ICS 13.060.01
CCS Z16

团 体 标 准

T/LNEMA 015--2024

便携式重金属快速检测仪检测方法与技术规范

Test method and technical specification of portable heavy metal rapid detector

2024-07-20 发布 2024-08-20 实施

辽 宁 省 环 境 监 测 协 会 发 布

目　录

前　　言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 结构特征与工作原理 1
5 技术要求 2
6 技术指标 3
7 仪器操作 4
8 检验方法 6
9 维护保养 7

前　言

本标准按照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。

请注意本标准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。

本标准由辽宁省大连水文局提出。

本标准由辽宁省环境监测协会归口。

便携式重金属快速检测仪检测方法与技术规范

1 范围

本标准规定了便携式重金属快速检测仪的术语和定义、仪器结构、技术要求、仪器操作、检验方法和维护保养方法。

本标准适用于地表水、饮用水和废水中铜、镉、铅、锌、铁、锰、六价铬的应急检测，也可进行实验室内样品检测。

2 规范性引用文件

本标准引用下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 12519-2021 分析仪器通用技术条件
GB/T 4208-2018 外壳防护等级（IP代码）
GB/T 11606-2007 分析仪器环境试验方法
GB4793.1-2007 测量、控制和实验室用电气设备的安全要求 第1部分：通用要求
HJ 609-2011 六价铬水质自动在线监测仪技术要求
HJ 486-2009 水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
HJ/T 344-2007 水质 锰的测定 甲醛肟分光光度法
HJ/T 345-2007 水质 铁的测定 邻菲啰啉分光光度法
GB 7470-1987 水质 铅的测定 双硫腙分光光度法
GB 7472-1987 水质 锌的测定 双硫腙分光光度法
DB45/T 1545-2017 水质中镉、铅、铜、砷含量的快速测定 阳极溶出伏安法
GB/T 3914-2008 化学试剂 阳极溶出伏安法通则
GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分：海水分析

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 示值误差 error of indication

测试结果与真实（约定）值相接近的程度。

3.2 重复性 repeatability

在重复性条件下的精密度。以相对偏差（*RSD*）表示。

3.3 稳定性 stability

在规定条件下，间隔相同时间、相互独立测试结果之间的一致程度。以相对偏差（*RSD*）表示。

4 结构特征与工作原理

4.1 仪器结构

仪器结构主要包括电极检测装置、便携式控制主机、电极、分光光度比色法装置、比色皿/比色管等。

4.2 工作原理

比色法：

比色法是一种通过测量溶液对光的吸收程度来分析物质浓度的方法。其核心原理是基于比尔-朗伯定律（Beer-Lambert Law），根据溶液的吸光度与溶液中吸光物质的浓度成正比，从而得到待测物质的浓度。

阳极溶出伏安法：

阳极溶出伏安法（Anodic Stripping Voltammetry, ASV）是一种高灵敏度的电化学分析方法，常用于痕量金属离子的检测。它的基本原理涉及两个主要步骤：沉积和溶出。

（1）沉积阶段

在这一阶段，分析仪器中的工作电极（通常是汞或碳材料）被施加一个负电位，这个电位足够使溶液中的金属离子还原并在电极表面形成薄膜或汞齐合物。

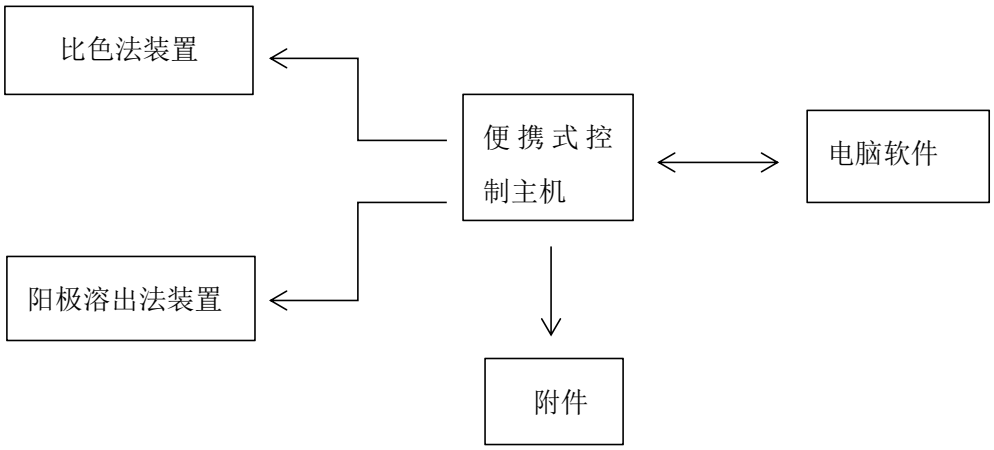
金属离子如铅、锌、铜等在电极表面积累，形成稳定的沉积层。沉积时间和电位的控制对分析的灵敏度和选择性至关重要。

