ICS 13.060.01

CCS N56

团　　体　　标　　准

T/HNAEPI 012-2025

铜水质在线监测仪技术要求

Technical specifications for on-line

monitoring equipment of copper in water

2025-7-18 发布　　2025-7-18 实施

湖南省环境保护产业协会　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 3
5　性能指标和检测方法 5
6　操作说明书 13

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由湖南省环境保护产业协会提出并归口。

本文件主要起草单位：长沙环境保护职业技术学院、杭州绿洁科技股份有限公司。

本文件主要起草人：李灵、周剑伟、祝丹、杨维、李冬阳、彭楚天、谢杲、张金谌、杨松林、喻念念、陈安琪、顾蕾、李金全、周姗、刘诗娇、姚思萌、黄楠。

本文件为首次发布。

铜水质在线监测仪技术要求

1 适用范围

本标准规定了铜水质在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于铜水质在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

铜水质自动在线监测仪（以下简称“仪器”）的量程范围应包含：0.1mg/L～5mg/L，主要应用于地表水（I类水除外）、工业废水等水体中总铜的监测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 13306 标牌

GB 7475 水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 486 水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法

HJ 485 水质 铜的测定二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

HJ 700 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法

HJ 609 六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

DB44/T 1719 铜水质自动在线监测仪技术要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 基本检测范围 basic test range

指可以基本满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.2 扩展检测范围 extended test range

指在基本检测范围的基础上，通过物理手段可以扩大的、用以持续满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.3 示值误差 indication error

仪器的测定值与标准值的相对误差。

3.4 **定量下限** limit of quantitation

仪器能够测定待测物质的最小浓度。

3.5 **精密度** precision

在规定的测试条件下，仪器多次测试结果间的差异程度。

3.6 **零点漂移** zero drift

按规定周期连续测量浓度值为检测范围下限值的标准溶液，仪器的各次测定值与初始值之间的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。

3.7 **量程漂移** span drift

按规定周期连续测量浓度值为检测范围上限值80%的标准溶液，仪器的各次测定值与初始值之间的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。

