

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

代替HJ/T 103—2003

水质总磷自动监测仪技术要求 及检测方法

Technical requirements and test procedures for water quality automated
monitors of total phosphorus

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发 布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	3
5 检测方法	7
6 随机资料	13
7 废物处置	13

前 言

为贯彻《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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水质总磷自动监测仪的技术性能，制定本标准。

本标准规定了水质总磷自动监测仪的技术要求及检测方法。

本标准是对《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103—2003）的修订。

《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103—2003）首次发布于 2003 年，起草单位为中国环境监测总站。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

- 标准名称修改为《水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法》；
- 修改了水质总磷自动监测仪的测量范围；
- 修改了零点漂移、量程漂移、重复性、电压稳定性和实际样品比对试验等技术要求及检测方法；
- 增加了示值误差、定量下限、记忆效应、浊度影响、环境温度影响、最小维护周期、数据有效率、一致性偏差等技术要求及检测方法；
- 删除了直线性、平均无故障连续运行时间和绝缘阻抗指标。

自本标准实施之日起，《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103—2003）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江西省生态环境监测中心、江苏省环境监测中心。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法

1 适用范围

本标准规定了水质总磷自动监测仪的技术要求及检测方法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水的水质总磷自动监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

水质总磷自动监测仪的测量范围应包含 0.02 mg/L~50 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 4208 外壳防护等级（IP 代码）

GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB/T 13306 标牌

GB/T 15479 工业自动化仪表绝缘电阻、绝缘强度技术要求和试验方法

GB/T 34065 分析仪器的安全要求

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 1404 地表水自动监测系统通信协议技术要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

基本检测范围 basic test range

指可以基本满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.2

扩展检测范围 extended test range

指在基本检测范围基础上，可以通过物理手段扩大的、用以持续满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.3

示值误差 indication error

仪器测量标准溶液时，测定值与标准值的相对误差。

3.4

定量下限 limit of quantitation

在满足限定示值误差的前提下，仪器能够准确定量测定被测物质的最低浓度。

3.5

重复性 repeatability

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，仪器在相同的测试条件下测量同一标准溶液的一致程度，用相对标准偏差表示。

3.6

24 h 低浓度漂移 24 h low level drift

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，连续 24 h 测量浓度在检测范围（0%~20%）内的标准溶液，仪器的测定值与初始值偏差绝对值的平均值。

3.7

24 h 高浓度漂移 24 h high level drift

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，连续 24 h 测量浓度在检测范围（80%~100%）内的标准溶液，仪器的测定值与初始值偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限的百分率。

3.8

记忆效应 memory effect

仪器完成某一标准溶液的测量后，管路中的残留对下一个测量结果的影响程度，用相对误差表示。

3.9

电压影响 influence of voltage

仪器在不同供电电压下测量同一标准溶液，其测定值与标准供电电压下（220 V）测定值的误差，用相对误差表示。

3.10

浊度影响 influence of turbidness

仪器在不同浊度条件下测量同一浓度标准溶液，其测定值与不含浊度标准溶液测定值的误差，用相对误差表示。

3.11

环境温度影响 influence of environmental temperature

仪器在不同的环境温度下测量同一标准溶液，其测定值与 20 °C 下测定值的误差，用相对误差表示。

3.12

最小维护周期 minimum period between maintenance operations

在检测过程中不对仪器进行任何形式的人工维护（包括试剂更换、仪器校准及维修等），直到仪器不能保持正常测定状态或测定结果不满足相关要求的总运行时间（h）。

3.13

数据有效率 data availability rate

在整个仪器检测周期内，实际有效数据个数相对于应获得的总数据个数的百分率。

3. 14

一致性偏差 conformity difference

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，多台仪器在相同的测试条件下连续测量同一标准溶液的差异程度，用3台仪器在所有时段测定值的相对标准偏差的平方平均数表示。

