

硫化物水质在线自动监测仪校准规范编制说明

一、任务来源

2022年7月，国家市场监督管理总局办公厅下发了《市场监管总局办公厅关于印发2022年国家计量技术规范项目制定、修订及宣贯计划的通知》（市监计量发[2022]70号），归口单位为全国物理化学计量技术委员会在线理化分析仪器分技术委员会（MTC17/SC1）。

二、工作过程

1. 成立规范编制组

2022年7月，北京市计量检测科学研究院接到《硫化物水质在线自动监测仪校准规范》制定工作任务后，立刻成立规范编制组，要求北京市计量检测科学研究院、湖南省计量检测研究院、厦门市吉龙德环境工程有限公司、力合科技(湖南)股份有限公司共同制订《硫化物水质在线自动监测仪校准规范》，小组成员包括仪器生产厂家的研发技术人员、仪器应用验评人员以及熟悉标准规范制修订人员。

2. 查询国内外相关标准和文献资料

2022年7月至10月，查询国内外相关标准和文献资料。

经查询没有相关的国际计量技术文件与本项目“硫化物水质在线自动监测仪”对应，只有水质在线分析仪器类似的通用标准：

1) ISO 15839:2003 《Water quality- On-line Sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests》；水质. 水质测量在线传感器/分析设备. 规范和性能试验；国际标准化组织（ISO）发布；

2) ASTM D3864 《Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis》水质分析连续在线监测系统标准指南；美国材料与试验标准协会发布；

3) MCERTS Performance Standards for CWMs, Version 3.1, August 2010 《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment》；连续水监测设备的性能标准和测试程序；英国环境署。

硫化物水质在线自动监测仪工作原理相关的方法标准：

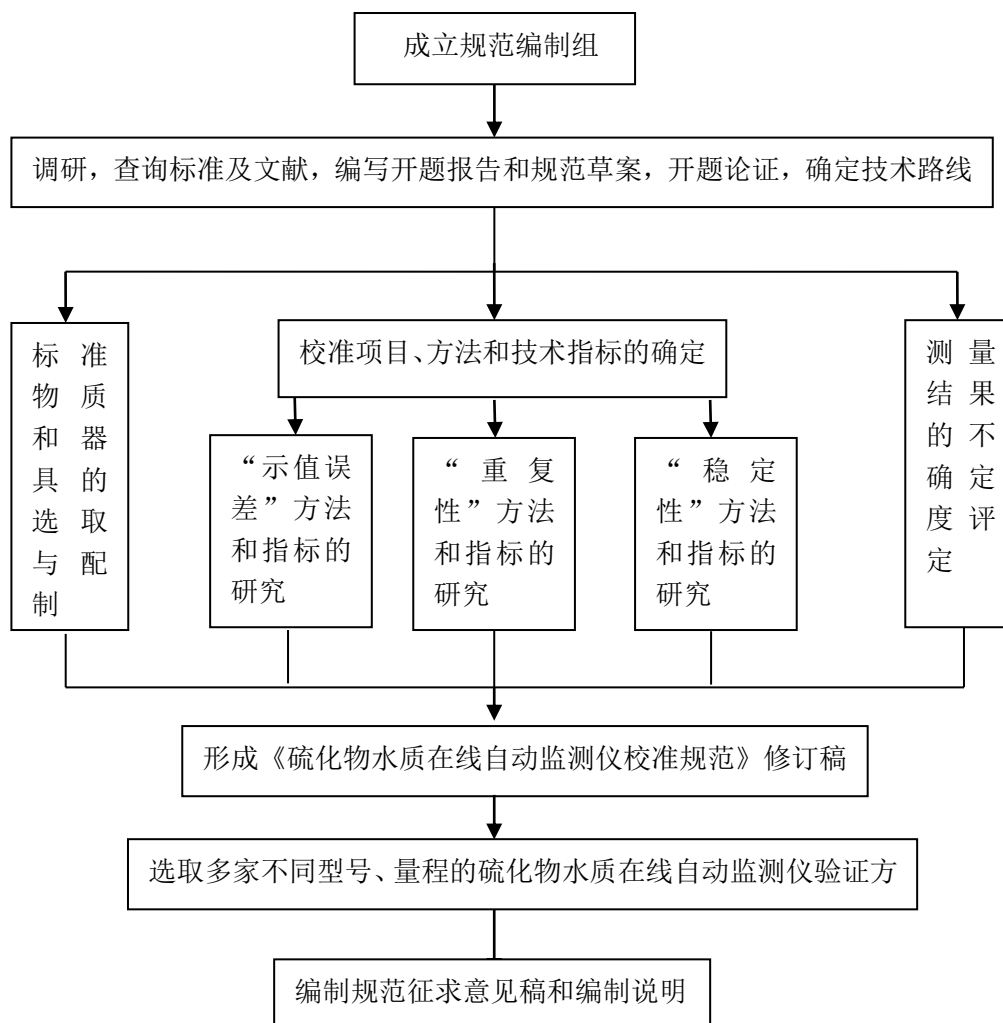
1) HJ 1226-2021 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

