准主要技术内容和解释.....	8
5.1	标准主要内容.....	8
5.2	标准主要技术要求解释.....	8
5.3	标准主要性能指标和检测方法解释.....	9
6	与国内外相关标准的对比分析.....	25
6.1	与国内相关标准的对比分析.....	26
6.2	与国外相关标准的对比分析.....	26
7	方法验证.....	27
7.1	验证方案.....	27
7.2	验证过程.....	27
8	实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	27
9	参考文献.....	28

《镍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

根据《广东省质监局关于批准下达2014年省地方标准制修订计划项目（第一批）的通知》（粤质监标函[2014]519号）要求，由广东省环境保护产业协会、深圳市世纪天源环保技术有限公司及广东伟创科技开发有限公司负责制修订《镍水质自动在线监测仪技术要求与检测方法》标准，标准归口管理单位为广东省环境保护厅。

1.2 工作过程

项目组织单位广东省环境保护厅，召集协作单位广东省环境保护产业协会、深圳市世纪天源环保技术有限公司及广东伟创科技开发有限公司成立了标准编制组，查阅了国内外镍水质自动在线监测仪的标准及其检定规程、水环境保护标准中对镍检测分析的要求，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论证报告和标准草案。目前已完成工作如下：

1) 前期背景调查，需求分析

2013.06.01-2013.12.30，在接到标准制定任务后，标准调研组针对当前水质重金属监测环境与现状进行调查与分析，研究当前国家政策需求导向，调查与分析市场所需和水质监测产品的规范性，查阅了国内外镍水质自动在线监测仪的仪器标准及其检定规程、水环境保护标准中对总镍检测分析的要求，研究国内外水质重金属产品的标准情况和环保工作的需求，针对省内各环境监测站和排污企业对仪器的使用情况和需求进行了广泛的调研，收集国内外厂家水质重金属在线监测仪相关检测方法与原理和性能指标等信息，针对成熟产品总镍水质自动在线监测仪进一步详细调查与需求分析，在此基础上完成了开题验证报告和标准草案。

2) 任务提出

2014年1月，广东省环境保护厅根据调查与需求分析，提出编制省级镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法标准的必要性，确立标准编制任务。

3) 成立标准编制组

2014年2月，标准编制组对镍水质自动在线监测仪表在实际工作中的应用情况和存在的问题进行了详细调查。

2014年3月，标准编制组在广东省环境保护厅召开了标准编制组第一次会议，对《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》编制及总镍水质在线监测的相关问题进行了深入的讨论和工作计划安排，并对标准编制组的人员进行了责任和工作内容划分。

4) 工作调研及资料查询

2014年4月，根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》国家环境保护总局公告 2006年 第41号)的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。

2014年5月，标准编制组到省内各重金属水质自动监测仪生产企业进行调研，收集仪器相关性能指标、现场运行情况及技术水平，对监测数据的采集和分析进行了讨论，优化了实验研究方案。

2014年6月，标准编制组根据之前的工作进行了总结和充分讨论，编制了《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》第一版草案。

2014年7月，标准编制组组织了相关专家和各生产厂家的技术骨干人员对《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》进行了技术研讨会，对第一稿草案进行讨论。

2014年8月，标准编制组收集各生产厂家测试数据汇总并分析得出相关性能技术指标。

2014年9月-12月，标准编制组编写了《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》第二稿草案，并与各生产厂家的技术骨干人员进行复核。

5) 编写标准和编制说明的征求意见稿

2015年1月-2015年4月，根据方法制订的研究结果，对目前国内外镍水质自动在线监测仪器的性能指标进行充分的对比、分析，并且对相关厂家的仪器进行实际测量，对数据进行统计分析，经过科学、系统的实测及实验室和现场的验证，提出本标准的征求意见稿。

6) 确定标准和编制说明的征求意见稿

标准编制组按计划要求编写《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(征求意见稿)和编制说明，并广泛征求有关部门和单位的意见，并根据反馈意见进一步修改再次提交。

7) 经征求意见后形成地方标准送审稿

经征求意见后，将形成的《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(送审稿)，连同编制(修订)说明、地方标准征求意见汇总处理表一并报省质量技术监督局审批、编号、发布。

2 标准制定的必要性

2.1 镍的环境危害

镍是最常见的致敏性金属，约有20%左右的人对镍离子过敏，在与人体接触时，镍离子可以通过毛孔和皮脂腺渗透到皮肤里面去，从而引起皮肤过敏发炎，其临床表现为皮炎和湿疹。一旦出现致敏，镍过敏能常无限期持续。患者所受的压力、汗液、大气与皮肤的湿度和磨擦会加重镍过敏的症状。镍过敏性皮炎临床表现为瘙痒、丘疹性或丘疹水疱性的皮炎，伴有苔藓化。每天摄入可溶性镍250mg会引起中毒。有些人比较敏感，摄入600 μ g即可引起中毒。依据动物实验，慢性超量摄取或超量暴露，可导致心肌、脑、肺、肝和肾退行性变。

