

附件三：

《水中六价铬在线连续监测仪技术要求 和检测方法》

编 制 说 明

（征求意见稿）

《水中六价铬在线连续监测仪技术要求 and 检测方法》编制组

2009 年 12 月

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 六价铬的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 六价铬分析方法的最新研究进展.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 分析其技术成熟性和适用性.....	6
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制订的基本原则.....	6
4.2 标准制订的技术路线.....	7
5 标准主要技术内容和解释.....	9
5.1 六价铬在线监测方法的原理.....	9
5.2 标准指标参数技术论证.....	10
5.3 可行性分析.....	23
5.4 分析方法的统计检验.....	23
6 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	26

《水中六价铬在线连续监测仪技术要求和检测方法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护总局 2008 年 1 月 16 日环办函[2008]44 号文《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，由中国皮革和制鞋工业研究院承担《水中六价铬在线连续监测仪技术要求和检测方法》标准编制工作。标准项目编号为 1466。本标准承担单位为中国皮革和制鞋工业研究院，参与单位为北京工商大学、杭州电子科技大学。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2008 年 3 月，中国皮革和制鞋工业研究院接到制订《水中六价铬在线连续监测仪技术要求和检测方法》标准的任务以后，成立了标准编制组。对六价铬在线连续监测仪在实际工作中的应用情况和存在的问题进行了详细调查。

（2）工作调研及资料查询

2008 年 3~5 月，根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，选定配合实施的合作单位，对监测数据的采集和分析进行了讨论，优化了实验研究方案。收集了仪器使用单位在线运行信息和环境监测部门的验收报告后，经初步的讨论、分析、比较，初步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。

（3）编写开题报告并进行论证

2009 年 1 月 14 日召开开题报告论证会，论证委员会听取了标准编制单位关于《水中六价铬在线连续监测仪技术要求和检测方法》的开题论证报告，认为报告的主要内容基本符合 41 号公告的要求，提出编制标准的技术方案、技术路线及主要技术指标基本合理可行；建议在本标准制订过程中进一步完善和细化技术指标，注重指标的确定依据及可操作性。

（4）编写标准和编制说明的征求意见稿

2009 年 1 月-2009 年 7 月，根据方法制订的研究结果，对目前国内外六价铬在线监测仪

器的性能指标进行充分的对比、分析，并且对相关厂家的仪器进行实际测量，对数据进行统计分析，经过科学、系统的实测及实验室和现场的验证，提出本标准的征求意见稿。

2 标准制订的必要性分析

2.1 六价铬的环境危害

六价铬 (Cr^{6+})，属于重金属一类污染物，具有强氧化毒性，可以对人体、农作物机体造成损伤。研究表明六价铬具有极强的致癌和致突变特性。 Cr(VI) 通过血液进入人体，可以导致上吐下泻、胃膜充血、溃疡、内脏出血、脑水肿、肾组织坏死，直至死亡。若经呼吸道侵入人体，可引起鼻炎、咽喉炎、溃疡、甚至穿孔，长期作用可引起肺部病变。对于 Cr(VI) 的毒性，已有很多的文献作了论述。美国环保局将六价铬确定为 17 种高度危险的毒性物质之一。

环境中铬的污染主要来源有制革厂、铬矿的采矿厂、选矿厂、冶炼电镀工厂、机械制造厂、汽车制造厂、飞机制造厂、染料厂、印刷厂、制药厂等工业部门排出的废水与烟尘。六价铬的污染物包括重铬酸钠、重铬酸钾、重铬酸铵、铬酸钠、铬酸铅、铬酸锶、铬酸钡、铬酸钙、铬酸钾、铬酸酐（三氧化铬）等。

铬及其化合物生产污染严重，特别是铬渣污染。据统计，到 2005 年全国累计生产铬及其化合物 200 多万吨，产生铬渣 600 多万吨，其中仅有 200 万吨得到处置，尚有 400 多万吨堆存铬渣没有得到无害化处置。2005 年国家发展和改革委员会、国家环境保护总局联合发布《关于印发铬渣污染综合整治方案的通知》（环资〔2005〕2113 号），同时下发《铬渣污染综合整治方案》，该方案以保障人民生产、生活安全和保护环境、促进铬及其化合物生产行业有序发展为目的，保护人民身体健康、保护环境、防治铬渣污染、促进清洁生产为出发点，以铬渣无害化处理为主要任务，明确了全国铬渣处理和推行铬及其化合物清洁生产的指导思想、原则、目标，提出了相应的政策和措施。到 2010 年底前，所有堆存铬渣实现无害化处置，彻底消除铬渣对环境的威胁。 Cr(VI) 危害巨大，世界卫生组织、欧洲和美国等国越来越密切关注 Cr(VI) 的危害，更加严格限制含 Cr(VI) 废水的排放标准。因而，建立可靠的在线分析标准方法检测水中的 Cr(VI) 非常重要。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境标准的制定要充分体现科学性和现实性相统一，才能满足既保护环境质量的良好状况，又促进国家经济技术发展的要求。

水中六价铬在线监测方法标准应用范围的科学依据是国家的环境质量标准和污水综合排放标准。我国地表水环境质量标准（GB3838-2002）对六价铬有严格的限值，污水综合排放标准（GB8978-1996）中六价铬属第一类污染物，最高允许排放浓度为 0.5 mg/L，相关环保标准对六价铬的浓度要求见表 1。考虑到水体排放的异常情况，本标准对六价铬水质在线监测仪的测量范围要求在 0.04~5.0mg/L；检出限为 0.01mg/L，并且符合准确度和精密度要求。

表 1 相关水质标准对六价铬排放的要求

标准号	标准名称	标准限值				
GB3838-2002	地表水环境质量标准（mg/L）	I 类	II 类	III 类	VI 类	V 类
		0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
GB5749-2006	生活饮用水卫生标准（mg/L）			0.05		
GB5084-1992	农田灌溉水质标准（mg/L）			0.1		
GB11607-1989	渔业水质标准（mg/L）			0.1		
GB8978-1996	污水综合排放标准（mg/L）			0.5		
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准（mg/L）			0.05（日均值）		
GB 21900-2008	电镀行业污染物排放标准（mg/L）	现有企业		新建企业		
		0.3		0.1		

制定本标准的方法是通过六价铬在线自动分析仪器为核心，运用自动测量技术，自动控制技术、计算机应用技术以及相关的专用分析软件和通讯网络所组成的一个统一的、综合性的在线自动监测体系。在确定检测方法的基础上提出方法性能指标。

实施地表水、工业废水和生活污水中的六价铬在线自动监测，可以实现水质的实时连续监测和远程监控，达到及时掌握主要断面水体的水质状况、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、监督总量控制制度落实情况、排放达标情况等。六价铬在线监测仪器的技术要求和检测方法标准的制定将有利于对相关排污企业的科学执法，增强排污企业环保意识，推动企业的可持续性发展，实现地方经济、环境的和谐统一。

