

附件 15

《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法
(征求意见稿)》

编制说明

《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法

项目统一编号：2015-46

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：左航、贺鹏、杨勇、王利燕、孙海林、王晓慧、王建伟、项光宏、白惠峰

环境标准研究所技术管理负责人：魏玉霞、胡林林

环境监测司项目负责人：

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准修订的必要性分析.....	2
2.1 国家及环保主管部门的相关要求.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行标准实施情况及存在的问题.....	6
3 国内外相关标准研究.....	7
3.1 国外相关规范.....	7
3.2 国内氨氮自动监测仪标准.....	8
4 标准修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准修订的基本原则.....	9
4.2 标准修订的技术路线.....	9
5 标准主要技术内容和解释以及修订说明.....	12
5.1 标准的适用范围和主要内容.....	12
5.2 氨氮在线监测方法的原理修订说明.....	12
5.3 性能指标、技术参数及修订说明.....	12
5.4 标牌及修订说明.....	26
5.5 操作说明书及修订说明.....	27
6 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	27
7 参考文献.....	28
附一 方法验证报告.....	29

《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为完善国家环境保护标准体系，提高氨氮水质在线自动监测仪的性能，适应环境监测新需求，原环境保护部于2015年3月发布《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329号）文件，下达了《氨氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003）标准修订任务，项目统一编号为：2015-46。

本标准的修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为：江苏德林环保科技有限公司，聚光科技（杭州）股份有限公司，中绿环保科技股份有限公司。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2015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，召集合作单位江苏德林环保科技有限公司，聚光科技（杭州）股份有限公司，中绿环保科技股份有限公司相关人员，成立了标准编制组，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修订的工作目标、工作内容，讨论了在标准修订过程中可能遇到的问题，并按照任务书的要求，制定了详细的标准修订计划与任务分工。

1.2.2 开题论证

2015年5月5日，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了《氨氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003）标准修订开题论证会。来自原环境保护部相关业务司局代表，中国环境监测总站、上海市环境监测中心、河北省环境监测中心站、山东省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站的专家，以及12家氨氮水质自动监测仪器生产厂商代表参加会议。

论证委员会听取了标准编制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、标准主编单位提供的材料齐全、技术内容完整；
- 二、标准主编单位前期开展的调查研究工作深入、全面，符合标准制修订开题要求；
- 三、标准的定位、技术指标设置及编制标准的技术路线基本合理，具备可行性。

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. 按照最近的标准体系命名规则，规范标准题目为《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》；
2. 标准中应设置至少两个量程的技术指标及要求；
3. 对于修订及增减指标，细化修订说明及相关数据。

1.2.3 征求意见稿和编制说明

2015年5月至7月，编制组根据开题会专家意见，对标准文本内容进行修改完善，增加了

扩展量程的相关内容，形成征求意见稿草稿。并于2015年9月至2016年5月，组织6家企业对6种型号的氨氮在线监测仪进行验证，形成验证报告并完善编制说明。2016年5月至2017年12月，持续对标准文本及编制说明的内容和格式进行修改。2018年2月6日，中国环境监测总站科技处组织相关专家对该标准征求意见稿进行审议，提出修改意见，编制组针对专家意见再次进行修改后提请环境监测司对该标准征求意见稿进行审查。

1.2.4 征求意见稿技术审查

2018年5月4日，生态环境部环境监测司在北京组织召开《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》（HJ/T 101-2003）标准修订征求意见稿技术审查会。来自中国环境监测总站、中国环境保护产业协会、河北省环境监测中心站、上海市环境监测中心、山西省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站和南京市环境监测中心站的专家组成审查委员会对标准进行技术审查。

审查委员会听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外监测仪器相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，研究和验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、调整适用范围中仪器的量程范围；
- 2、在性能指标及检测方法中增加测定下限检测指标；
- 3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《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。

2 标准修订的必要性分析

2.1 国家及环保主管部门的相关要求

2.1.1 氨氮的危害

水体中的氨氮是指以氨（ NH_3 ）或铵（ NH_4^+ ）离子形式存在的化合氨。氨氮是各类型氮中危害影响最大的一种形态，是水体受到污染的标志，其对水生态环境的危害表现在多个方面。与COD一样，氨氮也是水体中的主要耗氧污染物，氨氮氧化分解消耗水中的溶解氧，使水体发黑发臭。氨氮中的非离子氨是引起水生生物毒害的主要因子，对水生生物有较大的毒害，其毒性比铵盐大几十倍。在氧气充足的情况下，氨氮可被微生物氧化为亚硝酸盐氮，进而分解为硝酸盐氮，亚硝酸盐氮与蛋白质结合生成亚硝胺，具有致癌和致畸作用。同时氨氮是水体中的营养素，可为藻类生长提供营养源，增加水体富营养化发生的几率。^[1]

氨氮作为主要超标污染物在七大水系中出现频率非常高，氨氮污染是全国性的污染问题。早在2003~2005年，全国七大流域高锰酸盐指数超标断面比例分别为30.0%、25.2%、38.7%，氨氮超标断面比例分别为37.8%、31.8%、33.3%，氨氮对水质的影响与高锰酸盐指数基本持平。而2008年重点流域高锰酸盐指数超过Ⅴ类标准值的断面比例为10.5%和

7.3%，氨氮超过Ⅴ类标准值的断面比例为18.9%和22.1%，氨氮已超过COD成为影响地表水环境的首要指标。2015年的《中国统计年报》^[2]数字显示2015年全国废水中氨氮排放量229.9万吨，比2014年减少3.6%，主要来源于城镇生活污水、农业源排放和工业废水排放。2016年《中国环境状况公报》^[3]显示，氨氮依旧是黄河流域、松花江流域、海河流域、辽河流域、全国地级及以上城市集中式饮用水水源的主要污染物质。

2.1.2 相关环保工作的需要

氨氮污染排放的污染结构性问题突出，化工、有色、石化、农副食品、纺织等8个行业氨氮排放量占工业排放总量的85.9%。化工行业是氨氮的主要排放行业，占工业企业氨氮总排放量的40%以上，其次为造纸、食品加工、纺织、黑色冶金、石化和食品制造等行业，具有高氨氮废水排放问题的工业部门主要有炼油、化肥、无机化工、农药、铁合金、玻璃制造、食品和饲料生产等。此外，养殖场排出的废水和垃圾填埋场产生的垃圾渗滤液等废水中氨氮的含量也很高。重点抓住化工、有色、石化、农副食品、纺织等重点行业，可以有效控制工业氨氮排放总量。2011年，国家“十二五”环保规划中明确指出“推进造纸、印染和化工等行业化学需氧量和氨氮排放总量控制，削减比例较2010年不低于10%”^[4]，“十三五”规划中再次要求，“十三五”期间氨氮排放总量累计削减10%^[5]。

表1 “十二五”、“十三五”环境保护主要指标^[4,5]

序号	指标	2010年	2015年	2015年比2010年增长 (“十二五”期间)	2020年比2015年增长 (“十三五”期间)
1	化学需氧量排放总量 (万吨)	2551.7	2347.6	-8%	-10%
2	氨氮排放总量 (万吨)	264.4	238.0	-10%	-10%

氨氮是我国重点控制的主要污染物指标，《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及各行业水污染物排放标准中都对氨氮的标准限值作了明确的规定。因此，对氨氮指标的测量非常重要。

“十二五”规划中明确提出“到2015年，基本形成污染源与总量减排监管体系、环境质量监测与评估考核体系、环境预警与应急体系，初步建成环境监管基本公共服务体系。”、“加强环境预警与应急体系建设。加快国家、省、市三级自动监控系统建设，建立预警监测系统。提高环境信息的基础、统计和业务应用能力，建设环境信息资源中心”^[4]。这对氨氮在线监测仪器提出了新的要求。“十三五”规划中提出：“排污企业全面实行在线监测”，“统一规划、优化环境质量监测点位，建设涵盖大气、水、土壤、噪声、辐射等要素，布局合理、功能完善的全国环境质量监测网络，实现生态环境监测信息集成共享。”^[5]在进一步完善自动监测监控建设的基础上，对自动监测的智能型、可靠性提出了更高要求。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 质量排放标准对污染项目监测的要求

目前环境质量和排放标准中规定的氨氮限值在0.15~150 mg/L之间，大多数氨氮的限值

都是集中在5~45 mg/L，更低或更高都是比较少的。根据污水排入水体的浓度分析，直接排向地表水的废水中氨氮值在5~25 mg/L之间，排向污水处理厂的废水中氨氮值在10~150 mg/L之间，地表水水质的氨氮限值在0.15~2 mg/L之间。

2.2.2 国内现行标准中氨氮限值

表2 国内现行氨氮标准

标准号	标准名称	标准限值 （mg/L）							
CJ343-2010	污水排入城市下水道水质标准标准	A 等级 45		B 等级 45		C 等级 25			
GB 3544-2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	制浆企业 12		制浆和造纸联合生产企业 8		造纸企业 8			
GB3838-2002	地表水环境质量标准	I 类 0.15	II类 0.5		III类 1		IV 类 1.5	V 类 2	
GB 4287-92	纺织染整工业水污染物排放标准	I 级 15			II级 25		— —		
GB5084-92	农田灌溉水质标准	水作 10				旱作 20			
GB8978-1996	污水综合排放标准				一级		二级		三级
		医药原料药染料石油化工工业			15		50		— —
		其他排污单位			15		25		— —
GB 13456-92	钢铁工业水污染物排放标准	焦化			一级 15		二级 25		三级 40
		钢铁			一级 5		二级 40		三级 150
GB 13457-92	肉类加工工业水污染物排放标准	畜类屠宰			一级 15		二级 25		—
		肉制品			一级 15		二级 20		—
		禽类屠宰			一级 15		二级 20		—
GB 13458-2001	合成氨工业水污染物排放标准	大型	尿素		40				
			硝氨						
		中型	尿素		70				
			硝氨						
			碳氨						
GB 14374-93	航天推进剂水污染物排放标准	25							
GB14470.3-2011 1	弹药装药行业水污染物排放标准	直接排放 20				间接排放 40			
GB 15580-2011	磷肥工业水污染物排放标准	直接排放	过磷酸钙			10			
			钙镁磷肥			10			
			磷酸铵			15			
			重过磷酸钙			10			
			复混肥			15			
		间接排放			30				
GB 18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	25							
GB 18596-2001	畜禽养殖业污染物排放标准	80							