（2）溶出（剥离）阶段

在完成沉积后，改变电极电位，通常是向正方向扫描，以氧化电极表面的金属，将其重新溶解入溶液中。这一过程产生的电流与电极表面的金属量成正比，通过测量这一电流的大小，可以定量分析金属离子的浓度。

生成的伏安图（电流-电位图）显示了不同金属离子的氧化峰，每个峰对应特定的金属离子，峰的高度（或面积）与金属离子的浓度成正比。

4.3 系统构成



便携式重金属快速检测仪主要由一个控制单元、一套检测模块、各种辅助工具和电脑软件构成。检测模块内嵌了阳极溶出伏安法和比色法装置。系统的核心部分是控制单元和检测模块，而辅助工具包括但不限于移液器、电解液、标准溶液以及电镀液等。此外，该系统还配备了USB接口，能够与电脑上的控制软件连接，实现在线测试、数据管理以及谱图的算法分析等功能。

5 技术要求

5.1 使用环境条件

检测仪在以下条件下应能正常工作：

a) 环境温度：5 ~ 45 ºC

b) 相对湿度：10% ~ 90%RH

c) 大气压：80 ~ 106 kPa

d) 供电电源：

电源适配器：输入100~240V AC 50/60Hz；输出12V DC 1A

外接移动电源：容量≥2500 mAh

5.2 外观

a) 仪器外观、检验规则及标识、包装、运输和贮存等符合GB/T 12519的要求。
b) 结构合理，产品组装坚固、零件紧固无松动，镀（涂）层均匀，无剥落、锈蚀和起泡。
c) 在正常的运行状态下，可平稳工作，各部件不易产生机械、电路故障，无安全隐患。
d) 显示器应无污点、损伤；显示字符笔画亮度均匀、清晰；屏幕无暗角、黑斑、彩虹、起泡、暗显示、不显示、闪烁等现象。

5.3 功能

a) 仪器可显示时间、测量值和系统参数等，同时应有设定、校准、数据存储及数据输出等功能
b)选定待测重金属
c)电极维护保养
d) 联机联网上传
e) 历史记录查询

6 技术指标

6.1 性能指标

6.1.1 测量参数

仪器集合了2种测量原理，可检测铜、镉、铅、锌、铁、锰、六价铬金属离子浓度。其中阳极溶出伏安法可以测量铜、镉、铅、锌、锰5种重金属，比色法可以测量铜、锌、铅、铁、六价铬5种重金属。

6.1.2 最快检测时间

仪器检测时间应达到30 s~60 s，检测前准备时间只需要几分钟。

6.1.3 示值误差

仪器示值误差（标准样）：≤ ±10%

6.1.4 重复性

仪器重复性（相对标准偏差）：≤ 5%

6.1.5 稳定性

仪器稳定性（相对标准偏差）：≤ 5%

6.2 试剂配制方法

6.2.1 伏安法

金属元素	工作电极	维护液	电解液	标准物质	添加剂
铜	汞膜玻碳电极	镀汞液	铜镉铅锌（CCLZ）电解液	铜标准物质	
镉				镉标准物质	
铅				铅标准物质	
锌				锌标准物质	锌添加剂
锰			锰电解液	锰标准物质	