2.3 六价铬分析方法的最新研究进展

(1) 六价铬实验室分析方法

水质中 Cr(VI)的测定方法很多，分为化学分析方法和仪器分析方法两大类。化学分析方法主要指碘量法等氧化还原滴定法一般用于常量的分析。由于滴定法的分析准确度往往取决于操作者的熟练程度而且耗费化学试剂，因此随着分析仪器的不断发展仪器分析方法在现代分析方法中占主导地位。仪器分析方法测定六价铬主要有分光光度法、化学发光法、原子光谱法、极谱法、直接电流法、流动注射分析法、中子活化法和同位素稀释质谱法等。目前发展的最新方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES) 、电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)。

相对而言分光光度法简便易行并且是当今分析的主要方法。可用于分光光度分析的显色剂有很多如偶氮类试剂、二安替苯基甲烷类试剂、以及苯基荧光酮类试剂等。在这些显色剂中应用得最多是二苯碳酰二肼，它具有选择性强、灵敏度高、抗干扰等优点，在环保、轻工等领域的分析中得到广泛应用。目前我国分析六价铬的标准方法为《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB 7467-87），属于分光光度法。

(2) 六价铬在线检测方法

六价铬在线方法主要有流动注射式化学发光法、光纤传感检测法、顺序注射分光光度法、流动注射分光光度法。

流动注射式化学发光利用 Cr(VI)和 Cr(III)与其它物质产生化学发光进行测定，方法具有灵敏度高、快速的特点。光纤传感检测法是近几年发展迅速的一门新兴传感技术，利用光纤传光和传感的特性，可以做成各种光纤传感器。光纤化学稳定性好，本身绝缘，因而光纤探头可置于高温、高压、强电磁场、易燃、易爆环境中，通过光纤可实现远距离遥测，也可实现水质的连续现场监测。利用水中 Cr^{6+} 与二苯基碳酰二肼反应生成紫红色产物机理，将光纤探头插入水样中进行测定。流动注射分光光度法是分光光度法与 FIA 联用的检测技术，方法具有试剂和试样消耗量少、精密度高、快速等系列优点。二苯碳酰二肼(DPC)——流动注射光度法测定工业废水和地面水中痕量 Cr(VI)是最为成熟的在线监测方法。经流动注射分析(FIA)发展起来的顺序注射分析法(SIA)因其流路简单，样品、试剂消耗低，自动化程度高而成为广泛应用的技术。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

(1) 六价铬的标准分析方法

对水质六价铬的标准分析方法主要有分光光度法、原子吸收光度法、流动分析法、电感耦合等离子体发射光谱法等，但是均不能实现原位自动在线连续分析。

国际标准化组织标准 ISO 11885-2007 利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定水质包括铬可测 33 种元素金属；ISO 23913-2006 利用流动分析(CFA 和 FIA)法和光谱法测定水质中铬(VI)；ISO 9174-1998 利用原子吸收光谱法测定水质总铬，检测范围 0.5 mg/L~20 mg/L，经过预富集后检测范围为 5 µg/L~100µg/L；ISO 11083-1994 水质六价铬的测定为 1,5-二苯卡巴肼光度法，检测范围 0.05 mg/L~3.0 mg/L。

英国标准 BS 6068-2.47-1995 利用 1,5-二苯卡巴肼光度法，检测范围 0.05~3.0 mg/L；BS EN 1233-1997 水质铬测定利用原子吸收光谱法，检测范围 0.5~20 mg/L；BS EN ISO 11885-1998 通过电感耦合等离子体原子发射分光光度计对包括六价铬 33 种元素进行测定。

德国标准 DIN EN ISO 18412-2007 弱污染水的铬(VI)光度测定法，检测范围 2µg/L~50µg/L；DIN EN 1233-1996 原子吸收光谱法测定水质的铬。

美国材料与试验协会标准 ASTM D 5257-2003 用离子色谱法测定水中可溶六价铬。美国 EPA 7197 APDC-MIBK 萃取原子吸收法和 EPA 7198 差示脉冲极谱法测定水质六价铬。

(2) 六价铬在线仪器和方法

目前水质自动监测仪器仍在发展之中，美国、日本、澳大利亚和欧洲等国家对环境监测仪器的研发达到领先的程度，其产品的技术水平和精密度、灵敏度、重复性等均高于我国，形成了环境管理的基础和技术支持的态势。大多数公司开发六价铬在线监测仪器的测定原理都是光学比色法。

国内有多家公司生产六价铬在线监测仪器，如广州市怡文科技有限公司、湖南力合科技发展有限公司、聚光科技（杭州）有限公司、宇星科技发展（深圳）有限公司等，测量原理基本相同。样品经过自动采样过滤后，泵入连续回流分析反应器里。在连续回流分析反应器里，首先比色计读取水样的样品空白值，再注入硫酸和二苯碳酰二肼 diphenylcarbazide（又名：二苯卡巴肼；二苯胺基脲），在酸性条件下二苯碳酰二肼同样品中的六价铬反应呈现紫色，微处理器控制仪器进行充分药品混合和反应后，分析仪在波长为 540nm 处测量。并依据

存储在分析仪里的校正因数计算出样品的浓度。仪器可自动校正，计算机采集光度检测器产生的信号，计算出浓度值并输出相应信号。

3.2 分析其技术成熟性和适用性

目前国内外六价铬在线分析仪的性能指标基本上可以满足我国地表水环境质量和污水综合排放标准的要求，部分厂家的具体技术指标比较见表 2。其中 A、B、C、D、E 为国内厂家，F、G、H、I 为国外厂家。

表 2 六价铬在线监测仪技术指标比较

技术指标	测量范围 mg/L	检出限	相对误差 %	重现性 %	分析时间 min.	零点漂移 %
A	0-1.5; 0-5.0	0.01 mg/L	±2(标样) ±5(水样)	≤2	8 15	±2
B	0-0.5;0-1.0; 0-2.0;0-5.0		±10	≤5	30	≤5
C	0-0.5;0-2.0; 0-5.0		±5	<5	10	<±5
D	0-0.5; 0-2.0;0-5.0	0.004 mg/L	±3	≤3	≤30	±2
E	0-1.0;0-2.0; 0-5.0			≤5	≤20	≤±5
F	0-1.0; 0-3.0; 0-5.0;0-10;	检测限 2%	±10	≤5	<3	
G	0-0.5; 0-1.0			≤5	5~11	
H	0-1.0	0.001 mg/L		<3	10	
I		0.001 mg/L		≤5		≤1/24h