2.2 适应相关环保工作的需要

环境标准的制定要充分体现科学性和现实性相统一，才能满足既保护环境质量的良好状况，又促进国家经济技术发展的要求。国家环境保护部及各地方政府已经陆续出台各类相关标准，以标准组合形式支撑环境保护重点工作，现出台的有化学需氧量、六价铬、高锰酸盐指数、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。从以上标准可以看出，在水质重金属领域，目前仅有六价铬正式发布了行业标准^[1]，发布时间是2011年6月。在“十二五”规划的进一步影响下，镍水质自动在线监测技术要求和检测方法标准急需编写。

在接下来几年，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的任务势在必行，这一举措将继续增补目前水质重金属标准体系的空缺。镍是我国重点控制的污染物指标，属于一类污染物，对环境还是会产生较大的污染，因此必须将其作为重点污染物排放指标进行严格控制。《电镀废水排放标准》^[2]、《铜镍钴工业污染物排放标准》^[3]、《污水综合排放标准》^[4]等标准中都对镍的标准限值作了明确的规定，因此对镍指标的监控非常重要。

表1 相关水环境质量和行业排放标准规定的镍的限值

序号	标准号	标准名称	标准限值
1	GB5749 - 2006	生活饮用水卫生标准 (mg/L)	0.02 (水质非常规检测)
2	GB8978 - 1996	污水综合排放标准 (mg/L)	1.0
3	GB11607 - 1989	渔业水质标准 (mg/L)	0.05
4	GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准 (mg/L)	0.05 (日均值)

5	GB 21900-2008	电镀污染物排放标准 (mg/L)	新建企业	特别排放限值
			0.5	0.1
6	GB25467-2010	铜镍钴工业污染物排放标准 (mg/L)	现有企业	新建企业
			1.0	0.5
7	GB 25464-2010	铅、锌工业污染物排放标准 (mg/L)	现有企业	新建企业
			1.0	0.5
8	GB 28661-2012	铁矿采选工业污染物排放标准 (mg/L)	现有企业	新建企业
			1.0	1.0
9	DB44/26—2001	广东省水污染物排放标准	1.0	

目前国内尚没有镍水质自动在线监测仪的标准。为保证总镍水质自动在线监测仪稳定运行，监测数据及时、准确、可靠，因此在调研了国内总镍水质自动在线监测仪用户需求以及国内外重金属水质厂污染物、铜镍钴工业污染物、电镀污染物、钢铁工业水污自动监测仪相关标准的基础上，特制订《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》。实施生活饮用水、农田灌溉水、各类污染源（城镇污水处理污染源、铁矿采选工业污染源等）中镍的在线自动监测，可以实现水质的实时连续监测和远程监控，达到及时掌握主要断面水体的水质状况、预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷、监督总量控制制度落实情况、排放达标情况等。镍水质自动在线监测仪器的技术要求和检测方法标准的制定将有利于对相关排污企业的科学执法，增强排污企业环保意识，推动企业的可持续性发展，实现地方经济、环境的和谐统一。

3 国内外相关分析方法研究

镍的标准分析方法主要有分光光度法、原子吸收光度法、电化学法、电感耦合等离子体发射光谱法等，在以上分析方法中。据不完全统计，国内已有十家公司自主研发了镍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》^[5]标准为例：

该标准规定了示值误差、检出限、线性、精密度、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铅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《镍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》^[6]和EPA标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》^[7]都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

环境标准的制定要充分体现科学性和现实性相统一，才能满足既保护环境质量的良好状况，又促进国家经济技术发展的要求。本标准的制定在符合我国有关法律和法规的基础上，结合美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定基础上，结合广东省的实际情况和各监测站的要求，不断深入和完善，制定此标准。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。为满足生活污水和工业废水等中镍在线监测的需求，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 标准制定的技术路线

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》^[8]中的有关规定，有关镍在线监测仪的技术要求是对国内外镍监测的方法标准、镍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，各厂家自己仪器第一个量程的最大能够检测到的范围，结合污水综合排放标准 and 各行业排放标准中规定的镍污染物的排放限值，同时规定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，镍水质自动在线监测仪的检测范围为：0.03~2.00mg/L（可根据实际条件扩展），广泛应用于工业废水中镍的在线监测。制定检测范围该检测范围的定量下限根据几个参加所做定量下限进行规定，检测范围上限根据污水排放标准及厂家对自己仪器第一个量程能检测的最大值，规定检测范围上限为2mg/L。

