

附件 9

《水污染源在线监测系统（ COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等）
数据有效性判别技术规范（征求意见稿）》
编制说明

《水污染源在线监测系统（ COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等）
数据有效性判别技术规范》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）数据有效性
判别技术规范

项目统一编号：2013-33

承担单位：中国环境监测总站 湖北省环境监测中心站

编制组主要成员：李莉娜、陈敏敏、唐桂刚、张守斌、刘真贞、刘通
浩、左航、贺鹏、全继宏、陈楠

环境标准研究所技术管理负责人：周晓松、王海燕、雷晶

环境监测司项目负责人：曹勤、张宗祥

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.....	2
2.1 国家及环保主管部门的相关要求和必要性.....	3
2.2 现行标准实施情况及存在的问题.....	4
3 国内外相关研究规定.....	5
3.1 国外自动在线监测系统发展.....	5
3.2 国内相关规范研究.....	7
3.3 本标准与国内外相关标准的关系.....	8
4 标准制修订的依据和原则.....	8
4.1 标准制修订的依据.....	8
4.2 标准制修订的原则.....	9
5 标准主要技术内容.....	9
5.1 标准适用范围.....	9
5.2 规范性引用文件.....	10
5.3 相关术语.....	10
5.4 数据有效性判别流程.....	10
5.5 数据有效性判别指标.....	11
5.6 数据有效性判别方法.....	13
5.7 有效均值的计算.....	14
5.8 无效数据的处理.....	15
6 与开题报告的差异说明.....	15
7 对实施本标准的建议.....	15
8 参考文献.....	15

1项目背景

1.1 任务来源

为完善国家环境保护标准体系,规范和加强对水污染源在线监测系统监测数据有效性的管理,环境保护部于2013年3月发布《关于开展2013年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函〔2013〕154号)文件,下达了《水污染源在线连续自动监测系统数据有效性判别技术规范(试行)》(HJ/T 356—2007)规范修订任务,项目统一编号为2013—33。

本标准制修订任务由中国环境监测总站承担,协作单位为湖北省环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2013年4月,该项目任务下达后,中国环境监测总站作为项目承担单位,召集合作单位湖北省环境监测中心站相关人员,成立了标准制修订小组,完成了项目任务书和合同的填报签订,编制组初步拟定了标准编制的工作目标、工作内容,讨论了在标准制订过程中可能遇到的问题,并按照任务书的要求,制定了详细的标准编制计划与任务分工。

1.2.2 编写标准草案和开题报告

2013年5~10月,编制组查询和收集了国内外相关标准和文献资料,分析了现有标准规定的各项技术指标,经过初步的研讨,确定了标准制订的原则和技术路线,形成了本标准的开题论证报告和标准初稿草案。

2013年11月21日,编制组在北京组织召开了标准草案制修订内容专家研讨会,研讨标准草案中的制修订内容,专家们对待解决的问题进行研讨并提出制修订建议。

1.2.3 开题论证,确定标准制修订的技术路线

2014年2月26日,环境保护部科技标准司标准处在京组织召开了《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》(HJ/T 356—2007)标准制修订开题会。来自环境保护部各相关司局(科技司、监测司、环监局)代表,中国环境监测总站、北京市环境监测中心、安徽省环境监测中心站、山东省环境监测中心站、中国环境保护产业协会的专家,以及11家水污染源在线监测仪器生产厂商代表参加会议。

论证委员会听取了标准主编单位所做的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍,经质询、讨论,形成以下论证意见:

- 一、该标准的修订对进一步完善、规范水污染源在线监测系统的数据有效性判别具有重要意义;
- 二、标准编制单位提供的材料齐全,内容较为翔实完整,格式较规范;
- 三、本标准修订的适用范围、主要内容及技术路线合理可行;
- 四、论证委员会一致通过该标准的开题,提出的具体修改意见和建议如下:

1. 将标准名称改为《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)数据有效性判别技术规范》。

2. 进一步明确与HJ/T 353、HJ/T 354、HJ/T 355三个标准内容的划分和衔接。

3. 依据专家讨论意见进一步修改和完善标准草案。

1.2.4 编写征求意见初稿

2014年9月，编制组完成了标准征求意见稿草稿，并组织专家在成都召开了标准征求意见稿的研讨会议。

2014年12月，完成征求意见稿初稿和编制说明，提交环境保护部标准研究所。

1.2.5 征求意见稿初稿修改稿

2015年3~11月，环境保护部标准研究所对标准进行了技术审查，对征求意见稿提出了修改完善的建议。

2016年10月13日，环境保护部标准研究所组织标准负责人召开研讨会议，对征求意见稿提出了修改完善建议。

2016年11月16日，编制组在北京组织召开了征求意见稿的专家研讨会议，会后根据专家建议进一步修改完善。

1.2.6 征求意见稿技术审查

2017年2月28日，环境保护部环境监测司在北京组织召开了征求意见稿的专家审查会议，专家组听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成以下意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为翔实完整，格式规范；
- 二、制定的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足环境管理需求；
- 三、专家组通过对本标准征求意见稿的技术审查，建议按以下意见修改完成后，公开征求意见：

1. 进一步修改标准文本，加强与其他三个标准间内容的一致性；
2. 建议进一步完善月均值计算方法、无效数据和缺失数据的定义等相关要求。

1.2.7 征求意见稿修改完善

2017年6月，环境保护部环境监测司组织部相关司局与编制组召开研讨会，提出了目前环境管理对总氮在线监测仪器相关技术规定的需求，编制组根据管理要求，展开了进一步的研究。

2017年8月25日，环境保护部环境监测司组织召开了研讨会，专家组对总氮水质分析仪的验证结果和结论进行了充分讨论，形成以下意见：

1. 同意编制组对总氮水质分析仪实施的验证实施及验证结果；
2. 鉴于TOC水质分析仪已在国内大量安装使用，且原标准中也有相关内容，建议将TOC水质分析仪纳入四项标准中，以CODCr水质分析仪的相关要求进行规范；
3. 进一步梳理四项标准内容，做好相关技术要求的匹配衔接；
4. 建议修改完善后尽快征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