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

环境标准的制定要充分体现科学性和现实性相统一，才能满足既保护环境质量的良好状况，又促进国家经济技术发展的要求。

本标准的制定不仅考虑了我国的基本国策，还在参考先进国家和地区的环境标准和技术法规的前提下，遵循以下几个原则：

（1）在充分获得第一手的实测数据的基础上，依靠系统的分析方法，通过科学的统计技术进行分析，使标准的制定更具有科学性；

（2）借鉴国外的先进技术和经验，结合我国中长期的环境保护政策，使标准的制定更具有先进性；

（3）要从国情出发，综合分析本标准实现的环境、技术、经济的可行性，使标准的制定更具有适宜性和可操作性；

本方法是依据原国家环境保护总局制定的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168），按要求采用国家环境标准样品和实际样品，在充分的比对和试验后对方法进行了验证。

4.2 标准制订的技术路线

在制定标准基本原则的基础上，对比国际标准和现行国家标准的具体内容，在广泛调查国内外在线仪器的基础上，根据仪器的测试数据提出研究报告。在此基础上参照有关规范技术要求，编制国家标准文本。提交标准文本和编制说明的征求意见稿，修改后提交标准文本和编制说明的送审稿，经过审查合格批准后发布。制订标准的技术路线图，见图 1。

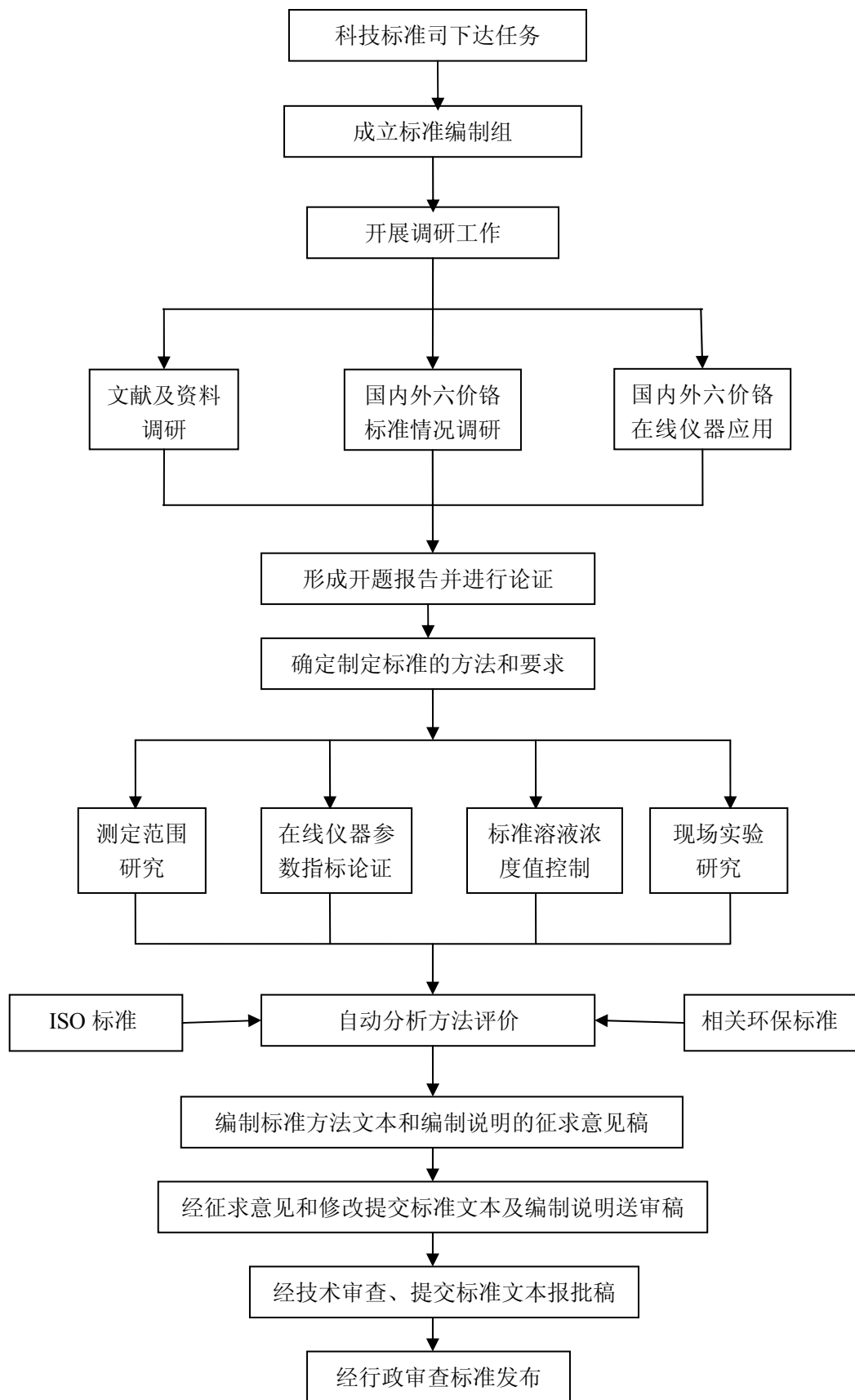


图 1 标准制订的技术路线图

5 标准主要技术内容和解释

5.1 六价铬在线监测方法的原理

目前在技术上成熟的水中六价铬在线监测仪器方法原理是采用连续回流分析-分光光度法。在酸性溶液中，Cr(VI)与二苯碳酰二肼(DPC)反应生成紫红色 Cr-苯基偶氮碳酰肼配合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定。在一定浓度范围内符合 Lambert-Beer 定律，吸光度同水样中 Cr(VI)的浓度成正比，通过对吸光度的测量，便可间接获得水样中 Cr(VI)的含量。连续回流分析在线监测系统是用可编程序控制器(PLC)来进行控制从而实现仪器的自动化,可获得较为精确的检测结果。

仪器要求设计的连续回流系统结构合理、运行稳定，这是获得满意结果的关键问题。主要的仪器部件有蠕动泵、注射泵、多通道阀、流通池、光电转换器、发光二极管、可编程序控制器等。采用注射泵将 DPC 显色剂和硫酸吸入管道系统并驱动其通过流通池，显色剂被平稳而缓慢地推送到流通池中去，水样的定量采集是通过六通阀上的定量环来完成的，水样的驱动可以用蠕动泵来完成。连续回流分析系统由工业可编程序控制器控制完成。测定时，可选择自动测量和手动测量两种方式来完成标定和样品测定。六价铬在线监测仪的原理图，见图 2。

