

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 104 — 2003

总有机碳 (TOC) 水质自动 分析仪技术要求

The technical requirement for
water quality automatic analyzer of total organic carbon

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。

本标准规定了总有机碳（TOC）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。

总有机碳 (TOC) 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中的总有机碳 (TOC) 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 13193—91 水质 总有机碳 (TOC) 的测定 非分散红外线吸收法

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 TOC 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。

3.3.2 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。

3.5 间歇式

指将除去无机碳以后的试样以一定的时间间隔导入反应检测单元的方式。

3.6 连续式

指将除去无机碳以后的试样以一定的流量导入反应检测单元的方式。

3.7 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。

3.8 响应时间 (T_{90})

从零点校正液移入量程校正液至到达量程校正液 90% 所需要的时间 (min)。

4 原理

4.1 干式氧化原理 指填充铂系、氧化铝系、钴系等催化剂的燃烧管保持在 680~1 000℃, 将由载气导入的试样中的 TOC 燃烧氧化。干式氧化反应器常采用的方式有两种, 一种是将载气连续通入燃

烧管，另一种是将燃烧管关闭一定时间，在停止通入载气的状态下，将试样中的 TOC 燃烧氧化。

4.2 湿式氧化原理 指向试样中加入过硫酸钾等氧化剂，采用紫外线照射等方式施加外部能量将试样中的 TOC 氧化。

5 测定范围

测定最小范围：0~50 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，TOC 自动分析仪的性能必须满足表 1 的技术要求。

表 1 TOC 水质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
直线性	±5%	9.4.4
响应时间 (T_{90})	间歇式：5 min 以内	9.4.5
	连续式：15 min 以内	
MTBF	≥720 h/次	9.4.6
实际水样比对试验	±5%	9.4.7
电压稳定性	±5%	9.4.8
绝缘阻抗	20MΩ 以上	9.4.9

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，机箱外壳表面及装饰无裂纹、变形、划痕、污浊、毛刺等现象，表面涂层均匀，无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。产品组装坚固、零部件紧固无松动，按键、开关门锁等配合适度，控制灵活可靠。

8.1.2 在正常的运行状态下，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，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 燃烧器等发热结合部分，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 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。

8.1.8 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 TOC 自动分析仪的构成应包括：试样导入单元、无机碳除去单元、反应器单元、检测单元，以及显示记录、数据处理、信号传输等单元。

8.3 试样导入单元 指通过试样采集单元的试样导管将试样送入反应检测单元的连接部分，并可与试样导管连接。

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，试样导入管应具备有泵或试样贮槽（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，试剂导入管应具备有泵。

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，能准确计量进入反应单元的试样量。

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 无机碳除去单元 指以 CO_2 形式除去试样中的无机碳部分。由加入一定量的酸，搅拌，曝气等装置结构组成。

8.5 反应检测单元 指将除去无机碳后的试样以一定量或一定流量导入，将 TOC 转化成 CO_2 定量测定的部分。由载气供给器，注入器，氧化反应器，气液分离器以及检测器（红外线气体分析仪）组成。

8.5.1 载气供给器 实施载气的供给和控制。主要用于输送除去无机碳后的试样的氧化产物以及供给试样中 TOC 反应所需的必要量的氧气。载气采用空气或氮气（纯度在 99.99% 以上）。

备注：以空气为载气时，必须具有用于除去 CO_2 的空气精制装置。以氮气为载气时，在供给器和氧化反应器之间应设置氧气混入机构。

8.5.2 注入器 分间歇式和连续式两种。

8.5.2.1 采用间歇式进样时，先计量一定量除去无机碳后的试样，用载气送入氧化反应器。例如：可采用具有计量管的滑阀。

8.5.2.2 采用连续式进样时，以一定的流量将除去无机碳后的试样送入氧化反应器。例如：可采用定量泵。

备注：为了只进行反应检测单元的性能检查，上述任一种进样方式，应具有可利用该单元导入零点校正液、量程校正液等的构造。

8.5.3 氧化反应器 分为干式或湿式两种。

8.5.3.1 干式氧化反应器：指填充铂系、氧化铝系、钴系等催化剂的燃烧管保持在 $680 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ ，将由载气导入的试样中的 TOC 燃烧装置。干式氧化反应器常采用的方式有两种，一种是将载气连续通入燃烧管，另一种是将燃烧管关闭一定时间，在停止通入载气的状态下，将试样中的 TOC 燃烧氧化。

