

附件5

《水质总氮自动监测仪技术要求及 检测方法（征求意见稿）》 编制说明

《水质总氮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：水质总氮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：2021-14

承担单位：中国环境监测总站、广东省深圳生态环境监测中心站

编制组主要成员：徐 晋、左 航、王雪娇、刘国肖、王 强、
杨 勇、陈 晋、熊向隼、罗 澍

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	标准制修订的必要性分析	3
2.1	总氮对环境的影响	3
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	8
3.1	国外方法研究	8
3.2	国内方法研究	9
3.3	国内外总氮自动在线设备调研	10
4	标准制修订的基本原则和技术路线	14
4.1	标准制修订的基本原则	14
4.2	标准制修订的技术路线	14
5	方法研究报告	15
5.1	标准修订变化情况	15
5.2	标准的适用范围	19
5.3	规范性引用文件	19
5.4	术语与定义	20
5.5	技术要求	23
5.6	检测方法及修订说明	25
5.7	随机资料	46
5.8	废物处置	46
6	方法验证	46
6.1	验证方案	46
6.2	验证过程	47
6.3	验证结果	48
7	与开题报告差异说明	48
8	标准征求意见稿技术审查情况	48
9	标准实施建议	51
10	参考文献	52
	附件一	54

《水质总氮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，生态环境部办公厅印发了《关于开展2021年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312号），下达了《水质 总氮在线监测仪技术要求及检测方法（修订 HJ/T 102-2003）》标准制订任务，项目统一编号为：2021-14。

本标准的制修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为：广东省深圳生态环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

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，成立标准编制组。编制组初步拟定了标准制定的工作目标、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，制定了计划与任务分工。

1.2.2 编制标准草案及开题报告

按照任务书的要求，制定详细的标准编制计划，具体如下：

a) 完成前期调研，需求和问题分析，确定标准主要内容，编制标准开题报告。

1) 查询国内外现行分析方法标准、自动在线设备标准和文献资料。

2) 调研国内水质总氮自动监测仪的技术现状。

3) 调研我国各地区、各行业等对总氮排放的管理要求，综合分析现行标准存在的问题与不足，确定水质总氮自动监测仪修订标准的框架与内容。

b) 研究标准的适用范围、技术要求和检测方法，完成标准草案和开题报告。

1) 编写标准草案。水质总氮自动监测仪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，对水质总氮自动监测仪的适用范围进行重新定义；根据总站质检中心对该类型设备多年测试结果的分析，对技术要求及检测方法进行修订；结合国家生态环境管理需求、地表水及污染源自动监测技术规范，对水质总氮自动监测仪提出安全、功能指标等方面的要求。

2) 编制方法验证测试方案。根据标准草案的内容，拟定验证试验方案，2021年9月，组织国内外仪器生产厂家对标准草案中功能要求和性能要求等指标的技术可达性进行研讨，并确定验证实验方案。

1.2.3 开题论证，确定标准修订的技术路线

2022年1月13日，中国环境监测总站科技处召开本标准开题论证会的内部评审会，专家组听取了标准编制组关于标准开题的主要技术路线、标准编制工作计划及标准方法验证计划的汇报，经讨论、研究，形成如下审议意见：

1.编制组对现有标准方法、开展研究背景调研较全面，修订HJ/T 102-2003标准的必要性和可行性较充分，同意开题；

2.进一步完善开题报告中，现行生态环境监测标准实施情况和存在问题、国内外相关标准研究、前处理方法、方法验证方案、仪器厂家调研等内容；

3.建议对名称“水质总氮在线自动监测仪技术要求及检测方法”斟酌修改，与已发布系列标准名称互相协调，如修改为“总氮水质自动在线监测仪技术要求与检测方法”。

编制组按照专家意见对标准草案及开题报告进行修改后，提请标准主管部门，准备开题。

2024年3月28日，生态环境部生态环境监测司召开本标准开题论证会并通过开题论证，会上形成如下专家意见：

1、标准名称与最新发布同类仪器技术要求及检测方法标准保持一致；

2、进一步研究仪器的性能指标和测试方法，确定定量下限和检测范围；

3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准草案和开题论证报告的编写。

编制组按照专家意见对标准名称进行修改，与最近发布的同类仪器技术要求及检测方法标准保持一致；编制组按照专家意见对定量下限进行进一步验证，同时增加示值误差的补充验证试验，完善基本检测范围内的相关性能指标。

1.2.4 编制标准征求意见稿及编制说明

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，征集标准验证单位。广东省深圳生态环境监测中心站为本次验证实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布置。结合验证实验的情况，编制组进行标准征求意见稿与编制说明的编写。

2024年4月28日，中国环境监测总站科技处召开本标准征求意见稿内部评审会，形成如下审议意见：

1、补充低浓度样品的验证数据；

2、进一步对编制说明和标准文本进行编辑性修改。

编制组按照会议意见，补充基本检测范围10%标准溶液示值误差验证实验，并对标准文本和编制说明进行修改。

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，并通过征求意见稿技术审查，会上形成如下专家意见：

1、标准名称建议修改为“水质总氮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 标准制修订的必要性分析

2.1 总氮对环境的影响

总氮是指水体中各种形态的氮(氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和大部分各种有机态氮)的总量,是衡量水质的重要指标之一。总氮含量表明了水体的营养化状态及污染程度。富营养化是全球水环境面临的严峻问题之一^[1]。

不同形态的氮在自然界中不断循环。植物吸收铵盐和硝酸盐,将无机氮转化为有机氮。氮在动植物体内以不同的形式存在与转化,生物体合成的有机氮经微生物氨化分解为氨,在有氧条件下,发生硝化反应生成硝酸盐,在氧气不足的情况下,经反硝化作用形成亚硝酸盐^[2]。

当大量的生活污水、工业废水和农田排水进入天然水体时,水中有机氮和各种无机氮化物的含量增加,此时藻类等生物和微生物在氮源充足的情况下大量繁殖,快速消耗水中的溶解氧,水中溶解氧降低,导致鱼类等水生生物大量死亡。随后生物遗体又会被微生物分解,继续消耗水中溶解氧的同时,产生大量硝酸盐、亚硝酸盐,也会伴有硫化氢等有毒气体。水生生物死亡破坏了生物多样性,导致生态系统退化,严重威胁了湖泊流域生态安全。水中过量亚硝酸盐会直接影响生物生存,尽管大量的硝酸盐在水体中可以稳定存在,但硝酸盐进入生物体内,在微生物作用下转化为亚硝酸盐,最终也会影响人畜的用水安全。

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)中就提出,将总氮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》)^[3],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,要从标准层面对自动在线监测仪进行规范,同时,为了保证数据质量,严厉打击弄虚作假行为。自动在线设备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设备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》^[4]中指出,“氮磷排放重点行业中的重点排放单位推广安装总氮在线自动监控设备”,推动了总氮在线监测仪在污染源监测中的应用。应用于污染源监测的自动在线监测仪,面临设备在水质较差的条件下长期无人值守、实时连续监测等情况,水质总氮自动监测仪的原理也从最初的碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(双紫外光)方法,发展出间苯二酚分光光度法、盐酸萘乙二胺分光光度法、热分解-化学发光法等多种方法,以适用于不同条件的水质监测。2020年6月发布的《生态环境监测规划纲要(2020-2035)》^[5]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仪器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，因此设备制造商在设备的进样计量、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》^[6]，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”，“沿海城市加强固定污染源总氮排放控制和面源污染治理，实施入海河流总氮削减工程”。自动设备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）^[7]，总氮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）》^[8]（2020年版），表明我国开始对地表水中的总氮进行精细化管理；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^[9-12]，也明确了总氮作为污染源监控的主要指标之一。

截止到目前，总氮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氮限值见表1所示。

表1 相关水环境质量和行业排放标准规定的总氮限值

标准号	标准名称	标准限值（mg/L）				
GB/T 31962-2015	污水排入城镇下水道 水质标准	A 等级		B 等级		C 等级
		70		70		45
DB 12/599-2015	城镇污水处理厂污染 物排放标准	A 标准		B 标准		C 标准
		10		15		15
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染 物排放标准	I 级 A		I 级 B		II 级
		15		20		—
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB 3544-2008	制浆造纸工业水污染 物排放标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB 4287-2012	纺织染整工业水污染 物排放标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB 13456-2012	钢铁工业水污染物排 放标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB 13458-2013	合成氨工业水污染物 排放标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB 14470.3-2011	弹药装药行业水污染 物排放标准	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0
GB	磷肥工业水污染物排	I 类		II 类		III 类
		0.2		0.5		1.0

标准号	标准名称	标准限值 （mg/L）		
15580-2011	放标准	过磷酸钙	15	60
		钙镁磷肥	15	
		磷酸铵	20	
		重过磷酸钙	15	
		复混肥	20	
GB 18486-2001	污水海洋处置工程污 染控制标准	40		
GB 19430-2013	柠檬酸工业污染物排 放标准	直接排放 20		间接排放 80
GB 21523-2024	农药工业水污染物排 放标准	直接排放 35		间接排放 70
GB 21900-2008	电镀污染排放标准	20		
GB 21901-2008	羽绒工业水污染物排 放标准	20		
GB 21902-2008	合成革与人造革工业 污染物排放标准	15		
GB 21903-2008	发酵类制药工业水污 染物排放标准	一般企业 70		
		同时生产发酵类原料药和混装制剂的联合生产企业 50		
GB 21904-2008	化学合成类制药工业 水污染物排放标准	一般企业 35		
		同时生产化学合成类原料药和混装制剂的联合生产企业 30		
GB 21905-2008	提取类制药工业水污 染物排放标准	30		
GB 21906-2008	中药类制药工业水污 染物排放标准	20		
GB 21907-2008	生物工程类制药工业 水污染物排放标准	30		
GB 21908-2008	混装制剂类制药工业 水污染物排放标准	30		
GB 21909-2008	制糖工业水污染物排 放标准	甘蔗制糖 15		
		甜菜制糖 15		
GB 25461-2010	淀粉工业水污染物排 放标准	直接排放 30		间接排放 55
GB 25462-2010	酵母工业水污染物排 放标准	直接排放 20		间接排放 40
GB 25463-2010	油墨工业水污染物排 放标准	直接排放		间接排放
		综合油墨生产企业 30	50	
		其它油墨生产企业 20		
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放 标准	直接排放 15		间接排放 40
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标 准	直接排放 15		间接排放 30

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)	
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 30
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 40
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 40
GB 26131-2010	硝酸工业污染物排放标准	直接排放 30	间接排放 70
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 40
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准	直接排放 30	间接排放 70
GB 26877-2011	汽车维修业水污染物排放标准	直接排放 20	间接排放 30
GB 27631-2011	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	直接排放 20	间接排放 50
GB 28936-2012	缫丝工业水污染物排放标准	直接排放 20	间接排放 50
GB 28937-2012	毛纺工业水污染物排放标准	直接排放 20	间接排放 40
GB 28938-2012	麻纺工业水污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 30
GB 30486-2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	直接排放	间接排放 140
		制革企业 50	
		毛皮加工企业 30	
GB 31571-2015	石油化学污染物排放标准	直接排放 30	间接排放 —
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	直接排放 40	间接排放 —
GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准	直接排放 35	间接排放 70

从表1中可以发现, 国家标准《地表水环境质量标准》中规定的I~V类水范围在0.2 mg/L~2 mg/L, 城镇生活污水的排放浓度在45 mg/L~70 mg/L之间, 天津市地方标准在此基础上收严指标, 排放浓度在10 mg/L~15 mg/L。现行的各行业排放标准中, 总氮的间接排放浓度最大为140 mg/L; 绝大多数集中在15 mg/L~50 mg/L之间。

2.3 现行标准的实施情况和存在问题

现行的《总氮水质自动分析仪技术要求》(HJ/T 102-2003)^[13]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, 标准主要对设备的性能指标等