6.2.2 比色法

a) 铬试剂

试剂瓶号	试剂名	溶剂	配制方法
1	硫酸	超纯水	超纯水定容至 500mL
	磷酸		
2	显色剂（二苯碳酰二肼）	丙酮、超纯水	加入丙酮 100mL溶解，超纯水定容至500mL

b) 铜试剂

试剂瓶号	试剂名	溶剂	配制方法
1	还原剂（盐酸羟胺）	超纯水	超纯水定容至 500mL
2	掩蔽剂（柠檬酸钠）	超纯水	超纯水定容至 500mL
3	缓冲液（乙酸钠）	超纯水	混合后，用超纯水定容至 500mL
	冰乙酸		
4	显色剂（2,9-二甲基-1,10菲啰啉）	无水乙醇	无水乙醇定容至 500mL

c) 锌试剂

试剂瓶号	试剂名	溶剂	配制方法
1	显色剂（双硫腙）	无水乙醇	无水乙醇定容至 500mL
2	OP乳化剂	超纯水	超纯水定容至 500mL
3	缓冲液（乙酸钠）	超纯水	超纯水定容至 500mL

d) 铅试剂

试剂瓶号	试剂名	溶剂	配制方法
1	掩蔽剂（亚硫酸钠）	超纯水	加4滴浓HCl，再加超纯水定容至500mL
2	显色剂（双硫腙）	超纯水	先加2滴浓HCl，再加超纯水定容至500mL
3	缓冲液（氨性柠檬酸盐-氰化钾）	超纯水	先加27mL盐酸混合后，再加超纯水定容至500mL
	浓盐酸		

e) 铁试剂

试剂瓶号	试剂名	溶剂	配制方法
1	还原剂（盐酸羟胺）	超纯水	超纯水定容至 500mL
2	缓冲剂（乙酸钠、冰乙酸）	超纯水	超纯水定容至 500mL
3	显色剂（邻菲罗啉）	超纯水	超纯水定容至 500mL

7 仪器操作

7.1 溶出伏安法

7.1.1 准备工作

a) 参比电极：在使用前，应将参比电极浸泡在3M饱和氯化钾溶液中至少五分钟，以确保银丝表层呈现均匀的暗褐色至黑色。

b) 工作电极：玻碳电极底端中央区域应为光亮的黑色，每次测试前后，需对工作电极进行打磨抛光和清洗。

7.1.2 电极维护

将参比电极、工作电极和对电极浸在维护液中，并使用仪器进行电极的电镀调节。

7.1.3 测试阶段

a) 完成工作电极电镀或调节后，选择待测金属与量程。

b) 将电极组置于空白样品中进行空白测量。

c) 空白测量完成后，将电极组放入标准样品中进行标准样分析。

d) 标准样品测试结束后，清洗电极，然后将电极组置于待测样品中进行样品分析。

7.1.4 注意事项

仪器经标准样校正后，应至少可以进行十次左右的样品分析，如果超过此次数后结果重复性下降，应考虑重新校准标准样。电镀液在需要更换前至少可以使用8次以上。每个金属膜应能够完成至少10次以上分析，具体取决于样品的复杂度。

7.2 比色法

7.2.1 准备工作

连接比色模块到手持主机，并将干净的比色管依次放入试管架中。准备相应元素的配制试剂，按顺序向比色管中加入定量的纯水、标准样以及待测样，再依次加入比色试剂。

7.2.2 测试阶段

a) 将装有纯水的比色管放入比色装置中进行空白测量。

b) 空白测试完成后，将装有标准样的比色管放入比色装置中进行标准样分析。

c) 标准样分析完成后，将装有待测样品的比色管放入比色装置中进行样品分析。

7.2.3 注意事项

a) 如果测量的样品中重金属浓度过高，需要对样品进行稀释。

b) 若样品成分复杂或浑浊，测量前应该对样品进行预处理。

7.3 干扰和消除

7.3.1 水体中存在铜对锌测定的干扰排除

由于阳极溶出法在分析中存在原理性的缺陷，当水样中同时存在铜和锌时，铜会对锌的检测产生干扰，而锌对铜的检测则无影响。因此，应先测定铜的含量，随后添加锌的抑制剂以屏蔽铜离子的干扰，再进行锌的测定。