A 公司							
浓度 mg/L	0	0.1	0.2	0.4	3	4	10
吸光度	-0.002	0.0137	0.0294	.0602	0.4798	0.6394	1.6507
相关线性	0.9998						
最大值 mg/L	10.0						
B 公司							
浓度 mg/L	0	1.2	2.4	4	5.5	7	8
吸光度	0.000	0.338	0.678	1.134	1.565	1.910	2.140
相关线性	0.9988						
最大值	8.0						
D 公司							
浓度 mg/L	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
吸光度	0.000	0.310	0.567	1.01	1.525	1.967	2.45
相关线性	0.9989						
最大值 mg/L	2.0						
C 公司							
浓度 mg/L	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
吸光度	-0.008	0.02	0.052	0.085	0.124	0.152	0.232
相关线性	0.994						
最大值 mg/L	1.0						

(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

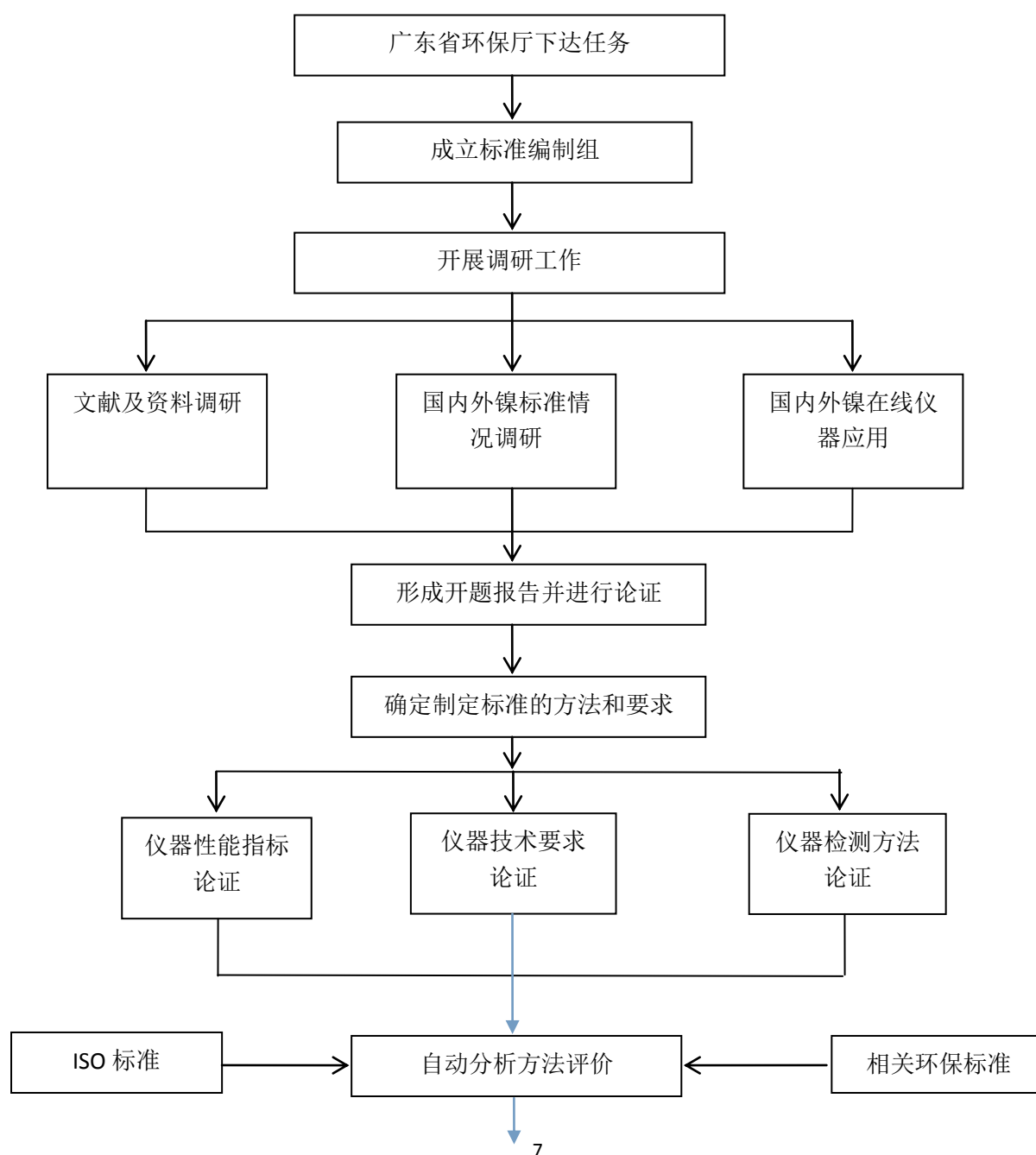
根据水质监测部门和排污企业对在线监测仪的需求以及水质监测能力提升的要求，规定了仪器的基本要求。本标准规定的仪器基本要求主要有外观、仪器组成、样品消解和水样预处理能力等。

(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

在制定标准基本原则的基础上，对比国际标准和现行国家标准的具体内容，在广泛调查国内外在线仪器的基础上，根据仪器的测试数据提出研究报告。在此基础上参照有关规范技术要求，编制标准文本。提交标准文本和编制说明的征求意见稿，修改后提交标准文本和编制说明的送审稿，经过审查合格批准后发布。制订标准的技术路线图，见图 1。