3. 15

运行日志 running log

仪器在运行过程中，自动记录的仪器运行流程信息、关键参数信息以及工作状态信息。

4 技术要求

4. 1 仪器组成

水质总磷自动监测仪的基本组成单元如图 1 所示，主要包含以下单元：

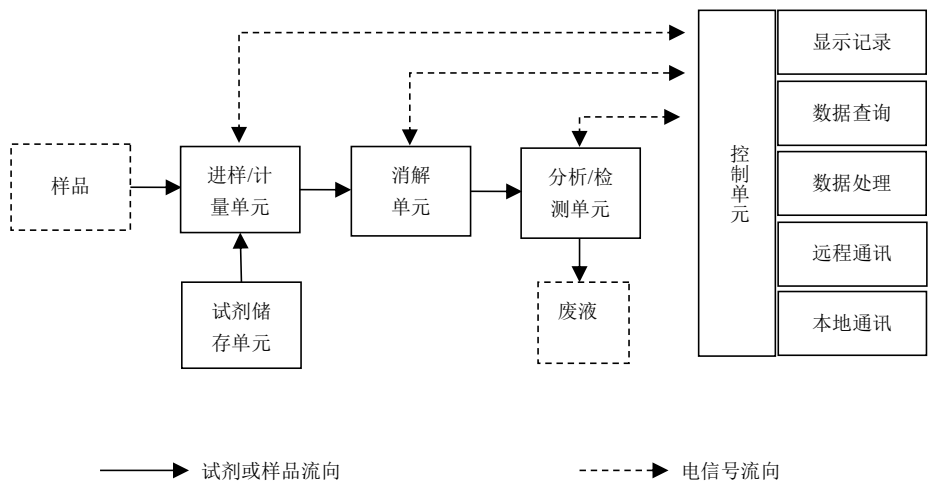


图 1 水质总磷自动监测仪的基本组成单元示意图

试剂储存单元：用于存放仪器分析测试所需要的反应液、校准溶液、核查液等试剂的部分。

进样/计量单元：包括样品、试剂等导入部分（含通道）及计量部分。

消解单元：自动分析过程中，样品在进入分析/检测模块前，对其采用物理、化学等消解方式，将样品中各种形式的磷转化为符合分析测试要求的部分。

分析/检测单元：由反应模块和检测模块组成，通过控制单元完成对待测物质的自动分析，并将测定值转换成电信号输出的部分。

控制单元：包括系统控制的硬件和软件，以实现进样、反应和排液等操作。

4. 2 工作条件

4. 2. 1 环境温度：5℃～40℃。

4.2.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

4.2.3 电源电压：交流电压 $220\text{ V} \pm 22\text{ V}$ 。

4.2.4 电源频率： $50\text{ Hz} \pm 0.5\text{ Hz}$ 。

4.2.5 样品温度： $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.3 安全要求

4.3.1 电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻和绝缘强度应符合 GB/T 15479 规定的要求。

4.3.2 仪器运行正常和故障条件下均应具备防电击性能，仪器的可触及零部件不得出现危险带电，应符合 GB/T 34065 规定的要求。

4.3.3 高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

4.4 外观要求

4.4.1 仪器的标识应符合 GB/T 13306 规定的要求，应在适当的明显位置固定标牌，应包含如下内容：

- a) 制造商名称、生产商名称、生产地址；
- b) 仪器名称、型号规格；
- c) 出厂编号；
- d) 制造日期；
- e) 量程、定量下限；
- f) 工作条件。

4.4.2 显示屏应无污点、损伤。所有显示界面应为中文，且字符均匀、清晰，屏幕无暗角、黑斑、彩虹纹、气泡、闪烁等现象，能根据显示屏提示进行全程序操作。

4.4.3 机箱外壳应由耐腐蚀材料制成，表面无裂纹、变形、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。

