

附件9

《便携式溶解氧测定仪技术要求》
(征求意见稿)
编制说明

《便携式溶解氧测定仪技术要求》编制组

二〇一七年三月

项目名称：便携式溶解氧测定仪技术要求

项目统一编号：1474

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：郁建桥、钟声、徐亮、王经顺、宋兴伟、孙康

标准所技术管理负责人：张明慧

监测司项目负责人：张朔

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	溶解氧的基本性质和低溶解氧时的危害.....	3
2.2	适应相关环保工作的需要.....	3
2.3	溶解氧的相关测定标准.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	便携式溶解氧测定仪的现状和最新进展.....	5
3.2	便携式溶解氧测定仪的相关技术要求.....	6
3.3	国内外主要仪器技术性能现状.....	7
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3	标准制定的技术路线.....	11
5	技术要求研究报告.....	13
5.1	标准主要内容.....	13
5.2	规范性引用文件.....	13
5.3	术语和定义.....	13
5.4	方法原理和测定范围.....	13
5.5	标准主要性能指标和检测方法的确定依据.....	15
5.6	其他技术要求的确定依据.....	21
6	参考文献.....	22

《便携式溶解氧测定仪技术要求》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2009 年国家环境保护部下发了《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2009〕221 号），下达了《便携式溶解氧测定仪技术要求》标准制订任务，项目统一编号：1474。项目承担单位为江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2009 年 6 月，江苏省环境监测中心接到编制《便携式溶解氧测定仪技术要求》的任务以后，于 2009 年 7 月成立由郁建桥担任组长的项目编制组，小组成员中包括多年从事环境监测仪器管理维护的研究人员及有经验的现场监测人员等。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009 年 7 月~2010 年 9 月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年，第 41 号公告）的相关规定，查询收集了现行国内外有关溶解氧测定仪的技术方法内容和溶解氧检测方法情况，调研了国家溶解氧测定仪相关标准修订情况以及仪器使用的发展变化趋势、监测方法的最新动态、政策需求导向等。

1.2.3 组织专家进行开题论证，确定标准修订技术路线和修订原则

2010 年 10 月，环保部科技标准司在北京组织召开标准开题论证会，会上标准编制组介绍了国内外相关方法的研究，标准修订的技术路线和技术难点，以及拟开展的主要工作等内容。

与会专家组听取了标准编制组所做的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论后一致认为：标准编制组所提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制定的技术路线合理、可行；论证委员会通过了该标准的开题论证。会议还提出如下修改意见：明确标准制修订的必要性，应给出《地表水环境质量标准》等相关标准的溶解氧限值；补充国内外相关仪器标准的测定范围等主要指标；明确本标准与国内外相关

标准的关系。

1.2.4 进行论证试验，建立技术要求

2010年10月-2011年6月，在综合分析资料及调研情况基础上，依据试验方案，进行标准的论证试验。针对荧光法溶解氧测定仪，通过各种性能测试，对比其与覆膜法溶解氧测定仪的差异。在此基础上，完善了技术要求指标体系。

1.2.5 编制标准征求意见稿和编制说明

在前期研究工作的基础上，编写了《便携式溶解氧测定仪技术要求》的标准草案，并按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，根据专家意见和实验室内方法验证数据对标准内容进行了补充完善，在此基础上编写完成了《便携式溶解氧测定仪技术要求》标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 组织实验室间对部分仪器进行验证

2011年6~9月，组织5家有资质和具有相关项目分析经验的单位，对标准的零值误差、测定误差、重复性误差、测温误差、温度补偿误差等方面进行了实验室间验证。汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行检验，并对通过检验的验证数据进行汇总，编制完成仪器性能验证汇总报告。

1.2.7 对征求意见稿和编制说明进行修改

2014年9月-2016年5月，标准编制组根据有关反馈意见，反复修改完善征求意见稿和编制说明。2016年11月，标准编制组完成并提交了标准征求意见稿及编制说明，并向环境保护部监测司提出征求意见稿技术审查申请。

1.2.8 征求意见稿审查会

2016年12月，环境保护部监测司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会，会上标准编制组介绍了标准制修订的过程，标准的主要技术内容和要点，以及已开展的主要工作等内容。

与会专家组听取了标准编制组对标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，经质询、讨论后一致认为：标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整，格式规范；制定的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足测定需求。专家组通过对本标准征求意见稿的技术审查，提出以下建议：补充重复性和测温误差的计算公式；进一步明确最小分度值和测试温度条件。

根据专家审查意见，对标准文本和编制说明的格式、计算公式、测试条件、最小分度值等内容做了进一步修订，并于2017年2月完成征求意见稿的修改，待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 溶解氧的基本性质和低溶解氧时的危害

溶解氧是指溶解在水里氧的量，通常记作 DO，用每升水里氧气的毫克数表示。水中溶解氧的多少是衡量水体自净能力的一个指标。它跟空气里氧的分压、大气压、水温和水质有密切的关系。水里的溶解氧由于空气里氧气的溶入及绿色水生植物的光合作用会不断得到补充。

但当水体受到有机物污染，耗氧严重，溶解氧得不到及时补充，水体中的厌氧菌就会很快繁殖，有机物因腐败而使水体变黑、发臭。溶解氧值是研究水自净能力的一种依据。水里的溶解氧被消耗，要恢复到初始状态，所需时间短，说明该水体的自净能力强，或者说水体污染不严重；否则说明水体污染严重，自净能力弱，甚至失去自净能力。

2.2 适应相关环保工作的需要

溶解氧是环境标准中的一个基础指标，《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《城市污水再生利用城市杂用水水质》（GB/T 18920-2002）等标准中都对溶解氧的限值做出了规定。

溶解氧作为地表水水质的重要评价指标之一，《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中规定地表水环境质量标准限值分为 I 类至 V 类，溶解氧的限值分别为饱和溶解氧的 90%（或 7.5）、6.0、5.0、3.0、2.0mg/L。《海水水质标准》（GB 3097-1997）规定了溶解氧的四类标准限值，分别为 6.0、5.0、4.0、3.0mg/L。此外，溶解氧还是鱼虾养殖、污水处理、环境应急监测等过程中的重要指标，在工业、环保、卫生等多个领域有着重要的应用。