3.8 **电压稳定性** voltage adaptability

仪器在不同的电压下测量标准溶液，测定值与参考值之间的偏差。

3.9 **环境温度稳定性** interference of environmental temperature

仪器在不同的环境温度下测量标准溶液，测定值与参考值之间的偏差。

3.10 **记忆效应** memory effect

仪器完成某一标准溶液或水样测量后,仪器管路中的残留对下一个测量结果的影响程度。

3.11 **标样加入试验** standard recovery

仪器分别测量加入一定浓度的标准溶液前后的实际水样，计算加入标准溶液后测定值的增加量相对于理论加入量的百分率。

3.12 **离子干扰** interference of ions

仪器对加入干扰离子的标准溶液进行测量，测定值与标准值之间的偏差。

3.13 **数据有效率** data availability

在最小维护周期内示值误差满足要求的测试数据占所有测试数据的百分率。

3.14 **一致性** conformity

在相同测试条件下多台仪器测定值的平行程度。

3.15 **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（小时）。

3.16 **运行日志** running record

在仪器运行过程中，仪器自动记录的工作参数、仪器运行过程信息等。

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：

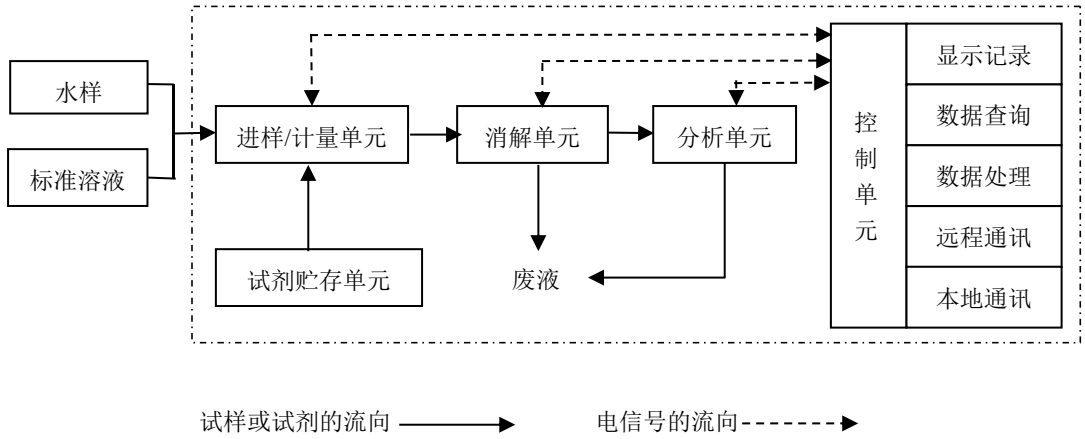

图 1 仪器的基本组成单元

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：将水样中铜及其化合物转化为铜离子的部分。

试剂贮存单元：用于存放仪器分析测试所需要的反应液、校正液、核查液等试剂的部分。

分析单元：由反应模块和检测模块组成，完成对待测物质的自动在线分析的部分。

控制单元：包括控制仪器运行的硬件和软件，即控制仪器采样、测试等过程中各部件运行，将测定值转换成电信号输出，完成数据处理、传输的部分。

4.2 基本要求

4.2.1 仪器的标识应符合 GB/T 13306 规定的要求，应在适当的明显位置固定标牌，其上应有如下标识：

a) 制造厂名称、地址；

b) 仪器名称、规格型号；

c) 出厂编号；

d) 制造日期；

e) 量程范围、定量下限；

f) 工作条件。

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程图。

4.2.7 仪器外壳应满足 GB/T 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 应保证水样、标准溶液、试剂等进样量的准确性。

4.3.2 试剂贮存单元

4.3.2.1 所用材质应稳定，不受储存试剂侵蚀。

4.3.2.2 储存的试剂量和试剂质量能满足仪器至少一个维护周期的运行。

4.3.3 消解单元

4.3.3.1 应采用高温、高压、紫外等消解方式，能够将水样中铜单质及其化合物全部转化为铜离子。

4.3.3.2 应采用防腐蚀耐高温材料，且易于清洗。

4.3.3.3 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。

4.3.3.4 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温或恒压。

4.3.4 分析单元

4.3.4.1 反应模块应由防腐蚀的材料构成，且易于清洗。

4.3.4.2 检测模块的输出信号应稳定。

4.3.5 控制单元

4.3.5.1 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。

4.3.5.2 应具有对进样/计量、分析等单元的自动清洗功能。

4.3.5.3 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。

4.3.5.4 数据处理单元应具有数据和运行日志采集、存储、处理、显示和输出等功能，应能存储至少 12 个月的原始数据和运行日志。在停机状态下保存已有数据和运行日志的最短时间应不小于 1 年。