水污染源监测是环境保护主管部门为控制水污染物排放浓度和总量控制的重要措施，是环境管理的基础和技术支持。废水在线监测是污染源排放实时动态连续监控唯一可行的技术手段，其主要任务是及时获取各类污染源主要污染物排放浓度的时空分布数据，为环境执法、污染防治、总量控制等环境管理提供有力的依据，提高环境监测的效率，提升环保监控的现代化水平，其重要性是不言而喻的，污染源在线监测数据的可靠性和有效性直接关系到污染防治、环境监管工作开展的效果。

2.1 国家及环保主管部门的相关要求和必要性

2.1.1 为国家“十三五”总量减排、水污染防治规划、环境管理决策及环境执法提供数据保证

国务院《关于印发“十三五”节能减排综合工作方案的通知》（国发〔2016〕74号）提出在“十二五”总量减排工作基础上，全国化学需氧量、氨氮、二氧化硫、氮氧化物排放总量比2015年分别下降10%、10%、15%和15%，全国挥发性有机物排放总量比2015年下降10%以上。因此建立污染源在线监测系统，是有效控制污染源超标排放的有力手段，通过污染源在线监测系统的建立，掌握污染源排放的第一手数据，对研究污染源排放的规律，避免污染事故的发生都有着深远意义^[1]。未来污染源在线监测将逐步成为环境监测的首要技术手段，为环境管理及环境执法提供最基础的数据保证。

2.1.2 按环境管理要求安装的废水污染源在线监测设备应确保其数据准确有效

国家相关法律中规定了重点排污单位应安装自动监测设备，2015年1月1日施行的新《中华人民共和国环境保护法》第四十二条明确提出“重点排污单位应当按照国家有关规定和监测规范安装使用监测设备，保证监测设备正常运行，保存原始监测记录”。《中华人民共和国水污染防治法》中第二十三条规定“重点排污单位应当安装水污染物排放自动监测设备，与环境保护主管部门的监控设备联网，并保证监测设备正常运行”。

“十一五”期间，环境保护部对国控重点污染源提出了安装自动监测设备的要求，要求进入2007年国家重点监控名单的企业必须安装化学需氧量、二氧化硫自动监测设备，同时，环境保护部2007年颁布了4个相关的技术规范，分别从水污染源自动监测系统安装、验收、运行与考核、有效性判别4个方面作出了技术规定，为自动监测设备发挥其应有的作用，提供了有力的保障和依据。

“十二五”期间，环境管理部门进一步提出了对自动监测设备的安装要求，环境保护部发布的《“十二五”主要污染物总量减排监测办法》要求纳入国家重点监控企业名单的排污单位，应当安装或完善主要污染物自动监测设备，尤其要尽快安装氨氮和氮氧化物自动监测设备，并与环境保护主管部门联网。《“十二五”重点流域水污染防治规划》中要求城镇污水处理厂进出水均要安装在线监测设备。

现行的《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》（HJ/T 356—2007），适用于对废水污染源中化学需氧量、总有机碳、氨氮、总磷、pH值、温度和流量等参数在线监测数据的有效性判别，现行技术规范试行6年以来，在判断废水污染源在线监测系统数据的有效性方面发挥了重要作用。

2.1.3 是有效实施众多污染物排放标准的客观需要

我国64个现行的废水污染物排放标准中均规定了化学需氧量、氨氮、总磷、pH值的排放标准限值。可见，对这些项目的排放监控十分重要，制修订现行的技术规范，也是为了更好地实施这些标准的需要，更有利于控制这些重要污染物的排放，保证总量减排工作的实施。

2.1.4 满足公众对企业排污状况的知情权、监督权和参与权

随着人民生活水平的不断提高，公众已不仅仅满足于吃得饱穿得暖，更要求高品质的生活质量和生活环境，相关法律和法规规定公众享有对所处环境的环境质量、企业排污状况的知情权、监督权和参与权。2014年实施的《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》和《国家重点监控企业污染源监督性监测及信息公开办法》，分别要求：（1）企业进行自行监测及信息公开，督促企业自觉履行法定义务和社会责任，推动公众参与。（2）加强污染源监督性监测工作，推进污染源监测数据信息公开。其中，对于自动监测数据也分别提出了公开要求，更需要进一步保障公开的数据真实准确，而水污染源在线监测系统数据有效性的判别是这一要求的最根本的保证。

2.1.5 完善现行标准，解决现行标准实际操作中存在的问题

现行的 HJ/T 356—2007，于 2007 年 8 月 1 日起实施，该标准实施近十年以来，执行过程中逐渐暴露出了一些不足之处，如低浓度氨氮和总磷的判别标准在现实中不完全适用、缺少对流量监测数据的有效性判别等，我们总结了原有标准实施过程中出现的问题，参考国内外水污染源在线监测系统现状和未来发展趋势，将组织相关的实验验证，以完善原标准中存在的问题，推动水污染源在线监测技术水平的发展。

综合以上几点，开展《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》的制修订是十分必要的。

2.2 现行标准实施情况及存在的问题

现行规范为《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》（HJ/T 356—2007），现行规范的颁布实施使我国水污染源在线监测系统的数据有效性判别有了标准依据，确保了在线监测系统数据的可靠性，从而保障了水污染源在线监测系统的可视性、可查性、公正性和客观性，因而使得水污染源在线监测系统获得的数据可以很好地为环境管理与决策提供服务。但是，随着监测技术的不断发展和环保工作要求的不断提升，现行规范在试行过程中日益显露出一些问题和不足之处：

2.2.1 COD_{Cr}、氨氮、总磷实际水样比对监测数据判别标准存在的问题

现行规范中对于低浓度 COD_{Cr}、氨氮、总磷实际水样比对试验相对误差要求过于严格：COD_{Cr}<30mg/L 时，实际水样比对试验应满足±10%相对误差范围；氨氮、总磷实际水样比对试验应满足±15%相对误差范围。在很多场合，为达到监控超标排放的情况，往往仪器的量程需要选择适当大于排放标准，比如：氨氮排放标准为 10mg/L 的应用场合，一般选择 0~15mg/L 或者 0~20mg/L 的量程，而目前许多水污染源的氨氮排放水平普遍较低，有些甚至小于 0.5mg/L，尤其是夏季，南方地区的污水处理厂氨氮排放较低，在这样的情况下计算相对误差对仪器要求过高，多数情况比对监测数据不能满足要求。