表 1 相关水质标准对溶解氧限值的要求

单位：mg/L

标准编号	标准名称	溶解氧标准限值 (≥)				
		I 类	II 类	III 类	VI 类	V 类
GB3838-2002	《地表水环境质量标准》	饱和溶解氧的 90%或 (7.5)	6.0	5.0	3.0	2.0
		I 类	II 类	III 类	VI 类	/
GB3097-1997	《海水水质标准》	6.0	5.0	4.0	3.0	/
		I 类	II 类	III 类	VI 类	/
GB/T 18920-2002	《城市污水再生利用城市杂用水水质》	1.0				

因此，对溶解氧指标的监控非常重要，便携式溶解氧测定仪已经成为各级环境保护部门

常规必配的监测仪器。但目前市场上的便携式溶解氧测定仪产品种类繁多，质量参差不齐，给使用者造成极大困扰，亟待对其技术性能尽快做出规定。目前国内环境保护部门还没有出台有关便携式溶解氧测定仪的技术标准。为保证便携式溶解氧测定仪监测数据的准确、可靠，有必要制订《便携式溶解氧测定仪技术要求》，适用于便携式溶解氧测定仪的生产设计、应用选型和性能检测，有利于对产品进行定性评价，为规范行业生产提供技术保障。

2.3 溶解氧的相关测定标准

碘量法是测定水中溶解氧的基准方法，使用化学检测方法，测量准确度高，是最早用于检测溶解氧的方法。国际标准化组织标准《Water quality; Determination of dissolved oxygen; Iodometric method》(ISO 5813-1983)使用碘量法测定水中的溶解氧，是我国《水质溶解氧的测定碘量法》(GB/T 7489-1987)的等效方法，在德国对应标准《Water quality; determination of dissolved oxygen; iodometric method》(DIN EN 25813 :1993)，在英国对应 BS EN 25813-1984。其原理是在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，生成氢氧化锰沉淀。此时氢氧化锰性质极不稳定，迅速与水中溶解氧化合生成锰酸锰；加入浓硫酸使已化合的溶解氧（以 $MnMnO_3$ 的形式存在）与溶液中所加入的碘化钾发生反应而析出碘；再以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘来计算溶解氧的含量。

近年来，包括电化学法和荧光法的便携式溶解氧测定方法已取代了传统的碘量法，成为溶解氧测定的主流，其测量速度比碘量法要快，操作简便，干扰少（不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响），相比具有很大优势。《Water quality; determination of dissolved oxygen; electrochemical probe method》(ISO 5814-1990)使用电化学电极法测定水中的溶解氧，是我国《水质溶解氧的测定电化学探头法》(HJ 506-2009)的等效方法，在德国对应《Water quality-determination of dissolved oxygen-electrochemical probe method》(DIN EN ISO 5814 (2010-05))，在英国对应 BS EN 25814-1992。

美国环保署（EPA）、美国材料与试验协（ASTM）已有多个溶解氧测定方法的标准，其中包括 ASTM D888-2012 《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》规定了碘量法、电化学电极法（包括覆膜电极法和铂电极法）和荧光法测定水中溶解氧的方法，其中覆膜电极法和荧光法的检测范围均为 0.05~20mg/L。ASTM D5543-94 《Standard Test Methods for Low-Level Dissolved Oxygen in Water》还规定了采用比色法测定水中低浓度溶解氧的方法，测定范围为 0~100 μ g/L。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 便携式溶解氧测定仪的现状和最新进展

3.1.1 便携式溶解氧测定仪的现状

目前国内主流的便携式溶解氧测定仪分析方法是电化学法（也称覆膜电极法），主要包括电流法和极谱法两大类。

电流测定法（又称隔膜型迦伐尼电池法，Clark 溶氧电极法）根据分子氧透过薄膜的扩散速率来测定水中溶解氧的含量。溶氧电极的薄膜只能透过气体，透过气体中的氧气扩散到电解液中，立即在阴极（正极）上发生还原反应，在阳极（负极），如银—氯化银电极上发生氧化反应，二者产生的电流与氧气的浓度成正比，通过测定此电流就可以得到溶解氧的浓度。

极谱法是根据极谱学的原理建立起来的分析方法。这种分析法是将一个面积小的铂电极和一个面积较大的银电极，浸在 KCl 电解质溶液中，氧电极表面覆盖能透过氧分子的薄膜。测定溶解氧是利用氧在阴极上首先被还原的特性。当两个电极之间未加极化电压时，回路里几乎没有电流通过，当外加一个直流电压为氧的极化电压时，则氧分子在铂阴极上得到电子，被还原；在阳极上，则发生银的氧化反应。电极上的氧化还原的速度很快，电流的大小决定于氧通过薄膜向阴极表面的扩散速度，而扩散速度主要受溶液中氧浓度所影响。因此，氧在还原时所引起的扩散电流与扩散到阴极上氧的浓度成正比，根据扩散电流或输出电压的大小即可测定溶液中氧的浓度。

电化学法的测量速度比碘量法要快，操作简便，干扰少（不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响），而且能够现场自动连续检测，但是由于它的透氧膜和电极比较容易老化，当水样中含藻类、硫化物、碳酸盐、油类等物质时，会使透氧膜堵塞或损坏，需要注意保护和及时更换，又由于它是依靠电极本身在氧的作用下发生氧化还原反应来测定氧浓度的特性，测定过程中需要消耗氧气，所以在测量过程中样品要不停地搅拌，一般速度要求至少为 0.3m/s，且需要定期更换电解液，致使它的测量精度和响应时间都受到扩散因素的限制。目前市场上的仪器大多都是属于覆膜电极类型，每隔一段时间要活化，透氧膜也要经常更换。该类仪器可高质量地完成实验室和野外环境的测试工件，操作简便携带方便。

电导分析法也可以用来测定水中的溶解氧。由于一些非电导元素或化合物可以与溶解氧反应产生离子而改变溶液的电导性，因此可通过测量水体的电导变化来确定水中溶解氧的含量。例如金属铊与水中溶解氧反应产生 Tl^+ 离子和 OH^- 离子，每增加 $0.035\mu S/cm$ 的电导率（西

