

# HJ

## 中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 100 — 2003

---

### 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求

The technical requirement for  
water quality automatic analyzer of permanganate index

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。

本标准规定了高锰酸盐指数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。

## 高锰酸盐指数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的高锰酸盐指数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 11892—89 水质 高锰酸盐指数的测定

### 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。

#### 3.2 校正液

为了获得与试样高锰酸盐指数值相同的指示值所配制的校正液，有以下几种。

##### 3.2.1 零点校正液。

##### 3.3.2 量程校正液。

#### 3.3 零点漂移

指采用本标准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相对于量程的百分率。

#### 3.4 量程漂移

指采用本标准中规定的量程校正液为试样连续测试，相对于自动分析仪的测定量程，仪器指示值在一定时间内变化的大小相对于量程的百分率。

#### 3.5 葡萄糖试验溶液

指将 D (+) -葡萄糖溶于水后配制成的试验溶液。

#### 3.6 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。

### 4 原理

试样中加入已知量的高锰酸钾和硫酸（对高盐度水样，有时加入  $\text{AgNO}_3$ ），在沸水浴中加热 30 min，高锰酸钾将试样中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到试样的高锰酸盐指数值。

备注：（1）高锰酸盐指数自动分析仪的测定周期在 1 h 以内。（2）采用其他原理时，自动分析仪的测定结果应与采用 GB 11892—89 方法的测定结果具有可比性。

## 5 测定范围

测定最小范围：0~20 mg/L。

## 6 工作电压与频率

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

## 7 性能要求

7.1 当采用第9项试验时，高锰酸盐指数自动分析仪的性能必须满足表1的技术要求。

表1 高锰酸盐指数自动分析仪的性能指标

项 目	性 能	试 验 方 法
重复性误差	± 5 %	9.4.1
零点漂移	± 5 %	9.4.2
量程漂移	± 5 %	9.4.3
葡萄糖试验	± 5 % (测量误差)	9.4.4
MTBF	≥ 720 h/次	9.4.5
实际水样比对试验	± 10 %	9.4.6
电压稳定性	± 5 %	9.4.7
绝缘阻抗	2MΩ 以上	9.4.8

