

附件3

《水质总磷自动监测仪技术要求
及检测方法（征求意见稿）》
编制说明

《水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇二五年三月

项目名称：水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法（修订
HJ/T 103-2003）

项目统一编号：2020-L-59

项目承担单位：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

编制组主要成员：徐 晋、左 航、王雪娇、武言恒、王 强、
杨 勇、陈昌举、伍恒赞、姚 成、钟 声

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目管理负责人：董明丽

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准修订的必要性分析	2
2.1	总磷对环境的影响	2
2.2	环境管理工作和相关生态环境标准的需要	3
2.3	现行标准的实施情况和存在问题	6
3	国内外相关标准研究	7
3.1	国外方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	8
3.3	国内外总磷自动在线仪器调研	11
4	标准修订的基本原则和技术路线	13
4.1	标准修订的基本原则	13
4.2	标准修订的技术路线	13
5	方法研究报告	14
5.1	标准修订的主要变化	14
5.2	标准的适用范围	18
5.3	规范性引用文件	18
5.4	术语和定义	19
5.5	技术要求	22
5.6	检测方法 & 修订说明	24
5.7	随机资料	43
5.8	废物处置	44
6	方法验证	44
6.1	验证方案	44
6.2	验证过程	45
6.3	验证结果	45
7	标准征求意见稿技术审查情况	46
8	标准实施建议	48
9	参考文献	49
	附件一	52

《水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为完善国家生态环境监测工作急需的标准规范，适应环境监测新需求，生态环境部于2020年10月发布《关于开展〈海洋微塑料检测技术规范〉等35项标准规范修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号），下达了《水质 总磷在线监测仪技术要求及检测方法》（修订HJ/T 103-2003）标准制修订任务，项目统一编号为：2020-L-59。

标准的制修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为江西省生态环境监测中心、江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组并开展前期调研

2020年11月，中国环境监测总站向生态环境部提出标准编制申请后，中国环境监测总站作为项目承担单位，召集协作单位，成立了编制组，编制组初步拟定了标准制修订的工作目标、工作内容，讨论了在标准制定过程中可能遇到的问题，并按照项目要求，制定了详细的标准制修订计划与任务分工。

2020年12~2021年1月，编制组完成前期调研、需求和问题分析，确定标准主要内容。调研主要涉及三方面：1) 查询国内外现行实验室及自动在线仪器标准、监测标准和文献资料。2) 调研国内市场总磷水质在线监测仪器的技术现状。3) 调研我国各地区、各行业等对总磷排放的管理要求，综合分析现行标准存在的问题与不足，确定总磷自动在线监测仪修订标准的框架与内容。

1.2.2 开展标准验证测试并形成征求意见稿及编制说明

2021年2月~4月，编制组通过调研基本确定标准的适用范围、指标和检测方法，完成标准草案和验证测试方案。具体工作分为两部分：1) 编写标准草案。总磷在线仪器广泛应用于地表水水质监测和污染源排放水质监测，为满足不同应用现场的特点，对总磷在线仪器的适用范围进行重新定义；根据中国环境监测总站质检室对该类型仪器多年测试结果的分析，对指标及检测方法修订；结合地表水及污染源自动监测技术规范，对总磷在线仪器提出安全、功能指标等方面的要求，对仪器的软件及硬件的功能和物理配置进行明确。2) 编制方法验证测试方案。根据标准草案的内容，拟定具体的验证试验方案，并组织视频会议，请国内外部分仪器生产厂家对性能指标的技术可达性进行初步会议讨论。

2021年5月，编制组在中国环境监测总站官网及各公众平台发布“关于公开征集《水质总氮在线监测仪技术要求及检测方法》（修订HJ/T 102-2003）、《水质总磷在线监测仪

技术要求及检测方法》（修订 HJ/T 103-2003）标准修订验证单位的通知”。按照公开、公平、公正的原则，对参加验证测试申报的 14 个厂家的 14 个型号仪器进行比选，并选出 7 个型号仪器开展标准草案的验证试验。江西省生态环境监测中心为本次验证试验提供人员及实验室场所，并对其现有的实验室通信条件及实验室环境进行改造。

2021 年 9 月，编制组召开《水质 总氮在线监测仪技术要求及检测方法》《水质 总磷在线监测仪技术要求及检测方法》两项标准验证方案讨论会，会议邀请参与验证的单位及国内外部分仪器生产厂家通过现场/视频的会议形式，对验证试验的方案进行解释，并对参与验证的单位提出具体的要求。

2021 年 11 月，编制组正式启动标准的验证工作，于 2022 年 5 月全部结束。2022 年 5 月~7 月，编制组针对验证试验中出现的问题进行讨论，在此基础上形成标准征求意见稿及编制说明。

2022 年 11 月，编制组申请召开征求意见稿站内预审会，与会专家肯定了编制组的工作，并建议：

- 1、修改标准名称为《水质 总磷在线自动监测仪技术要求及检测方法》；
- 2、进一步完善标准文本内容，提高文本编制的规范性。

针对预审会的意见，编制组对文本进行修改，以提高文本的规范性，并拟在本标准的征求意见稿技术审查会正式提出标准名称变更的申请。

2024 年 12 月 13 日，生态环境部生态环境监测司组织召开本标准征求意见稿技术审查会。会议通过标准征求意见稿的技术审查，并形成如下专家意见：

- 1、标准名称建议修改为“水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法”；
- 2、标准文本进一步完善规范性引用文件、性能要求检测方法等相关内容的表述；
- 3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组按照会议意见，对标准名称进行修改，并按要求对标准文本和编制说明进行修改。

2 标准修订的必要性分析

2.1 总磷对环境的影响

磷在自然界中分布很广，在天然水和废水中，磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在，具体分为正磷酸盐，缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷酸盐^[1]。根据《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-89）^[2]中的界定，总磷包括溶解的、颗粒的、有机的和无机磷。

一般天然水体中磷酸盐含量不高。化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水中常含有较高浓度磷。磷是生物生长的必需元素之一，但水体中磷含量过高，会造成水体富营养化，藻类过度繁殖，水体透明度下降，水质变差等危害。因此，磷含量是评价水质的重要指标之一，其含量表明了水体的营养化状态及污染程度。目前，富营养化是全球水环境面临的严峻问题之一，氮、磷过量输入导致的湖泊富营养化和生态系统退化问题非常突出，严重威胁了湖泊流域生态安全。

2.2 环境管理工作和相关生态环境标准的需要

我国早在《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）^[3]中就提出，将总磷设为地表水环境监测的基本指标，用以对使用功能地表水水域进行水质分类。

2017年中共中央办公厅、国务院办公厅发布《关于深化环境监测改革提高环境监测数据质量的意见》（厅字〔2017〕35号）（以下简称《意见》）^[4]，提出“专门用于在线自动监测监控的仪器设备应当符合环境保护相关标准规范的要求”，“为保证数据质量，严厉惩处环境监测数据弄虚作假行为”。《意见》指出，为了保证数据质量，要从标准层面对自动监测仪进行规范，同时严厉打击弄虚作假行为。自动监测仪器是环境监测过程中的重要环节，为获得“真、准、全”的监测数据需要从技术层面提升自动监测仪器防范弄虚作假的能力。2017年原环境保护部发布《关于加快重点行业重点地区的重点排污单位自动监控工作的通知》^[5]中指出，“氮磷排放重点行业中的重点排污单位推广安装总磷在线自动监控设备”，推动了总磷自动监测仪在污染源监测领域中的应用。应用于污染源监测的自动监测仪，面临仪器在水质较差的条件下长期无人值守、实时连续监测等情况，因此对自动监测仪长期稳定运行有较高要求。2020年6月发布的《生态环境监测规划纲要（2020—2035）》^[6]指出，“根据水环境管理需要，进一步拓展自动监测指标和覆盖范围，国家层面逐步建立国控断面9+N自动监测能力（9，即水温、浊度、电导率、pH、溶解氧、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮；N，即化学需氧量、五日生化需氧量、阴阳离子、重金属、有机物、水生态综合毒性等特征指标）”。我国现已陆续建成国家、省、市三级水环境自动监控网络，应用于地表水环境监测的自动监测仪面临着需要在较低浓度范围下准确测量污染因子的新挑战，因此仪器制造商在仪器的进样计量、分析检测等模块加大研究，提高测量的准确度和精确度。2021年11月，中共中央、国务院发布《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》^[7]，明确提出“加强太湖、巢湖、滇池等重要湖泊蓝藻水华防控，开展河湖水生植被恢复、氮磷通量监测等试点”，自动监测仪也将在污染物通量监测方面发挥更大的作用。

为适应逐步严格的管理需求，生态环境部也陆续发布一系列技术标准：为规范地表水自动站的建设，生态环境部发布的《地表水水质自动监测站（常规五参数、COD_{Mn}、NH₃-N、总磷、总氮）安装验收技术规范》（HJ 915.2-2024）^[8]，总磷是地表水站的必测参数；2020年生态环境部发布了我国首个湖泊营养物基准《湖泊营养物基准—中东部湖区（总磷、总氮、叶绿素a）》^[9]（2020年版），表明我国开始对地表水中的总磷进行精细化管理；在水污染源在线监测方面，2019年正式发布并实施了修订后的《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）安装技术规范》等四项标准^[10-13]，也明确了总磷作为污染源监控的主要指标之一。

截至目前，总磷作为水体中的常规污染物，在各类地表水、饮用水管理标准及固定污染源排放标准中，都有对其排放限值的明确要求。相关水环境质量和行业排放标准规定的总磷限值见表1所示。

表1 相关水环境质量和行业排放标准规定的总磷限值

标准号	标准名称	标准限值（mg/L）				
		一级		二级		
GB 8978-1996	污水综合排放标准	0.5（磷酸盐计）		1.0（磷酸盐计）		
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I类	II类	III类	IV类	V类

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)				
		0.02 (湖、库 0.01)	0.1 (湖、库 0.025)	0.2 (湖、库 0.05)	0.3 (湖、库 0.1)	0.4 (湖、库 0.2)
GB/T 31962-2015	污水排入城镇下水道水质标准	A 等级 8		B 等级 8		C 等级 5
HG/T 3923-2007	循环冷却水用再生水水质标准	5.0 (磷酸盐计)				
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	2005.12.31 以前建	I 级 A 1	I 级 B 1.5	II 级 3	III 级 5
		2006.1.1 以后建	I 级 A 0.5	I 级 B 1	II 级 3	III 级 5
DB 12/599-2015	城镇污水处理厂污染物排放标准	A 标准 0.3		B 标准 0.4		C 标准 0.5
GB 3544-2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	制浆企业 0.8		制浆和造纸联合生产企业 0.8		造纸企业 0.8
GB 4287-2012	纺织染整工业水污染物排放标准	直接排放 0.5			间接排放 1.5	
GB 13456-2012	钢铁工业水污染物排放标准	直接排放 0.5			间接排放 2.0	
GB 13458-2013	合成氨工业水污染物排放标准	直接排放 0.5			间接排放 1.5	
GB 14470.3-2011	弹药装药行业水污染物排放标准	直接排放 1.0			间接排放 3.0	
GB 15580-2011	磷肥工业水污染物排放标准	直接排放		间接排放 20		
		过磷酸钙	10			
		钙镁磷肥	10			
		磷酸铵	15			
		重过磷酸钙	15			
复混肥	10					
GB 16171-2012	炼焦化学工业污染物排放标准	直接排放 1.0			间接排放 3.0	
GB 18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	8.0				
GB 18596-2001	畜禽养殖业污染物排放标准	8.0				
GB 19430-2013	柠檬酸工业水污染物排放标准	直接排放 1.0			间接排放 4.0	
GB 19821-2005	啤酒工业污染物排放标准	啤酒企业			3.0	
		麦芽企业			3.0	
GB 20425-2006	皂素工业水污染物排放标准	0.5				
GB 21523-2024	农药工业水污染物排放标准	直接排放 1.0			间接排放 8.0	
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	1.0				
GB 21901-2008	羽绒工业水污染物排放标准	0.5				
GB 21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	1.0				
GB 21903-2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	1.0				
GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	1.0				
GB 21905-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	0.5				

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)	
GB 21906-2008	中药类制药工业水污染物排放标准	0.5	
GB 21907-2008	生物工程类制药工业水污染物排放标准	0.5	
GB 21908-2008	混装制剂类制药工业水污染物排放标准	0.5	
GB 21909-2008	制糖工业水污染物排放标准	甘蔗制糖	0.5
		甜菜制糖	0.5
GB 25461-2010	淀粉工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 5.0
GB 25462-2010	酵母工业水污染物排放标准	直接排放 0.8	间接排放 2.0
GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准	直接排放	
		综合油墨生产企业	0.5
		其它油墨生产企业	0.5
GB 25464-2010	陶瓷工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 3.0
GB 25465-2010	铝工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 2.0
GB 25466-2010	铅、锌工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 2.0
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 2.0
GB 25468-2010	镁、钛工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 3.0
GB 26131-2010	硝酸工业水污染物排放标准	直接排放 0.5	间接排放 1.0
GB 26132-2010	硫酸工业水污染物排放标准	磷石膏	直接排放 10 间接排放 30
		其他	直接排放 0.5 间接排放 2
GB 26451-2011	稀土工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 5.0
GB 26877-2011	汽车维修业水污染物排放标准	直接排放 0.5	间接排放 3.0
GB 27631-2011	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 3.0
GB 28936-2012	缫丝工业水污染物排放标准	直接排放 0.5	间接排放 1.5
GB 28937-2012	毛纺工业水污染物排放标准	直接排放 0.5	间接排放 1.5
GB 28938-2012	麻纺工业水污染物排放标准	直接排放 0.5	间接排放 1.5
GB 30486-2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	直接排放	
		制革企业	1.0
		毛皮加工企业	1.0
GB 31571-2015	石油化学工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 —
GB 31572-2015	合成树脂工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 —
GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准	直接排放 1.0	间接排放 8.0

目前，环境质量和污染物排放标准中规定的总磷限值在 0.02 mg/L~30 mg/L 范围，大多数总磷的限值集中在 0.5 mg/L~4 mg/L 范围。地表水水质的总磷限值范围为 0.02 mg/L~0.4 mg/L；根据污水排入水体的浓度分析，直接排向地表水的废水中总磷值在 0.5 mg/L~15 mg/L 之间，排向污水处理厂的废水中总磷值在 1.5 mg/L~8 mg/L 之间，其中特殊行业如磷肥工业和硫酸工业，限值较高在 10 mg/L~30 mg/L。

2.3 现行标准的实施情况和存在问题

现行的《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103-2003）^[14]于 2003 年颁布实施，本次修订为标准的第一次修订。

现行版本发布正值国内水质在线监测仪器发展的起步阶段，标准主要对仪器的性能指标等方面进行要求，长期作为原环境保护部环境监测仪器质量监督检验中心对总磷水质自动在线监测仪产品的检测依据。从环境保护工作的实际情况出发，“十二五”规划^[15]以来，我国开始陆续建成国家、省、市三级自动监控网络，总磷作为地表水站的必测指标，“十三五”^[16]时期提出对“排污企业全面实行在线监测”，据不完全统计，目前水质总磷自动监测仪应用于化工、屠宰、副食品加工、纺织、制药等43个行业。通过《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103-2003）检测的总磷自动监测仪有效支撑了我国各级地表水环境监测网络的建成，支撑了水污染源在线监测的推广和管理。

随着管理要求的提升，满足此标准的仪器不足以支撑环境管理更高层次的需求。例如，现行标准中规定最小测量范围是0~50 mg/L，因此按照标准，各项性能试验指标所选用的试样溶液的浓度均较大。在实际应用中，随着污染源排放浓度标准的不断提高、各排污单位排放浓度范围的不断下降，总磷自动监测仪测量的样品浓度远低于现行标准的最小测量范围。当应用于地表水环境质量的监测时，所考核的总磷浓度范围更低，对于I~V类地表水，总磷的浓度范围在0.02 mg/L~0.4 mg/L范围内。针对此变化，本次修订中划分测量范围为基本检测范围和扩展检测范围，基本检测范围测量的浓度较低，可以更好地满足在地表水和较低排放浓度的污染源水环境的监测需求；另外，扩展检测范围覆盖高浓度，配合污染源高浓度排放时的监测需求。再如，水环境监测网络的建成，不仅要求自动在线仪器准确测量污染因子，同时也对自动监测仪的实时连续监测、远程监控功能和防范弄虚作假等提新的要求。因此在标准修订的过程中，不仅考虑自动在线仪器在计量上的要求，也加大对仪器功能要求的评价。未来，希望符合本标准的仪器在地表水环境监测网络及重点污染源监测网络的建设中，能够起到更好的监测作用，从而更好地满足及时掌握主要断面水环境质量情况，督促排污单位达标排放，推动预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷等环境管理工作需求。