- 2) GB/T 17133-1997 水质硫化物的测定直接显色分光光度法
 - 3) HJ 824-2017 水质硫化物的测定流动注射-亚甲基蓝分光光度法
- 与硫化物相关的仪器标准：

- 1) JJF 1568-2016 分光光度法流动分析仪校准规范
- 2) JJF (湘) 41-2020 硫化物水质自动监测仪校准规范

3. 组织专家（编制组）进行开题论证，确定编制技术路线和原则

2023年3月，北京市计量检测科学研究院组织编制组成员、专家召开开题论证。主起草人提供论证报告，就材料是否齐全、内容是否详实完整、国内外相关标准及文献查询是否充分和文本草案的校准方法及技术指标是否科学合理，校准参量是否能溯源等问题讨论、质询，认为标准文献查询齐全、内容详实、方法科学合理。制定下一步验证方案，确定规范制定技术路线如下图：



4. 开展实验研究工作，组织方法验证；编写规范征求意见稿和编制说明。

三、 编制规范的目的和意义

1. 水中硫化物的监控意义

水中硫化物通常指溶解的 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} ，以及酸溶性金属硫化物。溶解在水中的 H_2S 易溢出，剧毒危及人生命，水中硫化氢可消耗水中氧气导致水生生物死亡， H_2S 自身腐蚀金属，被水中微生物氧化成硫酸进而腐蚀下水道，硫化物是水体污染的一项重要指标。

我国现行的具体水质标准《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 以及《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 中都明确规定了硫化物的限值及排放限值，具体见下表 1。由此可见，其中最高要求《地下水质量标准》中 I 类水质的硫化物浓度限值不能高于 0.005mg/L, 最低要求《污水综合排放标准》中的 97.12.31 前建设单位三级标准硫化物浓度限值不能高于 2.0mg/L, 环境水体中硫化物的监测对污染控制、水质监测、人类健康都具有重要的现实意义。近年来作为环境质量监测与污染源排放监测控制的在线环境监测仪器发展迅速，硫化物水质在线监测仪已经越来越多的应用于地表水监测以及重点污染源排放监控中。

表 1 相关标准中涉及水中硫化物的标准限值

标准名称	标准编号	浓度限值 (单位: mg/L)				
地下水质量标准	GB/T14848-2017	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
		≤0.005	≤0.01	≤0.02	≤0.10	>0.10
海水质量标准	GB 3097-1997	I 类	II 类	III 类	IV 类	
		≤0.02	≤0.05	≤0.10	≤0.25	
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
		≤0.05	≤0.1	≤0.2	≤0.5	≤1.0
污水综合排放标准	GB	一级标准		二级标准	三级标准	
	8978-1	97.12.31 前建设单位	1.0	1.0	2.0	
	996	98.01.01 后建设单位	1.0	1.0	1.0	

农田灌溉水质标准	GB 5084-2021	1.0
渔业水质标准	GB 11607-1989	0.2
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	1.0
污水海洋处置工程污染控制标准	GB 18486-2001	1.0
化学合成类制药工业水污染排放标准	GB 21904-2008	1.0

