

《镍水质自动在线监测仪技术要求及  
检测方法（征求意见稿）》  
编制说明

《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇二二年六月

项目名称：镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

项目统一编号：2020-L-23

承担单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：左航、王雪娇、徐晋、杨勇、陈晋、  
陈昌举、王强、郁建桥、钟声、夏文文

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 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	镍的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	3
2.3	现行标准实施情况及存在的问题.....	4
3	镍水质自动在线监测仪技术现状及国内外相关标准.....	4
3.1	镍水质自动在线监测仪技术现状.....	4
3.2	国内外相关技术标准.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准制订的技术路线.....	10
5	标准主要技术内容解释.....	13
5.1	标准主要内容.....	13
5.2	标准主要技术要求解释.....	14
5.3	标准主要性能指标和检测方法解释.....	17
6	与国内外相关标准的对比分析.....	33
6.1	与国内相关标准的对比分析.....	33
6.2	与国外相关标准的对比分析.....	33
7	标准验证.....	34
7.1	验证方案.....	34
7.2	验证过程及结果.....	35
8	实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	35
9	参考文献.....	36
	附件一：标准验证报告.....	37

# 《镍水质自动在线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

生态环境部于2020年发布《关于开展〈河流水生态环境质量监测与评价技术指南〉等28项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕4号）文件，下达了《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》标准制订任务，项目统一编号为：2020-L-23。

标准的制修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为：江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和江苏省南京环境监测中心。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组

2019年6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，召集合作单位江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和江苏省南京环境监测中心等相关人员，成立了标准编制组，标准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，制定了详细的标准制定计划与任务分工。

##### 1.2.2 征求意见稿及编制说明编制

2019年6月~8月，标准编制组通过资料调研、现场调研、问卷调查、座谈会等方式，对我国现行涉镍污染物排放标准、技术标准、国家及地方地表水自动监测需求、各类涉镍排放污染源的排放限值及监控需求、以及境内外镍在线监测仪器设备生产厂家进行充分调研，根据针对镍离子的监测需求、管理需求、目前镍在线监测仪器设备的技术现状及发展趋势，按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关要求，确定标准格式体例、标准结构框架以及主要功能要求和性能指标要求，根据调研结果初步确定标准内容。2019年8月~9月，标准编制组调阅国内外相关标准，参考国内部分省份的地方标准，结合现有监测仪器技术水平，基本确定了标准技术要求，并形成标准文本初稿、编制说明初稿以及验证测试方案。2019年10月~12月，标准编制组根据仪器技术类型，对国内6家企业生产的6种型号镍水质自动在线监测仪进行实验室验证测试，通过验证测试验证标准内相关要求的可达性、检测方法的可行性、技术指标的科学性，形成验证报告并完善标准文本及编制说明。2020年1月至今，标准编制组持续对标准文本及编制说明的内容和格式进行修改。

##### 1.2.3 征求意见稿预审

按照《中国环境监测总站环境保护标准制修订工作管理办法》的要求，2021年4月25

日，中国环境监测总站科技处组织召开《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》征求意见稿内审会，邀请国家地表水质自动监测站管理、重金属实验室分析、环境监测行业协会、地方监测站的5位专家对该标准征求意见稿及编制说明进行审议，提出如下修改意见：

- 1、补充完善国内外仪器技术现状调研、比对等相关内容；
- 2、进一步规范标准文本中相关名词术语；
- 3、按照 HJ 565 进一步修改文本和编制说明格式。

编制组针对专家意见，再次进行了国内外仪器技术现状调研，修改完善到编制说明中，结合已发布标准，梳理本标准中的名词术语，完成修改后提请生态环境监测司对该标准征求意见稿进行技术审查。

#### 1.2.4 征求意见稿技术审查

2021年10月26日，生态环境部生态环境监测司通过视频会议的形式组织召开了本标准征求意见稿技术审查会，来自地方监测站、北京计量院的9名专家组成专家组听取了标准编制单位所做标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准编制单位提供的材料齐全，内容较完整；
- 二、标准编制单位对国内外相关标准及文献进行了较为充分的调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，市场仪器调研、检测技术内容和方法验证内容较完善。

专家组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、进一步规范标准文本中“3 术语和定义”，完善仪器设备通用的“4.4 安全要求”，进一步核实实际样品比对的控制指标；
- 2、根据专家意见补充完善编制说明中相关内容的说明；
- 3、按照 HJ 565-2010 要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据技术审查会意见进一步修改征求意见稿及编制说明相关内容，并上报生态环境监测司。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 镍的环境危害

人体吸入金属镍的粉尘易导致呼吸器官障碍，肺泡肥大。镍盐的毒性强，特别是羰基镍（一氧化碳与镍粉在高温下可形成）有非常强的毒性，因为它容易挥发，又易溶于脂肪组织，很容易进入细胞膜内，而且与蛋白质及核酸的结合力很强。清洁地表水中镍的浓度很低，在1 μg/L左右。镍的主要工业污染来源是采矿、冶炼、电镀等工业排放的废水和废渣。我国镍废水污染案例时常发生，2018年4月汕头市潮阳区贵屿镇山联村一电镀加工作坊外排废水中pH值、化学需氧量、总铜、总铬、总镍、总锌严重超标，非法排放含铜、镍、锌的污染物超过国家或者地方污染物排放标准十倍以上，严重污染环境，侵犯国家对自然环境的保护和安全管理制度的。

## 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2011年，国务院批复的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中，要求加强对重金属排放重点行业、重金属企业的管理，到2015年，重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放，比2007年削减15%；非重点区域的重点重金属污染排放量不超过2007年的水平。近年来，国家相继配套出台各类相关排放标准，以标准组合（标准簇）形式支撑环境保护重点工作。我国发布的《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）<sup>[1]</sup>、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）<sup>[2]</sup>、《海水水质标准》（GB 3097-1997）等标准中都对镍的标准限值作了明确的规定。随着技术进步和我国环境管理要求的提高，近年来我国正逐渐降低不同行业含镍废水排放限值，发布更多的涉镍排放标准（表1），同时对镍指标的监管要求逐渐提高。根据表1，相关水环境质量和排放标准规定的镍的限值在0.02 mg/L~1.0 mg/L范围内，其中地表水环境质量标准中规定集中式生活饮用水地表水源地镍的限值为0.02 mg/L；污染源排放标准规定水污染物总镍的排放限值在0.05 mg/L~1.0 mg/L范围内；海水水质标准规定第一类海水镍的限值为0.005 mg/L，第二类海水镍的限值为0.010 mg/L，第三类海水镍的限值为0.020 mg/L，第四类海水镍的限值为0.050 mg/L。

表 1 相关水环境质量和排放标准规定的镍的限值

标准号	标准名称	标准限值（mg/L）			
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	0.02			
GB 8978-1996	污水综合排放标准	1.0（总镍）			
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.02			
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.02			
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 0.5（总镍）	特别排放限值 0.1（总镍）	
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业 污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 0.5（总镍）	特别排放限值 0.5（总镍）	
GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 0.5（总镍）	特别排放限值 0.05（总镍）	
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 1.0（总镍）	特别排放限值 1.0（总镍）	
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 1.0（总镍）	特别排放限值 1.0（总镍）	
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	现有企业 1.0（总镍）	新建企业 1.0（总镍）	特别排放限值 1.0（总镍）	
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准	现有企业 0.5（总镍）	新建企业 0.5（总镍）	特别排放限值 0.5（总镍）	
GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物 排放标准	现有企业 0.1（总镍）	新建企业 0.1（总镍）	特别排放限值 0.1（总镍）	
GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放 标准	现有企业 0.05（总镍）	新建企业 0.05（总镍）	特别排放限值 0.05（总镍）	
GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准	新建企业（总镍） ①直接排放：0.5 ②间接排放：0.5		现有企业（总镍） ①直接排放：0.5 ②间接排放：0.5	
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标 准	日均值 0.05（总镍）			
GB 3097-1997	海水水质标准	第一类 0.005	第二类 0.010	第三类 0.020	第四类 0.050