是西门子，电导单位)，相应为 1 μ g/L 的溶解氧。此方法是测定溶解氧 (DO) 最灵敏的方法之一，可连续监测，但由于使用了剧毒的金属铊，一般不用于便携式仪器。

3.1.2 最新进展

荧光法已成为便携式溶解氧测定仪的一个重要发展方向，并在国外得到了较多的应用。荧光猝灭法的测定是基于氧分子对荧光物质的猝灭效应原理，根据试样溶液所发生的荧光的强度来测定试样溶液中荧光物质的含量。其检测原理是根据 Stern-Volmer 的猝灭方程： $F_0/F=1+K_{sv}[Q]$ ，其中 F_0 为无氧水的荧光强度， F 为待检测水样的荧光强度， K_{sv} 为方程常数， $[Q]$ 为溶解氧浓度，根据实际测得的荧光强度 F_0 、 F 及已知的 K_{sv} ，可计算出溶解氧的浓度 $[Q]$ 。实验证明这种检测方法克服了碘量法和电流测定法的不足，具有很好的光化学稳定性、重现性，无延迟，精度高，寿命长，可对水中溶解氧进行实时在线监测，并能实现便携化。

3.2 便携式溶解氧测定仪的相关技术要求

为进一步了解国内外仪器相关标准的制定状况，标准编制组广泛查阅了国内外便携式溶解氧测定仪的相关标准，并作了仔细研究。目前国外有关溶解氧测定仪的标准主要为方法标准，如 ASTM D888-2012 《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》等，未查询到相关国外溶解氧测定仪的技术要求标准。我国有三个标准与溶解氧测定有关，分别是渔业水产部门制定的《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)和质量监督部门制定的溶解氧检定标准《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)，以及环保部门制定的《溶解氧 (DO) 水质自动分析仪技术要求》(HJ/T99-2003)。相关标准的具体技术要求如表 2 所示。

表 2 国内相关溶解氧测定仪技术要求性能参数对比

标准名称	溶解氧测定仪 (SC/T 7006-2001)	覆膜电极溶解氧测定仪 (JJG 291-2008)	溶解氧 (DO) 水质自动分析仪技术要求 (HJ/T99-2003)
测定仪量程	0~5、0~10、0~20 mg/L	0~20 mg/L	0~10、0~20 mg/L
响应时间 (注 1)	60s	60s	2min
零值误差	± 0.15 mg/L	± 0.10 mg/L	± 0.3 mg/L
测温误差	$\pm 1^\circ\text{C}$	$\pm 0.5^\circ\text{C}$	/
测氧误差	± 0.5 mg/L	初次检定 ± 0.3 mg/L / 后续检定 ± 0.5 mg/L	± 0.3 mg/L (注 2)
测氧重复性	0.2mg/L	初次检定 ± 0.15 mg/L / 后续检定 ± 0.2 mg/L	± 0.3 mg/L
测氧稳定度	± 0.2 mg/L	/	± 0.3 mg/L (注 3)

盐度补偿	/	不超过±2%	/
温度补偿	/	/	±0.3mg/L
使用温度	0℃~40℃	0℃~40℃	0℃~35℃

注 1：三个标准中的响应时间测试方法均不同。

注 2：溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求规定的是自动监测仪器与手工监测仪器的实际水样比对误差。

注 3：溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求规定的是自动监测仪器 24 小时的零点漂移和量程漂移。

3.3 国内外主要仪器技术性能现状

国内已经开发研制出一些便携式溶解氧测定仪，一般都基于膜电极法，如上海雷磁仪器厂生产的 JPSJ-605 型溶解氧分析仪、北京北斗星工业化学研究所研制的 H-BD5W 手持式水质通用测试仪等，其响应速度方面同国外同类仪器还有一定的差距；国内对荧光溶解氧传感器也有一些研究，如天健创新的 PDO 溶解氧测定仪，其技术已经达到国外平均水平，但研究实现商品化的较少。国外采用膜电极法测量溶解氧的代表性产品有美国哈希 sension 系列、德国 WTW 的 Oxi3310 系列溶解氧测量仪，可以对压力、温度和盐分进行自动校正；国外目前出现了大批采用荧光法的溶解氧测量仪，如哈希的 LDO 型、瑞士 DMP 公司的 MICROXI 型、美国的 Star RDO、美国 YSI 6150、英国 AquaPlus ODO 等等，测量精确、快速，并可以远程测量等。目前市场上荧光法溶解氧测定仪的应用已越来越多，根据目前检测仪器发展形势，我国非常有必要与国际标准同步，对于检测仪器的技术要求进行规范。目前国内外的荧光法和覆膜电极法溶解氧测定仪在技术参数上无显著差别，基本均能满足《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）等国家标准的要求，部分便携式溶解氧测定仪的技术参数如表 3 所示。

表3 国内外便携式溶解氧测定仪主要技术参数一览表

厂商	A	A	B	B	C	D	E	F	G	H	I
型号	A1	A2	B1	B2	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1
原理	极谱法	荧光法	极谱法	荧光法	极谱法	荧光法	荧光法	极谱法	荧光法	电流法	荧光法
显示	LCD	LCD	背光显示屏	背光显示屏	背光显示屏	背光显示屏	背光显示屏	LCD	—	阵式液晶显示	背光显示屏
输出	4~20mA	RS-232	—	RS-232	USB	RS-232	RS-232	RS-232	USB	RS-232	USB
数据储存	—	500组	—	150000组	5000组	1000组	50组	100组	64M	50组	3000组
温度补偿	具备	具备	具备	具备	具备	—	具备	具备	—	具备	具备
盐度补偿	—	无	自动盐度补偿	自动盐度补偿	自动盐度补偿	自动盐度补偿	—	手动输入后自动补偿	—	(0.0~40.0)g/L	自动盐度补偿
溶解氧量程(mg/L)	0.00~99.99	0.00~20.0	0~50	0~50	0.00~20.0	0.00~20.0	—	0.00~20.0	0.00~20.0	0.00~20.0	0~50
温度量程(℃)	0.0~100.0	0.0~50	-5~45	-5~50	-5.0~+105	0~50	0~60	0~50.0	0~50	-5.0~105.0	-5~50
分辨率(mg/L)	0.01或0.1	0.01或0.1	0.01	0.01	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	—	0.01
稳定性(mg/L)	量程的0.05%	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.2	—
重复性(mg/L)	量程的0.05%	0.05	—	—	±0.5%	—	0.01	±1.5%FS	—	0.2	—
示值误差	—	±0.1mg/L (0~8mg/L), ±0.2mg/L (8~20mg/L)	0.3 mg/L (8~20mg/L); 读数之±6% (20~50mg/L)	0~20mg/L: 读数±0.1%; 20~50mg/L: 读数±1.5%	±0.5%	±0.1mg/L (0~8mg/L); ±0.2mg/L (8~20mg/L)	1%或 0.02mg/L	—	±1%FS	±0.3mg/L	0~20mg/L: 读数±1%; 20~50mg/L: 读数±10%
零值误差	—	—	—	0.55	—	—	—	—	—	0.1	0.01
响应时间(s)	—	60	9	5	10	—	60	—	30	45	15
重量	470g	—	0.91kg	—	—	—	—	220g	1kg	1kg	850g
满电量使用	—	—	2000小时	—	1500小时	1000小时	—	—	每充电一次	—	—