标准号	标准名称	标准限值 （mg/L）				
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	I 级 A 5	I 级 B 8	II 级 25	III 级 ——	
GB 19430-2004	柠檬酸工业污染物排放标准	15				
GB 19431-2004	味精工业污染物排放标准	50				
GB 19821-2005	啤酒工业污染物排放标准	啤酒企业 15		麦芽企业 15		
GB 20425-2006	皂素工业水污染物排放标准	80				
GB 21523-2008	杂环类农药工业水污染物排放标准	吡虫啉原药生产企业		已有 15	新建 10	特别地区 5
		三唑酮原药生产企业				
		多菌灵原药生产企业				
		百草枯原药生产企业				
		莠去津原药生产企业				
		氟虫腈原药生产企业				
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	已有 25		新建 15		
GB 21901-2008	羽绒工业水污染物排放标准	15		12		
GB 21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	15		8		
GB 21903-2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	50		35		
GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	40		25		
GB 21905-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	15				
GB 21906-2008	中药类制药工业水污染物排放标准	8				
GB 21907-2008	生物工程类制药工业水污染物排放标准	已有	新建		特别	
		15	10		5	
GB 21908-2008	混装制剂类制药工业水污染物排放标准	10				
GB 21909-2008	制糖工业水污染物排放标准	甘蔗制糖 10		甜菜制糖 10		
GB 25461-2010	淀粉工业水污染物排放标准	直接排放 15		间接排放 35		
GB 25462-2010	酵母工业水污染物排放标准	直接排放 10		间接排放 25		
GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准	直接排放		综合油墨生产企业		15
				其它油墨生产企业		15
		间接排放		25		
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准	直接排放 5		间接排放 10		
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准	直接排放 5		间接排放 8		
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	直接排放 8		间接排放 25		

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)		
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	直接排放	间接排放	
		15	20	
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 25	
GB 26131-2010	硝酸工业污染物排放标准	已有	直接排放 15	间接排放 25
		新建	10	25
		特别	8	10
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准	直接排放 10	间接排放 20	
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 50	
GB26452-2011	钒工业污染物排放标准	已有	直接排放 25	间接排放 40
		新建	10	40
		特别	8	10
GB26877-2011	汽车维修业水污染物排放标准	直接排放 15	间接排放 25	
GB27631-2011	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	直接排放 10	间接排放 30	
GB27632-2011	橡胶制品工业污染物排放标准	轮胎企业直接排放 5	乳胶制品直接排放 10	间接排放 30

2.3 现行标准实施情况及存在的问题

氨氮水质自动在线监测仪具有自动、智能、灵敏度高、测试成本低等特点，已被广泛应用于氨氮的在线监测。目前 外生产氨氮水质自动在线监测仪的厂家众多，截止2017年12月产品通过环保产品认证的厂达68家。估计该产品在中国市场年产量超过 3700台（套），国内外该产品采用的测试方法和分析原理种类繁多，常见的的技术原理主要有六种：

- （1）纳氏试剂分光光度法；
- （2）水杨酸分光光度法；
- （3）蒸馏-中和滴定法；
- （4）氨气敏电极法；
- （5）电导法；
- （6）铵离子选择电极法。

随着我国对环境问题的高度重视和氨氮水质自动在线监测仪的广泛应用，国内制定了《氨氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003），对氨氮在线自动监测仪器的生产、应用选型和性能检验做出了规定。随着技术的进步和对检测检验工作的积累，产生了许多新的认识，对标准也有了新的需求。首先是美国、日本、欧洲等国家和地区对环境监测仪器的研发达到相对领先的程度，其产品的技术水平和可靠性等方面高于国内；第二是现行标准规范了监测仪的技术要求，但存在技术参数项设置不合理、指标要求偏低、量程不明确、配备功能少等问题，不能满足新的实际需求。

从我国环境保护工作的实际情况出发，对地表水和污水中氨氮水质自动在线监测仪标准

的修订，可以更好的实现水质的实时连续监测和远程监控，达到及时掌握主要水体断面的水质状况、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，提高仪器的可靠性，为我国的环境保护提供更加坚实的基础。氨氮水质自动在线监测仪的技术要求和检测方法标准的修订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，对于促进氨氮水质自动在线监测仪的研制生产、应用选型和性能检验十分重要。

因此，修订《氨氮自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003）已成为必要，可以有效促进我国氨氮在线检测技术的提高和仪器规范化生产，提高产品质量，增强其可靠性与实用性，并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 国外相关规范

国外仪器规范主要有美国环保署（Environment Protection Agency，EPA）的ETV认证、英国环境署（Environment Agency）的MCERTS认证以及德国的TUV认证，其认证中有对仪器性能、检测方法和质量控制办法的要求。美国的ETV对仪器各个部分做出了规定，但是美国没有专门对氨氮提出要求。美国材料与试验协会（ASTM D）发布的方法Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis6（3864-2006）^[6]中对仪器整个系统做了相关的规范，虽然有很多部分值得参考，但其中并没有包括多少强制性指标。英国环保署MCERTS认证发布的Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment（Version 2.4）^[7-9]中对氨氮的量程范围及性能要求列于表3、表4：

表 3 MCERTS 对氨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

表 4 MCERTS 对氨氮在线监测仪认证的性能要求

指标	氨氮（%）
平均误差	10（或者 0.03mg/L）
直线性	5
重复性（精密度）	5（或者 0.015mg/L）
水样基底影响	5
漂移	5
输出电阻	2.5
电压干扰	2.5
环境温度干扰	5
相对湿度干扰	5
入射光干扰	2.5

指标	氨氮 (%)
样品温度干扰	5
样品流速干扰	2.5
样品压力干扰	2.5
综合性能	12
响应时间	上报实际测试得到的数据
预热	上报实际测试得到的数据

3.2 国内氨氮自动监测仪标准

国内氨氮自动监测仪的标准规范主要有两类，一类是质检部门为仪器设备检定溯源工作制定的检定规程《氨氮自动监测仪检定规程》^[10]（JJG631-2013），另一类是我国环保系统为规范氨氮在线监测仪器的生产，制定行业标准《氨氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003）。

《氨氮自动监测仪检定规程》（JJG631-2013）是原国家质检总局批准发布的，适用于基于电极法和光度法的在线氨氮自动检测仪的首次检定、后续检定和使用中检查，内容涉及外观、安全要求等通用技术要求，以及A类和B类仪器的示值误差、重复性、稳定性和响应时间的计量性能要求（表5）。该规程中涉及的指标较少，仅是对氨氮在线监测仪的基本计量性能进行的要求。

表 5 JJG631-2013 中氨氮自动监测仪计量性能要求^[10]

项目	A 类	B 类
示值误差	$\leq 2.0 \text{ mg/L}$: $\pm 0.2 \text{ mg/L}$; $> 2.0 \text{ mg/L}$: $\pm 10\%$	$\pm 10\%$
重复性	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
稳定性	4h 内不超过 $\pm 10\%$	4h 内不超过 $\pm 10\%$
响应时间*	$\leq 6 \text{ min}$	$\leq 6 \text{ min}$

注 1：表格中“*”仅为电极法仪器检定项目

原国家环保总局发布的《氨氮水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 101-2003）规定了地表水以及企事业单位排放污水中的氨氮在线自动监测仪器的技术性能要求和性能试验方法。适用于地表水、市政污水和工业污水中氨氮在线自动监测仪器（以下简称自动监测仪）的生产、研制、应用选型和性能检验。是氨氮在线监测仪器进入到环保领域的一个准入标准。该标准对氨氮在线监测仪器的外观、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6）做了详细的要求。

表 6 HJ/T 101-2003 中氨氮在线自动监测仪的性能指标

项目	电极法	光度法
重复性误差	5%	10%
零点漂移	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$
量程漂移	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$

响应时间	5min 以内	——
直线性	——	±10%
温度补偿	±0.1mg/L 以内	——
MTBF	≥720h/次	≥720h/次
实际水样比对试验	±10%	±10%

对比表5与表6可以发现，HJ/T 101-2003对仪器的技术要求更全面，主要增加了MTBF、实际水样比对试验这两项指标，可以评价氨氮在线监测仪器与国家标准分析方法的可比性，体现了设备在环保领域的适用性。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

标准修订要满足我国相关环境质量和排放标准的要求，与我国测定方法标准匹配，符合我国现有的技术、工艺水平，满足环境监测实际工作的需要。参考国外相关法规、标准和规范，考虑前沿的科学技术及可能的发展，能够有效全面的反映仪器的性能，并且要有可操作性。

为满足地表水和污水中氨氮在线监测的需求，本标准技术要求修订的基本原则是：

- 1) 根据技术工艺和实际应用，将仪器分成不同的单元，明确各个单元要具有的基本功能；
- 2) 根据实际工作的需要和实现的可能性，建立反映各个单元功能性能的指标；
- 3) 性能指标能够反映实际环境监测需要而且可以实现，能够反映仪器自身性能；
- 4) 各项指标具有普遍适用性，功能完整性和代表性，适于以不同原理方法为基础的仪器，易于推广使用；
- 5) 各项指标的检测方法准确可靠，具有可实施性，通过标准规定的检测方法进行检测，能如实反应仪器各项指标和性能；
- 6) 仪器的测量范围、漂移等指标满足相关环保标准和环保工作的要求；
- 7) 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）的有关要求。

4.2 标准修订的技术路线

4.2.1 仪器检测的主要技术指标和依据

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。氨氮在线监测仪的技术要求是在对国内外氨氮监测的方法标准、氨氮在线监测仪标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析的基础上修订的，其相应的检测方法是对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上制定。具体的技术要素如下：