4.3.5.5　应具备三级操作管理权限，并配置相应的仪器关键参数操作权限。一般操作人员只可查询关键参数，不可修改参数。

4.3.5.6　仪器测量结果单位为 mg/L，数据保留小数点后至少 3 位。

4.3.5.7　应具备自动标样核查和自动校准功能，当自动标样核查不合格时，自动进行校准，并将结果记入运行日志。

4.3.5.8　应具备日常校准、参数变更的自动记录、保存和查询功能。

4.3.5.9　应具备对不同测试数据添加维护标识，如：人工维护 M、故障 D、校验 C、标样核查 SC。

4.3.5.10　应提供数据传输通讯协议，且满足 HJ 212 的要求。

4.3.5.11　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 20 MΩ。

4.4.2　电源相与机壳（接地端）之间的绝缘强度，施加 50 Hz、1500 V 的交流电压 1 min，应无击穿与飞弧。

4.4.3　应设有漏电保护和过载保护装置，防止人身触电和仪器意外烧毁。

4.4.4　应具有良好的接地端口。

4.4.5　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

在铜浓度值为 0.1 mg/L～2mg/L 的基本检测范围内，按照本标准5.5规定的方法进行试验，铜水质在线自动监测仪性能必须满足表1的要求。

表 1　铜水质在线监测仪基本检测范围性能指标及检测方法

性能指标	技术要求	检测方法
示值误差	±5%	5.5.1
定量下限	≤0.1mg/L	5.5.2
精密度	≤5%	5.5.3
零点漂移	≤5%	5.5.4
量程漂移	≤5%	5.5.5
电压稳定性	±5%	5.5.6
环境温度稳定性	±10%	5.5.7

性能指标	技术要求	检测方法
记忆效应	±10%	5.5.8
离子干扰	±20%	5.5.9
实际水样比对试验	实际水样浓度≤0.500mg/L 时，比对检测误差≤0.100mg/L	5.5.10
	实际水样浓度＞0.500mg/L 时，比对检测相对误差≤20%	
标样加入试验	80%～120%	5.5.11
最小维护周期	≥168 h	5.5.12
数据有效率	≥90%	5.5.12
一致性	≥90%	5.5.13

在铜浓度值为2 mg/L～5 mg/L 的扩展检测范围内，按照本标准5.6规定的方法进行试验，铜水质在线自动监测仪性能必须满足表2的要求。

表 2　铜水质在线监测仪扩展检测范围性能指标及检测方法

性能指标	技术要求	检测方法
示值误差	±5%	5.6.1
精密度	≤5%	5.6.2
量程漂移	≤5%	5.6.3

5.2　检测条件

5.2.1　环境温度：5 ℃～40 ℃。

5.2.2　相对湿度：65%±20%。

5.2.3　电源电压：交流电压 220 V±22 V。

5.2.4　电源频率：50 Hz±0.5 Hz。

5.2.5　水样温度：0 ℃～50 ℃。

5.2.6　水样酸碱度：pH6～pH9。

5.3　试剂

5.3.1　实验用水：不含铜的蒸馏水。

5.3.2　铜标准贮备液：ρ=100.0mg/L。

称取 1.0000g 金属铜（纯度≥99.9%），置于 250ml 锥形瓶中，加入 20mL 实验用水和 5ml 硝酸，加热溶解，直到反应速度变慢时微微加热，使全部铜溶解。煮沸溶液以驱除氮的氧化物，冷却后转移到 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。或直接购买铜有证标准物质。

5.3.3　检测液：其他低浓度铜标准溶液，由铜标准贮备液（5.3.2）经逐级稀释后获得。

5.3.4 校正液：按仪器操作方法要求配制。

5.3.5 其余试剂：按仪器操作方法要求配制。

5.4 实验准备与校正

5.4.1 连接电源：按照仪器操作方法的规定，预热至仪器正常运行。

5.4.2 设定仪器测试周期为 1 h。按照仪器操作方法的规定，用校正液对仪器进行校验。

5.5 基本检测范围检测方法

5.5.1 示值误差

仪器分别对浓度值为基本检测范围上限值20%、50%、80%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，取三个标准溶液相对误差绝对值的较大值作为示值误差的判定值。 计算方法见公式（1）。

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

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，mg/L；

ρ——标准溶液的浓度值，mg/L。

5.5.2 定量下限

仪器在相同的条件下，连续测量浓度值为基本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的判定值。计算方法见公式（2）和（3）。

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

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

式中：

S——7次测定值的标准偏差，mg/L；

n——测量次数；

x_i——第*i*次测定值，mg/L；

$\bar{x}$——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

LOQ——定量下限，mg/L。

5.5.3 精密度

仪器分别测量浓度值为基本检测范围上限值50%、80%的标准溶液，分别连续测量6次，计算6次测定值的相对标准偏差，以两个相对标准偏差中最大值作为精密度的判定值。计算方式见公式（4）。

$$S_r = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 \Big/ (n-1)}}{\bar{x}} \times 100\% \quad \text{.....(4)}$$