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水质总氮自动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”^[14]规划以来，我国开始陆续建成国家、省、市三级自动监控网络，总氮作为地表水站的必测指标，“十三五”^[15]时期提出对“排污企业全面实行在线监测”，据不完全统计，目前总氮在线监测仪应用于化工、屠宰、副食品加工、纺织、制药等38个行业。通过《总氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 102-2003）检测的总氮在线设备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，满足此标准的设备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 mg/L~100 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，水质总氮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，所考核的总氮浓度范围更低，对于Ⅰ~Ⅴ类地表水，总氮的浓度范围在0.2 mg/L~2 mg/L范围内。而在现行标准中并没有对此范围内仪器性能进行评估。针对以上变化，本次修订中划分测量范围为基础检测范围和扩展检测范围，基础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；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，不仅要求自动在线设备准确测量污染因子，同时也对自动设备的实时连续监测、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，不仅考虑自动在线设备在计量上的要求，也加大对设备功能要求的评价。未来，希望符合本标准的仪器设备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、有效实施入海河流总氮削减工程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设备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，浊度对水质总氮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，不利于总氮设备的应用选型，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设备从2015年起陆续发布，目前已发布铅、镉、汞、砷、六价铬等标准，与总氮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、增加了与自动设备检测相适用的特征干扰测试，也对自动设备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。

本标准的修订可以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

对于总氮的测量，国际主流的实验室分析方法为：1、碱性过硫酸钾氧化-还原剂还原-显色剂显色-可见光光度法（ISO 11905-1:1997）^[17]；2、高温燃烧氧化-化学发光检测法（ISO/TR 11905-2:1997）^[18]。

3.1.2 自动在线设备的认证体系

国外没有专门的方法标准对自动在线监测设备进行规范，但是有相应的认证体系支撑连续在线设备方法等效于实验室方法。欧美国家关于水质自动仪器的相关认证主要有：美国环保署（Environment Protection Agency, EPA）的环境技术认证（Environmental Technology Verification, ETV），英国环境署（Environment Agency）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，验证自动设备的分析方法等效于标准分析方法，此认证没有具体针对总氮自动分析仪的认证规范。具体的，可参考美国材料与试验协会（ASTM）发布的指南 Standard Guide for On-Line Monitoring Systems for Water Analysis（D3864 - 2012）^[19]，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仪器规范类似，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^[20]，发布了 Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment（Version 3.1）^[21-22]，对水中不同形式氮的量程范围及性能要求列于表2、表3：

表2 MCERTS对水中不同形式氮在线监测仪认证的量程范围要求

	单位	未处理水	处理水	地表水	地下水	入海口
氨氮	mg/L NH ₄	<300	<20	<5	<5	<0.2
硝酸根	mg/L N	<350	<50	<50	<25	<1
亚硝酸根	mg/L N	<10	<10	<2	<2	<0.05
总氧化氮	mg/L N	<350	<50	<50	<25	<1

表3 MCERTS对水中不同形式氮在线监测仪认证的性能要求

指标	亚硝酸根、硝酸根或总氧化氮浓度， 以 N 计（%）	氨氮， 以 N 计（%）
平均误差	5（或者 0.2 mg/L）	10（或者 0.03 mg/L）
直线性	2.5	5
重复性（精密度）	2.5（或者 0.1 mg/L）	5（或者 0.015 mg/L）

指标	亚硝酸根、硝酸根或总氧化氮浓度， 以 N 计 (%)	氨氮， 以 N 计 (%)
水样基底影响	2.5	5
漂移	2.5	5
输出电阻	1	2.5
电压干扰	1	2.5
环境温度干扰	2.5	5
相对湿度干扰	2.5	5
入射光干扰	1	2.5
样品温度干扰	2.5	5
样品流速干扰	1	2.5
样品压力干扰	1	2.5
综合性能	6	12
响应时间	上报实际测试得到的数据	上报实际测试得到的数据
预热	上报实际测试得到的数据	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设备进行了量程范围的区分，从表3中看出，MCERTS对自动在线设备的性能要求集中在计量指标和对自动设备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，对于量程较大的设备不能起到多点控制的作用。

3.2 国内方法研究

3.2.1 实验室方法

我国现行的总氮实验室标准分析方法在2012年陆续修订实施，分别为《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)^[23]，《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)^[24]、《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013)^[25]、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 199-2023)^[26]等，和国际主流方法相一致。

3.2.2 自动在线设备的检定及认证

国内水质总氮自动监测仪的标准规范主要有两类，一类是计量部门为仪器设备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》^[27] (JJG 1094-2013)，另一类是我国生态环境系统为规范水质总氮自动监测仪器的生产，制定行业标准《总氮水质自动分析仪技术要求》(HJ/T 102-2003)。《总磷总氮水质在线分析仪检定规程》(JJG 1094-2013)是原国家质量技术监督总局批准发布的，适用于单独测量总氮的仪器或者一体化总磷总氮检测仪的首次检定、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(表4)。该规程中涉及的指标较少，仅是对水质总氮自动监测仪的基本计量性能进行的要求。

表4 JJG 1094-2013中水质总氮自动监测仪计量性能要求

项目	A类
示值误差	$\leq 2.0 \text{ mg/L}$: $\pm 0.2 \text{ mg/L}$; $> 2.0 \text{ mg/L}$: $\pm 10\%$
重复性	$\leq 5\%$
稳定性 (24 h)	$\leq 10\%$
泄漏电流	$\leq 5 \text{ mA}$

原国家环境保护总局发布的《总氮水质自动分析仪技术要求》(HJ/T 102-2003)规定了地表水、工业污水和市政污水的总氮水质自动分析仪的技术性能要求和性能试验方法。适用于该类仪器的生产、研制、应用选型和性能检验,是总氮自动分析仪器进入到环保领域的一个准入标准。该标准对水质总氮自动监测仪的外观、基本功能、结构构成、原理、测量范围以及需要满足的技术性能(表5)做了详细的要求。

表5 HJ/T 102-2003中水质总氮自动监测仪的性能指标

项目	性能指标
重复性误差	$\pm 10\%$
零点漂移	$\pm 5\%$
量程漂移	$\pm 10\%$
直线性	$\pm 10\%$
电压稳定性	指示值变动在 $\pm 10\%$ 以内
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	$\pm 10\%$
绝缘电阻	$5 \text{ M}\Omega$ 以上

对比表4与表5可以发现,HJ/T 102-2003对仪器的技术要求更全面,除了计量属性指标以外,又增加了MTBF、实际水样比对试验这两项指标,体现了设备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)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)^[28]为新标准体系的代表。

3.3 国内外总氮自动在线设备调研

3.3.1 环境管理与自动设备发展

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设备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，水质自动检测设备市场逐步扩大，大量新的企业涌入市场，产品种类不断增多。水质总氮自动监测仪的原理也从最开始的碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法（双紫外光）方法，发展出间苯二酚分光光度法、盐酸萘乙二胺分光光度法、热分解-化学发光法等多种方法，以适用于不同条件的水体监测。为规范水环境监测行为，生态环境部在2017年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氮进行精细化管理，水质总氮自动监测仪生产厂家也开始对设备在低浓度下的测量准确度能力进行提升。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在线自动监控设备，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，对于自动在线监测仪器，从技术层面防范数据弄虚作假成为自动在线监测仪器发展的新的功能要求。

3.3.2 自动设备性能调研

编制组调研了国内外具有代表性的16家总氮自动在线设备制造商及代理商，大多数在线设备采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法（双紫外光）；部分厂家转变了样品的消解方法或检测方法，如采用紫外灯照射促进样品的消解，或采用其他显色剂辅助分光光度法。此外，日本岛津公司基于JIS日本工业标准调查会设计热分解-化学发光法总氮自动分析仪，此方法仅在日本工业标准（JIS）中被认定为等效方法。表6列出共16家国内外仪器生产厂商总氮在线分析仪的主要型号，并对其前处理方法与条件、检测方法、测量范围及检出限进行统计。

表6 国内外部分总氮自动在线设备现状统计

生产厂商	型号	前处理			检测方式	测量范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测量时间 (min)
		消解方式	消解温度 (°C)	消解时间 (min)				
岛津	TNP-4200	紫外氧化消解	85	15	双波长紫外分光光度法	0~200	0.03	30
岛津	TOCN-4200	高温催化	720	4	热分解+化学发光法	0~200/4000	0.03	7
Hach	NPW-160H	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	120	30	双波长紫外分光光度法	0~200	0.05	60
HORIBA	TPNA-500	紫外氧化消解	60	11	紫外线吸收光度法	0~2/5/10/20/50/ 100/200/500/1000	0.01	60
热电	3150TN	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	125	15	双波长紫外分光光度法	0~5/25/50	0.05	40
聚光科技	SIA-3000(TN)	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	130	11	双波长紫外分光光度法	0~4/10/50/200	0.1	55
力合	LFS-2002 (TN)	紫外氧化消解	90	5	双波长紫外分光光度法	0~50	0.05	25
怡文	ZHYQ3362 (A)	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	125	15	双波长紫外分光光度法	0~10/20/50	≤0.1	50
碧兴物联	C310	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	122	10	双波长紫外分光光度法	0-5/30/100	0.1	48
乐攀	LP TN-2023	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	135	18	间苯二酚分光光度法	0~10、10~50、100~300	0.3	55
英凯	Environlyzer25 20	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	122	15	双波长紫外分光光度法	0~5/50/100	0.05	50
怡文	ZHYQ3372 (A)	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	125	12	盐酸萘乙二胺分光光度法	0~10/20/50	≤0.1	50

生产厂商	型号	前处理			检测方式	测量范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测量时间 (min)
		消解方式	消解温度 (°C)	消解时间 (min)				
春来	Wdet-5000TPN	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	125	10	双波长紫外分光光度法	0~5、5~60、50~200	0.1	60
绿洁	GR-3210	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	125	20	双波长紫外分光光度法	0~2/5/10/25	0.1	55
怡衫	YSM-TN 型	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	120	12	双波长紫外分光光度法	0~5/50/200	0.05	40
正奇	WQ1000	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	120	12	双波长紫外分光光度法	0~5/20/100	0.05	45

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

标准制修订要配合我国地表水及污染源环境管理的需求，且符合总氮自动监测的相关技术要求。标准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氮在线监测的需求，本标准的制订原则是：

- 1) 本标准中技术要求、性能指标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，适用于不同原理方法为基础的仪器，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》^[29]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）^[30]进行标准草案的编制。