1) 测量范围和量程范围

综合分析并比较质量标准、各行业排放标准、污水综合排放标准中规定的氨氮污染物的排放限值、各种氨氮标准测定方法的检测上下限、氨氮水质自动在线监测仪测量范围等，在充分考虑仪器现状和环保工作需求的基础上确定仪器的测量范围。

明确仪器所针对的主体对象，并根据仪器所针对主体对象的不同将仪器分类分析，在必要的情况下也可以分类规定。

2) 仪器组成单元

依据氨氮水质自动在线监测仪工作环境和实际需求，结合国内外氨氮水质自动在线监测仪的工作原理和结构组成及功能的模块化等，确定仪器的结构组成单元。

3) 基本要求

基本要求结合了生产厂家现有仪器使用说明书和《分析仪器通用技术条件》（GB/T 12519）综合提出，针对显示器、机箱外壳表面等主要部件做出规定。同时考虑到涉及人体健康、职业安全等因素，要求氨氮水质自动在线监测仪的电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应符合GB/T 15479的规定。

4) 组成单元基本功能要求

综合我国现有的仪器生产技术和我国环境保护现实工作的需要，参考国外同类型仪器的功能，提出我国仪器要实现的各个组成单元的基本功能要求。

5) 性能指标、功能要求与性能试验

广泛调研国内外相关氨氮在线自动监测仪的技术资料、操作说明和相关标准规范，在此基础上充分掌握国内外氨氮在线自动监测仪的整体水平、先进水平和发展方向；充分研究国内外氨氮测定标准方法，详细了解各种测定方法的测定条件、检出限、检测限和各种干扰因素以及掩蔽干扰因素的方法；详细分析国外相关认证规范和过程，了解所要求实现的仪器功能，仪器有哪些性能要求以及具体的检测方法；充分调研我国在环境保护实际工作中对氨氮在线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，在与国内仪器生产厂家代表讨论后，提出具有代表性的性能指标和相应检测方法；在充分了解国内科技水平和现实需要的基础上，根据国内外先进水平和发展方向，广泛征询国内典型代表企业，制定出一些推荐功能和性能指标，促进我国整个行业的快速发展。在这些基础上提出符合我国国情并有一定前沿性的性能指标。

性能要求对氨氮自动监测仪采样、进样、计量、分析、数据处理传输等各个单元分别进行了规定，并对仪器整体性能也做出要求。其中对进样、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、自动清洗和采样水头进行了详细描述；对分析单元的材质、输出信号稳定性、自校准功能进行了详细描述；对数据处理传输单元的故障信息反馈、模拟量和数字量输出接口进行了描述；对数据储存和管理、数据查询和检索情况等功能按照目前管理要求做出相关规定；同时新标准重点增加了对仪器整体稳定性、准确性、抗干扰等方面的性能要求。

4.2.2 技术路线图

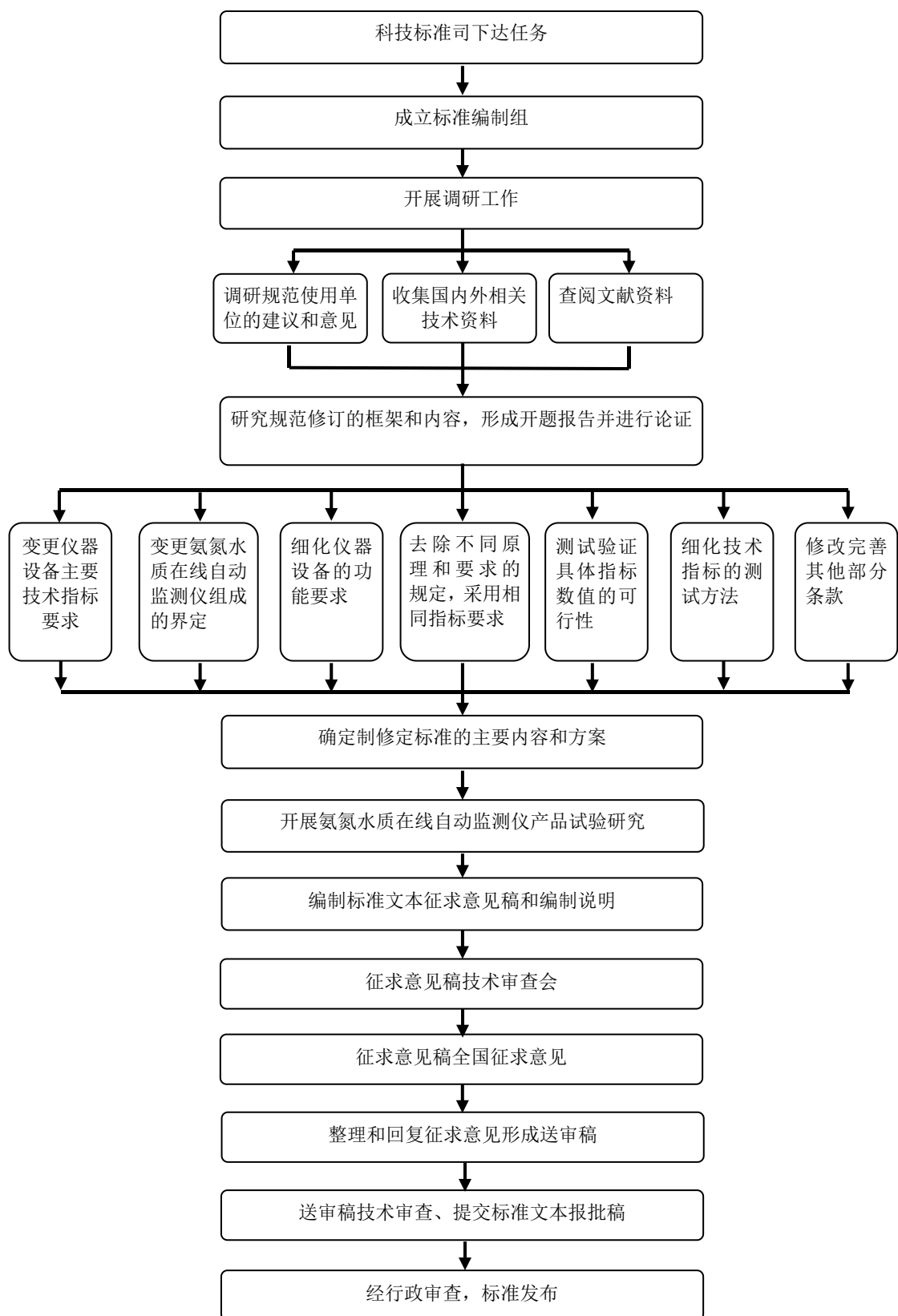


图 1 标准修订的技术路线图

5 标准主要技术内容和解释以及修订说明

5.1 标准的适用范围和主要内容

5.1.1 标准的适用范围

标准的适用范围按照近年发布的仪器检测类标准的格式进行改写，并增加了仪器的量程范围。

5.1.2 标准的主要内容

- 1) 仪器组成：明确仪器的各个组成部分及功能。
- 2) 基本要求：对采用不同测试方法的氨氮在线监测仪的外观、基本功能、测量范围、安全要求、使用环境等不直接体现监测仪使用性能却对使用性能有影响的内容进行规范。
- 3) 性能要求：对氨氮水质自动在线监测仪的进样/计量准确性、消解方式及效率、分析与控制模块、仪器基本功能等主要技术指标以及绝缘电阻、漏电保护等安全性能进行规范。
- 4) 性能指标与检测方法：明确氨氮水质自动在线监测仪主要技术指标和安全性能指标的检验方法。
- 5) 工作电压与频率：规定仪器必须满足的工作电压与频率。
- 6) 操作说明书：明确规定说明书必须包含的内容，以使用户日常校准、维护。

5.2 氨氮在线监测方法的原理修订说明

目前在技术上氨氮水质自动在线监测仪器方法原理包括（1）纳氏试剂分光光度法；水杨酸分光光度法；（3）蒸馏-中和滴定法；（4）氨气敏电极法；（5）铵离子选择电极法；（6）流动注射-膜分离-对硝基酚显色。

不论仪器是什么类型的，都要满足本标准的要求，因而就没有必要在标准中再描述仪器类型。同时无论仪器采用什么样的方法原理，只要满足本标准的要求，都将予以认可。这样有利于鼓励技术创新和进步，而且能够增加本标准的灵活性以及对未来发展的适应性。

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。虽然各种方法的设备流路设计、配件选型差别较大，但主要的仪器部件有多通阀、计量管、进样泵、反应器、检测器、可编程序控制器、数据传输模块等。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。

5.3 性能指标、技术参数及修订说明

5.3.1 测量范围及修订说明

首先，测量范围要涵盖所有排放标准要求的排放浓度，并且要适当的高于排放标准的浓度要求，同时也要满足实际环保工作中对水质监测的要求。

由表 2 可以看出，目前质量和排放标准中规定的氨氮限值在 0.15~150 mg/L 之间，现行标准未明确规定测量范围，不能够满足环境管理的需要。从表中也可以看到大多数限值都是集中在 5~45 mg/L，更低或更高都是比较少的。如果根据污水排入水体的浓度分析，可以看到直接排向地表水的氨氮值在 5~25 mg/L 之间，排向污水处理厂的氨氮值在 10~150 mg/L

之间，地表水水质的氨氮检测值在 0.15~2 mg/L 之间。

其次，氨氮在线自动监测仪基本都是将氨氮测定标准方法实现在线自动分析，因而氨氮测定标准方法的检出限和测定范围对氨氮在线自动监测仪的检出限和测定范围有非常重要的参考价值。由于在线自动监测仪在样品预处理方面相对于实验室存在不足，而且采样、分析过程中影响因素较多，一般仪器的测定下限要高于手工法、测定上限要低于手工法。同时由于仪器要准确反映受测样品的特征，因而测量范围应该要在仪器的测定上下限之间。