2.2.2 缺少对流量自动监测数据的有效性判别标准

原标准的适用范围中包括流量数据的有效性判别方法，而标准文本中缺少流量数据的判别要求。

2.2.3 对缺失数据进行替代的规定不合理

对缺失的数据进行替代的操作方法，不符合实事求是的原则，也不能真实代表污染源的排污状况，并且容易造成公众误解。另外，缺失数据是否替代，如何替代，此项内容属于管理思路和范畴，不应在技术规范里做规定。

2.2.4 对有效日均值的计算规定不完善

原标准中，有效日均值的计算时，提到多个有效监测数据，但未明确规定获取的有效监测数据的数量；原有标准规定的采样方式是采集瞬时水样分析，新制修订的 HJ 355 中规定采样方式为在某个时段内的时间等比例自动采样，自动分析仪测试该时段的等比例混合水样，因此，原标准中的有效日均值的计算公式中对流量的表述与新标准要求不符。

2.2.5 缺少有效月均值的计算规定

目前排污费征收方式是由企业申报月度污染物排放量，新环境保护税法规定按月计算环境保护税，污染物排放量的计算优先使用自动监控数据，原标准中未规定有效月均值的计算方法。

3 国内外相关研究规定

3.1 国外自动在线监测系统发展

3.1.1 国外水污染源在线监测发展情况

水质自动监测在国外起步较早。美国、德国、日本、荷兰等国家相继建立了污染源在线监测，并已形成了一定的规模。

美国：美国环境监测的发展分为四个阶段，即，初级阶段：19世纪后期到20世纪40年代末这50多年中，环境监测不断进展，但发展较为缓慢。发展阶段：20世纪50~60年代，美国环境监测发展较快。过渡阶段：70年代是美国环境监测取得重大进展并向发达阶段全方位过渡的重要时期。从1975年起建立了国家水质监测网站，进行污水、地表水的在线监测。发达阶段：进入80年代，美国环境状况有很大好转。在水环境方面，由于废水的点源排放得到了有效控制，河水变得越来越清洁，湖水的富营养化问题得到了很好的解决。

美国普遍使用的水污染源采样方法主要是随机抽样和混合抽样，也包括连续顺序监测，而真正的全年的连续监测设施并未大规模使用。连续监测是监测少数指标时的又一监测方法，如流量、总有机碳、温度、pH值、传导性、氟化物和溶解氧。连续监测的可信度、精确度和成本随待测指标的不同而有差异。连续监测的成本很高，因此当企业排放量大且排放情况变化大时才采用该方法^[2]。

德国：德国水环境管理部门没有设置大规模的在线监测监控网络，也未强制要求排污企业安装污染源在线监测仪器。一般由企业自己安装，自己运行管理，在线监测数据由企业自己保存，按照排污许可证制度的要求，企业将自我监测的排污数据定期上报；政府部门对在监测数据随时可以查用。

3.1.2 国内外水污染源在线监测技术发展状况

(1) 化学法在线监测技术

水污染源的化学法水质在线监测是一个复杂的样品处理和分析过程，它包含样品采集、预处理、在线稀释、化学反应、信号检测、数据处理和传输等多个步骤。为满足在线监测的需要，各仪表厂商结合自身的优势，逐步研究开发了大量各具特色的化学法水质在线监测仪器。从整体上看，这些化学法在线监测仪的分析技术平台经历了程序式分析平台、连续流动分析平台、流动注射分析平台、顺序注射分析平台和微全分析（或称芯片传感器分析）几个发展阶段。

程序式分析平台：第一代水污染源的化学法在线监测仪所采用的技术，其主要特征是采用蠕动泵和电磁阀作为试剂或样品的输送工具，由计量管计量，程控搅拌、反应、光度测量、数据显示和系统清洗，完成一个分析过程。

流动注射分析平台：流动注射分析（Flow Injection Analysis, FIA）的原理是通过注射阀将一定体积样品注入到连续流动的载流液中，载流将样品在细径管（管径通常为0.5mm）内与试剂汇合并反应，然后在热力学非平衡条件下，流经检测器进行检测和定量分析^[3]。流动注射分析平台一般由流体驱动单元（蠕动泵）、样品注入单元（注射阀）、反应单元（反应管）和检测单元（如带流通池的分光光度计）组成。目前国际上采用流动注射分析平台生产水污染源在线监测仪的厂商较少，主要是国内厂商。基于流动注射分析平台的仪器结构比较简单，自动化程度也较高，采用非稳态反应检测技术也大大提高了分析速度。但该技术也存在一些不足：a.载流液的消耗和废液产生量较大，仪器长期运行时需要频繁地补充和更换试剂，运行成本较高；b.采用区带扩散原理，在热力学非平衡条件下进行检测，虽然能提高分析速度，但稳定性有限，尤其在处理水样比对分析时，结果偏差大；c.水样中的颗粒物对样品和试剂区在载流中的扩散存在影响，也会影响仪器测量结果的准确性^[4]。

顺序注射分析平台：顺序注射分析是由 Ruzicka 和 Marshall 在 1990 年提出的一种新型注射分析技术（Sequential Injection Analysis, SIA）^[5]，是对流动注射分析技术的升级和换代。顺序注射分析的核心是采用高精度注射泵作为液体输送和计量单元，多通道选择阀作为试剂流路的切换器件^[6]。此外还在泵和阀之间增加了一段储存管，避免了样品和化学试剂进入注射泵而损坏注射泵。工作时，首先注射泵活塞向下运动，顺序地将相应体积的水样和试剂从多通道选择阀的不同通道经过公共通道吸入到储存管中。然后注射泵向上运转，将这些溶液输送至反应单元进行反应，最后将反应产物输送至检测器进行检测分析。

