

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1401—2024

水质镍自动监测仪 技术要求及检测方法

Technical requirements and test procedures for water quality
automated monitors of nickel

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 实施

生态 环 境 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 技术要求.....	3
5 检测方法.....	6
6 随机资料.....	11
7 废物处置.....	11



前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水质镍自动监测仪的技术性能，制定本标准。

本标准规定了水质镍自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和江苏省南京环境监测中心。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



水质镍自动监测仪 技术要求及检测方法

1 适用范围

本标准规定了水质镍自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于水质镍自动监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

水质镍自动监测仪(以下简称“仪器”)的量程至少应包含:0.020 mg/L~2.00 mg/L,主要应用于地表水、生活污水和工业废水等水体中总镍的监测。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

GB 11910 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法

GB 11912 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 4208 外壳防护等级(IP 代码)

GB/T 13306 标牌

GB/T 15479 工业自动化仪表绝缘电阻、绝缘强度技术要求和试验方法

GB/T 34065 分析仪器的安全要求

HJ 212 污染物在线监控(监测)系统数据传输标准

HJ 776 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

HJ 1404 地表水自动监测系统通信协议技术要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 量程 span

仪器对目标测量物的测量范围,即能够测量的浓度的最小值和最大值的区间。

3.2 检测范围 test range

性能指标检测时的浓度区间,是量程的一部分。

3.3 示值误差 indication error

仪器测量标准物质时,测定值与标准值的相对误差。

3.4 定量下限 limit of quantitation

在满足限定示值误差的前提下,仪器能够准确定量测定被测物质的最低浓度。

3.5

重复性 repeatability

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下,仪器在相同的测试条件下测量同一标准溶液的一致程度,用相对标准偏差表示。

3.6

零点漂移 zero drift

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下,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

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下,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

电压影响 influence of voltage

仪器在不同供电电压下测量同一标准溶液,其测定值与标准供电电压下(220 V)的测定值之间的误差,用相对误差表示。

3.9

环境温度影响 influence of environmental temperature

仪器在不同的环境温度下测量同一标准溶液,其测定值与 20 ℃下的测定值之间的误差,用相对误差表示。

3.10

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,测定值与测定不含有干扰离子的标准溶液的测定值之间的误差,用相对误差表示。

3.11

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,用相对误差表示。

3.12

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、维修仪器等),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(h)。

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个数占所有应测试数据个数的百分率。

3.14

一致性偏差 conformity difference

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下,多台仪器在相同的测试条件下连续测量同一标准溶液的差异程度,用 3 台仪器在所有时段测定值的相对标准偏差的平方平均数表示。

3.15

运行日志 running log

仪器在运行过程中,自动记录的仪器运行流程信息、关键参数信息以及工作状态信息。

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:

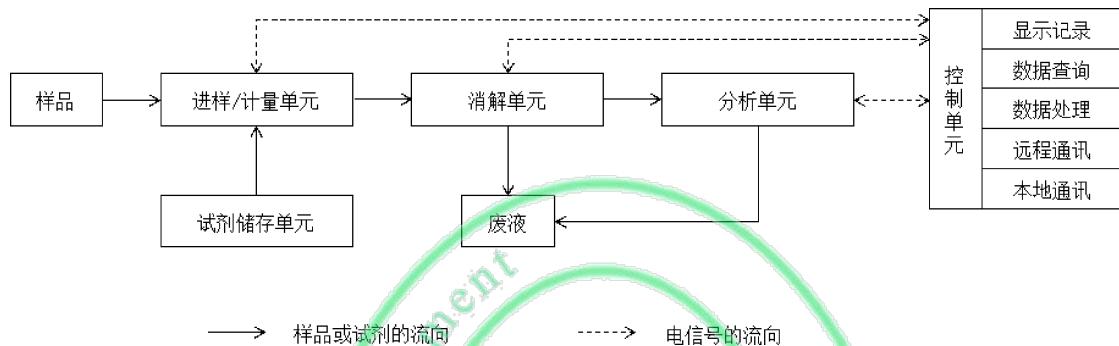


图 1 仪器的基本组成单元示意图

试剂储存单元: 用于存放仪器分析测试所需要的反应液、校准溶液、核查液等试剂的部分。

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: 将水样中镍单质及其化合物转化为镍离子的部分。

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分析的部分。

控制单元: 包括仪器控制的硬件和软件, 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 工作条件

4.2.1 环境温度: 5 ℃~40 ℃。

4.2.2 相对湿度: ≤95%。

4.2.3 电源电压: 交流电压 220 V±22 V。

4.2.4 电源频率: 50 Hz±0.5 Hz。

4.2.5 水样温度: 0 ℃~50 ℃。

4.3 安全要求

4.3.1 电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻和绝缘强度应符合 GB/T 15479 规定的要求。