时长									1000 分钟		
----	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准编制依据《环境监测分析方法标准修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，以国内外标准和文献为基础进行编制，确保标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。应选择目前广泛使用的溶解氧测定仪，同时兼顾国内外的发展方向。仪器的各项技术要求应达到或优于现行国家标准要求，满足相关环保标准和环保工作的要求，包括地表水、地下水、饮用水、海水、生活污水和工业废水等溶解氧监测的需求。具体制定原则是：

1、仪器的零值误差、响应时间、示值误差等指标满足相关环保标准和环保工作的要求。

2、各项指标的检测方法准确可靠，具有可实施性，检测报告能如实地反映仪器各项指标和性能。

3、各项指标具有普遍适用性，功能完整性和代表性，适于以不同原理方法为基础的仪器，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）第六条中的有关规定，有关溶解氧测定仪的技术要求是对国内外溶解氧监测的方法标准、溶解氧测定仪的其他行业标准、溶解氧测定仪企业标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等充分调研、分析的基础上制定，其相应的检测方法是对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行实验验证的基础上确定的。

具体的技术要素与依据如下：

4.2.1 标准适用范围

综合分析与比较地表水环境质量标准等标准中规定的溶解氧的限值，在充分考虑仪器现状和环保工作需求的基础上确定仪器的适用范围。

本标准规定了便携式溶解氧测定仪的技术要求和性能指标及检测方法，根据《水质溶解氧的测定电化学探头法》（HJ 506-2009）等标准要求，本标准所涉及的便携式溶解氧测定仪适用的水域为地表水、地下水、生活污水和工业废水，仪器技术要求应适用于指导生产厂家的研制生产，指导使用单位选型应用和日常校核，指导环境管理部门性能检验和考核验收。

4.2.2 测定原理与测定范围

根据水质监测部门和排污企业对溶解氧测定仪的需求以及水质监测能力提升的要求,规定仪器的基本原理与测定范围。

4.2.3 仪器构成

依据仪器工作环境和用户需求,结合国内外仪器的工作原理和结构组成等,确定仪器的构成。

4.2.4 基本要求

根据水质监测部门、企业对便携式溶解氧测定仪的需求以及水质监测能力提升的要求,规定仪器的基本要求。本标准规定的仪器基本要求主要有外观、仪器组成、便携式要求、安全性要求和校正要求等。

4.2.5 性能指标与检测方法

广泛调研和充分研究国内外仪器的技术材料、操作说明及企业标准,对仪器进行实际操作,在此基础上制订便携式溶解氧测定仪必须满足的性能指标和检测方法,包括重复性误差、响应时间、测氧误差试验等,以保证其检测方法的合理性和可操作性。

4.3 标准制定的技术路线

在制定标准基本原则的基础上,对比国际标准和现行国家标准的具体内容,在广泛调查国内外便携式溶解氧测定仪的基础上,根据仪器的测试数据提出研究报告。在此基础上参照有关规范技术要求,编制国家标准文本。提交标准文本和编制说明的征求意见稿,修改后提交标准文本和编制说明的送审稿,经过审查合格批准后发布。制订标准的技术路线图如图 1 所示。

