

地表水重金属（电感耦合等离子体质谱法）
在线监测系统技术规范

2025 - 08 - 08 发布

2025 - 11 - 07 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 站房选址与基础设施建设 1

5 监测系统建设 2

6 数据管理 4

7 运行维护 5

8 质量控制 6

附录 A（资料性） 系统性能和质量控制指标检测方法 7

参考文献 11

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河南省生态环境厅提出。

本文件由河南省生态环境标准化技术委员会（HN/TC 30）归口。

本文件起草单位：河南省生态环境监测和安全中心、河南省济源生态环境监测中心。

本文件主要起草人：王潇磊、李明、赵颖、刘奕尧、魏杰、娄亚敏、郑瑶、韩健、路贵增、张建平。

地表水重金属（电感耦合等离子体质谱法）在线监测系统技术规范

1 范围

本文件规定了地表水重金属(电感耦合等离子体质谱法)在线监测系统的站房选址与基础设施建设、监测系统建设、数据管理、运行维护和质量控制的要求。

本文件适用于地表水重金属(电感耦合等离子体质谱法)在线监测系统连续测定17种金属元素:铍、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼、镉、锑、钡、汞、铊、铅;以及3种类金属元素:硼、砷、硒。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- HJ 762 铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法
- HJ 915.1—2024 地表水水质自动监测站选址与基础设施建设技术要求
- HJ 1404 地表水自动监测系统通信协议技术要求
- JJF 1159—2006 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

3 术语和定义

HJ 762、HJ 1404、JJF 1159—2006界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

地表水重金属（电感耦合等离子体质谱法）在线监测系统

采用在线监测方式,以电感耦合等离子体质谱仪为检测仪器,自动监测水中重金属的整套系统;包括采配水单元、检测单元、控制单元、数据采集和传输单元等。

3.2

期间零点漂移

间隔一定的周期,检测低浓度的标准溶液,上一次检测值与本次检测值之间的偏差与检测范围上限值的比值。

3.3

期间量程漂移

间隔一定的周期,检测高浓度的标准溶液,上一次检测值与本次检测值之间的偏差与检测范围上限值的比值。

4 站房选址与基础设施建设

站房选址与基础设施建设及其验收工作应符合HJ 915.1—2024的规定,还应符合以下要求:

- a) 建筑物宜采用钢筋混凝土结构;
- b) 检测仪器预留面积不小于 10 m^2 ; 预留位置与墙面间隔不少于 1 m 。

5 监测系统建设

5.1 监测系统构成

监测系统由采配水单元、检测单元、控制单元、数据采集和传输单元组成，基本构成单元见图1。

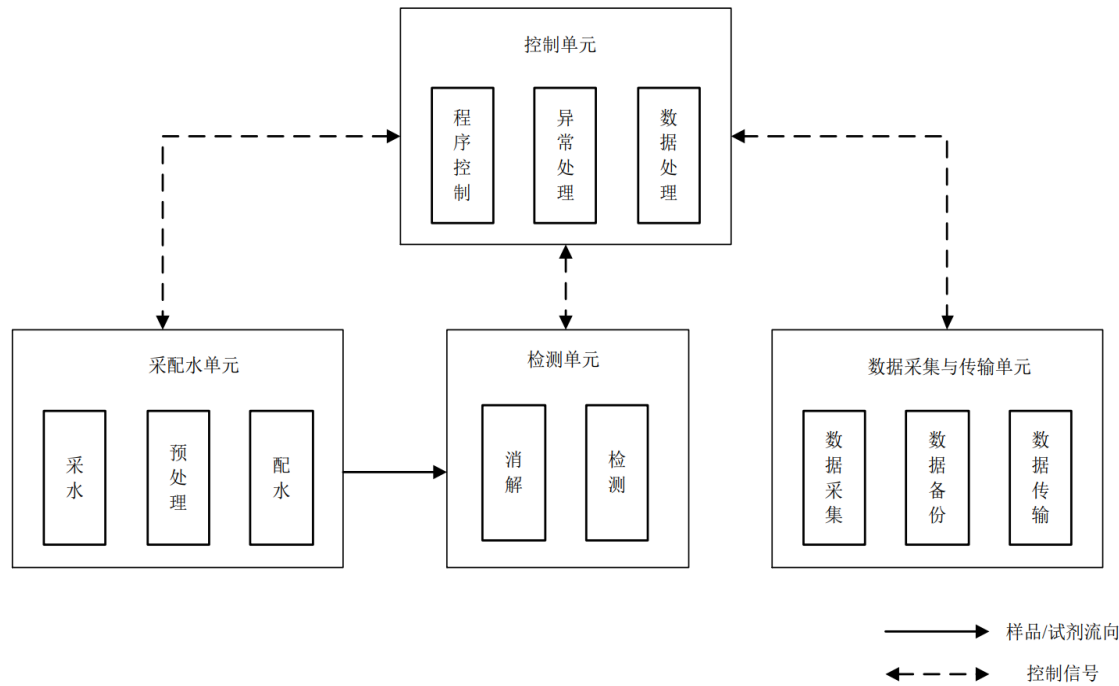


图1 地表水重金属（电感耦合等离子体质谱法）在线监测系统基本构成单元

5.2 仪器间要求

仪器间应符合以下要求:

- a) 系统有三级防雷;
- b) 接地电阻不大于 $4\ \Omega$, 宜不大于 $1\ \Omega$; 零线与保护接地线之间交流电压不大于 5 V ;
- c) 达到精密仪器的消防要求;
- d) 相对湿度保持在 $20\%\sim 60\%$ 范围内;
- e) 温度保持在 $18\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- f) 氩气瓶与仪器物理隔离;
- g) 仪器无阳光直接照射。

5.3 各单元要求

5.3.1 采配水单元

包括采水、预处理、配水单元, 采水单元包含采水装置、采样泵、采水管路等; 预处理单元包括沉淀装置、多级过滤装置; 配水单元包括配水管路、压力泵等。应满足以下要求:

- a) 系统检测周期中的采水时间小于 30 min ;

- b) 预处理单元具备自动清洗、排沙、除藻功能,可采用滤芯过滤,宜采用二级过滤,过滤精度为100 μm 和 45 μm ;
- c) 每个测量周期结束后能排空和清洗沉淀池残留水样;
- d) 配水单元提供的水压和水量满足在线监测系统的要求。

5.3.2 检测单元

包括消解装置、检测设备等,应满足以下要求:

- a) 消解装置采用高温、高压等方式消解水中重金属元素;
- b) 消解装置采用耐腐蚀耐高温材料,具备恒温恒压、自动加热、自动冷却和自动清洗功能,可自主设置消解时间和温度;
- c) 检测设备由电感耦合等离子体质谱仪及其配套系统组成;配套系统包括氩气供应装置、真空维持装置、电源供电装置、废气排放装置及废液收集系统等;
- d) 整体宜配置 220 V, 功率 10 kW 以上的交流稳压器;仪器主机单独使用稳压器的 16 A 电源;其他设备共用 10 A 电源;检测设备有特殊要求的,从其要求;
- e) 氩气瓶用双列单层气瓶架固定,有安全防护装置氩气瓶容积不小于 40 L,瓶内气压不低于 0.75 MPa;氩气瓶一用一备;
- f) 等离子体光源上方需安装有排气装置,排风速率不能影响炬焰的稳定性,排风口风速宜为 12 m/s;保证射频发生器的功率管有良好的散热排风。

5.3.3 控制单元

控制单元是其他各单元协调工作的指挥中心,与各单元基于RS-232/RS-485的串行链路连接或通过以太网TCP/IP协议连接,具备以下功能:

- a) 自动进样、检测和排液、清洗等基本功能;意外断电再通电后自动恢复到初始测试状态的功能;异常信息记录功能;
- b) 在线监测频次为 4 h 一次;可根据监测数据变化,自动调整监测频次至 1 h 或 2 h 一次;
- c) 数据采集、储存、分析和处理功能;
- d) 试剂余量、异常信息、仪器故障、测试结果超标报警等功能。