随着技术的发展，各仪器生产厂商也不断将新技术引进自动监测领域，仪器的整体技术水平已超过了现有标准的要求。例如，用于地表水站及污染源现场的仪器长期处于无人值守的状态，现行标准中设计了平均无故障运行时间，尽管这一指标对仪器的长期稳定性有一定的要求，但是在实际操作中很难量化，本次修订增加数据有效率，最小维护周期等指标，增强可操作性。又如，在实际应用过程中，浊度对总磷自动监测仪测定结果的影响较大，但现行的标准中，并没有对这一有较大影响的因素进行考虑。据调研，各仪器生产商针对浊度影

响，采取相应抗浊度干扰的措施，标准在这方面的缺失，不利于总磷自动监测仪仪器的应用选型，因此本次标准制修订增加“浊度影响”这一指标。

在标准体系的建设方面，针对水质重金属元素的自动仪器从2015年起陆续发布，目前已发布铅、镉、汞、砷、六价铬等标准，与总磷标准同时发布的氨氮、化学需氧量等标准也在2019年完成了标准修订并发布，在《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）^[16]等系列标准中，增加了对仪器各单元功能检测的内容，在性能指标方面，调整了基本计量指标的设置、增加了特征干扰测试，也对自动仪器对环境的适用能力进行测试方法的调整。因此本次修订将参照已发布的“生态环境监测仪器及系统技术要求”类标准进行体系框架的修订。

本标准的修订更好地为分析仪的生产设计、应用选型等提供指导，为提高我国污染监测能力和应急监测能力提供有力支持与保障。

3 国内外相关标准研究

3.1 国外方法研究

3.1.1 实验室方法

对于磷的测量，国际主流的实验室分析方法为：1、钒钼磷酸比色法^[17]；2、氯化亚锡法还原钼蓝法^[18]，3、抗坏血酸法（钼酸铵分光光度法）^[19]。常用的检测方法有：1、离子色谱法 2、流动注射法 3、分光光度法。

3.1.2 自动在线仪器的认证体系

国外没有专门的方法标准对其进行规范，但是有相应的认证体系支撑连续在线仪器方法等效于实验室方法。欧美国家关于水质自动在线监测仪的相关认证主要有：美国环保署（Environment Protection Agency, EPA）的环境技术认证（Environmental Technology Verification, ETV）和英国环境署（Environment Agency）的MCERTS认证（Agency’s Monitoring Certification Scheme）。这两类认证体系的认证规范中对仪器性能、检测方法和质量控制方面均有一定要求。ETV认证通过设计试验方案，验证自动仪器的分析方法等效于标准分析方法，但此认证规范不对总磷自动分析仪这一具体仪器进行认证。具体的，可参考美国材料与试验协会（ASTM）发布的指南 *Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis*（D3864 - 2012）^[20]，该指南详细阐述了验证方案的建立、操作及质量控制，内容繁杂，适用于仪器设计厂商针对在线仪器新方法相较于标准方法符合性的验证。相较而言，MCERTS认证和我国现有的自动在线监测仪规范类似，此认证机构根据国际标准化组织（ISO）和欧洲标准化委员会（CEN）所制定标准的相关部分，发布了 *Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment (Version 3.1)* ^[21-22]，对水中总磷的量程范围及性能要求列于表2、表3。

表2 MCERTS对总磷自动在线监测仪认证的量程范围要求

污染因子	单位	未处理水	处理水	地表水	地下水	入海口
总磷	mg/L P	<50	<5	<2	<2	<0.1

表 3 MCERTS 对总磷自动在线监测仪认证的性能要求

指标	总磷 (%)
平均误差	10 (或者 0.05 mg/L)
直线性	5
重复性 (精密度)	5 (或者 0.025 mg/L)
水样基底影响	5
漂移	5
输出电阻	2.5
电压干扰	2.5
环境温度干扰	5
相对湿度干扰	5
入射光干扰	2.5
样品温度干扰	5
样品流速干扰	2.5
样品压力干扰	2.5
综合性能	12
响应时间	上报实际测试得到的数据
预热	上报实际测试得到的数据

从表 2 中看出, MCERTS 对应用在不同水体的自动在线仪器进行了量程范围的区分, 从表 3 中看出, MCERTS 对自动在线仪器的性能要求集中在计量指标和对自动仪器造成测量干扰两方面, 根据 MCERTS 发布的认证指南, 各测试项目仅在单点进行测量, 对于量程较大的仪器不能起到多点控制的作用。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 实验室方法

根据《水和废水检测分析方法》(第四版), 国内实验室分析方法主要为: 1、氯化亚锡法还原钼蓝法, 2、抗坏血酸法(钼锑抗分光光度法), 3、孔雀绿-磷钼杂多酸法。常用的检测方法主要有: 1、流动注射法, 2、分光光度法。

相关标准有《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893-89)、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671-2013)^[23]及《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》(HJ 670-2013)^[24]。对三个标准的比较见表 4。从表中看出, 三个标准均使用过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法, 对于显色剂和还原剂的选择上一致, 但预处理上存在较大差异, 检出限的确定上, 实验室方法为 0.005 mg/L~0.01 mg/L, 标准中有明确标注, 当样品中的总磷含量较高时, 可选用稀释的方法对样品进行预处理, 然后上机测试。在这 3 个标准的方法验证部分, 标准溶液在 0.02 mg/L~4.5 mg/L 均有涉及, 低倍稀释后对测量的准确度和精确度影响可控。

表 4 我国水质总磷的实验室方法比较

标准名称	《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》(HJ 670-2013)	《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671-2013)	《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893-89)
检出限	0.01 mg/L	0.005 mg/L	0.01 mg/L
测定范围	0.04 mg/L~5 mg/L	0.02 mg/L~1 mg/L	测定上限 0.6 mg/L
原理	酸性过硫酸钾、紫外消解-钼酸铵显色-抗坏血酸还原-分光光度法(880 nm)	酸性过硫酸钾、紫外消解-钼酸铵显色-抗坏血酸还原-分光光度法(880 nm)	中性过硫酸钾(硝酸-高氯酸)消解-钼酸铵显色-抗坏血酸还原-分光光度法(700 nm)
消解条件	107 ℃	125 ℃	120 ℃消解 30 min
结果表示	当<1.00 mg/L时,结果保留两位小数; 当>1.00 mg/L时,结果保留三位有效数字	当<1.00 mg/L时,结果保留三位小数; 当>1.00 mg/L时,结果保留三位有效数字	/
方法验证-重复性	浓度(mg/L)	验证结果统计(%)	浓度(mg/L)
	0.50	0.8~3.8	0.020
	2.50	0.4~1.9	0.215
方法验证-准确度	浓度(mg/L)	验证结果统计(%)	浓度(mg/L)
	0.22±0.01	0.5~2.3	1.58
	1.58±0.06	0~1.3	0.3~1.0
质控中的精密度控制	当≤0.04mg/L	示值误差≤25%;	当≤0.02mg/L
	当>0.04mg/L	示值误差≤10%	当>0.02mg/L
	示值误差≤10%	示值误差≤10%	示值误差≤25%;
消解效率的验证	焦磷酸钠或 5-磷酸吡哆醛	焦磷酸钠或 5-磷酸吡哆醛	焦磷酸钠或 5-磷酸吡哆醛

3.2.2 自动在线仪器的检定及认证

国内总磷自动监测仪的标准规范主要有两类，一类是质检部门为仪器检定溯源工作制定的检定规程《总磷总氮水质在线分析仪检定规程》（JJG 1094-2013）^[25]，另一类是我国生态环境系统为规范总磷自动监测仪的生产，制定行业标准《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103-2003）。《总磷总氮水质在线分析仪检定规程》（JJG 1094-2013）是原国家质检总局批准发布的，适用于单独测量总磷的仪器或者一体化总磷总氮监测仪的首次检定、后续检定和使用中检查。内容涉及计量性能要求，外观、安全等通用技术要求，并给出具体的指标要求，见表 5。该规程中涉及的指标较少，仅是对总磷自动监测仪的基本计量性能进行要求。

表 5 JJG 1094-2013 中总磷自动监测仪计量性能要求

项目	A 类
示值误差	$\leq 0.5 \text{ mg/L}$: $\pm 0.05 \text{ mg/L}$; $> 0.5 \text{ mg/L}$: $\pm 10\%$
重复性	$\leq 5\%$
稳定性	24 h 内 $\leq 10\%$

原国家环境保护总局发布的《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103-2003）规定了地表水、工业污水和市政污水的总磷水质自动监测仪的技术性能要求和性能试验方法。适用于该类仪器的生产、研制、应用选型和性能检验，是总磷自动监测仪进入到环保领域的一个准入标准。该标准对总磷自动监测仪的外观、基本功能、结构构成、原理、测量范围以及需要满足的性能指标（表 6）做了详细的要求。

表 6 HJ/T 103-2003 中总磷自动监测仪的性能指标

项目	性能
重复性误差	10%
零点漂移	$\pm 5\%$
量程漂移	$\pm 10\%$
直线性	$\pm 10\%$
MTBF（平均无故障连续运行时间）	$\geq 720 \text{ h/次}$
实际水样比对试验	$\pm 10\%$
电压稳定性	指示值的变动在 $\pm 10\%$ 以内
绝缘阻抗	5 M Ω 以上

对比表 5 与表 6 可以发现，HJ/T 103-2003 对仪器的技术要求更全面，主要增加了 MTBF（平均无故障连续运行时间）、实际水样比对试验这两项指标，体现了仪器在环境监测领域的适用性。

以氨氮为代表的 2003 版水质在线监测仪技术要求已经实施近 20 年，从 2015 年开始，中国环境监测总站针对水质自动在线监测仪系列标准，探索建立新的标准体系，从计量属性、方法稳定性以及环境管理适用性等方面建立指标，形成新的标准指标体系和检测方法，全面提升标准质量，全面服务环境管理。2019 年颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及

检测方法》（HJ 101-2019）^[26]及《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）^[27]为新标准体系的代表。

3.3 国内外总磷自动在线仪器调研

3.3.1 环境管理与自动在线仪器发展

从2012年开始，随着我国环境管理需求的逐步提高，仪器生产厂商也不断优化自动仪器的性能指标与功能要求。

“十二五”规划开始，我国陆续建成国家、省、市三级自动监控网络，“十三五”提出对“排污企业全面实行在线监测”，在政策刺激下，水质自动检测仪器市场逐步扩大，大量新的企业涌入市场，为规范水环境监测行为，2017年生态环境部首次发布了地表水自动监测相关技术规范，并于2024年完成标准修订。2020年发布我国首个湖泊营养物基准《湖泊营养物基准—中东部湖区（总磷、总氮、叶绿素a）》（2020年版），表明我国开始对地表水中的总磷进行精细化管理，因此总磷自动监测仪在低浓度下的测量准确度能力也需要得到相应提升。2017年以来生态环境部在水污染源重点地区重点行业推广安装自动监控仪器，这对于在线监测仪在无人值守情况下应对复杂水体环境的运行能力提出了更高要求。中共中央办公厅、国务院办公厅发布的《关于深化环境监测改革提高环境监测数据质量的意见》（厅字〔2017〕35号）中明确提出为保证数据质量，严厉惩处环境监测数据弄虚作假行为，对于自动监测仪器，从技术层面防范数据弄虚作假成为自动监测仪器发展的新的功能要求。

3.3.2 自动在线仪器性能调研

编制组调研了国内外具有代表性的16家总磷自动仪器制造商及代理商，大多数自动仪器与国标法的原理基本相同，采用碱性过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法；部分厂家对消解方法进行调整，如采用紫外灯照射促进样品的消解。消解温度与实验室标准方法温度相近，集中在120℃左右；消解时间集中在10 min~15 min；50%厂家的第一量程（无稀释）在0 mg/L~2 mg/L，50%厂家第一量程（无稀释）在0 mg/L~0.5 mg/L，从调查结果发现，当第一量程在0.2 mg/L时，其仪器检出限在0.01 mg/L，当第一量程在0 mg/L~0.5 mg/L，其仪器检出限<0.01 mg/L；调查的16个厂家中，有10个厂家仪器的测量上限可以达到50 mg/L；样品的单次分析时长，主要集中在40 min，因此自动仪器可以满足每小时对试样进行测量。国内外部分总磷自动仪器现状统计见表7。

表 7 国内外部分总磷自动在线仪器现状统计

生产厂商	型号	前处理			检测方式	测量范围	检出限 (mg/L)	测量时间 (min)
		消解方式	消解温度 (°C)	消解时间 (min)				
碧兴物联	C310	过硫酸盐氧化	120	10	钼酸铵分光光度法	0-2/10/50	0.01	50
春来科技	Wdet-5000TPN	过硫酸盐氧化	120	15	钼酸铵分光光度法	0.05-2/0.2-10/0.5-50	0.01	60
杭州绿洁	GR-3100	过硫酸盐氧化	125	15	钼酸铵分光光度法	0-0.5/1/2/5/10	0.01	59
江西怡杉	YSM-TP	过硫酸盐氧化	120	5	钼酸铵分光光度法	0-2/10/50	0.005	40
聚光科技	SIA-3000 (TP)	过硫酸盐氧化	130	10	钼酸铵分光光度法	0-0.5/1/5/2/10/20	0.005	40
宁波理工	WQMS2000-TP	过硫酸盐氧化	145	2	钼酸铵分光光度法	0-2/0-10	0.01	30
深圳正奇	WQ1000	过硫酸盐氧化	120	10	钼酸铵分光光度法	0-2/10/50	0.002	45
安徽英凯	Environlyzer1 800	过硫酸盐氧化	110	15	钼酸铵分光光度法	0-5/20/100	0.04	40
哈希	Phosphax Sigma	过硫酸钾高温高压 密闭消解	140	7	钼酸铵比色法	0.01-5/10	0.01	10
岛津	TNP-4200	过硫酸钾·紫外线氧 化分解	95	20	钼青吸光度法	0-0.5/1/2/3/5/10/20/5 0/100	0.01	30
怡文环境	EST-2003(A)	过硫酸盐氧化	125	12	钼酸铵分光光度法	0-2/10/50	≤0.01	50
Systea	Micromac C	过硫酸钾·紫外线氧 化分解	110	10	钼酸铵分光光度法	0-0.5	0.005	35
雪迪龙	MODEL 9840	过硫酸盐氧化	136	6	钼酸铵分光光度法	0-0.5/2/10/50	0.05	60
Endress+Hauser	CA80TP	过硫酸钾氧化高温 高压消解	120	15	钼蓝法光度比色法	0.05-10, 0.5-50	0.06	35
HORIBA	TPNA-500	过硫酸钾紫外消解	95	10	钼蓝吸收法	0-0.5/1/2/5/10/20/50/ 100/250	0.03	58
WTW	TCU/TPN111	过硫酸盐氧化	140	8	钼酸铵分光光度法	0-2/10/50	0.01	30

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

标准制修订要配合我国地表水及污染源环境管理的需求，并且符合总磷自动监测的相关技术要求。编制组在我国现有标准和相关规定的基础上，结合国内相关技术水平现状和各地地方环境监测实际工作的需要，不断深入研究和完善本标准的内容。不仅考虑标准的先进性及前瞻性，而且还考虑标准的可操作性。为满足地表水、生活污水和工业废水等总磷在线监测的需求，本标准的制修订原则是：

- 1) 本标准中技术要求及检测方法满足相关生态环境保护工作和生态环境保护标准要求。
- 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系统，易于推广使用。
- 4) 制订的标准达到《国家生态环境标准制订工作规则》^[28]的有关要求。
- 5) 按照《国家生态环境标准的结构和起草规则》（HJ 565-2010）^[29]进行标准草案的编制。