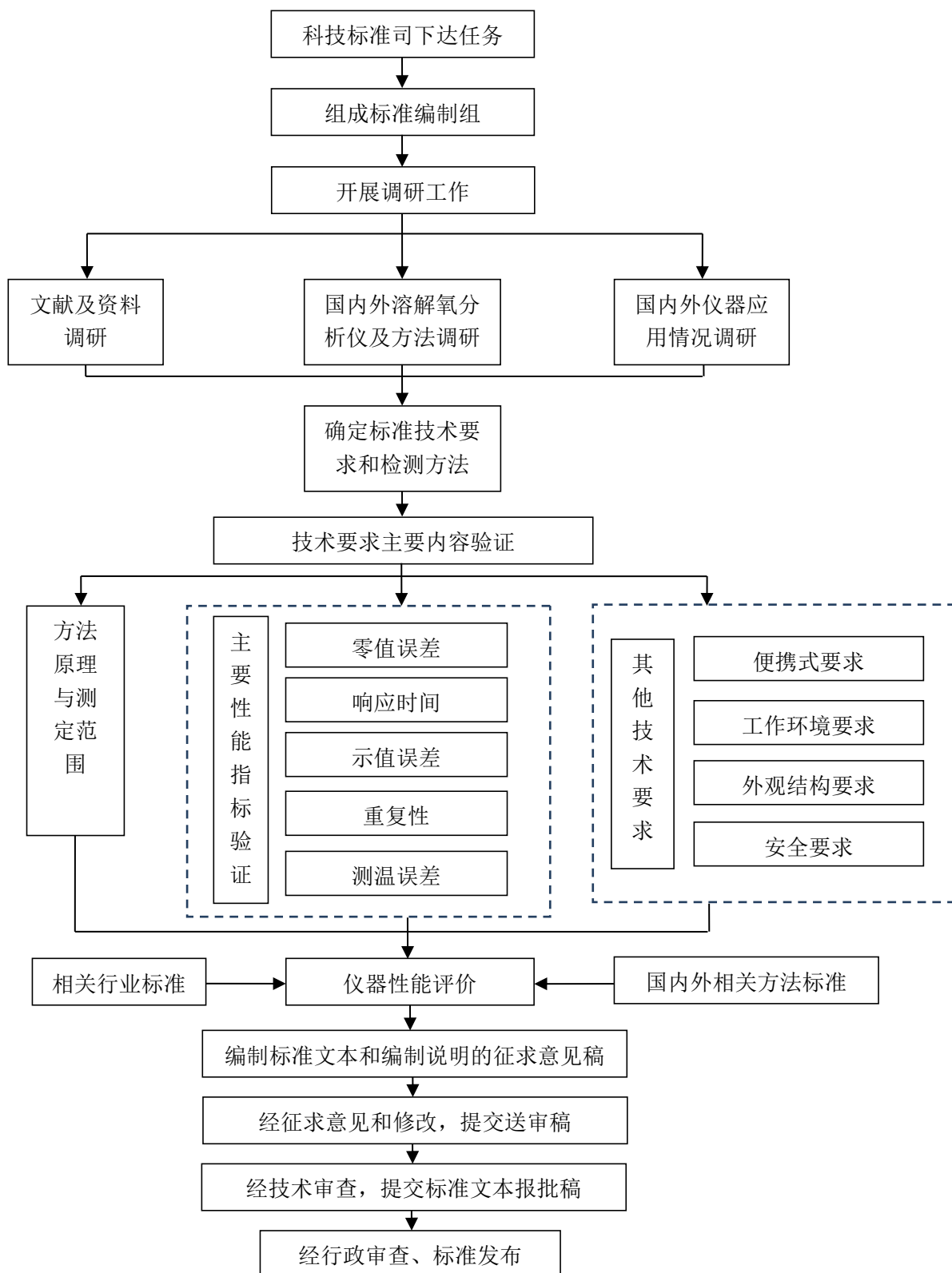


图1 标准制订的技术路线图

5 技术要求研究报告

5.1 标准主要内容

本标准主要包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、原理与测定范围、工作环境与要求、性能要求、仪器构造、校验方法、标识和检验规则等部分。

1) 适用范围：本标准规定了仪器的技术要求和性能指标及校验方法，适用于仪器的生产设计、应用选型和性能检测。

2) 规范性引用文件：明确制订《便携式溶解氧测定仪技术要求》所依据的标准规范。

3) 术语和定义：本标准规定了6个与标准有关术语的定义。

4) 原理与测定范围：规定了覆膜电极法和荧光法两种目前主流的便携式溶解氧测定仪测定方法的原理和测定范围。

5) 性能要求：对仪器的性能指标、主要功能、便携式与安全性要求进行规范。

6) 仪器构成：明确仪器的各个组成部分及功能。

7) 校验方法：规定了仪器主要性能指标的校验条件及方法。

8) 标识：明确规定仪器标识必须包含的内容，以使用户日常校准和维护。

9) 检验规则：规范了仪器出厂检验与型式检验的规则。

5.2 规范性引用文件

标准正文中引用的2个标准文件，其中标准文件包括：《标牌》(GB/T 13306)、《水质溶解氧的测定电化学探头法》(HJ 506-2009)。

5.3 术语和定义

本标准中规定了6个术语的定义：分别为传感器残余电流、零值误差、响应时间、重复性、示值误差、测温误差，均参照《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)和《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)编写，具体详见5.5。

5.4 方法原理和测定范围

5.4.1 仪器方法原理

按测定原理，目前主流的便携式DO测定仪可分为覆膜电极法和荧光法两大类，其中覆膜电极法又可分为隔膜型极谱式和隔膜型迦伐尼电池式两种。《水质溶解氧的测定电化学探

头法》(HJ 506-2009)等国内标准中仅对覆膜电极法进行了规定,考虑到荧光法已成为便携式溶解氧测定仪的一个重要发展方向,并已在美国 ASTM D888-2012《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》标准中得到认可,在我国也有一定应用。而我国现有标准中仅涵盖覆膜电极法溶解氧测定仪,不利于行业的发展。本标准对便携式溶解氧测定仪方法原理不做统一要求,目的是推动仪器行业的科技创新。但是根据目前国内仪器行业的现实情况,标准性能指标依据覆膜电极法和荧光法原理的便携式溶解氧测定仪确定。

覆膜电极法:国内标准中对于该方法的命名存在一定差异,有“电化学探头法”(HJ 506-2009)、“覆膜电极法”(JJG 291-2008 和 SC/T 7006-2001)两种命名方式。考虑到美国《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》(ASTM D888-2012)标准中的电化学探头法实际上包括了覆膜电极法和铂电极法两种方法,因此使用“覆膜电极法”的命名更为准确。本标准采用《水质溶解氧的测定电化学探头法》(HJ 506-2009)中的定义。该方法是一个用选择性薄膜封闭的小室,室内有两个金属电极并充有电解质。氧和一定数量的其他气体及亲液物质可透过这层薄膜,但水和可溶性物质的离子几乎不能透过这层膜。将探头浸入水中进行溶解氧的测定时,由于电池作用(迦伐尼电池式或电流式)或外加电压(极谱式)在两个电极间产生电位差,使金属离子在阳极进入溶液,同时氧气通过薄膜扩散在阴极获得电子被还原,产生的电流与穿过薄膜和电解质层的氧的传递速度成正比,即在一定的温度下该电流(或极谱法中的输出电压)与水中氧的分压(或浓度)成正比。

荧光法:其测定是基于氧分子对荧光物质的猝灭效应原理。蓝光照射到荧光物质上使荧光物质激发并发出红光,由于氧分子可以带走能量(猝熄效应),所以激发的红光的时间和强度与氧分子的浓度成反比。通过测量激发红光与参比光的相位差,并与内部标定值对比,从而可计算出氧分子的浓度。