4.2 标准制修订的技术路线

标准制修订的技术路线如图1所示。

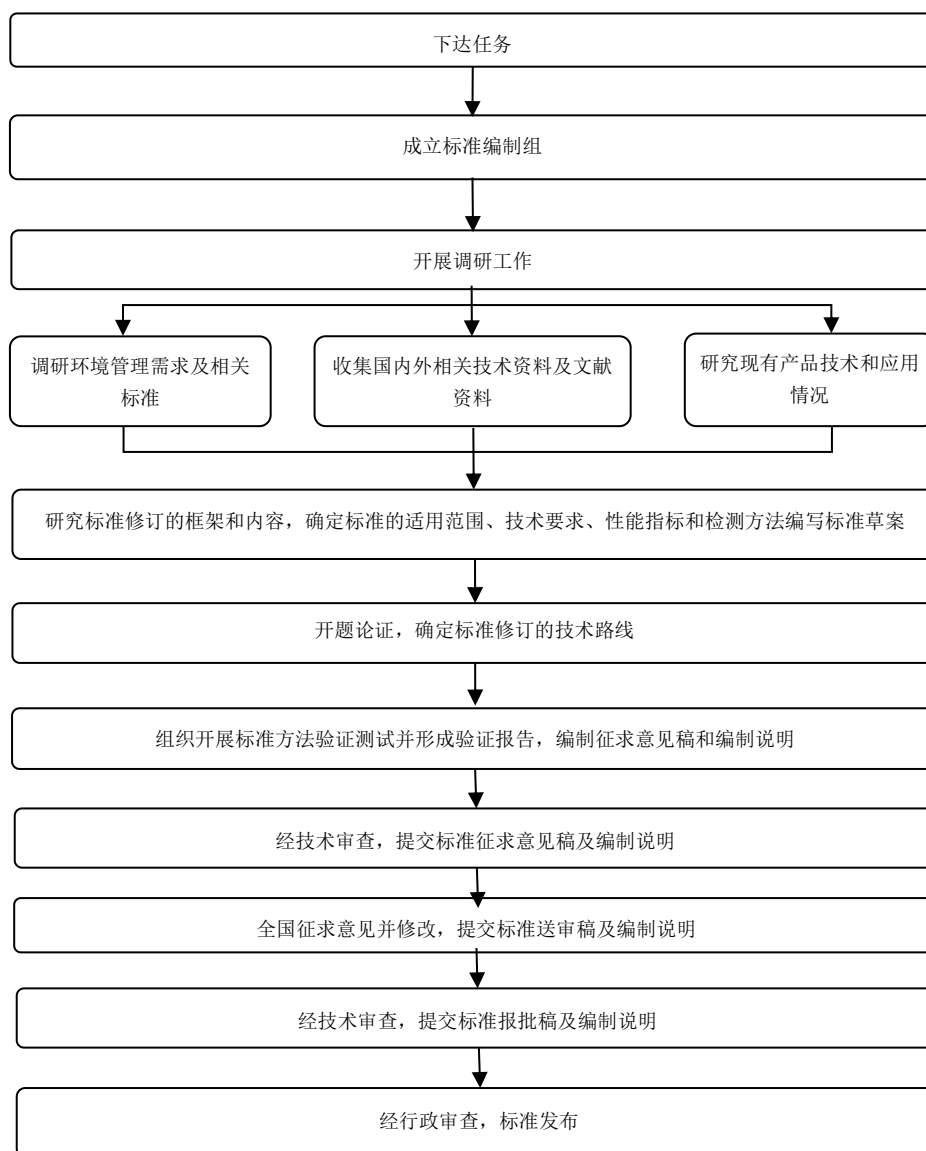


图1 标准制修订技术路线

5 方法研究报告

5.1 标准修订变化情况

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7。

表7 标准修订情况

内容	类型	原标准	修订后标准	依据或解释
标准名称	修订	总氮水质自动分析仪技术要求	水质总氮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、地下水和工业废水的总氮水质在线分析仪器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）中并未涉及总氮指标，故在适用范围删除地下水应用场景。
2 引用文件	修订	GB 11894-89	删除GB 11894-89； 增加GB/T 4208、GB/T 13306、GB/T 15479、GB/T 34065、HJ 199、HJ 212、HJ 636和HJ 1404。	总氮的标准分析方法已由GB/T 11894-89替换为HJ 636、HJ 199，其他引用文件均为本次标准修订过程中增加内容的相关引用。
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 24h低浓度漂移、3.7 24h高浓度漂移	标准体系发生变化，用24h低浓度漂移、24h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。
	删除	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油度影响	根据仪器现状增加此指标，并在此做名词解释。
	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。

内容	类型	原标准	修订后标准	依据或解释
4 测量范围	删除	4 测量范围 测定最小范围：0~100 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，新增对仪器安全的要求。
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±22）V，频率为（50±0.5）Hz。	调整至“4.2 工作条件”。	—
	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 实验准备及校正、5.4 功能要求检测方法、5.5 性能要求检测方法。	参考HJ 101-2019, HJ 377-2019及HJ 168-2020
	修订	6.1 当采用第8项试验时，总氮在线自动分析仪的性能必须满足表1的技术要求。	调整内容至新标准“4.6 性能要求”，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。
6 性能要求	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。
	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。
	修订	7.1 一般构造	4.4 外观要求	参考HJ 101-2019、GB/T 4208
7 仪器构造	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

内容	类型	原标准	修订后标准	依据或解释
				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 消解单元	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 试剂储存单元	对试剂储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 4.5.5 控制单元	显示记录单元作为控制单元的一部分，并重新划分控制单元，并对控制单元的功能提出明确要求。
	删除	7.8 附属装置	—	调研仪器设备现状，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。
8 检测方法	修订	8.1 试验条件	5.1 检测条件	依据实际情况对条件进行修订。
	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 实验准备及校正	参考HJ 101，对标准中相关文字进行规范。
9标识	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	4.4.1 对固定标牌的要求	参考GB/T 13306
10操作说明书	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。
11校验	删除	11.1日常校验、11.2监督校验	—	本部分内容为实际应用注意事项，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。

5.2 标准的适用范围

a) 标准内容:

本标准规定了水质总氮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氮自动监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。

水质总氮自动监测仪的测量范围应包含0.20 mg/L~200 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氮在线设备在使用中, 自动仪器可以及时准确监测污染因子, 但在《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 及地下水环境监测实际工作中, 目前还未涉及总氮环境因子监测, 而是分别对氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐等进行监测。因此在标准的适用范围中删除地下水监测的应用。

适用范围还规定了水质总氮自动监测仪的测量范围, 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氮污染物的排放限值; 2、对所有国家标准总氮实验室测定方法进行分析, 统计各方法的检测上下限; 3、对市售的、已定型的水质总氮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值。根据表1中《地表水环境质量标准》的规定, I类水水质要求总氮含量不大于0.2 mg/L, 为了满足地表水不同分类的水中总氮因子的准确测定, 自动设备应至少可以准确测定总氮浓度0.2 mg/L; 地表水HJ 915中规定仪器的检出限至少在0.1 mg/L; 在研小型站标准中拟定的总氮的定量下限为0.20 mg/L; 调研各国内外自动在线监测仪器生产厂商, 各型号设备的检出限集中在(0.03~0.05) mg/L。综上在技术可达性及管理要求都能满足的情况下, 确定自动设备的定量下限应至少达到0.20 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, 总氮的间接排放浓度最大为140 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, 在线监测仪在验收时, 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200 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 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 199 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ 212 污染物在线监控(监测)系统数据传输标准

HJ 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

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,对本标准中涉及到的相关标准做引用,同时简化本标准的文本内容。

5.4 术语与定义

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,在征求意见稿技术审查评审会上,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,总氮的实际排放浓度集中在18 mg/L以下的企业占企业总数的87.6%,对于污水处理厂排放源,总氮的实际排放浓度集中16 mg/L以下的占98.1%,故当分界值定在20 mg/L可以满足绝大部分应用需求;2、尽管各行业总氮排放标准值较高,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ISO/IEC GUIDE 99:2007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。本次修订延用已发布的《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

本次修订采用已发布的《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，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，用特定方法能够准确定量测定待测物质的最低定量检测限。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。本次修订采用已发布的《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，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。综上，采用低浓度值的溶液代替蒸馏水，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）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。

本次修订采用已发布的《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，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（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。

5.4.8 记忆效应

在自动设备的运行中，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样品流路环节，因此，有必要对仪器分析流路中残留样品对测量的影响进行评估。

本次修订参考已发布的《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，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，用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，尤其当用电流或电压表征仪器的检测信号时，电压波动对仪器影响较大。因此，有必要评估电压对监测设备的影响。

本次修订参考已发布的《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，将电压影响定义为：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

水质总氮自动监测仪在实际应用中，浊度对其测定的准确性有较大影响，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

本次修订采用已发布的《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，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℃下测定值的误差，用相对误差表示。

5.4.12 最小维护周期

本次修订采用已发布的《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，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”指标替换原标准中的“平均无故障运行时间”。自动仪器的“平均无故障运行时间”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设备的数据传输情况。

本次修订参考已发布的《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，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。对于已定型量产的设备，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。

本次修订参考已发布的《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“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、化学需氧量和六价铬等3项仪器标准中“运行日志”的定义均较为简略，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水质总氮自动监测的需求，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。

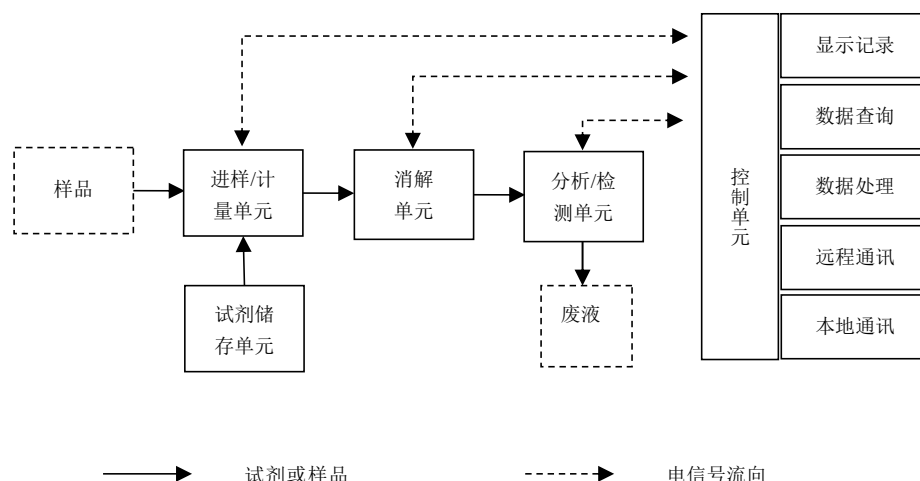


图2 水质总氮自动监测仪的基本组成单元示意图

5.5.2 工作条件

本标准参考化学需氧量、氨氮和六价铬3项仪器标准，以及地表水监测和污染源监控对总氮在线监测的管理需求。对水质总氮自动监测仪的环境温度、相对湿度、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氮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和检测方法》（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3项仪器标准，以及地表水监测和污染源监控对总氮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) 3项仪器标准,并结合《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)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,对自动监测设备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;对消解单元的辅助设备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》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

参考六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准,在制定性能指标和检测方法前,进行充分调研,主要有以下考虑:1、调研国内外相关水质总氮自动监测仪的技术资料和相关标准规范,了解国内外水质总氮自动监测仪的现有水平和发展方向;2、研究国内外总氮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水质总氮自动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

采用查看设备、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氮浓度与直线性试验溶液的总氮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，在试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。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，接近2倍）。因此，对整个检测范围进行准确度的判断更全面。

本次标准修订后，采用基本检测范围上限值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，分别测定总氮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，每种标准溶液连续测定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。

$$RE = \frac{\bar{\rho} - \rho}{\rho} \times 100\% \tag{1}$$

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。

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，总氮的标准限值较低，因此编制组增加基本检测范围上限的10%的标准溶液。检测结果如表所示。

表8 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% 2 mg/L	产品1	0.33%	0.67%	0.42%
	产品2	-1.17%	3.92%	-1.08%
	产品3	-1.08%	-0.83%	0.00%
	产品4	-1.42%	-0.75%	-5.00%
	产品5	-2.58%	-2.42%	-2.25%
	产品6	-0.67%	0.08%	1.00%
	产品7	-2.83%	0.08%	-1.75%
	产品8	0.67%	1.33%	0.33%
	产品9	1.08%	0.33%	0.33%
	产品10	-0.25%	-0.25%	-0.83%
拟定指标		±10%		
20% 4 mg/L	产品1	-0.32%	1.01%	0.15%
	产品2	5.88%	2.47%	3.00%
	产品3	-2.88%	-5.00%	-4.29%

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
	产品4	3.00%	3.17%	2.58%
	产品5	0.17%	0.12%	-3.25%
	产品6	-3.50%	3.67%	3.29%
	产品7	8.94%	6.64%	1.97%
拟定指标		±10%		
50% 10 mg/L	产品1	0.60%	0.35%	0.87%
	产品2	2.48%	-0.87%	-0.01%
	产品3	-0.10%	-2.23%	-0.47%
	产品4	2.27%	2.33%	-0.38%
	产品5	-1.22%	0.43%	-2.10%
	产品6	2.58%	2.70%	2.92%
	产品7	6.03%	6.32%	2.13%
拟定指标		±8%		
80% 16 mg/L	产品1	0.72%	0.42%	-0.06%
	产品2	0.94%	-5.20%	-1.28%
	产品3	-1.18%	-0.91%	-0.11%
	产品4	0.84%	0.41%	-1.90%
	产品5	-0.81%	0.50%	-1.82%
	产品6	1.35%	1.37%	1.16%
	产品7	4.84%	4.29%	2.60%
拟定指标		±5%		