目前市售的 NH₃-N-2000 型氨氮在线分析仪、COD-2000 型 COD 在线分析仪、TP-2000 总磷在线分析仪等是最为典型的采用顺序注射分析技术的在线监测仪。仪器整体结构简单、紧凑，平台通用性高，往往只须稍微调整控制程序即可在同一仪器平台上进行其他指标检测的应用研究。仪表可以采用标准方法的测量原理参数条件，从而获得准确可靠的分析结果。仪表采用高精度的注射泵和多通道选择阀进行流路控制，使仪器的集成化和微型化程度都高于程序式自动分析仪器和流动注射分析仪器。此外只有在样品分析时，注射泵才驱动试剂和载流进入流路，从而降低了试剂的消耗量，更能满足长时间的在线连续监测。

（2）直接光度法监测技术

直接光度法在线监测技术是由美国、日本等国在测定地表水中溶解性有机物（DOC）时所采用的监测方法发展而来的一种污染源在线监测技术，近年来得到迅速发展和广泛应用，可用于污染源水样化学需氧量、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、色度、浊度、悬浮物的监测。直接光度法在线监测技术根据使用的波长个数可分为单波长法、双波长法和全光谱法（或多波长法）。

单波长法：单波长法在线监测仪一般使用窄带滤光片对光源发出的光进行滤波，仅允许某一波长的光通过检测室对样品进行检测，然后利用水样在该波长处吸光度值与分析项目之间的线性关系计算得到结果。法国学者 Bourdon F 等^[7]最早将该技术用于废水的监测，研究了一系列不同污水，发现这些水样的紫外吸光度与化学需氧量浓度之间存在较好的相关性，说明单波长法能够用于连续监测。单波长法是污染源光谱法在线监测技术应用的第一阶段。基于单波长法的在线监测仪，其光电检测部分结构简单，容易实现。此外还具有响应速度快，不使用化学试剂无二次污染等优点，因此得到广泛的关注和应用。

双波长法：一些因素如 pH 值、温度，尤其是溶液中的悬浮物和胶态物质对单波长法测定存在较大影响，能够引起水样吸光度值与化学需氧量或硝酸盐氮等分析项目偏离线性关系。Yeun^[8]等考察 254nm 下废水化学需氧量和紫外吸光度间的关系，发现浑浊试样其相关性较差但过滤后可解决这个问题。为消除污染源在线监测过程中的悬浮物或者浊度的影响，人们引入了另外一个波长，以该波长处的吸光度值作为水样的浊度补偿信号，此即双波长技术。现行双波长法在线监测仪大多都采用汞灯的 365nm 或者 546nm 波长处的吸光度作为水样的浊度修正信号。采用双波长技术，基本能够满足如污水处理厂等相对比较稳定的污染源废水的在线监测。

全光谱法：在水质化学需氧量在线监测方面，现广泛应用的基于单波长法或双波长法的在线监测仪虽能实现在线监测，但由于水体中所包含的有机质种类繁多，不同有机质光谱特征各异，一两个波长不能完全表征水体中所包含的所有有机物质信息，对于复杂水样监测结果并不理想。人们开始借助于化学计量学技术，引入更多的波长对水样进行分析，取得了良好效果^[9-11]。研究表明，全光谱技术能够很好地弥补单波长法和双波长法的缺陷，为水污染源在线监测提供一个快速、简单、有效的分析技术。

3.2 国内相关规范研究

3.2.1 我国水污染源在线监测现状

我国污染源在线监测系统的建设是在 20 世纪 90 年代末开始。目前，国内一些重要城市已规模化地展开了污染源在线监测，截至 2009 年 3 月底，全国累计为污染源自动监测设备建设投入近 80 亿元，建成 324 个省级、地市级监控中心，在 10279 个重点监控企业的 7225 个污水排放口、5472 个废气排放口安装了自动监控设备。

水质自动监测设备的结构和组成，与烟气自动监控系统类似，一般由取样、测试和信号处理三部分组成，取样可通过采样器采集水样送去测试，或者将传感器与采样器一起直接安装在水体中完成。水污染物在线监测参数通常有水温、流速、流量、pH 值、电导率、溶解氧、铵离子、氰离子、硝酸根、化学需氧量、总有机碳等。传感器随测试的参数不同而不同。如溶解氧采用隔膜式原电池或极谱式传感器；pH 值采用玻璃电极传感器；铵和氰离子采用电极传感器等。信号处理部分主要完成数据采集、传输、显示、记录、贮存等功能。自动监测系统可连续自动进行监测、信号处理和传输，这点与烟气自动监控系统一致，并且两者的通讯协议上采用了 HJ/T 212 的规定，但与烟气自动监测系统不同的是，水污染源监测中的某些监测因子反馈结果时间比较长，无法较快取得结果。

3.2.2 我国水污染源在线监测相关制度和规范

“十一五”以来，为加强对在线监测设施的规范化运行管理，确保自动监测数据有效，推动自动监测数据的应用，环境保护部先后颁布了多项相关法律法规、管理制度，其中，《污染源自动监控管理办法》（环保总局第 28 号令），《污染源自动监控设施运行管理办法》（环发〔2008〕6 号）确立了污染源自动监控系统的地位和管理体系；《国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》和《国家重点监控企业污染源自动监测设备监督考核规程》（环发〔2009〕88 号），为加强国控企业污染源自动监测设备监督考核工作，确保国控企业污染源自动监测数据的有效性，提供了管理依据和技术指导。

2013 年，国务院发布的《“十二五”主要污染物总量减排考核办法》（国办发〔2013〕4 号）中将“污染源自动监控数据传输有效率达到 75%”作为约束性指标，纳入对各级人民政府总量减排工作年度考核之中。环境保护部发布的《“十二五”主要污染物总量减排监测办法》中规定，纳入国家重点监控企业名单的排污单位，应当安装或完善主要污染物自动监测设备，尤其要尽快安装氨氮和氮氧化物自动监测设备，并与环境保护主管部门联网。自动监测设备的监测数据应当逐级传输上报国务院环境保护主管部门。2016 年，国务院《关于印发“十三五”节能减排综合工作方案的通知》（国发〔2016〕74 号）进一步提出了建立健全能耗在线监测系统和污染源自动在线监测系统，2020 年污染源自动监控数据有效传输率保持在 90% 以上。国家的高度重视和各方面的大量投入，为做好污染源自动监测工作打下了坚实的基础。