4.2 标准修订的技术路线

标准制修订的技术路线如图 1 所示。

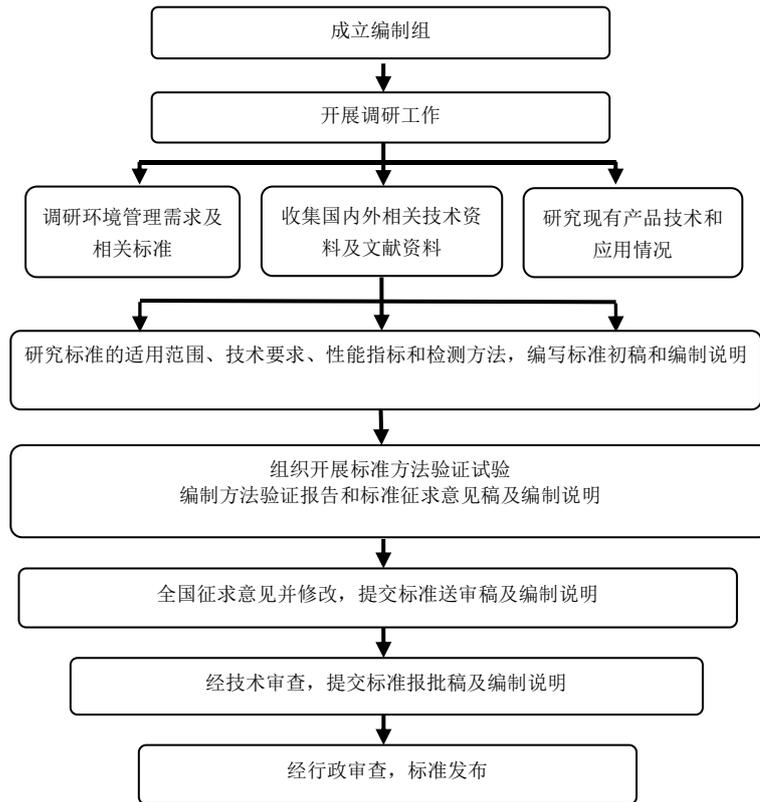


图 1 本标准研究技术路线图

5 方法研究报告

5.1 标准修订的主要变化

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）中的有关规定。本次修订与现有标准相比，有较大的变化。现行标准颁布于 2003 年，与《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）标准要求的体例不相符合。本次修订的体例，与 2019 年颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）及《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）的体例相统一，从计量属性、方法属性以及管理属性等方面建立指标。因此相较原标准，各章节进行重新划分。现将修订前后标准内容的变更列于表 8。

表 8 标准修订情况

内容	类型	现行标准	修订后标准	依据或解释
标准名称	修订	总磷水质自动分析仪技术要求	水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法	参考同类标准及监测司对“生态环境监测仪器及系统技术要求”类标准的命名要求。
1 适用范围	修订	本技术要求规定了地表水、工业污水和市政污水的总磷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。	增加了对仪器测量范围的要求,删除地下水应用场景。	参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2017),在适用范围一节应说明目标物的测量范围;《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中并未涉及总磷指标,故在适用范围删除地下水应用场景。
2 引用文件	新增	—	增加 GB/T 4208、GB/T 13306、GB/T 15479、GB/T 34065、HJ 212 和 HJ 1404。	引用文件均为本次标准修订过程中增加内容的相关推荐引用。
3 术语和定义	删除	3.1 试样、3.2 校正液。	—	对试剂等的要求出现在 5.2 部分,在术语部分删除与试剂相关的定义。
	修订	3.3 零点漂移、3.4 量程漂移	3.6 24 h 低浓度漂移、3.7 24 h 高浓度漂移	标准体系发生变化,用 24 h 低浓度漂移、24 h 高浓度漂移等指标替换零点漂移、量程漂移,并在术语定义中进行解释说明。
	修订	3.5 平均无故障连续运行时间	—	标准体系发生变化,用最小维护周期、数据有效率等指标替换平均无故障连续运行时间,并在术语定义中进行解释说明。
	新增	—	3.1 基本检测范围、3.2 扩展检测范围、3.3 示值误差、3.4 定量下限、3.5 重复性、3.8 记忆效应、3.9 电压影响、3.11 环境温度影响、3.12 最小维护周期、3.13 数据有效率、3.14 一致性偏差。	引用 HJ 101-2019、HJ 377-2019 标准中的定义保持新标准体系的一致性。
	新增	—	3.10 浊度影响	根据仪器现状增加此指标,并在此做名词解释。
4 测量范围	新增	—	3.15 运行日志	参考 HJ 101-2019,同时为了便于指导实际工作开展修订名词解释。
	删除	4 测量范围 测定最小范围: 0~50 mg/L。	调整至“1 适用范围”,对测量范围进行细化。	参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2017),应在适用范围说明目标物的测量范围。
	增加	—	此章节为“4 技术要求”。包含如下内容: 4.1 仪器组成、4.2 工作条件、4.4 外观要求、4.5 功能要求、4.6 性能要求。	参考 HJ 101-2019, HJ 377-2019、HJ 609-2019。
	增加	—	4.3 安全要求	参考 HJ 609-2019、GB/T 15479 及 GB/T 34065,

内容	类型	现行标准	修订后标准	依据或解释
5 工作电压与频率	修订	5 工作电压与频率 工作电压为单相 (220±10%) V, 频率为 (50±1%) Hz。	相关内容调整至“4.2 工作条件”。	新增对仪器安全的要求。
	增加	—	此章节为“5 检测方法”。包含如下内容: 5.1 检测条件、5.2 试剂、5.3 试验准备及校正、5.4 功能要求检测方法、5.5 性能要求检测方法。	—
	修订	6.1 当采用第 8 项试验时,总磷在线自动分析仪的性能必须满足表一的技术要求。	调整内容至新标准“4.6 性能指标”,并区分基本检测范围和扩展检测范围。	在技术要求中明确仪器应达到的性能指标,使标准整体逻辑性更强。
	删除	6.2 系统具有设定、校对和显示时间功能,包括年、月、日和时、分。	—	随着技术的发展,本要求为仪器的基本要求,无需特别强调。
6 性能要求	修订	6.3 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。若系统在断电前处于加热消解状态,再次通电后系统能自动冷却,之后自动复位到重新开始测定的状态。	4.5.5.3	另增加对存储数据及日志的要求。参考 HJ 915-2017, HJ 353-2019。
	修订	6.4 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。	4.5.5.1	依据 HJ 212 要求,增加异常信息记录、上传及反馈要求。
7 仪器构造	修订	7.1 一般构造	4.4 外观要求	参考 HJ 101-2019、GB/T4208。
	修订	7.2 构造	4.1 仪器组成	对仪器的组合单元重新进行划分,并解释各个单元的基本组成。
	修订	7.3 计量单元	4.1 仪器组成 4.5.2 进样—计量单元	对进样/计量单元的功能提出明确要求。
	修订	7.4 反应器单元	4.1 仪器组成 4.5.3 前处理单元	重新划分消解单元,并对消解单元的功能提出明确要求。
	修订	7.5 检测单元	4.1 仪器组成 4.5.4 分析—检测单元	对分析/检测单元的功能提出明确要求。
	修订	7.6 试剂贮存单元	4.1 仪器组成 4.5.1 试剂贮存单元	对试剂贮存单元的功能提出明确要求。
	修订	7.7 显示记录单元	4.1 仪器组成	显示记录单元作为控制单元的一部分,并重新划

内容	类型	现行标准	修订后标准	依据或解释
			修订后标准	
			4.5.5 控制单元	分控制单元,并对控制单元的功能提出明确要求。
8 检测方法	删除	7.8 附属装置	—	调研仪器现状,原标准中的附属装置功能由消解单元、计量单元、控制单元等协同配合,在标准修订中将要求融入相关章节。
	修订	8.1 试验条件	5.1 检测条件	
	修订	8.2 试剂	5.2 试剂	参考 HJ 168,对标准中相关文字进行规范。
	修订	8.3 试验准备及校正	5.3 试验准备及校正	参考 HJ 101,对标准中相关文字进行规范。
	修订	8.4 性能试验方法	5.5 性能要求检测方法	详见编制说明 5.6 章节。
	修订	9.1~9.8	4.3.1 对标牌内容的要求	GB/T 13306。
	修订	10.1~10.6	6 随机资料	参考 HJ 101 对标准中相关文字进行规范。
10 操作说明书	删除	11.1 日常校验、11.2 监督校验	—	本部分内容与实际应用注意事项,本次修订不再保留。
	新增	—	7 废物处置	按照管理部门要求增加对废物处置的要求。
11 校验				

总磷自动监测仪的技术要求是在对国内外总磷监测的方法标准、总磷自动监测标准、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的充分调研、分析的基础上修订的,其相应的检测方法是在已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上制定。

5.2 标准的适用范围

a) 标准内容:

本标准规定了水质总磷自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

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~50.0 mg/L。

b) 对标准内容的解释:

标准的适用范围规定了标准针对的主体,给定了应用领域,并规定测量范围。在调研现有监测需求时,地表水,生活污水和工业废水等场景都已有大量总磷在线仪器在使用中,自动在线监测仪可以及时准确监测污染因子,但在《地下水环境监测标准》及地下水环境监测实际工作中,目前没有此项目。因此在标准的“适用范围”中删除地下水监测的应用。

适用范围还规定了总磷水质自动在线监测仪的测量范围,在确定测量区间时,有如下参考:1、需满足环境管理的需要。综合考虑环境质量标准、污水综合排放标准、各行业排放标准、水污染源在线监测系统相关标准等涉及的总磷污染物的排放限值;2、对国家标准总磷实验室测定方法进行分析,了解检测方法测定上下限;3、对市售的、已定型的总磷水质自动监测仪的测量范围、检出限、精密度等进行统计分析,确保制修订标准满足技术可达性。

其测量范围的下限采用定量下限。根据表1中《地表水环境质量标准》的规定,I类水水质要求总磷含量不大于 0.02 mg/L,为了满足地表水不同分类的水中总磷因子的准确测定,自动仪器应至少可以准确测定总磷浓度 0.02 mg/L;地表水 HJ 915 中规定仪器的检出限至少在 0.01 mg/L;在研小型站标准中拟定的总磷的定量下限为 0.02 mg/L;调研各国内外自动监测仪器生产厂商,各型号仪器的检出限集中在 0.005 mg/L~0.01 mg/L。综上在技术可达性及管理要求都能满足的情况下,确定自动仪器的定量下限应至少达到 0.02 mg/L,并把此定量下限作为测量范围的下限。

测量范围上限的确定,根据表1中的排放限值统计结果,总磷在磷肥工业和硫酸工业等特殊行业的排放浓度最大值为30 mg/L,《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)验收技术规范》(HJ 354-2019)中规定,自动监测仪在验收时,准确度考核样品应选用接近排放限值2~3倍的样品,再结合现有仪器的技术能力,确定其测量范围的上限应至少为50 mg/L。

5.3 规范性引用文件

a) 标准内容:

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 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

b) 对标准内容的解释：

本标准中的规范性引用文件按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）的要求，对本标准中涉及的相关标准做引用，同时简化本标准的内容。

5.4 术语和定义

5.4.1 基本检测范围

基本检测范围指可以基本满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

标准修订中将检测范围分为基本检测范围及扩展检测范围。基本检测范围涵盖所有检测项目，对仪器的计量指标、干扰影响及长期稳定性进行考察。在2019年颁布的《化学需氧量（COD_{Cr}）水质自动监测仪技术要求与检测方法》的修订过程中，在征求意见稿专家评审会上，专家建议区分基本检测范围和扩展检测范围，是从地表水环境质量、污染源排放的实际应用及排放标准限值等不同标准限值的协调角度考虑，因此在本标准沿用此概念。在基本检测范围内，检测的指标为基本的计量指标、适用性指标和长期稳定性指标，这些指标的测试方法、检测结果在基本检测范围内更具有科学性和说明性。

5.4.2 扩展检测范围

扩展检测范围是指在基础检测范围基础上，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。

在扩展检测范围内仅对计量指标进行检测。

基本检测范围和扩展检测范围分界值的确定有如下参考：1、编制组调研了2021年度第1、2季度的全国重点污染源排放情况，对于工业企业排放源，总磷的实际排放浓度在4 mg/L以下的企业占企业总数的90%，对于污水处理厂排放源，总磷的实际排放浓度1 mg/L以下的占97.1%，故当分界值定在4 mg/L可以满足绝大部分应用需求；2、尽管各行业总磷排放标准定值较高，但随着标准体系的更新，此标准在技术可达的前提下进行加严，可促进减排。

5.4.3 示值误差

示值误差定义为：仪器测量标准溶液时，测定值与标准值的相对误差。

本标准通过示值误差表征测量仪器的正确度。测量仪器的正确度指测量仪器给出接近于真值的响应能力。正确度是仪器的重要性能之一，但正确度只是一个定性概念而无定量表达。在 *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms* (ISO/IEC GUIDE 99:2007) [30]中，正确度被定义为“无数测量值均值与参考量值的一致程度”。根据此表述，本标准引入示值误差指标，用以描述测量仪器的正确性。

示值是测量仪器所指示的被测量值。示值误差是测量仪器示值与对应的输入量的真值之

差，它是测量仪器最主要的计量特性之一，但示值误差是相对真值而言的，由于真值的不确定性，实际上使用的是约定真值或实际值。现行标准中采用“直线性”指标表述测量仪器的示值误差，用以描述对示值正确度的判断。本次修订沿用已颁布的《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）标准中的术语。

5.4.4 定量下限

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将定量下限定义为：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。

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[31]定义，测定下限为在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度或最小量。区别于环境监测分析方法的实验室方法标准，本标准采用定量下限描述仪器能够定量测定被测物质的最低浓度，并结合具体方法，对定义中的“限定误差”进行进一步限定——用示值误差定量描述“限定误差”。

5.4.5 重复性

本标准通过重复性指标对测量仪器的精密度进行表征。

精密度指测量值之间的一致程度，即测量仪器在相同条件下对同一样品测定结果之间的符合程度。精密度是仪器的重要性能之一，通常用标准偏差、方差或变差系数来描述。本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将重复性定义为：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。

5.4.6 24 h 低浓度漂移

本标准中，用 24 h 低浓度漂移指标替代零点漂移指标。

现行标准中零点漂移采用蒸馏水，用蒸馏水进行检测存在以下问题：1、采用蒸馏水会导致仪器对负漂移和微小漂移自动进行屏蔽，无法真正获得零点漂移数据；2、零点漂移的算法只给出文字描述，表达不明确，可能引起歧义；3、采用现行标准的检测结果导致标准限值较宽，不利于促进仪器性能的提高。采用低浓度值溶液代替蒸馏水，更容易通过定量的方式反映在低浓度情况下，仪器长时间的信号波动。

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将 24 h 低浓度漂移定义为：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。

5.4.7 24 h 高浓度漂移

本标准中，用 24 h 高浓度漂移指标替换量程漂移指标。24 h 高浓度漂移与 24 h 低浓度漂移是一组相对概念，即考察了在一个较高浓度下，仪器长时间运行带来的信号波动。

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）

标准中的术语，将 24 h 高浓度漂移定义为：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内（80%~100%）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。

5.4.8 记忆效应

在自动仪器的运行中，仪器通过既定的程序进行待测样品的取样和分析，在连续测量的过程中可能出现上一次测量由于管路残留对下一次测量产生影响，这种影响存在于仪器所有试样流路环节，因此，有必要对仪器分析流路中残留试剂对样品测量的影响进行评估。

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将记忆效应定义为：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。

5.4.9 电压影响

考虑实际应用中，当电高峰期时会出现供电电压低于额定电压，当在工厂使用大型用电仪器时，其厂界电压可能会稍高于民用电压，这些情况都可能会导致仪器无法正常运行，尤其检测信号为电流或电压的仪器影响较大。因此，有必要对仪器分析流路中残留试剂对样品测量的影响进行评估。

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将电压影响试验定义为：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。

5.4.10 浊度影响

根据总磷水质自动监测仪在实际应用中存在的问题，编制组提出“浊度影响”作为检测仪器抗浊度干扰的性能指标。根据其他干扰试验定义的规则，将此名词定义为：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。

5.4.11 环境温度影响

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将环境温度影响试验定义为：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。

5.4.12 最小维护周期

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将最小维护周期定义为：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）。

5.4.13 数据有效率

数据有效率是综合性指标。本标准用“数据有效率”和“最小维护周期”指标替换现行

标准中的“平均无故障运行时间”。“平均无故障运行时间”对自动在线监测仪来说，目的是考察仪器长时间运行下的稳定性，其优点在于模拟仪器真实运行状态，缺点在于测试周期较长。针对其优缺点，编制组采用“数据有效率”指标衡量长期运行下仪器的数据传输情况。