式中：

S_r——仪器的精密度，%；

n——测量次数；

x_i——第i次测定值，mg/L；

$\bar{x}$——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

5.5.4 零点漂移

采用浓度值为基本检测范围下限值的标准溶液，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。计算方式见公式（5）和（6）。

数据个数：x_1、x_2、x_3……x_{24}共24个。

$$\Delta Z_i = \left| x_i - \overline{C} \right| \quad \text{.....(5)}$$

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

式中：

ΔZ_i——第i次测定值相对于标准溶液初始测定值的误差，mg/L；

x_i——第i次测定值，mg/L；

$\overline{C}$——标准溶液初始测定值，mg/L；

ZD——仪器的零点漂移，%；

$\Delta Z_{\max}$——第 i 次测定值相对于初始测定值的误差中绝对值最大值，mg/L；

A——检测范围上限值，mg/L。

5.5.5 量程漂移

采用浓度值为基本检测范围上限值80%的标准溶液，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。计算方式见公式（7）和（8）。

数据个数：x_1、x_2、x_3……x_{24}共24个。

$$\Delta Z_i = \left| x_i - \overline{C} \right| \quad \text{.....(7)}$$

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

式中：

ΔZ_i——第i次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差，mg/L；

x_i——第i次测定值，mg/L；

$\overline{C}$——标准溶液初始测定值，mg/L；

RD——仪器的量程漂移，%；

ΔZ_{max}——第 i 次测定值相对于初始测定值的误差中绝对值最大值，mg/L；

A——检测范围上限值，mg/L。

5.5.6 电压稳定性

采用浓度值为基本检测范围上限值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，按照公式（9）计算电压变化引起的相对误差，取两个电压下相对误差的绝对值较大者作为仪器电压稳定性的判定值。

$$\Delta V = \frac{\overline{X} - \overline{V}}{\overline{V}} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

ΔV——电压变化引起的相对误差，%；

$\overline{X}$——工作电压242 V条件下或198 V条件下的3次测定值的平均值，mg/L；

$\overline{V}$——初始电压220 V条件下的3次测定值的平均值，mg/L。

5.5.7 环境温度稳定性

将仪器置于恒温室内，测量浓度值为基本检测范围上限值20%和80%的标准溶液，依次得到20 ℃、5 ℃、20 ℃、40 ℃、20 ℃五个恒温条件下放置3 h后的测量结果。以3次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1次测定值与参考值的相对误差，取相对误差的绝对值较大者作为仪器环境温度稳定性的判定值。计算方式见公式（10）。

$$\Delta W = \frac{Y_1 - \overline{W}}{\overline{W}} \times 100\% \quad (10)$$

式中：

ΔW——5 ℃、40 ℃两种条件下第1次测定值与参考值的相对误差，%；

Y_1——5 ℃条件下或40 ℃条件下第1次测定值，mg/L；

$\overline{W}$——3次20 ℃条件下测定值的平均值，mg/L。

5.5.8 记忆效应

仪器连续测量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基本检测范围上限值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相对误差ΔT，取相对误差的绝对值较大者作为仪器记忆效应的判定值。计算方式见公式（11）。

$$\Delta T = \frac{T_1 - T_0}{T_0} \times 100\% \quad (11)$$

式中：

ΔT——两个标准溶液第一次测定值的相对误差，%；

T_1——20%或80%标准溶液第一次测定值，mg/L；

T_0——20%或80%标准溶液的浓度值，mg/L。

5.5.9 离子干扰

将表3规定的干扰离子配制成混合干扰离子，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3的要求，铜离子浓度为基本检测范围上限值的50%。仪器分别连续测量3次该混合溶液的铜离子浓度，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。计算方法见公式（12）。