参考《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）标准中示值误差性能要求的分段规定，拟修订本标准示值误差的性能要求为：当标准溶液浓度为检测范围上限的10%时，示值误差需不大于±10%；当标准溶液浓度为检测范围上限的20%时，示值误差需不大于±10%；当标准溶液浓度为检测范围上限的50%时，示值误差需不大于±8%；当标准溶液浓度为检测范围上限的80%时，示值误差需不大于±5%。从实验数据结果分析，仅有一个厂家一台仪器不合格，且数值与同一厂家另两台设备的一致性差距较大，查看原始数据，不合格是由于仪器标定不准确所致，拟定指标基本合理。

5.6.2.2 定量下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）定义，测定下限为在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确定量测定待测物质的最低定量检测限，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”做进一步限定——用示值误差定量描述“限定误差”。具体方法如下：

仪器正常运行期间，测定总氮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）计算标准溶液测定值的标准偏差，按照公式（3）计算仪器的定量下限。

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

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。

$$LOQ=10\times S\tag{3}$$

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。

由于定量下限的测试标准溶液浓度较低，编制组进行了多次试验。首次参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台），分别进行了0.2 mg/L和0.3 mg/L溶液的测试，检测结果如表所示。

表9 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
0.2 mg/L	产品1	示值误差	-2.79%	-2.07%	0.79%
		定量下限	0.058	0.087	0.025
	产品2	示值误差	20.14%	2.07%	9.14%
		定量下限	0.143	0.132	0.310
	产品3	示值误差	27.86%	27.86%	25%
		定量下限	0.15	0.21	0.22
	产品4	示值误差	-26.43%	10.71%	12.86%
		定量下限	0.160	0.168	0.162
	产品5	示值误差	-25%	-15%	53.57%
		定量下限	0.216	0.238	0.111
	产品6	示值误差	15.0%	7.86%	-2.14%
		定量下限	0.191	0.282	0.420
	产品7	示值误差	9.65%	26.20%	5.73%
		定量下限	0.21	0.24	0.60
判定			≤0.20 mg/L（示值误差±30%）		
0.3 mg/L	产品1	示值误差	-12.90%	-26.24%	-21.48%
		定量下限	0.392	0.272	0.226
	产品2	示值误差	7.56%	-14.9%	-4.05%
		定量下限	0.157	0.367	0.160

标准溶液浓度	厂家		仪器A	仪器B	仪器C
	产品3	示值误差	-15.71%	-14.29%	-22.38
		定量下限	0.24	0.18	0.21
	产品4	示值误差	-18.10%	-5.71%	-5.24%
		定量下限	0.181	0.335	0.172
	产品5	示值误差	-28.10%	29.05%	15.24%
		定量下限	0.310	0.287	0.113
	产品6	示值误差	-2.24%	-10.90%	-17.19%
		定量下限	0.178	0.171	0.129
	产品7	示值误差	-0.03%	18.39%	1.44%
		定量下限	0.22	0.19	0.16
判定			≤0.30 mg/L（示值误差±30%）		

从测试结果来看，选用0.2 mg/L的测试溶液，合格率仅为47.6%，对于不同原理的设备，其测量误差均较大。当选用0.3 mg/L溶液时，从测试结果来看，合格率明显提高，达到85.7%。在环境管理工作中，地表水环境管理对总氮自动在线监测仪在低浓度样品的准确度方面要求较高，根据《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中的限值要求，Ⅰ类地表水总氮含量不高于0.2 mg/L，Ⅱ类地表水总氮含量不高于0.5 mg/L。为了准确判定地表水Ⅰ、Ⅱ类，仪器的定量下限应不高于0.2 mg/L。因此编制组扩大了参与该指标的验证仪器的范围，在中国环境监测总站各适用性检测实验室，又召集了声明可以达到定量下限为0.2 mg/L技术要求的11个型号设备，分两批进行补充测试。

表10 定量下限补充测试汇总表

标准溶液浓度	厂家		仪器A	仪器B	仪器C
0.2 mg/L	产品1	示值误差	-2.86%	-2.14%	-3.57%
		定量下限	0.049	0.073	0.045
	产品2	示值误差	-10.00%	-2.14%	7.86%
		定量下限	0.107	0.049	0.049
	产品3	示值误差	-1.43%	0.71%	0.00%
		定量下限	0.088	0.035	0.000
	产品4	示值误差	0.00%	-1.43%	0.00%
		定量下限	0.000	0.045	0.000
	产品5	示值误差	2.14%	7.86%	2.14%
		定量下限	0.049	0.049	0.073
	产品6	示值误差	-4.29%	-8.57%	4.29%
		定量下限	0.112	0.045	0.035
	产品7	示值误差	-1.00%	5.14%	-2.93%
		定量下限	0.058	0.040	0.012

	产品8	示值误差	0.42%	1.53%	0.37%
		定量下限	0.031	0.025	0.017
	产品9	示值误差	2.40%	3.52%	2.69%
		定量下限	0.045	0.024	0.049
	产品10	示值误差	6.07%	0.07%	7.50%
		定量下限	0.075	0.120	0.062
	产品11	示值误差	-21.06%	-31.93%	-9.51%
		定量下限	0.329	0.192	0.353

参与补充测试的11个厂家中10个厂家可以达到该技术要求，综合考虑技术可达性和标准对环境管理的支撑作用，本次修订采用0.2 mg/L作为定量下限的标准测试溶液，对此性能指标的技术要求确定为，当测定值满足示值误差在±30%范围内，仪器的定量下限不高于0.2 mg/L。

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，分别测定总氮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，每种标准溶液连续测定6次，按公式（4）分别计算每种浓度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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表11 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% 4 mg/L	产品1	0.61%	1.34%	0.82%
	产品2	2.28%	1.39%	0.92%
	产品3	1.97%	1.53%	2.07%
	产品4	0.31%	0.50%	0.25%

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
	产品5	0.44%	1.47%	0.65%
	产品6	1.23%	0.60%	0.54%
	产品7	2.52%	1.87%	2.79%
80% 16 mg/L	产品1	0.33%	0.30%	0.49%
	产品2	1.20%	1.84%	1.68%
	产品3	0.46%	0.87%	0.65%
	产品4	0.32%	0.43%	0.64%
	产品5	0.67%	0.73%	0.90%
	产品6	0.69%	0.36%	0.52%
	产品7	0.57%	1.23%	0.97%
拟定指标		≤2%		

本标准提出水质总氮自动监测仪重复性为≤2%。标准编制组规定采用基本检测范围上限值20%、80%的标准溶液考核仪器的重复性。通过两个测试点的测试结果，更好的反应在该检测范围内，标准曲线的重复性，从而更好判定仪器重复性指标。从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果集中分布在0.30%~1.70%之间，仅有2个厂家共3台设备超过拟定的指标范围，这两个厂家设备均为非国标法，标准拟定指标基本合理。

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）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，测定总氮浓度值约为0.5 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。

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

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（ $i \geq 1$ ），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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表12 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
0.5 mg/L	产品1	0.050	0.024	0.016
	产品2	0.021	0.020	0.038
	产品3	0.016	0.021	0.018
	产品4	0.008	0.006	0.006
	产品5	0.029	0.029	0.028
	产品6	0.026	0.030	0.021
	产品7	0.072	0.035	0.071
拟定指标		$\leq 0.05 \text{ mg/L}$		

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 $\leq 0.05 \text{ mg/L}$ 。从实验数据分析，6个厂家的仪器测试结果达标，测试结果分布在 $0.006 \text{ mg/L} \sim 0.05 \text{ mg/L}$ 之间，因此标准拟定指标合理。

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。

本次修订采用已发布的《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高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，测定总氮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。

$$RD = \frac{\sum_{i=4}^n |\rho_i - \bar{\rho}_0|}{n\rho_{UL}} \times 100\% \quad (6)$$

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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表13 24h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
16 mg/L	产品1	0.21%	0.26%	0.54%
	产品2	0.93%	3.40%	1.54%
	产品3	1.03%	0.91%	0.97%
	产品4	0.68%	0.62%	0.50%
	产品5	0.60%	0.63%	0.51%
	产品6	0.54%	0.23%	0.21%
	产品7	2.01%	1.42%	0.78%
拟定指标		$\leq 1\%$		

本标准提出量程漂移的技术指标为 $\leq 1\%$ ，从实验数据分析，产品2和产品7数据不稳定，该两款产品为非国标方法，而采用国标方法原理的设备均能达到拟定指标性能要求，且合格的产品测试结果分布在0.21%~0.93%之间，标准拟定指标合理。

5.6.2.6 记忆效应

在自动设备的运行中，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。

本次修订采用已发布的《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次总氮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），再依次测量总氮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。

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

式中： $\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

n ——测定次数；

ρ_i ——第*i*次测定值（ $i \geq 2$ ），mg/L。

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

式中：RE₁——记忆效应引起的相对误差，mg/L；
 ρ₁——第1次测定值，mg/L；
 ρ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表14 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
16.0 mg/L→4.00 mg/L	产品 1	-0.13%	-0.24%	0.60%
	产品 2	3.88%	2.61%	1.36%
	产品 3	0.51%	-2.57%	2.32%
	产品 4	0.36%	-0.69%	-0.37%
	产品 5	-0.21%	1.96%	-0.04%
	产品 6	2.62%	-1.40%	-0.97%
	产品 7	1.05%	-0.96%	2.39%
4.00 mg/L→16.0 mg/L	产品 1	-0.03%	-0.07%	0.39%
	产品 2	1.67%	0.15%	0.17%
	产品 3	1.00%	0.66%	-0.93%
	产品 4	0.22%	0.52%	0.20%
	产品 5	0.81%	-1.32%	0.95%
	产品 6	0.25%	0.07%	0.72%
	产品 7	-1.66%	0.43%	1.30%
拟定指标		80%*→20%*, ±10%		
		20%*→80%*, ±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，记忆效应应在±10%范围内；当从低浓度切换到高浓度时，记忆效应应在±5%范围内。从实验数据分析通过对化学需氧量、氨氮等仪器的适用性检测，存在部分的厂家对仪器样品残留的考虑不够周全，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个厂家的仪器的测试结果均达标，因此标准拟定指标合理。

5.6.2.7 电压影响

考虑实际应用中，当用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。

本次修订采用已发布的《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，采用总氮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次测定值的平均值相对于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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表15 电压影响试验验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
16 mg/L (198 V)	产品1	-0.12%	-0.10%	0.04%
	产品2	0.12%	0.11%	-0.66%
	产品3	-0.42%	-0.89%	0.57%
	产品4	0.42%	-0.56%	0.51%
	产品5	-0.19%	-0.19%	-0.02%
	产品6	-0.54%	0.68%	0.60%
	产品7	1.04%	0.81%	0.41%
16 mg/L (242 V)	产品1	-0.44%	0.18%	0.04%
	产品2	1.54%	1.64%	0.11%
	产品3	-0.19%	-0.25%	0.94%
	产品4	0.25%	0.21%	0.19%
	产品5	-0.06%	-0.46%	-0.51%
	产品6	-0.64%	0.10%	0.43%
	产品7	-0.08%	1.38%	1.73%
拟定指标		±5%		

参考《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，电压影响试验技术要求，本标准提出水质总氮自动监测仪电压影响试验指标为±5%。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-0.66%~1.73%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。在自动设备的实际应用过程中，浊度干扰是光度法原理自动设备不可忽略的问题。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，1 h测试1次，连续测量3次总氮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：RE₃——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。