5.4.2 本标准适用测量范围

《水质-溶解氧的测定-电化学探头法》(HJ 506-2009)、《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》(ASTM D888-2012)、《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)和《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)等标准中规定的溶解氧测定仪的检测上限均为 20mg/L,检测下限为 0.00mg/L 或 0.05mg/L。各类环境标准和排放标准中溶解氧最高限值为大于 7.5mg/L 或饱和溶解氧的 90%以上,由于 20mg/L 已达到水中饱和溶解氧的 200%以上,浓度过高对于常规的环境测量无太大意义,测定上限在 20mg/L 是合理的;由于各类标准中溶解氧测定仪的零值误差要求在 0.10~0.15mg/L, 0.00~0.05mg/L 均在检测下限以下。根据各个厂家测定的标准工作曲线,溶解氧浓度测定浓度在 0.0~20.0mg/L 以内均可满足工作要求。因

此本标准中的测定范围规定为“0~20mg/L”。

5.5 标准主要性能指标和检测方法的确定依据

5.5.1 零值误差

按照《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)和《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008),便携式溶解氧测定仪的零值误差指当被测的溶氧量为零值时,由传感器残余电流所引起的溶解氧测定仪零位偏离之值。

《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)规定的零值误差为 0.10mg/L,《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)规定的零值误差为 0.15mg/L。

按照标准中零值误差的性能测试方法,在 6 个实验室使用覆膜电极法和荧光法两种溶解氧测定仪连续 6 次测定无氧水,所得结果如表 4 所示。

表 4 6 个实验室便携式溶解氧测定仪的零值误差

实验室号	1	2	3	4	5	6	
仪器类型	荧光法	膜电极法	膜电极法	荧光法	膜电极法	膜电极法	
测定结果 (mg/L)	1	0.01	0.03	0.00	0.02	0.1	0.03
	2	0.04	0.02	0.00	0.01	0.1	0.03
	3	0.03	0.03	0.00	0.02	0.09	0.02
	4	0.03	0.04	0.00	0.02	0.09	0.03
	5	0.04	0.06	0.00	0.03	0.09	0.03
	6	0.03	0.04	0.00	0.02	0.09	0.03
平均值 (mg/L)	0.03	0.04	0.00	0.02	0.1	0.03	
标准偏差(mg/L)	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	
实验室间标准偏差(mg/L)	0.03						

结论:采用 6 个实验室对无氧水进行测定的数据,实验室内标准偏差为 0~0.01 mg/L,实验室间标准偏差为 0.03 mg/L。零值误差均值在 0~0.1mg/L,均能满足标准 0.1mg/L 的要求。因此本标准提出便携式溶解氧测定仪的零值误差为 0.10mg/L。

5.5.2 响应时间

《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)和《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)规定的响应时间均为 60s,但二者的测试方法不同。其中《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)规定的测试方法为“在检定用饱和溶氧水中取出,迅速浸入无氧水中,然后开始计时,当仪器显示稳定值的 90%时停止计时,此时的秒表读数即为响应时间”,而《溶解氧

测定仪》(SC/T 7006-2001)规定为“将传感器从无氧水中移入 20±1℃的饱和溶氧水中,待溶解氧测定仪示值升至饱和溶解氧值的 90%时所需时间,即为响应时间”,两种方法间差异较大,由于无氧水中溶解氧的理论值为 0mg/L,根据对响应时间(T90)的定义:“表征仪器测量速度的快慢。通常定义为从被测量发生阶跃变化的瞬时起,到仪器的指示达到两个稳态值之差的 90%止所经过的时间”。《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)中的规定更为合理,因此本标准采纳此方法进行性能测试。

考虑到目前大多数便携式溶解氧测定仪能够在水饱和空气中校准,因此在校正方法中增加了水饱和空气一项,方法引自《Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water》(ASTM D888-2012)。

按照标准中响应时间的性能测试方法,在 6 个实验室使用覆膜电极法和荧光法两种溶解氧测定仪连续 3 次测定响应时间,所得结果如表 5 所示。

表 5 6 个实验室便携式溶解氧测定仪的响应时间

实验室号		1	2	3	4	5	6
仪器类型		荧光法	膜电极法	膜电极法	荧光法	膜电极法	膜电极法
测定结果 (s)	1	35.5	5.5	3.4	4.6	2.4	48.9
	2	40.7	4.9	3.1	4.3	2.1	49.6
	3	38.4	4.8	3.4	4.4	2.3	48.5
平均值 (s)		38.2	5.1	3.3	4.4	2.3	49.0

结论:从表 5 可以看出,采用 6 个实验室对响应时间进行测定的数据,响应时间均值在 2.3~49.0s,均能满足标准 60s 的要求。从表 3 中可以看出,各类溶解氧测定仪的响应时间为 5~60s 不等。因此本标准提出便携式溶解氧测定仪的响应时间为 60s。

5.5.3 示值误差

《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)和《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)在示值误差的测验方面有着明显的区别:其中《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)中测验方法为“将恒温水浴的温度分别调节至 10℃、20℃、30℃左右,在每一个温度点,将电极由空气中放入恒温水浴并轻轻摆动,稳定后读取示值。重复两次。”通过比较实测值与理论值的误差计算得到示值误差。而《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)中的方法为“将三台恒温水浴(槽)的水温分别稳定在 10℃、20℃、30℃三个温度值上,对 10℃和 30℃水样,使其成为饱和溶氧水,对 20℃水样通入氮气、氧气,使水中溶氧值稳定在 3 mg/L 左右。然后用溶解氧测定仪分别测量上述三个水温的水样,每次测量时间为 5 min。同时取水样,每次取三瓶,做碘量滴定,其平均值作为溶氧标准值,测量值与标准值之差,即为测量误差。”

这两种测验方法的主要区别在于：《溶解氧测定仪》（SC/T 7006-2001）设置了一个较低的溶解氧值（3mg/L），将碘量法作为溶解氧测定仪的校验方法，可以检验较低浓度时溶解氧测定仪的偏差，但由于碘量法本身偏差较大，这使得仪器检定过程中引入了较大的不确定因素；而《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）直接用饱和溶解氧的理论值进行校验，可以有效避免碘量法本身偏差较大带来的误差。解敏丽^[6]采用《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）的示值误差测验方法对荧光法溶解氧测定仪的不确定度进行了评定，其示值误差的合成标准不确定度为 0.056 mg/L，扩展不确定度为 0.12 mg/L，能够满足该标准中的要求误差，因此本标准采用《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）所用方法。