本次修订采用已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中的术语，将数据有效率定义为：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。

5.4.14 一致性偏差

本标准中的一致性偏差指标是针对同一型号产品在测量相同样品时的重现性的定量描述。对于已定型量产的仪器，根据生产企业的标准操作程序（Standard Operating Procedure），生产的仪器在测量相同样品时，其测量结果具有可比性。这既是对仪器所用原理方法稳定性的考察，也是对仪器生产稳定性的考察。

本次修订参考已颁布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中“一致性”指标的术语，将一致性偏差定义为：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。

5.4.15 运行日志

氨氮和化学需氧量两项仪器标准中“运行日志”的定义均较为简略，对日志应包含的内容概况不全面，本标准将运行日志的定义修订为：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。

5.5 技术要求

5.5.1 仪器组成

现行标准在第7.2条对仪器的构造进行规定，在第7.3~7.8条对仪器各组成单元的材质和性能进行规定。

本次修订的条款依据《分析仪器通用技术条件》（GB/T 12519）^[32]标准，结合国内外仪器工作原理和结构组成，并调研地表水和污染源总磷水质自动在线监测的需求，最终确定仪器基本组成，并对各仪器单元进行解释。本标准中的仪器组成划分基本沿用了《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）标准中划分，从示意图中可以看出：

- 1、试剂储存单元只要满足相关功能要求即可，不规定必须嵌入自动分析仪内部。
- 2、仪器需要有必要的消解单元，且务必满足消解单元的功能要求。

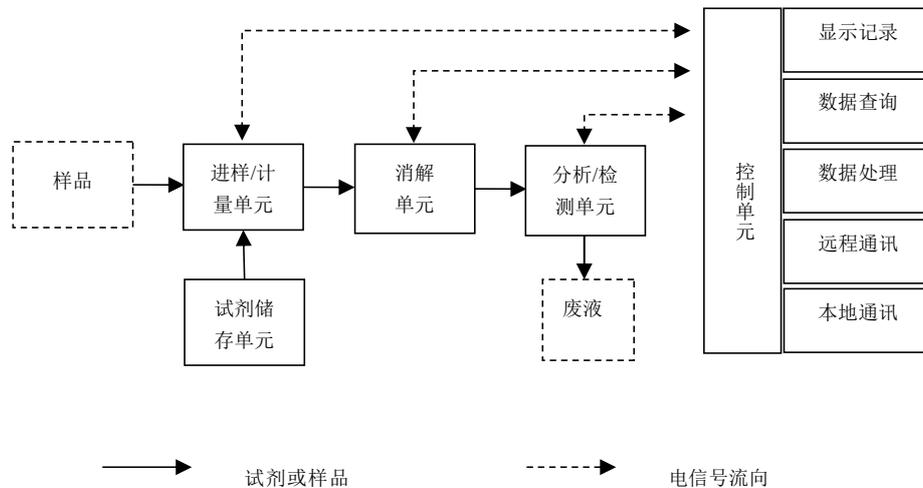


图2 水质总磷自动监测仪的基本组成单元示意图

5.5.2 工作条件

参考了化学需氧量、氨氮和六价铬三项仪器标准，以及地表水监测和污染源监控对总磷在线监测的管理需求。对总磷在线监测仪器的使用环境温度、湿度、电源电压、电源频率和样品温度提出要求。

本标准中涉及的水质总磷自动监测仪用于地表水站房或固定水污染源监测站房内，其外部环境温湿度由站房内的环境温湿度决定。在现行标准中规定，环境温度要求在 10℃～40℃之间，温度变化幅度在±5℃/d 以内；相对湿度要求（65±20）%。仪器的使用环境温湿度可能会对各个组成单元中的电子元件和机械部件造成影响，从而影响仪器的校准状态和测量精度，因此仪器需在合适的温湿度环境条件下进行工作。本次修订主要参考《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中对使用环境条件的要求，规定工作温度为 5℃～40℃、相对湿度≤85%，同时规定样品温度为 0℃～50℃。本仪器采用我国标准供电电压即可，即电源电压：AC 220 V±22 V、电源频率：50 Hz±0.5 Hz。

5.5.3 安全要求

本标准参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 609-2019）^[33]对仪器警示标识进行规范，参考《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 15479-1995）^[34]对绝缘电阻和绝缘强度进行规范，参考《分析仪器的安全要求》（GB/T 34065-2017）^[35]对防电击性能进行规范。

5.5.4 外观要求

现行标准中第 7.1 条及第 9 章分别从结构、材质、安全、显示屏及标识等方面对仪器进行规定。本次修订参考了化学需氧量、氨氮和六价铬三项仪器标准，以及地表水监测和污染源监控对总磷在线监测的管理需求，在标准的 4.4 节对仪器的标牌、显示屏机箱外壳、产品组装件进行规定，并增加了对外壳防护等级的要求。此外规定，产品需在醒目位置标识分析

流程图，并对各部件进行标识或文字说明，更方便使用者操作。

5.5.5 功能要求

主要参考《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）、《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）及《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 609-2019）三项仪器标准，并结合《地表水质自动监测站（常规五参数、COD_{Mn}、NH₃-N、总磷、总氮）安装验收技术规范》（HJ 915.2-2024）及《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）安装技术规范》（HJ 353-2019）两项技术规范，对自动监测仪器提出一系列在管理方面亟需的功能要求。针对每一仪器组成单元的具体功能提出物理要求，具体体现在：对试剂储存单元的材质、试剂储备量及试剂质量进行规定；对进样/计量单元的结构材质、计量准确性、确保采样具有典型代表性进行了详细描述；对消解单元的辅助仪器及消解要求进行规定；对分析/检测单元的材质、输出信号的功能进行了详细描述；对控制单元的软件及物理配件进行详细要求，其中，对数据处理模块的故障信息反馈、模拟量和数字量输出接口进行了描述；对显示记录模块的信息类型及不同用户状态下的显示权限进行细分，对数据储存、数据查询和检索情况等功能按照《污染物排放自动监测设备标记规则》^[36]做出相关规定，对仪器整体的准确性、精确度、抗水质干扰和环境干扰的性能进行规定，对远程通信和本地通信的物理接口及要求进行描述。

5.5.6 性能要求

参考氨氮、化学需氧量和六价铬三项仪器标准，在制定本标准性能指标和检测方法前，进行充分调研，主要有以下考虑：1、调研国内外相关总磷自动在线监测系统的技术资料和相关标准规范，了解国内外总磷自动在线监测系统的现有水平和发展方向；2、研究国内外总磷测定标准方法及其方法特性，研究各种干扰因子及掩蔽干扰因素的方法；3、分析国外相关认证规范和过程，了解认证指南中涉及的性能指标的意义及操作方法；4、分析国内其他行业自动在线仪器认证规范和过程，认证指南中涉及的性能指标的意义及操作方法；5、调研我国在环境保护实际工作中对总磷自动在线监测仪功能和性能的需求以及实际使用过程中所遇到的问题。6、结合验证试验中具体测试结果。

5.6 检测方法及修订说明

5.6.1 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。根据检查条款的特点，有些是对仪器直接进行观察，有些需要对仪器软件进行查询，或者配合手动操作对仪器进行软硬件功能的检查。

5.6.2 基本检测范围检测方法

5.6.2.1 示值误差

本标准通过示值误差指标对测量仪器的正确度进行表征。

现行标准中采用“直线性”指标表述测量仪器的正确度，其主要检测方法为：将分析仪校正零点和量程后，导入直线性测试溶液，读取稳定后的指示值。求出该指示值对应总磷浓

度与线性试验溶液的总磷浓度之差相对于量程值的百分率。标准中仅通过单一浓度对仪器进行判断。这种情况的代表性不足。根据标准试验方法误差统计，在实验方法的测量范围内，测量范围两端的误差明显高于测量范围中间部分，整个误差分析呈 U 字型分布。同时根据实际仪器运行的数据分析和经验总结，在仪器起始端用百分比表示示值误差，数值较大（明显大于中间部分，可能接近 2 倍）。因此，对整个检测范围进行准确度的判断更为合适。

本次标准修订后，采用基本检测范围的 10%、20%、50%和 80%四个浓度，对这一区间内仪器测量的正确度进行判断。具体方法如下：

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 ——标准溶液的浓度值，mg/L。

示值误差的验证试验是分步进行的，在验证初期，编制组对基本检测范围上限的 20%、50%和 80%的标准溶液进行测试，考虑地表水环境质量管理中，总磷的标准限值较低，因此编制组增加基本检测范围上限的 10%的标准溶液。检测结果如表 9 所示。

表 9 示值误差实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
10% 0.4 mg/L	产品 1	1.00%	1.42%	1.08%
	产品 2	-0.83%	-3.04%	-2.17%
	产品 3	-1.29%	-2.50%	-1.79%
	产品 4	0.67%	-0.62%	0.71%
	产品 5	1.25%	0.75%	0.67%
	产品 6	0.88%	1.25%	1.25%
	产品 7	1.04%	0.88%	0.75%
	产品 8	0.50%	0.37%	0.67%
	产品 9	-0.54%	0.75%	-0.33%
	产品 10	0.79%	0.71%	1.00%
20% 0.8 mg/L	产品 1	0.90%	0.16%	1.39%
	产品 2	1.46%	1.52%	1.27%
	产品 3	-2.38%	-0.69%	0.21%
	产品 4	1.60%	2.92%	2.77%
	产品 5	2.19%	2.33%	2.40%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	1.62%	2.23%	1.71%
	产品 7	0.15%	1.50%	0.88%
50% 2.0 mg/L	产品 1	1.30%	0.08%	1.24%
	产品 2	2.42%	2.60%	2.57%
	产品 3	1.06%	0.57%	1.48%
	产品 4	2.52%	3.07%	2.92%
	产品 5	2.50%	2.24%	2.28%
	产品 6	1.60%	1.91%	1.27%
	产品 7	-0.42%	-1.03%	-0.33%
80% 3.2 mg/L	产品 1	-0.02%	-1.62%	0.26%
	产品 2	2.67%	1.81%	2.30%
	产品 3	0.38%	0.79%	0.12%
	产品 4	0.30%	1.66%	1.65%
	产品 5	0.93%	0.79%	0.83%
	产品 6	0.36%	0.48%	-0.24%
	产品 7	-1.07%	-1.72%	-0.84%
拟定指标		±5%		

本标准提出总磷水质自动在线监测仪示值误差±5.0%。编制组选择检测范围上限值10%、20%、50%和80%四点进行准确度考察，从实验数据分析，测试结果均达标，达标结果分布在-3.04%~3.07%之间，根据调研结果，当自动仪器的初始量程不能覆盖测量范围时，通常需采用稀释的办法进行测量范围的放大。在验证实验测试阶段，各厂家仪器，在基本检测范围均存在稀释放大的测量原理。但在实际进行测试时，量程扩大引入的误差几不可见。综合考虑，在基础检测范围内，不同浓度的溶液其示值误差均定为±5%。

5.6.2.2 定量下限

定量下限是《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）、《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）及《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 609-2019）三项仪器标准为代表的水质仪器新标准体系中反映监测仪器能够准确定量测定被测物质的最低浓度的性能指标，同样是测量仪器最主要的计量特性之一，也一定程度上决定了监测仪器的适用范围。

《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定的“测量下限”为某种特定的环境监测分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度，该指标是与分析方法一一对应的确定值。与此概念不同，水质监测仪器标准中定量下限指标是对某一类水质自动在线监测仪器性能方面规定的技术要求，要求其能够准确定量测定被测物质的最低浓度不大于某一浓度值，实际某种型号的该类仪器的定量下限可以低于标准的规定值，故本标准中定量

下限的技术要求为小于等于某浓度值。

查阅文献 *Water quality — On-line sensors/analysing equipment for water — Specifications and performance tests* (ISO: 15839-2006) [37], 其中对定量下限给出的定义为: 其中规定仪器连续测定检测范围 5% 的标准溶液 6 次, 测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。在研究过程中发现, ISO 标准采用的检测范围上限 5% 的标准溶液浓度偏高, 另外已发布的氨氮、化学需氧量和六价铬三项仪器标准规定采用浓度大于零值且浓度较低的检测范围下限值的标准溶液, 且在实际应用中更为合理。

《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)、《化学需氧量(COD_{Cr})水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019) 中将定量下限定义为“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”。关于定义中对“示值误差”的限定, 此两项标准中均规定在测试浓度下示值误差应满足 ±30%, 本标准参考此检测方法。

综上, 在本标准主要参考氨氮和化学需氧量两项仪器标准的检测方法, 并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010) 对公式中字母符号进行修订, 具体检测方法为:

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——标准溶液测定值的标准偏差的倍数;

S ——标准溶液测定值的标准偏差, mg/L。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪 (每种型号 3 台) 按照此方法进行检测, 检测结果如表 10 所示:

表 10 定量下限实验数据表

标准溶液浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.02 mg/L	产品 1	示值误差	11.97%	-6.99%	6.44%
		定量下限	0.013	0.006	0.004
	产品 2	示值误差	-17.14%	0.00%	-13.21%
		定量下限	0.005	0.022	0.005
	产品 3	示值误差	-15.00%	-10.00%	-3.57%

标准溶液 浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C	
	产品 4	定量下限	0.006	0.00	0.014	
		示值误差	-2.86%	-5.00%	-7.86%	
		定量下限	0.008	0.00	0.005	
	产品 5	示值误差	0.00%	0.71%	1.43%	
		定量下限	0.00	0.00	0.005	
	产品 6	示值误差	-5.00%	0.00%	-4.29%	
		定量下限	0.00	0.004	0.004	
	产品 7	示值误差	-5.00%	31.43%	-7.14%	
		定量下限	0.012	0.005	0.005	
	试验设计指标			≤0.020 mg/L (示值误差±30%)		
	拟定指标			选用 0.020 mg/L 标准溶液, 技术要求为≤0.020 mg/L (示值误差±30%)		

编制组在制定定量下限的测试浓度时，参考《地表水环境质量标准》之规定，I类水水质要求总磷含量不大于 0.02 mg/L 限值，规定定量下限性能指标“≤0.02 mg/L (示值误差±30%)”。

在制定验证方案时，编制组对这一指标设计验证试验，在从实验数据分析，仅 2 台仪器不能达到要求，分析仪器测试前后的数据发现，不合格原因 1 台为数据波动较大，一台为仪器校准时浓度偏高，示值误差分布在-17.14%~31.43%之间。综合各厂家数据分析结果，本标准提出定量下限的技术指标是合理的。

5.6.2.3 重复性

本标准通过重复性指标对测量仪器的精密度进行表征。

精密度指测量值之间的一致程度，即测量仪器在相同条件下对同一样品测定结果之间的符合程度。精密度是仪器的重要性能之一，通常用标准偏差，方差或变差系数来描述。本标准采用在检测范围浓度 20%和 80%两点进行测试，并用标准偏差对仪器的精密度进行判断。具体方法如下：

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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 11 所示：

表 11 重复性实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
20% 0.8 mg/L	产品 1	0.46%	0.94%	0.32%
	产品 2	0.66%	0.43%	0.69%
	产品 3	0.84%	0.56%	0.56%
	产品 4	0.45%	1.26%	1.54%
	产品 5	0.20%	0.33%	0.14%
	产品 6	0.11%	0.19%	0.18%
	产品 7	3.79%	4.77%	3.71%
80% 3.2 mg/L	产品 1	0.34%	0.54%	0.45%
	产品 2	0.17%	0.77%	0.20%
	产品 3	0.50%	0.52%	0.45%
	产品 4	0.25%	0.26%	0.94%
	产品 5	0.36%	0.33%	0.34%
	产品 6	0.12%	0.13%	0.21%
	产品 7	1.01%	1.07%	0.96%
拟定指标		≤2%		

本标准提出总磷水质自动在线监测仪重复性为≤2%。分析实验数据，7 个厂家仪器的测试结果仅同 1 个型号的 3 台不达标，分析其原因，由于管路残留使得重复性测试第一个数值离群。其他型号测试结果分布在 0.11%~1.54%之间，因此标准拟定指标合理。