## 2.3 现行标准实施情况及存在的问题

我国目前尚无针对镍水质自动监测仪的相关国家标准或行业标准,无法实现对该类仪器生产设计、应用选型和性能检测的规范和指导。

2003年起,我国陆续颁布了 pH、电导率、浊度、溶解氧、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、总磷、总有机碳、化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)等 17 项参数的水质自动分析仪环境保护行业标准。为配合《重金属污染综合防治“十二五”规划》的相关要求,推动及规范我国工矿企业的重金属监测,2015年起原环境保护部针对水质重金属在线监测仪器,生态环境部自 2015年起先后发布了镉、铅、砷、总铬、汞、六价铬水质自动在线监测仪等行业标准,这些标准的发布及时填补了我国重金属在线监测设备技术规范的空白,为主要重金属排放企业开展重金属自行监测及环境管理部门开展重金属排放监督管理提供了有效工具。

2022年,生态环境部发布《关于进一步加强重金属污染防控的意见》,按照重点污染物、重点行业、重点区域开展重金属污染防控,其中重点行业包括重有色金属矿采选业(铜、铅、锌、镍、钴、锡、锑和汞矿采选),重有色金属冶炼业(铜、铅、锌、镍、钴、锡、锑和汞冶炼),铅蓄电池制造业,电镀行业,化学原料及化学制品制造业(电石法(聚)氯乙烯制造、铬盐制造、以工业固体废物为原料的锌无机化合物工业),皮革鞣制加工业等6个行业,镍是上述几个行业的主要特征污染物之一。

截至目前,我国各部门均尚未出台镍水质自动在线监测仪相关的国家标准及行业标准,缺乏对镍水质自动在线监测仪生产设计、应用选型和性能检测的规范和指导,不利于进一步加强涉镍重金属污染防控。为进一步支撑我国重金属污染防控,保障广大人民群众切身利益,规范我国镍水质自动在线监测仪的研发、设计、生产,保证镍水质自动监测仪稳定运行,监测数据及时、准确、可靠,有必要编制《镍水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》,用于镍水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测,加强对产品的评价,为规范重金属在线监测行业提供技术保障。

## 3 镍水质自动在线监测仪技术现状及国内外相关标准

### 3.1 镍水质自动在线监测仪技术现状

编制组就市场上镍水质自动在线监测仪产品进行技术调研,目前国内外已有十余家公司自主研发了镍水质自动在线监测仪,并成功应用于地表水和污水的在线监测,相关调研情况详见表 2。

通过调研发现:

1) 目前市场上镍水质自动在线监测仪大部分为国内企业自主研发生产,调研的 14 个型号的产品,有 1 个型号产品的产地在境外,为比利时企业研发生产。

2) 镍水质自动在线监测仪测定原理以分光光度法为主。方法来源主要是基于国家标准分析方法《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》(GB 11910-89)<sup>[3]</sup>的丁二酮肟分光光度法为主。但大部分研发企业对上述方法进行了改进优化,以适应各自的仪器流路、反应和检测结构。

3) 目前市场上绝大部分镍水质自动在线监测仪测定的为总镍。编制组对各个型号产品

的前处理方式进行了调研,表 2 中参与调研的 14 个型号镍水质自动在线监测仪中 12 个型号测定是未经过滤或仅经过粗过滤、经消解后水样中的镍,根据 GB 11910-89 中的测定方法,目前市场上绝大部分镍水质自动在线监测仪测定的为总镍。

4) 不同型号镍水质自动在线监测仪的主要技术指标存在差异。调研发现,不同品牌仪器的检测周期均在 1 h 以内,量程范围基本可以包含 0 mg/L~2 mg/L,但检出限分布在 0.002 mg/L~0.1 mg/L 较宽的范围内。

5) 目前市场上部分型号的镍水质自动在线监测仪的性能不能完全满足地表水的监测需求,个别型号仪器无法满足污染源排放标准中总镍的监测需求。根据表 1 中相关水环境质量和行业排放标准规定的镍的限值,《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)<sup>[1]</sup>中规定集中式生活饮用水地表水源地镍的标准限值为 0.02 mg/L,表 2 中参与调研的 14 个型号镍水质自动在线监测仪中有 3 个型号产品自测检出限大于 0.02 mg/L,无法满足集中式生活饮用水地表水源地中镍的测定需求;参与调研的 14 个型号中有 2 个型号的产品测定的样品未经过消解过程,无法满足污染源排放标准中总镍的监测需求。

综上,我国市场上的镍水质自动在线监测仪的性能水平存在较大差异,部分产品还无法满足我国水环境质量监测及污染源排放监控的管理需求,因此亟需制定行业标准规范,对该类产品的研发生产进行方向性引导,规范其适用范围和性能指标,确保该产品满足环境管理的需求。

表 2 镍水质自动在线监测仪技术调研统计表

序号	厂家名称	仪器名称	规格型号	产地	测定原理	水样是否过滤	水样是否消解	检测周期 (min)	自测检出限 (mg/L)	量程范围 (mg/L)
1	力合科技(湖南)股份有限公司	总镍水质分析仪	LFS-2002 (Ni)	长沙	丁二酮肟分光光度法	否	是	30	0.01	0~2 (可扩展)
2	碧兴物联科技(深圳)股份有限公司	总镍在线分析仪	C310	深圳	丁二酮肟分光光度法	16目	是	55	0.02	0~2 0~5
3	福建省吉龙德环保科技有限公司	在线总镍水质分析仪	KLD-C-TNi	漳州	高温酸化消解-丁二酮肟比色法	200目	是	28	0.005	0.005~ 0.1/0.5/1/2/10
4	杭州泽天科技有限公司	重金属(镍)水质在线分析仪	MDet-5000TNi	杭州	丁二酮肟分光光度法	否	是	60	0.01	0~4 0~8 0~20
5	聚光科技(杭州)股份有限公司	SIA-3000(TNi)总镍水质在线分析仪	SIA-3000	杭州	丁二酮肟分光光度法	无	是	<50	0.055	0~1 0~2 0~5
6	山东龙发环保科技有限公司	总镍水质在线监测仪	LF-011	东营	丁二酮肟分光光度法	无	是	≤60	0.1	0~3 0~6 0~10
7	深圳市朗石科学仪器有限公司	总镍水质自动在线监测仪	PhotoTek 6000	深圳	丁二酮肟分光光度法	否	是	45	0.01	0~1 0~5
8	安徽皖仪科技股份有限公司	总镍水质在线自动监测仪	WS1518	合肥	丁二酮肟分光光度法	否	是	38~45	0.002	0.02~10
9	苏州科特环保股份有限公司	总镍在线自动监测仪	KT-0971	苏州	丁二酮肟分光光度法	否	是	50	0.05	0~3 3~10

序号	厂家名称	仪器名称	规格型号	产地	测定原理	水样是否过滤	水样是否消解	检测周期 (min)	自测检出限 (mg/L)	量程范围 (mg/L)
10	江苏德林环保技术有限公司	总镍自动在线分析仪	DL2026	南京	丁二酮肟分光光度法	1 mm 粗过滤	是	40	0.011	0~2
11	上海博取仪器有限公司	总镍在线自动分析仪	TNIG-3051	上海	丁二酮肟分光光度法	否	是	30	0.005	0~10
12	哈希公司 (HACH)	总镍分析仪	EZ2004	比利时	丁二酮肟分光光度法	否	是	20	0.02	0.02~0.5
13	北京京象环境科技有限公司	在线总镍水质分析仪	WTF3000-Ni	北京	丁二酮肟分光光度法	否	否	45	0.02	0~1 (可扩展)
14	成都乐攀环保科技有限公司	镍离子水质在线自动监测仪	LP NI2016	成都	丁二酮肟分光光度法	否	否	30	0.005	0~4 0~10 0~20

## 3.2 国内外相关技术标准

### 3.2.1 国外相关技术标准

为了进一步了解国外仪器相关标准制定的现状,标准编制组广泛查阅了国外关于镍水质自动在线监测仪的相关标准,并对标准进行了仔细研究,为《镍水质自动在线监测仪技术要求 and 检测方法》的制订提供了可靠保障。

