

废水总有机碳在线监测仪校准规范
(征求意见稿)
编制说明

规范编制组

2023 年 6 月

一、任务来源

《废水总有机碳在线监测仪校准规范》列入全国生态环境监管专用计量测试技术委员会 2022 年国家计量技术规范制定项目，起草单位为浙江省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、浙江省计量科学研究院、中国环境监测总站，和浙江环境监测工程有限公司等。

二、规范起草目的与意义

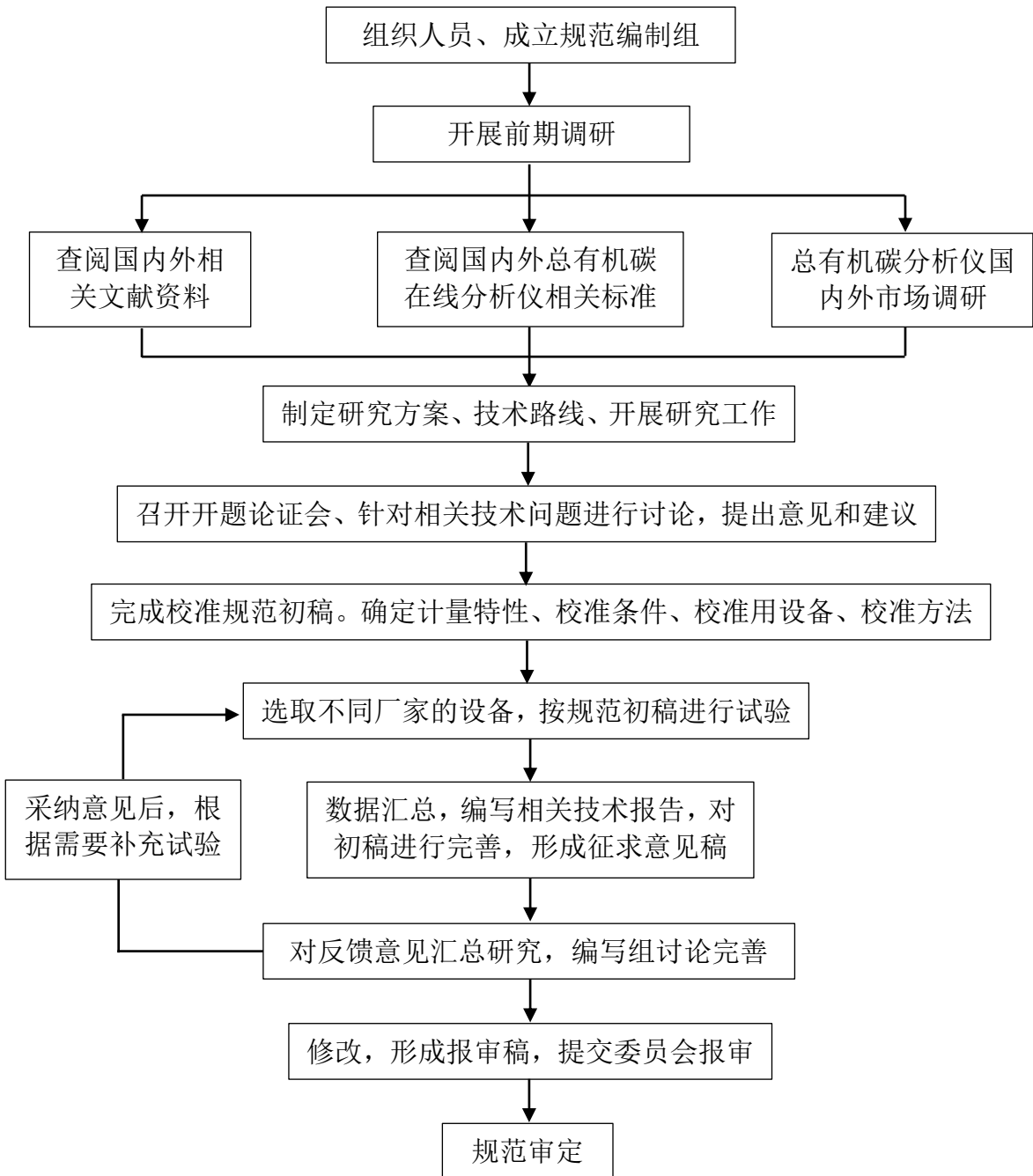
《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）《化学合成类制药工业水污染排放标准》（GB21904-2008）等规定了总有机碳的排放浓度限值，重点排污单位根据相关法律法规要求在废水排放口安装自动监测仪器，HJ353 和 HJ354 将总有机碳水质在线监测仪列入了水污染源自动监控的安装和验收内容，HJ355 则规定了运行期间每月校验 TOC-COD_{Cr} 转换系数的方法。