在仪器所标识的量程范围内，所测得的结果应该是具有一定可信度的结果。而对于监测仪器而言，在低浓度水平上存在三个概念：即零点、最低检出限(LOD)和定量测定下限(LOQ)，零点表示空白溶液的信号水平，最低检出限表示在仪器的分辨率下，与空白溶液有明显区分的浓度水平，这两者在分析过程中仅具有定性意义，而不具备定量意义，能够提供定量意义的概念应该为最低测定下限(LOQ)，即零点校正液标准偏差的 10 倍。将量程设定于最低测定下限和线性响应限之间，可以明确仪器的使用范围，不至于造成误解。另外，在这个浓度上示值误差在 30%左右，所以，在低浓度时示值误差要求也应适当放宽。应该将量程下限调整到 0.10 mg/L。

综合考虑，本标准对氨氮水质在线自动监测仪的量程规定为应包含 0.10~150 mg/L，该量程基本可以满足环境管理的需求。针对该量程，设计两个检测范围，分别为基本检测范围 0.10~10 mg/L 和扩展检测范围 10~150mg/L，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，在扩展检测范围内的指标为最基础的计量指标。

5.3.2 24h 低浓度漂移及修订说明

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。

所采用的零点校正液为无氨水，用无氨水进行检测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；且对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；现行标准的检测结果反映出其限值较宽，不利于促进仪器性能的提高。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，测定氨氮浓度值约为 0.2 mg/L 的标准溶液，1 h 测试一次，连续测定 24 h。采用该时间内的初期值（最初的 3 次测量值的平均值） Z_0 ，计算 Z_i 与 Z_0 误差绝对值的平均值为零点漂移 ZD 。计算方法见公式（1）。

$$ZD = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_i - Z_0|}{n} \dots\dots\dots (1)$$

式中： ZD ——零点漂移；

Z_i ——第 i 次测量值，mg/L；

Z_0 ——最初 3 次测量值的平均值，mg/L；

n ——测量次数。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，

检测结果如表 6 所示：

表 6 24h 低浓度漂移实验数据表

考核液浓度	厂家	A	B	C
0.2 mg/L	厂家1	0.011 mg/L	0.009 mg/L	0.036 mg/L
	厂家2	0.002 mg/L	0.004 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.012 mg/L	0.001 mg/L	0.003 mg/L
	厂家4	0.004 mg/L	0.004 mg/L	0.004 mg/L
	厂家5	0.006 mg/L	0.006 mg/L	0.008 mg/L
	厂家6	0.002 mg/L	0.004 mg/L	0.007 mg/L

根据测试结果，本标准提出零点漂移的技术指标为 ≤ 0.02 mg/L。

5.3.3 24h 高浓度漂移及修订说明

现行标准中量程漂移的测试方法为：

采用电极法（光度法）量程校正液，于零点漂移试验的前后分别测定 3 次，计算平均值。由减去零点漂移成分后的变化幅度，求出相对于量程值的百分率。

现行标准采用的量程校正液为 240 mg/L 的标准溶液，量程值为 300 mg/L，过大的分母导致量程漂移的测量结果不具有指导意义。总站质检中心历年的检测数据显示，绝大部分氨氮水质在线监测仪的量程漂移在 5%之内。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，测定氨氮浓度值约为 8 mg/L 的标准溶液，1 h 测试一次，连续测定 24 h，采用该时间内的初期值（最初的 3 次测定值的平均值） R_0 ，计算 R_i 与 R_0 误差绝对值的平均值相对于满量程的百分率为量程漂移 RD 。计算方法见公式（2）。

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^n |R_i - R_0|}{nR} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中： RD ——量程漂移；

R_i ——第 i 次测量值，mg/L；

R_0 ——最初 3 次测量值的平均值，mg/L；

R ——满量程，mg/L；

n ——测量次数。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 7 所示：

表 7 24h 高浓度漂移实验数据表

考核液浓度	厂家	A	B	C
8 mg/L	厂家1	0.45%	0.79%	0.50%
	厂家2	0.19%	0.62%	0.29%
	厂家3	2.16%	0.42%	0.94%

考核液浓度	厂家	A	B	C
	厂家4	0.34%	0.33%	0.94%
	厂家5	0.53%	0.38%	0.58%
	厂家6	0.79%	1.14%	0.87%

根据测试结果，本标准提出量程漂移的技术指标为≤1.0%。

5.3.4 重复性及修订说明

重复性是在规定条件下，独立测量结果间的一致程度。现行标准中重复性指标针对不同原理有不同的具体操作，具体方法为：

电极法仪器：测定零点校正液 6 次，各次指示值作为零值。在相同条件下，测定电极法量程校正液 6 次，以各次测量值（扣除零值后）计算相对标准偏差。

光度法仪器：测定零点校正液 6 次，各次指示值作为零值。在相同条件下，测定光度法量程校正液 6 次，以各次测量值（扣除零值后）计算相对标准偏差。

在根据总站的历史检测数据统计可以发现：95%的电极法仪器重复性在 3%以内，90%的光度法仪器重复性在 4%以内。

重复性度量最重要的是重现性和再现性，因此将重现性改为重复性。根据通用的重复性测定方法，重复性检测方法修改为：在某一量程范围内，取 20%和 80%量程上限浓度值的标准溶液，测试 6 次，所得结果的相对标准偏差最大值。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，分别测定氨氮浓度值约为 2 mg/L 和 8 mg/L 的标准溶液，每种标准溶液连续测定 6 次，按公式（3）计算每种浓度的 6 次测定值的相对标准偏差 S_r ，取两次相对标准偏差最大值作为仪器重复性的检测结果。

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中： S_r ——重复性；

x_i ——第 i 次测量值，mg/L；

$\bar{x}$ ——6 次测量平均值，mg/L；

n ——测量次数。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 8 所示：

表 8 重复性实验数据表

考核液浓度	厂家	A	B	C
2 mg/L	厂家1	1.90%	2.03%	1.87%
	厂家2	0.40%	0.96%	0.66%
	厂家3	4.10%	0.59%	1.66%
	厂家4	0.47%	0.39%	0.27%

	厂家5	8.62%	4.61%	12.70%
	厂家6	1.16%	0.98%	0.54%
8 mg/L	厂家1	0.53%	0.92%	0.69%
	厂家2	0.28%	0.60%	0.44%
	厂家3	0.94%	0.34%	1.29%
	厂家4	0.27%	0.30%	0.21%
	厂家5	1.43%	1.55%	3.30%
	厂家6	0.33%	0.25%	0.41%

根据测试结果，本标准提出氨氮水质自动在线监测仪重复性为≤2.0%。

5.3.5 电压影响及修订说明

经验表明，在现场运行的仪器常常会出现电压不稳定的情况。电压是一个非常常见和频繁的干扰因素，这要求仪器生产厂家必须要克服这个干扰因素。现行标准中没有电压干扰实验，为了全面衡量仪器性能以及与其他仪器标准相衔接，本次修订增加此检测项目：

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，采用氨氮浓度值约为 8 mg/L 的标准溶液，仪器在初始电压 220V 条件下测量 3 次；调节电压至 242V，测量同一标准溶液 3 次；再次调节电压至 198V，测量同一标准溶液 3 次。以 220V 条件下 3 次测量值平均值为 V_s ，按照公式（4）分别计算 242V 和 198V 条件下 3 次测量值的平均值 V_i 相对于 V_s 的相对误差 ΔV ，其中绝对值较大者作为电压干扰试验的判定值。

$$\Delta V = \frac{V_i - V_s}{V_s} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中： ΔV ——电压干扰；

V_i ——某电压条件下 3 次测量值的平均值，mg/L；

V_s ——220V 下 3 次测量的平均值，mg/L。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 9 所示：

表 9 电压影响实验数据表

电压值	厂家	A	B	C
198V	厂家1	1.29%	2.24%	6.98%
	厂家2	-0.65%	-0.04%	0.45%
	厂家3	-0.23%	-0.08%	-0.64%
	厂家4	0.98%	0.68%	0.63%
	厂家5	3.53%	1.49%	-2.12%
	厂家6	2.65%	3.88%	2.57%
242V	厂家1	2.83%	0.38%	1.06%
	厂家2	-0.64%	0.15%	0.04%

	厂家3	-0.70%	0.32%	0.06%
	厂家4	1.18%	0.51%	0.72%
	厂家5	2.79%	2.58%	-5.53%
	厂家6	1.02%	0.99%	0.74%

根据测试结果，本标准提出氨氮水质自动在线监测仪电压干扰为≤5%。

5.3.6 实际水样比对试验及修订说明

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水样，分别以自动监测仪器与国标方法（GB11894-89）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应分别不少于 15 次，计算该种水样相对误差绝对值的平均值（ $\bar{A}$ ）。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。

该方法对于高、中、低三种浓度水平的废水比对指标均为±10%，但从现场实际应用发现，对于低浓度水样来说，相对误差在低浓度段会带来检测限值较小的现象，不能科学的评判仪器性能，应采用绝对误差值进行评判，同时历年检测数据显示，每种水样进行 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，选择五种不同类型的实际水样，五种水样的氨氮浓度基本平均分布在基本检测范围内。采用氨氮水质在线自动监测仪连续测量该水样 i ($i \geq 10$) 次，每次测量值记为 x_i ，采用实验室标准分析方法 HJ 535 或 HJ 536 对该水样分析 n ($n \geq 3$) 次， n 次测量值的平均值记为 $\bar{B}$ 。

当水样氨氮浓度 ≥ 2.00 mg/L 时，计算每种水样相对误差绝对值的平均值（ $\bar{A}$ ），计算方法见公式（5），取最大 $\bar{A}$ 值为实际水样比对试验的值。

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{B}|}{n\bar{B}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

水样氨氮浓度 < 2.00 mg/L 时，计算水样误差绝对值的平均值（ $\bar{a}$ ）计算方法见公式（6）。

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{B}|}{n} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中： $\bar{A}$ ——水样相对误差绝对值的平均值；