国外环境监测仪器设备相关技术标准通常与产品认证相结合,在全球范围内具有广泛影响力的产品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)及英国环境署(Environment Agency)的MCERTS(Monitoring Certification Scheme, MCERTS)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,但是没有专门对镍提出要求<sup>[4-5]</sup>。英国环保署MCERTS认证发布的Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment (Version 3.1)<sup>[6]</sup>中对镍的量程范围及性能要求列于表3和表4。

表3 MCERTS对总镍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
总镍	µg/L	100	50	20	50	5

表4 MCERTS对总镍在线监测仪认证的性能要求

性能指标	总镍
平均误差	≤10% (或 3.0 µg/L)
直线性	≤5%
重复性	≤5% (或 1.5 µg/L)
水样基底影响	—
漂移	≤5%
输出电阻	≤2.5%
电压干扰	≤2.5%
环境温度干扰	≤5%
相对湿度干扰	≤5%
入射光干扰	≤2.5%
样品温度干扰	≤5%
样品流速干扰	≤2.5%
样品压力干扰	≤2.5%
综合性能	≤12%
响应时间	上报实际测试得到的数据
预热	上报实际测试得到的数据

除上述与认证相关的技术规定以外，国际标准化组织（International Organization for Standardization, ISO）标准 Water Quality On-line Sensors/analysing Equipment for Water Specifications and Performance tests<sup>[7]</sup>针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。美国材料与试验协会（ASTM）发布的方法 Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis（3864-2006）<sup>[8]</sup>中对自动监测仪器系统做了相关的规范，但更多的是原则性的要求，并没有对各项指标提出强制性的要求。

### 3.2.2 国内相关技术标准

我国最早发布的重金属类水质自动在线监测仪的行业标准为《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》（HJ 609-2011）（已废止），该标准的技术体系延续了 2001 年以来产品技术要求的技术路线，主要对仪器的计量性能进行规范，环境适用性方面的技术指标为实际水样比对与无故障运行时间，2014 年启动了对该标准的首次修订工作并于 2019 年正式发布<sup>[9]</sup>。2015 年起发布的镉、铅、砷、汞水质自动在线监测仪的行业标准<sup>[10-13]</sup>，首次提出了记忆效应、离子干扰、一致性、温度影响试验、最小维护周期等新的性能指标，并修改了零点漂移、量程漂移等旧性能指标的试验方法（表 5），极大的提高了该类型行业标准的的技术水平和先进性，能够更加客观全面地反映仪器性能，对仪器评价、选型和生产均具有指导意义。

我国目前未出台针对镍水质自动在线监测仪的行业标准，广东省出台了一项地方标准《镍水质自动在线监测仪技术要求》（DB 44/T 1718-2015）<sup>[14]</sup>，技术指标包括示值误差、定量下限、精密度的实际水样比对等，具有一定的先进性，但规定的仪器测量范围为 0.05 mg/L~2.00 mg/L 较小，且作为地方标准适用范围有限。因此亟需制定覆盖监测水体广、适用范围宽的镍水质自动监测仪器的技术要求行业标准或国家标准。

随着我国环境监测仪器技术水平的进步，环境管理信息化程度的加强，对仪器设备的功能提出了更高的要求，2019 年最新颁布的《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（HJ 609-2019）<sup>[9]</sup>、《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》（HJ 377-2019）<sup>[16]</sup>为水质在线监测仪器新标准体系的代表，与早期发布的水质在线监测仪器标准相比，除了性能指标更加完善之外，还增加了许多仪器功能要求，此 3 项标准在适用范围、仪器技术要求、性能指标和检测方法等方面的规定都更加科学、先进和具有可操作性，是本标准制订工作的重要参考。

表 5 我国五种水质重金属在线监测仪行业标准统计表

标准名称	适用范围	性能指标
《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》（HJ 609-2011） （已废止）	地表水、生活污水和工业废水	精密度、准确度、直线性、零点漂移、量程漂移、检出限、平均无故障运行时间、电压稳定性、实际水样比对试验、分析时间
《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（HJ 609-2019） <sup>[9]</sup>	地表水、生活污水和工业废水	示值误差、定量下限、精密度、零点漂移、量程漂移、电压稳定性、环境温度稳定性、离子干扰（混合离子）、记忆效应、实际水样比对检测、数据有效率、一致性偏差、最小维护周期

标准名称	适用范围	性能指标
《铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 762-2015） <sup>[10]</sup>	I型：地表水、地下水、和饮用水 II型：生活污水和工业废水	示值误差、定量下限、精密度、零点漂移、量程漂移、电压稳定性、环境温度稳定性、离子干扰（单一离子）、记忆效应、标样加入实验、实际水样比对检测、数据有效率、一致性、最小维护周期
《镉水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 763-2015） <sup>[11]</sup>		
《砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 764-2015） <sup>[12]</sup>		
《汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 926-2017） <sup>[13]</sup>		

## 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

标准编制组本着科学性、先进性和可操作性的原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善，制定本标准。不仅考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性及前瞻性。为满足地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水等水体中总镍在线监测的需求，本标准的制订原则是：

（1）本标准的适用范围、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，适于以不同原理方法为基础的仪器，易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

#### 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）<sup>[17]</sup>中的有关规定，有关镍水质自动在线监测仪的技术要求是在对镍水质自动在线监测仪器技术现状和国内外相关技术标准充分调研的基础上，结合我国水生态环境监测和管理的需求，重点参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 609-2019）<sup>[9]</sup>、《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测

方法》(HJ 377-2019)<sup>[6]</sup>3项最新颁布的水质自动在线监测仪器行业标准(以下简称“六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准”)的制修订思路,综合标准验证测试结果最终确定的。具体的技术要素与依据如下:

#### (1) 适用范围

参考上述已发布的标准,本标准的适用范围也包含3个层面的内容,分别是:本标准规定的内容,为镍水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法;本标准所规定的技术要求的使用范围,为适用于镍水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测;满足本标准规定的技术要求的仪器的适用范围,为主要应用于地表水、生活污水和工业废水等水体中总镍的测定。

其中仪器的适用范围的确定主要是依据镍水质自动在线监测仪(以下简称“仪器”)的量程。本标准提出镍水质自动在线监测仪的量程应包含:0.020 mg/L~2.00 mg/L,是依据国内外市场上现有镍水质自动在线监测仪器的技术现状(测定原理、定量下限、设计量程等),结合我国地表水环境质量标准、以及本标准验证测试中所开展的定量下限指标的测试结果来确定的,根据我国地表水环境质量标准和试验结果确定了该类仪器应达到的定量下限为0.020 mg/L,结合我国各项排放标准中镍的限值确定该类仪器至少应达到的量程上限为2.00 mg/L,依据此范围最终确定本标准规定的镍水质自动在线监测仪的主要应用水体。

#### (2) 量程和检测范围

六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准中规定了“量程范围”与“检测范围”2个概念,本标准进一步规范和明确二者的区别和关系。在本标准第3节术语和定义中增加对“量程”和“检测范围”的解释,量程是指仪器对目标测量物的测量范围,规范的主体为仪器,每个型号的仪器依据企业自身研发情况和市场策略可以具有不同的量程,也可以有单个或多个量程,本标准对每个型号仪器的设计量程不做明确的限制性要求,仅作可以满足环境管理需要的最低要求,本标准提出的量程下限主要参考地表水环境质量标准限值、仪器技术水平及验证试验结果,量程上限主要参考污染源排放标准限值;检测范围是指开展仪器性能指标检测时的浓度区间,规范的主体为检测,是仪器量程的一部分。仪器量程应包含的最小浓度区间作为本标准的检测范围。

#### (3) 技术要求

主要在仪器组成、基本要求、性能要求和安全要求4个方面进行规范。仪器组成的提出依据了国内外仪器工作原理和结构组成,结合地表水和污染源镍水质监测的需求,确定仪器基本组成以及各个组成部分应具备的功能。基本要求、性能要求和安全要求的提出参考了六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准,以及地表水监测和污染源监控对镍在线监测的管理需求。