表16 浊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
2 mg/L (高岭土 NTU=100)	产品 1	2.09%	-0.20%	-2.21%
	产品 2	-1.63%	-2.30%	-2.63%
	产品 3	-5.60%	-2.66%	-0.82%
	产品 4	-13.85%	-19.49%	2.84%
	产品 5	13.04%	9.45%	8.23%
	产品 6	10.47%	10.76%	8.90%
	产品 7	9.5%	-0.8%	8.3%
2 mg/L (高岭土 NTU=200)	产品 1	3.77%	8.69%	3.25%
	产品 2	6.59%	10.66%	12.09%
	产品 3	-8.48%	0.94%	0.16%
	产品 4	5.48%	-9.67%	-10.74%
	产品 5	6.96%	4.18%	5.25%
	产品 6	9.71%	-4.85%	-1.19%
	产品 7	8.3%	5.4%	9.8%
2 mg/L (高岭土 NTU=300)	产品 1	-13.04%	-8.73%	-16.03%
	产品 2	50.64%	47.56%	50.16%
	产品 3	-11.36%	-2.82%	-0.16%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	-12.94%	-16.01%	0.47%
	产品 5	9.11%	5.09%	2.10%
	产品 6	-99.83	-99.79%	-99.80%
	产品 7	75%	83.8%	69.7%
2 mg/L (高岭土 NTU=400)	产品 1	-98.22%	-98.33%	-97.28%
	产品 2	202.51%	74%	71.17%
	产品 3	-15.20%	-1.10%	-0.33%
	产品 4	57.74%	61.69%	65.65%
	产品 5	7.86%	6.00%	1.93%
	产品 6	-99.77%	-99.77%	-99.80%
	产品 7	-	-	-
2 mg/L (高岭土 NTU=500)	产品 1	-46.27%	-34.48%	-44.29%
	产品 2	42.72%	88.36%	65.68%
	产品 3	-9.12%	-0.78%	0%
	产品 4	71.89%	75.42%	73.94%
	产品 5	7.68%	7.82%	3.68%
	产品 6	-99.90%	-99.79%	-99.80%
	产品 7	-125.24%	-109.34	12.01%
拟定指标		≤15%		

在进行浊度对总氮的影响测试时，首先考虑标准浊度物质作为测试溶液，但由于标准浊度物质中六次甲基亚胺中含氮，且在高温消解过程中，浊度标准物质会随着总氮标准物质同时消解，因此无法用标准浊度物质进行此实验。在实际现场中，浊度通常是由于水流扰动使水体浑浊，因此选用较为稳定且接近于土壤物质的高岭土作为浊度干扰测定中的干扰物。当浊度 NTU=100、200 时，仅有一台仪器不合格，且此仪器的同型号 2 台仪器测试值均在范围内；当 NTU=300 时，不合格率明显增高，无效数据达到 42.8%。当 NTU=400、500 时，产品 3 和产品 5 基本可以正常测量，其中产品 3 为燃烧法，产品 5 为碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法，除此之外，剩下 5 个型号产品无法正常测量。编制组对抗浊度干扰的原理进行调研后，在技术可达的情况下，最终选择浊度 100 NTU、300 NTU 的溶液作为干扰溶液，对仪器的抗浊度干扰能力进行检测。

5.6.2.9 环境温度影响

尽管本标准中涉及的仪器主要用于地表水站房或固定水污染源监测站房内，其外部环境温度由站房内的环境温度决定，但在实际应用中，站房内的温度很难恒定在 25℃，自动在线仪器作为一个独立装置，在环境温度产生变化时，应具备抵御小范围温度变化的能力。在《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）标准的应用过程中，

当仪器进行环境温度影响试验测试时，仪器可能出现管路不能抵抗温度变化而变形，试剂贮存单元不能有效保存试剂质量等问题，这些原因都会造成测量值偏差。综上编制组认为，对仪器开展环境温度影响试验是有必要的。本标准采用已发布的《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：

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，采用总氮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次测定值平均值的相对于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——环境温度影响，%；
 $\bar{\rho}_6$ ——5℃或者40℃时3次测定值平均值，mg/L；
 $\bar{\rho}_7$ ——20℃条件下9次测定值的平均值，mg/L。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表17 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
16 mg/L 5℃	产品 1	-0.72%	-0.82%	-0.68%
	产品 2	1.05%	-0.78%	-1.70%
	产品 3	4.17%	8.40%	1.07%
	产品 4	1.65%	-2.88%	0.77%
	产品 5	1.42%	1.98%	1.70%
	产品 6	7.70%	8.77%	9.79%
	产品 7	2.43%	3.35%	2.56%
16 mg/L 40℃	产品 1	0.75%	0.07%	-0.74%
	产品 2	1.42%	1.98%	-0.47%
	产品 3	0.94%	-5.93%	0.81%
	产品 4	1.24%	-0.35%	-0.21%
	产品 5	-0.22%	-0.99%	-0.22%
	产品 6	-7.70%	-7.32%	-9.50%
	产品 7	-1.69%	-2.96%	-2.52%
拟定指标		± 5%		

参考《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，环境温度影响试验技术要求，本标准提出水质总氮自动监测仪环境温度影响验证技术指

标为±5%。从实验数据分析，测试结果分布在-2.88%~9.79%之间，7个厂家中有2个厂家的4台仪器不合格，经了解，产品3仪器B不合格原因为试剂导管高温下变形所致，产品6由于在测试过程中，放置于高低温箱的通风口处，导致升降温时气流过快，从而引起温度变化过大，导致测量结果不合格。排除以上特殊情况，总体判断，本标准拟定指标合理。

5.6.2.10 实际样品比对试验

在现行标准中实际水样比对试验检测方法为：选择五种或五种以上实际废水样品，分别以自动在线监测仪与国标方法（GB/T 11892）对每种废水的高、中、低三种浓度水平进行比对实验，每种废水在高、中、低三种浓度水平下的比对实验次数应分别不少于15次，计算该种废水相对误差绝对值的平均值。比对实验过程中应保证自动在线监测仪与国标方法测试水样的一致性。

该方法对于高、中、低三种浓度水平的废水比对指标均为≤15%，但对于低浓度水样来说，相对误差在低浓度段会带来检测限值较小的现象，应采用绝对误差值进行评判，同时每种水样进行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种样品的总氮浓度基本平均分布在基本检测范围内。采用水质总氮自动监测仪连续测量不少于10次，同时样品由1家实验室采用HJ 636或HJ 199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<2.00 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≥2.00 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。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果

如表所示。

表18 实际样品比对试验验证结果汇总

实际样品	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
样品 1 (电厂废水) 3.748 mg/L	产品 1	1.25%	0.77%	1.10%
	产品 2	1.52%	3.01%	2.79%
	产品 3	5.31%	3.34%	4.22%
	产品 4	9.93%	9.53%	9.69%
	产品 5	2.69%	0.59%	2.00%
	产品 6	1.17%	1.26%	2.56%
	产品 7	1.83%	2.95%	2.78%
样品 2 (城市废水) 10.194 mg/L	产品 1	0.23%	0.22%	0.29%
	产品 2	3.19%	2.90%	0.87%
	产品 3	1.44%	1.06%	0.79%
	产品 4	4.91%	4.09%	3.93%
	产品 5	0.81%	0.06%	0.30%
	产品 6	3.27%	5.76%	12.56%
	产品 7	2.91%	5.91%	1.11%
样品 3 (垃圾填埋 废水) 16.060 mg/L	产品 1	2.21%	2.34%	3.33%
	产品 2	3.88%	4.59%	5.42%
	产品 3	4.98%	4.05%	1.34%
	产品 4	3.18%	3.80%	3.46%
	产品 5	0.13%	0.61%	2.31%
	产品 6	8.41%	5.33%	6.47%
	产品 7	64.13%	88.63%	58.17%
样品 4 (化工废水) 12.751 mg/L	产品 1	0.22%	0.17%	0.75%
	产品 2	1.22%	1.54%	1.94%
	产品 3	10.62%	10.27%	11.32%
	产品 4	10.77%	9.45%	10.19%
	产品 5	7.42%	7.80%	8.98%
	产品 6	1.94%	0.90%	1.01%
	产品 7	5.71%	5.13%	7.50%
样品 5 (制药废水) 4.119 mg/L	产品 1	1.46%	0.61%	1.74%
	产品 2	1.75%	2.74%	1.91%
	产品 3	0.69%	2.60%	2.23%
	产品 4	1.22%	0.75%	0.96%
	产品 5	3.30%	1.89%	3.28%

实际样品	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	0.47%	2.26%	1.82%
	产品 7	3.06%	4.16%	8.34%
样品 6 (河流水) 0.415 mg/L	产品 1	0.12	0.15	0.12
	产品 2	0.06	0.02	0.10
	产品 3	0.10	0.08	0.09
	产品 4	0.56	0.55	0.37
	产品 5	0.03	0.08	0.10
	产品 6	0.17	0.17	0.17
	产品 7	-	-	-
拟定指标		总氮 < 2.00 mg/L, ≤ 0.20 mg/L; 总氮 ≥ 2.00 mg/L, ≤ 10%		

编制组选择6种实际样品，其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围。其中1-4为污染源水，5为添加有机氮废水，6为地表水。从实验数据分析，数据合格率为93.7%，当总氮 < 2.00 mg/L 时，合格测试结果分布在0.01 mg/L~0.19 mg/L之间，当总氮 ≥ 2.00 mg/L 时，合格数据分布在0.17%~9.69%之间，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，任何两次对仪器的维护（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。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表19 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	-	-	-
拟定指标		≥168 h	

参考《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，本标准拟定最小维护周期为168 h。从验证试验情况分析，此设定可以对产品的稳定性进行表征，拟定指标合理。本标准鼓励各设备制造商进行应用创新，逐步向仪器智能化方向发展，在此给出的最小维护周期是该类仪器应达到的最低指标，有能力的设备生产商可以根据实际应用情况延长维护周期。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%。

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，本指标在现场测试时的可操作性较强。

在整个基本检测范围的检测周期中，有效的数据为：

- 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；
- 当仪器在进行本标准中规定的项目检测之外时，仪器应测定基本检测范围上限值20%、50%和80%的标准溶液，测定值应分别满足误差范围为±10%、±8%或±5%。

不满足上述两条或缺失数据为无效数据。

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比，即为数据有效率，按照公式（14）计算。

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

式中：D——数据有效率，%；

D_e ——实际有效数据个数；

D_t ——应获得的总数据个数。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表20 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	94.03%	93.06%	94.72%
产品2	95.83%	94.86%	93.19%
产品3	95.83%	93.89%	95.42%
产品4	94.86%	94.72%	96.25%

产品5	94.03%	90.14%	94.44%
产品6	92.78%	93.75%	94.86%
产品7	-	-	-
拟定指标	≥90%		

参考《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，本标准拟定数据有效率为90%。从实验数据分析，6个厂家仪器的测试结果均达标，数据有效率分布在90.14%~95.83%，因此标准拟定指标合理。产品7在测试过程中周期性出现负值，数据有效率不通过。

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。对于已定型量产的设备，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。

本次修订参考已发布的《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 $i=1, 2, 3$ ，mg/L。

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

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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表21 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性偏差
产品 1	0.89%
产品 2	1.96%
产品 3	0.69%
产品 4	1.78%
产品 5	1.00%
产品 6	0.85%
产品 7	33.00%
拟定指标	≤10%

参考《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，本标准拟定一致性偏差的性能指标为≤10%。从实验数据分析，6个厂家仪器的测试结果达标，测试结果均小于2%，产品7由于设备周期性出现负值，导致此指标不合格。总体分析，拟定指标合理。

5.6.3 扩展检测范围检测方法

5.6.3.1 示值误差

扩展检测范围是指在基础检测范围基础上，通过物理方法扩大的、用以持续满足环境管理检测需求的仪器的测量范围。因此只对计量指标进行考察。本次修订采用已发布的《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，测定总氮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。