4.3.2 仪器运行正常和故障条件下均应具备防电击性能, 仪器的可触及零部件不得出现危险带电, 应符合 GB/T 34065 规定的要求。

4.3.3 高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

4.4 外观要求

4.4.1 仪器的标识应符合 GB/T 13306 的规定, 在明显的适当位置固定铭牌, 其上应有如下标识:

- 制造商名称、生产商名称、生产地址;
- 仪器名称、规格型号;
- 出厂编号;
- 制造日期;
- 量程、定量下限;

f) 工作条件。

4.4.2 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、彩虹纹、气泡、闪烁等现象,能根据显示屏提示进行全程序操作。

4.4.3 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。

4.4.4 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。

4.4.5 主要部件均应具有相应的标识或文字说明。

4.4.6 应在仪器醒目位置标识分析流程图。

4.4.7 仪器外壳应满足 GB/T 4208 规定的 IP 54 防护等级的要求。

4.5 功能要求

4.5.1 试剂储存单元

4.5.1.1 所用材质应稳定,不受储存试剂侵蚀。

4.5.1.2 储存的试剂量能保证仪器检测不少于 168 个试样。

4.5.1.3 保证所储存的试剂质量能满足仪器至少 1 个最小维护周期的运行。

4.5.2 进样/计量单元

4.5.2.1 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。

4.5.2.2 应保证水样、标准溶液、试剂等进样量的准确性。

4.5.2.3 应保证水样进样的代表性。

4.5.3 消解单元

4.5.3.1 应采用高温、高压、紫外等消解方式,能够将水样中镍单质及其化合物转化为镍离子。

4.5.3.2 应采用防腐蚀耐高温材料,且易于清洗。

4.5.3.3 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。

4.5.3.4 应具有冷却装置和安全防护装置,可保持恒温或恒压。

4.5.4 分析单元

4.5.4.1 反应模块应由防腐蚀的材料构成,且易于清洗。

4.5.4.2 检测模块的输出信号应稳定。

4.5.5 控制单元

4.5.5.1 应具有超量程报警、试剂不足报警、部件故障报警、超标报警等异常信息记录、上传及反馈功能,宜采用声、光、电等方式报警。

4.5.5.2 应具有对进样/计量、消解、分析等单元的自动清洗功能。

4.5.5.3 在意外断电再次通电后,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。

4.5.5.4 数据处理单元应具有原始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 1 a 的原始数据和运行日志,已形成的原始数据和运行日志不可修改。在停机状态下保存已有原始数据和运行日志的最短时间应不小于 1 a。运行日志应记录如下内容:

- a) 仪器进样润洗、加热检测、排空清洗等运行流程信息;
- b) 仪器方法参数和运行参数等关键参数信息,至少包括 HJ 212 中相似原理监测设备应上报的参数;

c) 日常校准、标样核查、仪器故障、运行维护、参数变更、软件更新、操作人员等工作状态信息。

4.5.5.5 应至少具有三级操作管理权限。其中管理员具有仪器关键参数设置权限；运维人员具有数据、参数、日志的查询和查看权限以及例行维护权限，具有对可调参数的调整权限；普通用户具有数据、参数、日志的查询和查看权限。管理员和运维人员权限应具有设备登录用户名和登录密码，登录密码应为强密码或自动生成的动态密码。强密码应包含大小写字母、数字和特殊符号等多种字符，并具有强密码校验功能。