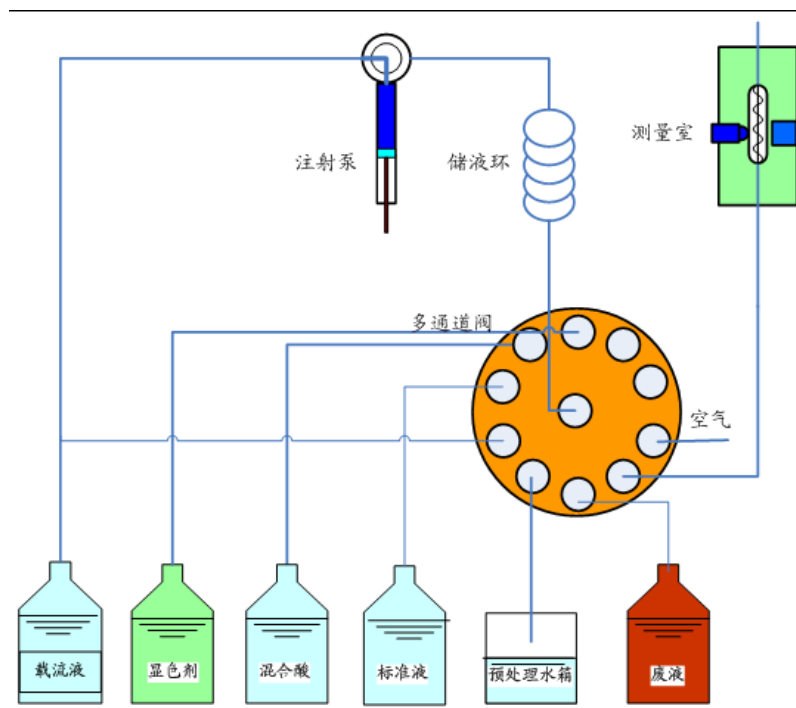


图2 六价铬在线分析仪测量原理图

连续回流分析-分光光度系统可实施以下操作：

(1) 配水单元：包括水样预处理装置、自动清洗装置及辅助部分。配水单元直接向自动监测仪器供水，具有在线除泥沙和在线过滤，手动和自动管道反冲洗和除藻装置；其水质、水压和水量要满足自动监测仪器的需要。

(2) 分析单元：由一系列水质自动分析和测量仪器组成，包括流量/流速/流量计及自动采样器等组成。

(3) 控制单元：包括系统控制柜和系统控制软件；数据采集、处理与存储及其应用软件。

仪器的主要功能有具有高灵敏度光度检测器；具有缺试剂报警功能；手动、自动二种工作模式可选；可根据实际水样中六价铬浓度自动切换至最佳测定量程；可编程浓度报警；可存储、查询至少 400 天的历史数据，并自动传送到上位计算机进行存储和处理；自动打印检测结果。

5.2 标准指标参数技术论证

5.2.1 精密度

对空白值和两个不同浓度 Cr(VI)标液(采用标准物质[GBW(E)080257]或重铬酸钾基准试剂配制)，在确定的分析条件下，在同一台六价铬在线分析仪测定 5~10 次，计算方法的标准偏差和相对标准偏差。

标准偏差的计算公式：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式中：s——样品测试的标准偏差；

x_i ——样品的测定值；

$\bar{x}$ ——样品多次测定的平均值；

n——样品测量次数。

相对标准偏差（RSD）的计算公式：

$$RSD (CV) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%$$

六价铬的国标法(GB7467-87)对 0.08mg/L 标准样进行测定，实验室内相对标准偏差为

0.6%；实验室间相对标准偏差为 2.1%；在制定本标准的过程中，根据对监测数据的分析，分别对低浓度量程和高浓度量程的精密度进行测定。

(1) 低浓度量程（0.050mg/L）方法的精密度

对 A、B、C、D 厂家在线仪器用 0.050mg/L 六价铬标准溶液测定 5~10 组数值，实验结果见表 3。

表 3 低浓度量程精密度测试数据 (单位: mg/L)

样品号	A	B	C	D
1	0.0495	0.048	0.050	0.053
2	0.0498	0.047	0.052	0.048
3	0.0482	0.047	0.052	0.049
4	0.0502	0.048	0.051	0.050
5	0.0493	0.048	0.050	0.052
6		0.050	0.051	
7		0.047	0.052	
8		0.047	0.049	
9		0.048	0.050	
10		0.047	0.052	
平均值 $\bar{x}$	0.0494	0.048	0.051	0.0506
标准偏差 s	7.5×10^{-4}	9.5×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.3×10^{-3}
相对标准偏差 RSD	1.5%	2.0%	2.1%	4.5%

(2) 较高浓度量程（2.00~2.50mg/L）方法的精密度

对 A、B、C、D 厂家在线仪器用 2.00~2.50mg/L 六价铬标准溶液测定 5~10 组数值，实验结果见表 4。

综合各厂家数据分析结果，低浓度量程（0.050mg/L）相对标准偏差为 1.5%~4.5%，较高浓度量程（2.0~2.5mg/L）相对标准偏差为 1.1%~1.5%，本标准提出六价铬在线连续监测仪重复性精密度其相对标准偏差≤5%。

表 4 较高浓度量程精密度测试数据

(单位: mg/L)

样品号	A	B	C	D
1	2.111	2.516	2.011	2.003
2	2.070	2.554	2.021	2.017
3	2.086	2.537	2.003	1.997
4	2.041	2.585	1.999	1.995
5	2.121	2.539	1.957	2.019
6		2.577	2.002	
7		2.557		
8		2.584		
9		2.497		
10		2.504		
平均值 $\bar{x}$	2.086	2.545	1.998	1.998
标准偏差 s	3.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.6×10^{-2}
相对标准偏差 RSD	1.5%	1.3%	1.1%	1.3%

5.2.2 准确度

准确度是指在规定条件下, 试样的测定值(单次测定值或重复测定的均值)与真值之间的符合程度。

相对误差计算方法如下:

$$RE\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中: RE%——方法的相对误差;

x ——标准样或质控样的测定值;

μ ——标准样或质控样的保证值。

六价铬的国标法(GB7467-87)对 0.08mg/L 标准样进行测定, 其相对误差为 0.13%。本标准对两个不同浓度标准物质 Cr(VI)标液, 在确定的分析条件下对六价铬在线仪器测定 5~10 次, 计算出测试数据的相对误差。

(1) 较低浓度量程 (0.050mg/L) 时方法的准确度

对 A、B、C、D 厂家在线仪器用 0.050mg/L 六价铬标准溶液测定 5~10 组数值, 实验结

果见表 5。

表 5 低浓度量程准确度测试数据

(单位: mg/L)

样品号	A	B	C	D
1	0.0495	0.048	0.050	0.053
2	0.0498	0.047	0.052	0.048
3	0.0482	0.047	0.052	0.049
4	0.0502	0.048	0.051	0.050
5	0.0493	0.048	0.050	0.052
6		0.050	0.051	
7		0.047	0.052	
8		0.047	0.049	
9		0.048	0.050	
10		0.047	0.052	
平均值 $\bar{x}$	0.0494	0.048	0.051	0.0506
标准物质 μ	0.050	0.050	0.050	0.050
相对误差 RE	-1.2%	-4.0%	2.0%	1.2%