#### (4) 性能指标与检测方法

主要参考六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准中规定的性能指标和检测方法,结合地表水和污染源对镍在线监测的管理需求,并充分考虑已发布标准实施过程中发现的问题,进一步优化性能指标和检测方法的设置,保证其科学性、可操作性和先进性。

选取6个型号镍水质自动在线监测仪器(每个型号3台仪器,共18台仪器),依据拟定

的性能指标和检测方法开展标准验证测试,根据测试结果判断各项性能指标拟定的技术要求是否合理,并最终确定技术要求的具体限值。对于示值误差、重复性等采用标准样品进行测试的性能指标,技术要求的设置需保证参与验证测试的仪器通过率不低于 80%;对于采用实际水样进行测试的性能指标,考虑水样的复杂性和随机性,技术要求的设置需保证参与验证测试的仪器通过率不低于 60%,避免技术要求设置过于严格。同时,达标结果需较为均匀地分布在技术要求规定的范围内,避免技术要求设置过于宽松。

## 4.2.2 技术路线图

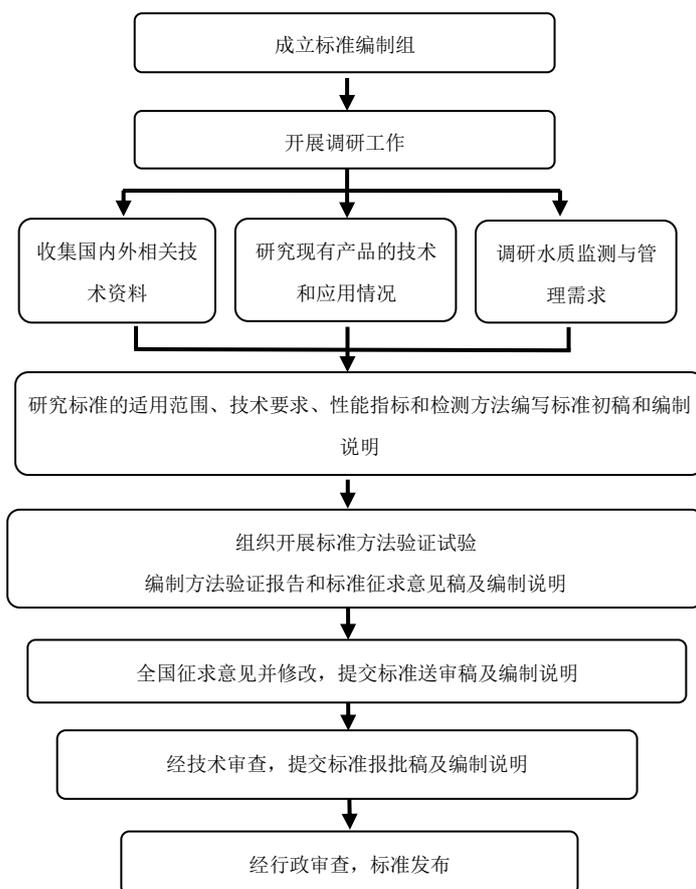


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 标准主要技术内容解释

### 5.1 标准主要内容

本标准主要包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、技术要求、性能指标、检测方法和操作说明书等部分。

(1) 适用范围：本标准规定了仪器的技术要求和性能指标及检测方法，适用于仪器的生产设计、应用选型和性能检测。规定了仪器量程应包含的浓度范围及主要应用水体。

(2) 规范性引用文件：明确了制订《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》所依据的标准规范。

(3) 术语和定义：明确了本标准中的术语和定义。

(4) 技术要求：明确了仪器的组成、基本要求、仪器各单元的性能要求及安全要求。

(5) 性能指标和检测方法：规定了仪器的检测范围、性能指标、检测条件、试剂及检测方法。

(6) 随机资料：明确规定仪器的说明书等随机资料必须包含的内容，以使用户日常校准和维护。

## 5.2 标准主要技术要求解释

### 5.2.1 适用范围

本标准规定了镍水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法，适用于镍水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。本标准规定镍水质自动在线监测仪的量程应包含：0.020 mg/L~2.00 mg/L，主要应用于地表水、生活污水和工业废水等水体中总镍的监测。

(1) 量程下限的确定：本标准规定的性能指标中要求镍水质自动在线监测仪器的定量下限不大于 0.020 mg/L，此浓度值作为该类仪器量程应包含的最小浓度区间的下限值。根据表 2 仪器技术调研表可知厂家自测的检出限最低为 0.002 mg/L，参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)<sup>[18]</sup>附录 A 中规定“一般情况下以 4 倍检出限作为测定下限”，目前市面上镍水质自动在线监测仪能够准确定量测定的最低浓度为 0.01 mg/L 左右。根据本标准验证试验中定量下限指标测试的结果，最终确定该类仪器的定量下限不大于 0.020 mg/L（详细数据及分析参见编制说明 5.3.2.2 节），即要求镍水质自动在线监测仪的量程范围下限不高于 0.020 mg/L。

根据表 1，地表水环境质量标准中规定集中式生活饮用水地表水源地镍的限值为 0.02 mg/L，符合本标准规定的定量下限指标的镍水质自动在线监测仪能够满足地表水监测的需求；海水水质标准规定第一类和第二类海水镍的限值为 0.005 mg/L 和 0.010 mg/L，可以判断目前绝大部分镍水质自动在线监测仪无法准确定量测定第一类和第二类海水水质。

(2) 量程上限的确定：《水污染源在线监测系统（COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 等）运行技术规范》（HJ 355-2019）<sup>[19]</sup>5.1.1 节中规定“在线监测仪器量程应根据现场实际水样排放浓度合理设置，量程上限应设置为现场执行的污染物排放标准限值 2~3 倍”，根据表 1 相关排放标准规定水污染物总镍的排放限值最大为 1.0 mg/L，因此本标准以镍排放限值最大值的 2 倍作为仪器至少应达到的量程上限。根据表 2 仪器技术调研表可知不同型号镍水质自动在线监测仪的量程基本包含 0 mg/L~2 mg/L 的浓度范围，可以满足污染源废水中总镍的监测。

(3) 适用水体的确定：基于以上分析，本标准规定镍水质自动在线监测仪器量程应包含的最小浓度区间为 0.020 mg/L~2.00 mg/L。根据编制说明 3.1 中调研结果可知目前市场上绝大部分镍水质自动在线监测仪测定的为总镍，同时相关排放标准中规定的均为总镍的限值，结合以上分析本标准规定的镍水质自动在线监测仪适用于地表水、生活污水和工业废水等水体中总镍的测定。

### 5.2.2 术语和定义

#### 5.2.2.1 量程与检测范围

相比于六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准，本标准“3 术语和定义”中增加了“3.1 量程”和“3.2 检测范围”，量程是指仪器对目标测量物的测量范围，即能够测量的浓度的

最大值和最小值的区间，规范的主体为仪器；检测范围是指性能指标检测时的浓度区间，是量程的一部分，规范的主体为检测。镍水质自动在线监测仪量程应包含的最小浓度区间作为本标准的检测范围，本标准所规定的性能指标均在检测范围内进行检测。

#### 5.2.2.2 重复性

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中规定“精密度”的定义为“在规定的测试条件下，仪器多次测试结果间的差异程度”，《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019)<sup>[16]</sup>中规定“重复性”的定义为“在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，仪器测量同一标准溶液的一致性，用相对标准偏差表示”。“重复性”的名称及定义更为科学明确，且与检测方法相对应，故本标准沿用《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019)<sup>[16]</sup>中“重复性”的名词和定义。

#### 5.2.2.3 电压影响和环境温度影响

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>术语及定义中为“电压稳定性”和“环境温度稳定性”，该2项性能指标是考核电压和环境温度的变化对仪器性能的影响，“稳定性”一词有歧义，故本标准中改为“电压影响”和“环境温度影响”，并对定义内容进行完善。

#### 5.2.2.4 运行日志

六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准中“运行日志”的定义均较为简略，对日志应包含的内容概况不全面，本标准定义为“仪器在运行过程中，自动记录的仪器运行流程信息、方法参数、运行参数等关键参数信息以及日常校准、标样核查、仪器故障、运行维护、参数变更、软件更新、操作人员等工作状态信息”，规定运行日志应包含仪器各组成单元或部件运行的流程信息，消解时间、消解温度、k值、b值等与监测结果直接相关的参数信息，以及日常维护、标样核查、仪器故障、运行维护、参数变更、软件更新、操作人员等仪器工作状态信息3部分内容。