5.3.4 数据采集和传输单元

数据采集和传输单元应按照系统分析频次自动采集、传输数据至管理平台,实现远程控制与数据备份。数据传输应符合HJ 1404的要求。

5.4 监测系统验收技术要求

5.4.1 监测系统验收

监测系统验收包括监测系统联网、监测系统性能检测、监测系统试运行工作,编制验收报告。

5.4.2 监测系统性能

电感耦合等离子体质谱法性能指标和检测方法应符合JJF 1159—2006要求,监测系统性能应符合表1规定,检测方法见附录A。

表1 监测系统性能指标

序号	项目	性能指标	推荐值
1	铍	检出限(纯水)	<0.04 μg/L
	硼		<1.25 μg/L
	钛		<0.46 μg/L
	钒		<0.08 μg/L
	铬		<0.11 μg/L
	铁		<0.82 μg/L
	锰		<0.12 μg/L
	钴		<0.03 μg/L
	镍		<0.06 μg/L
	铜		<0.08 μg/L
	锌		<0.67 μg/L
	砷		<0.12 μg/L
	硒		<0.41 μg/L
	钼		<0.06 μg/L
	镉		<0.05 μg/L
	锑		<0.15 μg/L
	钡		<0.2 μg/L
	汞		<0.05 μg/L
	铊		<0.02 μg/L
	铅		<0.09 μg/L
2	示值误差		±10%
3	零点漂移		±5%
4	量程漂移		±10%
5	记忆效应		±10%
6	精密度		≤10%
7	加标回收率		80%~120%
8	准确度		±10%
9	实际水样比对		±10%
10	标准曲线相关系数		≥0.999

5.4.3 监测系统试运行

监测系统试运行不少于30 d，每种检测元素的数据有效率应大于80%。

注：数据有效率为获取的有效数据量占应获取数据量的百分比，%。

5.4.4 验收报告

验收资料应完整准确，验收监测结果满足全部要求，经验收审查合格后，编制验收报告，登记固定资产。

6 数据管理

6.1 数据管理要求

应制定数据管理程序，每日按时完成数据审核。

6.2 数据有效性判别

数据有效性判别主要包括以下内容：

- a) 当载气流量为零时，监测数据为无效数据；
- b) 期间零点漂移或期间量程漂移异常时，从上次检测合格时间至再次检测合格时间期间的监测数据，为无效数据；
- c) 在线监测系统停运期间、因故障维修或维护期间、有计划（质量保证和质量控制）地维护保养期间、校准和校验等非正常采样监测时间段内的监测数据应作标记，作为监测仪器检查和校准的依据予以保留；
- d) 监测数据出现急剧升高、下降或恒值时，应查看仪器有无报警，开展一组标准样品核查，检查仪器工作状态；若仪器工作异常，应及时标记监测数据为异常；
- e) 数据应经三级审核；
- f) 无效数据应注明原因，并保留原始记录。

6.3 异常数据分析与处置

监测数据出现异常时，应进行如下操作：

- a) 对水样留样保存；
- b) 若仪器工作异常，进行系统运行维护，检查故障并开展准确度和标准曲线核查；
- c) 若监测数据超过设定限值，开展加密监测，自动调整系统检测频次为1 h一次或2 h一次，同步开展手工监测复核；
- d) 做好记录并留存。

7 运行维护

7.1 基本要求

7.1.1 制定在线监测系统的运行维护制度，明确运行维护人员的工作职责，建立运行维护工作程序，保证监测结果准确可靠。

7.1.2 运行维护人员应具备相关专业知识和经验，熟练掌握检测仪器原理和运行维护方法，经培训合格后上岗。

7.2 技术要求

7.2.1 日常维护

7.2.1.1 日常维护工作包括仪器与系统检查，备品备件、耗材与试剂更换，包含：

- a) 查看仪器设备的运行状态和主要技术参数，判断运行是否正常；
- b) 根据仪器运行情况、水质状况和仪器间环境条件，更换耗材和备品备件；
- c) 检查试剂、耗材和载气状况，定期更换试剂和耗材；所用试剂和载气须达到相关技术要求；每次更换试剂、耗材和载气后应重新开展精密度和准确度检测；
- d) 检查防雷、防火装置；有毒有害废气、废液处理应符合相关法律法规要求。

7.2.1.2 每周至少开展一次，两次间隔不少于3 d，填写维护记录。

7.2.2 保养检修与故障处理

根据在线监测系统的运行状况进行预防故障的定期保养检修，包括：

- a) 仪器设备至少每年进行一次保养检修；
- b) 按照仪器使用和维护要求，根据使用寿命定期更换仪器的关键零部件；
- c) 仪器出现故障时，应现场处理；不能现场解决的，应及时送修；同时开展手工监测，监测频次至少每 48 h 一次；
- d) 每次保养检修和故障处理后，应重新开展质量控制和检查仪器，填写记录。主要质量控制指标见表 2。