在标准限值方面，《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）对于初次检定做出了更为严格的要求，为 0.3mg/L，而对于后续检定，与《溶解氧测定仪》（SC/T 7006-2001）一致，均为 0.5mg/L。

按照标准中示值误差的性能测试方法，在 6 个实验室使用覆膜电极法和荧光法两种溶解氧测定仪连续测量 3 次，计算得到的示值误差数据如表 6 所示。

表 6 6 个实验室便携式溶解氧测定仪示值误差汇总表

实验室号	1			2			3			4			5			6			
仪器类型	荧光法			膜电极法			膜电极法			荧光法			膜电极法			膜电极法			
浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
水浴温度 (°C)	10.5	22.4	30.7	9.6	20.5	31.0	25.7	35.5	45.6	10.0	20.0	30.0	10.4	20.0	30.1	9.8	20.2	29.6	
测定结果 (mg/L) 1	1	11.28	8.74	7.49	11.42	9.01	7.49	7.88	6.94	6.19	11.29	9.06	7.59	11.09	9.05	7.50	11.54	9.22	7.14
	2	11.29	8.60	7.43	11.50	8.95	7.45	7.89	6.95	6.20	11.29	9.09	7.57	11.11	9.07	7.52	11.53	9.25	7.16
	3	11.53	8.64	7.37	11.49	8.95	7.51	7.90	6.96	6.21	11.31	9.08	7.59	11.1	9.08	7.53	11.53	9.25	7.14
	4	11.41	8.64	7.33	11.33	8.97	7.29	7.89	6.97	6.20	11.27	9.10	7.59	11.12	9.06	7.48	11.54	9.24	7.11
	5	11.34	8.63	7.35	11.57	9.00	7.36	7.88	6.96	6.20	11.33	9.11	7.57	11.09	9.07	7.50	11.53	9.25	7.12
	6	11.47	8.63	7.37	11.46	8.97	7.40	7.88	6.97	6.21	11.37	9.11	7.55	11.08	9.06	7.51	11.52	9.23	7.10
平均值 (mg/L)	11.39	8.65	7.39	11.46	8.99	7.42	7.89	6.96	6.20	11.31	9.09	7.58	11.1	9.06	7.51	11.53	9.24	7.13	
标准浓度 (mg/L)	11.14	8.66	7.37	11.37	8.97	7.43	8.24	6.94	5.92	11.26	9.08	7.56	11.26	9.08	7.56	11.31	9.12	7.60	
相对误差 (mg/L)	0.25	0.01	0.02	0.09	0.02	0.01	0.35	0.02	0.28	0.05	0.01	0.02	0.16	0.02	0.05	0.22	0.12	0.47	
示值误差 (mg/L)	0.25			0.09			0.35			0.05			0.16			0.47			

结论：从表 6 可以看出，采用 6 个实验室对示值误差进行测定的数据，均值在 0.05~0.47mg/L，均能满足标准 0.5mg/L 的要求。从表 3 中可以看出，各类溶解氧测定仪的示值误差基本在 0.1~0.3mg/L 之间，均能满足标准的要求。本标准将限值设为 0.5mg/L。

5.5.4 重复性

根据《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)和《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)的规定，溶解氧测定仪的重复性指在相同的测量条件下，对溶氧量进行多次测量时，所获得测量结果之间的一致程度，用多次测标准偏差来表示。

从表 2 中可以看出，《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)规定的重复性在初次检定时为 0.15mg/L，后续检定与《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)一致，均为 0.2mg/L。

按照标准中的重复性测试方法，在 6 个实验室使用覆膜电极法和荧光法两种溶解氧测定仪连续 6 次测定饱和溶解氧，所得结果如表 7 所示。

表 7 6 个实验室便携式溶解氧测定仪的重复性

平行号	1	2	3	4	5	6	
水浴温度/°C	22.4	20.5	25.7	20.0	20.0	20.2	
测定结果 (mg/L)	1	8.74	9.01	7.88	9.06	9.05	9.22
	2	8.6	8.95	7.89	9.09	9.07	9.25
	3	8.64	8.95	7.90	9.08	9.08	9.25
	4	8.64	8.97	7.89	9.10	9.06	9.24
	5	8.63	9.00	7.88	9.11	9.07	9.25
	6	8.63	8.97	7.88	9.11	9.06	9.23
平均值 (mg/L)	8.65	8.99	7.89	9.09	9.06	9.24	
标准浓度 (mg/L)	8.66	8.97	8.24	9.08	9.08	9.12	
重复性误差 (mg/L)	0.05	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	

结论：从表 7 可以看出，采用 6 个实验室对重复性进行测定的数据，均值在 0.01~0.05mg/L。从表 3 中可以看出，各类仪器的重复性在 0.01~0.2mg/L 之间，本标准与《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)一致，不区分初次检定与后续检定，因此重复性限值设为 0.2mg/L。

5.5.5 测温误差

从表 2 可以看出，《覆膜电极溶解氧测定仪》(JJG 291-2008)规定的测温误差为 0.5℃，《溶解氧测定仪》(SC/T 7006-2001)规定的测温误差为 1℃。