参与验证的7种型号水质总氮自动监测仪（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% 100 mg/L	产品 1	0.07%	0.70%	0.23%
	产品 2	0.33%	1.00%	2.19%
	产品 3	0.65%	-0.12%	1.42%
	产品 4	0.54%	3.35%	0.57%
	产品 5	0.26%	-1.33%	-1.93%
	产品 6	-1.30%	-0.49%	-0.72%
	产品 7	-0.33%	1.73%	-0.44%

拟定指标	$\pm 5\%$
------	-----------

本标准拟定水质总氮自动监测仪的扩展量程示值误差指标为 $\pm 5\%$ 。从实验数据分析，7个型号的设备达标结果分布在 $-1.93\% \sim 3.35\%$ 之间，综合考虑，示值误差拟定为 $\pm 5\%$ 。

5.6.3.2 重复性

本次修订采用已发布的《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，测定总氮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种型号水质总氮自动监测仪（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 重复性验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
50% 100 mg/L	产品 1	0.83%	0.35%	0.94%
	产品 2	1.87%	2.33%	2.32%
	产品 3	0.73%	0.53%	0.72%
	产品 4	3.40%	2.00%	0.98%
	产品 5	1.10%	1.41%	1.07%
	产品 6	0.71%	0.35%	0.61%
	产品 7	1.41%	0.88%	1.36%
拟定指标		$\leq 5\%$		

本标准拟定水质总氮自动监测仪的扩展量程示值误差指标为 $\leq 5\%$ 。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 $0.35\% \sim 3.40\%$ 之间，因此标准拟定指标合理。

5.6.3.3 24 h高浓度漂移

本次修订采用已发布的《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，测定总氮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种型号水质总氮自动监测仪（每种型号3台）按照此方法进行检测，检测结果如表所示。

表24 24h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
80% 160 mg/L	产品 1	0.43%	0.28%	0.30%
	产品 2	1.67%	0.96%	0.86%
	产品 3	0.35%	0.65%	0.64%
	产品 4	1.16%	1.45%	1.23%
	产品 5	0.90%	0.66%	0.62%
	产品 6	0.95%	1.37%	0.33%
	产品 7	0.18%	1.77%	1.87%
拟定指标		$\leq 2\%$		

本标准拟定水质总氮自动监测仪的扩展量程示值误差指标为 $\leq 2\%$ ，从实验数据分析，7个型号仪器均合格，测试结果分布在0.28%~1.87%之间，因此标准拟定指标合理。

5.7 随机资料

现行标准在文本的10章对操作说明书的基本内容进行要求。

本次修订增加随机资料，涵盖仪器说明书的相关要求，同时对于部件标识和警告标识进行强调。具体内容为：

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) 有毒有害物质（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

对于水质总氮自动监测仪产生的废弃物，由于不同的应用场景下对于废弃物管理不尽相同，因此本标准提示相关单位应该对废物分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置，满足当地管理细则。

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广东省深圳生态环境监测中心站组织，验证地点

位于广东省深圳生态环境监测中心站实验室、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氮检测原理；（3）生产厂家能够配合完成验证测试工作。

最终入选的设备制造商及参加测试的设备型号见列表。

表25 参与验证实验设备制造商及设备型号

厂家名称	仪器名称	规格型号	仪器测试原理
碧兴物联科技（深圳）股份有限公司	总氮在线分析仪	C310	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
成都乐攀环保科技有限公司	总氮水质在线自动监测仪	LP TN-2023	碱性过硫酸钾氧化 间苯二酚分光光度法
岛津企业管理（中国）有限公司	总氮在线分析仪	TOCN-4200	热分解法- 化学发光法
安徽英凯环境技术有限公司	总氮分析仪	Environlyzer2520	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
哈希水质分析仪器（上海）有限公司	总氮水质在线自动监测仪	NPW-160N	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
浙江微兰环境科技有限公司	总氮在线监测仪	VL-TN-101	碱性过硫酸钾-紫外氧化 紫外分光光度法
广州市怡文环境科技股份有限公司	总氮水质自动监测仪	ZHYQ3372（A）	碱性过硫酸钾氧化 盐酸萘乙二胺分光光度法

6.2 验证过程

本次编制标准的验证工作主要由广东省深圳生态环境监测中心站组织完成，于2021年11月～2022年5月在广东省深圳生态环境监测中心站实验室组织验证，对示值误差、定量下限、重复性、24h低浓度漂移、24h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设备的“环境温度影响”指标进行验证。

2024年3月，标准所召开本标准开题论证会后，编制组根据参会专家意见再次对“定量下限”及“示值误差（10%基本检测范围）”两个指标进行补充验证，使满足标准的设备更好地为环境

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设备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设备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，7个型号的仪器在“示值误差”、“重复性”、“24 h低浓度漂移”和“24 h高浓度漂移”等指标验证中，无论是基本检测范围还是扩展检测范围，均能满足要求；在“定量下限”指标验证过程中，在扩大参与验证型号后，通过率可达75.9%，表明本标准可以更好地对仪器在计量准确性方面进行规范。

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”、“电压影响”和“环境温度影响”等指标的验证中，均能满足要求；在“浊度影响”指标的验证过程中，结合仪器的技术现状及实际应用情况，最终选取2 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，在“实际样品比对试验”指标验证中，数据合格率为93.7%；在“最小维护周期”、“数据有效率”和“一致性偏差”等指标验证中，由于产品7未能完成该3项测试，故数据不在统计范围内，其余6个型号的仪器均正常通过测试。

7 与开题报告差异说明

- 1、按照专家意见修改标准名称为《水质总氮自动监测仪技术要求及检测方法》。
- 2、删除“地下水”适用范围。
- 3、删除了术语“量程”、“分析废液”、“清洗废水”。
- 4、基本检测范围的“示值误差”指标，增加检测范围10%浓度标准溶液的测量。
- 5、在“实际样品比对试验”指标中，将其他标准实验室分析方法纳入可使用的比对方法。
- 6、明确“数据有效率”指标中“有效的数据”判断方法。

8 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 20mg/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 20 mg/L 的百分率”
2.	前言中增加仪器的检测范围修改为增加仪器的测量范围,和总磷标准一致。	采纳。	将前言中“增加仪器的检测范围”修改为“增加仪器的测量范围”。
3.	统一编制说明中《水污染源在线监测系统 (CODcr、NH ₃ -N 等) 验收规范》的表述。	采纳。	将《水污染源在线监测系统 (CODcr、NH ₃ -N 等) 验收规范》修改为《水污染源在线监测系统 (CODCr、NH ₃ -N 等) 验收技术规范》(HJ 354-2019)
4.	《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。
5.	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字化水平的发展, 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≥168h, 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 (总氮编制说明的表 19), 而不是给出实际多少小时, 建议对原始数据进行分析, 结合正在试点的智慧化水厂的人员运维周期, 制定合适的限值。	部分采纳。	在线设备长期无人值守运行能力需要考虑以下几个方面: 1、设备零部件的基本维护周期; 2、设备对化学试剂的保存能力; 3、设备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。 本标准鼓励各设备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, 有能力的设备生产商可以根据实际情况延长维护的周期。
6.	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。方法验证可以选择 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设备的“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设备的“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。
7.	本标准没有规定产品抽样方法及产品合格判定规则。总氮标准示值误差浓度问题: 标准文本表 1 示值误差的技术要求是百分数 (10%、20%、50%) 和	部分采纳。	百分数是为了体现示值误差指标考核点在整个测试范围中的位置区间, 有助于对指标性能的直观理解。因此修改文本中对浓度的表示, 改为百分数的表示

	80%),而 5.5.1.1 中描述的是 4 个浓度 (2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、16 mg/L),建议统一说法。标准溶液为 2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、16 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。浓度用整数表示是否合适? 2.00、4.00? 文中还有很多整数形式的浓度。参考总磷标准中的有关描述比较合适。		示方式。 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。
8.	两个标准有效数据率定义前后不一致。3.13 和 5.5.1.12 定义不一致,3.13“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比。”; 5.5.1.12“实际有效数据 (不包含环境温度影响) 的数目相对于检测周期内应得到的有效数据”。	采纳。	修改 5.5.1.12 文本表述, 保证文本前后的一致性。

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“水质总氮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。

9 标准实施建议

目前水质自动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，需要制定自动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，并且充分考虑了设备的先进性、可靠性和实用性。通过对国内总氮设备的生产、应用、管理等方面的调研，编制组提出以下三点思考：

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各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设备，在进行水质监测的同时，会产生大量的废液，尽管在2019年发布的化学需氧量、氨氮标准中，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，目前总氮设备的分析周期集中在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。

10 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] 李花花. 水样品中氨氮, 亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的稳定性研究[J]. 中国地质大学(北京), 2019.
- [3] 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
- [4] 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).
- [5] 生态环境部. 生态环境监测规划纲要(2020-2035). [R]. (2019-09-02)
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 国家环境保护总局. 总氮水质自动分析仪技术要求: HJ/T 102-2003 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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.
- [17] Water quality — Determination of nitrogen — Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate: ISO 11905-1: 1997[S].
- [18] Water quality — Determination of nitrogen — Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, chemiluminescence detection: ISO 11905-2: 1997[S].
- [19] Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis : ASTM

D3864:2006 [S].

- [20] Water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests : ISO 15839-2006 [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 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法: HJ 636-2012 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2013.
- [24] 环境保护部. 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法: HJ 667-2013 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2013.
- [25] 环境保护部. 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法: HJ 668-2013 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2013.
- [26] 生态环境部. 碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法: HJ 199-2023 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2023.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [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/xxgk/xxgk/xxgk01/202208/t20220801_990434.html.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质总氮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： 广东省深圳生态环境监测中心站

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

《水质总氮自动监测仪技术要求及检测方法》（标准草案）。

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
罗 澍	56	水站负责人/高级工程师	环境工程	34 年
熊向隰	50	站长/教授级高工	市政工程	23 年
黄俊华	54	室主任/高级工程师	环境化学	29 年
蒋 珊	30	工程师	机电一体化	10 年
刘 金	34	测试室主任	机电一体化	11 年
覃进欢	26	测试工程师	制药工程	3 年
宁国华	47	高级项目经理	光学	16 年
张雪君	38	产品经理	应用化学	12 年
兰学兵	38	服务工程师	电子信息与技术	14 年
彭元甲	38	研发总监	电子信息	16 年
何刚领	33	化学工程师	应用化学	3 年
李 念	30	研发工程师	应用化学	8 年
张 亮	32	设备调试工程师	环境科学	8 年
田佳杰	28 岁	仪表工程师	电子技术	7 年
陈智渊	30 岁	测试工程师	电气工程及自动化	6 年
杨培彬	35 岁	研发部经理	电子信息科学与技术	11 年
李由聪	24 岁	研发工程师	电气工程及其自动化	3 年
阚宇光	50	大区经理	精密仪器	25 年
宋翔宇	36	技术担当	环境科学	14 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。在选择验证设备时，编制组制定如下筛选规则：1、验证设备原理覆盖国内外主流在线设备方法；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设备的使用、维护的经验，以确保设备在验证期间处于良好状态。

最终入选的7个型号的总氮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
碧兴物联科技（深圳）股份有限公司	总氮在线分析仪	C310	640000039386	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
			640000039388	
			640000039392	
成都乐攀环保科技有限公司	总氮水质在线自动监测仪	LP TN-2023	A23000219	碱性过硫酸钾氧化 间苯二酚分光光度法
			A23000221	
			A23000222	
岛津企业管理（中国）有限公司	总氮在线分析仪	TOCN-4200	H66985933011	热分解法- 化学发光法
			H66985933015	
			H66985933016	
安徽英凯环境技术有限公司	总氮分析仪	Environlyzer2520	GMEJ2081	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
			GMEJ2082	
			GMEJ2083	
哈希水质分析仪器（上海）有限公司	总氮水质在线自动监测仪	NPW-160N	2107010A0001	碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法
			2107010A0002	
			2107010A0003	
浙江微兰环境科技有限公司	总氮在线监测仪	VL-TN-101	336221030949	碱性过硫酸钾-紫外氧化 紫外分光光度法
			336221030951	
			336221030957	
广州市怡文环境科技股份有限公司	总氮水质自动监测仪	ZHYQ3372（A）	TWW19215	碱性过硫酸钾氧化 盐酸萘乙二胺分光光度法
			TWW19216	
			TWW19218	