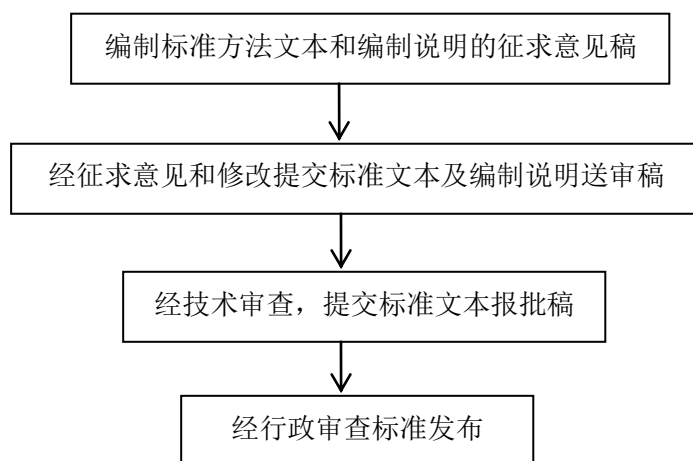


图1 制定标准的技术路线图

5 标准主要技术内容和解释

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、技术要求、性能指标及试验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。
- 2) 规范性引用文件：明确了制订《镍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) 技术要求：对仪器构造组成、检测范围、基本要求、性能要求和安全要求进行规范。
- 4) 性能指标及试验方法：规定了仪器的性能指标、检测条件、试剂、试验准备和校正及试验方法。
- 5) 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、外壳及主要部件作出规定。

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作出解释。

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。

标准中规定了仪器的检测范围。通过查阅资料统计镍排放超标倍数，规定仪器应具备

高低量程自动切换的功能。

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%、80%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。示值误差的计算公式如下：

$$Re = \frac{\bar{x} - c}{c} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- R_e ——仪器的示值误差；
- \bar{x} ——标准溶液测定值的平均值；
- C ——标准溶液的浓度。

测定仪器检测范围上限 20%和 80%两个不同浓度标准溶液的示值误差，分别在 A 公司、D 公司、B 公司、C 公司四个厂家的在线仪器上进行测量，每种浓度测定 6 个数值，实验结果见表 2。

表2 示值误差测试数据（单位：mg/L）

样品号	A 公司		D 公司		B 公司		C 公司	
1	0.394	1.633	0.410	1.612	0.401	1.594	0.388	1.645
2	0.391	1.630	0.406	1.609	0.367	1.578	0.415	1.638
3	0.389	1.624	0.398	1.598	0.395	1.578	0.411	1.640
4	0.386	1.627	0.397	1.604	0.376	1.598	0.392	1.642
5	0.381	1.618	0.412	1.612	0.389	1.582	0.403	1.639
6	0.385	1.621	0.406	1.607	0.391	1.589	0.408	1.643
平均值	0.388	1.626	0.405	1.607	0.386	1.586	0.403	1.641
标准溶液	0.4	1.6	0.4	1.6	0.4	1.6	0.4	1.6
示值误差	-3.08%	2.06%	1.25%	0.44%	-3.38%	-0.84%	0.75%	2.57%
最大示值 误差	-3.08%		1.25%		-3.38%		2.57%	

根据各厂家的测试数据，四家公司的仪器示值误差均在±5%以内。所以仪器规定镍水质在线检测仪的示值误差应在±5%以内。

5.3.2 定量下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[9]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。标准编制组通过调研镍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（不含镍的蒸馏水）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》^[10]规定仪器连续测定检测范围 5% 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。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。

仪器在确定相同条件下连续测定检测范围下限值的标准溶液 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。计算公式如下：

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (2)$$

$$LOQ = 10 \times S \dots\dots\dots (3)$$

式中：

LOQ ——定量下限；

S ——7 次测量的标准偏差；

x_i ——第 i 次测定值；

\bar{x} ——测定值的平均值；

n ——测定次数。

通过各厂家的实验数据规定仪器的定量下限小于等于 0.03mg/L。

表3 定量下限测试数据（单位：mg/L）

次数	A 公司	D 公司	B 公司	C 公司
1	0.073	0.092	0.095	0.095
2	0.071	0.095	0.096	0.091
3	0.07	0.088	0.099	0.093
4	0.072	0.086	0.096	0.096
5	0.072	0.089	0.095	0.098
6	0.068	0.092	0.092	0.097
7	0.064	0.089	0.094	0.100

标准偏差 s	0.003	0.003	0.002	0.003
定量下限	0.03	0.030	0.02	0.03

5.3.3 精密度

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。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。计算公式如下:

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

式中:

- S_r ——仪器的精密度;
- x_i ——第 i 次测定值;
- n ——测定次数;
- \bar{x} ——6 次测定结果的平均值。

测定仪器量程值 50% 的标准溶液的精密度, 分别在 A 公司、D 公司、B 公司、C 公司四个厂家的在线仪器上进行测量, 实验结果见表 4。

表4 精密度测试数据 (单位: mg/L)

样品号	A 公司	D 公司	B 公司	C 公司
1	1.006	1.020	1.023	1.036
2	0.998	1.014	0.995	1.038
3	1.008	0.996	1.022	1.035
4	0.984	1.021	1.004	1.039
5	0.98	0.985	1.004	1.041
6	0.989	1.010	1.018	1.039
平均值 \bar{x}	0.994	1.008	1.010	1.038
标准偏差 s	0.012	0.014	0.012	0.002

相对标准偏差 RSD	1.21%	1.39%	1.19%	0.211%
------------	-------	-------	-------	--------

根据各厂家的测试数据，四家公司的仪器精密度均在 5% 以内。所以仪器规定镍水质在线检测仪的精密度应在 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。计算公式如下：

$$\Delta Z = x_i - c \quad (5)$$

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

式中：

ΔZ ——测定值相对于标准溶液真实浓度的绝对误差；

x_i ——第 i 次测定值；

c ——标准溶液初始测定值；

ZD ——仪器的零点漂移；

ΔZ_{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 ——检测范围上限值。

测定检测范围上限 5 % 的标准溶液的零点漂移，分别在中兴仪器、世纪天源、怡文环境、伟创科技四个厂家的在线仪器上进行测量，实验结果见表 3。

表5 零点漂移测试数据（单位：mg/L）

厂家：A公司

次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值
1	0.091	7	0.087	13	0.087	19	0.088
2	0.091	8	0.088	14	0.087	20	0.084
3	0.093	9	0.085	15	0.085	21	0.085
4	0.084	10	0.084	16	0.088	22	0.089
5	0.086	11	0.082	17	0.084	23	0.074
6	0.080	12	0.084	18	0.083	24	0.078

最大绝对误差	0.026
零点漂移	1.3%

厂家：D公司

次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值
1	0.092	7	0.092	13	0.089	19	0.090
2	0.094	8	0.095	14	0.091	20	0.089
3	0.089	9	0.088	15	0.088	21	0.086
4	0.086	10	0.086	16	0.089	22	0.088
5	0.092	11	0.089	17	0.092	23	0.091
6	0.089	12	0.092	18	0.089	24	0.088
最大绝对误差	0.014						
零点漂移	0.70%						

厂家：B公司

次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值
1	0.107	7	0.095	13	0.094	19	0.091
2	0.096	8	0.096	14	0.085	20	0.099
3	0.090	9	0.098	15	0.084	21	0.102
4	0.099	10	0.095	16	0.088	22	0.095
5	0.104	11	0.095	17	0.091	23	0.086
6	0.106	12	0.092	18	0.086	24	0.097
最大绝对误差	0.016						
零点漂移	0.79%						

厂家：C公司

次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值
1	0.095	7	0.100	13	0.092	19	0.098
2	0.091	8	0.101	14	0.094	20	0.099
3	0.093	9	0.099	15	0.097	21	0.097
4	0.096	10	0.098	16	0.098	22	0.093

5	0.098	11	0.094	17	0.102	23	0.095
6	0.097	12	0.093	18	0.104	24	0.095
最大绝对误差	0.009						
零点漂移	0.45%						

从验证实验结果分析仪器的零点漂移均小于 $\pm 10\%$ ，所以仪器的零点漂移应定在 $\pm 10\%$ 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。

表6 量程漂移测试数据（单位：mg/L）

厂家:A公司

样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值
1	1.571	7	1.62	13	1.621	19	1.592
2	1.587	8	1.621	14	1.608	20	1.593
3	1.628	9	1.608	15	1.596	21	1.584
4	1.579	10	1.604	16	1.604	22	1.577
5	1.647	11	1.601	17	1.59	23	1.551
6	1.567	12	1.61	18	1.577	24	1.558
绝对误差	0.049						
量程漂移	2.45%						

厂家:D公司

样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值
1	1.578	7	1.612	13	1.608	19	1.589
2	1.596	8	1.596	14	1.596	20	1.588
3	1.610	9	1.605	15	1.588	21	1.610
4	1.609	10	1.621	16	1.612	22	1.595
5	1.586	11	1.587	17	1.592	23	1.596
6	1.578	12	1.576	18	1.610	24	1.585

绝对误差	0.024
量程漂移	1.2%

厂家:B公司

次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值	次数	测定值
1	1.632	7	1.617	13	1.591	19	1.582
2	1.602	8	1.593	14	1.594	20	1.615
3	1.628	9	1.608	15	1.600	21	1.561
4	1.611	10	1.596	16	1.594	22	1.617
5	1.617	11	1.623	17	1.615	23	1.615
6	1.618	12	1.618	18	1.613	24	1.599
绝对误差	0.038						
量程漂移	1.92%						