在污染源在线监测系统建设及运行管理技术规范方面，除了环境保护部颁布的现行的《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范（试行）》（HJ/T 356—2007）之外，国内还有一些省市走在全国前列，如杭州制订了《杭州市污染源连续排放监测系统验收技术规范（试行）》、《杭州市污染源连续排放监测（监控）系统技术规范（试行）》，广东省制订了《广东省污染源排放废水在线监测技术规范》，河北省制订了《水污染物连续自动监测系统技术要求和安装技术规范、验收技术规范、运行与考核技术规范等系列规范》（DB13/T 1642.1—3），上海制订了《上海市水污染源在线监测设备安装、运行考核等系列技术规范》以及专门针对城镇污水处理厂的在线监测技术规程。

3.2.3 水污染源在线监测系统数据有效性判别的影响因素

我国水污染源在线监测数据的使用和有效性判别方面存在的问题主要表现为“不全”、

“不通”、“不准”、“不快”、“不稳”、“不用”等现象^[12]。造成这些现象的因素很多，既有技术方面的原因，也有管理方面的疏漏，涉及采样、分析、数据采集和传输等各个环节^[13]。实际工作中，导致数据异常的主要原因为仪器故障、数据传输故障、水质突变^[14]等。目前采取的数据有效性判别的方式为质控样考核比对和实际水样比对等人工方式为主，现场端不能自动标识出数据状态，由环境保护部门的监控中心对数据状态进行标识；对于仪器故障报警和异常数据的剔除不能完全自动识别，大部分仍需要手工进行。

3.2.4 水污染源在线监测系统数据有效性判别相关研究

环境保护部环境监测司 2012 年的研究课题《固定污染源排放重金属废水自动监测系统建设示范工程项目》，通过对废水在线监测及控制系统的设计和运用，对数据状态进行自动标识和判别。可对每个上传的污染物排放浓度数据，结合同期上传的设备自检数据和工况数据进行综合判别，如均在有效范围内即判断该污染因子浓度数据有效，否则将被判断为无效数据，从数据统计中剔除。同时，可对超标和设备故障进行报警，并向远程平台传输该报警信息。还可以自动生成日志，详细记录数据异常、工况和超标及故障报警情况。

3.3 本标准与国内外相关标准的关系

本标准是对原国家环境保护总局 2007 年颁布的《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》（HJ/T 356—2007）的修订，本标准与《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范》（HJ/T 356—2007）相比较，本次修订的主要内容如下：

（1）删除了紫外（UV）吸收水质自动分析仪与实验室国家标准方法进行实际水样比对试验的数据有效性判别要求。

（2）增加了数据有效性判别流程。

（3）增加了明渠流量计的数据有效性判别要求。

（4）增加了有效监测数据数量的规定。

（5）增加了月均值的计算。

（6）修订了化学需氧量、氨氮、总磷、总氮水质自动分析仪与实验室国家标准方法进行实际水样比对试验和标准样品试验的数据有效性判别要求。

（7）修订了数据有效性的相关规定。

（8）修订了缺失数据的处理。

本次修订的原因和主要技术依据详见本标准说明第 5 章标准研究报告部分。

4 标准制修订的依据和原则

4.1 标准制修订的依据

本标准规范性引用文件共有 9 项，是本标准的一部分，在对水污染物连续自动监测系统数据有效性判别过程中，应全面、更准确地理解和使用引用文件的相关要求。

GB 6920	水质	pH值的测定	玻璃电极法
GB 11893	水质	总磷的测定	钼酸铵分光光度法
GB 13195	水质	水温的测定	温度计或颠倒温度计测定法
HJ 355	水污染源在线监测系统运行与考核技术规范		
HJ 355	水质	氨氮的测定	纳氏试剂分光光度法

HJ 536	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法
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 828	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
HJ/T 70	高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

4.2 标准制修订的原则

本标准的制修订工作遵循我国《国家环境保护标准制修订工作管理办法》规定的基本原则：以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

此外，本标准制修订工作将达到如下要求和目标：

(1) 考虑到标准的持续性和连贯性，保持原标准的基本框架，对有关不适应现状的定义、技术内容和标准限值进行制修订。

(2) 修订后标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足相关环保标准和环保工作的需要，可在未来数年内有效实施，促进环境管理。

(3) 有利于形成水污染源在线监测一套完整、协调的标准体系。

(4) 借鉴各地在线监测建设的实际情况，参照采用各地先进经验。

(5) 制修订标准的编制体例、格式符合国家标准化导则 GB/T 1.1—2000 及环境保护部的要求。

(6) 制修订的标准达到《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）有关要求的编写水平。

5 标准主要技术内容

本标准作为水污染源在线监测系统相关技术规范《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）安装技术规范》（HJ 353）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》（HJ 354）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行与考核技术规范》（HJ 355）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）数据有效性判别技术规范》（HJ 356）其中一项不可或缺的关键内容，应理清各个规范之间的关系，充分考虑与其他 3 个标准的严密衔接，既不出现空档也不作重复规定，从内容上来说，仅针对水污染源在线监测系统数据有效性判别的相关内容提出相关技术规定。

制修订后的标准一共包括 8 部分内容：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、数据有效性判别流程、数据有效性判别指标、数据有效性判别方法、有效均值的计算、无效数据的处理。

5.1 标准适用范围

本标准规定了利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量（COD_{Cr}）、氨氮（NH₃-N）、总磷（TP）、总氮（TN）、pH值、温度和流量等监测数据有效性判别流程、数据有效性判别指标、数据有效性判别方法、有效均值的计算以及无效数据的处理。

本标准适用于利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量（COD_{Cr}）、氨氮（NH₃-N）、总磷（TP）、总氮（TN）、pH值、温度和流量监测数据的有效性判别。