4.4.4 产品组装应坚固，零部件无松动，按键、开关、门锁等部件灵活可靠。

4.4.5 产品主要部件均应具有相应的标识或文字说明。

4.4.6 应在仪器醒目位置标识分析流路图。

4.4.7 仪器外壳应满足 GB/T 4208 规定的 IP 54 防护等级的要求。

4.5 功能要求

4.5.1 试剂储存单元

4.5.1.1 所用材质应稳定，不受储存试剂的侵蚀。

4.5.1.2 保证所储存的试剂质量能满足仪器至少 1 个最小维护周期的运行。

4.5.2 进样/计量单元

4.5.2.1 应由防腐蚀和吸附性弱的材料构成，不会因试剂或待测物质的腐蚀或吸附而影响测定结果。

4.5.2.2 应保证样品、标准溶液、试剂等进样量的准确性。

4.5.2.3 应保证样品进样的代表性。

4.5.3 消解单元

4.5.3.1 应采用物理、化学等消解方式，能够将样品中各种形式的磷转化为符合分析测试要求的程度。

4.5.3.2 具有与消解方式相匹配的辅助控制设备，可设置与消解方式相匹配的参数。

4.5.4 分析/检测单元

4.5.4.1 应采用防腐蚀、耐高温材料构成，且易于清洗。

4.5.4.2 检测模块的输出信号应稳定、安全。

4.5.4.3 信号转换器具有将测定结果转换成相对应量的电信号并输出的功能。

4.5.5 控制单元

4.5.5.1 应具有超量程报警、试剂不足报警、部件故障报警、超标报警等异常信息记录、上传及反馈功能，宜采用声、光、电等方式报警。

4.5.5.2 应具有对进样/计量单元、消解单元及分析/检测单元的自动清洗功能。

4.5.5.3 在意外断电再度通电后，应能自动排出断电前正在测定的样品和试剂、自动清洗各通道并复位到重新开始测试状态。

4.5.5.4 应至少具备三级操作管理权限：

- a) 管理员具有仪器关键参数设置权限，应设置设备登录用户名和登录密码，登录密码应为强密码或自动生成的动态密码。强密码应包含大小写字母、数字和特殊符号等多种字符，并具有强密码校验功能；
- b) 运维人员具有数据、参数、日志等的查询和查看权限以及例行维护权限，具有对可调参数的调整权限，应设置设备登录用户名和登录密码，登录密码应为强密码或自动生成的动态密码；
- c) 普通用户具有数据、参数、日志等的查询和查看权限。

4.5.5.5 数据处理单元应具有原始数据和运行日志采集、处理、存储、显示和输出等功能，应能存储至少 1 a 的原始数据和运行日志，已形成的原始数据和运行日志不可修改。在停机状态下保存已有原始数据和运行日志的最短时间应不小于 1 a。运行日志记录以下内容：

- a) 运行流程信息，如仪器启动、进样、试剂加入、测量、结束等；
- b) 关键参数信息，如仪器方法参数和运行参数等，至少应包含 HJ 212 中相似原理监测设备应上报的参数；应具有将与测量结果相关的计算公式及参数进行记录、查询及上传的功能；当关键参数发生变更时，需记录变更参数的名称、变更时间、变更前后参数值及操作用户；
- c) 工作状态信息，如日常校准、标样核查、运行维护、仪器故障等过程中的操作时间、任务内容；当软件版本发生变更时，需记录历史软件版本号及时间、当前软件版本号及时间及变更操作人员。

4.5.5.6 仪器测量结果单位为 mg/L，显示数据保留小数点后 3 位数字。

4.5.5.7 最小检测周期不大于 60 min。

4.5.5.8 如含有多个量程，应具有自动切换量程功能，仪器显示最终测试结果。

- 4.5.5.9 应具有自动校准和自动标样核查功能，能设置自动核查周期。当自动标样核查不合格时，自动进行校准，并将结果记入运行日志。
- 4.5.5.10 应具备对仪器不同状态下的测试数据添加并显示标识的功能，符合 HJ 212 和 HJ 1404。
- 4.5.5.11 数据传输应提供通信协议，且满足 HJ 212 和 HJ 1404 的要求。
- 4.5.5.12 应具有数字量通信接口，通过数字量通信接口输出相关数据及运行日志，并可接收远程控制指令。