厂家:C公司

样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值	样品号	测定值
1	1.645	7	1.643	13	1.633	19	1.630
2	1.640	8	1.634	14	1.629	20	1.629
3	1.641	9	1.632	15	1.631	21	1.627
4	1.638	10	1.630	16	1.631	22	1.626
5	1.639	11	1.628	17	1.632	23	1.625
6	1.642	12	1.624	18	1.631	24	1.621
绝对误差	0.045						
量程漂移	2.25%						

根据各厂家的测试数据，都满足本标准提出镍水质在线监测仪技术指标的量程漂移小于5%，所以仪器的量程漂移应定在±5%以内。

5.3.6 电压稳定性

采用浓度值为检测范围上限的80%的标准溶液，在初始电压220V条件下测试三次，三次测定值的平均值为初始值；调节电压至242V，测试同一标准溶液三次；调节电压至198V测试同一标准溶液三次，计算电压变化引起的相对误差，取相对误差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》。

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 80%的标准溶液考核仪器电压稳定性，从验证实验结果分析仪器，采用检测范围上限 80%的标准溶液的测试结果中，4 家仪器厂家的测试结果小于±5%，所以仪器的电压稳定性规定在±5%以内。

表7 电压稳定性测试数据（单位：mg/L）

厂家	A 公司			D 公司		
电压值	220V	242V	198V	220V	242V	198V
测定值 1	1.607	1.642	1.628	1.630	1.688	1.645
测定值 2	1.623	1.635	1.616	1.678	1.652	1.668
测定值 3	1.624	1.641	1.637	1.622	1.647	1.647
平均值	1.618	1.639	1.627	1.643	1.662	1.653
相对误差	1.13%	2.44%	1.69%	2.69%	3.87%	3.31%
电压稳定性	2.44%			3.87%		

厂家	B 公司			C 公司		
电压值	220V	242V	198V	220V	242V	198V
测定值 1	1.613	1.602	1.621	1.639	1.595	1.627
测定值 2	1.613	1.593	1.608	1.638	1.596	1.626
测定值 3	1.602	1.606	1.613	1.640	1.597	1.629
平均值	1.609	1.600	1.614	1.639	1.596	1.627
相对误差	0.57%	0.04%	0.87%	2.40%	0.25%	1.70%
电压稳定性	0.87%			2.40%		

5.3.7 环境温度稳定性

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4家仪器测试结果均小于5%，但考虑到还有其他厂家不具备实验条件，现所得环境温度稳定性实验数据不足以盖全，故本标准规定仪器环境温度稳定性应在±10%以内。

表8 环境温度稳定性测试数据（单位：mg/L）

A 公司

测试温度	20℃	5℃	20℃	40℃	20℃
测试值 1	0.414	0.439	0.419	0.437	0.423
测试值 2	1.643	1.696	1.622	1.591	1.623
环境温度稳定性	4.86%				

D 公司

测试温度	20℃	5℃	20℃	40℃	20℃
测试值 1	0.408	0.411	0.405	0.421	0.405
测试值 2	1.632	1.678	1.621	1.655	1.624
环境温度稳定性	3.69%				

B 公司

测试温度	20℃	5℃	20℃	40℃	20℃
测试值 1	0.404	0.401	0.391	0.394	0.404
测试值 2	1.642	1.613	1.613	1.602	1.593
环境温度稳定性	1.40%				

C 公司

测试温度	20℃	5℃	20℃	40℃	20℃
测试值 1	0.408	0.401	0.410	0.405	0.412
测试值 2	1.616	1.605	1.609	1.615	1.620
环境温度稳定性	-2.19%				

5.3.8 离子干扰

将表9规定的干扰离子分别加入到标准溶液中，加入后的混合溶液中单一干扰离子的浓度应符合表9的要求，镍离子浓度为检测范围上限值的50%，仪器分别连续测定三次该混合溶液的镍离子浓度，计算三次测量结果的示值误差，取示值误差的最大值作为该离子对仪器干扰的判定值，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。后通过调研总结镍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。

表9 干扰离子及其浓度

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)
铁	2.0
钴	1.0
铜	1.0
锰	3.0

表10 检测范围上限50%的标准溶液加入干扰离子后的测试值

A 公司

干扰离子	测试值 1	测试值 2	测试值 3	平均值	示值误差	离子干扰
铁	1.178	1.161	1.205	1.181	18%	18%
钴	1.015	1.069	1.074	1.052	5%	
铜	1.187	1.168	1.128	1.161	16%	
锰	1.041	1.082	1.104	1.075	7.5%	

D 公司

干扰离子	测试值 1	测试值 2	测试值 3	平均值	示值误差	离子干扰
铁	0.986	0.956	0.978	0.973	-2.7%	11%
钴	1.025	1.078	1.088	1.064	6.4%	
铜	1.121	1.098	1.112	1.110	11%	
锰	1.056	1.078	1.104	1.079	7.9%	