8.5.3.2 湿式氧化反应器：指向试样中加入过硫酸钾等氧化剂，采用紫外线照射等方式施加外部能量将 TOC 氧化。

8.5.4 气液分离器 指用于将从氧化反应器送来的气体，经冷却以除去气体中的水分的装置。由冷却器，冷凝管以及排水阱构成。

8.5.5 检测器 如：非分散红外气体分析仪等。

8.6 显示记录单元 具有将 TOC 值以等分形式显示记录下来的功能。

8.7 数据传输装置 有完整的数据采集、传输系统。

8.8 附属装置 根据需要，TOC 自动分析仪可配置以下附属装置。

8.8.1 数据处理装置 将 TOC 值以数字形式表示，具有打印及计算等数据处理功能。

8.8.2 自动校正器 具有在一定周期内，自动进行分析仪的零点及量程校正功能。

9 检验方法

9.1 试验条件

9.1.1 环境温度 在0~40℃之间,温度变化幅度在±5℃/d以内。

9.1.2 湿度 相对湿度在90%以下。

9.1.3 大气压 在86~106 kPa压力下,其变化幅度在±5%以内。

9.1.4 电压 规定的电压(220±20) V。

9.1.5 电源频率 规定的频率(50±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 13193—91方法获得不含CO₂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 量程校正原液(1 000 mg/L) 将邻苯二甲酸氢钾于100℃干燥约30 min,置于干燥器中冷却后,称取2.125 g,用零点校正液溶解后全量转入1 000 ml容量瓶中,加零点校正液至刻度标线。

9.2.4 量程中间校正液 取适量量程校正原液(配制溶液的TOC值约为所用量程的50%)于容量瓶中,加零点校正液至刻度标线。使用时配制。

9.2.5 量程校正液 采用80%量程的溶液。在使用时配制。

9.2.6 无机碳残留率试验液 取适量无机碳残留率试验原液(配制溶液的TOC值约为所用量程的80%以上)于容量瓶中,加零点校正液至刻度标线。

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,用9.2.2和9.2.3校正液进行仪器零点校正和量程校正。

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,测定零点校正液6次,各次指示值的平均值作为零点值。在相同条件下,测定量程校正液6次,计算6次量程测定值的相对标准偏差。

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 在零点漂移试验中,于零点漂移试验的前后采用量程校正液代替零点校正液,分别测定3次,计算平均值。由减去零点漂移成分后的初期量程值的变化幅度,求出相对于量程值的百分率。

9.4.4 直线性 将分析仪校正零点和量程后,导入量程中间校正液,在指示值稳定后,读取量程中间值。求出该量程中间值对应的TOC浓度与量程中间校正液的TOC浓度之差相对于量程值的百分率。

9.4.5 响应时间 从试样导入入口导入零点校正液,在指示值稳定后,导入量程校正液。求出从开始导入量程校正液至到达量程校正液最终指示值的90%所需要的时间(min)。

9.4.6 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)≥720 h/次(此项指标可在现场进行考核)。

9.4.7 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 13193—91) 测定所得测量值;

n ——为比对实验次数。

9.4.8 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, 读取指示值。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。

9.4.9 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测量 (直流 500 V 绝缘阻抗计) 电源相与机壳 (接地端) 之间的绝缘阻抗。

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。
- 10.8 信号输出种类 (必要时)。
- 10.9 危险提示 (高温部, 强光线等) (必要时)。

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 安装场所的选择以及试样的采集方法。
- 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 测定的准备及校正方法。
 - 11.6.2 校正液的配制方法。
 - 11.6.3 测定操作方法。
 - 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 日常检查方法。
 - 11.8.2 定期检查方法。
 - 11.8.3 流路系统的清洗。
 - 11.8.4 故障时的对策。
- 11.9 其他使用上应注意的事项。

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。