4.6 性能要求

水质总磷自动监测仪的基本检测范围为 0.02 mg/L~4 mg/L，在该范围内按照本标准 5.5.1 规定的方法进行试验，性能应满足表 1 的要求。

表 1 水质总磷自动监测仪基本检测范围性能指标及检测方法

性能指标	技术要求		检测方法
示值误差	±5%		5.5.1.1
定量下限	≤0.02 mg/L（示值误差±30%）		5.5.1.2
重复性	≤2%		5.5.1.3
24 h 低浓度漂移	≤0.01 mg/L		5.5.1.4
24 h 高浓度漂移	≤1%		5.5.1.5
记忆效应	80%*→20%*	±10%	5.5.1.6
	20%*→80%*	±5%	
电压影响	±5%		5.5.1.7
浊度影响	±15%		5.5.1.8
环境温度影响	±5%		5.5.1.9
实际样品比对	总磷<0.4 mg/L	≤0.04 mg/L	5.5.1.10
	总磷≥0.4 mg/L	≤10%	
最小维护周期	≥168 h/次		5.5.1.11
数据有效率	≥90%		5.5.1.12
一致性偏差	≤10%		5.5.1.13
*：测试溶液浓度相对于基本检测范围上限值（4 mg/L）的百分率。			

水质总磷自动监测仪的扩展检测范围为 4 mg/L~50 mg/L，在该范围内按照本标准 5.5.2 规定的方法进行试验，性能应满足表 2 的要求。

表 2 水质总磷自动监测仪扩展检测范围性能指标及检测方法

性能指标	技术要求	检测方法
示值误差	$\pm 5\%$	5.5.2.1
重复性	$\leq 5\%$	5.5.2.2
24 h 高浓度漂移	$\leq 5\%$	5.5.2.3

5 检测方法

5.1 检测条件

参照本标准 4.2 条款。

5.2 试剂

5.2.1 实验用水：不含目标物的水。

5.2.2 硫酸（ H_2SO_4 ）， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ， $w\in[95\%, 98\%]$ ，优级纯。

5.2.3 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）， $w=99.0\%$ ，优级纯。

5.2.4 硫酸溶液。

硫酸（5.2.2）和实验用水（5.2.1）按体积比 1:1 混合。

5.2.5 总磷标准贮备液： $\rho(\text{P})=200.0\text{ mg/L}$ 。

称取经烘箱 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后的磷酸二氢钾（5.2.3） 0.8788 g ，溶于适量实验用水（5.2.1）中，将溶液转移至 1000 mL 容量瓶中，并加硫酸（5.2.4） 5 mL ，用实验用水（5.2.1）定容至标线。该总磷标准贮备溶液的浓度为 200.0 mg/L 。在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存，可保存 6 个月。

或直接购买市售有证标准物质。

其他浓度的总磷标准溶液，由总磷标准贮备溶液经实验用水（5.2.1）逐级稀释后获得。

5.2.6 浊度液：约 500 NTU

高岭土的制备：准备 500 g 高岭土， $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干 2 h，过 35 目筛，取筛下样品过 40 目筛，取筛上高岭土备用，粒径约 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。

浊度液的配制：取 2.3 g 制备好的高岭土，置于 1000 mL 容量瓶，用实验用水（5.2.1）定容至标线，摇匀（此浊度液约为 500 NTU ）。稳定 24 h 后，取上层 80% 溶液作为浊度液。用浊度计测定配制浊度液的具体浊度值。

其他浓度的浊度液由上述浊度液用实验用水（5.2.1）稀释获得。

5.2.7 其余试剂：按仪器说明书要求配制。

5.3 实验准备及校正

5.3.1 准备 3 台同型号仪器检查仪器部件，调整仪器至正常工作状态。

5.3.2 检查仪器试剂，并保证数量、试剂量及质量均符合要求。

5.3.3 接通电源，按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的预热时间预热运行，使仪器各单元功能稳定。