根据特定波长下一定质量浓度范围内二氧化碳对红外光的吸收强度与其质量浓度成正比的原理，总有机碳分析仪在测量水样中有机碳含量时，将样品中的碳元素通过高温燃烧氧化为二氧化碳，导入非分散红外检测器，得到二氧化碳的质量浓度，利用二氧化碳与碳质量之间的对应关系，计算出总有机碳的含量。水质总有机碳在线分析仪由进样子系统、总有机碳分析仪、数据传输子系统组成。通过由水质自动采样器供样和直接取样的方式，测定水质中总有机碳的浓度，进行数据的采集、存储和传输。

目前总有机碳在线分析仪的生产厂家主要有日本岛津、美国哈希等，国内厂家以杭州微蓝科技有限公司、力合科技（湖南）股份有限公司等。由于该类型在线分析仪运维方便、废液少等优点，受到一些排污单位和运维机构的青睐，具有一定的市场占有率。此外，水质总有机碳在线分析仪，在第三方检测、市政、水利等其他行业广泛应用，并发挥相应的作用。

为了对该类型仪器进行量值溯源，保障监测数据的准确，因此急需制定校准规范，以满足计量工作的需求，评价计量器具产品的计量特性，促进分析仪质量的提升，服务于环境监测与监管，既具有经济效益，同时更具有重要的社会效益。

三、项目的技术路线



四、制定过程

2022年6月，《废水总有机碳在线监测仪校准规范》列入2022年

国家计量技术规范制修订计划。接到任务后，立即成立规范编制组，编制组成员由多年从事环境监测、计量等相关人员组成，制定了规范编写实施计划。

2022年7月至9月，查阅资料及调研，在对国内外生产厂家、技术指标等进行充分调研，对水质总有机碳在线分析仪相关标准、规范充分研究的基础上，制定了水质总有机碳在线分析仪的计量特性及校准方法，在相关实验的基础上，形成校准规范的草稿。

2022年9月30日，采用远程腾讯会议的方式召开了开题论证会。会议邀请项目主审人、跟踪专家和环境监测、计量等领域专家对项目开题报告以及编写的《废水总有机碳在线监测仪校准规范》草稿进行论证。专家对技术规范计量特性的技术路线和可操作性予以了肯定，针对规范的相关技术问题进行了讨论，并提出了相应的意见和建议。

2022年10月至2023年3月，根据专家意见，对部分国内生产厂家进行了再度调研，进一步考量校准方法的适用性，组织人员赴各排污单位针对运行的总有机碳在线分析仪针对主要计量特性开展了大量的试验研究，处理了大量实验数据。

2023年3月至5月，在对实验数据统计分析的基础上，形成了规范征求意见（初稿）、编制说明、实验报告、不确定度评定等技术文件。

2023年5月24日，全国生态环境监管专用计量测试技术委员会组织召开了规范调度会，编制组对规范的编制情况进行了汇报，与会专家提出部分意见和建议。会后，编制组立即召开内部线上沟通会议，再次对形成的征求意见初稿、不确定度评定报告等技术文件进行沟通、讨论，形成一致意见，根据意见修订，形成征求意见稿。并计划于2023年7月，向委员会提交征求意见稿及相关技术资料，向全国进行意见征集。

五、规范制定的原则与依据

1、规范结构

按照JJF 1071-2010《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、概述、计量特性、校准条件、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、计量特性的确定原则

计量特性中校准项目包括示值误差、重复性和加标回收率三项。由于《总有机碳分析仪检定规程》（JJG821）仅对分析仪进行检定，不完全适用于水质在线分析仪，未包含采水等关键环节、缺少加标回收测试等、测试仪器对实际水样测量的准确性等，因此编制组结合《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）验收技术规范》（HJ354）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）运行技术规范》（HJ355）中对水质总有机碳在线分析仪现场安装和运行的要求，在参考了《总有机碳分析仪检定规程》（JJG821）和《总有机碳(TOC)水质自动分析仪技术要求》（HJ/T104）的相关内容之后，确定了本规范的校准项目和校准方法。

各校准项目的技术指标主要根据国内外主流品牌的实际测试结果进行确定，并对示值误差校准方法的不确定度进行评定。

3、计量标准器的选择

以高浓度总有机碳的标准物质稀释配制为例，不确定度的主要来源为有证标准物质定值引入 $u_1(c_i)$ 和标准物质稀释过程引入 $u_2(c_i)$ ，通过下式合成：

$$u_r(c_i) = \sqrt{u_{1r}^2(c_i) + u_{2r}^2(c_i)}$$

查标准物质证书得，GBW(E)080650水中有机碳溶液标准物质的标准值为1000 mg/L，扩展不确定度为 $U_{rel}=2\%$ ， $k=2$ ，按B类方法进行评定， $u_{1r}(c_i)=1\%$ ；配置20mg/L、50mg/L和80mg/L标准溶液时，标准物质稀释过程引入的不确定度分量分别为：0.295%、0.182%和0.295%。

经计算，20mg/L、50mg/L和80mg/L标准溶液相对标准不确定度分量 $u_r(c_i)$ 分别为1.043%、1.016%和1.043%，相对于规范设置的示值误差8%的允许范围，校准物质引入的不确定度较低。因此，通过该标准物质稀释方法配制的校准溶液具有充分的溯源性。

