

ICS 13.020

CCS Z

团 体 标 准

T/HNAEPI 013-2026

工业废水铊的测定 便携式全发射 X 荧光 检测仪技术要求（征求意见稿）

Determination of Thallium in Industrial Wastewater
Technical Requirements for Portable Total Reflection X-ray
Fluorescence Spectrometer

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 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、湖南省生态环境监测中心、长沙市生态环境局、湖南省长沙生态环境监测中心、湖南省岳阳生态环境监测中心、湖南省益阳生态环境监测中心，湖南省湘西生态环境监测中心 湖南省常德生态环境监测中心 长沙沃铤仪器有限公司、青岛博睿光电科技有限公司。

本文件主要起草人：陈安琪 李启武 甘杰 尹波 何良师 龙睿 何英 罗鑫 林澳文 陈旭 谢杲 张运广 张宇囡 郭振铎 李灵 刘缨踪 尹杰

本文件为首次发布。

工业废水铊的测定 便携式全反射 X 荧光检测仪技术要求

1 适用范围

本标准规定了工业废水中铊便携式全发射X荧光检测仪及其富集器的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于工业废水中铊便携式全发射X荧光检测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

便携式全发射铊X荧光检测仪（以下简称“仪器”）的量程范围应包含：0.001 mg/L~10.00 mg/L，主要应用于工业废水中铊的检测。

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

GBT42360-2023 表面化学分析水的全反射X射线荧光光谱分析

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 700 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

HJ 776 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 检测范围 test range

指可以满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.2 示值误差 indication error

仪器的测定值与标准值的相对误差。

3.3 定量下限 limit of quantitation

仪器能够测定待测物质的最小浓度。

3.4 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。

3.5 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。

3.6 加标回收 standard recovery

通过仪器分别测定添加铊特定浓度标准溶液前后实际水样的数值,计算加入标准溶液后测定值增量与理论添加量的百分比关系。

3.7 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。

3.8 一致性 conformity

在相同测试条件下,多台仪器所测数值的平行性程度。

3.9 运行日志 running record

在仪器运行期间,仪器自动记录工作参数、仪器运行过程相关信息等内容。

4 技术要求

4.1 仪器组成

仪器由检测仪主机、进样器、浓缩仪三部分组成。

4.2 基本要求

4.2.1 标识标牌

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。
- g) 辐射安全标识。

4.2.2 外观

- a) 主机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。
- b) 中文操作界面,显示字符均匀、清晰,能根据菜单提示进行全程序操作。
- c) 仪器组装应坚固,零部件无松动,按键、开关等部件灵活可靠。
- d) 仪器醒目位置应标识辐射标志、安装电量指示器等。

- e) 仪器项目位置安装 X 光管开关指示灯。
- f) 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 检测仪

- a) 主机内置直流电源工作时间不低于 4 小时。
- b) 分析软件支持查看铊元素的实时能谱图。
- c) 软件支持自行建立铊元素的工作曲线。
- d) 软件支持偏最小二乘法、净面积法、峰高法测量铊元素浓度。
- e) 主机核心部件 X 光管、SDD 探测器应满足铊检测要求。
- f) 主机内置定位模块，支持北斗定位经纬度信息，支持检测结果上传数据平台。
- g) 主机运行自行监控，记录开机时间、关机时间、工作曲线建立时间、X 光管及探测器工作时间。

4.3.2 进样器

- a) 插入式样品盘所用材质应稳定，不含有铊、镓及铅等元素。
- b) 载样片应使用融石英等不含铊元素的材料。

4.3.3 浓缩仪

- a) 水样载体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腐蚀或吸附而影响测定结果。
- b) 移液器等与样品接触的器材选用无铊材质，应保证水样、标准溶液、试剂等样品测量的准确性。
- c) 至少保证一次浓缩的样品不低于 12 个。

4.4 安全要求

- a) 电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于 20 M Ω 。
- b) 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。
- c) 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。
- d) 应具有良好的接地端口。
- e) 辐射、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

