

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 99 — 2003

溶解氧(DO)水质自动分析仪技术要求

The technical requirement for
water quality automatic analyzer of dissolved oxygen (DO)

2003-03-28 发布

2003-07-01 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局关于发布 《pH水质自动分析仪技术要求》等9项 环境保护行业标准的公告

环发〔2003〕57号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，提高环境监测工作能力，加强环境管理，保护水环境，现批准《pH水质自动分析仪技术要求》等9项标准为环境保护行业标准，并予以发布。

标准编号、名称如下：

- HJ/T 96—2003 pH水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 97—2003 电导率水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 98—2003 浊度水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 99—2003 溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 100—2003 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 101—2003 氨氮水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 102—2003 总氮水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 103—2003 总磷水质自动分析仪技术要求
- HJ/T 104—2003 总有机碳（TOC）水质自动分析仪技术要求

以上标准为推荐性标准，由中国环境科学出版社出版，自2003年7月1日起实施。
特此公告。

2003年3月28日

前 言

为贯彻执行《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》，提高我国水环境监测工作的能力，实现水质监测的自动化和现代化，以期达到地表水水质预警监测、污染源总量监测与控制的目的，制订本标准。

本标准规定了溶解氧（DO）水质自动分析仪的研制生产以及性能检验、选型使用、日常校核等方面的主要技术要求。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

溶解氧 (DO) 水质自动分析仪技术要求

1 范围

本技术要求规定了地表水、工业污水和市政污水的基于电极法的溶解氧 (DO) ($0\sim 35^{\circ}\text{C}$) 水质自动分析仪的技术性能要求和性能试验方法, 适用于该类仪器的研制生产和性能检验。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单 (不包括勘误的内容) 或修订版均不适用于本标准, 然而, 鼓励本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB 11913—89 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 试样

指导入自动分析仪的地表水、工业污水和市政污水。

3.2 校正液

为了获得与试样 DO 浓度相同指示值所配制的校正液, 有以下几种。

3.2.1 零点校正液。

3.2.2 量程校正液。

3.3 零点漂移

指采用本技术要求中规定的零点校正液为试样连续测试, 自动分析仪的指示值在一定时间内变化的大小。

3.4 量程漂移

指采用本技术要求中规定的量程校正液为试样连续测试, 自动分析仪的指示值在一定时间内变化的大小。

3.5 平均无故障连续运行时间

指自动分析仪在检验期间的总运行时间 (h) 与发生故障次数 (次) 的比值, 以“MTBF”表示, 单位为: h/次。

3.6 响应时间 (T_{90})

将电极从量程校正液移入零点校正液, 测定显示值达到量程校正液浓度 90% 所需的时间。

4 种类与测定范围

按测定原理, DO 自动分析仪可分为隔膜型极谱式和隔膜型伽伐尼电池式两种。测定范围: $0\sim 10\text{ mg/L}$ 或 $0\sim 20\text{ mg/L}$ 。

5 工作电压与频率

工作电压为单相 (220 ± 20) V, 频率为 (50 ± 0.5) Hz。

6 性能要求

6.1 当采用第8项试验时，DO自动分析仪的性能必须满足表1的技术要求。

表1 DO自动分析仪的性能指标

项 目	性 能	试 验 方 法
重复性误差	± 0.3 mg/L	8.3.1
零点漂移	± 0.3 mg/L	8.3.2
量程漂移	± 0.3 mg/L	8.3.3
响应时间 (T_{90})	2 min 以内	8.3.4
温度补偿精度	± 0.3 mg/L	8.3.5
MTBF	≥ 720 h/次	8.3.6
实际水样比对试验	± 0.3 mg/L	8.3.7
电压稳定性	指示值的变化在 ± 0.3 mg/L 以内	8.3.8
绝缘阻抗	5M Ω 以上	8.3.9