$\bar{a}$ ——水样绝对误差绝对值的平均值；

x_i ——氨氮水质在线自动监测仪测定水样第 i 次的测量值；

$\bar{B}$ ——手工方法测定水样的平均值；

n ——每种水样测试所得数据的总个数；

i ——比对试验次数。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 10 所示：

表 10 实际水样比对实验数据表

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	石化废水	0.063	0.055	0.067
	制药废水	3.14%	2.72%	3.30%
	食品废水	3.52%	5.43%	3.32%
	城市污水	2.04%	6.92%	12.66%
	造纸废水	24.06%	17.77%	25.53%
产品 2	石化废水	0.080	0.083	0.063
	制药废水	3.96%	4.13%	3.14%
	食品废水	3.81%	2.39%	3.57%
	城市污水	3.29%	1.02%	2.51%
	造纸废水	4.48%	4.01%	5.21%
产品 3	石化废水	0.063	0.135	0.072
	制药废水	3.14%	6.68%	3.55%
	食品废水	8.75%	13.10%	8.06%
	城市污水	1.66%	4.45%	3.97%
	造纸废水	18.37%	14.87%	15.71%
产品 4	石化废水	0.270	0.222	0.315
	制药废水	13.37%	10.97%	15.59%
	食品废水	10.65%	8.26%	11.09%
	城市污水	4.07%	0.58%	2.21%
	造纸废水	3.04%	7.09%	5.10%
产品 5	石化废水	0.165	0.152	0.214
	制药废水	5.54%	4.38%	4.09%
	食品废水	12.10%	12.20%	12.34%
	城市污水	4.12%	4.96%	1.61%
	造纸废水	8.08%	9.52%	7.01%
产品 6	石化废水	0.183	0.207	0.225
	制药废水	1.82%	3.63%	2.06%
	食品废水	9.58%	11.49%	8.80%
	城市污水	7.33%	7.23%	6.55%
	造纸废水	8.45%	9.20%	7.37%

本标准根据多年的经验和实际应用的情况,提出氨氮水质自动在线监测仪实际水样比对试验为:水样浓度<2.00 mg/L 时, ≤0.2 mg/L; 水样浓度≥2.00 mg/L, ≤10.0%。

5.3.7 示值误差及修订说明

测量仪器的准确度指测量仪器给出接近于真值的响应的能力。准确度是仪器极为重要的性能之一,但是准确度只是一个定性概念而无定量表达。测量误差的绝对值大,其准确度低。但准确度不等于误差。准确度只有诸如:高、低;大、小;合格与不合格等类表述。对于测量仪器的准确度,则还有级别或等别的表述。用量值给出准确度是错误的,例如:准确度为

0.5 毫克，这里 0.5 毫克是什么是不明确的。

示值就是由测量仪器所指示的被测量值。测量仪器的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，本质上反映了测量仪器准确度的大小，即测量仪器给出接近于真值的响应的能力。示值误差大，则其准确度低；示值误差小，则其准确度高。示值误差是相对真值而言的，由于真值不能确定，实际上使用的是约定真值或实际值。

现行标准中没有示值误差的指标，使用的指标是针对光度法仪器的“直线性”这个指标，目的也是对示值准确度的判断。现行标准中直线性指标的检测方法为：将分析仪校正零点和量程后，导入光度法氨氮标准液（25.0 mg/L），读取稳定后的指示值。求出该指示值对应的氨氮浓度与氨氮标准液的氨氮浓度之差相对于量程值的百分率。

此方法中仅测试一个浓度，很显然这种情况的代表性不足。根据标准试验方法误差统计，在实验方法的测量范围内，测量范围两端的误差明显高于测量范围中间部分，整个误差分析呈 U 字型。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，数值会非常大（明显大于中间部分，可能接近 2 倍）。因此应对整个检测范围进行准确度的判断。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，分别测定氨氮浓度值约为 2 mg/L、5 mg/L、8 mg/L 的三种标准溶液，每种溶液连续测定 6 次，6 个测定值的平均值相对于真值的相对误差。按公式（7）计算各次示值误差 Re 。

$$Re = \frac{\bar{x} - C}{C} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中： Re ——示值误差；
 $\bar{x}$ ——6 次测量平均值，mg/L；
 C ——氨氮标准溶液的质量浓度值，mg/L。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 11 所示：

表 11 示值误差实验数据表

考核液浓度	厂家	A	B	C
2 mg/L	厂家1	1.92%	-4.25%	-4.50%
	厂家2	-3.02%	-1.14%	-5.17%
	厂家3	-6.11%	1.65%	2.97%
	厂家4	0.11%	-2.67%	-1.71%
	厂家5	-6.42%	-3.83%	-7.67%
	厂家6	-4.33%	-2.56%	-3.66%
5 mg/L	厂家1	-2.10%	-0.63%	3.33%
	厂家2	-2.53%	-2.52%	-1.28%

考核液浓度	厂家	A	B	C
	厂家3	-0.99%	0.01%	0.58%
	厂家4	-1.05%	0.85%	-0.65%
	厂家5	8.47%	8.47%	10.87%
	厂家6	0.25%	0.88%	-0.43%
8 mg/L	厂家1	-0.50%	2.02%	-3.67%
	厂家2	5.82%	5.24%	4.23%
	厂家3	-2.55%	2.97%	-1.88%
	厂家4	-2.01%	-1.99%	0.06%
	厂家5	-2.92%	-5.10%	-4.85%
	厂家6	-1.85%	-1.02%	-0.81%

根据测试结果,本标准提出氨氮水质自动在线监测仪示值误差为 20% FS: ± 8.0%; 50% FS: ± 5.0%; 80% FS: ± 3.0%。

5.3.8 定量下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 定义, 定量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, 按照样品分析的全部步骤, 重复 n (≥ 7) 次空白试验, 计算 n 次平行测定结果的标准偏差, 按照规定的公式和表格计算检测限, 4 倍检测限为定量下限。

标准编制组通过调研氨氮水质自动在线监测仪现场运行情况发现仪器监测数据全为大于零的值, 定量下限采用零点校正液(不含氨的蒸馏水)检测时, 负漂移将被视为零值, 不能反映仪器侧定结果的负偏差。

参考 ISO 标准《水用 水质在线传感器/分析设备 规范及性能检验》(ISO 15839-2003)^[12], 规定仪器连续测定检测范围 5% 的标准溶液 6 次, 测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。

由于检测范围上限 5% 的标准溶液浓度大于仪器的检测范围下限值, 所以本标准规定定量下限检测方法采用浓度大于零值且浓度较低的检测范围下限值的标准溶液连续测量 7 次, 在保证示值误差满足 ± 30% 的前提下, 测量结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。

具体检测方法为:

仪器正常运行期间, 连续测定氨氮浓度值约为 0.1 mg/L 的标准溶液 7 次, 按照公式 (7) 计算 6 次测定值的示值误差 Re , 按照公式 (8) 计算 7 次测定值的标准偏差 S , 按照公式 (9) 计算仪器的定量下限 LOQ 。

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (8)$$

$$LOQ = 10 \times S \dots\dots\dots (9)$$

式中: S ——7 次测定值的标准偏差;

n ——测量次数；
 x_i ——第 i 次测定值；
 $\bar{x}$ ——标准溶液测量值的平均值。

LOQ——定量下限。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 12 所示：

表 12 定量下限实验数据表

考核液浓度	厂家		A	B	C
0.01 mg/L	厂家1	示值误差	-1.7%	27.9%	-7.8%
		定量下限	0.146 mg/L	0.156 mg/L	0.147 mg/L
	厂家2	示值误差	-5.5%	-9.1%	-5.7%
		定量下限	0.060 mg/L	0.052 mg/L	0.052 mg/L
	厂家3	示值误差	10.0%	7.1%	-1.4%
		定量下限	0.000 mg/L	0.049 mg/L	0.038 mg/L
	厂家4	示值误差	-19.4%	-19.0/%	-22.4%
		定量下限	0.008 mg/L	0.016 mg/L	0.005 mg/L
	厂家5	示值误差	1.3%	6.0%	-10.6%
		定量下限	0.029 mg/L	0.041 mg/L	0.021 mg/L
	厂家6	示值误差	21.4%	22.9%	22.9%
		定量下限	0.038 mg/L	0.049 mg/L	0.049 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出定量下限的技术指标为满足示值误差±30%的情况下，定量下限>0.15 mg/L。

5.3.9 记忆效应

记忆效应为本次标准修订新增指标。该指标本质上反应的是仪器测试结束后，仪器自动清洗的功能。在实际工作中，我们常常遇到水样浓度剧烈变化后，仪器显示值受前一个浓度的影响非常严重。实际工作中仪器本身的测试频率很多都是 1 次/h，这就会导致显示值严重滞后实际水样变化，当真实水样情况出来的时候可能都是 3~4 个小时过去了。这种情况对于整个环境监测网是十分不利的，这对氨氮在线监测仪器提出了新的要求。

记忆效应算法改为：在某一量程范围内，以 20%量程上限浓度值的标准溶液为低浓度，80%量程上限浓度值的标准溶液为高浓度，连续按照高→低→高顺序测试，每个溶液测试 7 次，每次更换溶液后的初次测定值与后 6 次测定平均值的绝对误差。

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，仪器连续测量 3 次氨氮浓度值约为 8 mg/L 的标准溶液后（测定结果不作考核），再依次测量氨氮浓度值为 2 mg/L 和 8 mg/L 的标准溶液各 7 次，分别计算两个标准溶液第 1 次测量值与后 6 次测量平均值的绝对误差为记忆效应 T ，计算方法见公式（10）。

$$T = x_1 - \frac{x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7}{6} \dots\dots\dots (10)$$

式中：T——记忆效应；

x_n ——第 n 次测量值，mg/L。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 13 所示：

表 13 记忆效应实验数据表

考核液浓度	厂家	A	B	C
8 mg/L 切换 2 mg/L	厂家1	0.003 mg/L	0.043 mg/L	0.023 mg/L
	厂家2	0.006 mg/L	0.003 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	厂家4	0.025 mg/L	0.011 mg/L	0.006 mg/L
	厂家5	0.010 mg/L	0.027 mg/L	0.040 mg/L
	厂家6	0.011 mg/L	0.008 mg/L	0.005 mg/L
2 mg/L 切换 8 mg/L	厂家1	0.067 mg/L	0.067 mg/L	0.067 mg/L
	厂家2	0.052 mg/L	0.009 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.040 mg/L	0.007 mg/L	0.013 mg/L
	厂家4	0.030 mg/L	0.030 mg/L	0.012 mg/L
	厂家5	0.077 mg/L	0.047 mg/L	0.133 mg/L
	厂家6	0.001 mg/L	0.023 mg/L	0.010 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出记忆效应的技术指标为 20%F.S: ± 0.3 mg/L; 80% F.S: ± 0.2 mg/L。