在铊浓度值为 0.001 mg/L~10.0 mg/L 的检测范围内，按照本标准5.5规定的方法进行试验，检测仪性能必须满足表1的要求。

表 1 仪器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 | 0.001~1.000 mg/L | $\leq \pm 10\%$ | 5.5.1 |
| | 1.000~10.000 mg/L | $\leq \pm 5\%$ | |
| 定量下限 | ≤ 0.01 mg/L | | 5.5.2 |
| 精密度 | $\leq 10\%$ | | 5.5.3 |
| 环境温度稳定性 | $\leq \pm 10\%$ | | 5.5.4 |
| 离子干扰 | $\leq \pm 30\%$ | | 5.5.5 |
| 实际水样 比对试验 | 0.005 mg/L \leq 水样浓度 \leq 1 mg/L 时，绝对误差不超过 ± 0.015 mg/L | | 5.5.6 |
| | 1.0 mg/L \leq 水样浓度 \leq 10.0 mg/L 时，绝对误差不超过 ± 0.1 mg/L | | |
| 加标回收 | 80 %~120 % | | 5.5.7 |
| 一致性 | $\geq 90\%$ | | 5.5.8 |
| 运行日志 | 开机时间、关机时间、工作曲线建立时间、X 光管与 SDD 工作时间、数据传输、北斗定位信息 | | 5.5.9 |

5.2 检测条件

- a) 环境温度：(5~40) °C。
- b) 相对湿度： $\leq 65\%$ RH。
- c) 电源电压：直流 24 V。
- d) 水样温度：(0~50) °C。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水：不含铊的蒸馏水。

5.3.2 铊标准贮备液： $\rho = 1000.0$ ppm。

5.3.3 抽取 5 ml 的铊标准贮备液，转移此溶液于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，制备 10 ppm 的铊标准溶液，或直接购买铊有证标准物质。

5.3.4 检测液：其他低浓度铊标准溶液，由铊标准贮备液（5.3.2）经逐级稀释后获得。

5.5.5 内标液：按仪器操作方法要求配制。

5.5.6 其余试剂：按仪器操作方法要求配制。

5.4 实验准备与校准

a) 接通电源：依据仪器操作规范要求，进行预热直至仪器达到正常运行状态。

b) 根据仪器操作规程的要求，使用校正液对仪器进行校准。

5.5 检测范围检测方法

5.5.1 示值误差

仪器分别对浓度值为检测范围上限值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）。

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

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）。

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

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

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）。

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

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 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（5）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（5）。

$$\Delta W = \frac{Y_1 - \bar{W}}{\bar{W}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

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；

\bar{W} ——3次20℃条件下测定值的平均值，mg/L。

5.5.5 离子干扰

将表2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2的要求，铊离子浓度为检测范围上限值的50%。仪器分别连续测量3次该混合溶液的铊离子浓度，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（6）。

$$\Delta D = \frac{D_i - D_0}{D_0} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

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 2 干扰离子及其浓度

| 干扰离子 | 浓度（mg/L） |
|------|----------|
| 镓 | 5.0 |
| 铅 | 5.0 |

5.5.6 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分析方法（HJ700）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（7）和（8）。

$$\overline{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \overline{B}|}{n} \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{或 } \overline{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \overline{B}|}{n\overline{B}} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

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。

5.5.7 加标回收测试

取实际水样比对试验中任一水样进行加标回收试验。仪器连续测量水样3次并计算测定值的平均值，于100.0 ml同一水样中加入1.0 ml的10 mg/L铊标准溶液，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（9）计算实际水样的加标回收率。

$$P = \frac{\overline{A_2} - \overline{A_1}}{C \times 1/1000} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

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。

5.5.8 一致性

仪器对水样进行连续测量，至少获得24组数据，抽取三台相同型号的仪器获得的数据 C_{ij} （其中 i 是仪器编号， j 是测量序号），按照公式（10）计算第 j 序号三台仪器测试数据的相对标准偏差 CM_j ，再按照公式（11）计算数据的一致性 CM 。

当 $CM_j > 10\%$ 时，视为 $CM < 90\%$ 。

$$CM_j = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^t \left(C_{ij} - \sum_{i=1}^t C_{ij} / t \right)^2 / (t-1)}}{\sum_{i=1}^t C_{ij} / t} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

$$CM = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (CM_j)^2}{m}} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

CM ——一致性，%；

CM_j ——第 j 序号三台仪器测试数据的相对标准偏差，%；

C_{ij} ——第 i 台仪器 j 序号测定数据，单位为 mg/L，其中 $i=1、2、3$ ， $j=1、2、3、\dots\dots、m$ ；

t ——仪器的台数， $t=3$ ；

m ——仪器的数据组数， $m=24$ 。

根据实验结果，本标准要求一致性 $\geq 90\%$ 。

5.5.9 运行日志

人工检查仪器运行情况，如主机开机时间、关机时间、数据传输、工作曲线重建时间、X光管及探测器工作时间、北斗定位等运行信息，需满足环保部颁发的现场采样及分析仪器技术要求。

5 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、现场工作条件及方法、仪器操作方法、部件标识及注意事项、辐射警示标识、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。