$$\Delta D = \frac{D_i - D_0}{D_0} \times 100\% \quad (12)$$

式中：

ΔD——离子干扰，%；

D_i——含干扰离子标准溶液第i次测定值，mg/L；

D_0——标准溶液的浓度值，mg/L。

表 3 干扰离子及其浓度

干扰离子	浓度（mg/L）
六价铬	1.0
铁	2.0
锡	2.0
镍	1.0
锌	2.0

5.5.10 实际水样比对试验

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的国标或者行标的方法进行测量，每种水样用仪器测量次数应不少于15次，用实验室分析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分析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试验的判定值，计算方法见公式（13）和（14）。

$$\overline{A}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left|y_i-\overline{B}\right|}{n} \quad (13)$$

$$或\ \overline{A}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left|y_i-\overline{B}\right|}{n\overline{B}}\times 100\% \quad (14)$$

式中：

$\overline{A}$——实际水样测定误差绝对值的平均值或相对误差绝对值的平均值，mg/L 或%；

y_i——第 i 次测定值，mg/L；

$\overline{B}$——水样以国家环境监测分析方法标准测定所得测定值的平均值，mg/L；

n——每种水样用仪器测量的次数。

5.5.11 标样加入试验

取实际水样比对试验中任一水样进行标样加入试验。仪器连续测量水样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的铜标准溶液，仪器连续测量加入标准溶液后的水样3次并计算测定值的平均值。按公式（15）计算实际水样的加标回收率。

$$P=\frac{\overline{A_2}-\overline{A_1}}{C\times 1/1000}\times 100\% \quad (15)$$

式中：

P——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，mg/L；

$\overline{A_1}$——水样3次测定值的平均值，mg/L；

C——标准溶液的浓度值，mg/L。

注：加标回收率试验中加标浓度一般为水样测定值的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。

5.5.12 最小维护周期、数据有效率

仪器以1小时为周期对水样进行连续测量，从测量开始计时，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次测量的相对误差超过±10%，记录总运行时间（h）为仪器的最小维护周期。此期间仪器的数据有效率应达到90%以上，数据有效率为有效数据个数与所有数据个数的比率，计算方法见公式（16）。

$$D=\frac{D_e}{D_t}\times 100\% \quad (16)$$

式中：

D——数据有效率，%

D_e——有效数据个数；

D_t——所有数据个数

5.5.13 一致性

仪器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），按照公式（17）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（18）计算数据的一致性CM。

当CM_j＞10%时，视为CM＜90%。

$$CM_{\mathrm{j}}=\frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{t}\left(C_{i,j}-\sum_{i=1}^{t}C_{i,j}\Big/t\right)^{2}\Big/(t-1)}}{\sum^{t}C_{i,j}\Big/t}\times 100\% \quad (17)$$

$$CM=1-\left|\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m}(CM_{\mathrm{j}})^{2}}{m}}\right| \quad (18)$$

式中：

CM——一致性，%；

CM_j——第j时间段三台仪器测试数据的相对标准偏差，%；

$C_{i,j}$——第 i 台仪器 j 时段测定数据，单位为 mg/L，其中 i=1、2、3,j=1、2、3、……、m；

t——仪器的台数，t=3；

m——仪器的数据组数，m=168。

5.6 扩展检测范围检测方法

5.6.1 示值误差

仪器对浓度值为扩展检测范围上限值50%的标准溶液，连续测量6次，计算标准溶液6次测定值的平均值与已知标准溶液浓度的相对误差，作为示值误差的判定值。按公式（1）计算示值误差。

5.6.2 精密度

仪器测量浓度值为扩展检测范围上限值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，作为精密度的判定值。按公式（4）计算精密度。

5.6.3 量程漂移

采用浓度值为扩展检测范围上限值80%的标准溶液，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。按公式（7）和（8）计算量程漂移。

6 操作说明书

仪器的说明书等随机资料应至少包括以下内容：仪器原理、仪器构造图、测试流程图、现场安装条件及方法、仪器操作方法、部件标识及注意事项、有毒有害物品（部件）警告标识、试剂使用方法、常见故障处理、废液处置方法、日常维护说明及其他注意事项等。