B 公司

干扰离子	测试值 1	测试值 2	测试值 3	平均值	示值误差	离子干扰
铁	0.9879	0.9943	1.0106	0.9976	-0.24%	-51.01%
钴	1.0227	1.0045	1.025	1.0174	1.74%	
铜	0.4776	0.5217	0.4705	0.4899	-51.01%	
锰	1.0396	1.0343	1.0323	1.0354	3.54%	

C 公司

干扰离子	测试值 1	测试值 2	测试值 3	平均值	示值误差	离子干扰
铁	0.98	0.95	1.02	0.98	2%	9%
钴	1.08	1.05	1.01	1.05	5%	
铜	1.12	1.09	1.07	1.09	9%	
锰	0.96	0.96	0.98	0.97	3%	

根据验证实验分析 4 家仪器 3 家测试结果小于 30%，1 家测试结果大于 30%，标准规定仪器的离子干扰应在±45%以内。

5.3.9 记忆效应

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 20%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 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，取最大示值误差作为仪器记忆效应的判定值。

表11 记忆效应测试实验数据（单位：mg/L）

厂家:A公司

记忆效应		测量值	示值误差
	标液浓度		
20%标液测试值 1	mg/L	0.205	
20%标液测试值 2		0.201	

20%标液测试值 3		0.198	
80%标液测试值 1	mg/L	1.606	0.38%
80%标液测试值 2		1.612	
80%标液测试值 3		1.603	
20%标液测试值 1	mg/L	0.211	5.5%
20%标液测试值 2		0.207	
20%标液测试值 3		0.204	
记忆效应	5.5%		

厂家:D公司

记忆效应		测量值	示值误差
	标液浓度		
20%标液测试值 1	mg/L	0.406	
20%标液测试值 2		0.405	
20%标液测试值 3		0.403	
80%标液测试值 1	mg/L	1.625	1.56%
80%标液测试值 2		1.615	
80%标液测试值 3		1.640	
20%标液测试值 1	mg/L	0.414	3.5%
20%标液测试值 2		0.410	
20%标液测试值 3		0.412	
记忆效应	3.5%		

厂家:B公司

记忆效应		测量值	示值误差
	标液浓度		
20%标液测试值 1	mg/L	0.190803	
20%标液测试值 2		0.186254	
20%标液测试值 3		0.191332	
80%标液测试值 1	mg/L	1.618183	1.14%
80%标液测试值 2		1.617816	
80%标液测试值 3		1.597628	
20%标液测试值 1	mg/L	0.190197	-4.9%
20%标液测试值 2		0.192547	

20%标液测试值 3	0.190234
记忆效应	-4.9%

厂家:C公司

记忆效应		测量值	示值误差
	标液浓度		
20%标液测试值 1	mg/L	0.404	
20%标液测试值 2		0.402	
20%标液测试值 3		0.405	
80%标液测试值 1	mg/L	1.645	2.8%
80%标液测试值 2		1.638	
80%标液测试值 3		1.640	
20%标液测试值 1	mg/L	0.410	2.5%
20%标液测试值 2		0.412	
20%标液测试值 3		0.414	
记忆效应		2.8%	

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，4家仪器的测试结果都在±10%以内，所以标准规定仪器记忆效应应在±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的镍标准溶液，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。

表12 加标回收率测试数据（单位：mg/L）

实际水样浓度在 0.03-0.5mg/L								
样品号	A 公司		D 公司		B 公司		C 公司	
1	0.305	0.617	0.325	0.604	0.203	0.340	0.28	0.75
2	0.314	0.625	0.307	0.645	0.199	0.339	0.26	0.78
3	0.322	0.636	0.317	0.612	0.196	0.326	0.29	0.74
平均值	0.313	0.626	0.316	0.620	0.199	0.335	0.28	0.76

加标回收率	104.3%	101.3%	96.9%	96%
-------	--------	--------	-------	-----

实际水样浓度在 0.5-2mg/L								
样品号	A 公司		D 公司		B 公司		C 公司	
1	1.212	1.531	0.514	0.812	1.276	1.364	0.672	0.975
2	1.205	1.527	0.568	0.843	1.274	1.381	0.665	0.967
3	1.208	1.528	0.574	0.822	1.280	1.372	0.686	0.973
平均值	1.208	1.529	0.552	0.826	1.276	1.372	0.674	0.972
加标回收率	107%		91.3%		95.86%		99.3	

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。从低浓度和高浓度来进行实验验证的结果表明，仪器的加标回收率规定为低浓度(0.03-0.5mg/L)时的回收率为 70%~130%；高浓度（0.5-2.0mg/L）的回收率为 80%~120%。

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量，每种水样用仪器测量次数应不少于 10 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。从验证实验结果分析，仪器实际水样比对检测的结果应定为低浓度(0.03-0.5mg/L)时的实际水样比对为 40%以内；高浓度（0.5-2.0mg/L）的实际水样比对为 30%以内。