7.2 系统具有设定、校对和显示时间功能，包括年、月、日和时、分。

7.3 当系统意外断电且再度上电时，系统能自动排出断电前正在测定的试样和试剂、自动清洗各通道、自动复位到重新开始测定的状态。

7.4 当试样或试剂不能导入反应器时，系统能通过蜂鸣器报警并显示故障内容。同时，停止运行直至系统被重新启动。

## 8 仪器构造

8.1 一般构造 必须满足以下各项要求。

8.1.1 结构合理，各部件的安装良好，坚固。

8.1.2 在正常运行状态下，可平稳工作，无安全危险。

8.1.3 各部件不易产生机械、电路故障，其构造无安全危险。

8.1.4 具有不因水的浸湿、结露等而影响自动分析仪运行的性能。

8.1.5 加热器等发热结合部分，具有不因加热而发生变形及机能改变的性能。

8.1.6 便于维护、检查作业，无安全危险。

8.1.7 说明功能的文字、符号、标志应符合本标准“10 标识”的规定。

8.2 构造自动分析仪的构成应包括：计量单元、反应器单元、检测单元、试剂贮存单元以及显示记录、数据处理、信号传输等单元。

8.3 计量单元 指计量一定量的试样及试剂并送入反应器单元的部分，由试样导入管、试剂导入管、试样计量器、试剂计量器等部分构成。

8.3.1 采样部分 有完整密闭的采样系统。

8.3.2 试样导入管 由不被试样侵蚀的塑料、玻璃、橡胶等材质构成，为了准确地将试样导入计量器，试样导入管应备有泵或试样贮槽（罐）。

- 8.3.3 试剂导入管 由玻璃或性能优良、耐试剂侵蚀的塑料、橡胶等材质构成，为了准确地将试剂导入计量器，试剂导入管应备有泵。
- 8.3.4 试样计量器 由不被试样侵蚀的玻璃、塑料等材质构成，能准确计量试样的加入量。
- 8.3.5 试剂计量器 由玻璃或性能优良、耐试剂侵蚀的塑料等材质构成，能准确计量试剂加入量。
- 8.4 反应器单元 指进行氧化还原反应及滴定终点指示部分，由反应槽、加热器、搅拌器等构成。
- 8.4.1 反应槽 由耐热性、耐试剂侵蚀性良好的硬质玻璃等构成，其形状便于搅拌，易于清洗操作。
- 8.4.2 加热器 在环境温度为 25℃ 情况下，具有当试剂加入 10 min 后，能使反应槽内液体温度上升 85℃ 以上；当试剂加入 15 min 后，能使反应槽内液体温度上升 95℃ 以上的加热特性。
- 8.4.3 搅拌器 具有耐热性及耐试剂侵蚀性，能在反应槽内有效搅拌的构造。
- 8.5 检测单元 由滴定器、终点指示器及信号转换器构成。
- 8.5.1 滴定器 由不受高锰酸钾溶液侵蚀的材质构成，具有稳定、定量加入滴定剂的功能。
- 8.5.2 终点指示器 在滴定时，具有良好再现反应终点的性能。
- 8.5.3 信号转换器 具有将与测定值相对应的滴定所需的试剂量转换成电信号输出的功能，其构造可调整测定范围。
- 8.6 试剂贮存单元 由硫酸、高锰酸钾溶液，草酸钠溶液，硝酸银溶液等的贮存槽组成，所用材质具有不受各贮存试剂侵蚀的性能。若测定频次为 1 次/h，各试剂的贮存量至少能保证运行 1 周以上。
- 8.7 显示记录单元 具有将高锰酸盐指数值按比例转换成直流电压或电流输出，并将根据高锰酸钾用量换算成  $O_2$  消耗量 (mg/L) 的测定值显示或记录下来的功能。
- 8.8 数据传输装置 有完整的数据采集、传输系统。
- 8.9 附属装置 根据需要，自动分析仪可配置试样自动稀释、自动清洗等附属装置。

## 9 检验方法

### 9.1 试验条件

- 9.1.1 环境温度 在 5~35℃ 之间，试验期间的温度变化在  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内。
- 9.1.2 湿度 相对湿度在 85% 以下。
- 9.1.3 大气压 在 95~106 kPa 压力下，其变化幅度在 5% 以内。
- 9.1.4 电压 规定的电压 ( $220 \pm 20$ ) V。
- 9.1.5 电源频率 规定的频率 ( $50 \pm 0.5$ ) Hz。
- 9.1.6 仪器预热时间 按说明书规定的时间。

### 9.2 试剂

- 9.2.1 蒸馏水 按 GB 11892—89 方法获得不含还原性物质的蒸馏水 (以下简称“水”)。
- 9.2.2 零点校正液 采用 9.2.1 的水。
- 9.2.3 量程校正液 采用自动仪量程值 80% 的溶液作为量程校正液。
- 9.2.4 葡萄糖试验液 称取 1.676 g D (+) 葡萄糖，用水溶解后，全量转入 1000 ml 容量瓶中，加水至刻度标线。准确取 10 ml 该溶液，全量转入 1000 ml 容量瓶中，加水至刻度标线。该溶液的高锰酸盐指数值为 10 mg/L。
- 9.2.5 硫酸 (1+2) 将 1 体积的硫酸在搅拌下缓缓加入 2 体积的水中，再滴加 5 mmol/L 高锰酸钾溶液至硫酸溶液呈微红色，约 60 s 不褪色为止。
- 9.2.6 硝酸银溶液 (200 g/L) 称取 200 g 硝酸银，用水溶解后稀释至 1 L。
- 9.2.7 草酸钠溶液 (12.5 mmol/L) 将草酸钠标准物质预先在 200℃ 加热 1 h 后，置于干燥器中冷却。称取 0.42 g (准确至 1 mg) 冷却后的草酸钠标准物质，加少量水溶解后，全量转入 250 ml 容量瓶中，加水至刻度标线。该溶液相当的高锰酸盐指数值为 200 mg/L。用于标定及校正。