5.3.4 按照仪器制造商提供的操作说明书对仪器进行校正。

5.4 功能要求检测方法

采用查看仪器、查看随机资料及现场演示等方法，参照本标准 4.1、4.3、4.4 和 4.5 相关条款进行功能检查。

5.5 性能要求检测方法

5.5.1 基本检测范围

5.5.1.1 示值误差

仪器正常运行期间，分别测定总磷浓度值为基本检测范围上限值 10%、20%、50%和 80%的标准溶液，1 h 测试 1 次，每种溶液连续测定 6 次，计算 6 次测定值的平均值与标准溶液浓度值的相对误差，按公式（1）计算各标准溶液测定值的相对误差，取相对误差的最大值作为示值误差的判定值。

$$RE = \frac{\bar{\rho} - \rho}{\rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中：RE——标准溶液测定值的相对误差，%；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

ρ ——标准溶液浓度值，mg/L。

5.5.1.2 定量下限

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值为基本检测范围下限值的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 7 次，按照公式（1）计算 7 次测定值的示值误差，按照公式（2）计算 7 次测定值的标准偏差，按照公式（3）计算仪器的定量下限。

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2} \quad (2)$$

式中：S——标准溶液测定值的标准偏差，mg/L；

n——测量次数；

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

$$LOQ = 10 \times S \quad (3)$$

式中：LOQ——定量下限，mg/L；

10——标准溶液测定值标准偏差的倍数；

S——标准溶液测定值的标准偏差，mg/L。

5.5.1.3 重复性

仪器正常运行期间，分别测定总磷浓度值约为基本检测范围上限值 20%和 80%的标准溶液，1 h 测试 1 次，每种溶液连续测定 6 次，按公式（4）分别计算每种溶液 6 次测定值的相对标准偏差，取相对标准偏差的较大值作为重复性的判定值。

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： S_r ——仪器的相对标准偏差，%；
 n ——测量次数；
 ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；
 $\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

5.5.1.4 24 h 低浓度漂移

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为 0.1 mg/L 的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 24 h。采用最初 3 次测定值的平均值作为初期值，按公式（5）计算测定值与初期值偏差绝对值的平均值，作为 24h 低浓度漂移的判定值。

$$\bar{\rho}_E = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_0|}{n} \quad (5)$$

式中： $\bar{\rho}_E$ ——仪器的 24 h 低浓度漂移，mg/L；
 ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；
 $\bar{\rho}_0$ ——最初 3 次测定值的平均值，mg/L；
 n ——测定次数。

5.5.1.5 24 h 高浓度漂移

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为基本检测范围上限值 80% 的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 24 h。采用最初 3 次测定值的平均值作为初期值，按公式（6）计算测定值与初期值偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限的百分率，作为 24 h 高浓度漂移的判定值。

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_0|}{n\rho_{UL}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：RD——仪器的 24 h 高浓度漂移，%；
 ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；
 $\bar{\rho}_0$ ——最初 3 次测定值的平均值，mg/L；
 n ——测定次数；
 ρ_{UL} ——检测范围上限值，mg/L。

5.5.1.6 记忆效应

仪器正常运行期间，1 h 测试 1 次，连续测量 3 次总磷浓度值约为基本检测范围上限值 80% 的标准溶液后（测定结果不作考核），再依次测量总磷浓度值约为基本检测范围上限值 20% 和 80% 的标准溶液各 7 次，分别计算每种标准溶液第 1 次测定值与后 6 次测定值的平均值之间的误差，作为各浓度记忆效应的判定值。

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=2}^n \rho_i}{n-1} \quad (7)$$

式中： $\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

ρ_i ——第*i*次测定值（ $i \geq 2$ ），mg/L；

n ——测定次数。

$$RE_1 = \frac{\rho_1 - \bar{\rho}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (8)$$