按照标准中测温误差的性能测试方法，在 6 个实验室使用覆膜电极法和荧光法两种溶解

氧测定仪连续 3 次测定不同温度水样，所得结果如表 8 所示。

表 8 6 个实验室便携式溶解氧测定仪的测温误差

实验室号	仪器类型	温度		测定结果 (°C)			平均值 (°C)	误差 (°C)	测温误差 (°C)
				1	2	3			
1	荧光法	样品 1	仪器温度	10.5	10.4	10.4	10.4	0.1	0.2
			实际温度	10.4	10.4	10.6	10.5		
		样品 2	仪器温度	22.5	22.2	22.4	22.4	0.0	
			实际温度	22.5	22.3	22.4	22.4		
		样品 3	仪器温度	30.5	30.5	30.6	30.5	0.2	
			实际温度	30.7	30.8	30.7	30.7		
2	膜电极法	样品 1	仪器温度	9.9	9.8	9.8	9.8	0.2	0.2
			实际温度	9.7	9.6	9.6	9.6		
		样品 2	仪器温度	20.4	20.3	20.4	20.4	0.1	
			实际温度	20.6	20.6	20.4	20.5		
		样品 3	仪器温度	31.2	31.2	31.3	31.2	0.2	
			实际温度	31.1	30.9	31.0	31.0		
3	膜电极法	样品 1	仪器温度	25.6	25.7	25.7	25.7	0.2	0.2
			实际温度	25.5	25.5	25.4	25.5		
		样品 2	仪器温度	35.6	35.7	35.7	35.7	0.0	
			实际温度	35.7	35.8	35.7	35.7		
		样品 3	仪器温度	45.4	45.5	45.6	45.5	0.2	
			实际温度	45.6	45.7	45.8	45.7		
4	荧光法	样品 1	仪器温度	11.4	12.6	13.4	12.5	0.1	0.1
			实际温度	11.3	12.5	13.4	12.4		
		样品 2	仪器温度	22.2	25.2	27.2	24.9	0.1	
			实际温度	22.3	25.2	27	24.8		
		样品 3	仪器温度	30.6	34.6	36.3	33.8	0.0	
			实际温度	30.5	34.4	36.5	33.8		
5	膜电极法	样品 1	仪器温度	10.4	10.5	10.4	10.4	0.2	0.2
			实际温度	10.2	10.2	10.2	10.2		
		样品 2	仪器温度	20.0	20.2	20.1	20.1	0.1	
			实际温度	19.9	20.0	20.0	20.0		
		样品 3	仪器温度	30.1	30.1	30.2	30.1	0.1	
			实际温度	30.0	30.0	30.0	30.0		
6	膜电极法	样品 1	仪器温度	9.3	9.4	9.6	9.4	0.2	0.2
			实际温度	9.5	9.6	9.8	9.6		
		样品 2	仪器温度	20.3	20.3	20.2	20.3	0.1	
			实际温度	20.4	20.4	20.3	20.4		
		样品 3	仪器温度	29.8	29.6	29.6	29.7	0.1	
			实际温度	29.9	29.8	29.7	29.8		

结论：从表 8 可以看出，采用 6 个实验室对测温误差进行测定的数据，均值在 0.1~0.2℃。根据从严原则，本标准与《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）一致，测温误差标准拟定为 0.5℃。

5.6 其他技术要求的确定依据

包括便携式要求、工作环境要求、外观结构要求和安全要求四个方面。

5.6.1 便携式要求

由于本标准针对便携式溶解氧测定仪，因此对仪器的便携性提出了特殊要求。参考《便携式 X 射线安全检查设备技术条件》（GB 12664-90）等技术要求，仪器重量是便携式仪器的重要指标。目前市面上的单体式便携式溶解氧测定仪重量均在 1kg 左右，考虑到部分带有溶解氧探头的多参数水质测定仪也应纳入便携式溶解氧测定仪管理，其重量普遍在 3-5kg 左右，因此，设定重量标准为 5kg。

续航时间也是便携式溶解氧测定仪的重要技术指标，参考表 3 市面上便携式溶解氧测定仪的相关技术性能，设定续航时间标准为 2 小时以上。此外，对仪器的电源规格，欠压指示、基本性能等方面做了要求，以满足仪器现场使用的要求。

5.6.2 工作环境要求

考虑到便携式溶解氧测定仪的测试环境为环境水体，水温一般在为 0℃~40℃之间，参照《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）和《溶解氧测定仪》（SC/T 7006-2001）的要求，本标准规定仪器应能在所测水体温度为 0℃~40℃时正常工作。

5.6.3 外观、结构等技术要求

结合生产厂家现有仪器操作说明书和《标牌》（GB/T13306）综合提出，针对仪器的外观、结构等主要部件做出规定。对仪器的基本构造、显示器、电子元件等性能进行了限定，基本参照《溶解氧测定仪》（SC/T 7006-2001）中的内容编写。此外，根据荧光法溶解氧电极的特征，增加了荧光法溶解氧电极构成要求的技术内容，规定了其应满足“由激发光源、荧光涂层、传感器、测温计等组成。荧光涂层为在蓝光的激发下发出稳定荧光的物质（如金属钎铬合物等），其性质稳定，不易氧化或脱落”的条件。

5.6.4 安全要求

考虑人体健康、职业安全等因素，对安全要求做了相关规定，参照《覆膜电极溶解氧测定仪》（JJG 291-2008）要求，规定了“仪器电源相、中线对地的绝缘电阻应不小于 5 MΩ；

仪器电源相、中线对地，施加 50 Hz，1500 V 正弦交流电压，历时 1 min，不应出现击穿和飞弧现象”。

6 参考文献

- [1]汪燕，便携式溶解氧仪与碘量法测定溶解氧的置信度与精密度比较，江西化工[J]，2005,03:113-114,132
- [2]吕太平，陈世光，乔小蓉等，荧光熄灭型光纤氧传感器测定水中溶解氧，化学传感器[J]，2002, 22（1）:28-32
- [3]景立新，邱洪久，冯仲扬等，膜电极法测定水质中溶解氧，中国卫生检验杂志[J]，12（6）:686-687
- [4]张哲，电化学探头法测定水中溶解氧分析方法的介绍，新疆环境保护[J]，2001，23(2):49~50
- [5]溶解氧测试仪，2010，<http://baike.baidu.com/view/842453.html?wtp=tt>.
- [6]解敏丽，荧光电极溶解氧测定仪浓度示值误差的不确定度评定，现代测量与实验室管理[J]，2008(3):23-24.
- [7]Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water, ASTM D888-2012.
- [8]水质-溶解氧的测定-电化学探头法, HJ 506-2009.
- [9]覆膜电极溶解氧测定仪, JJG 291-2008.
- [10]水质溶解氧的测定碘量法, GB /T 7489-1987.
- [11]溶解氧测定仪, SC/T 7006-2001.
- [12]溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求, HJ/T99-2003.
- [13]环境监测分析方法标准修订技术导则, HJ168-2010
- [14]地表水环境质量标准, GB3838—2002.
- [15]海水水质标准, GB 3097-1997.
- [16]城市污水再生利用城市杂用水水质, GB/T 18920-2002.