5.6.2.4 24 h 低浓度漂移

现行标准中零点漂移的测试方法为：

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。

现行标准中零点漂移采用蒸馏水，用蒸馏水进行检测存在以下问题：1、采用蒸馏水会导致仪器对负漂移和微小漂移自动进行屏蔽，无法真正获得零点漂移数据；2、零点漂移的算法只给出文字描述，表达不明确，可能引起歧义；3、采用现行标准的检测结果导致标准限值较宽，不利于促进仪器性能的提高。

本标准中，用 24 h 低浓度漂移指标替代零点漂移指标。本次修订采用已颁布的《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）标准中的测试方法，此方法在标准实施过程中能较好对仪器的低浓度下漂移情况进行判定。具体方法如下：

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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 12 所示：

表 12 24 h 低浓度漂移实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.1 mg/L	产品 1	0.001	0.001	0.001
	产品 2	0.001	0.0005	0.0005
	产品 3	0.001	0.0005	0.001
	产品 4	0.001	0.0004	0.0005
	产品 5	0.0004	0.0004	0.0001
	产品 6	0.0001	0.0004	0.0004
	产品 7	0.001	0.002	0.001
拟定指标		≤0.01mg/L		

参考《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准中，24 h 低浓度漂移的技术要求，拟修订本标准零点漂移技术要求拟定≤0.01 mg/L。从实验数据分析，7 个厂家的仪器测试结果均达标，测试结果分布在 0.0001 mg/L~0.002 mg/L 之间，标准拟定指标合理。

5.6.2.5 24 h 高浓度漂移

本标准中，用 24 h 高浓度漂移指标替换量程漂移指标。24 h 高浓度漂移与 24 h 低浓度漂移是一组相对概念，即考察了在一个较高浓度下，仪器长时间运行带来的信号波动。

现行标准中量程漂移的测试方法为：采用量程校正液，于零点漂移试验的前后分别测定 3 次，计算平均值。由减去零点漂移成分后的变化幅度，求出相对于量程值的百分率。

本次修订参考《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）标准对 24 h 高浓度漂移测试方法，修订后的检测方法为：

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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 13 所示：

表 13 24 h 高浓度漂移实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
3.2 mg/L	产品 1	0.39%	0.45%	0.56%
	产品 2	0.36%	0.46%	0.44%
	产品 3	0.11%	0.64%	0.44%
	产品 4	0.31%	0.24%	0.35%
	产品 5	0.14%	0.20%	0.14%
	产品 6	0.11%	0.20%	0.20%
	产品 7	0.83%	0.13%	0.27%
拟定指标		≤1%		

本标准提出量程漂移的技术指标为≤1.0%，从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 0.11%~0.83%之间，因此标准拟定指标合理。

5.6.2.6 记忆效应

自动在线监测仪完成上一次检测时，如果管路中存在残留，会对下一次测量结果产生影响。当相邻两次测量的样品浓度变化较大时，这种影响更加明显。我们将这种影响叫做记忆效应。为了抵抗记忆效应对测量结果准确性的影响，在仪器的设计生产过程中，生产厂商往往会通过自动清洗，反吹或者更换性能优异的材质等方式改进仪器。

本次修订采用已颁布的《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）标准中测试方法，具体方法如下：

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。

$$RE_1 = \frac{\rho_1 - \bar{\rho}}{\bar{\rho}} \dots\dots\dots (8)$$

式中： RE_1 ——记忆效应引起的相对误差，mg/L；
 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。

参与验证的7种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表14所示：

表14 记忆效应实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
3.2 mg/L→0.4 mg/L	产品1	-0.12%	1.79%	0.10%
	产品2	-1.13%	-0.21%	1.30%
	产品3	1.85%	0.52%	2.16%
	产品4	0.31%	2.44%	3.33%
	产品5	-0.43%	0.41%	0.12%
	产品6	0.23%	0.39%	0.20%
	产品7	9.49%	11.96%	9.23%
试验设计指标	±10 %			
0.4 mg/L→3.2 mg/L	产品1	0.29%	-0.40%	-0.11%
	产品2	-0.40%	0.48%	-0.12%
	产品3	-0.21%	0.21%	-0.56%
	产品4	-0.25%	0.02%	-1.26%
	产品5	-0.10%	0.04%	0.41%
	产品6	0.03%	0.08%	-0.01%
	产品7	-2.40%	-2.58%	-2.22%
试验设计指标	±5%			
指标	当80%*→20%*时，±10%； 当20%*→80%*时，±5%。			

本标准提出记忆效应的技术指标为：当从高浓度切换到低浓度时，记忆效应在±10%范围内；当从低浓度切换到高浓度时，记忆效应在±5%范围内。从实验数据分析，7个型号的

仪器的测试结果中仅一个型号出现不合格，查看原始数据，判定确存在样品残留。其余 6 个型号的仪器，当高浓度向低浓度切换时，当高浓度向低浓度切换时，记忆效应结果分布在 -1.13%~3.33%之间；当低浓度向高浓度切换时，记忆效应结果分布在 -2.58%~0.48%之间。

5.6.2.7 电压影响

考虑实际应用中，当电高峰期时会出现供电电压低于额定电压，当在工厂使用大型用电仪器时，其厂界电压可能会稍高于民用电压，这些情况都可能会导致仪器无法正常运行，尤其检测信号为电流或电压的仪器影响较大。因此，有必要测试一定范围内电压变化对仪器的影响。

修订后的检测方法为：

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：RE₂——电压变化引起的相对误差，%；

$\bar{\rho}_2$ ——工作电压 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 220 V 条件下 3 次测定值的平均值，mg/L。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 15 所示：

表 15 电压影响实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
3.2 mg/L (198 V)	产品 1	0.23%	-0.62%	-0.20%
	产品 2	-2.23%	-0.02%	-2.70%
	产品 3	0.42%	-0.91%	0.08%
	产品 4	0.29%	0.22%	-0.42%
	产品 5	-0.07%	-0.69%	-0.41%
	产品 6	-0.04%	0.12%	0.20%
	产品 7	0.45%	0.29%	-0.21%
3.2 mg/L (242 V)	产品 1	-0.03%	-0.22%	0.23%
	产品 2	-2.28%	0.15%	-2.13%
	产品 3	0.88%	-1.01%	0.72%
	产品 4	-0.10%	0.20%	-0.57%
	产品 5	0.11%	-0.44%	-0.43%
	产品 6	-0.30%	0.09%	0.14%

	产品 7	-0.15%	-0.07%	-0.50%
拟定指标		±5%		

考虑实际应用中,用电高峰期时会出现供电电压低于额定电压,可能会导致仪器无法正常运行,尤其检测信号为电流或电压的仪器影响最大。因此提出电压影响这一性能指标非常必要。从实验数据分析,7个厂家仪器的测试结果均达标,测试结果分布在-2.70%~0.88%之间,因此标准拟定指标合理。

5.6.2.8 浊度影响

浊度影响为本次标准修订新增指标。在自动仪器的实际应用过程中,浊度干扰是光度法原理自动仪器不可忽略的问题。其浊度干扰可能来自样品中的色度对光电检测器的影响,或者来自浊度干扰物质对消解过程的影响。本标准中着重考虑浊度对光电检测器的影响。因此设计如下检测方法:

仪器正常运行期间,1h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。

参与验证的7种型号总磷水质自动在线监测仪(每种型号3台)按照此方法进行检测,检测结果如表16所示:

表16 浊度影响实验数据表

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
高岭土 NTU=100	产品 1	5.64%	4.38%	7.01%
	产品 2	4.5%	5.19%	3.82%
	产品 3	0.67%	3.05%	4.68%
	产品 4	7.81%	6.62%	8.61%
	产品 5	1.83%	1.83%	1.64%
	产品 6	2.45%	-0.82%	2.86%
	产品 7	-4.05%	-6.31%	-6.95%
高岭土 NTU=300	产品 1	14.22%	14.22%	12.25%
	产品 2	-14.35%	18.24%	16.41%
	产品 3	0.92%	6.84%	7.24%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	8.55%	2.32%	18.41%
	产品 5	6.23%	4.32%	5.41%
	产品 6	5.40%	-2.70%	4.99%
	产品 7	-8.35%	-9.51%	-10.97%
拟定指标		±15%		

本标准提出浊度干扰的技术指标为：±15%。从实验数据分析，7 个型号的仪器的测试结果中，不合格基本集中在同一型号仪器。其余 6 个型号的仪器，随着浊度的增大，其影响越大，符合基本规律。合格产品的结果分布在-10.97%~14.22%。标准提出指标较为合理。

5.6.2.9 环境温度影响

自动在线仪器通常应用于各种监测站房内，其运行环境温度整体相对稳定。由于长期无人值守，环境条件变化相比于实验室，依旧会有所不同。当温度发生变化时，自动仪器的外观完整性，零部件的性能功能，试剂安全也会受到影响，有时也会对测试原理产生影响。实践经验表明，环境温度较大幅度的变化，对仪器的显示值有较明显的影响。因此在本次标准修订中加入了环境温度影响的试验指标，这对仪器的开发研究也有一定的指导意义。

具体检测方法为：

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 °C→5 °C→20 °C→40 °C→20 °C 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 °C 和 40 °C 条件下 3 次测定值平均值相对于 20 °C 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 °C 或者 40 °C 时 3 次测定值平均值，mg/L；

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

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 17 所示：

表 17 环境温度试验实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
3.2 mg/L (5°C)	产品 1	1.16%	-0.50%	0.58%
	产品 2	0.32%	1.97%	3.22%
	产品 3	0.72%	-1.01%	-0.25%
	产品 4	-1.11%	-0.63%	-0.60%
	产品 5	0.55%	0.05%	-0.02%

	产品 6	-0.14%	0.20%	0.12%
	产品 7	-0.69%	-1.18%	-0.61%
3.2 mg/L (40℃)	产品 1	-0.52%	0.33%	0.76%
	产品 2	0.00%	0.20%	-1.54%
	产品 3	-0.11%	0.52%	-0.04%
	产品 4	0.08%	0.16%	-0.03%
	产品 5	-1.33%	-1.57%	-1.76%
	产品 6	-1.17%	0.08%	0.76%
	产品 7	2.30%	1.23%	1.12%
拟定指标		±5%		

本标准提出温度干扰的技术指标为±5%，从实验数据分析，测试结果分布在-1.76%~3.22%之间，7个厂家全部合格，因此标准拟定指标合理。

5.6.2.10 实际样品比对试验

我国的监测方法体系中，对于水质总磷的国家标准方法为《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-89）中规定的方法，为了衔接我国水质监测方法体系，更好地发展自动监测仪器在我国地表水环境监测体系及水污染源监测体系中的应用，设置此检测指标。

现行标准中实际样品比对试验检测方法为：选择五种或五种以上实际样品，分别以自动监测仪器与国标方法（GB/T 11893-89）对每种样品的高、中、低3种浓度水平进行比对实验，每种样品在高、中、低3种浓度水平下的比对实验次数应分别不少于15次，计算该种样品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样品的一致性。

该方法对于高、中、低3种浓度水平的废水比对指标均为±10%，但从现场实际应用发现，对于低浓度样品来说，相对误差在低浓度段会带来检测限值较小的现象，不能科学地评判仪器性能，应采用绝对误差值进行评判，同时历年检测数据显示，每种样品进行15次比对与10次比对并无显著差异，因此对该指标的测试方法进行修订，修订后的检测方法为：

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）。

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

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)。

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

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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪 (每种型号 3 台) 按照此方法进行检测, 检测结果如表 18 所示:

表 18 实际样品比对实验数据表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C	
实际样品 1 (地表水) 0.167 mg/L	产品 1	0.022	0.027	0.025
	产品 2	0.024	0.049	0.031
	产品 3	0.024	0.022	0.022
	产品 4	0.029	0.025	0.021
	产品 5	0.019	0.020	0.019
	产品 6	0.020	0.020	0.020
	产品 7	0.022	0.016	0.019
实际样品 2 (城市) 0.367mg/L	产品 1	0.003	0.003	0.003
	产品 2	0.001	0.008	0.004
	产品 3	0.009	0.006	0.004
	产品 4	0.002	0.001	0.003
	产品 5	0.007	0.012	0.006
	产品 6	0.005	0.001	0.004
	产品 7	0.002	0.001	0.004
实际样品 3 (制药) 0.753 mg/L	产品 1	1.41%	1.01%	3.55%
	产品 2	2.95%	4.97%	1.85%
	产品 3	0.24%	0.29%	0.37%
	产品 4	3.75%	1.69%	1.94%
	产品 5	1.93%	1.65%	2.38%
	产品 6	1.51%	1.37%	2.98%
	产品 7	1.18%	0.77%	1.27%
实际样品 4	产品 1	2.20%	3.35%	1.66%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
(食品) 1.12 mg/L	产品 2	2.12%	3.64%	0.87%
	产品 3	5.08%	1.38%	2.34%
	产品 4	4.95%	3.74%	4.45%
	产品 5 (浓度为1.33mg/L)	5.69%	5.09%	5.38%
	产品 6	2.68%	2.72%	2.55%
	产品 7	4.43%	4.54%	3.28%
	实际样品 5 (化工) 2.40 mg/L	产品 1	0.6%	1.46%
产品 2		0.91%	2.16%	0.49%
产品 3		2.74%	2.42%	1.90%
产品 4		6.50%	0.66%	2.40%
产品 5		1.60%	2.30%	1.27%
产品 6		0.99%	1.10 %	0.75%
产品 7		2.08%	2.88%	1.12%
实际样品 6 (化工 2) 3.46mg/L	产品 1	3.92%	5.06%	4.66%
	产品 2	3.35%	3.26%	3.26%
	产品 3	3.46%	4.03%	4.13%
	产品 4	1.00%	1.93%	3.47%
	产品 5	3.18%	2.75%	2.93%
	产品 6	3.87%	4.24%	3.63%
	产品 7	1.68%	1.94%	0.43%
拟定指标		当总磷<0.4 mg/L 时, ≤0.04 mg/L; 当总磷≥0.4 mg/L 时, ≤10%。		

本标准根据多年的经验和实际应用的情况,提出总磷水质自动在线监测仪实际样品比对试验为:当总磷<0.4 mg/L 时, ≤0.04 mg/L;当总磷≥0.4 mg/L 时, ≤10%。从实验数据分析,仅有一台仪器的一个样品不满足判定要求,且该数据明显离群。低浓度样品测试结果分布在 0.001 mg/L~0.049 mg/L 之间,其他浓度样品测试结果分布在 0.24%~6.50%之间。因此标准拟定指标合理。

5.6.2.11 最小维护周期

现行标准中,用平均无故障连续运行时间考核仪器的环境适用性指标,具体的测试方法为“采用实际样品,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)。”方法中对“故障”未给出明确定义,同时随着对仪器数据的精确要求不断提高,在未发生机械故障时,并未对仪器产生的数据质量进行评价。因此,本标准中直接用最小维护间隔来衡量仪器稳定运行能力,同时通过考察“数据有效率”对数据质量进行考核,通过两方面指标,对仪器的环境适

应性作出评价。

修订后的检测方法为：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、更换量程及其他维修维护）间隔应 ≥ 168 h。

表 19 最小维护周期实验数据表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 2	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 3	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 4	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 5	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 6	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
产品 7	≥ 168 h	≥ 168 h	≥ 168 h
拟定指标	≥ 168 h		

从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果均达标，最小维护周期均在 168 h 以上，因此标准拟定指标合理。此外在本标准中考核最小维护周期除了规定在最小维护周期内不得进行维护，同时要求数据有效率 $\geq 90\%$ 。

5.6.2.12 数据有效率

数据有效率对仪器效率进行定量描述。通过与“最小维护周期”的配合，综合衡量仪器不断重复测量、不断切换量程等原因产生的无效数据和由此带来的数据低效。这也更加强调仪器对数据的及时捕捉能力，是对有效实时监控的有力保障。此外，这个指标在现场的可操作性较强。

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。

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

式中：D——数据有效率，%；

D_e ——实际有效数据个数；

D_t ——应获得总数据个数。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 20 所示：

表 20 数据有效率实验数据表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	96.7%	96.7%	96.7%
产品 2	96.7%	96.7%	96.7%
产品 3	96.7%	95.7%	96.7%
产品 4	95.7%	95.7%	95.7%
产品 5	96.7%	94.6%	93.3%
产品 6	96.7%	96.7%	96.7%
产品 7	96.7%	96.7%	96.7%
拟定指标	≥90%		