9.2.8 高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 称取 0.8 g 高锰酸钾于平底烧瓶中, 加入 1050~1100 ml 水溶解。静静煮沸 1~2 h 后, 静置过夜。上清液经 3G4 型玻璃过滤器过滤后 (过滤前后不要用水洗涤), 将滤液转入棕色瓶中保存。

[标定] 取 25 ml 9.2.7 中配制的草酸钠溶液 (12.5 mmol/L) 于 300 ml 三角烧瓶中, 加入约 30 ml 水和 10 ml 硫酸 (1+2)。当液温在 25~30℃ 情况下, 用滴管将约 22 ml 高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 一次加入该溶液中, 放置至红色消失。随后, 在约 60℃ 加热下, 用高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 滴定。当溶液保持微红色约 30 s 时, 即为终点。

依据下式算出高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 的校正因子 ( $f$ )。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{25}{250} \times \frac{1}{0.001675x}$$

式中:  $a$ ——草酸钠的量, g;

$b$ ——草酸钠的纯度 (%);

$x$ ——滴定消耗的高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 的体积, ml;

0.001675——1 ml 高锰酸钾溶液 (5 mmol/L) 相当的草酸钠的量, g。

备注: 校正因子  $f$  值在 0.99~1.01 之间为宜。

### 9.3 试验准备及校正

9.3.1 仪器预热运行 接通电源后, 按操作说明书规定的预热时间进行自动分析仪的预热运行, 以使各部分功能及显示记录单元稳定。

9.3.2 校正 按仪器说明书的校正方法。

### 9.4 性能试验方法

9.4.1 重复性误差 在 9.1 的试验条件下, 连续测定量程校正液 6 次, 计算相对标准偏差。

9.4.2 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 (最初的 3 次测定值的平均值), 计算最大变化幅度相对于量程值的百分率。

9.4.3 量程漂移 采用量程校正液, 于零点漂移试验的前后分别测定 3 次, 计算平均值。由减去零点漂移成分后的变化幅度, 求出相对于量程值的百分率。

9.4.4 葡萄糖试验 采用葡萄糖试验液, 测定 3 次。计算每次平均值与 10 mg/L 的偏差的绝对值, 求出 3 次绝对值相对于 10 mg/L 的百分率。

9.4.5 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)  $\geq 720$  h/次 (此项指标可在现场进行考核)。

9.4.6 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 11892—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 ( $A$ )。比对实验过程应保证自动监测仪器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 11892—89) 测定所得测量值;

$n$ ——比对实验次数。

9.4.7 相对于电压波动的稳定性 采用量程校正液, 加上高于或低于规定电压 10% 的电源电压时, 读取显示值。分别进行 3 次测定, 计算各测定值与平均值之差相对于量程值的百分率。

9.4.8 绝缘阻抗 在关闭自动分析仪电路状态下, 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) 之间的阻抗。

## 10 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。

- 10.1 名称及型号。
- 10.2 测定对象。
- 10.3 测定浓度范围。
- 10.4 使用温度范围。
- 10.5 电源类别及容量。
- 10.6 制造商名称。
- 10.7 生产日期和批号。

## 11 操作说明书

操作说明书中，至少必须说明以下有关事项。

- 11.1 安装场所。
- 11.2 试样的前处理方法。
- 11.3 试样流量。
- 11.4 配管及配线。
- 11.5 预热时间。
- 11.6 使用方法。
  - 11.6.1 测定的准备及校正。
  - 11.6.2 校正液的配制方法。
  - 11.6.3 测定操作。
  - 11.6.4 测定停止时的处置。
- 11.7 排出废液的处理。
- 11.8 维护检查。
  - 11.8.1 日常检查和定期检查导则。
  - 11.8.2 流路系统的清洗。
  - 11.8.3 故障时的对策。

## 12 校验

- 12.1 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。
- 12.2 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。