2. 硫化物水质在线自动监测仪的发展现状及编制规范的意义

水中硫化物的测定方法很多：离子选择电极法、气相分子吸收光谱法、薄膜扩散技术、流动注射法、碘量法和分光光度法等，但国内外硫化物在线水质自动监测仪基本采用简单、快速、灵敏度高的分光光度法，其余方法基本是人工采样后在实验室检测。市场上硫化物水质在线自动监测仪的设计原理主要依据《HJ 1226-2021 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》和《GB/T 17133-1997 水质硫化物的测定直接显色分光光度法》，但在前处理与吸收检测上略有不同。前处理方式主要采取“直接吹脱”、“水浴吹气”或“蒸馏”。吸收检测采取的方式有亚甲基蓝分光光度法、直接显色分光光度法。市场上常见国内外硫化物水质在线自动监测仪的调研情况见表 2。

表 2 硫化物水质在线自动监测仪市场调研

序号	仪器名称	厂商	型号	测量范围	前处理方式
1	水质硫化物在线分析仪	力合科技（湖南）股份有限公司	LFS-2002(S)	(0~1/2) mg/L 量程可调	气吹
2	在线水质分析仪硫化物	厦门市吉龙德环境工程有限公司	KLD-C-S2-F	(0~2) mg/L 量 程可调	气吹
3	在线水质分析仪硫化物	台湾合泰	HTC-C-S2	0~2mg/L	气吹
4	水质硫化物在线分析仪	SYSTEA	μ MAC-C S2 ⁻	0~2mg/L	气吹

5	在线硫化物水质分析仪	青岛聚创环保集团有限公司	JC2000-HS-2	0~2mg/L	气吹
6	在线硫化物水质分析仪	青岛路博建业环保科技有限公司	LB-1000S	0~2mg/L	气吹
7	在线硫化物水质分析仪	长沙华时捷环保科技发展股份有限公司	HSJ-S	0~1mg/L	气吹

市场上仪器基本是订单生产,厂家会根据用户要求或仪器安装应用场合的不同,在量程设置、前处理方式、进样模式、测量时长等因素上采用不同设计,这些因素会使得仪器在计量性能上存有差异。因缺乏统一的仪器校准规范,各厂家在校准方法、技术指标上各执一词,形成不良竞争,为了更好地保证硫化物水质在线自动监测仪的量值溯源,保证该类仪器测量的准确性,有必要编制相应的校准规范,为此类仪器的计量校准提供技术依据,为各地环保部门领导决策、客户选择产品提供坚实有力的技术保障。

四、规范制订的原则

1. 规范结构

按照 JJF 1002-2010《国家计量校准规范编写规则》的要求,本规范的主体内容由以下几个部分构成:范围、引用文件、术语、概述、计量特性、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔以及附录。

2. 计量性能的确定

仪器的计量性能的要求主要是根据硫化物水质在线自动监测仪的生产厂家的出厂指标以及仪器使用客户对硫化物水质在线自动监测仪测量所允许的测量误差作为参考,同时参考了现行的其他参数水质在线仪器的规程规范或标准,加上日常的计量所得到的经验进行总结、讨论而制定。

3. 计量标准器的选择

标准物质的定值不确定度、测量范围以及标准物质成分直接关系到计量性能检测方法以及指标的确定。现已有经国家质量监督检验检疫总局批准的国家一级标准物质硫化物溶液标准物质,定值相对扩展不确定度不大于 3% ($k=2$),易于获得并有溯源性。标准物质信息统计见表 3:

表 3 硫化物标准情况统计

名称	编号	标准值	不确定度 ($k=2$)	研制单位
硫化物溶液标准物质	GBW08630	89.2 $\mu\text{g/mL}$	$U_{\text{rel}}=2.3\%$	沈阳智信云科技有限责任公司、辽宁省环境监测中心站

本规范校准项目需要将标准物质稀释到特定浓度，稀释用水可选用除氧水或新制备的去离子水，有文献数据表明新制备的去离子水基本不含氧，对 S^{2-} 的氧化作用可忽略不计。考虑到除氧水制备较复杂，可按实际工作需要，“选用除氧水或新制备的去离子水”。

五、 编制主要内容的说明

依据对不同型号厂家的硫化物水质在线自动监测仪的调研情况，结合大多数生产厂家的生产能力和现有技术水平，在调研数据和试验数据的基础上，综合仪器和标准器具的现有的性能水平，确定仪器的计量性能要求。

校准规范的计量特性参考了 ISO 15839《水质在线分析仪及传感器性能检验方法》国际标准以及目前已颁布环保行业标准，确定硫化物水质在线自动监测仪的校准项目和校准方法。