表13 实际水样比对测试数据（单位：mg/L）

厂家:A公司

样品号	低浓度		中浓度		高浓度	
	国标法	仪器	国标法	仪器	国标	仪器
1	0.112	0.088	0.303	0.29	1.51	1.463
2	0.104	0.09	0.306	0.279	1.495	1.441
3	0.101	0.088	0.3	0.283	1.5	1.452

4		0.089		0.277		1.428
5		0.09		0.282		1.462
6		0.089		0.288		1.419
7		0.09		0.272		1.428
8		0.089		0.271		1.431
9		0.094		0.271		1.443
10		0.089		0.271		1.425
示值误差	15.2%		8.12%		4.18%	
最大示值误差	15.2%					

厂家:D公司

样品号	低浓度		中浓度		高浓度	
	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器
1	0.21	0.1904	0.92	0.878	1.51	1.4161
2		0.1886		0.901		1.4397
3		0.1845		0.871		1.4298
4		0.1930		0.825		1.4162
5		0.1892		0.900		1.3812
6		0.1912		0.842		1.4204
7		0.1870		0.816		1.4218
8		0.1944		0.885		1.4348
9		0.1895		0.848		1.426
10		0.1960		0.867		1.3933
示值误差	9.5%		6.2%		6.1%	
最大示值误差	9.5%					

厂家:B公司

次数	低浓度		中浓度		高浓度	
	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器
1	0.226	0.192566	1	1.002133	1.48	1.4161

2		0.192875		1.011894		1.4397
3		0.182116		1.013882		1.4298
4		0.183956		1.017771		1.4162
5		0.194412		1.02457		1.3812
6		0.1953		1.016881		1.4204
7		0.197078		1.015105		1.4218
8		0.194412		1.014329		1.4348
9		0.194721		1.006584		1.426
10		0.197024		1.008491		1.3933
示值误差	14.85%		1.31%		4.19%	
最大示值误差	14.85%					

厂家:C公司

次数	低浓度		中浓度		高浓度	
	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器	国标(真值)	仪器
1	0.10	0.09	0.65	0.64	0.95	0.94
2		0.09		0.65		0.94
3		0.09		0.64		0.94
4		0.09		0.64		0.96
5		0.09		0.64		0.95
6		0.10		0.63		0.94
7		0.09		0.67		0.93
8		0.09		0.65		0.94
9		0.09		0.65		0.95
10		0.09		0.64		0.94
示值误差	10.00%		3.07%		2.11%	
最大示值误差	10.00%					

根据各厂家的测试数据, 结合实际情况本标准规定实际水样低浓度 ($\leq 0.5\text{mg/L}$) 时为 $\leq 40\%$, 当实际水样浓度为 (大于 0.5mg/L) 时实际水样相对误差规定为 $\leq 30\%$ 。

5.3.12 最小维护周期及数据有效率

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》。

表14 实际水样比对测试数据（单位：mg/L）

生产厂家	最小维护周期	数据有效率（%）
D 公司	245h	91.58%
A 公司	210h	96.67%
B 公司	295h	92.88%
C 公司	170h	91.67%

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。本标准规定仪器的最小维护周期为 168h。

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 家仪器有 2 家测试结果小于 10%，，所以标准规定仪器一致性应在 10%以内。

表15 实际水样比对测试数据（单位：mg/L）

生产厂家	一致性
世纪天源	6.85%
中兴仪器	5.67%
怡文环境	4.95%
伟创科技	4.68%

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《镍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,考虑到镍在线监测的特殊性,标准编制组认为增加离子干扰、记忆效应等指标作为《镍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^[11], BS EN ISO 15839-2006^[12], DIN EN ISO 15839-2007^[13])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^[14])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中规定对仪器性能指标的要求,保证本标准的先进性。

表 16 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 ^[4]	EPA 标准 ^[5]	ETV ^[11]
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

由于本标准适用于镍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，因此验证工作由广东省环保协会组织，分别在广州、深圳、江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：使用各类镍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《铅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] HJ609-2011 六价铬水质自动在线监测仪技术要求。
- [2] GB 21900-2008 电镀污染物排放标准。
- [3] GB25467-2010 铜镍钴工业污染物排放标准
- [4] GB 8978-1996 污水综合排放标准。
- [5] HJ 609-2011 六价铬水质自动在线监测仪技术要求。
- [6] ISO 15839-2003 Water quality On-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.
- [7] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1 August 2010.
- [8] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南。
- [9] HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则。
- [10] EN ISO 15839-2006 water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests.
- [11] BS EN ISO 15839-2006 water quality on-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.
- [12] DIN EN ISO 15839-2007 Water quality - On-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests (ISO 15839:2003).
- [13] Environmental Technology Verification Report ETV Advanced Monitoring Systems Center Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer, Battelle, Columbus, Ohio 43201 August 2006.