a) 如果水中锌离子的浓度至少是铜离子的一百倍以上，那么添加锌抑制剂的步骤可以省略。

b) 若需同时检测水体中的铜、镉、铅和锌，建议依序先检测镉和铅，然后是铜，最后测定锌。如果铜的测定结果超过200 mg/L，应将样品稀释至铜浓度低于100 mg/L后再添加锌抑制剂进行锌的测定，以防三电极系统和搅拌杆因添加剂而变黑，难以继续使用。若出现这种情况，应使用5%的盐酸浸泡，直到黑色物质完全清除后才可继续使用。

d) 测定锌后，为防止影响后续检测，应将电极探测头和搅拌杆浸泡在约5%的稀盐酸中几小时。

7.3.2 有机物干扰

阳极溶出伏安法仅适用于检测水体中的离子态金属，因此，悬浮物、有机物或络合物等可能导致的干扰会使测量结果产生严重偏差。采用分光光度法原理可以在一定程度上减少这些络合物的干扰，提高对废水中铜、锌、铅、铁、六价铬等金属的检测准确度，并有效解决常见的有机物干扰问题。

8 检验方法

8.1 外观

在自然光线下，以目测、手感进行检验。

8.2 功能

检测仪须包含待测项目选择、电极维护、数据上传等功能。

8.3 防护等级

按 GB/T 4208-2018 的规定执行。

8.4 检测时间

实际操作检验，用秒表记录检测时间。测试6次取平均值为测量结果。

8.5 示值误差

连续测量同一标准样品 6 次，示值误差按式（1）计算：

$$\Delta X = \frac{\overline{X} - Xs}{Xs} \times 100\% \tag{1}$$

式中：$\Delta X\%$——示值误差；

$\overline{X}$ ——测定平均值；

X_s——标准值。

8.6 重复性

连续测量同一标准样品 6 次，用式（2）计算标准偏差 S_n：

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n-1}} \tag{2}$$

式中：n——测量次数；

$\overline{X}$ ——n 次测量的算术平均值；

S_n——n 次测量的标准偏差；

相对偏差 RSD 用式（3）计算：

$$RSD = \frac{S_n}{\overline{X}} \tag{3}$$

8.7 稳定性

选用一个有证标准物质，每小时测定一次，连续测定6小时，相对偏差*RSD*用式（3）计算。

8.8 最低检出限

连续测定空白样品7次，用式（2）计算标准偏差S_n，以2.5倍的S_n计算待测仪器的最低检出限。

9 维护保养

9.1 电极维护

9.1.1 工作电极

玻碳电极的处理：

a) 使用超纯水彻底冲洗电极，去除表面杂质。

b) 使用干净的布或滤纸仔细擦拭电极的发亮黑色底端，避免引入新的污染。

c) 再次用超纯水冲洗电极底端，确保去除擦拭过程中可能产生的污染。

d) 使用金相砂纸顺时针方向打磨电极底端，然后使用抛光液和抛光布进行抛光，以进一步平滑电极表面。

e) 将电极底端浸泡在调节液中以稳定其表面性质，然后使用超纯水进行最后冲洗。

f) 检查电极底端的光洁度和清洁度，确保没有残留污点或瑕疵。

9.1.2 参比电极

参比电极不用时，需保存在含有3M KCl的存储液中，以保持电极的湿润和稳定。长时间不用时，可将参比电极内部液体倒出，干燥放置，再次使用时需向管内加满3M KCL溶液，然后在参比电极浸泡液中浸泡一会即可使用。

9.1.3 铂对电极

对电极不需要特别的维护，在每次使用前后，用超纯水冲洗即可。

9.2 注意事项

a) 在进行检测模块替换、保养或维修之前，务必切断所有电源，以保证操作安全。

b) 定期检查仪器的绝缘性能，确保没有漏电的风险。

c) 在操作、存储或搬运仪器时，需要小心避免剧烈震动，以防对仪器内部构件造成损害。

d) 实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处置。