6.2 系统具有设定、校对、断电保护、来电恢复、故障报警功能，以及时间、参数显示功能，包括年、月、日和时、分以及测量值等。

7 仪器构造

7.1 一般构造 必须满足以下各项要求。

7.1.1 结构合理，产品组装坚固、零部件紧固无松动。

7.1.2 在正常的运行状态下，可平稳工作，无安全危险。

7.1.3 各部件不易产生机械、电路故障，构造无安全危险。

7.1.4 具有不因水的浸湿、结露等影响自动分析仪运行的性能。

7.1.5 便于维护、检查作业，无安全危险。

7.1.6 显示器无污点、损伤。显示部分的字符笔画亮度均匀、清晰；无暗角、黑斑、彩虹、气泡、暗显示、隐划、不显示、闪烁等现象。

7.1.7 说明功能的文字、符号、标志应符合本标准“9 标识”的规定。

7.2 构造 DO自动分析仪由检测单元、显示记录、数据处理、信号传输单元等构成。

7.3 采样部分 有完整密闭的采样系统。

7.4 测量单元 指将电极浸入试样，产生的信号稳定地传输至显示记录单元。由电极支持部分、转换器构成。

7.4.1 电极 由阳极、阴极、测温计、电解液等构成，用能透过氧气的薄膜（如氟树脂、聚乙烯、硅橡胶等）将电极覆盖，具有试样不直接接触阳极和阴极的构造。

7.4.2 电极支持部分 指固定电极的电极套管，由不锈钢、硬质聚氯乙烯、聚丙烯等不受试样侵蚀的材质构成。

7.4.3 转换器及显示器 具有防水滴构造，电极与转换器的距离应尽可能短。

7.5 显示记录单元 具有将溶解氧浓度（mg/L）以等分刻度、数字形式显示记录、打印下来的功能。

7.6 数据传输装置 有完整的数据采集、传输系统。

7.7 附属装置 根据需要，自动分析仪可配置以下附属装置。

7.7.1 电极清洗装置 指采用水、空气等流体清洗电极的清洗装置等。

7.7.2 自动采水装置 指自动采集试样并将其以一定流速输送至电极的装置。

8 检验方法

8.1 试验条件

8.1.1 环境温度 在 10~40℃ 之间, 试验期间的温度变化在 $\pm 5^\circ\text{C}/\text{d}$ 以内。

8.1.2 相对湿度 在 85% 以下。

8.1.3 电压 规定的电压 (220 ± 20) V。

8.1.4 电源频率 规定的频率 (50 ± 0.5) Hz。

8.1.5 流速 制造商规定的流速。

8.2 试验准备及校正

8.2.1 试验准备 预先将电极浸入水中浸泡 12 h 后, 与信号转换器连接。接通电源, 至试验开始前自动分析仪应预热 30 min 以上, 以使各部分功能及显示记录单元稳定。在电极受沾污情况下, 必要时应采用碱水、0.01 mol/L 盐酸等洗涤后, 用流水充分洗净。

8.2.2 校正液

8.2.2.1 零点校正液 将约 25 g 的无水 Na_2SO_3 溶于蒸馏水中, 加蒸馏水至 500ml。使用时配制。

8.2.2.2 量程校正液 在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 时, 以约 1 L/min 的流量将空气通入蒸馏水并使其中的溶解氧达到饱和后, 静置一段时间使溶解氧达到稳定 (通常, 200 ml 水需要 5~10 min; 500 ml 水需要 10~20 min)。各温度下的饱和溶解氧浓度值见附表 1。

备注: 溶解氧的浓度随大气压的变化而不同, 所以最好采用大气压补偿。另外, 在测定高盐度试样时, 在配制溶解氧饱和水时, 应根据试样中盐类的摩尔浓度添加 NaCl 试剂。

8.2.3 校正

8.2.3.1 零点校正 将电极浸入零点校正液, 将指示值调整为零点。

8.2.3.2 量程校正 将电极浸入量程校正液, 在用磁搅拌器搅拌的同时, 待显示值稳定后, 测定量程校正液的温度 (准确至 $\pm 1^\circ\text{C}$), 根据附表 1 中的饱和溶解氧浓度值调整显示值。

备注: 显示值一般随试样的流速变化而变化, 因此搅拌速度应按照生产商规定的方法使电极表面的液体流速保持恒定。

8.2.3.3 调节 交替进行零点校正和量程校正操作, 调节分析仪直至校正液的测定值与显示值之差在 $\pm 0.25 \text{ mg/L}$ 以内为止。

8.3 性能试验方法

8.3.1 重复性误差 在 7.1 的试验条件下, 将电极浸入量程校正液, 在用磁搅拌器搅拌的同时, 连续测定 6 次。记录各次测定值, 计算相对标准偏差。

8.3.2 零点漂移 采用零点校正液, 连续测定 24 h。利用该段时间内的初期零值 (最初 3 次测定值的平均值), 计算最大变化幅度与初期零值之差相对与量程值的百分率。

8.3.3 量程漂移 采用量程校正液, 于零点漂移试验的前后, 在用磁搅拌器搅拌的同时, 分别测定 3 次, 计算平均值。由减去零点漂移成分后的变化幅度, 计算相对于量程值的百分率。

8.3.4 响应时间 将电极从量程校正液移入零点校正液, 测定显示值达到 1 mg/L 时所需要的时间。

8.3.5 温度补偿精度 分别在 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 和 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 时, 配制饱和溶解氧溶液。将电极分别浸入上述溶液中, 在用磁搅拌器搅拌的同时, 读取各自的指示值 (mg/L)。分别测定上述溶液的温度 (准确至 $\pm 1^\circ\text{C}$), 根据测定结果求出与附表 1 中饱和溶解氧浓度之差。

8.3.6 平均无故障连续运行时间 采用实际水样, 连续运行 2 个月, 记录总运行时间 (h) 和故障次数 (次), 计算平均无故障连续运行时间 (MTBF) $\geq 720 \text{ h/次}$ (此项指标可在现场进行考核)。

8.3.7 实际水样比对实验 选择 5 种或 5 种以上实际水样, 分别以自动监测仪器与国标方法 (GB 11894—89) 对每种水样的高、中、低三种浓度水平进行比对实验, 每种水样在高、中、低三种浓度