5.2 规范性引用文件

本标准利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量（COD_{Cr}）、氨氮（NH₃-N）、总磷（TP）、总氮（TN）、pH值、温度和流量监测数据的有效性判别提供技术依据，因此本标准引用了9个标准中的相关内容，包括化学需氧量（COD_{Cr}）、氨氮（NH₃-N）、总磷（TP）、总氮（TN）、pH值、温度的监测方法标准，HJ/T 91中关于污水监测的规定，以及HJ 355中关于水污染源在线监测系统日常运行的规定等，详见3.1。

5.3 相关术语

原标准中包括数据有效性、自动分析仪2个术语。修订后的标准包括水污染源在线监测系统、水污染源在线监测仪器、有效数据3个相关的术语。其中，水污染源在线监测系统、水污染源在线监测仪器的定义，与HJ 353、HJ 354、HJ 355中的定义保持一致，将数据有效性定义改为对有效数据的定义。

(1) **水污染源在线监测系统**：由实现废水流量监测、废水水样采集、废水水样分析及分析数据统计与上传等功能的软硬件设施组成的系统。

(2) **水污染源在线监测仪器**：水污染源在线监测系统中用于在线连续监测污染物浓度和排放量的仪器、仪表。

(3) **有效数据**：水污染源在线监测系统正常采样监测时段获得的经审核符合质量要求的数据。

5.4 数据有效性判别流程

该章节为新增章节，新增加了水污染源在线监测系统数据有效性判别流程图，使得数据有效性判别流程更加直观易懂。本章内容规定如下：

水污染源在线监测系统的运行状态分为正常采样监测时段和非正常采样监测时段。

正常采样监测时段获取的监测数据，根据本标准5、6规定的的数据有效性判别标准，进行有效性判别。

非正常采样监测时段包括仪器停运时段、故障维修或维护时段、校准校验时段，在此期间，无论在线监测系统是否获得或输出监测数据，均为无效数据。数据有效性判别流程见图1。

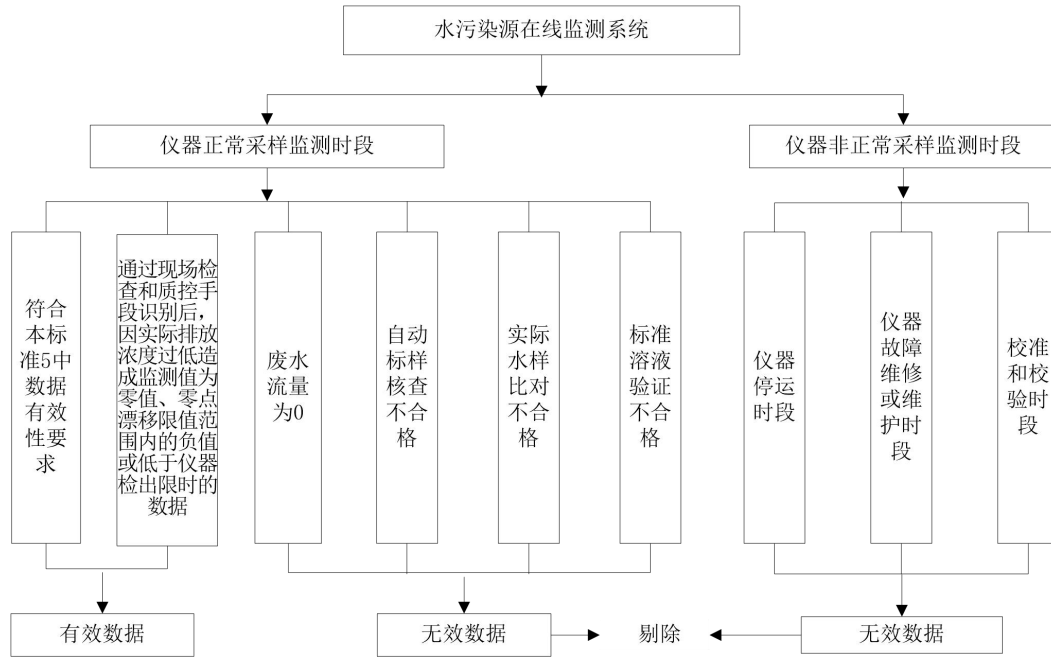


图1 水污染源在线监测系统数据有效性判别流程图

5.5 数据有效性判别指标

5.5.1 本章内容修订情况说明

(1) 修订了该章的标题。理由：原标准中该章节标题为“数据质量要求”，修订为“数据有效性判别指标”，标题更为明确。

(2) 删除了“运维人员应每月对各自动监测设备开展实际水样比对和质控样比对试验”。理由：具体要求在 HJ 355 中已作规定。

(3) 删除了紫外 (UV) 吸收水质在线监测仪自动监测数据质量的要求。理由：开题论证时与会人员一致确定的。

(4) 原标准包含“与标准方法可比”“质控样试验”两部分内容。修订后的内容分为“实际水样比对试验误差”“标准样品试验误差”“超声波明渠流量计比对试验误差”三部分。

5.5.2 修订后本章内容

5.5.2.1 实际水样比对试验误差

每月应对每个站点所有自动分析仪至少进行1次自动监测方法与国家环境监测分析方法的比对试验，试验结果应满足本标准的要求。

(1) 化学需氧量 (COD_{Cr})、总有机碳 (TOC)、氨氮 (NH₃-N)、总磷 (TP)、总氮 (TN) 水质自动分析仪

对每个站点安装的化学需氧量 (COD_{Cr})、总有机碳 (TOC)、氨氮 (NH₃-N)、总磷 (TP)、总氮 (TN)、进行自动监测方法与表 1 中规定的国家环境监测分析方法的比对试验，两者测量结果组成一个测定数据对，至少获得 3 个测定数据对。比对过程中应尽可能保证比对样品均匀一致，实际水样比对试验结果应满足 HJ 355 表 1 的要求。按照下列公式 (1)、(2) 分别计算实际水样比对试验的绝对误差、相对误差：