#### 5.2.2.5 其他术语

示值误差、定量下限、零点漂移、量程漂移、离子干扰、记忆效应、最小维护周期、数据有效率、一致性偏差9项术语在《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中相关定义的基础上进一步完善确定。

#### 5.2.3 仪器组成

根据3.1中调研结果，目前市场上镍水质自动在线监测仪测定原理以基于国家标准分析方法改进优化后的分光光度法为主。根据仪器原理和测定过程，本标准规定镍水质自动在线监测仪的基本组成包括试剂贮存单元、进样/计量单元、消解单元、分析单元和控制单元。

与《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>规定的仪器组成相比,本标准规定仪器测定的为水体中镍的总量,故仪器组成中增加了将水样中镍单质及其化合物转化为镍离子的消解单元。

#### 5.2.4 基本要求

主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“4.2 基本要求”中4.2.1至4.2.7条款对仪器的标牌、显示器、外壳、主要部件标识及防护等级等方面做出规定。六价铬仪器标准中要求“4.2.7 仪器外壳应满足GB 4208规定的IP 52防护等级的要求”,本标准中提高为IP 54。IP 52为“当外壳的各垂直面在15°范围内倾斜时,垂直滴水应无有害影响”,IP 54为“向外壳各方向溅水无有害影响”,目前市场上绝大部分型号的镍水质自动在线监测仪器可以达到此要求。

#### 5.2.5 性能要求

##### 5.2.5.1 试剂贮存单元

主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“4.3.2 试剂贮存单元”中4.3.2.1至4.3.2.3条款对试剂贮存单元的材质、贮存的试剂量和试剂质量进行规定。

##### 5.2.5.2 进样/计量单元

主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“4.3.1 进样/计量单元”中4.3.1.1和4.3.1.2条款对进样/计量单元的材质和进样准确性做出规定。此外,本标准规定了“4.3.2.3 应保证水样进样的代表性,不应设置过滤装置”,以保证仪器测定的为水样中镍的总量。“不应设置过滤装置”此处所指的是镍水质自动监测仪器内部不应设有过滤装置。在实际应用中,镍水质自动监测仪器作为地表水水质自动监测站或水污染源在线监测系统的一部分,其进样水样的预处理过程由整套系统的采配水及预处理单元完成,因此仪器内部不需要设置过滤装置。

##### 5.2.5.3 消解单元

主要参考《汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》(HJ 926-2017)<sup>[13]</sup>“4.3.3 消解单元”中4.3.3.1至4.3.3.4条款对消解单元的消解方式、材质、功能和安全防护做出规定。

##### 5.2.5.4 分析单元

主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“4.3.3 分析单元”中4.3.3.1和4.3.3.2条款对分析单元的材质和信号输出进行规定。

##### 5.2.5.5 控制单元

主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“4.3.4 分析单元”中4.3.4.1至4.3.4.11条款对控制单元应具备的功能进行规定,包括异常信息记录、

上传及反馈功能、自动清洗功能、意外断电再次通电后自动排空清洗和复位功能、数据和运行日志采集、存储、处理、显示和输出等功能、具备三级操作管理权限、自动校准和自动标样核查功能、对不同测试数据添加维护标识功能、具有数字量通讯接口并可接收远程控制指令等功能，并对仪器测定结果表示和应满足的通讯协议做出规定。

HJ 609-2019 中要求控制单元应具备日常校准、参数变更的自动记录、保存和查询功能，本标准中对此功能进一步完善和细化，根据运行日志的定义，要求应具备日常校准、参数变更、软件版本更新的自动记录、保存和查询功能，形成日志记录，不可修改，保存时间不小于 1 a。应记录如下内容：

- a) 校准时间、校准内容、操作用户；
- b) 变更参数的名称、变更时间、变更前后参数值、操作用户；
- c) 历史软件版本号及时间、当前软件版本号及时间。

## 5.2.6 安全要求

本标准中“4.4 安全要求”规定镍水质自动在线监测仪器应满足的 3 个方面的安全要求。

(1) 绝缘电阻和绝缘强度：电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻和绝缘强度应满足《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)<sup>[20]</sup>的相关要求。

(2) 防电击：仪器运行正常和故障条件下均应具备防电击性能，仪器的可触及零部件不得出现危险带电，应符合《分析仪器的安全要求》(GB/T 34065-2017)<sup>[21]</sup>的相关要求。

(3) 警示标识：镍水质自动在线监测仪器在运行过程中涉及高温、高压等反应过程和腐蚀性的化学试剂，因此要求高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

## 5.3 标准主要性能指标和检测方法解释

### 5.3.1 性能指标及检测范围的确定

本标准规定的镍水质自动在线监测仪量程应包含的最小浓度区间 0.020 mg/L~2.00 mg/L 作为本标准的检测范围，本标准所规定的性能指标均在检测范围内进行检测。

考虑水质监测仪器技术标准的先进性和监测项目的相似性，本标准主要参考最新修订的且同属水质重金属监测仪器标准的《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>，其规定的性能指标包括示值误差、定量下限、重复性、零点漂移、量程漂移、电压稳定性、环境温度稳定性、离子干扰、记忆效应、实际水样比对检测、最小维护周期、数据有效率、一致性偏差。本标准沿用以上 13 项性能指标，并将“电压稳定性”和“环境温度稳定性”更名为“电压影响”和“环境温度影响”，具体指标设置如下：

(1) 示值误差、重复性、零点漂移、量程漂移 4 项指标评价仪器测定准确度、精密度和稳定性等基本性能。

(2) 定量下限指标考核仪器能够准确测定的最低浓度，判断其是否适用于地表水水质监测。

(3) 电压影响、环境温度影响、记忆效应和离子干扰 4 项指标考核仪器对环境因素变化、水质浓度波动和水中共存离子的抗干扰能力。

(4) 实际水样比对检测、最小维护周期和数据有效率 3 项指标共同考核仪器的现场适用性，以配合国家地表水和污染源水质监测的管理需求。

(5) 一致性偏差指标考核仪器生产的稳定性，反映厂家生产仪器的普遍水平。

### 5.3.2 性能指标技术要求和检测方法的确定

#### 5.3.2.1 示值误差

示值误差是六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准为代表的水质仪器新标准体系中反映监测仪器准确度的性能指标，是测量仪器最主要的计量特性之一。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，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。

本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.1 示值误差”的检测方法，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号进行修订，具体检测方法如下：

仪器分别对浓度值为检测范围上限值 20%、50%的标准溶液连续测量 6 次，计算每个标准溶液 6 次测定值的平均值与已知标准溶液浓度的相对误差，取 2 个标准溶液相对误差绝对值较大者作为示值误差的判定值。

标准溶液相对误差的计算方法见公式 (1)：

$$RE = \frac{\bar{\rho} - \rho}{\rho} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：RE——标准溶液的相对误差，%；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

$\rho$ ——标准溶液的浓度值，mg/L。

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)<sup>[9]</sup>中示值误差的技术要求±10%，本标准示值误差技术要求拟定±10%。参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照以上方法进行检测，检测结果如表 6 所示，18 台仪器的示值误差均在±10%以内，达标结果分布在-4.4%~4.0%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准示值误差的技术要求为±10%。

表 6 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
20% 0.4 mg/L	产品 1	0.83%	1.8%	1.5%
	产品 2	1.3%	-0.58%	-0.50%
	产品 3	-3.9%	1.2%	-2.5%
	产品 4	0.80%	3.2%	0.79%
	产品 5	4.0%	3.8%	0.72%
	产品 6	3.0%	-3.3%	-4.4%

50% 1.0 mg/L	产品 1	0.050%	1.3%	0.50%
	产品 2	-0.93%	0.47%	0.25%
	产品 3	-2.0%	-1.2%	4.0%
	产品 4	-0.50%	1.0%	1.4%
	产品 5	1.1%	0.97%	1.9%
	产品 6	1.2%	-0.97%	1.8%
技术要求	±10%			