本标准提出总磷水质自动在线监测仪数据有效率为≥90.0%。从实验数据分析，7 个厂家的仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 93.3%~96.7%之间。结合管理部门对水质在线检测仪数据有效率的要求，此标准拟定指标合理。

5.6.2.13 一致性偏差

本标准中的一致性指标是针对同一型号产品在测量相同样品时的重现性的定量描述。对于已定型量产的仪器，根据生产企业的标准操作程序（Standard Operating Procedure），生产的仪器在测量相同样品时，其测量结果具有可比性。这既是对仪器所用原理方法稳定性的考察，也是对仪器生产稳定性的考察。

本次修订参考已颁布的《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）标准中测试方法，具体方法如下：

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 $CD > 10\%$ 。

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

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 $i=1, 2, 3, \text{mg/L}$ 。

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

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 $j=1, 2, 3, \dots, m$ ，%。

参与验证的7种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表21所示：

表 21 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性偏差
产品 1	1.74%
产品 2	0.72%
产品 3	1.04%
产品 4	1.40%
产品 5	0.25%
产品 6	0.27%
产品 7	0.39%
拟定指标	≤10%

本标准提出总磷水质自动在线监测仪一致性偏差≤10%，且同一时段三台仪器的相对标准偏差不大于10%。从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在0.25%~1.74%之间，同时，各时段数据均满足相对标准偏差不大于10%。因此标准拟定指标合理。

5.6.3 扩展检测范围

扩展检测范围为本次标准修订新增指标。通常扩展检测范围是通过基本检测范围进行稀释放大的方式达到的，在调研过程中，许多仪器研发人员提出扩大量程引入的系统误差会对自动在线监测仪的计量性能产生影响。因此针对扩展检测范围着重考察了计量性能指标。其检测方法与基本检测范围指标的方法基本保持一致。

5.6.3.1 示值误差

修订后的检测方法为：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，1h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。

参与验证的7种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表 22 示值误差实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
50% 25 mg/L	产品 1	1.08%	-3.80%	2.98%
	产品 2	-1.62%	2.63%	-0.23%
	产品 3	0.09%	-0.07%	1.09%
	产品 4	-1.69%	-1.79%	0.59%
	产品 5	1.10%	0.36%	1.08%
	产品 6	0.09%	-0.07%	-0.78%
	产品 7	0.62%	0.38%	-0.11%
拟定指标		±5%		

在实际应用过程中,某些应用现场的样品浓度高于基本检测范围,一般地,仪器通过稀释样品使其符合基本检测范围,对样品进行分析,并通过计算得到样品真实浓度。在基本检测范围内,本标准已经从计量性能,抗干扰能力及稳定性 3 大方面对仪器进行系统测试,在扩展量程范围,仅对计量指标进行再次考核。编制组选择检测范围上限值 50%浓度进行准确度考察,从实验数据分析,7 个型号的仪器达标结果分布在-3.80%~2.98%之间,综合考虑,示值误差拟定为±5%。

5.6.3.2 重复性

修订后的检测方法为: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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪(每种型号 3 台)按照此方法进行检测,检测结果如表所示。

表 23 重复性验证实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
50% 25 mg/L	产品 1	0.90%	1.62%	2.53%
	产品 2	1.59%	2.77%	0.91%
	产品 3	0.41%	0.19%	1.18%
	产品 4	1.11%	1.39%	1.92%
	产品 5	0.10%	0.46%	0.18%
	产品 6	0.41%	0.34%	0.28%
	产品 7	0.27%	0.28%	0.24%
拟定指标		±5%		

本标准规定采用检测范围上限值 50%的标准溶液考核仪器的重复性。从实验数据分析,7 个厂家仪器的测试结果全部满足拟定指标。测试结果分布在 0.10%~2.77%之间,因此标

准拟定指标合理。

5.6.3.3 24 h 高浓度漂移

修订后的检测方法为：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。

参与验证的 7 种型号总磷水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果见表 24 所示：

表 24 24 h 高浓度漂移验证实验数据表

厂家	标准溶液浓度	仪器 A	仪器 B	仪器 C
80% 40 mg/L	产品 1	0.89%	1.82%	0.70%
		0.49%	3.00%	1.10%
	产品 2	1.03%	2.22%	1.57%
		1.43%	2.26%	0.94%
	产品 3	0.31%	0.76%	0.88%
		0.59%	0.62%	0.82%
	产品 4	1.35%	0.83%	0.90%
		0.31%	1.26%	0.69%
	产品 5	0.22%	0.33%	0.15%
		0.18%	0.20%	0.18%
	产品 6	0.31%	0.69%	0.32%
		0.59%	0.35%	0.44%
	产品 7	0.51%	0.26%	0.13%
		1.68%	1.25%	0.29%
拟定指标		≤5%		

本标准拟将检测用的标准溶液调整为检测范围上限值 80%的标准溶液，同时试验方法调整为以 1 h 为周期，连续测量 24 h。实验设计指标为 2%，本指标进行了两轮测试，从实验数据分析，7 个型号仪器 2 次测试结果中有 3 个测量值不在范围内，测试结果分布在 0.31%~3.00%之间，考虑到扩大量程引入的更大的系统误差，最终拟定指标为≤5%。

5.7 随机资料

本标准对随机资料中说明书中的内容进行规定，至少包含以下资料：

- 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。

5.8 废物处置

本部分为新增内容,根据管理部门需求,规定了本标准实施过程中产生废物的需按规处置。

6 方法验证

6.1 验证方案

本标准的验证工作由中国环境监测总站和江西省生态环境监测中心组织,验证地点位于江西省生态环境监测中心实验室、中国环境监测总站深圳创新中心两地。目的是通过样机测试对标准中提到的性能指标及技术要求进行验证。

本标准在验证测试中共有7个国内外仪器生产厂商参与。用于验证测试的7个型号仪器选择原则为:(1)仪器可满足本标准草案中仪器组成、基本要求、各单元性能要求和安全要求等基本要求;(2)所选择的仪器能够覆盖目前市场上所有总磷检测原理;3)生产厂家能够配合完成验证测试工作。

最终入选的仪器制造商及参加测试的仪器型号见列表。

表 25 参与验证实验仪器制造商及仪器型号

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器测试原理
杭州春来科技有限公司	总磷水质在线分析仪	Wdet-5000TPN	钼酸铵分光光度法
杭州绿洁环境科技股份有限公司	在线总磷分析仪	GR-3100	钼酸铵分光光度法
江西怡杉环保股份有限公司	总磷在线自动检测仪	YSM-TP	钼酸铵分光光度法
聚光科技(杭州)股份有限公司	总磷水质在线分析仪	SIA-3000(TP)	钼酸铵分光光度法
宁波理工环境能源科技	水质总磷在线分析仪	WQMS2000-TP	钼酸铵分光光度法

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器测试原理
股份有限公司			
深圳正奇环境科技有限公司	总磷水质在线分析仪	WQ1000	钼酸铵分光光度法
哈希水质分析仪器（上海）有限公司	总磷水质自动分析仪	Phosphax Sigma	钼酸铵比色法

6.2 验证过程

本次编制标准的验证工作主要由江西省生态环境监测中心组织完成，于2021年11月~2022年3月在江西省生态环境监测中心实验室组织验证，对示值误差、定量下限、重复性、24 h 低浓度漂移、24 h 高浓度漂移、记忆效应、电压影响、浊度影响、实际样品比对、最小维护周期、数据有效率及一致性偏差等性能指标进行验证，后转移至中国环境监测总站深圳创新中心对仪器的“环境温度影响”指标进行验证。

2024年3月，为了判断自动在线监测仪在低浓度范围内的准确性，编制组对“示值误差（10%基本检测范围）”指标进行补充验证，使满足标准的仪器更好地为环境管理服务。

验证期间所有数据通过无线通信的形式上传至中国环境监测总站质检中心数据采集平台，并通过数据采集平台对验证仪器的反控及远程等功能要求进行验证。验证实验根据标准草案中提供的检测方法进行操作，采用标准溶液、实际样品等作为测试样品；采用变压器、恒温恒湿箱及干扰离子溶液对仪器进行环境干扰相关验证。本次验证得到了大量的仪器测试基础数据并形成了方法验证报告，具体数据汇总与分析见附件一方法验证报告。

6.3 验证结果

依据标准草案第5章检测方法，对7个型号的仪器进行全项试验。

针对“5.4 功能要求检测方法”章节，开展仪器查看、随即资料及现场演示三种方式检查。各型号仪器在整改后基本能达到功能要求指标。针对“5.5 性能要求检查方法”章节，开展仪器在基本检测范围和扩展检测范围的测试。

对表征仪器计量性能的指标进行验证，验证结果表明，在基本检测范围内7个型号的仪器在“示值误差”“24 h 低浓度漂移”和“24 h 高浓度漂移”指标全部达标，“重复性”达标率为85.7%，“定量下限”达标率为90.5%；扩展检测范围的3个指标“示值误差”“重复性”和“24 h 高浓度漂移”也均达标。

对表征仪器方法稳定性的指标进行验证，验证结果表明，7个型号的仪器在“记忆效应”达标率为95.2%“电压影响”和“环境温度影响”全部达标，“浊度影响”指标的验证过程中，不合格主要集中在同一型号仪器，结合仪器的技术现状及实际应用情况，最终选取0.4 mg/L 的标准溶液作为测试溶液，选用浊度为100NTU 和 300NTU 作为浊度干扰的条件。

对表征仪器环境管理适用性的指标进行验证，验证结果表明，“实际样品比对”指标验证数据合格率为99%；“最小维护周期”、“数据有效率”和“一致性偏差”等指标验证中，均正常通过测试。

7 标准征求意见稿技术审查情况

编制组于2024年10月收到征求意见稿函审专家意见，并对意见进行回复，现将主要意见及答复情况汇总于表26。

表 26 函审意见回复情况汇总

序号	意见	意见采纳情况	答复
1、	表 1 中备注*：修改为基本检测范围的上限值 4 mg/L。	采纳。	将“基本检测范围上限值的百分数”修改为“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”
2、	统一编制说明中《水污染源在线监测系统（COD _{Cr} 、NH ₃ -N 等）验收规范》的表述。	采纳。	将《水污染源在线监测系统（COD _{Cr} 、NH ₃ -N 等）验收规范》修改为《水污染源在线监测系统（COD _{Cr} 、NH ₃ -N 等）验收技术规范》（HJ 354-2019）
3、	《国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》（环发〔2009〕88 号）文件已废止，建议删除。	采纳。	删除《国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》（环发〔2009〕88 号）相关内容。
4、	从标准的前瞻性角度进一步完善：目前智能化水厂正在全国试运行，建议此次标准修订紧跟数智化水平的发展，走在同类标准的前列，将标准范围扩大，也可以适用于智能化（无人运维）水站的总氮、总磷在线设备，考虑是否需要增加满足智能化运维要求的性能指标。比如最小维护周期，目前规定≥168 h，即 7 天，对所选择的仪器开展的最小运维周期验证实验结果也是以“≥168 h”的形式给出数据结果（总磷编制说明的表 20），而不是给出实际多少小时，建议对原始数据进行分折，结合正在试点的智慧化水站的人员运维周期，制定合适的限值。	部分采纳。	在线仪器长期无人值守运行能力需要考虑以下几个方面：1、仪器零部件的基本维护周期，2、仪器对化学试剂的保存能力，3、仪器对试剂及废液的储存容量，4、废液长期存储的安全性。5、与仪器相连的上位机是否有能力接受仪器发送的运行信息从而远程对仪器的状态进行监控与判断。因此延长最小维护周期需要平衡仪器运维过程中的各因素，达到最优性价比。 本标准鼓励各仪器制造商进行应用创新，逐步向仪器智能化方向发展，但是在此给出的最小维护周期是该类仪器应达到的最低指标，有能力的仪器生产商可以根据实际情况应用情况延长维护的周期。
5、	设备台数问题：标准“5.3.1 需准备 3 台仪器并检查仪器部件，调整仪器至正常工作状态。”此处提出 3 台仪器，不提数量的话可以认为每台仪器必须达到要求才行，如果规定 3 台，需说明 3 台是同一型号的（编制说明），且是 3 台都必须合格才认为这型号的合格，还是 2 台就可以之类，目前没有规定，还是在其他的自动在线监测仪产品合格检测规定中有要求？本标准是对每台设备的检测技术要求，不建议规定 3 台的数量。方法验证可以选取 3 台。	不采纳。	本标准规定了水质总氮自动在线监测仪的技术要求、性能指标及具体的检测方法，为了直观表示同一型号仪器的“一致性偏差”（标准中 5.5.1.13 条款），设计同时对三台仪器进行测试，并用 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仪器的“一致性偏差”。因此在标准中“5.3 实验准备及校正”条款中规定“需准备 3 台仪器并检查仪器部件，调整仪器至正常工作状态”。对于仪器的出厂检验等检测技术要求，仪器制造厂商可以参考本标准要求进行自行设计。
6、	本标准没有规定产品抽样方法及产品合格判定规则。标准示值误差浓度问题：标准溶液为 0.4 mg/L、0.8 mg/L、2 mg/L、3.2 mg/L，必须是这个浓度吗？在这个浓度附近应该也可以，建议改为约为***浓度。	部分采纳。	编制组认为对于示值误差指标，标准溶液的浓度是参与结果计算的，必须是准确值，因此没有采用“约为……浓度”这样的表述方式。
7、	总磷标准编制说明中表 9 缺失，表 20 重复，重新梳理。	采纳。	重新梳理编制中表格编号。

2024年12月13日，生态环境部生态环境监测司组织召开本标准征求意见稿技术审查会，并形成如下专家意见：

- 1、标准名称建议修改为“水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法”；
- 2、标准文本进一步完善规范性引用文件、性能要求检测方法等相关内容的表述；
- 3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组按照会议意见，对标准名称进行修改，并按要求对标准文本和编制说明进行修改。

8 标准实施建议

目前水质在线监测仪器发展速度很快，规范行业的发展，提高行业发展的技术水平，需要制定在线监测仪器的技术要求和检测方法。本标准技术要求和性能指标是在分析大量实测数据基础上提出的，并且充分考虑了仪器的先进性、可靠性和实用性。通过对国内总磷仪器的生产、应用、管理等方面的调研，编制组提出以下3点思考：

首先，通过对厂家监测仪器的调查和对实际环境样品的数据测定，发现仪器对高色度和高浊度的环境样品预处理技术需要进一步提高。

其次，目前应用于国家级和省市级的地表水监测网络以及水污染源的监测点位多是化学法为主的仪器，在进行水质监测的同时，会产生大量的废液，尽管在2019年发布的《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）及《化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）中，提到了对废液和废水进行分类，用以减少废液的产生量，但更重要的是通过仪器的设计更新，根本性的减少废液的产生量。

最后，目前总磷仪器的分析周期集中在40 min，分析周期较长，由于环境问题对应急有着天然的要求，并且及时发现问题对于减小影响非常重要，特别是在国家环保规划中明确提出要加强监测网预警和应急能力的背景下，对缩短检测周期提出了更加迫切的要求。

9 参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法-第4版. [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 国家环境保护局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB/T 11893—1989 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [3] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 生态环境部. 关于深化环境监测改革提高环境监测数据质量的意见. [R/OL]. (2017-09-21) [2017-09-21].
https://www.mee.gov.cn/zcwj/zjjgwj/201912/t20191225_751552.shtml
- [5] 环境保护部. 关于加快重点行业重点地区的重点排污单位自动监控工作的通知. [R]. (2017-08-03)
- [6] 生态环境部. 生态环境监测规划纲要(2020—2035). [R]. (2019-09-02)
- [7] 中共中央、国务院. 关于深入打好污染防治攻坚战的意见[R/OL]. (2021-11-02) [2021-11-08]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/zjjgwj/202111/t20211108_959456.shtml
- [8] 生态环境部. 地表水水质自动监测站(常规五参数、COD_{Mn}、NH₃-N、总磷、总氮)安装验收技术规范》: HJ 915.2-2024[S].
https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202501/t20250126_1101552.shtml
- [9] 生态环境部. 湖泊营养物基准—中东部湖区(总磷、总氮、叶绿素a)(2020年版)[R/OL]. (2020-12-30) [2020-12-30]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/zjjgwj/202111/t20211108_959456.shtml
- [10] 生态环境部. 水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)安装技术规范: HJ 353—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [11] 生态环境部. 水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)验收技术规范: HJ 354-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [12] 生态环境部. 水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)运行维护技术规范: HJ 355-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [13] 生态环境部. 水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)数据有效性技术规范: HJ 356-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [14] 国家环境保护总局. 总磷水质自动分析仪技术要求: HJ/T 103-2003 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [15] 中华人民共和国国务院. “十二五”生态环境保护规划. [R/OL]. (2011-12-15) [2011-12-21]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/zjjgwj/201811/t20181129_676522.shtml
- [16] 中华人民共和国国务院. “十三五”生态环境保护规划. [R/OL]. (2016-11-24) [2016-12-06]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/zjjgwj/201811/t20181129_676583.shtml
- [17] American Public Health and Association. Standard methods of the Examination of waste and wastewater: 4500-P C. Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method[M]. 2017
- [18] American Public Health and Association. Standard methods of the Examination of waste and

wastewater: 4500-P D. Stannous Chloride Method[M]. 2017

- [19] Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method: ISO 6878: 2004 [S].
- [20] Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis : ASTM D3864: 2012 [S].
- [21] Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 2 : Performance standards and test procedures for on-line monitors[M]. 2010.
- [22] Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 3: Performance standards and test procedures for water flowmeters[M]. 2010.
- [23] 环境保护部. 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法: HJ 671-2013 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2013.
- [24] 环境保护部. 水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法: HJ 670-2013 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2013.
- [25] 国家质量监督检验检疫总局. 总磷总氮水质在线分析仪检定规程: JJG 1094-2013 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
- [26] 生态环境部. 氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法: HJ 101-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [27] 生态环境部. 化学需氧量 (COD_{Cr}) 水质在线自动监测仪技术要求及检测方法: HJ 377-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [28] 生态环境部. 国家生态环境标准制修订工作规则 (国环法规 (2020) 4 号) . 2020.
- [29] 环境保护部. 环境保护标准编制出版技术指南: HJ 565-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [30] International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms: ISO/IEC GUIDE 99: 2007 [S].
- [31] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2020.
- [32] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 分析仪器通用技术条件: GB/T 12519-2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [33] 生态环境部. 六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法: HJ 609-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2019.
- [34] 国家技术监督局. 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 15479-1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [35] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 分析仪器的安全要求: GB/T 34065-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [36] 生态环境部. 关于发布《污染物排放自动监测设备标记规则》的公告. [R/OL]. (2022-07-19) [2022-08-01].

https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/202208/t20220801_990434.html.