在规范编制过程中，选择多家厂商生产的硫化物水质在线自动监测仪，分别选取新制造以及已安装运行的仪器，进行计量性能实验。结果如表 4 所示：

表 4 常规计量性能实验结果汇总

仪器名称	型号	出厂编号	制造单位	测量范围 (mg/L)	示值 误差 (%)	重复 性 (%)	稳定 性 (4h) (%)
在线 硫化 物水 质分 析仪	HTC-C	NC/220920/0026	厦门市吉龙 德环境工程 有限公司	0~2	8.4%	2.6	-5.5
	HTC-C	NC/220919/0026	厦门市吉龙 德环境工程 有限公司	0~2	8.4%	2.8	-4.5
	LFS-2002(S)	L23050347	力合科技 (湖南)股 份有限公司	0~1	-7.9	1.9	-5.8
	LFS-2002(S)	L23050342	力合科技 (湖南)股 份有限公司	0~1	-9.7	2.7	-9.3
	LFS-2002(S)	LFS-2002(S)	力合科技 (湖南)股 份有限公司	0~2	-8.7	3.9	-9.3
	JC2000-HS-2	JC2000-2019012	青岛聚创环 保集团有限 公司	0~2	-8.0	3.4	-8.4
	LB-1000S	L20201254	青岛路博建 业环保科技 有限公司	0~2	-6.6	2.7	-7.5
	HSJ-S	H20192541	长沙华时捷 环保科技发 展股份有限 公司	0~1	-9.7	4.2	-8.7
	LFS-2002(S)	21110908	力合科技 (湖南)股 份有限公司	0~10	-11.6	3.1	-6.3

1. 术语

本规范适用范围是光度法原理的硫化物水质在线自动监测仪。光度法是用吸收液吸收酸化后水样产生的硫化氢，利用吸收液在特征波长处吸光度与硫化物含量成正比的关系，从而得到水样中硫化物含量。所以，本规范的硫化物是指酸化后能生成硫化氢的水和悬浮物中的硫化物，术语定义硫化物：水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

2. 概述

现市场上用光度法原理的硫化物水质在线自动监测仪，吸收检测采取的方式有亚甲基蓝分光光度法、直接显色分光光度法，各厂家的吸收液有所不同，有些还涉及企业的专利，所以规范描述上没有指定具体的波长，笼统为特定波长。具体描述为“水样中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用吸收液吸收，生成的硫离子在酸性溶液中与染色剂反应，在其特征波长处测定其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比。”

2. 示值误差

考虑到仪器的校准曲线在一定的范围内具有线性，本规范根据仪器设置的量程范围，选用量程上限 20%、50%和 80%的三个浓度标准溶液，每个点测量 3 次，平均值减去浓度标准值的差与浓度标准值的百分比作为示值误差。综合表 4 实验数据，同时参考各厂家仪器的出厂性能指标，将硫化物水质在线自动监测仪的示值误差控制限定为： $\pm 10\%$ 。

4. 重复性

参照环保行业标准要求以及仪器相关特性，本规范规定重复性试验为重复测量仪器量程上限 50%的标准溶液进行测量，其相对标准偏差作为仪器的重复性。结合表 4 实验数据、不确定度的评定结果，同时依据现已颁布执行的在线水质设备的环保标准 HJ 377-2019《化学需氧流量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》、HJ 609-2019《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》和 JJF1977-2022 水中挥发酚在线监测仪校准规范、JJF 1568-2016 分光光度法流动分析仪校准规范中硫化物参数推荐的重复性要求，将重复性控制限定为： $\leq 5\%$ 。

5. 稳定性

在线监测类仪器与实验室类仪器比较，稳定性指标尤其特殊与重要，它考察硫化物水质在线自动监测仪长时间内测量样品的能力，也是在线监测类仪器监测的意义，稳定性指标不仅需要考察仪器的性能，同时也得考察待测标准物质在相对严苛环境下的稳定性。