5.3.10 pH 影响

NH_3 是碱性气体，溶液呈碱性，能够结合水中的 H^+ ； NH_4^+ 在溶液中能够电离，产生 H^+ 。因此在有氨氮的溶液中 pH 变化是常见的现象。实际工作经验也表明 pH 干扰也是常见的干扰，因此我们要对仪器抗 pH 干扰的能力进行考察。

常温下饱和氯化铵溶液 pH 值一般在 5.6 左右。硫酸铵浓溶液的 pH 在 4.5~5.5 之间，市售的硫酸铵常含有少量游离硫酸，pH 值往往降至 4.5 以下，当用其他 pH 值进行盐析时，需用硫酸或氨水调节的 pH 不得低于 4.0（10%硝酸铵水溶液的 pH）； $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 其溶液呈中性（0.1mol/L pH 值 6.4）。

同时，当含铵水中 pH>9 时就会有损失。在标准方法中是将水的 pH 调整到 11，使水中的氨氮挥发出来。因此在 pH4~9 之间考察对仪器测量的影响。

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，采用氨氮浓度值约为 5 mg/L 的标准溶液，调整标准溶液 pH 值为 4 和 9，仪器分别测量原标准溶液，pH=4 的标准溶液和 pH=9 的标准溶液各 3 次。以原标准溶液 3 次测量值平均值为 A_s ，按照公式（11）分别计算 pH=4 和 pH=9 条件下 3 次测定值的平均值 A_i 相对于 A_s 相对误差 ΔA ，其中绝对值较大者作为 pH 干扰试验的判定值。

$$\Delta A = \frac{A_i - A_s}{A_s} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中： ΔA ——pH 干扰；

A_i ——某 pH 条件下 3 次测量值的平均值，mg/L；

A_s ——原标准溶液 3 次测量的平均值，mg/L。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 14 所示：

表 14 pH 干扰实验数据表

pH值	厂家	A	B	C
4.0	厂家1	-0.59%	-31.25%	-31.26%
	厂家2	-0.43%	-0.09%	-0.83%
	厂家3	-1.24%	-0.69%	0.46%
	厂家4	-0.03%	-0.39%	-0.06%
	厂家5	0.12%	-0.08%	-0.35%
	厂家6	1.12%	2.08%	1.11%
9.0	厂家1	-4.31%	0.25	-0.84%
	厂家2	-3.31%	-2.68%	-3.45%
	厂家3	-2.79%	-3.36%	-0.85%
	厂家4	0.01%	-0.25%	-0.09%
	厂家5	-8.22%	-3.63%	-6.94%
	厂家6	-2.36%	-3.22%	-2.49%

综合各厂家数据分析结果，实验数据见表 13。本标准提出 pH 干扰的技术指标为 $\pm 6.0\%$ 。

5.3.11 环境温度影响

新的实践经验表明，环境温度较大幅度的变化，对仪器的显示值有较明显的影响。而在室外条件下，环境温度变化很多时候都是不可人为控制的，特别是在春秋季节，昼夜温差还是非常明显的。国外的一些认证标准，例如英国 EPA 也是有这个指标的。因此在本次标准修订中加入了环境温度影响的试验指标，这对仪器的开发研究也有一定的指导意义。

为了确定技术参数，编制组对我国的仪器生产厂家进行了摸底，并且结合国际先进水平，制定既符合我国国情又有先进性的具体技术参数。

测试环境温度的敏感性，应将取样器安装在一个温度可控制的试验室。该实验室能保持周围的空气温度在所需的值，误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。在开始测试之前，有足够的时间，以确保预测试设备已经达到了一个稳定的工作温度（至少 5 个小时）。

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，采用氨氮浓度值约为 8 mg/L 的标准溶液，按照 $20^\circ\text{C} \rightarrow 5^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ 顺序，每次变换温度后，所有仪器试剂稳定 5 小时后，连续测试 3 次。以 20°C 条件下 9 个测量值的平均值为 C_s ，按照公式（12）分别计算 5°C 和 40°C 条件下 3 次测定值的平均值 C_i 相对于 C_s 的相对误差 ΔT_t ，其中绝对值较大者作为环境温度干扰试验的判定值。

$$\Delta T_t = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中： ΔT_t ——环境温度干扰；

C_i ——某环境温度条件下 3 次测量值平均值，mg/L；

C_s ——20℃条件下 9 次测量值的平均值，mg/L。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 15 所示：

表 15 环境温度试验实验数据表

厂家	检测条件	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	5℃	1.02%	1.06%	2.44%
	40℃	-0.02%	-0.13%	-0.08%
产品 2	5℃	2.21%	3.49%	2.35%
	40℃	3.22%	2.89%	1.67%
产品 3	5℃	1.11%	1.06%	1.33%
	40℃	1.43%	2.52%	1.82%
产品 4	5℃	4.35%	3.33%	4.17%
	40℃	5.28%	4.62%	3.24%
产品 5	5℃	1.24%	1.07%	0.98%
	40℃	-0.99%	-1.12%	-1.12%
产品 6	5℃	-2.95%	-1.13%	-1.22%
	40℃	0.80%	0.14%	1.27%

本标准提出温度干扰的技术指标为≤5%。

5.3.12 一致性

这个指标反应的是仪器生产厂家生产仪器的稳定性，要求反应厂家生产仪器的普遍水平。同样是对厂家生产的仪器随机抽查，以避免在实际工作中可能出现的采用 1~2 台“特殊”仪器来蒙混过关。而且在美国和英国同类型的仪器认证过程中也都有一致性的要求。所以十分有必要添加一致性的性能要求。

为了确定技术参数，编制组对我国的仪器生产厂家进行了摸底，并且结合国际先进水平，制定既符合我国国情又有先进性的具体技术参数。

具体检测方法为：

在维护间隔检测时，抽取至少三台仪器获得多组数据 $C_{i,j}$ （其中 i 是仪器编号， j 是水样编号），按照公式（13）计算第 j 时段浓度数据的相对标准偏差 S_j ，再按照公式（14）计算数据的一致性 S 。

$$S_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(C_{i,j} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{i,j}} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

$$S = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (S_j)^2}{m}} \dots\dots\dots (14)$$

式中：n——仪器的总台数，n≥3；

m——水样编号总数；

C_{ij}——第i台仪器j水样数据C_{ij}，其中i=1，2，3，…，n，j=1，2，3，…，m；

S_j——第j时段数据的相对标准偏差；

S——一致性。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 16 所示：

表 16 一致性实验数据表

厂家	仪器A
产品 1	90.29%
产品 2	93.16%
产品 3	94.78%
产品 4	98.84%
产品 5	98.77%
产品 6	95.73%

本标准提出氨氮水质自动在线监测仪一致性为 ≥90%。

5.3.13 最小维护周期

用此来代替现行标准中的无故障运行周期。因为很难准确的定义在什么样的情况下仪器是“有故障”的，特别是随着对仪器数据的精确要求不断提高，很多比较差的数据实际上都已经是无效的了，这种情况是否能够认为出现故障了呢？在本标准中直接用最小维护间隔来衡量仪器稳定运行能力，因为能够给出明确的操作方法——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。

本标准提出氨氮水质自动在线监测仪维护间隔指标为 ≥168 h/次。

5.3.14 数据有效率

数据有效率是综合性指标，对于仪器效率有很好的描述。相当于无故障运行时间，可以衡量仪器不断重复测量、不断换量程和其他原因致使的无效数据或者重测而对仪器测量的耽误和由此带来的低效。这也更加强调仪器对数据的及时捕捉能力，也是对有效实时监控的有力保障。更加关键是这个指标在现场的可操作性要比无故障运行时间这个指标要好的多。

在整个仪器检测周期中，有效的数据为：

- 1) 当仪器在进行本标准中规定的项目检测（不包含环境温度干扰）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；

2) 当仪器在进行本标准中规定的项目检测之外时，仪器应测定某特定浓度标准溶液，测量值应满足本标准表 1 示值误差的要求。

不满足上述两条或缺失数据为无效值。实际有效数据的数目相对于检测周期内应得到的有效数据的数目的百分比，即为数据有效率。

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \quad \text{..... (15)}$$

式中：D——数据有效率；

D_e ——有效数据；

D_t ——所有数据。

参与验证的六种型号氨氮水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 17 所示：

表 17 数据有效率实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	97.1%	97.2%	97.1%
产品 2	96.9%	96.9%	97.2%
产品 3	94.2%	97.2%	97.2%
产品 4	95.6%	96.3%	97.2%
产品 5	96.9%	94.3%	96.9%
产品 6	97.2%	97.2%	97.2%

本标准提出氨氮水质自动在线监测仪数据有效率为≥90.0%。

5.3.15 响应时间删去说明

在现行标准中，规定了电极法的响应时间，这个指标只是适用于电极法而对其他方法都是不适应的，因而修订标准时，在普遍适应的原则指导下，去掉这个指标。响应时间是电极的重要指标，反应出电极得到准确数据的灵敏度，因而在某种程度上可以用最短检测周期来做为限制。

5.4 标牌及修订说明

仪器的标识应符合 GB/T 12519 规定的要求，应在适当的明显位置固定铭牌，其上应有如下标识：

- a) 制造厂名称、地址；
- b) 仪器名称、型号规格；
- c) 出厂编号；
- d) 制造日期；
- e) 检测范围、定量下限；
- f) 工作条件。

5.5 操作说明书及修订说明

5.6.1 操作说明书

氨氮水质自动监测系统应随机携带符合 GB 9969.1 规定的操作说明书，至少应说明以下有关事项：

1) 安装场所；2) 试样的前处理方法，表明可能存在的各种干扰；3) 试样流量；4) 配管及配线；5) 预热时间；6) 使用方法，包括系统运行设置值和参数值；7) 测定的准备及校正；8) 校正液的配制方法；9) 测定操作；10) 测定停止时的处置；11) 排出废液的处理；12) 维护检查；13) 日常检查与定期检查导则；14) 流路系统的清洗；15) 故障时的对策；16) 分析流路图；17) 部件标识及注意事项；18) 备件和储备液的储存要求和保质期。