(2) 较高浓度量程 (2.00~2.50mg/L) 时方法的准确度

对 A、B、C、D 厂家在线仪器用 2.00~2.50mg/L 六价铬标准溶液测定 5~10 组数值, 实验结果见表 6。

表 6 较高浓度量程精密度测试数据

(单位: mg/L)

样品号	A	B	C	D
1	2.111	2.516	2.011	2.003
2	2.070	2.554	2.021	2.017
3	2.086	2.537	2.003	1.997
4	2.041	2.585	1.999	1.995
5	2.121	2.539	1.957	2.019
6		2.577	2.002	
7		2.557		

8		2.584		
9		2.497		
10		2.504		
平均值 $\bar{x}$	2.086	2.545	1.998	1.998
标准物质 μ	2.000	2.500	2.000	2.000
相对误差 RE	4.3%	1.8%	-0.1%	-0.1%

综合各厂家数据分析结果，低浓度量程（0.050mg/L）相对误差为-4.0%~2.0%，较高浓度量程（2.0~2.5mg/L）相对误差为-0.1%~4.3%，本标准提出六价铬在线连续监测仪技术指标相对误差为±5%以内。

5.2.3 线性性

针对低、中、高三个量程，分别将分析仪校正零点和量程后，以 1/2 倍相应量程校正液浓度的六价铬标准溶液为试样进行测试。求出自动分析仪测量值与标准溶液已知的六价铬浓度之差相对于量程值的百分率。测试数据和结果如表 7、表 8、表 9 所示。

表 7 0~0.50 mg/L 量程的线性测试结果

次数	测量六价铬浓度(mg/L)	六价铬标准溶液浓度(mg/L)	偏差(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	0.247	0.25	0.007	0.50	1.4%
2	0.245		0.005		1.0%
3	0.245		0.005		1.0%
4	0.251		0.001		0.2%
5	0.252		0.002		0.4%
6	0.257		0.007		1.4%
平均值	0.249		0.0045		0.9%

表 8 0~2.00 mg/L 量程的线性测试结果

次数	测量六价铬浓度(mg/L)	六价铬标准溶液浓度(mg/L)	偏差(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	1.04	1.00	0.040	2.00	2.0%
2	1.091		0.091		4.55%
3	1.045		0.045		2.25%
4	1.039		0.039		1.9%
5	1.041		0.041		2.05%
6	1.045		0.045		2.25%
平均值	1.05		0.050		2.5%

表 9 0~5.00 mg/L 量程的直线性测试结果

次数	测量六价铬浓度(mg/L)	六价铬标准溶液浓度(mg/L)	偏差(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	2.522	2.50	0.022	5.00	0.44%
2	2.543		0.043		0.86%
3	2.533		0.033		0.66%
4	2.547		0.003		0.06%
5	2.515		0.015		0.03%
6	2.522		0.022		0.44%
平均值	2.53		0.0225		0.45%

根据实验数据的测试结果，本标准提出六价铬在线连续监测仪技术指标的直线性 $\leq 5\%$ 。

5.2.4 在线仪器的零点漂移

零点漂移的实验方法是采用零点校正液，每小时测一次，连续测定 24 小时。利用该时间内的初期零值（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的百分率。

根据仪器所测数据，A 厂家六价铬在线分析仪对 0~1.50mg/L 量程和 0~5.00mg/L 量程的零点漂移进行测定，得出在 0~1.50mg/L 量程时零点漂移为 0.17%；0~5.00mg/L 量程时零点漂移为 0.05%。实验数据见表 10、表 11。

表 10 0~1.50 mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值(mg/L)	初始零值(mg/L)	初始零值与测量值偏差(mg/L)	最大变化幅度(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	最大变化幅度/量程值
1	0.0002	0.0007	-0.0005	0.0026	1.5	0.17%
2	0.0002		-0.0005			
3	0.0018		0.0011			
4	0.0007		0.0000			
5	0.0025		0.0018			
6	0.0002		-0.0005			
7	0.0006		-0.0001			
8	0.0033		0.0026			
9	-0.0014		-0.0021			
10	0.0005		-0.0002			

表 11 0~5.00 mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值(mg/L)	初期零值(mg/L)	初期零值与测量值偏差(mg/L)	最大变化幅度(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	最大变化幅度/量程值
1	0.0005	0.0003	0.0002	-0.0024	5.00	0.05%
2	0.0006		0.0003			

3	-0.0001	-0.0004
4	0.0002	-0.0001
5	0.0011	0.0008
6	-0.0021	-0.0024
7	0.0003	0.0000
8	0.0002	-0.0001
9	0.0000	-0.0003
10	0.0020	0.0017

B 厂家六价格在线分析仪对 0~2.0mg/L 量程时的零点漂移为 0.2~1.0%。数据见表 12。

表 12 0~2.0mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值(mg/L)(偏差最大值)	初始零值(mg/L)	初始零值与测量值偏差(mg/L)	最大变化幅度(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	最大变化幅度/量程值
1	0.004	0	0.004	0.004	0.50	0.8%
2	0.002		0.002	0.002	0.50	0.4%
3	0.005		0.005	0.005	0.50	1.0%
4	0.004		0.004	0.004	0.50	0.8%
5	0.002		0.002	0.002	0.50	0.4%
6	0.005		0.005	0.005	0.50	1.0%
7	0.001		0.001	0.001	0.50	0.2%

C 厂家六价格在线分析仪对低、中、高三种量程进行了不同的零点漂移测定，得出在 0~0.50mg/L 量程时零点漂移为 1.40%~2.00%； 0~2.00mg/L 量程时零点漂移为 -0.55%~1.05%； 0~5.00mg/L 量程时零点漂移为 -1.18%~1.24%。实验数据见表 13、表 14、表 15。

表 13 0~0.50 mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值(mg/L)(偏差最大值)	初始零值(mg/L)	初始零值与测量值偏差(mg/L)	最大变化幅度(mg/L)	量程校正液浓度(mg/L)	最大变化幅度/量程值
1	0.016	0.006	0.010	0.010	0.50	2.00%
2	0.010	0.003	0.007	0.007	0.50	1.40%
3	0.010	0.002	0.008	0.008	0.50	1.60%
4	0.011	0.003	0.008	0.008	0.50	1.60%
5	0.013	0.003	0.010	0.010	0.50	2.00%

表 14 0~2.00 mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值(mg/L)	初始零值(mg/L)	初始零值与测量值偏差	最大变化幅度	量程校正液浓度	最大变化幅度/量程
----	----------------	------------	------------	--------	---------	-----------