实际水样比对试验绝对误差计算公式：

$$C = x_n - B_n \dots\dots\dots (1)$$

实际水样比对试验相对误差计算公式：

$$\Delta C = \frac{x_n - B_n}{B_n} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- C——实际水样比对试验绝对误差，mg/L；
- ΔC——实际水样比对试验相对误差，%；
- x_n——第 n 次测量值，mg/L；
- B_n——第 n 次国家环境监测分析方法的测定值，mg/L；
- n——比对次数。

(2) pH 水质自动分析仪与温度计

对每个站点安装的 pH 水质自动分析仪、温度计进行自动监测方法与表 1 中规定的国家环境监测分析方法标准的比对试验，两者测量结果组成一个测定数据对，比对过程中应尽可能保证比对样品均匀一致，实际水样比对试验结果应满足 HJ 355 表 1 的要求。按照下列公式 (3) 计算实际水样比对试验的绝对误差：

实际水样比对试验绝对误差计算公式：

$$C = x - B \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- C——实际水样比对试验绝对误差，pH 无量纲 (°C)；
- x——pH 水质自动分析仪 (温度计) 测量值，pH 无量纲 (°C)；
- B——国家环境监测分析方法的测定值，pH 无量纲 (°C)。

表1 水污染源在线监测仪器实际水样国家环境监测分析方法

项目	分析方法名称	标准号
化学需氧量 (COD _{Cr})	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	HJ 828
	高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70
氨氮 (NH ₃ -N)	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535
	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536
总磷 (TP)	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB 11893
总氮 (TN)	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ 636
pH值	水质 pH值的测定 玻璃电极法	GB 6920
水温	水质 水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法	GB 13195

5.5.2.2 标准样品试验误差

每月应对每个站点安装的化学需氧量 (COD_{Cr})、总有机碳 (TOC)、氨氮 (NH₃-N)、总磷 (TP)、总氮 (TN) 水质自动分析仪采用有证标准样品作为质控考核样品，用浓度约为现场工作量程上限值的 0.5 倍的标准样品进行试验，标准样品试验测定结果应满足 HJ 355 表 1 的要求。按照下列公式 (4) 计算标准样品试验相对误差：

$$\Delta A = \frac{x - B}{B} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- ΔA——标准样品试验相对误差，%；
- x——标准样品测试值，mg/L；

B ——标准样品标准值，mg/L。

5.5.2.3 超声波明渠流量计比对试验误差

对每个站点安装的超声波明渠流量计进行自动监测方法与手工监测方法的比对试验，比对试验的方法按照 HJ 355 的相关规定进行，比对试验结果应满足 HJ 355 表 1 的要求。

5.6 数据有效性判别方法

5.6.1 本章内容修订情况说明

(1) 修订了该章的标题。理由：原标准中该章节标题为“数据有效性”，修订为“数据有效性判别方法”，标题更明确。

(2) 修订后分别界定了有效数据、无效数据两部分内容。

(3) 增加了“在线监测系统的运维记录中应当记载运行过程中报警、故障维修、日常维护、校准等内容，运维记录可作为有效性判别的证据”。

(4) 增加了“在线监测系统应具有详细的日志管理，日志记录可作为有效性判别的证据”。

(5) 修改了“监测值为负值无任何物理意义，可视为无效数据，予以剔除”的规定，修改为“监测值为零值、零点漂移限值范围内的负值或低于仪器检出限时，需要通过现场检查、质控等手段来识别，对于因实际排放浓度过低而产生的上述数据，仍判断为有效数据”。

(6) 增加了“发现自动标样核查不合格、实际水样比对试验不合格时，从此次不合格时刻至上次校准校验（自动校准、自动标样核查、标准溶液验证、实际水样比对试验中的任何一项）合格时刻期间的在线监测数据均判断为无效数据，从此次不合格时刻起至再次校准校验合格时刻期间的数据，作为非正常采样监测时段数据，判断为无效数据”。

(7) 增加了“水质自动分析仪停运期间、因故障维修或维护期间、有计划（质量保证/质量控制）的维护保养期间、校准和校验等时间段内输出的监测值为无效数据”。

5.6.2 修订后本章内容

(1) 有效数据判别

正常采样监测时段获取的监测数据，满足本规范 5 规定的的数据有效性判别标准，可判别为有效数据。

监测值如出现急剧升高、急剧下降或连续不变时，需要通过现场检查、质控等手段来识别，再做判别和处理。

监测值为零值、零点漂移限值范围内的负值或低于仪器检出限时，需要通过现场检查、质控等手段来识别，对于因实际排放浓度过低而产生的上述数据，仍判断为有效数据。

在线监测系统的运维记录中应当记载运行过程中报警、故障维修、日常维护、校准等内容，运维记录可作为有效性判别的证据。

在线监测系统应具有详细的日志管理，日志记录可作为有效性判别的证据。

(2) 无效数据判别

发现自动标样核查不合格、实际水样比对试验不合格时，从此次不合格时刻至上次校准校验（自动校准、自动标样核查、标准溶液验证、实际水样比对试验中的任何一项）合格时刻期间的在线监测数据均判断为无效数据，从此次不合格时刻起至再次校准校验合格时刻期间的数据，作为非正常采样监测时段数据，判断为无效数据

当流量为零时，在线监测系统输出的监测值为无效数据。

水质自动分析仪、数据采集传输仪以及监控中心平台接收到的数据误差大于 1%时，监控中心平台接收到的数据为无效数据。

水质自动分析仪停运期间、因故障维修或维护期间、有计划（质量保证/质量控制）的

维护保养期间、校准和校验等非正常采样监测时间段内输出的监测值为无效数据。
判断为无效的数据应注明原因，并保留原始记录。

5.7 有效均值的计算

5.7.1 本章内容修订情况说明

(1) 修改了原标准中有效日均值的定义和计算公式。理由：使之与 HJ 353、HJ 354、HJ 355 的规定相符。

(2) 将“每日多个有效监测数据”改为“每日所有的有效监测数据”。理由：原标准规定的“每日多个有效监测数据”，“多个”所代表的数量不明确。

(3) 明确有效数据数量为“有效监测数据数量应不少于应获得数据数量的 75%”。理由：与 HJ 355 中 8.6 规定相符。

(4) 增加了月均值的定义和计算公式。理由：目前排污费征收方式是由企业申报月度污染物排放量，即将实施的《中华人民共和国环境保护税法》规定按月计算环境保护税，污染物排放量的计算优先使用自动监控数据，原标准中未规定月均值的计算方法。