[37] Water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests : ISO 15839-2006 [S].

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法

项目主编单位： 中国环境监测总站

验证组织单位： 江西省生态环境监测中心

项目负责人及职称： 左航 正高级工程师

通讯地址： 北京市朝阳区安外大羊坊8号院（乙）

电话： 010-84943049

报告编写人及职称： 徐晋 中级工程师

报告日期： 2024年4月10日

A.1 验证测试依据

《水质总磷自动监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）。

A.2 参与验证人员基本情况

表 A.1 参与验证人员基本情况

姓名	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
伍恒赞	46	教授级高级工程师	环境工程	26 年
姚 成	37	工程师	应用化学	14 年
陈会明	36	工程师	分析化学	10 年
肖满成	32	工程师	环境工程	7 年
吴 敏	36	研发工程师	化学工程	6 年
邓 平	32	工程师	应用化学	5 年
宁国华	47	高级项目经理	光学	16 年
兰学兵	38	服务工程师	电子信息与技术	14 年
李云辉	23	产品技术工程师	工业机器人程序编写	2 年
周 慧	32	化学工程师	环境工程	8 年
许富强	26	化学工程师	精细化学品生产技术	4 年
邱文娟	30	研发工程师	环境工程	4 年
徐 伟	30	研发工程师	环境工程	6 年

A.3 验证仪器基本情况

编制组于 2021 年 5 月发布标准制修订验证试验的征集通知，通过比选评定，最终选择 7 家生产厂商（详见表 A.2）参与标准验证。在选择验证仪器时，编制组制定如下筛选规则：1、验证仪器原理覆盖国内外主流在线仪器方法；2、参与验证的仪器制造商具有稳定生产的能力；3、参与验证过程的人员具有相关仪器的使用、维护的经验，以确保仪器在验证期间处于良好状态。

最终入选的 7 个型号的总磷分析仪覆盖国内外主要分析方法，每型号选取 3 台仪器，共 21 台仪器进行实验室验证。

表 A.2 仪器情况登记表

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	仪器测试原理
杭州春来科技有 限公司	总磷水质在线分析仪	Wdet-5000TPN	SZCDTP211594	钼酸铵分光光度法
			SZCDTP211945	
			SZCDTP211239	

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	仪器测试原理
杭州绿洁环境科技股份有限公司	在线总磷分析仪	GR-3100	GP3100121501	钼酸铵分光光度法
			GP3100121502	
			GP3100121503	
江西怡杉环保股份有限公司	总磷在线自动检测仪	YSM-TP	0421110046	钼酸铵分光光度法
			0421110047	
			0421110048	
聚光科技（杭州）股份有限公司	总磷水质在线分析仪	SIA-3000（TP）	274P21A013C	钼酸铵分光光度法
			274P21A013D	
			274P21A0132	
宁波理工环境能源科技股份有限公司	水质总磷在线分析仪	WQMS2000-T P	911110016	钼酸铵分光光度法
			911110017	
			911110018	
深圳正奇环境科技股份有限公司	总磷水质在线分析仪	WQ1000	13033001	钼酸铵分光光度法
			13033002	
			13033003	
哈希水质分析仪器（上海）有限公司	总磷水质自动分析仪	Phosphax Sigma	2107800001	钼酸铵比色法
			2105800002	
			2106800003	

A.4 验证测试地点及时间

2021年11月~2022年5月，验证测试地点为江西省生态环境监测中心，中国环境监测总站深圳创新中心。

A.5 仪器验证数据汇总

A.5.1 基本检测范围

A.5.1.1 示值误差

表 A.3 示值误差验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
10% 0.4 mg/L	产品 1	1.00%	1.42%	1.08%
	产品 2	-0.83%	-3.04%	-2.17%
	产品 3	-1.29%	-2.50%	-1.79%
	产品 4	0.67%	-0.62%	0.71%
	产品 5	1.25%	0.75%	0.67%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	0.88%	1.25%	1.25%
	产品 7	1.04%	0.88%	0.75%
	产品 8	0.50%	0.37%	0.67%
	产品 9	-0.54%	0.75%	-0.33%
	产品 10	0.79%	0.71%	1.00%
20% 0.8 mg/L	产品 1	0.90%	0.16%	1.39%
	产品 2	1.46%	1.52%	1.27%
	产品 3	-2.38%	-0.69%	0.21%
	产品 4	1.60%	2.92%	2.77%
	产品 5	2.19%	2.33%	2.40%
	产品 6	1.62%	2.23%	1.71%
	产品 7	0.15%	1.50%	0.88%
50% 2.0 mg/L	产品 1	1.30%	0.08%	1.24%
	产品 2	2.42%	2.60%	2.57%
	产品 3	1.06%	0.57%	1.48%
	产品 4	2.52%	3.07%	2.92%
	产品 5	2.50%	2.24%	2.28%
	产品 6	1.60%	1.91%	1.27%
	产品 7	-0.42%	-1.03%	-0.33%
80% 3.2 mg/L	产品 1	-0.02%	-1.62%	0.26%
	产品 2	2.67%	1.81%	2.30%
	产品 3	0.38%	0.79%	0.12%
	产品 4	0.30%	1.66%	1.65%
	产品 5	0.93%	0.79%	0.83%
	产品 6	0.36%	0.48%	-0.24%
	产品 7	-1.07%	-1.72%	-0.84%
拟定指标		±5%		

结论：编制组选择检测范围上限值 20%、50%和 80%等 3 点进行准确度考察，从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果均达标，达标结果分布在-2.38%~3.07%之间，且在进行测试时，此检测范围内，通过物理方法引起量程扩大而引入的误差几不可见。综合考虑，不同浓度的溶液其示值误差定为±5%。

A. 5. 1. 2 定量下限

表 A.4 定量下限验证结果汇总表

标准溶液 浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.02 mg/L	产品 1	示值误差	11.97%	-6.99%	6.44%
		定量下限	0.013	0.006	0.004
	产品 2	示值误差	-17.14%	0.00%	-13.21%
		定量下限	0.005	0.022	0.005
	产品 3	示值误差	-15.00%	-10.00%	-3.57%
		定量下限	0.006	0.00	0.014
	产品 4	示值误差	-2.86%	-5.00%	-7.86%
		定量下限	0.008	0.00	0.005
	产品 5	示值误差	0.00%	0.71%	1.43%
		定量下限	0.00	0.00	0.005
	产品 6	示值误差	-5.00%	0.00%	-4.29%
		定量下限	0.00	0.004	0.004
	产品 7	示值误差	-5.00%	31.43%	-7.14%
		定量下限	0.012	0.005	0.005
试验设计指标			≤0.020 mg/L (示值误差±30%)		
0.03 mg/L	产品 1	示值误差	2.91%	-9.22%	-4.87%
		定量下限	0.016	0.009	0.023
	产品 2	示值误差	-16.67%	-14.29%	-16.19%
		定量下限	0.00	0.005	0.004
	产品 3	示值误差	-12.86%	-4.29%	-3.81%
		定量下限	0.007	0.005	0.009
	产品 4	示值误差	-3.81%	-2.86%	-5.71%
		定量下限	0.009	0.007	0.005
	产品 5	示值误差	0.00%	0.00%	0.95%
		定量下限	0.00	0.00	0.005
	产品 6	示值误差	-2.38%	-0.48%	-2.38%
		定量下限	0.005	0.004	0.005
	产品 7	示值误差	-9.05%	14.29%	-5.71%
		定量下限	0.008	0.005	0.008
试验设计指标			≤0.030 mg/L (示值误差±30%)		
0.04 mg/L	产品 1	示值误差	-6.30%	-1.58%	-5.79%
		定量下限	0.017	0.014	0.021
	产品 2	示值误差	-13.21%	-11.43%	-12.5%
		定量下限	0.005	0.005	0.00

标准溶液 浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C	
	产品 3	示值误差	-4.29%	-0.71%	-2.50%	
		定量下限	0.024	0.005	0.012	
	产品 4	示值误差	-2.50%	-2.14%	-3.57%	
		定量下限	0.012	0.004	0.005	
	产品 5	示值误差	0.00%	2.14%	2.50%	
		定量下限	0.00	0.004	0.00	
	产品 6	示值误差	-5.0%	6.43%	5%	
		定量下限	0.00	0.005	0.00	
	产品 7	示值误差	-8.93%	7.5%	-5.71%	
		定量下限	0.005	0.00	0.008	
	试验设计指标			≤0.040 mg/L (示值误差±30%)		
	拟定指标			选用 0.020 mg/L 标准溶液, 技术要求为≤0.020 mg/L (示值误差±30%)		

结论：编制组参考 ISO 15839:2003 *Water quality — On-line sensors/analysing equipment for water — Specifications and performance tests*, 仪器在确定相同条件下连续测量检测范围下限值的标准溶液 7 次, 在保证示值误差满足±30%的前提下, 测量结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。在制定验证方案时, 编制组对这一指标设计梯度浓度验证试验, 从实验数据分析, 当标准溶液浓度为 0.03 mg/L、0.04 mg/L 时, 所有厂家仪器测试结果的定量下限值均能满足试验的设计指标, 当标准溶液浓度调整为 0.02 mg/L 时, 仅 2 台仪器不能达到要求, 分析仪器测试前后的数据发现, 不合格原因 1 台为数据波动较大, 一台为仪器校准时浓度偏高。试验中的示值误差分布在-17.14%~31.43%之间, 随着测试溶液浓度增大, 示值误差的准确度明显提升。编制组在制定定量下限的测试浓度时, 参考《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 之规定, I 类水水质要求总磷含量不大于 0.02 mg/L 限值, 且验证试验测试结果基本满足本要求, 因此标准拟 “采用 0.020 mg/L 标准溶液”, 性能指标 “≤0.020 mg/L (示值误差±30%)”。

A. 5. 1. 3 重复性

表 A. 5 重复性验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
20% 0.8 mg/L	产品 1	0.46%	0.94%	0.32%
	产品 2	0.66%	0.43%	0.69%
	产品 3	0.84%	0.56%	0.56%
	产品 4	0.45%	1.26%	1.54%
	产品 5	0.20%	0.33%	0.14%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	0.11%	0.19%	0.18%
	产品 7	3.79%	4.77%	3.71%
80% 3.2 mg/L	产品 1	0.34%	0.54%	0.45%
	产品 2	0.17%	0.77%	0.20%
	产品 3	0.50%	0.52%	0.45%
	产品 4	0.25%	0.26%	0.94%
	产品 5	0.36%	0.33%	0.34%
	产品 6	0.12%	0.13%	0.21%
	产品 7	1.01%	1.07%	0.96%
拟定指标		≤2%		

结论：本标准规定采用检测范围上限值 20%、80% 的标准溶液考核仪器的重复性。从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果仅同 1 个型号的三台不达标，分析其原因，由于管路残留使得重复性测试第一个数值离群。其他型号测试结果分布在 0.11%~1.54% 之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 4 24 h 低浓度漂移

表 A. 6 24 h 低浓度漂移验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.1 mg/L	产品 1	0.001	0.001	0.001
	产品 2	0.001	0.0005	0.0005
	产品 3	0.001	0.0005	0.001
	产品 4	0.001	0.0004	0.0005
	产品 5	0.0004	0.0004	0.0001
	产品 6	0.0001	0.0004	0.0004
	产品 7	0.001	0.002	0.001
拟定指标		≤0.01mg/L		

结论：采用 $\rho=0.10$ mg/L 标准溶液进行考核，并将测定方式改为以 1 h 为周期，连续测量 24 h。从实验数据分析，7 个厂家的仪器测试结果均达标，测试结果分布在 0.0001~0.002 mg/L 之间，标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 5 24 h 高浓度漂移

表 A. 7 24 h 高浓度漂移验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
3.2 mg/L	产品 1	0.39%	0.45%	0.56%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 2	0.36%	0.46%	0.44%
	产品 3	0.11%	0.64%	0.44%
	产品 4	0.31%	0.24%	0.35%
	产品 5	0.14%	0.20%	0.14%
	产品 6	0.11%	0.20%	0.20%
	产品 7	0.83%	0.13%	0.27%
拟定指标		≤1%		

结论：本次修订拟将检测用的标准溶液调整为检测范围上限值 80% 的标准溶液，同时试验方法调整为以 1 h 为周期，连续测量 24 h。从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 0.11%~0.83% 之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 6 记忆效应

表 A. 8 记忆效应验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
3.2 mg/L→0.4 mg/L	产品 1	-0.12%	1.79%	0.10%
	产品 2	-1.13%	-0.21%	1.30%
	产品 3	1.85%	0.52%	2.16%
	产品 4	0.31%	2.44%	3.33%
	产品 5	-0.43%	0.41%	0.12%
	产品 6	0.23%	0.39%	0.20%
	产品 7	9.49%	11.96%	9.23%
试验设计指标	±10 %			
0.4 mg/L→3.2 mg/L	产品 1	0.29%	-0.40%	-0.11%
	产品 2	-0.40%	0.48%	-0.12%
	产品 3	-0.21%	0.21%	-0.56%
	产品 4	-0.25%	0.02%	-1.26%
	产品 5	-0.10%	0.04%	0.41%
	产品 6	0.03%	0.08%	-0.01%
	产品 7	-2.40%	-2.58%	-2.22%
试验设计指标	±5%			
指标	当 80%*→20%*时，±10%； 当 20%*→80%*时，±5%。			

结论：通过对化学需氧量、氨氮等仪器的适用性检测，存在部分仪器样品残留，导致当溶液浓度急剧变化时，变化后第一个测量值的示值误差较大的情况，即上次测量的样品未彻

底排出，导致对下一次的测量产生影响，因此有必要考核记忆效应这一性能指标。从实验数据分析，7个型号的仪器的测试结果中仅一个型号出现不合格，其余6个型号的仪器，当高浓度向低浓度切换时，当高浓度向低浓度切换时，记忆效应结果分布在-1.13%~3.33%之间；当低浓度向高浓度切换时，记忆效应结果分布在-2.58%~0.48%之间。