### 5.3.2.2 定量下限

定量下限是六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准为代表的水质仪器新标准体系中反映监测仪器能够准确定量测定被测物质的最低浓度的性能指标，同样是测量仪器最主要的计量特性之一，也一定程度上决定了监测仪器的适用范围。《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）<sup>[18]</sup>中规定的“测量下限”为某种特定的环境监测分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度，该指标是与分析方法一一对应的确定值。与此概念不同，水质监测仪器标准中定量下限指标是对某一类水质自动在线监测仪器性能方面规定的技术要求，要求其能够准确定量测定被测物质的最低浓度不大于某一浓度值，实际某种型号的该类仪器的定量下限可以低于标准的规定值，故本标准中定量下限的技术要求为小于等于某浓度值。

六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准中定量下限的检测方法主要参考 ISO 标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》<sup>[7]</sup>，其中规定仪器连续测定检测范围 5% 的标准溶液 6 次，测定结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。由于部分水质自动在线监测仪器在测定不含被测物质的蒸馏水时，小于零的测定结果会以零值报出，无法全面反映仪器测定低浓度水样时的性能；同时，ISO 标准采用的检测范围上限 5% 的标准溶液浓度偏高，大于六价铬、氨氮和化学需氧量 3 种监测仪器检测范围的下限值，故六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准规定采用浓度大于零值且浓度较低的检测范围下限值的标准溶液。示值误差的定义为“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”，氨氮和化学需氧量 2 项仪器标准规定在保证示值误差满足 ±30% 的前提下，连续测定浓度为检测范围下限值的标准溶液 7 次，测量结果标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。本标准主要参考氨氮和化学需氧量 2 项仪器标准的检测方法，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）<sup>[17]</sup>对公式中字母符号进行修订，具体检测方法如下：

仪器在相同的条件下，连续测量浓度值为检测范围下限的标准溶液 7 次，按照公式（1）计算 7 次测定值的示值误差。

计算 7 次测定值的标准偏差  $S$ ，所得标准偏差的 10 倍为仪器的定量下限。计算方法见公式（2）和公式（3）：

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

式中： $S$ ——7次测定值的标准偏差，mg/L；  
 $n$ ——测量次数；  
 $\rho_i$ ——第*i*次测定值，mg/L；  
 $\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

$$LOQ = 10 \times S \dots\dots\dots (3)$$

式中：LOQ——定量下限，mg/L；  
 $S$ ——7次测定值的标准偏差，mg/L。

六价铬、氨氮和化学需氧量3项仪器标准中定量下限的技术要求为小于等于相应检测范围的下限值，氨氮和化学需氧量2项仪器标准同时规定示值误差满足±30%。本标准参考地表水镍的浓度限值，初步采用0.020 mg/L总镍标准溶液并按以上方法进行检测，结果如表7所示，15台仪器测试结果的示值误差分布在-20.7%~45.0%，5个厂家仪器中有3台仪器的测试结果不达标，其中一台为示值误差不达标为45.0%，另两台为定量下限不达标分别为0.028 mg/L和0.033 mg/L，其余达标结果分布在0.007 mg/L~0.020 mg/L之间，达标率80.0%，较为合理。因此，本标准定量下限的技术要求为在满足示值误差±30%前提下，镍水质自动在线监测仪定量下限≤0.020 mg/L，该类仪器适用于地表水、生活污水和工业废水等水体中总镍的监测。同时，镍水质自动在线监测仪器量程应包含的最小浓度区间的下限值为0.020 mg/L，本标准检测范围下限值为0.020 mg/L。

表 7 0.020 mg/L 标准溶液定量下限验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C	
0.02 mg/L	产品 1	示值误差 (%)	3.1	2.9	3.4	
		定量下限 (mg/L)	0.007	0.008	0.008	
	产品 2	示值误差 (%)	45.0	-11.4	15.7	
		定量下限 (mg/L)	0.006	0.008	0.011	
	产品 3	示值误差 (%)	-20.7	-21.4	-19.3	
		定量下限 (mg/L)	0.020	0.033	0.020	
	产品 4	示值误差 (%)	0.57	-25.3	-13.0	
		定量下限 (mg/L)	0.013	0.028	0.007	
	产品 5	示值误差 (%)	-7.1	-2.9	6.4	
		定量下限 (mg/L)	0.010	0.016	0.009	
	拟定指标			≤0.020 mg/L (示值误差±30%)		

### 5.3.2.3 重复性

重复性反映水质自动在线监测仪器在相同的测试条件下测量的重现性，是衡量水质监测仪器性能最基本的指标之一。根据编制说明5.2.2.2节中的解释，本标准沿用《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019)<sup>[16]</sup>中“重复性”的名词和定义，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)<sup>[9]</sup>“5.5.3 精密度”的检测方法,并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号进行修订,具体检测方法如下:

仪器测量浓度值为检测范围上限值50%的标准溶液,连续测量6次,计算6次测定值的相对标准偏差,以该相对标准偏差作为重复性的判定值。计算方式见公式(4):

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $S_r$ ——仪器的重复性, %;  
 $n$ ——测量次数;  
 $\rho_i$ ——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)<sup>[9]</sup>中精密度的技术要求≤5%,本标准示值误差技术要求拟定≤5%。参与验证的6个型号镍水质自动在线监测仪(每种型号3台)按照以上方法进行检测,检测结果如表8所示,18台仪器测试结果分布在0.17%~4.2%,达标率100%,技术要求拟定合理。因此,本标准重复性的技术要求为≤5%。

表 8 重复性验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.21%	0.17%	0.35%
产品 2	1.6%	4.2%	2.3%
产品 3	0.50%	0.29%	0.40%
产品 4	0.40%	2.2%	0.96%
产品 5	0.48%	0.26%	0.20%
产品 6	1.2%	0.97%	1.8%
技术要求	≤5%		

#### 5.3.2.4 零点漂移

零点漂移反映水质自动在线监测仪器连续测定低浓度样品时的稳定性,本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.4 零点漂移”的检测方法,并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号及解释进行修订,具体检测方法如下:

采用浓度值为检测范围下限值的标准溶液,1 h 测量 1 次,连续测量 24 h,取前 3 次测定值的平均值为初始测定值,计算后续测定值与初始测定值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。计算方式见公式(5)和公式(6):

$$\Delta\rho_i = |\rho_i - \rho_0| \dots\dots\dots (5)$$

式中： $\Delta\rho_i$ ——测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差，mg/L；

$\rho_i$ ——第*i*次测定值 ( $i \geq 4$ )，mg/L；

$\rho_0$ ——标准溶液初始测定值，mg/L。

$$ZD = \frac{\Delta\rho_{\max}}{\rho_{UL}} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：ZD——仪器的零点漂移，%；

$\Delta\rho_{\max}$ ——后续测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差中的最大值，mg/L；

$\rho_{UL}$ ——检测范围上限值，mg/L。

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)<sup>[9]</sup>中零点漂移的技术要求 $\leq 5\%$ ，本标准零点漂移技术要求拟定 $\leq 5\%$ 。参与验证的6个型号镍水质自动在线监测仪(每种型号3台)按照以上方法进行检测，检测结果如表9所示，18台仪器零点漂移均达标，结果分布在0.05%~0.49%，通过率100%，技术要求拟定合理。因此，本标准零点漂移的技术要求为 $\leq 5\%$ 。

表9 零点漂移验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.20%	0.27%	0.19%
产品 2	0.15%	0.20%	0.15%
产品 3	0.25%	0.49%	0.15%
产品 4	0.05%	0.06%	0.06%
产品 5	0.07%	0.14%	0.22%
产品 6	0.17%	0.13%	0.25%
技术要求	$\leq 5\%$		

### 5.3.2.5 量程漂移

量程漂移反映水质自动在线监测仪器连续测定高浓度样品时的稳定性，本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.5 量程漂移”的检测方法，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号及解释进行修订，具体检测方法如下：