	(偏差最大值)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	值
1	0.032	0.011	0.021	0.021	2.00	1.05%
2	0.002	0.013	-0.011	-0.011	2.00	-0.55%
3	0.002	0.014	-0.012	-0.012	2.00	-0.60%
4	0.019	0.005	0.014	0.014	2.00	0.70%
5	0.002	0.016	-0.014	-0.014	2.00	0.70%

表 15 0~5.00 mg/L 量程的零点漂移测试结果

次数	零点校正液测量值 (mg/L) (偏差最大值)	初始零值 (mg/L)	初始零值与测量值偏差 (mg/L)	最大变化幅度 (mg/L)	量程校正液浓度 (mg/L)	最大变化幅度/量程值
1	0.000	0.046	-0.046	-0.046	5.00	-0.92%
2	0.103	0.058	0.045	0.045	5.00	0.90%
3	0.123	0.061	0.062	0.062	5.00	1.24%
4	0.084	0.038	0.046	0.046	5.00	0.92%
5	0.010	0.069	-0.059	-0.059	5.00	-1.18%

D 厂家六价格在线分析仪分别对 0~0.050mg/L 量程、0~0.50mg/L 量程、0~2.00mg/L 量程、0~5.00mg/L 量程的零点漂移进行测定，得出在 0~0.050mg/L 量程时零点漂移为 4.0%；0~0.50mg/L 量程时零点漂移为-0.8%；0~2.00mg/L 量程时零点漂移为 0.2%；0~5.00mg/L 量程时零点漂移为-0.13%。实验数据略。

综合各厂家的实验数据，本标准提出零点漂移的技术指标为测定量程±5%以内。

5.2.5 量程漂移

量程漂移是采用量程校正液，在零点漂移实验的前后分别测定 3 次。计算平均值，由零点漂移试验前测量值减去试验后的测量值的变化幅度，求出相对于量程的百分率。

A 厂家六价格在线分析仪 0~1.50mg/L 量程和 0~5.00mg/L 量程的量程漂移进行测定，得出在 0~1.50mg/L 量程时量程漂移为 0.23%；0~5.00mg/L 量程时量程漂移为 0.74%。实验数据见表 16、表 17。

表 16 0~1.50 mg/L 量程的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值(mg/L)	零点漂移试验后 测量值(mg/L)	偏差 (mg/L)	量程校正液 浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	1.4105	1.4170	-0.0065	1.50	0.43%
2	1.4175	1.4163	0.0012		0.08%
3	1.4164	1.4189	-0.0025		0.17%
平均值	1.4148	1.4174	-0.0026		0.23%

表 17 0~5.00 mg/L 量程的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值(mg/L)	零点漂移试验后 测量值(mg/L)	偏差 (mg/L)	量程校正液 浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	4.9417	4.9066	0.0351	5.00	0.70%
2	4.9295	4.9066	0.0229		0.46%
3	4.9219	4.9750	-0.0531		1.06%
平均值	4.9310	4.9294	0.0049		0.74%

C 厂家六价格在线分析仪对低、中、高三种量程进行了不同的量程漂移测定，得出在 0~0.5mg/L 量程时量程漂移均值为 1.87%；0~2.0mg/L 量程时量程漂移均值为 1.53%；0~5.0mg/L 量程时量程漂移均值为 0.17%。实验数据见表 18、表 19、表 20。

表 18 0~0.50 mg/L 量程的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值(mg/L)	零点漂移试验后 测量值(mg/L)	偏差 (mg/L)	量程校正液 浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	0.495	0.509	-0.014	0.50	2.80%
2	0.499	0.497	0.002		0.40%
3	0.503	0.491	0.012		2.40%
平均值	0.499	0.499	0.000		1.87%

表 19 0-2.00 mg/L 量程的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值(mg/L)	零点漂移试验后 测量值(mg/L)	偏差 (mg/L)	量程校正液 浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	2.001	2.038	-0.037	2.00	1.85%
2	1.987	2.019	-0.032		1.60%
3	2.018	2.041	-0.023		1.15%
平均值	2.002	2.033	-0.031		1.53%

表 20 0-5.00 mg/L 量程的量程漂移测试结果

次数	零点漂移试验前 测量值(mg/L)	零点漂移试验后 测量值(mg/L)	偏差 (mg/L)	量程校正液 浓度(mg/L)	偏差/量程值
1	5.004	5.006	-0.002	5.00	0.04%
2	5.012	5.011	0.001		0.02%
3	4.989	5.012	-0.023		0.46%
平均值	5.002	5.010	-0.008		0.17%

D 厂家六价铬在线分析仪分别对 0~0.050mg/L 量程、0~0.50mg/L 量程、0~2.00mg/L 量程、0~5.00mg/L 量程的量程漂移进行测定，实验结果量程漂移均小于±5%。实验数据略。

综合各厂家的实验数据，本标准提出量程漂移的技术指标为测定量程±5%以内。

5.2.5 检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的方法，对于本工作的实验，重复测定至少 20 个空白样品，计算空白信号的标准偏差 S。

计算方法见公式：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：

MDL——方法检出限；

S——空白样品多次测量值的标准偏差；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布；

n——样品的平行测定次数。

国标法《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7467-87)使用光程为 10mm 的比色皿最低检出浓度为 0.004mg/L。

A 厂家在线仪器在方法选定的条件下，稳定仪器，以零液作为水样连续进样 20 次，根据实验结果进行计算标准偏差为 1.3×10^{-3} mg/L。测得六价铬在线仪器的检出限为 0.003mg/L。

B 厂家在线仪器 20 次测量零液浓度的标准偏差为 3.9×10^{-3} mg/L， $t_{(19,0.99)}=2.86$ ，则计算该厂在线仪器的检出限为 0.01mg/L。

C 厂家在线仪器在方法选定的条件下，稳定仪器，以零液作为水样连续进样 20 次，根据实验结果进行计算标准偏差为 2.9×10^{-3} mg/L。测得六价铬在线仪器的检出限为 0.008mg/L。

D 厂家在线仪器在方法选定的条件下，稳定仪器，以零液作为水样连续进样 20 次，根据实验结果进行计算标准偏差为 3.6×10^{-3} mg/L。测得六价铬在线仪器的检出限为 0.01mg/L。

综合各厂家的实验数据，本标准提出检出限为 0.01mg/L。

5.2.6 测定范围

根据 5.2.5 本标准提出检出限为 0.01mg/L,测定上限根据各个厂家测定的标准工作曲线,六价铬标准液浓度在 5.00mg/L 以内,其线性相关系数均可达到 0.999。本标准提出测定范围 0.01~5.00mg/L。

5.2.7 分析时间

分析时间以仪表开始启动运行采取样品到仪表分析出测量结果所需时间表示。

A 厂家在线分析仪的对标准样品平均分析时间为 8min; B 厂家在线分析仪的对标准样品平均分析时间为 30min; C 厂家在线分析仪对标准样品的平均分析时间为 9min; D 厂家在线仪器对标准样品的平均分析时间 30min。