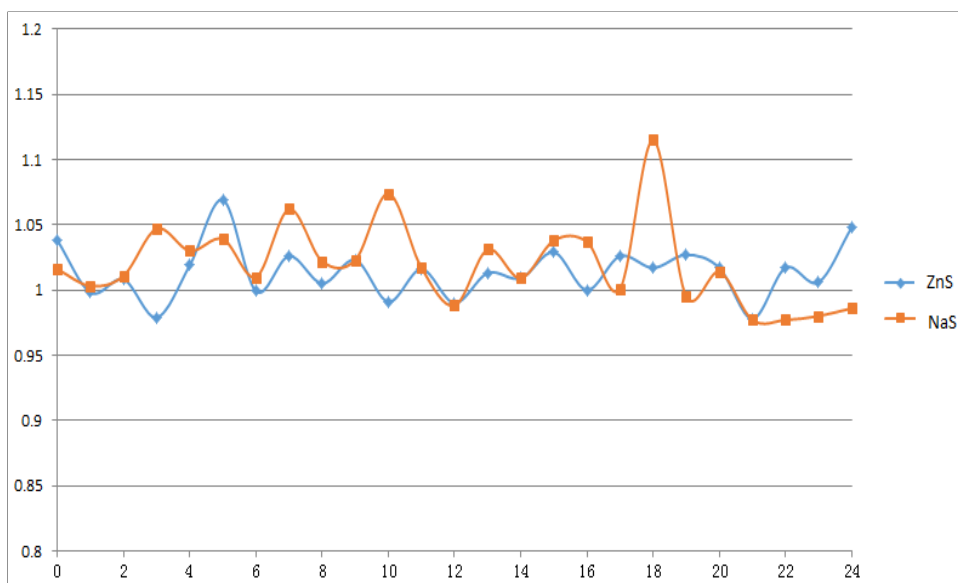


图 1 硫化锌标准物质和硫化钠标准物质 24 稳定性测试图

图 1 测试图谱的两条曲线分别是用硫化锌国家有证标准物质和硫化钠质控标准物质，水质硫化物自动监测仪的 24 稳定性，可以看出，校准所用国家有证标准物质硫化锌和厂家习惯校准用质控标准物质硫化钠在短期内还是相对比较稳定的。

表 5 在线水质监测仪规程规范性性能指标汇总

规程规范名称	示值误差	重复性	稳定性	时间	备注
JJF 1977-2022 水中挥发酚在线监测仪校准规范	±10%	≤5%	±10%	24h	/
JJG 1012-2019 化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪	±10%	/	±10%	24h	首检
	±10%	/	±10%	4h	后续
JJF 1565-2016 重金属水质在线分析仪校准规范	±10%	≤3%	±5%	4h	/
JJG 1094-2013 总磷总氮水质在线分析仪	±10%	≤5%	±10%	24h	/
JJF 1875-2020 高锰酸盐指数在线自动监测仪校准规范	±10%	/	±5%	12h	/
JJG 656-2013 硝酸盐氮自动监测仪	±10%	≤3%	±10%	4h	/
JJG 631-2013 氨氮自动监测仪	±10%	≤3%	±10%	4h	/

表 5 是现有国家计量规范中一些在线水质监测仪规程规范性性能指标汇总，可以看出，JJG 1012-2019 化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪、JJF 1565-2016 重金属水质在线分析仪校准规范、JJG 656-2013 硝酸盐氮自动监测仪检定规程和

JJG 631-2013 氨氮自动监测仪检定规程在后续检定或者校准时，稳定性均考察 4h。一方面考虑标准物质的长期稳定性，另一方面考虑检测人员的可操作性。本规范选择考察 4h 稳定性。

综上所述，本规范最终选用量程上限 50%的标准溶液进行测量，连续测量 4 小时，每小时测量 1 次，以与初次测量值最大的偏差相对初次测量值的百分比作为稳定性。结合表 4 实验数据和表 5 多数在线仪器的稳定性指标，将稳定性控制限定为： $\pm 10\%$ 。

四、不确定度评定

按照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了测量结果的不确定度评定实例（详见校准规范）。

五、征求意见情况

起草小组 2024 年 5 月通过 技术委员会秘书处，向 技术委员会委员单位征求意见，同时向国内主要生产厂家征求意见，共收到有 家单位反馈的 条修改意见。起草小组根据反馈的意见，修改完成送审稿。

六、总结

在本规范的制定过程中，编制组以国内外技术资料及相关标准、大量试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制订完成了硫化物水质在线自动监测仪校准规范。