5.6.2 修订说明

相对于现行标准添加了：备件和储备液的储存要求和保质期、部件标识及注意事项、分析流路图和详细的性能列表。

因为在现场的仪器不可能一直都有专业人员维护和操作，特别对于一些户外工作站和企业中的操作人员。由于没有足够的专业知识，在操作中就可能犯各种浅显的错误。为了减少这类错误对仪器检测造成的负面影响，我们增加了备件和储备液的储存要求和保质期、部件标识及注意事项、分析流路图等内容的要求。

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。本标准技术要求和技术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。目前氨氮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。

通过对厂家监测仪器的调查和对实际水样进行测定，发现仪器量程以外的实际水样还是时有出现的，由于在标准中没有明确的规定，在实际工作中要留意这个问题，原则上要求所有设备都必须包括标准中规定的量程范围。水样的实际情况非常复杂，各种不同的方法都各有干扰因素，如何在实际测量中消除这些干扰并且形成标准是在未来要深入探讨和总结的。在实际环境中运行，还有采样体积误差、计时误差、水样温度干扰和环境入射光干扰等问题，这些都是在未来要加强实践和研究的。同时现实中也对我们提出了综合性能指标的要求——即在复杂的现场环境下直接判断仪器数据是否有效的指标或者衡量仪器在现场复杂环境下测试复杂水样的性能，现在的需要还不是十分迫切，但是随着时间的推移会越来越紧迫，要加强这方面的实践和研究。随着我国总量控制越来越严格和排污许可制度的逐步执行，对仪器总量计算功能的呼声会越来越高，在未来我们要抓紧研究和实践该功能，同时对于低浓度测量的准确性要求也将越来越高，而现在的低浓度氨氮的测量技术还有待提高。最后就是不断的缩短检测周期，因为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。

7 参考文献

- [1]. 左航, 马颢珺, 王晓慧. 水质氨氮在线监测仪发展现状[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(3): 130-132.
- [2]. 中华人民共和国环境保护部. 《中国环境统计年报》. 2015.
- [3]. 中华人民共和国环境保护部. 《中国环境状况公报》. 2016.
- [4]. 中华人民共和国国务院. 《“十二五”生态环境保护规划》. 2010.
- [5]. 中华人民共和国国务院. 《“十三五”生态环境保护规划》. 2015.
- [6]. ASTM D. 《Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis》. 2006.
- [7]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 1 - Performance standards and test procedures for automatic water sampling equipment Environment Agency. 2006
- [8]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 2 - Performance standards and test procedures for on-line monitors. 2006.
- [9]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 3: Performance standards and test procedures for water flowmeters. 2006.
- [10]. 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 《氨氮自动监测仪检定规程》. 2013.
- [11]. 中华人民共和国环境保护部. 《环境保护标准编制出版技术指南》. 2010.
- [12]. International Standard Organization. Water quality — On-line sensors/analysing equipment for water — Specifications and performance tests. 2003.

附一

方法验证报告

标准名称： 氨氮水质在线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

验证单位： 聚光科技（杭州）股份有限公司、江苏德林环保技术有限公司、力合科技（湖南）股份有限公司、浙江微兰环境科技有限公司、中绿环保科技股份有限公司、深圳市朗石生物仪器有限公司

项目负责人及职称： 左航 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： 010-84943052

报告编写人及职称： 左航 高级工程师

报告日期： 2018 年 4 月 24 日

A.1 验证厂家基本情况

附表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
洪陵成	61	副教授	分析化学	26 年
张红艳	33	中级工程师	分析化学	9 年
朱金伟	34	研发技术人员	分析化学	7 年
曾嵘斌	46	研发技术人员	应用化学	11 年
陈晓磊	29	工程师	化学工程	3 年
申田田	34	工程师	分析化学	8 年
詹小波	38	中级工程师	自动化	12 年
严百平	57	总经理	仪器自动化	25 年
肖祖德	36	生产工程师	生物化学	12 年
陈尧	35	水质部副总经理	海洋化学	11 年
王昊琴	35	研究助理	化学工程与工艺	10 年
徐平	34	化学分析工程师	分析化学	10 年
朱文青	28	化学分析工程师	应用化学	4 年
牛飞飞	30	工程师	供用电专业	7 年
高娟娟	27	工程师	机械数控专业	7 年
荆雷	34	工程师	机械设计制造及其自动化	4 年
王昊琴	35	研究助理	化学工程与工艺	10 年
王俊	34	运维副经理	自动化	10 年

附表 A1-2 使用仪器情况登记表

厂家名称	仪器名称	规格型号
聚光科技（杭州）股份有限公司	氨氮水质在线分析仪	NH ₃ N-2000
江苏德林环保技术有限公司	NH ₃ -N 全自动在线分析仪	DL2003
力合科技（湖南）股份有限公司	氨氮水质分析仪	LFS-2002(NH)
浙江微兰环境科技有限公司	氨氮在线监测仪	VL-AN-201-X
深圳市朗石生物仪器有限公司	多参数（氨氮）在线水质分析仪	PhotoTek6000
中绿环保科技股份有限公司	氨氮水质在线自动监测仪	TGH-SN

A.2 仪器验证数据汇总

A.2.1 示值误差测试数据汇总

表 A2-1 示值误差测试数据汇总表

考核液浓度	厂家	A	B	C
-------	----	---	---	---

考核液浓度	厂家	A	B	C
2 mg/L	厂家1	1.92%	-4.25%	-4.50%
	厂家2	-3.02%	-1.14%	-5.17%
	厂家3	-6.11%	1.65%	2.97%
	厂家4	0.11%	-2.67%	-1.71%
	厂家5	-6.42%	-3.83%	-7.67%
	厂家6	-4.33%	-2.56%	-3.66%
5 mg/L	厂家1	-2.10%	-0.63%	3.33%
	厂家2	-2.53%	-2.52%	-1.28%
	厂家3	-0.99%	0.01%	0.58%
	厂家4	-1.05%	0.85%	-0.65%
	厂家5	8.47%	8.47%	10.87%
	厂家6	0.25%	0.88%	-0.43%
8 mg/L	厂家1	-0.50%	2.02%	-3.67%
	厂家2	5.82%	5.24%	4.23%
	厂家3	-2.55%	2.97%	-1.88%
	厂家4	-2.01%	-1.99%	0.06%
	厂家5	-2.92%	-5.10%	-4.85%
	厂家6	-1.85%	-1.02%	-0.81%

结论：本标准提出氨氮水质自动在线监测仪示值误差为 20% FS：±8.0%；50% FS：±5.0%；80% FS：±3.0%。

A.2.2 定量下限测试数据汇总

表 A2-2 定量下限测试数据汇总表

考核液浓度	厂家		A	B	C
0.01 mg/L	厂家1	示值误差	-1.7%	27.9%	-7.8%
		定量下限	0.146 mg/L	0.156 mg/L	0.147 mg/L
	厂家2	示值误差	-5.5%	-9.1%	-5.7%
		定量下限	0.060 mg/L	0.052 mg/L	0.052 mg/L
	厂家3	示值误差	10.0%	7.1%	-1.4%
		定量下限	0.000 mg/L	0.049 mg/L	0.038 mg/L
	厂家4	示值误差	-19.4%	-19.0/%	-22.4%
		定量下限	0.008 mg/L	0.016 mg/L	0.005 mg/L
	厂家5	示值误差	1.3%	6.0%	-10.6%
		定量下限	0.029 mg/L	0.041 mg/L	0.021 mg/L
	厂家6	示值误差	21.4%	22.9%	22.9%
		定量下限	0.038 mg/L	0.049 mg/L	0.049 mg/L

结论：本标准提出定量下限的技术指标为满足示值误差±30%的情况下，定量下限≥0.15 mg/L。

A.2.3 重复性测试数据汇总

表 A2-3 重复性测试数据汇总表

考核液浓度	厂家	A	B	C
2 mg/L	厂家1	1.90%	2.03%	1.87%
	厂家2	0.40%	0.96%	0.66%
	厂家3	4.10%	0.59%	1.66%
	厂家4	0.47%	0.39%	0.27%
	厂家5	8.62%	4.61%	12.70%
	厂家6	1.16%	0.98%	0.54%
8 mg/L	厂家1	0.53%	0.92%	0.69%
	厂家2	0.28%	0.60%	0.44%
	厂家3	0.94%	0.34%	1.29%
	厂家4	0.27%	0.30%	0.21%
	厂家5	1.43%	1.55%	3.30%
	厂家6	0.33%	0.25%	0.41%

结论：在 2 mg/L 水平上进行考核时，六个厂家的 18 台仪器中有 5 台的测试结果大于 2.0%，其中厂家 5 的三台仪器由于校准的问题出现整体偏差，在 8 mg/L 水平上进行考核时，六个厂家的 18 台仪器中有 1 台的测试结果大于 2.0%，结合调研结果及环境管理的需求，本标准提出重复性的技术指标为≤2.0%。

A.2.4 24 h 低浓度漂移测试数据汇总

表 A2-4 24h 低浓度漂移测试数据汇总表

考核液浓度	厂家	A	B	C
0.2 mg/L	厂家1	0.011 mg/L	0.009 mg/L	0.036 mg/L
	厂家2	0.002 mg/L	0.004 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.012 mg/L	0.001 mg/L	0.003 mg/L
	厂家4	0.004 mg/L	0.004 mg/L	0.004 mg/L
	厂家5	0.006 mg/L	0.006 mg/L	0.008 mg/L
	厂家6	0.002 mg/L	0.004 mg/L	0.007 mg/L