水平下的比对实验次数应分别不少于 15 次，计算该种水样相对误差绝对值的平均值 (A)。比对实验过程应保证自动分析仪与国标方法测试水样的一致性。

$$A = \frac{\sum |X_n - B|}{nB}$$

式中：X_n——第 n 次测量值；

B——水样以国标方法 (GB 11913—89) 测定所得测量值；

n——比对实验次数。

8.3.8 相对于电压波动的稳定性 将电极浸入量程校正液，在用磁搅拌器搅拌的同时，在显示值稳定后，加上高于或低于规定电压 10% 的电源电压，读取显示值。

8.3.9 绝缘阻抗 在正常环境下，在关闭自动分析仪电路状态时，采用国家规定的阻抗计（直流 500 V 绝缘阻抗计）测量电源相与机壳（接地端）之间的绝缘阻抗。

9 标识

在仪器上，必须在醒目处端正地表示以下有关事项，并符合国家的有关规定。

- 9.1 名称及型号。
- 9.2 测定对象。
- 9.3 测定浓度范围。
- 9.4 使用温度范围。
- 9.5 电源类别及容量。
- 9.6 制造商名称。
- 9.7 生产日期和生产批号。
- 9.8 信号输出种类（必要时）。

10 操作说明书

操作说明书中，至少必须说明以下有关事项。

- 10.1 安装场所的选择。
- 10.2 试样流量。
- 10.3 配管及配线。
- 10.4 预热时间。
- 10.5 使用方法。
 - 10.5.1 测定的准备及校正方法。
 - 10.5.2 校正液的配制方法。
 - 10.5.3 测定操作方法。
 - 10.5.4 测定停止时的处置。
- 10.6 维护检查。
 - 10.6.1 日常检查方法。
 - 10.6.2 定期检查方法。
 - 10.6.3 电极系统的清洗。
 - 10.6.4 故障时的对策。
- 10.7 其它使用上应注意的事项。

11 校验

11.1 日常校验 重现性、漂移和响应时间校准周期为每月至少进行一次现场校验，可自动校准或手工校准。

11.2 监督校验 安装的连续监测系统须定期进行校验，并将定期校验结果报送相应的环境保护行政主管部门。定期校验由具有相应资质的监测机构承担。

定期校验主要包括按环境监测技术规范进行现场比对测试、对运行数据和日常运行记录审核检查等。

附表 1 水中饱和溶解氧浓度

温度/℃	水中盐类离子量 (以 Cl 计) / (mg/L)					100 mg/L 盐离子的溶解氧量校正值 / (mg/L)
	0	5000	10000	15000	20000	
	溶解氧量 / (mg/L)					
0	14.16	13.40	12.63	11.87	11.10	0.0153
1	13.77	13.03	12.29	11.55	10.80	0.0148
2	13.40	12.68	11.97	11.25	10.52	0.0144
3	13.04	12.35	11.65	10.95	10.25	0.0140
4	12.70	12.03	11.35	10.67	9.99	0.0135
5	12.37	11.72	11.06	10.40	9.74	0.0131
6	12.06	11.42	10.79	10.15	9.51	0.0128
7	11.75	11.15	10.52	9.90	9.28	0.0124
8	11.47	10.87	10.27	9.67	9.06	0.0120
9	11.19	10.61	10.03	9.44	8.85	0.0117
10	10.92	10.36	9.79	9.23	8.66	0.0113
11	10.67	10.12	9.57	9.02	8.47	0.0110
12	10.43	9.90	9.36	8.82	8.29	0.0107
13	10.20	9.68	9.16	8.64	8.11	0.0104
14	9.97	9.47	8.97	8.46	7.95	0.0101
15	9.76	9.27	8.78	8.29	7.79	0.0099
16	9.56	9.06	8.60	8.12	7.63	0.0096
17	9.37	8.90	8.44	7.97	7.49	0.0094
18	9.18	8.73	8.27	7.82	7.36	0.0091
19	9.01	8.57	8.12	7.67	7.22	0.0089
20	8.84	8.41	7.97	7.54	7.10	0.0087
21	8.68	8.26	7.83	7.40	6.97	0.0086
22	8.53	8.11	7.70	7.26	6.85	0.0084
23	8.39	7.98	7.57	7.16	6.74	0.0082
24	8.25	7.85	7.44	7.04	6.65	0.0081
25	8.11	7.72	7.32	6.95	6.52	0.0079
26	7.99	7.60	7.21	6.82	6.42	0.0078
27	7.87	7.48	7.10	6.71	6.32	0.0077
28	7.75	7.37	6.99	6.61	6.22	0.0076
29	7.64	7.26	6.88	6.51	6.12	0.0076
30	7.53	7.16	6.78	6.41	6.03	0.0075
31	7.43	7.06	6.66	6.31	5.93	0.0075
32	7.32	6.96	6.59	6.21	5.84	0.0074
33	7.23	6.86	6.49	6.12	5.75	0.0074
34	7.13	6.77	6.40	6.03	5.65	0.0074
35	7.04	6.67	6.30	5.93	5.56	0.0074