A.4 验证测试地点及时间

2021年11月~2022年5月，测试地点为在广东省深圳生态环境监测中心站，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 示值误差首次验证结果汇总表

厂家	标准溶液浓度	仪器A	仪器B	仪器C
20% 4 mg/L	产品1	-0.32%	1.01%	0.15%
	产品2	5.88%	2.47%	3.00%
	产品3	-2.88%	-5.00%	-4.29%
	产品4	3.00%	3.17%	2.58%
	产品5	0.17%	0.12%	-3.25%
	产品6	-3.50%	3.67%	3.29%
	产品7	8.94%	6.64%	1.97%
拟定指标		±10%		
50% 10 mg/L	产品1	0.60%	0.35%	0.87%
	产品2	2.48%	-0.87%	-0.01%
	产品3	-0.10%	-2.23%	-0.47%
	产品4	2.27%	2.33%	-0.38%
	产品5	-1.22%	0.43%	-2.10%
	产品6	2.58%	2.70%	2.92%
	产品7	6.03%	6.32%	2.13%
拟定指标		±8%		
80% 16 mg/L	产品1	0.72%	0.42%	-0.06%
	产品2	0.94%	-5.20%	-1.28%
	产品3	-1.18%	-0.91%	-0.11%
	产品4	0.84%	0.41%	-1.90%
	产品5	-0.81%	0.50%	-1.82%
	产品6	1.35%	1.37%	1.16%
	产品7	4.84%	4.29%	2.60%
拟定指标		±5%		

表A.4 示值误差补充验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
10% 2 mg/L	产品1	0.33%	0.67%	0.42%
	产品2	-1.17%	3.92%	-1.08%
	产品3	-1.08%	-0.83%	0.00%
	产品4	-1.42%	-0.75%	-5.00%
	产品5	-2.58%	-2.42%	-2.25%
	产品6	-0.67%	0.08%	1.00%
	产品7	-2.83%	0.08%	-1.75%
	产品8	0.67%	1.33%	0.33%

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
	产品9	1.08%	0.33%	0.33%
	产品10	-0.25%	-0.25%	-0.83%
拟定指标		±10%		

结论：标准编制组首次选择检测范围上限值20%、50%、80%三点进行准确度考察，从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果仅有一个厂家不合格，分析不合格原因其设备在这一最小维护周期内的数据整体偏低，判断是由于维护时标定不准确所致。为了在低浓度范围内反应仪器示值误差性能，增加检测范围上限值10%的标准溶液进行测试，参与验证的10个型号30台仪器均符合指标要求。

A. 5. 1. 2 定量下限

表A. 5 第一次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
0.2 mg/L	产品1	示值误差	-2.79%	-2.07%	0.79%
		定量下限	0.058	0.087	0.025
	产品2	示值误差	20.14%	2.07%	9.14%
		定量下限	0.143	0.132	0.310
	产品3	示值误差	27.86%	27.86%	25%
		定量下限	0.15	0.21	0.22
	产品4	示值误差	-26.43%	10.71%	12.86%
		定量下限	0.160	0.168	0.162
	产品5	示值误差	-25%	-15%	53.57%
		定量下限	0.216	0.238	0.111
	产品6	示值误差	15.0%	7.86%	-2.14%
		定量下限	0.191	0.282	0.420
	产品7	示值误差	9.65%	26.20%	5.73%
		定量下限	0.21	0.24	0.60
判定			≤0.20 mg/L（示值误差±30%）		
0.3 mg/L	产品1	示值误差	-12.90%	-26.24%	-21.48%
		定量下限	0.392	0.272	0.226
	产品2	示值误差	7.56%	-14.9%	-4.05%
		定量下限	0.157	0.367	0.160
	产品3	示值误差	-15.71%	-14.29%	-22.38
		定量下限	0.24	0.18	0.21
	产品4	示值误差	-18.10%	-5.71%	-5.24%
		定量下限	0.181	0.335	0.172

标准溶液浓度	厂家		仪器A	仪器B	仪器C
	产品5	示值误差	-28.10%	29.05%	15.24%
		定量下限	0.310	0.287	0.113
	产品6	示值误差	-2.24%	-10.90%	-17.19%
		定量下限	0.178	0.171	0.129
	产品7	示值误差	-0.03%	18.39%	1.44%
		定量下限	0.22	0.19	0.16
判定			≤0.30 mg/L（示值误差±30%）		
0.4 mg/L	产品1	示值误差	1.61%	7.11%	3.50%
		定量下限	0.382	0.198	0.220
	产品2	示值误差	35.46%	11.25%	21.75%
		定量下限	0.142	0.216	0.409
	产品3	示值误差	2.86%	8.57%	4.64%
		定量下限	0.19	0.17	0.27
	产品4	示值误差	6.79%	22.14%	15.0%
		定量下限	0.298	1.315	0.432
	产品5	示值误差	3.21%	22.86%	27.5%
		定量下限	0.229	0.456	0.245
	产品6	示值误差	15.00%	10.71%	4.29%
		定量下限	0.163	0.250	0.076
	产品7	示值误差	4.47%	6.68%	2.63%
		定量下限	0.14	0.16	0.10
判定			≤0.40 mg/L（示值误差±30%）		

表A.6 第二次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
0.2 mg/L	产品1	示值误差	-2.86%	-2.14%	-3.57%
		定量下限	0.049	0.073	0.045
	产品2	示值误差	-10.00%	-2.14%	7.86%
		定量下限	0.107	0.049	0.049
	产品3	示值误差	-1.43%	0.71%	0.00%
		定量下限	0.088	0.035	0.000
	产品4	示值误差	0.00%	-1.43%	0.00%
		定量下限	0.000	0.045	0.000
	产品5	示值误差	2.14%	7.86%	2.14%
		定量下限	0.049	0.049	0.073
	产品6	示值误差	-4.29%	-8.57%	4.29%
		定量下限	0.112	0.045	0.035
	产品7	示值误差	-1.00%	5.14%	-2.93%

标准溶液浓度	厂家		仪器A	仪器B	仪器C
	产品8	定量下限	0.058	0.040	0.012
		示值误差	0.42%	1.53%	0.37%
		定量下限	0.031	0.025	0.017
	产品9	示值误差	2.40%	3.52%	2.69%
		定量下限	0.045	0.024	0.049
	产品10	示值误差	6.07%	0.07%	7.50%
		定量下限	0.075	0.120	0.062
	产品11	示值误差	-21.06%	-31.93%	-9.51%
		定量下限	0.329	0.192	0.353

结论：标准编制组参考ISO标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》，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 $\pm 30\%$ 的前提下，测量结果标准偏差的10倍为仪器的定量下限。标准编制组对浓度分别为0.2 mg/L、0.3 mg/L和0.4 mg/L的3个标准样品进行测试，结果见表A.5。从测试结果来看，选用0.2mg/L的溶液作为测试溶液的不合格率较高，对于不同原理的设备，其测量误差均较大。当选用0.3 mg/L溶液时，从测试结果来看，合格率明显提高，且各型号设备的示值误差均在误差允许范围内，当选用0.4 mg/L的标准溶液作为测试液时，各原理设备的测试结果与0.3 mg/L测试液的测量结果没有显著变化。

对于地表水的分类，Ⅰ类地表水为0.2 mg/L，Ⅱ类地表水为0.5 mg/L，为了准确判定地表Ⅰ、Ⅱ类水，仪器的定量下限应在0.2 mg/L以下。在前期调研过程中，应用于地表水测试的仪器，多采用紫外分光光度法，其检出限上报为0.05 mg/L，按照HJ 915中，定量下限为检出限的4倍计算，此时仪器的定量下限刚好满足0.2 mg/L。基于管理需求，编制组增加验证企业范围，在中国环境监测总站各适用性检测实验室，对声明可以达到定量下限0.2 mg/L技术要求的企业进行补充测试，测试结果见表A.6。参与补充测试的11个厂家中10个厂家可以达到该技术要求，因此在本次修订中最终采用0.2 mg/L作为定量下限的标准测试溶液，对此性能指标的技术要求确定为：当测定值满足示值误差在 $\pm 30\%$ 范围内，仪器的定量下限不高于0.2 mg/L。

A.5.1.3 重复性

表A.7 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% 4 mg/L	产品1	0.61%	1.34%	0.82%
	产品2	2.28%	1.39%	0.92%
	产品3	1.97%	1.53%	2.07%
	产品4	0.31%	0.50%	0.25%
	产品5	0.44%	1.47%	0.65%
	产品6	1.23%	0.60%	0.54%
	产品7	2.52%	1.87%	2.79%
80% 16 mg/L	产品1	0.33%	0.30%	0.49%
	产品2	1.20%	1.84%	1.68%

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
	产品3	0.46%	0.87%	0.65%
	产品4	0.32%	0.43%	0.64%
	产品5	0.67%	0.73%	0.90%
	产品6	0.69%	0.36%	0.52%
	产品7	0.57%	1.23%	0.97%
拟定指标		≤2%		

结论：标准编制组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。通过两个测试点的测试结果，反映在该检测范围内，标准曲线整体的重复性。从实验数据分析，7个厂家仪器的测试结果集中分布在0.30%~1.70%之间，采用国标方法的仪器设备均达到拟定指标要求，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 4 24 h低浓度漂移

表A. 8 24h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
0.5 mg/L	产品1	0.050	0.024	0.016
	产品2	0.021	0.020	0.038
	产品3	0.016	0.021	0.018
	产品4	0.008	0.006	0.006
	产品5	0.029	0.029	0.028
	产品6	0.026	0.030	0.021
	产品7	0.072	0.035	0.071
拟定指标		≤0.05mg/L		

结论：本修订标准中，采用0.5 mg/L的标准溶液作为24 h低浓度漂移的测试液，并以每1 h为周期，连续测量24 h。从实验数据分析，合格仪器测试结果集中分布在0.006~0.05 mg/L之间，仅产品7不合格，且为非国标方法，标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 5 24 h高浓度漂移

表A. 9 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
16 mg/L	产品1	0.21%	0.26%	0.54%
	产品2	0.93%	3.40%	1.54%
	产品3	1.03%	0.91%	0.97%
	产品4	0.68%	0.62%	0.50%
	产品5	0.60%	0.63%	0.51%

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
	产品6	0.54%	0.23%	0.21%
	产品7	2.01%	1.42%	0.78%
拟定指标		$\leq 1\%$		

结论：本次修订拟将采用检测范围上限值80%的标准溶液作为测试溶液，并调整测试方法为每1 h为周期，连续测定24 h。从实验数据分析，产品2和产品7数据不稳定，该两款产品为非国标方法，而采用国标方法原理的设备均能达到拟定指标性能要求，且合格的产品测试结果分布在0.21%~0.93%之间，标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 6 记忆效应

表A. 10 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
80%→20%	产品 1	-0.13%	-0.24%	0.60%
	产品 2	3.88%	2.61%	1.36%
	产品 3	0.51%	-2.57%	2.32%
	产品 4	0.36%	-0.69%	-0.37%
	产品 5	-0.21%	1.96%	-0.04%
	产品 6	2.62%	-1.40%	-0.97%
	产品 7	1.05%	-0.96%	2.39%
20%→80%	产品 1	-0.03%	-0.07%	0.39%
	产品 2	1.67%	0.15%	0.17%
	产品 3	1.00%	0.66%	-0.93%
	产品 4	0.22%	0.52%	0.20%
	产品 5	0.81%	-1.32%	0.95%
	产品 6	0.25%	0.07%	0.72%
	产品 7	-1.66%	0.43%	1.30%
拟定指标		16.0 mg/L→4.00 mg/L, $\pm 10\%$ 4.00 mg/L→16.0 mg/L, $\pm 5\%$		