式中： RE_1 ——记忆效应引起的相对误差，%；

ρ_1 ——第1次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

5.5.1.7 电压影响

仪器正常运行期间，1 h 测试 1 次，采用总磷浓度值约为基本检测范围上限值 80% 的标准溶液，仪器在初始电压 220 V 条件下测量 3 次；调节电压至 242 V，测量同一标准溶液 3 次；再次调节电压至 198 V，测量同一标准溶液 3 次。按公式（9）分别计算 242 V 和 198 V 条件下 3 次测定值平均值相对于 220V 条件下 3 次测定值平均值的相对误差，取不同条件下相对误差绝对值较大值作为电压影响的判定值。

$$RE_2 = \frac{\bar{\rho}_2 - \bar{\rho}_3}{\bar{\rho}_3} \times 100\% \quad (9)$$

式中： RE_2 ——电压变化引起的相对误差，%；

$\bar{\rho}_2$ ——工作电压为 242 V 或 198 V 条件下 3 次测定值的平均值，mg/L；

$\bar{\rho}_3$ ——工作电压为 220 V 条件下 3 次测定值的平均值，mg/L。

5.5.1.8 浊度影响

仪器正常运行期间，1 h 测试 1 次，连续测量 3 次总磷浓度值约为基本检测范围上限值 10% 的标准溶液；调节标准溶液浊度值为 100 NTU，测量该浊度下标准溶液 3 次；再调节标准溶液浊度值为 300 NTU，测量该浊度下标准溶液 3 次。按公式（10）分别计算浊度值为 100 NTU 和 300 NTU 条件下测定值平均值相对于不含浊度标准溶液测定值平均值的相对误差，取不同条件下相对误差绝对值较大者作为浊度影响的判定值。

$$RE_3 = \frac{\bar{\rho}_4 - \bar{\rho}_5}{\bar{\rho}_5} \times 100\% \quad (10)$$

式中： RE_3 ——浊度变化引起的相对误差，%；

$\bar{\rho}_4$ ——浊度值为 100 NTU 或 300 NTU 条件下 3 次测定值的平均值，mg/L；

$\bar{\rho}_5$ ——不含浊度标准溶液 3 次测定值的平均值，mg/L。

5.5.1.9 环境温度影响

将仪器置于恒温测试箱中并启动仪器正常运行，1 h 测试 1 次，采用总磷浓度值约为基本检测范围上限值 80% 的标准溶液，按照 20 ℃→5 ℃→20 ℃→40 ℃→20 ℃顺序调整测试环境温度，每次变换温度后，所有仪器试剂稳定 3 h，随后连续测试 3 次。按公式（11）分别计算 5 ℃和 40 ℃条件下 3 次测定值平均值相对于 20 ℃条件下 9 次测定值平均值的相对误差，取不同条件下相对误差绝对值较大者作为环境温度影响的判定值。

$$RE_4 = \frac{\bar{\rho}_6 - \bar{\rho}_7}{\bar{\rho}_7} \times 100\% \quad (11)$$

式中：RE₄——环境温度变化引起的相对误差，%；

$\bar{\rho}_6$ ——5 ℃或者 40 ℃条件下 3 次测定值的平均值，mg/L；

$\bar{\rho}_7$ ——20 ℃条件下 9 次测定值的平均值，mg/L。

5.5.1.10 实际样品比对

仪器正常运行期间，选择适用范围内 5 种不同类型的样品，5 种样品的总磷浓度基本平均分布在基本检测范围内。采用水质总磷自动监测仪连续测量样品不少于 10 次，同时样品由 1 家实验室采用 GB/T 11893 标准方法重复测量不少于 3 次。

当水样实验室测定值的平均值 < 0.4 mg/L 时，计算每种实际水样仪器测定值与实验室测定值的平均值之间误差绝对值的平均值，计算方法见公式（12）。

$$\bar{\rho}_E = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n} \quad (12)$$