A. 5. 1. 7 电压影响

表 A. 9 电压影响验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
3.2 mg/L (198 V)	产品 1	0.23%	-0.62%	-0.20%
	产品 2	-2.23%	-0.02%	-2.70%
	产品 3	0.42%	-0.91%	0.08%
	产品 4	0.29%	0.22%	-0.42%
	产品 5	-0.07%	-0.69%	-0.41%
	产品 6	-0.04%	0.12%	0.20%
	产品 7	0.45%	0.29%	-0.21%
3.2 mg/L (242 V)	产品 1	-0.03%	-0.22%	0.23%
	产品 2	-2.28%	0.15%	-2.13%
	产品 3	0.88%	-1.01%	0.72%
	产品 4	-0.10%	0.20%	-0.57%
	产品 5	0.11%	-0.44%	-0.43%
	产品 6	-0.30%	0.09%	0.14%
	产品 7	-0.15%	-0.07%	-0.50%
拟定指标		±5%		

结论：考虑实际应用中，用电高峰期时会出现供电电压低于额定电压，可能会导致仪器无法正常运行，尤其检测信号为电流或电压的仪器影响最大。因此提出电压影响这一性能指标非常必要。从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-2.70%~0.88%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 8 浊度影响

表 A. 10 浊度影响验证结果汇总表

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
福尔马肼 NTU=100	产品 1	4.52%	3.58%	3.71%
	产品 2	2.92%	3.02%	2.49%
	产品 3	1.59%	2.47%	2.21%
	产品 4	2.63%	1.99%	1.94%
	产品 5	2.91%	2.41%	1.80%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	2.45%	1.64%	2.21%
	产品 7	3.71%	2.62%	2.76%
高岭土 NTU=100	产品 1	5.64%	4.38%	7.01%
	产品 2	4.5%	5.19%	3.82%
	产品 3	0.67%	3.05%	4.68%
	产品 4	7.81%	6.62%	8.61%
	产品 5	1.83%	1.83%	1.64%
	产品 6	2.45%	-0.82%	2.86%
	产品 7	-4.05%	-6.31%	-6.95%
硅藻土 NTU=100	产品 1	-10.89%	-13.67%	-11.43%
	产品 2	4.5%	1.51%	4.41%
	产品 3	-5.01%	0.16%	-2.56%
	产品 4	-0.90%	-3.14%	-1.18%
	产品 5	1.75%	0.66%	1.47%
	产品 6	3.36%	2.13%	0.41%
	产品 7	14.76%	17.54%	11.89%
福尔马肼 NTU=200	产品 1	18.02%	17.17%	6.01%
	产品 2	0.57%	1.67%	2.54%
	产品 3	3.23%	3.10%	1.97%
	产品 4	5.23%	4.65%	3.86%
	产品 5	5.72%	4.68%	4.42%
	产品 6	6.52%	2.09%	6.01%
	产品 7	7.57%	5.59%	6.35%
高岭土 NTU=200	产品 1	4.80%	4.26%	1.90%
	产品 2	14.3%	13.68%	16.61%
	产品 3	3.89%	6.21%	3.04%
	产品 4	6.50%	6.86%	7.17%
	产品 5	4.14%	4.85%	5.49%
	产品 6	1.76%	1.36%	1.90%
	产品 7	-7.05%	-7.17%	-11.45%
硅藻土 NTU=300	产品 1	-17.59%	-30.49%	-0.16%
	产品 2	4.74%	-11.43%	30.51%
	产品 3	0.08%	-0.42%	-0.58%
	产品 4	-11.17%	-9.78%	-11.34%
	产品 5	3.31%	0.08%	1.47%
	产品 6	2.68%	2.26%	-0.16%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 7	25.28%	32.03%	26.84%
福尔马肼 NTU=300	产品 1	-1.82%	-1.72%	-3.29%
	产品 2	4.90%	5.32%	5.82%
	产品 3	0.17%	8.48%	9.11%
	产品 4	4.03%	3.72%	10.30%
	产品 5	5.74%	5.23%	4.91%
	产品 6	16.45%	8.18%	10.07%
	产品 7	16.69%	14.34%	14.49%
高岭土 NTU=300	产品 1	14.22%	14.22%	12.25%
	产品 2	-14.35%	18.24%	16.41%
	产品 3	0.92%	6.84%	7.24%
	产品 4	8.55%	2.32%	18.41%
	产品 5	6.23%	4.32%	5.41%
	产品 6	5.40%	-2.70%	4.99%
	产品 7	-8.35%	-9.51%	-10.97%
硅藻土 NTU=300	产品 1	-27.66%	-32.94%	-28.97%
	产品 2	8.31%	-9.51%	4.17%
	产品 3	-14.20%	-11.20%	-4.00%
	产品 4	-5.26%	-10.67%	10.14%
	产品 5	4.32%	0.00%	5.57%
	产品 6	0.16%	-2.54%	0.41%
	产品 7	39.21%	38.69%	20.69%
拟定指标		±15%		

结论：标准考虑仪器安装现场样品的复杂性和仪器的现场适应性，新增浊度干扰试验。对于三种干扰成分的选择，福尔马肼为国家标准浊度物质，硅藻土为美国《水和废水标准检验法》（第 16 版）中的标准物质，高岭土被《日本上水检验法》（JIS 1985）及《美国标准检验法》（JTU）作为标准物质。

检测方法为：先测定标准溶液浓度为 0.4 mg/L，随后在标准溶液中加入福尔马肼/高岭土/硅藻土，形成浊度约为 NTU=100、200 和 300 的测试液，再次进行测试。

从实验数据分析，随着浊度增大，测定结果的偏差增大。当要求浊度干扰误差在 10% 以内时，对福尔马肼、高岭土、硅藻土三种不同干扰因子，当浊度 NTU=300 时，不合格率分别为 28.5%，38.1%和 47.6%。编制组也尝试组织对 NTU=400、500 浊度溶液进行测试，自动仪器基本无法测定。当要求浊度干扰误差在 15%以内时，7 个型号仪器的测试结果中，不合格基本集中在同一型号仪器，此时 88.36%合格。其余 6 个型号的仪器，随着浊度的增大，其影响越大，符合基本规律。设定浊度干扰误差在 15%，指标更为合理。

A. 5. 1. 9 环境温度影响

表 A. 11 环境温度影响验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
3.2 mg/L (5℃)	产品 1	1.16%	-0.50%	0.58%
	产品 2	0.32%	1.97%	3.22%
	产品 3	0.72%	-1.01%	-0.25%
	产品 4	-1.11%	-0.63%	-0.60%
	产品 5	0.55%	0.05%	-0.02%
	产品 6	-0.14%	0.20%	0.12%
	产品 7	-0.69%	-1.18%	-0.61%
3.2 mg/L (40℃)	产品 1	-0.52%	0.33%	0.76%
	产品 2	0.00%	0.20%	-1.54%
	产品 3	-0.11%	0.52%	-0.04%
	产品 4	0.08%	0.16%	-0.03%
	产品 5	-1.33%	-1.57%	-1.76%
	产品 6	-1.17%	0.08%	0.76%
	产品 7	2.30%	1.23%	1.12%
拟定指标		±5%		

结论: 在保证仪表及试剂能正常使用的条件下, 考核温度影响, 有利于掌握仪器对环境的适用性。从实验数据分析, 测试结果分布在-1.76%~3.22%之间, 7 个厂家全部合格, 因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 10 实际样品比对试验

表 A. 12 实际样品比对试验验证结果汇总

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
实际样品 1 (地表水) 0.167 mg/L	产品 1	0.022	0.027	0.025
	产品 2	0.024	0.049	0.031
	产品 3	0.024	0.022	0.022
	产品 4	0.029	0.025	0.021
	产品 5	0.019	0.020	0.019
	产品 6	0.020	0.020	0.020
	产品 7	0.022	0.016	0.019
实际样品 2 (城市) 0.367mg/L	产品 1	0.003	0.003	0.003
	产品 2	0.001	0.008	0.004
	产品 3	0.009	0.006	0.004

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	0.002	0.001	0.003
	产品 5	0.007	0.012	0.006
	产品 6	0.005	0.001	0.004
	产品 7	0.002	0.001	0.004
实际样品 3 (制药) 0.753 mg/L	产品 1	1.41%	1.01%	3.55%
	产品 2	2.95%	4.97%	1.85%
	产品 3	0.24%	0.29%	0.37%
	产品 4	3.75%	1.69%	1.94%
	产品 5	1.93%	1.65%	2.38%
	产品 6	1.51%	1.37%	2.98%
	产品 7	1.18%	0.77%	1.27%
实际样品 4 (食品) 1.12 mg/L	产品 1	2.20%	3.35%	1.66%
	产品 2	2.12%	3.64%	0.87%
	产品 3	5.08%	1.38%	2.34%
	产品 4	4.95%	3.74%	4.45%
	产品 5 (浓度为1.33mg/L)	5.69%	5.09%	5.38%
	产品 6	2.68%	2.72%	2.55%
	产品 7	4.43%	4.54%	3.28%
实际样品 5 (化工) 2.40 mg/L	产品 1	0.6%	1.46%	1.46%
	产品 2	0.91%	2.16%	0.49%
	产品 3	2.74%	2.42%	1.90%
	产品 4	6.50%	0.66%	2.40%
	产品 5	1.60%	2.30%	1.27%
	产品 6	0.99%	1.10 %	0.75%
	产品 7	2.08%	2.88%	1.12%
实际样品 6 (化工 2) 3.46mg/L	产品 1	3.92%	5.06%	4.66%
	产品 2	3.35%	3.26%	3.26%
	产品 3	3.46%	4.03%	4.13%
	产品 4	1.00%	1.93%	3.47%
	产品 5	3.18%	2.75%	2.93%
	产品 6	3.87%	4.24%	3.63%
	产品 7	1.68%	1.94%	0.43%
拟定指标		当总磷<0.4 mg/L 时, ≤0.04 mg/L; 当总磷≥0.4 mg/L 时, ≤10%。		

结论: 选择 6 种实际样品, 其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围。第 1 种为地表水, 第 2-6 种为污染源废水。与 COD 和氨氮标准保持一致, 每个样品的测量次数不少于 10 次。从实验数据分析, 仅有一台仪器的一个样品不满足判定要求, 且该数据明显离群。低浓度样品测试结果分布在 0.001 mg/L~0.049 mg/L 之间, 其他浓度样品测试结果分布在 0.24%~6.50%之间。标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 11 最小维护周期

表 A. 13 最小维护周期汇总

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 2	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 3	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 4	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 5	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 6	≥168 h	≥168 h	≥168 h
产品 7	≥168 h	≥168 h	≥168 h
拟定指标	≥168 h		

结论: 从实验数据分析, 7 个厂家仪器的测试结果均达标, 最小维护周期均在 168 h 以上, 因此标准拟定指标合理。此外在本标准中考核最小维护周期除了规定在最小维护周期内不得进行维护, 同时要求数据有效率≥90%。

A. 5. 1. 12 数据有效率

表 A. 14 数据有效率验证结果汇总

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	96.7%	96.7%	96.7%
产品 2	96.7%	96.7%	96.7%
产品 3	96.7%	95.7%	96.7%
产品 4	95.7%	95.7%	95.7%
产品 5	96.7%	94.6%	93.3%
产品 6	96.7%	96.7%	96.7%
产品 7	96.7%	96.7%	96.7%
拟定指标	≥90%		

结论: 考核数据有效率, 保证在线监测仪器在现场的正常运行, 符合有效数据传输率的要求。本次测试过程中, 全部数据采用无线传输方式对接到中国环境监测总站适用性检测平台。从实验数据分析, 7 个厂家仪器的测试结果均达标, 数据有效率均在 90%以上, 因此标

准拟定指标合理。

A. 5. 1. 13 一致性偏差

表 A. 15 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性偏差
产品 1	1.74%
产品 2	0.72%
产品 3	1.04%
产品 4	1.40%
产品 5	0.25%
产品 6	0.27%
产品 7	0.39%
拟定指标	≤10%

结论：为促进仪器生产厂家生产过程中的质量保证和质量控制，考核一致性偏差指标，包括仪器主要零部件的一致性偏差以及同一批次仪器在测量同一样品过程中监测数据的一致性差异。从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果均达标，测试结果分布在0.25%~1.74%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 2 扩展检测范围

A. 5. 2. 1 示值误差

表 A. 16 示值误差验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
50% 25 mg/L	产品 1	1.08%	-3.80%	2.98%
	产品 2	-1.62%	2.63%	-0.23%
	产品 3	0.09%	-0.07%	1.09%
	产品 4	-1.69%	-1.79%	0.59%
	产品 5	1.10%	0.36%	1.08%
	产品 6	0.09%	-0.07%	-0.78%
	产品 7	0.62%	0.38%	-0.11%
拟定指标	±5%			

结论：在实际应用过程中，某些应用现场的样品浓度高于基本检测范围，一般地，仪器通过稀释样品使其符合基本检测范围，对样品进行分析，并通过计算得到样品真实浓度。在基本检测范围内，本标准已经从计量性能，抗干扰能力及稳定性三大方面对仪器进行系统测试，在扩展量程范围，仅对计量指标进行再次考核。编制组选择检测范围上限值50%浓度进行准确度考察，7个型号的仪器达标结果分布在-3.80%~2.98%之间，综合考虑，示值误差

拟定为±5%。

A. 5. 2. 2 重复性

表 A. 17 重复性验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
50% 25 mg/L	产品 1	0.90%	1.62%	2.53%
	产品 2	1.59%	2.77%	0.91%
	产品 3	0.41%	0.19%	1.18%
	产品 4	1.11%	1.39%	1.92%
	产品 5	0.10%	0.46%	0.18%
	产品 6	0.41%	0.34%	0.28%
	产品 7	0.27%	0.28%	0.24%
拟定指标		±5%		

结论：本标准规定采用检测范围上限值 50% 的标准溶液考核仪器的重复性。从实验数据分析，7 个厂家仪器的测试结果全部满足拟定指标。测试结果分布在 0.10%~2.77% 之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 2. 3 24 h 高浓度漂移

表 A. 18 24 h 高浓度漂移验证结果汇总表

厂家	标准溶液浓度	仪器 A	仪器 B	仪器 C
80% 40 mg/L	产品 1	0.89%	1.82%	0.70%
		0.49%	3.00%	1.10%
	产品 2	1.03%	2.22%	1.57%
		1.43%	2.26%	0.94%
	产品 3	0.31%	0.76%	0.88%
		0.59%	0.62%	0.82%
	产品 4	1.35%	0.83%	0.90%
		0.31%	1.26%	0.69%
	产品 5	0.22%	0.33%	0.15%
		0.18%	0.20%	0.18%
	产品 6	0.31%	0.69%	0.32%
		0.59%	0.35%	0.44%
	产品 7	0.51%	0.26%	0.13%
		1.68%	1.25%	0.29%
拟定指标		≤5%		

结论：本标准拟将检测用的标准溶液调整为检测范围上限值 80% 的标准溶液，同时试验方法调整为以 1 h 为周期，连续测量 24 h。实验设计指标为 2%，本指标进行了两轮测试，从实验数据分析，7 个型号仪器 2 次测试结果中有 3 个测量值不在范围内，测试结果分布在 0.13%~3.00% 之间，考虑到扩大量程引入的更大的系统误差，最终拟定指标为 ≤5%。

A.6 标准验证结论

通过实验数据汇总和分析，将标准规定的性能指标确定如下表。

表 A.19 水质总磷自动监测仪性能指标

性能指标		技术要求		
基本检测范围	示值误差	±5%		
	定量下限	≤0.02 mg/L (示值误差±30%)		
	重复性	≤2%		
	24 h 低浓度漂移	≤0.01 mg/L		
	24 h 高浓度漂移	≤1%		
	记忆效应	80%*→20%*	±10%	
		20%*→80%*	±5%	
	电压影响	±5%		
	浊度影响	±15%		
	环境温度影响	±5%		
	实际试样比对	总磷<0.4 mg/L	≤0.04 mg/L	
		总磷≥0.4 mg/L	≤10%	
	最小维护周期	≥168 h/次		
	数据有效率	≥90%		
一致性偏差	≤10%			
扩展检测范围	示值误差	±5%		
	重复性	≤5%		
	24 h 高浓度漂移	≤5%		

*：测试溶液浓度基本检测范围上限值（4 mg/L）的百分率。