结论：通过对化学需氧量、氨氮等仪器的适用性检测，存在部分的厂家对仪器样品残留的考虑不够周全，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个厂家的仪器的测试结果均达标，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 7 电压影响

表A. 11 电压影响试验验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
16 mg/L (198 V)	产品1	-0.12%	-0.10%	0.04%
	产品2	0.12%	0.11%	-0.66%
	产品3	-0.42%	-0.89%	0.57%
	产品4	0.42%	-0.56%	0.51%
	产品5	-0.19%	-0.19%	-0.02%
	产品6	-0.54%	0.68%	0.60%
	产品7	1.04%	0.81%	0.41%
16 mg/L (242 V)	产品1	-0.44%	0.18%	0.04%
	产品2	1.54%	1.64%	0.11%
	产品3	-0.19%	-0.25%	0.94%
	产品4	0.25%	0.21%	0.19%
	产品5	-0.06%	-0.46%	-0.51%
	产品6	-0.64%	0.10%	0.43%
	产品7	-0.08%	1.38%	1.73%
拟定指标		±5%		

结论：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。因此提出电压影响这一性能指标在仪器适用性检测中有实际意义。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-0.66%~1.73%之间，因此标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 8 浊度影响

表A. 12 浊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
2 mg/L (高岭土 NTU=100)	产品 1	2.09%	-0.20%	-2.21%
	产品 2	-1.63%	-2.30%	-2.63%
	产品 3	-5.60%	-2.66%	-0.82%
	产品 4	-13.85%	-19.49%	2.84%
	产品 5	13.04%	9.45%	8.23%
	产品 6	10.47%	10.76%	8.90%
	产品 7	9.5%	-0.8%	8.3%
2 mg/L (高岭土 NTU=200)	产品 1	3.77%	8.69%	3.25%
	产品 2	6.59%	10.66%	12.09%
	产品 3	-8.48%	0.94%	0.16%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	5.48%	-9.67%	-10.74%
	产品 5	6.96%	4.18%	5.25%
	产品 6	9.71%	-4.85%	-1.19%
	产品 7	8.3%	5.4%	9.8%
2 mg/L (高岭土 NTU=300)	产品 1	-13.04%	-8.73%	-16.03%
	产品 2	50.64%	47.56%	50.16%
	产品 3	-11.36%	-2.82%	-0.16%
	产品 4	-12.94%	-16.01%	0.47%
	产品 5	9.11%	5.09%	2.10%
	产品 6	-99.83	-99.79%	-99.80%
	产品 7	75%	83.8%	69.7%
2 mg/L (高岭土 NTU=400)	产品 1	-98.22%	-98.33%	-97.28%
	产品 2	202.51%	74%	71.17%
	产品 3	-15.20%	-1.10%	-0.33%
	产品 4	57.74%	61.69%	65.65%
	产品 5	7.86%	6.00%	1.93%
	产品 6	-99.77%	-99.77%	-99.80%
	产品 7	-	-	-
2 mg/L (高岭土 NTU=500)	产品 1	-46.27%	-34.48%	-44.29%
	产品 2	42.72%	88.36%	65.68%
	产品 3	-9.12%	-0.78%	0%
	产品 4	71.89%	75.42%	73.94%
	产品 5	7.68%	7.82%	3.68%
	产品 6	-99.90%	-99.79%	-99.80%
	产品 7	-125.24%	-109.34	12.01%
拟定指标		≤15%		

结论：选择高岭土作为浊度影响测试中的干扰物质。当浊度NTU=100、200时，仅有一台仪器不合格；当NTU=300时，不合格率明显增高，无效数据达到42.8%。当NTU=400、500时，产品3和产品5基本可以正常测量，剩下5个型号产品无法正常测量。编制组对抗浊度干扰的原理进行调研后，在技术可达的情况下，最终选择浊度100 NTU、300 NTU的溶液作为干扰溶液，对仪器的抗浊度干扰能力进行检测。

A. 5. 1. 9 环境温度影响

表A. 13 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
16 mg/L 5°C	产品 1	-0.72%	-0.82%	-0.68%
	产品 2	1.05%	-0.78%	-1.70%
	产品 3	4.17%	8.40%	1.07%
	产品 4	1.65%	-2.88%	0.77%
	产品 5	1.42%	1.98%	1.70%
	产品 6	7.70%	8.77%	9.79%
	产品 7	2.43%	3.35%	2.56%
16 mg/L 40°C	产品 1	0.75%	0.07%	-0.74%
	产品 2	1.42%	1.98%	-0.47%
	产品 3	0.94%	-5.93%	0.81%
	产品 4	1.24%	-0.35%	-0.21%
	产品 5	-0.22%	-0.99%	-0.22%
	产品 6	-7.70%	-7.32%	-9.50%
	产品 7	-1.69%	-2.96%	-2.52%
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-2.88%~9.79%之间，6个厂家中有2个厂家的4台仪器不合格，经了解，产品3仪器B不合格原因为试剂导管高温下变形所致，产品6由于在测试过程中，放置于高低温箱的通风口处，导致升降温时气流过快，从而引起温度变化过大，导致测量结果不合格。排除以上特殊情况，总体判断，本标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 10 实际样品比对试验

表A. 14 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
样品 1 (电厂废水) 3.748 mg/L	产品 1	1.25%	0.77%	1.10%
	产品 2	1.52%	3.01%	2.79%
	产品 3	5.31%	3.34%	4.22%
	产品 4	9.93%	9.53%	9.69%
	产品 5	2.69%	0.59%	2.00%
	产品 6	1.17%	1.26%	2.56%
	产品 7	1.83%	2.95%	2.78%
样品 2 (城市废水) 10.194 mg/L	产品 1	0.23%	0.22%	0.29%
	产品 2	3.19%	2.90%	0.87%
	产品 3	1.44%	1.06%	0.79%
	产品 4	4.91%	4.09%	3.93%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 5	0.81%	0.06%	0.30%
	产品 6	3.27%	5.76%	12.56%
	产品 7	2.91%	5.91%	1.11%
样品 3 (垃圾填埋 废水) 16.060 mg/L	产品 1	2.21%	2.34%	3.33%
	产品 2	3.88%	4.59%	5.42%
	产品 3	4.98%	4.05%	1.34%
	产品 4	3.18%	3.80%	3.46%
	产品 5	0.13%	0.61%	2.31%
	产品 6	8.41%	5.33%	6.47%
	产品 7	64.13%	88.63%	58.17%
样品 4 (化工废水) 12.751 mg/L	产品 1	0.22%	0.17%	0.75%
	产品 2	1.22%	1.54%	1.94%
	产品 3	10.62%	10.27%	11.32%
	产品 4	10.77%	9.45%	10.19%
	产品 5	7.42%	7.80%	8.98%
	产品 6	1.94%	0.90%	1.01%
	产品 7	5.71%	5.13%	7.50%
样品 5 (制药废水) 4.119 mg/L	产品 1	1.46%	0.61%	1.74%
	产品 2	1.75%	2.74%	1.91%
	产品 3	0.69%	2.60%	2.23%
	产品 4	1.22%	0.75%	0.96%
	产品 5	3.30%	1.89%	3.28%
	产品 6	0.47%	2.26%	1.82%
	产品 7	3.06%	4.16%	8.34%
样品 6 (河流水) 0.415 mg/L	产品 1	0.12	0.15	0.12
	产品 2	0.06	0.02	0.10
	产品 3	0.10	0.08	0.09
	产品 4	0.56	0.55	0.37
	产品 5	0.03	0.08	0.10
	产品 6	0.17	0.17	0.17
	产品 7	-	-	-
拟定指标		总氮 < 2.00 mg/L, ≤ 0.20 mg/L; 总氮 ≥ 2.00 mg/L, ≤ 10%		

结论: 编制组选择6种实际样品, 其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围。其中1-4为污染源水, 5为添加有机氮废水, 6为地表水。从实验数据分析, 数据合格率为93.7%, 当总氮 < 2.00 mg/L

时，合格测试结果分布在0.01 mg/L~0.19 mg/L之间，当总氮 ≥ 2.00 mg/L时，合格数据分布在0.17%~9.69%之间，标准拟定指标合理。

A. 5. 1. 11 最小维护周期

表A. 15 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	-	-	-
拟定指标		≥ 168 h	

结论：本次验证试验的所有指标，均是在每168 h维护一次的情况下完成，从验证试验情况分析，次设定可以对产品的稳定性进行表征，同时，结合现行COD、氨氮标准执行情况分析，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 $\geq 90\%$ 。

A. 5. 1. 12 数据有效率

表A. 16 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	94.03%	93.06%	94.72%
产品2	95.83%	94.86%	93.19%
产品3	95.83%	93.89%	95.42%
产品4	94.86%	94.72%	96.25%
产品5	94.03%	90.14%	94.44%
产品6	92.78%	93.75%	94.86%
产品7	-	-	-
拟定指标	$\geq 90\%$		

结论：考核数据有效率，保证自动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。从实验数据分析，6个厂家仪器的测试结果均达标，数据有效率分布在90.14%~95.83%，因此标准拟定指标合理，产品7在测试过程中周期性出现负值，数据有效率不通过。

A. 5. 1. 13 一致性偏差

表A. 17 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性偏差
产品 1	0.89%
产品 2	1.96%
产品 3	0.69%
产品 4	1.78%
产品 5	1.00%
产品 6	0.85%
产品 7	33.00%
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，6个厂家仪器的测试结果达标，测试结果均小于2%，产品7由于设备周期性出现负值，导致此指标不合格。总体分析，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. 18 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% 100 mg/L	产品 1	0.07%	0.70%	0.23%
	产品 2	0.33%	1.00%	2.19%
	产品 3	0.65%	-0.12%	1.42%
	产品 4	0.54%	3.35%	0.57%
	产品 5	0.26%	-1.33%	-1.93%
	产品 6	-1.30%	-0.49%	-0.72%
	产品 7	-0.33%	1.73%	-0.44%
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，一般的，设备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设备进行系统测试，在扩展量程范围，仅对计量指标进行再次考核。标准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个型号的设备达标结果分布在-1.93%~3.35%之间，综合考虑，示值误差拟定为±5%。

A.5.2.2 重复性

表A.19 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% 100 mg/L	产品 1	0.83%	0.35%	0.94%
	产品 2	1.87%	2.33%	2.32%
	产品 3	0.73%	0.53%	0.72%
	产品 4	3.40%	2.00%	0.98%
	产品 5	1.10%	1.41%	1.07%
	产品 6	0.71%	0.35%	0.61%
	产品 7	1.41%	0.88%	1.36%
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0.35%~3.40%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.20 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
80% 160 mg/L	产品 1	0.43%	0.28%	0.30%
	产品 2	1.67%	0.96%	0.86%
	产品 3	0.35%	0.65%	0.64%
	产品 4	1.16%	1.45%	1.23%
	产品 5	0.90%	0.66%	0.62%
	产品 6	0.95%	1.37%	0.33%
	产品 7	0.18%	1.77%	1.87%
拟定指标		≤2%		

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%，从实验数据分析，7个型号仪器均合格，测试结果分布在0.28%~1.87%之间，因此标准拟定指标合理。

A.5 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.21 水质总氮自动监测仪性能指标

检测范围	性能指标	技术要求	
基本检测范围 0.2 mg/L～20 mg/L	示值误差	10%*	±10%
		20%*	±10%
		50%*	±8%
		80%*	±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	≤0.05 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%	
	实际样品比对试验	总氮<2.00 mg/L	≤0.20 mg/L
		总氮≥2.00 mg/L	≤10%
	最小维护周期	≥168 h	
	数据有效率	≥90%	
	一致性偏差	≤10%	
扩展检测范围 20.0 mg/L～200 mg/L	示值误差	±5%	
	重复性	≤5%	
	24 h高浓度漂移	≤2%	

*：测试溶液浓度相对于基本检测范围上限值 20 mg/L 的百分率。