5.2.8 电压稳定性

用量程校正液,在指示值稳定后,加上高于或低于规定电压 10%的电源电压时,读取指示值。分别进行 3 次测定,计算各测定值与平均值之差相对于量程的百分率。

B 厂家在线分析仪的电压稳定性为 0.2%,见表 21。

表 21 B 厂家在线分析仪在 0.4mg/L 量程校正液浓度时所测数据 (单位 mg/L)

测量数据	198V	242V	最大偏差
NO.1	0.383	0.398	0.015
NO.2	0.389	0.395	0.006
NO.3	0.394	0.387	0.007
平均值	0.389	0.393	0.004

根据表 21 所得数据,0.4mg/L 量程校正液浓度时,在 198V 和 242V 两电压下所测平均值分别为 0.389 mg/L、0.393mg/L,先计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率,再得到测定的平均百分率,结果为 0.2%、0.2%。

C 厂家在线分析仪的电压稳定性实验数据总结见表 22,在 2.00mg/L 量程时,得出两电压下的所测平均值为 2.03 mg/L、2.00mg/L,先计算出各测定值与平均值之差相对于量程的百分率,再得到测定的平均百分率,结果为 1.5%、2.0%。

表 22 C 厂家在线分析仪在 2.00mg/L 量程时所测数据 (单位 mg/L)

测量数据	198V	242V	最大偏差
NO.1	2.05	2.06	0.06
NO.2	2.08	2.04	0.08
NO.3	1.98	1.97	0.03
NO.4	2.04	1.95	0.05
NO.5	2.01	1.98	0.02

平均值	2.03	2.00	0.03
-----	------	------	------

另外对 A 厂家和 D 厂家的实验数据分析, 不同量程的电压 (198V 和 242V) 稳定性均在 $\pm 2\%$ 以内。

5.2.9 绝缘阻抗

绝缘阻抗 (强度) 是在正常环境下, 在关闭自动分析仪电路状态下, 采用国家规定的阻抗计测量 (500 兆欧绝缘阻抗计) 电源相与机壳 (接地端) 之间的绝缘阻抗。

根据厂家仪器的性能指标, 对抽查的各厂家在线分析仪的绝缘阻抗经测试均符合要求, 绝缘阻抗在 $10\text{ M}\Omega - 20\text{ M}\Omega$ 以上。

5.2.10 平均无故障连续运行时间 (MTBF)

指自动分析仪在检验期间的总运行时间 (小时) 与发生故障次数 (次) 的比值, 以 “MTBF” 表示, 单位为: 小时/次。对抽查的各厂家测试 $\text{MTBF} \geq 720\text{h/次}$ 。

5.2.11 实际水样比对实验

选择电镀废水和皮革废水实际水样, 分别以自动监测仪器方法与国标方法 (GB7467-87) 对每种水样的高、中、低三种浓度水平进行比对实验, 每种水样在高、中、低三种浓度水平下的比对实验次数分别不少于 10 次, 计算该种水样相对误差绝对值得平均值 (A)。比对实验过程应保证自动分析仪与国标方法测试水样的一致性。

$$A = \frac{\sum |X_n - B|}{nB}$$

式中:

A——水样相对误差绝对值得平均值;

X_n ——第 n 次测量值;

B——水样以国标方法测定所得测量值;

n——比对实验次数。

电镀废水比对实验结果见表 23, 皮革废水比对实验结果见表 24。

表 23 电镀废水高、中、低三种浓度比对实验结果

测试次数	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试量值 (mg/L)	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试量值 (mg/L)	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试量值 (mg/L)
1	18.30	17.5	3.74	3.56	0.42	0.37
2		16.8		3.47		0.40
3		17.2		3.58		0.38
4		16.7		3.49		0.35

5		17.9		3.63		0.39
6		18.0		3.52		0.36
7		17.1		3.55		0.35
8		17.4		3.61		0.38
9		16.9		3.58		0.37
10		17.5		3.52		0.39
11		17.8		3.47		0.41
12		17.6		3.63		0.37
13		17.8		3.48		0.38
14		17.4		3.53		0.36
15		18.2		3.42		0.41
A		4.7%		5.5%		10.2%

表 24 制革废水高、中、低三种浓度比对实验结果

测试次数	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试值 (mg/L)	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试值 (mg/L)	国标法数据 (mg/L)	在线仪器测试值 (mg/L)
1	34.6	35.7	1.84	1.63	0.32	0.28
2		36.9		1.72		0.32
3		35.2		1.64		0.29
4		35.9		1.59		0.28
5		34.3		1.63		0.29
6		35.1		1.74		0.28
7		36.4		1.67		0.31
8		35.8		1.72		0.27
9		34.1		1.65		0.28
10		33.9		1.56		0.28
11		35.6		1.67		0.29
12		35.3		1.63		0.30
13		34.8		1.71		0.29
14		36.9		1.52		0.31
15		35.4		1.68		0.30
A		2.6%		10.1%		8.96%

根据各厂家对实际数据的分析，实际水样比对试验的相对误差其技术规范确定为 10%以内。

5.2.12 提出技术指标

在对各厂家六价格在线分析仪进行实际测量的基础上，通过数据分析，提出在线监测仪的技术要求，见表 25。

表 25 仪器分析技术指标

项 目	技 术 指 标
精密度（相对标准偏差）	≤5%
零点漂移	量程的±5%以内

量程漂移	量程的±5%以内
检出限	0.01 mg/L
准确度（相对误差）	±5%以内
直线性	≤5%
MTBF	≥720 小时/次
电压稳定性（220V±10%）	±2%
绝缘阻抗	10 MΩ 以上
实际水样比对试验	≤10%
分析时间	≤30min

仪器的工作条件为环境温度：额定工作温度为 10℃～30℃；温度变化幅度在±5℃以内；相对湿度：（65±20）%；电源电压：交流 220V±10%； 电源频率：50Hz±1%。废水水温：0℃～60℃；废水介质：pH 6～9。

5.3 可行性分析

以分光光度原理实现在线监测，其分析方法准确可靠而且灵敏度较高，操作简单，成本低廉，得到广泛应用。但是遇到混浊、色度较高(特别是红色) 的样品时，方法受到限制。此时通常使用锌盐沉淀法分离干扰物，若经沉淀分离后仍存在有机物干扰，则需进一步使用高锰酸钾氧化法破坏有机物后再行测定。这就需要预处理步骤解决基体干扰问题，目前六价铬在线监测仪器的预处理方法只是具备过滤系统，对色度和浊度较高污水样品的预处理方法还需要进一步研发，本标准的技术要求主要针对较清洁的环境样品。