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

4.5.5.7 应具备自动校准和自动标样核查功能。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。

4.5.5.8 应具备日常校准、参数变更、软件版本更新的自动记录、保存和查询功能，形成日志记录，不可修改，保存时间不小于 1 a。应记录如下内容：

- a) 校准时间、校准内容、操作用户；
- b) 变更参数的名称、变更时间、变更前后参数值、操作用户；
- c) 历史软件版本号及时间、当前软件版本号及时间。

4.5.5.9 应具备对不同测试数据添加并显示数据标识的功能，符合 HJ 212 和 HJ 1404 相关要求。

4.5.5.10 数据传输应提供通讯协议，且满足 HJ 212 和 HJ 1404 相关要求。

4.5.5.11 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。

4.5.5.12 应具有将分析结果的计算公式以及所有参与计算的参数进行记录并上传到平台的功能。

4.6 性能要求

按本标准方法检测时，水质镍自动监测仪的检测范围为：0.020 mg/L～2.00 mg/L，性能指标应满足表 1 要求。

表 1 水质镍自动监测仪的性能指标

性能指标	技术要求		检测方法
示值误差	±10%		5.5.1
定量下限	≤0.020 mg/L(示值误差±30%)		5.5.2
重复性	≤5%		5.5.3
零点漂移	≤5%		5.5.4
量程漂移	≤10%		5.5.5
电压影响	±5%		5.5.6
环境温度影响	±5%		5.5.7
离子干扰	±15%		5.5.8
记忆效应	±10%		5.5.9
实际水样比对检测	实际水样浓度≤0.200 mg/L	≤0.040 mg/L	5.5.10
	实际水样浓度>0.200 mg/L	≤20%	
最小维护周期	≥168 h		5.5.11
数据有效率	≥90%		5.5.11
一致性偏差	≤10%		5.5.12

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值的标准溶液7次,按照公式(1)计算7次测定值的示值误差。

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。计算方法见公式(2)和公式(3):

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

式中:

S ——7次测定值的标准偏差,mg/L;

n ——测量次数;

ρ_i ——第*i*次测定值,mg/L;

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值,mg/L。

$$\text{LOQ} = 10 \times S \quad \dots \dots \dots (3)$$

式中:

LOQ ——定量下限,mg/L;

10 ——7次测量值的标准偏差的倍数;

S ——7次测定值的标准偏差,mg/L。

5.5.3 重复性

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重复性的判定值。计算方法见公式(4):

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (4)$$

式中:

S_r ——仪器的重复性,%;

n ——测量次数;

ρ_i ——第*i*次测定值,mg/L;

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值,mg/L。

5.5.4 零点漂移

采用浓度值为检测范围下限值的标准溶液,1 h 测量 1 次,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。计算方法见公式(5)和公式(6):

$$\Delta\rho_i = |\rho_i - \rho_0| \quad \dots \dots \dots (5)$$

式中:

$\Delta\rho_i$ ——第*i*次测定值($i \geq 4$)相对于标准溶液初始测定值的绝对误差的绝对值,mg/L;

ρ_i ——第*i*次测定值($i \geq 4$),mg/L;

ρ_0 ——标准溶液初始测定值,mg/L。

$$ZD = \frac{\Delta\rho_{\max}}{\rho_{UL}} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (6)$$

式中：

RE_2 ——环境温度变化引起的测定的相对误差, %;
 ρ_4 ——5 ℃或 40 ℃条件下测定值, mg/L;
 $\bar{\rho}_5$ ——20 ℃条件下 3 次测定值的平均值, mg/L。

5.5.8 离子干扰

分别采用不含干扰离子和含有表 2 规定的混合干扰离子的标准溶液, 镍离子浓度值均为检测范围上限值的 50%。仪器先连续测定不含干扰离子的标准溶液 3 次, 以该 3 个数据的平均值为基准值, 再连续测定 3 次含有混合干扰离子的标准溶液, 按照公式(11)计算离子干扰。

$$RE_3 = \frac{\bar{\rho}_6 - \bar{\rho}_7}{\bar{\rho}_7} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (11)$$

式中：

RE_3 ——离子干扰引起的测定的相对误差, %;
 $\bar{\rho}_6$ ——含有干扰离子标准溶液 3 次测定值的平均值, mg/L;
 $\bar{\rho}_7$ ——不含干扰离子标准溶液 3 次测定值的平均值, mg/L。