5.7.2 修订后本章内容

(1) 有效日均值

有效日均值是对应于以每日为一个监测周期内获得的某个污染物（COD_{Cr}、NH₃-N、TP、TN）的所有有效监测数据的平均值，有效监测数据数量应不少于应获得数据数量的 75%。有效日均值是以流量为权的某个污染物的有效监测数据的加权平均值。

有效日均值的加权平均值计算公式如式（5）所示：

$$C_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- C_d ——有效日均值（mg/L）；
- C_i ——某污染物的有效监测数据（mg/L）；
- Q_i —— C_i 对应时段的累积流量（m³）。

(2) 月均值

月均值是对应于以每月为一个监测周期内获得的某个污染物的所有有效日均值的算术平均值，参与统计的有效日均值数量应满足不少于应获得数据数量的 75%。月均值是以流量为权的某个污染物的有效日均值的加权平均值。

月均值的算术平均值计算公式如式（6）所示：

$$C_m = \frac{\sum_{i=1}^n C_{di}}{n} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- C_m ——月均值（mg/L）；
- C_{di} ——第 i 个有效日均值（mg/L）；
- n ——当月参与统计的有效日均值的数量。

5.8 无效数据的处理

5.8.1 本章内容修订情况说明

原章节为“缺失数据的处理”，分别对缺失自动分析仪监测值、缺失流量值如何替代作了规定。

修订理由：一方面，现行标准中对缺失的数据进行替代的操作方法较为不妥。既不符合实事求是的原则，也不能真实代表污染源的排污状况，并且容易造成公众误解。另外，缺失数据如何替代属于管理思路和范畴，不应在技术规范里作规定。另一方面，考虑到目前排污许可证制度管理、环境保护税征收管理中对于利用自动监测数据计算污染物排放量的需求。因此，对本章节内容进行修订，对于 COD_{Cr}、NH₃-N、TP 和 TN 监测值判断为无效数据的时段，仅对无效时段的污染物日排放量进行替代，以上次校准校验合格时刻前 30 个有效日排放量中的最大值进行替代，对污染物浓度和流量不进行替代。

5.8.2 修订后本章内容

COD_{Cr}、NH₃-N、TP 和 TN 监测值判断为无效数据的时段，对无效数据时段内污染物日排放量以上次校准校验合格时刻前 30 个有效日排放量中的最大值进行替代，污染物浓度和流量不进行替代。

6 与开题报告的差异说明

本标准编制征求意见稿的主要技术内容与标准开题报告中的设想基本没有差异。标准名称明确修改为“水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）数据有效性判别技术规范”。

7 对实施本标准的建议

水污染源在线监测系统相关技术规范共包括 4 个，即《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）安装技术规范》（HJ 353）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》（HJ 354）、《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行与考核技术规范》（HJ 355）和《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）数据有效性判别技术规范》（HJ 356），分别从水污染源自动监测系统的安装、验收、运行与考核、数据有效性判别 4 个方面作出了技术规定，形成了一套完整的关于水污染源在线监测系统的技术规范，4 个标准之间承上启下，缺一不可。本标准作为其中不可缺少的关键内容，充分考虑了与其他 3 个标准的严密衔接，对于其他 3 个标准中已规定的内容不再做重复的规定，仅对水污染源在线监测系统的数数据有效性相关内容进行规定。

建议本标准与 HJ 353、HJ 354、HJ 355 等 3 个技术规范配套编制实施，根据现场实际情况及使用效果，可再行完善。

8 参考文献

- [1] 喻义勇, 董艳平, 孟磊. 污染源在线监控管理模式探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 6-8.
- [2] 叶维丽, 吴悦颖, 王东, 刘伟江, 文字立等译. 美国 NPDES 许可证编写者指南[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014: 74.
- [3] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 311-313.

- [4]周娜, 赵燕, 谢振伟, 但德忠.顺序注射及其在环境监测中的应用进展[J].现代科学仪器, 2005 (6) :21-26.
- [5]Ruzicka J , Marshall G D.Sequential injection a new concept for chemical sensors , process analysis and laboratory assays[J] .Anal Chim Acta , 1990, 237 (2) :329 -343 .
- [6] 刘学著, 方肇伦.顺序注射分析及其应用[J], 分析科学学报, 1999,15 (1) :70-78.
- [7] Bourdon F, Jestin J.M. Use of Ultraviolet Absorption for Estimation of COD and BOD₅ of Waters[J]. Tech, Sci, Methodes. Genie Urbain-Genie Rural, 1986, (4) : 187-191.
- [8] Yeun Alvin K W, Viraraghavan T.Relationship between COD and UV absorbance at 254nm of wastewaters and surface waters [J].Asian Environ,1987, 9 (2) : 4-6.
- [9]周娜, 罗彬, 廖激, 但德忠.紫外吸收光谱法直接测定化学需氧量的研究进展[J].四川环境, 2006,25 (1) :84-87.
- [10] Langergraber G, Fleischmann N.A multivariate calibration procedure for UV-IS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater[J].Water Science and Technology,2000,47 (2) : 63-71.
- [11]韩双来, 项光宏, 闻路红, 唐小燕, 王健.污染源在线监测技术的发展[J].仪器分析, 2011,6 (5) :6-8.
- [12]贾立明, 赵伟, 陈雯雯, 吕冬颖.污染源自动监测监控系统国内外研究进展[J].环境科学与管理, 2013,38 (6) :129-130.
- [13] 李基明, 郑第, 周发武, 郭永龙, 胡志刚, 鲍建国.污染源自动监测数据有效性影响因素分析[J], 中国环境监测, 2011,27 (1) :48.
- [14]穆岩, 王晓楠.地表水水质自动监测数据有效性探讨[A].见: 中国环境科学学会, 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷)[C].2013:2191.