式中： $\bar{\rho}_E$ ——样品误差绝对值的平均值，mg/L；

ρ_i ——第 i 次的测定值，mg/L；

$\bar{\rho}_R$ ——标准方法测定值的平均值，mg/L；

n ——测量次数。

当水样实验室测定值的平均值 ≥ 0.4 mg/L 时，计算每种实际水样仪器测定值与实验室测定值的平均值之间相对误差的绝对值的平均值，计算方法见公式（13）。

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n \bar{\rho}_R} \times 100\% \quad (13)$$

式中： $\overline{RE}$ ——样品相对误差绝对值的平均值，%；

ρ_i ——第 i 次的测定值，mg/L；

$\bar{\rho}_R$ ——标准方法测定值的平均值，mg/L；

n ——测量次数。

5.5.1.11 最小维护周期

在整个仪器检测周期中，任何 2 次对仪器的维护（包括倾倒废液、添加试剂、更换量程及其他维护）间隔应 ≥ 168 h。

5.5.1.12 数据有效率

在整个基本检测范围的检测周期中，有效的数据为：

- a) 当仪器在进行本标准中规定项目（不包含环境温度影响）的检测时，运行测量的显示值满足本标准表 1 中各项指标（不包括数据有效率指标）的要求；
- b) 当仪器在进行本标准中规定项目的检测之外时，仪器应测定某特定浓度标准溶液，测定值应满足误差范围为 $\pm 5\%$ 。

不满足上述两条或缺失数据为无效数据。

在整个基本检测范围检测周期内，实际有效数据个数相对于应获得的总数据个数的百分比，即为数据有效率，按照公式（14）计算。

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \quad (14)$$

式中：D——数据有效率，%；

D_e ——实际有效数据个数；

D_t ——应获得的总数据个数。

5.5.1.13 一致性偏差

仪器正常运行期间，抽取至少 3 台仪器，1 h 测试 1 次，获得 168 组数据 $\rho_{i,j}$ （其中 i 是仪器编号， j 是时段编号），按照公式（15）计算第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差 RSD_j ，再按照公式（16）计算数据的一致性偏差 CD。当 $RSD_j > 10\%$ 时，视为 $CD > 10\%$ 。

$$RSD_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t \left(\rho_{i,j} - \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j}} \times 100\% \quad (15)$$

式中： RSD_j ——第 j 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差，其中 $j=1, 2, 3, \dots, 168$ ，%；

t ——仪器的台数， $t=3$ ；

$\rho_{i,j}$ ——第 i 台仪器 j 时段数据，其中 $i=1, 2, 3$ ，mg/L。

$$CD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (RSD_j)^2}{m}} \quad (16)$$

式中：CD——一致性偏差，%；

m ——仪器的数据组数， $m=168$ ；

RSD_j ——第 j 时段3台仪器测试数据的相对标准偏差，其中 $j=1, 2, 3, \dots, m$ ，%。

5.5.2 扩展检测范围检测方法

5.5.2.1 示值误差

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值为扩展检测范围上限值 50%的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 6 次，按公式（1）计算 6 次测定值的平均值与标准溶液浓度值的相对误差，作为示值误差的判定值。

5.5.2.2 重复性

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为扩展检测范围上限值 50%的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 6 次，按公式（4）计算 6 次测定值的相对标准偏差，作为重复性的判定值。

5.5.2.3 24 h 高浓度漂移

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为扩展检测范围上限值 80%的标准溶液，1 h 测试 1 次，连续测定 24 h。采用最初 3 次测定值的平均值作为初期值，按公式（6）计算测定值与初期值偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限的百分率，作为 24 h 高浓度漂移的判定值。

6 随机资料

仪器的说明书等随机资料应至少包括以下内容：

- a) 仪器原理；
- b) 仪器构造图、测试流程图；
- c) 现场安装条件及方法、仪器操作方法；
- d) 部件标识及注意事项；
- e) 有毒有害物品（部件）警告标识；
- f) 试剂配制方法及使用方法；
- g) 常见故障处理；
- h) 废物处置要求；
- i) 日常维护说明。

7 废物处置

本标准实施过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置。