表 2 干扰离子及其浓度

干扰离子	干扰离子浓度(mg/L)
铁	1.0
钴	2.0
铜	4.0
总铬	3.0

5.5.9 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(测量结果不作考核), 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 7 次, 分别计算 2 个浓度标准溶液第 1 次测定值相对于后 6 次测量平均值的相对误差, 取相对误差绝对值较大者作为仪器记忆效应的判定值。计算方法见公式(12)和公式(13):

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=2}^n \rho_i}{6} \quad \dots \dots \dots (12)$$

式中：

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值, mg/L;
 n ——测量次数;
 ρ_i ——第 i 次测定值($i \geq 2$), mg/L。

$$RE_4 = \frac{\rho_1 - \bar{\rho}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (13)$$

式中：

RE_4 ——记忆效应引起的测定的相对误差, %;
 ρ_1 ——标准溶液第 1 次测定值, mg/L;

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值, mg/L。

5.5.10 实际水样比对检测

选择3种不同类型的实际水样,3种水样的总镍浓度基本平均分布在检测范围内。每种水样采用水质镍自动监测仪连续测量不少于15次,同时同一水样由1家实验室采用GB 11910、GB 11912或HJ 776等中任一种分析方法平行测定3次。

当水样实验室测定值的平均值 $\leq 0.200 \text{ mg/L}$ 时,计算每种实际水样仪器测定值与实验室测定值的平均值之间绝对误差的绝对值的平均值,计算方法见公式(14):

$$\overline{E} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

式中:

\overline{E} ——实际水样测定绝对误差的绝对值的平均值, mg/L;

ρ_i ——仪器第*i*次测定值, mg/L;

$\bar{\rho}_R$ ——实验室测定值的平均值, mg/L;

n ——测量次数。

当水样实验室测定值的平均值 $> 0.200 \text{ mg/L}$ 时,计算每种实际水样仪器测定值与实验室测定值的平均值之间相对误差的绝对值的平均值,计算方法见公式(15):

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n \bar{\rho}_R} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

式中:

\overline{RE} ——实际水样测定相对误差的绝对值的平均值, %;

ρ_i ——仪器第*i*次测定值, mg/L;

$\bar{\rho}_R$ ——实验室测定值的平均值, mg/L;

n ——测量次数。

5.5.11 最小维护周期及数据有效率

仪器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次测量的示值误差超过 $\pm 10\%$,记录总运行时间(h)为仪器的最小维护周期。在最小维护周期内仪器故障数据、示值误差超过 $\pm 10\%$ 或缺失数据为无效数据,数据有效率为有效数据个数与所有应测试数据个数的百分率,计算方法见公式(16):

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

式中:

D ——数据有效率, %;

D_e ——有效数据个数;

D_t ——所有应测试数据个数。

5.5.12 一致性偏差

仪器对水样进行连续测量,获得168组数据,抽取3台相同型号的仪器获得的数据 $\rho_{i,j}$ (其中*i*为仪

器编号, j 为时段编号), 按照公式(17)计算第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差, 再按照公式(18)计算数据的一致性偏差。

当第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差 $> 10\%$ 时, 视为一致性偏差 $> 10\%$ 。

$$\text{RSD}_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t \left(\rho_{i,j} - \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j}} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (17)$$

式中:

RSD_j —— 第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差, 其中 $j=1,2,3,\dots,168,\%$;

t —— 仪器的台数, $t=3$;

$\rho_{i,j}$ —— 第 i 台仪器第 j 时段数据, 其中 $i=1,2,3,\text{mg/L}$ 。

$$\text{CD} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (\text{RSD}_j)^2}{m}} \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

式中:

CD —— 一致性偏差, %;

m —— 仪器的数据组数, $m=168$;

RSD_j —— 第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差, 其中 $j=1,2,3,\dots,m,\%$ 。

6 随机资料

仪器的说明书等随机资料应至少包括以下内容:

- a) 仪器原理;
- b) 仪器构造图、测试流程图;
- c) 现场安装条件及方法、仪器操作方法;
- d) 部件标识及注意事项;
- e) 有毒有害物品(部件)警告标识;
- f) 试剂配制方法及使用方法;
- g) 常见故障处理;
- h) 废物处置要求;
- i) 日常维护说明。

7 废物处置

本标准实施过程中产生的废物应分类收集, 妥善保管, 并做好相应标识, 依法处置。