六、规范的主要内容及技术关键

规范编制组充分考虑水质总有机碳在线分析仪的产品特点及使用要求、目前国内的制造技术水平以及国际该类产品的水平等因素，确定了科学合理的技术指标和校准方法。同时考虑了在计量特性和校准方法上与现行有效的行业标准和国家标准的协调性与一致性。通过对以日本岛津、杭州微蓝、湖南力合为代表的国内外生产企业生产的水质总有机碳在线分析仪进行试验和论证，确定该规范计量特性。

6.1 适用范围与概述

本规范适用于采用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定范围（0-1000）mg/L的废水总有机碳在线监测仪的现场校准。

采用该类分析方法的国内外常见总有机碳在线监测析仪的生产厂商、型号、测量范围等信息如下表所示。

生产厂商	型号	测量范围	检出限
日本岛津	TOC-4100	0-2000mg/L	0.1mg/L
	TOC-4200	0-2000mg/L	0.1mg/L
杭州微蓝	VL-TOC-201	0-200mg/L	0.05mg/L
湖南力合	LFS-2002(TOC)	0-50mg/L	0.01mg/L
		0-500 mg/L	0.05mg/L

6.2 计量特性的确定

6.2.1 示值误差

示值误差作为分析仪的一项基本指标，用于衡量仪器分析的准确性。本规范按照示值误差的通常测定方式，选取设置量程20%、50%、80%的3种浓度的有机碳标准溶液，每个浓度的溶液重复3次进样，记

录仪器示值，计算3次测量示值的算术平均值，计算相对误差，取绝对值最大的为示值误差。

参考示值误差实际测试结果（详见实验报告），并结合示值误差测量结果的不确定度（详见不确定度评定报告），由于一般示值误差的测量不确定度与最大允许误差的绝对值之比不小于1/3，建议示值误差的技术指标为：不超过±8%。

6.2.2 重复性

在线仪器是对实际水质的连续分析，根据本规范前期需求调研和立项要求，需要考虑到采水等环节，因此对实际样品进行重复性测试。考虑到与HJ353通过水质自动采样器进行供样的要求，通过直接现场启动总有机碳在线监测仪连续分析，一般来说，采样桶中的水样量足够支撑6.2.2和6.2.3所用。

参考其他规范，并结合重复性实际测试结果（0.33%~7.56%），建议仪器的工况下重复性的技术指标为：不大于10%。

6.2.3 加标回收率

根据 HJ501，当水中挥发性有机物含量较高时，或者水中常见共存离子超过下列浓度时 SO_4^{2-} 400 mg/L、 Cl^- 400 mg/L、 NO_3^- 100 mg/L、 PO_4^{3-} 100 mg/L、 S^{2-} 100 mg/L，会产生干扰，因此本规范设计采用加标回收方式，来确定数据是否真实反映水样实际浓度。如果超出范围，则说明该数据已不可信，该总有机碳在线监测仪的选型和安装不适合于该现场，应当对采样方式予以调整优化，以减轻相关干扰。

具体实施中，从自动采样器中留取 200ml 水样，充分混匀后平均分为 2 份。以重复性试验水样浓度的平均值为基值，进行加标，并充分混匀。加标原则为原水样体积为 100ml 加入实际水样浓度约 50 倍的标液 1~2ml，使得加标后浓度处于加标前浓度的 1.5~2.0 倍之间，且不超过设置量程。测量 2 份加标后的水样，记录仪器的测量示值，计算加标回收率。

参考实际测试结果，建议仪器加标回收率的技术指标为：不超出80%~120%。对 Cl^- 的干扰进行了测试，结果显示 Cl^- 在 3000 mg/L 以内的，加标回收率均能达到上述要求。

综上，本校准规范确定的水质总有机碳在线分析仪的主要计量特性指标如下表。

校准项目	技术指标
示值误差	$\leq \pm 8\%$
重复性	$\leq 10\%$
加标回收率	80%~120%

6.3 校准条件

参照HJ354等标准，要求监测站房应安装空调和冬季采暖设备。本规范按照监控站房常规基本要求，确定环境温度：5℃~35℃，温度波动应不超过5℃；湿度： $\leq 90\% \text{RH}$ 。

7 总结

在本规范的制定过程中，编制小组以大量技术资料及相关标准、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，制定完成了水质总有机碳在线分析仪现场校准规范。经过试验证明，本规范校准项目和校准方法适用于废水总有机碳在线监测仪的现场校准，操作性强，建议的技术指标符合仪器技术要求以及用户需求。

由于编制组的技术水平及资料收集的能力有限，本校准规范难免存在局限和不足之处，敬请各位领导和专家多提宝贵意见和建议，以使本校准规范更加科学与严谨。在此，向为本校准规范提出意见和建议并付出辛勤劳动的各位领导、专家致以最真诚的谢意！