六价铬在线连续监测仪的技术指标包括相对标准偏差、相对误差、零点漂移、量程漂移、检出限、分析时间等通过多个厂家的实测数据进行分析验证，基本符合目前六价铬在线连续监测仪的水平。

5.4 分析方法的统计检验

对六价铬在线监测仪的监测方法与国标《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB 7467-87）方法，进行两种方法监测结果精密度检验（F 检验）和准确度检验（t 检验），确定两种方法是否有系统误差。

通过方法的统计检验，按照正态分布可以说明六价铬在线监测仪和国标法之间的偶然误

差、系统误差和不确定度。

5.4.1 低浓度（0.05—0.25mg/L）测量数据的统计检验

各厂家的实验数据及分析结果见表 26。

表 26 国标法和在线监测法在 0.05—0.25mg/L 量程时的实验数据及分析

厂家	A（0.05mg/L）		B（0.05mg/L）		C（0.25mg/L）		D（0.05mg/L）	
方法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法
测定值 (mg/L)	0.0520	0.0495	0.042	0.048	0.248	0.251	0.050	0.051
	0.0509	0.0498	0.042	0.047	0.247	0.253	0.0508	0.050
	0.0512	0.0482	0.041	0.048	0.246	0.250	0.0497	0.049
	0.0503	0.0502	0.048	0.050			0.0488	0.050
	0.0503	0.0493	0.047	0.047			0.0492	0.052
平均值 X (mg/L)	0.0509	0.0494	0.044	0.048	0.247	0.252	0.0497	0.0504
标准偏差 S (mg/L)	0.00071	0.00075	0.0032	0.0012	0.001	0.0017	0.00076	0.0011
F 计算	1.12		7.10		2.89		2.09	
F 查表	$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$		$F_{(0.025, 2, 2)}=39$		$F_{(0.025, 4, 4)}=9.6$	
精密度比较	$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 2, 2)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4, 4)}$	
t 计算	3.25		2.63		4.33		1.17	
t 查表	$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 8)}=2.31$		$t_{(0.05, 4)}=2.78$		$t_{(0.05, 8)}=2.31$	
	$t_{(0.01, 8)}=3.36$		$t_{(0.01, 8)}=3.36$		$t_{(0.01, 4)}=4.60$			
准确度比较	$t_{\text{计算}} > t_{(0.05, 8)}$ $t_{\text{计算}} < t_{(0.01, 8)}$		$t_{\text{计算}} > t_{(0.05, 8)}$ $t_{\text{计算}} < t_{(0.01, 8)}$		$t_{\text{计算}} > t_{(0.05, 4)}$ $t_{\text{计算}} < t_{(0.01, 4)}$		$t_{\text{计算}} > t_{(0.05, 8)}$	

以 C 厂家监测数据为例说明计算过程：

① F 检验

计算标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

（其中，n 为试验次数， x_i 为样品测定值； $\bar{x}$ 为样品多次测定平均值）

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = (1.7 \times 10^{-3})^2 / (1.0 \times 10^{-3})^2 = 2.89$$

置信度为 95%，查 F 分布表(单边)， $F_{(0.025, 2, 2)}=39$ ， $F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 2, 2)}$

则说明用这两种方法监测结果精密度不存在系统误差。

② t 检验

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

计算两种方法的合并标准差，得 $S_p=1.4 \times 10^{-3}$

$$t_{\text{计算}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 4.33$$

置信度为 95%，查表 t 分布表， $t_{(0.05,4)}=2.78$ ， $t_{\text{计算}} > t_{(0.05,4)}$

置信度为 99%，查表 t 分布表， $t_{(0.05,4)}=4.60$ ， $t_{\text{计算}} < t_{(0.01,4)}$

则说明对于较低浓度量程时置信度为 95%，在线仪器方法与国标方法在准确度上存在系统误差；置信度为 99%，在线仪器方法与国标方法在准确度上不存在系统误差。

5.4.2 高浓度（2.00mg/L）测量数据的统计检验

各厂家的实验数据及分析结果见表 27。

表 27 国标法和在线监测法在 2.00—2.50mg/L 量程时的实验数据及分析

厂家	A（2.00mg/L）		B（2.50mg/L）		C（2.00mg/L）		D（2.00mg/L）	
方法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法	国标法	在线法
测定值 (mg/L)	2.032	2.111	2.495	2.516	2.011	2.001	2.009	2.003
	2.008	2.070	2.548	2.554	2.003	1.986	2.011	2.017
	2.010	2.086	2.592	2.537	1.988	1.988	2.012	1.997
	1.994	2.041	2.485	2.497			1.994	1.955
	2.003	2.021	2.508	2.504			1.989	2.019
平均值 X (mg/L)	2.009	2.066	2.526	2.522	2.001	1.992	2.003	1.998
标准偏差 S (mg/L)	0.014	0.036	0.044	0.024	0.012	0.0081	0.011	0.026
F 计算	6.49		3.46		2.19		5.59	
F 查表	$F_{(0.025, 4,4)}=9.6$		$F_{(0.025, 4,4)}=9.6$		$F_{(0.025, 2,2)}=39$		$F_{(0.025, 4,4)}=9.6$	
精密度的比较	$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4,4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4,4)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 2,2)}$		$F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 4,4)}$	
t 计算	2.25		0.18		1.10		0.40	
t 查表	$t_{(0.05,8)}=2.31$		$t_{(0.05,8)}=2.31$		$t_{(0.05,4)}=2.78$		$t_{(0.05,8)}=2.31$	
准确度比较	$t_{\text{计算}} < t_{(0.05,8)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05,8)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05,4)}$		$t_{\text{计算}} < t_{(0.05,8)}$	

以 C 厂家监测数据为例说明计算过程：

①F 检验：

$$F_{\text{计算}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = (1.2 \times 10^{-2})^2 / (8.1 \times 10^{-3})^2 = 2.19$$

置信度为 95%，查 F 分布表(单边)， $F_{(0.025, 2,2)}=39$ ， $F_{\text{计算}} < F_{(0.025, 2,2)}$

则说明用这两种方法监测结果精密度不存在系统误差。

②t 检验：

根据表 17 中数据，计算两种方法的合并标准差： $S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$

得 $S_p=1.0 \times 10^{-2}$

$$t_{\text{计算}} = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 1.10$$

查表 t 分布表, 得 $t_{(0.05,4)} = 2.78$, $t_{\text{计算}} < t_{(0.05,4)}$

则置信度为 95%, 在线仪器方法与国标方法在准确度上不存在系统误差。

6 实施本标准的管理措施、技术措施建议

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监测方法。本标准为国内首次制定, 在国际上也没有相应的标准, 其技术要求和技术指标的提出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的预处理技术需要进一步提高。目前六价铬在线监测仪一般适用地表水, 工业废水需经过处理后, 对企业总排放口的污水进行测定。