8 质量控制

8.1 日常维护期间应进行质量控制指标检测，质量控制指标应符合表 2 规定。

表2 质量控制指标

序号	指标	频次	推荐值
1	期间零点漂移	1次/24 h	± 5%
2	期间量程漂移	1次/24 h	± 10%
3	标准曲线相关系数	1次/24 h	参见表1
4	准确度	1次/24 h	
5	精密度	1次/7 d	
6	记忆效应	1次/月	
7	加标回收	1次/月	
8	实际水样比对	1次/月	
注：准确度可手工检测，频次调整至1次/7 d。			

8.2 校准电感耦合等离子体质谱仪，指标应满足 JJF 1159—2006 中表 1 的要求，频次至少每年一次。

8.3 每次分析样品均应绘制校准曲线，仪器使用说明有要求的，按其要求。

附 录 A
(资料性)
系统性能和质量控制指标检测方法

A.1 示值误差

通入浓度为检测范围上限值20%、50%的标准溶液进行测量，每个标准溶液重复进样测量6次，计算出6次测量值的平均值，计算相对误差，取两个标准溶液相对误差值较大值作为示值误差的判定值，示值误差±10%。计算公式（A.1）。

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：
 ΔC_r ——相对误差，%；
 \bar{C} ——6次测量平均值，单位为微克每升（μg/L）；
 C_s ——标准溶液浓度值，单位为微克每升（μg/L）。

A.2 零点漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围下限值的标准溶液，以1 h为周期连续测量24 h，取前三次平均值为初始值，计算后续测定值与初始值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的相对偏差，取其中绝对值最大的对应测定值计算。数据个数： $x_1、x_2、x_3 \dots\dots\dots x_{24}$ 共24个。计算公式（A.2、A.3、A.4）。

$$\Delta Z_i = x_i - C_0 \dots\dots\dots (A.2)$$

$$\Delta Z_{max} = \max_{1 \leq x \leq i} |\Delta Z_i| \dots\dots\dots (A.3)$$

$$ZD = \frac{\Delta Z_{max}}{A} \times 100\% \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：
 ΔZ_i ——第*i*次测定值与标准溶液浓度值的误差，单位为微克每升（μg/L）；
 x_i ——第*i*次测定值，单位为微克每升（μg/L）；
 C_0 ——标准溶液初始测定值，单位为微克每升（μg/L）；
 ZD ——仪器的零点漂移，%；
 ΔZ_{max} ——*i*次测定值与标准溶液浓度值的误差最大的值，单位为微克每升（μg/L）；
 A ——检测范围上限值，单位为微克每升（μg/L）。

A.3 量程漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围上限值80%的标准溶液，以1 h为周期，连续测量24 h，取前三次平均值为初始值，计算后续测定值与初始值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的相对偏差，取其中绝对值最大的对应测定值计算。数据个数： $x_1、x_2、x_3 \dots\dots\dots x_{24}$ 共24个。计算公式（A.5、A.6、A.7）。

$$\Delta Z_i = x_i - C_0 \dots\dots\dots (A.5)$$

$$\Delta Z_{\max} = \max_{1 \leq x \leq i} |\Delta Z_i| \cdots \cdots \cdots (A. 6)$$

$$RD = \frac{\Delta Z_{\max}}{A} \times 100\% \cdots \cdots \cdots (A. 7)$$

式中:

RD ——仪器的量程漂移, %。

A. 4 记忆效应

在标样进样管中通入浓度为标准曲线最高点20%的标准溶液, 连续测量三次, 以后两次测量平均值作为初始值, 再依次通入浓度为标准曲线最高点80%及20%的溶液进行测量, 每个测量点测量1次, 记录最后一次标准曲线最高点20%溶液测量值, 按公式计算仪器记忆效应。计算公式 (A. 8)。

$$\Delta C_m = \frac{c_2 - c_1}{c_1} \times 100\% \cdots \cdots \cdots (A. 8)$$

式中:

ΔC_m ——仪器记忆效应, %;

c_1 ——初始值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

c_2 ——最后一次 20%量程标准溶液测量值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

A. 5 检出限

在仪器处于正常工作状态下, 以0.056 $\mu\text{S/cm}$ 超纯水进样, 测量铍、硼、钛、钒、铬、铁、锰、铜、锌、镍、钴、砷、硒、钼、镉、锑、钡、汞、铊、铅等元素含量, 驻留时间为50 ms, 通道数为3, 扫描次数为10, 分别测量11个数据, 用测量结果的标准偏差的2.764倍为检出限。计算公式 (A. 9、A. 10)。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \cdots \cdots \cdots (A. 9)$$

式中:

S ——标准偏差, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

y_i ——单次测量值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

\bar{y} ——测量平均值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

n ——测量次数。

$$DL = 2.764S \cdots \cdots \cdots (A. 10)$$

式中:

DL ——元素检出限, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

A. 6 精密度

对浓度为仪器量程上限50%的标准样品进行精密度试验, 测定6次, 计算其相对标准差。计算公式 (A. 11)。

$$S_r = \frac{1}{\bar{K}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{n-1}} \times 100\% \cdots \cdots \cdots (A. 11)$$

式中：

- S_r ——精密度，%；
- K_i ——仪器第*i*次测量值，单位为微克每升（μg/L）；
- \bar{K} ——6次测量平均值，单位为微克每升（μg/L）。

A.7 加标回收率

取水样进行标准溶液加入试验，仪器连续测量水样6次并计算测定的平均值，与同一水样中一定浓度的标准溶液，加入标准溶液的浓度为实际水样浓度的0.5倍～3倍。仪器连续测量加入标准溶液后的水样6次并计算测定的平均值，计算回收率。水样加入标准溶液后的浓度不得超过仪器检测范围上限。计算公式（A.12）。

$$R = \frac{\bar{e}_2 - \bar{e}_1}{e_0} \times 100\% \dots\dots\dots (A.12)$$

式中：

- R ——回收率，%；
- \bar{e}_2 ——加入标准溶液后水样6次测定元素含量均值，单位为微克每升（μg/L）；
- \bar{e}_1 ——加入标准溶液前水样6次测定元素含量均值，单位为微克每升（μg/L）；
- e_0 ——加入标准溶液的元素含量，单位为微克每升（μg/L）。

A.8 期间零点漂移

间隔24 h，检测浓度值为检测范围上限值20%以内的同浓度标准溶液。计算上一次检测值与本次检测值的偏差，再计算偏差与检测范围上限值的比值。计算公式（A.13）。

$$F_1 = \frac{a_1 - a_2}{A} \times 100\% \dots\dots\dots (A.13)$$

式中：

- F_1 ——期间零点漂移，%；
- a_1 ——上一次检测值，单位为微克每升（μg/L）；
- a_2 ——本次检测值，单位为微克每升（μg/L）。

A.9 期间量程漂移

间隔24 h，检测浓度值为检测范围上限值80%的同浓度标准溶液。计算上一次检测值与本次检测值的偏差，再计算偏差与检测范围上限值的比值。计算公式（A.14）。

$$F_2 = \frac{a_1 - a_2}{A} \times 100\% \dots\dots\dots (A.14)$$

式中：

- F_2 ——期间量程漂移，%。

A.10 实际水样比对

在线监测系统采水时，在站房内或采水点位人工采集原水，送至实验室分析。计算在线监测的结果和实验室分析结果的误差，取各元素相对误差最大的为实际水样比对相对误差。计算公式（A.15）。

$$RE = \frac{x_j - f_j}{f_j} \times 100\% \dots\dots\dots (A.15)$$

式中:

RE ——实际水样比对相对误差, %;

x_j ——在线监测系统检测的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

f_j ——实验室分析的各元素浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

A. 11 准确度

仪器检测浓度为检测范围上限值50%左右的标准溶液, 连续测定6次(自动实现时可调整为2次), 计算其均值与真值的相对误差为准确度。计算公式(A. 16)。

$$RE_1 = \frac{x_M - \rho}{\rho} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A. 16})$$

式中:

RE_1 ——准确度, %;

x_M ——单次测定的平均值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

ρ ——标准溶液浓度值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

A. 12 标准曲线

标准曲线绘制方法参照HJ 700—2014中9.2。

参 考 文 献

- [1] HJ 700—2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
-