结论：六个厂家的 18 台仪器中有一台的测试结果大于 0.02 mg/L，结合调研结果及环境管理的需求，本标准提出 24 h 低浓度漂移的技术指标为≤0.02 mg/L。

A.2.5 24 h 高浓度漂移测试数据汇总

表 A2-5 24 h 高浓度漂移测试数据汇总表

考核液浓度	厂家	A	B	C
8 mg/L	厂家1	0.45%	0.79%	0.50%
	厂家2	0.19%	0.62%	0.29%
	厂家3	2.16%	0.42%	0.94%
	厂家4	0.34%	0.33%	0.94%
	厂家5	0.53%	0.38%	0.58%
	厂家6	0.79%	1.14%	0.87%

结论：六个厂家的 18 台仪器中有 2 台的测试结果大于 1.0%，结合调研结果及环境管理的需求，本标准提出 24 h 量程漂移的技术指标为 $\leq 1.0\%$ 。

A.2.6 记忆效应测试数据汇总

表 A2-6 记忆效应测试数据汇总表

考核液浓度	厂家	A	B	C
8 mg/L 切换 2 mg/L	厂家1	0.003 mg/L	0.043 mg/L	0.023 mg/L
	厂家2	0.006 mg/L	0.003 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	厂家4	0.025 mg/L	0.011 mg/L	0.006 mg/L
	厂家5	0.010 mg/L	0.027 mg/L	0.040 mg/L
	厂家6	0.011 mg/L	0.008 mg/L	0.005 mg/L
2 mg/L 切换 8 mg/L	厂家1	0.067 mg/L	0.067 mg/L	0.067 mg/L
	厂家2	0.052 mg/L	0.009 mg/L	0.010 mg/L
	厂家3	0.040 mg/L	0.007 mg/L	0.013 mg/L
	厂家4	0.030 mg/L	0.030 mg/L	0.012 mg/L
	厂家5	0.077 mg/L	0.047 mg/L	0.133 mg/L
	厂家6	0.001 mg/L	0.023 mg/L	0.010 mg/L

结论：综合各厂家数据分析结果，本标准提出记忆效应的技术指标为 20%F.S: ± 0.3 mg/L; 80% F.S: ± 0.2 mg/L。

A.2.7 电压影响测试数据汇总

表 A2-7 电压影响测试数据汇总表

电压值	厂家	A	B	C
198V	厂家1	1.29%	2.24%	6.98%
	厂家2	-0.65%	-0.04%	0.45%
	厂家3	-0.23%	-0.08%	-0.64%
	厂家4	0.98%	0.68%	0.63%
	厂家5	3.53%	1.49%	-2.12%

	厂家6	2.65%	3.88%	2.57%
242V	厂家1	2.83%	0.38%	1.06%
	厂家2	-0.64%	0.15%	0.04%
	厂家3	-0.70%	0.32%	0.06%
	厂家4	1.18%	0.51%	0.72%
	厂家5	2.79%	2.58%	-5.53%
	厂家6	1.02%	0.99%	0.74%

结论：在 198 V 电压条件下进行考核时，六个厂家的 18 台仪器中有 1 台的测试结果大于 5.0%，其中厂家 5 的三台仪器由于校准的问题出现整体偏差，在 242 V 电压条件下进行考核时，六个厂家的 18 台仪器中有 1 台的测试结果大于 5.0%，结合调研结果及环境管理的需求，本标准提出电压影响的技术指标为 $\leq 5.0\%$ 。

A.2.8 pH 影响测试数据汇总

表 A2-8 pH 影响测试数据汇总表

pH值	厂家	A	B	C
4.0	厂家1	-0.59%	-31.25%	-31.26%
	厂家2	-0.43%	-0.09%	-0.83%
	厂家3	-1.24%	-0.69%	0.46%
	厂家4	-0.03%	-0.39%	-0.06%
	厂家5	0.12%	-0.08%	-0.35%
	厂家6	1.12%	2.08%	1.11%
9.0	厂家1	-4.31%	0.25	-0.84%
	厂家2	-3.31%	-2.68%	-3.45%
	厂家3	-2.79%	-3.36%	-0.85%
	厂家4	0.01%	-0.25%	-0.09%
	厂家5	-8.22%	-3.63%	-6.94%
	厂家6	-2.36%	-3.22%	-2.49%

结论：综合各厂家数据分析结果，本标准提出 pH 影响的技术指标为 $\pm 6.0\%$ 。

A.2.9 环境温度影响测试数据汇总

表 A2-9 环境温度影响测试汇总表

厂家	检测条件	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	5℃	1.02%	1.06%	2.44%
	40℃	-0.02%	-0.13%	-0.08%
产品 2	5℃	2.21%	3.49%	2.35%
	40℃	3.22%	2.89%	1.67%
产品 3	5℃	1.11%	1.06%	1.33%

	40℃	1.43%	2.52%	1.82%
产品 4	5℃	4.35%	3.33%	4.17%
	40℃	5.28%	4.62%	3.24%
产品 5	5℃	1.24%	1.07%	0.98%
	40℃	-0.99%	-1.12%	-1.12%
产品 6	5℃	-2.95%	-1.13%	-1.22%
	40℃	0.80%	0.14%	1.27%

结论：综合各厂家数据分析结果，本标准提出环境温度干扰的技术指标为≤5%。

A.2.10 实际水样比对试验测试数据汇总

表 A2-10 实际水样比对试验测试数据汇总表

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	石化废水	0.063	0.055	0.067
	制药废水	3.14%	2.72%	3.30%
	食品废水	3.52%	5.43%	3.32%
	城市污水	2.04%	6.92%	12.66%
	造纸废水	24.06%	17.77%	25.53%
产品 2	石化废水	0.080	0.083	0.063
	制药废水	3.96%	4.13%	3.14%
	食品废水	3.81%	2.39%	3.57%
	城市污水	3.29%	1.02%	2.51%
	造纸废水	4.48%	4.01%	5.21%
产品 3	石化废水	0.063	0.135	0.072
	制药废水	3.14%	6.68%	3.55%
	食品废水	8.75%	13.10%	8.06%
	城市污水	1.66%	4.45%	3.97%
	造纸废水	18.37%	14.87%	15.71%
产品 4	石化废水	0.270	0.222	0.315
	制药废水	13.37%	10.97%	15.59%
	食品废水	10.65%	8.26%	11.09%
	城市污水	4.07%	0.58%	2.21%
	造纸废水	3.04%	7.09%	5.10%
产品 5	石化废水	0.165	0.152	0.214
	制药废水	5.54%	4.38%	4.09%
	食品废水	12.10%	12.20%	12.34%
	城市污水	4.12%	4.96%	1.61%
	造纸废水	8.08%	9.52%	7.01%
产品 6	石化废水	0.183	0.207	0.225

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	制药废水	1.82%	3.63%	2.06%
	食品废水	9.58%	11.49%	8.80%
	城市污水	7.33%	7.23%	6.55%
	造纸废水	8.45%	9.20%	7.37%

结论：本标准根据多年的经验和实际应用的情况，提出氨氮水质自动在线监测仪实际水样比对试验为：水样浓度 $<2.00\text{ mg/L}$ 时， $\leq 0.2\text{ mg/L}$ ；水样浓度 $\geq 2.00\text{ mg/L}$ ， $\leq 10.0\%$ 。

A.2.11 仪器一致性测试数据汇总

表 A2-11 一致性测试数据汇总

厂家	仪器A
产品 1	90.29%
产品 2	93.16%
产品 3	94.78%
产品 4	98.84%
产品 5	98.77%
产品 6	95.73%

结论：综合各厂家数据分析结果，本标准提出氨氮水质自动在线监测仪一致性为 $\geq 90\%$ 。

A.2.12 数据有效率测试数据汇总

表 A2-12 最小维护周期与数据有效率数据汇总

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	97.1%	97.2%	97.1%
产品 2	96.9%	96.9%	97.2%
产品 3	94.2%	97.2%	97.2%
产品 4	95.6%	96.3%	97.2%
产品 5	96.9%	94.3%	96.9%
产品 6	97.2%	97.2%	97.2%

结论：仪器设备每七天进行一次现场维护，维护消耗的时间不计算数据有效率，综合各厂家数据分析结果，本标准提出氨氮水质自动在线监测仪数据有效率为 $\geq 90.0\%$ 。

A.3 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表 A3。

表 A3-1 氨氮水质在线自动监测仪基本量程性能指标及检测方法

指标名称	性能指标		检测方法
示值误差	20%*	$\pm 8.0\%$	5.5.1
	50%*	$\pm 5.0\%$	
	80%*	$\pm 3.0\%$	
定量下限	$\leq 0.15 \text{ mg/L}$ (示值误差 $\pm 30\%$)		5.5.2
重复性	$\leq 2.0\%$		5.5.3
24 h 低浓度漂移	$\leq 0.02 \text{ mg/L}$		5.5.4
24 h 高浓度漂移	$\leq 1.0\%$		5.5.5
记忆效应	80%*→20%*	$\pm 0.3 \text{ mg/L}$	5.5.6
	20%*→80%*	$\pm 0.2 \text{ mg/L}$	
电压影响试验	$\pm 5.0\%$		5.5.7
pH 影响试验	$\pm 6.0\%$		5.5.8
环境温度影响试验	$\pm 5.0\%$		5.5.9
实际水样实验	氨氮 $<2.00 \text{ mg/L}$	$\leq 0.2 \text{ mg/L}$	5.5.10
	氨氮 $\geq 2.00 \text{ mg/L}$	$\leq 10\%$	
维护间隔	$\geq 168 \text{ h/次}$		5.5.11
数据有效率	$\geq 90.0\%$		5.5.12
一致性	$\geq 90.0\%$		5.5.13

表 A3-2 氨氮水质在线自动监测仪扩展量程性能指标及试验方法

指标名称	性能指标	试验方法
示值误差	$\pm 3.0\%$	5.6.1
重复性	$\leq 5.0\%$	5.6.2
24 h 高浓度漂移	$\leq 2.0\%$	5.6.3