采用浓度值为检测范围上限值80%的标准溶液，1h测量1次，连续测量24h，取前3次测定值的平均值为初始测定值，计算后续测定值与初始测定值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的百分率。计算见公式(7)和公式(8)：

$$\Delta\rho_i = |\rho_i - \rho_0| \dots\dots\dots (7)$$

式中： $\Delta\rho_i$ ——第*i*次测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差，mg/L；

$\rho_i$ ——第*i*次测定值 ( $i \geq 4$ )，mg/L；

$\rho_0$ ——标准溶液初始测定值，mg/L。

$$RD = \frac{\Delta\rho_{\max}}{\rho_{UL}} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：RD——仪器的量程漂移，%；

$\Delta\rho_{\max}$ ——后续测定值相对于标准溶液初始测定值的绝对误差中的最大值，mg/L；

$\rho_{UL}$ ——检测范围上限值，mg/L。

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)<sup>[9]</sup>中量程漂移的技术要求 $\leq 10\%$ ，本标准零点漂移技术要求拟定 $\leq 10\%$ 。参与验证的6个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照以上方法进行检测，检测结果如表10所示，18台仪器均达标，结果分布在0.02%~4.55%，通过率100%，技术要求拟定合理。因此，本标准量程漂移的技术要求为 $\leq 10\%$ 。

表 10 量程漂移验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.02%	0.02%	0.03%
产品 2	4.45%	4.55%	3.90%
产品 3	0.95%	1.36%	1.19%
产品 4	2.10%	1.70%	1.10%
产品 5	1.37%	1.42%	1.94%
产品 6	1.07%	0.62%	1.50%
技术要求	$\leq 10\%$		

### 5.3.2.6 电压影响

在现场应用时经常出现供电电压不稳定的情况，电压影响指标考核水质自动在线监测仪器对电压波动的抗干扰能力，本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.6 电压稳定性”的检测方法，为避免文字歧义本标准将此性能指标名称更改为“电压影响”，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号及解释进行修订，具体检测方法如下：

采用浓度值为检测范围上限值20%的标准溶液，仪器在初始电压220 V条件下连续测量3次，3次测定值的平均值为初始值；调节电压至242 V，测定同一标准溶液3次；调节电压至198 V，测定同一标准溶液3次，按照公式(9)计算电压变化引起的相对误差，取2个电压下相对误差绝对值较大者作为仪器电压影响的判定值。

$$RE_1 = \frac{\overline{\rho_2} - \overline{\rho_3}}{\overline{\rho_3}} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：RE<sub>1</sub>——电压变化引起的相对误差，%；

$\overline{\rho_2}$ ——工作电压242 V或198 V条件下3次测定值的平均值，mg/L；

$\bar{\rho}_3$ ——初始电压220 V条件下3次测定值的平均值，mg/L。

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中电压稳定性指标的技术要求±10%，《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019)<sup>[16]</sup>中电压影响试验技术要求均为±5%，结合编制组日常开展仪器适用性检测工作的数据和经验，目前绝大部分品牌的水质自动在线监测仪对抗电压影响的技术已很成熟，因此本标准拟定电压影响技术要求±5%。参与验证的6个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照以上方法进行检测，检测结果如表11所示，18台仪器测试结果均达标，结果分布在-2.8%~2.5%，通过率100%且结果均匀分布在-5.0%~5.0%范围内，技术要求拟定合理。本标准规定电压影响技术要求为±5%，相比于《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>有所收严。

表 11 电压影响验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.41%	0.82%	-0.33%
产品 2	1.2%	-2.8%	0.41%
产品 3	2.5%	0.99%	2.3%
产品 4	0.99%	0.20%	0.24%
产品 5	-2.1%	0.19%	1.5%
产品 6	0.97%	0.84%	1.4%
拟定指标	±5%		

### 5.3.2.7 环境温度影响

由于气候变化或站房空调故障等原因，监测仪器在现场应用时可能遇到环境温度过低或过高的情况，环境温度影响指标考核水质自动在线监测仪器对环境温度波动的抗干扰能力，本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.7 环境温度稳定性”的检测方法，为避免文字歧义本标准将此性能指标名称更改为“环境温度影响”，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号及解释进行修订，具体检测方法如下：

将仪器置于恒温室内，测量浓度值为检测范围上限值 80%的标准溶液，依次得到 20 ℃、5 ℃、20 ℃、40 ℃、20 ℃ 5 个恒温条件下放置 3 h 后的测量结果。按照公式 (10) 计算 5 ℃、40 ℃ 2 种条件下测定值与 3 次 20 ℃条件下测定值的平均值的相对误差，取相对误差绝对值较大者作为仪器环境温度影响的判定值。计算方式见公式 (10)：

$$RE_2 = \frac{\rho_4 - \bar{\rho}_5}{\bar{\rho}_5} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中：RE<sub>2</sub>——环境温度变化引起的相对误差，%；

$\rho_4$ ——5℃或40℃条件下测定值，mg/L；

$\rho_5$ ——20℃条件下3次测定值的平均值，mg/L。

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中环境温度稳定性指标的技术要求±10%，《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)<sup>[15]</sup>及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 377-2019)<sup>[16]</sup>中环境温度影响试验技术要求均为±5%，结合编制组日常开展仪器适用性检测工作的数据和经验，目前绝大部分品牌的水质自动在线监测仪对抗环境温度变化影响的技术已很成熟，因此本标准拟定环境温度影响技术要求±5%。参与验证的6个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号3台）按照以上方法进行检测，检测结果如表12所示，18台仪器中2台仪器测试结果不达标，为5.8%和6.9%，其余16台仪器均达标，结果分布在-2.7%~4.7%，通过率88.9%，技术要求拟定合理。本标准规定环境温度影响技术要求为±5%，相比于《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>有所收严。

表12 环境温度影响验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	1.7%	-2.1%	-2.7%
产品 2	3.8%	5.8%	3.0%
产品 3	3.6%	0.58%	0.40%
产品 4	0.62%	0.56%	0.25%
产品 5	-2.3%	6.9%	4.7%
产品 6	-1.3%	-0.86%	-0.34%
拟定指标	±5%		

### 5.3.2.8 离子干扰

实际水样成分复杂，可能含有干扰镍测定的其他重金属离子等组分，离子干扰指标考核镍水质自动在线监测仪器对水中共存离子的抗干扰能力。根据调研的镍水质自动在线监测仪测试原理主要的干扰离子，结合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)<sup>[2]</sup>等排放标准，最终确定本标准干扰离子的种类及浓度。

基于国家标准分析方法《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》(GB 11910-89)<sup>[3]</sup>的丁二酮肟分光光度法，根据 GB 11910-89 铁、钴、铜离子干扰镍的测定，可用 Na<sub>2</sub>-EDTA 溶液消除，本标准选择铁、钴、铜作为此方法干扰离子的代表；《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)<sup>[2]</sup>规定的第一类污染物最高允许排放浓度中总铬 1.5 mg/L 高于总镍 1.0 mg/L，故增加总铬作为实际水样中可能共存的浓度较高的重金属离子代表。本标准最终选择铁、钴、铜和总铬 4 种干扰离子，浓度为相关排放标准规定的限值最大值的 2 倍，详见表 13。

表13 干扰离子及其浓度

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)
------	---------------

铁	1.0
钴	2.0
铜	4.0
总铬	3.0

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)<sup>[9]</sup>“5.5.8 离子干扰”的检测方法,采用混合干扰离子标准溶液进行考核。相比于《铅水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 762-2015)<sup>[10]</sup>、《镉质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 763-2015)<sup>[11]</sup>、《砷水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 764-2015)<sup>[12]</sup>、《汞水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 926-2017)<sup>[13]</sup>4 项较早的重金属水质监测仪器标准中采用单一干扰离子的标准溶液,混合干扰离子更能体现仪器测定复杂水样时的性能。HJ 609-2019 中规定以 3 次混合干扰离子标准溶液测量结果的示值误差作为离子干扰的判定值,本标准进行了优化,以不含干扰离子标准溶液 3 次测量结果的平均值作为基准值,避免离子干扰与示值误差两项指标叠加考核,具体检测方法如下:

分别采用不含干扰离子和含有表 14 规定的混合干扰离子的标准溶液,镍离子浓度值均为检测范围上限值的 50%。仪器先连续测定不含干扰离子的标准溶液 3 次,以该 3 个数据的平均值为基准值,再连续测定 3 次含有混合干扰离子的标准溶液,按照公式(11)计算离子干扰。

$$RE_3 = \frac{\overline{\rho_6} - \overline{\rho_7}}{\overline{\rho_7}} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中:  $RE_3$ ——离子干扰引起的相对误差, %;

$\overline{\rho_6}$ ——含有干扰离子标准溶液 3 次测定值的平均值, mg/L;

$\overline{\rho_7}$ ——不含干扰离子标准溶液 3 次测定值的平均值, mg/L。

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)<sup>[9]</sup>中离子干扰的技术要求 $\pm 15\%$ ,本标准离子干扰技术要求拟定 $\pm 15\%$ 。参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪(每种型号 3 台)按照以上方法进行检测,检测结果如表 14 所示,18 台仪器中 1 台仪器测试结果不达标,为 17.4%,其余 17 台均达标,测试结果分布在 $-13.5\% \sim 11.5\%$ ,通过率 94.4%,技术要求拟定合理。因此,本标准离子干扰的技术要求为 $\pm 15\%$ 。

表 14 离子干扰验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	6.5%	6.4%	5.9%
产品 2	-5.2%	-13.5%	-12.2%
产品 3	-5.9%	2.2%	-12.0%
产品 4	1.7%	1.0%	1.2%
产品 5	5.3%	11.5%	17.4%
产品 6	5.2%	8.7%	6.4%
拟定指标	$\pm 15\%$		

### 5.3.2.9 记忆效应

当实际水样浓度波动很大或不同标准溶液浓度相差较大时，仪器完成上一次测量后，仪器管路中的残留可能对下一个测量结果产生影响，记忆效应指标实质上考核的是仪器的自动清洗功能。六价铬、氨氮和化学需氧量 3 项仪器标准中均规定了此性能指标，《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中“5.5.9 记忆效应”规定仪器连续测量 3 次浓度值为检测范围上限值 20% 的标准溶液后（测试结果不作考核），再依次测量浓度值为检测范围上限值 80% 和 20% 的标准溶液各 3 次，以 2 个标准溶液第 1 次测定值的示值误差的较大值作为离子干扰判定值。此检测方法将记忆效应与示值误差 2 个性能指标叠加考核，无法单独体现仪器记忆效应对测定结果的影响，方法不够科学。本标准进行了优化，规定仪器连续测量 3 次浓度值为检测范围上限值 20% 的标准溶液后（测试结果不作考核），再依次测量浓度值为检测范围上限值 80% 和 20% 的标准溶液各 7 次，分别计算 2 个浓度标准溶液第 1 次测定值相对于后 6 次测量平均值的相对误差，取相对误差绝对值较大者作为仪器记忆效应的判定值。依次测量低浓度、高浓度和低浓度的标准溶液，检测范围上限值 80% 标准溶液的相对误差考核仪器测定完低浓度水样或者标准溶液后记忆效应产生的负偏差；检测范围上限值 20% 标准溶液的相对误差考核仪器测定完高浓度水样或者标准溶液后记忆效应产生的正偏差。同时，采用第 1 次测定值相对于后 6 次测量平均值的相对误差表征记忆效应，避免与示值误差叠加考核。本标准具体检测方法如下：

仪器连续测量 3 次浓度值为检测范围上限值 20% 的标准溶液后（测试结果不作考核），再依次测量浓度值为检测范围上限值 80% 和 20% 的标准溶液各 7 次，分别计算 2 个浓度标准溶液第 1 次测定值相对于后 6 次测量平均值的相对误差，取相对误差绝对值较大者作为仪器记忆效应的判定值。

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=2}^n \rho_i}{6} \dots\dots\dots (12)$$

式中： $\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

$n$ ——测量次数；

$\rho_i$ ——第  $i$  次测定值 ( $i \geq 2$ )，mg/L。

$$RE_4 = \frac{\rho_1 - \bar{\rho}}{\bar{\rho}} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

式中： $RE_4$ ——记忆效应引起的相对误差，%；

$\rho_1$ ——2 个浓度标准溶液第 1 次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

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)<sup>[9]</sup>中记忆效应的技术要求  $\pm 10\%$ ，本标准记忆效应技术要求拟定  $\pm 10\%$ 。参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照以上方法进行检测，检测结果如表 15 所示，18 台仪器的测试结果均达标，测试结果分布在  $-7.3\% \sim 6.0\%$ ，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，

本标准记忆效应的技术要求为±10%。

表 15 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
20%→80%	产品 1	0%	0.69%	-0.060%
	产品 2	-1.4%	-2.4%	-0.7%
	产品 3	-0.88%	2.6%	4.8%
	产品 4	1.0%	0.060%	0.19%
	产品 5	1.6%	-1.1%	1.7%
	产品 6	4.6%	4.2%	-0.060%
80%→20%	产品 1	1.0%	2.5%	1.8%
	产品 2	-3.0%	-6.8%	-7.3%
	产品 3	-3.8%	-2.5%	2.0%
	产品 4	0.75%	1.0%	0.50%
	产品 5	2.1%	6.0%	4.4%
	产品 6	-0.75%	-1.0%	-4.0%
拟定指标		±10%		

### 5.3.2.10 实际水样比对检测

根据我国水生态环境监测的管理需求,水质自动在线监测仪器测定结果需要与国家标准生态环境监测分析方法具有一定可比性。目前,已发布的水质自动监测仪器技术标准中均规定了“实际水样比对”这项性能指标,目的是考核监测仪器对不同种类和浓度的实际水样测定结果与标准监测分析方法的可比性。六价铬、氨氮和化学需氧量3项最新发布的仪器标准中,实际水样比对指标采用浓度分段规定技术要求的方式,低浓度水样采用仪器测定结果与标准方法测定结果的绝对误差进行考核判定,高浓度水样采用两者的相对误差进行考核判定,避免了相对误差在低浓度段要求过严的现象。《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中“5.5.10 实际水样比对检测”规定选择3种实际水样,其浓度从低到高基本覆盖仪器的检测范围,分别用仪器和国家标准生态环境监测分析方法进行测量,每种水样用仪器测量次数不少于15次,用国家生态环境监测分析方法测量次数应不少于3次,在不同浓度区间分别计算每种实际水样测定值与国家生态环境监测分析方法测定值的平均值之间的误差绝对值的平均值或相对误差绝对值的平均值,作为仪器实际水样比对检测误差的判定值。本标准总体参考以上分段考核的检测方法,并对文字表述和公式进行修订,表述更为科学清晰,具体方法如下:

选择3种不同类型的实际水样,3种水样的总镍浓度基本平均分布在检测范围内。每种水样采用镍水质自动在线监测仪连续测量不少于15次,同时采用国家标准生态环境监测分析方法(GB 11910、GB 11912或HJ 776等)测量不少于3次。

当水样浓度在≤0.200 mg/L时,计算每种实际水样仪器测定值与国家标准生态环境监测分析方法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(14)。

$$\bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n} \dots\dots\dots (14)$$

式中： $\bar{E}$ ——实际水样测定绝对误差绝对值的平均值，mg/L；

$\rho_i$ ——第*i*次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}_R$ ——国家标准生态环境监测分析方法测定值的平均值，mg/L；

*n*——测量次数。

当水样浓度在>0.200 mg/L时，计算每种实际水样仪器测定值与国家标准生态环境监测分析方法测定值的平均值之间相对误差绝对值的平均值，计算方法见公式（15）。

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \bar{\rho}_R|}{n\bar{\rho}_R} \times 100\% \dots\dots\dots (15)$$

式中： $\overline{RE}$ ——实际水样测定相对误差绝对值的平均值，%；

$\rho_i$ ——第*i*次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}_R$ ——国家标准生态环境监测分析方法测定值的平均值，mg/L；

*n*——测量次数。

根据表 1《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）<sup>[1]</sup>规定地表水镍限值为 0.02 mg/L，《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）<sup>[2]</sup>规定总镍最高允许排放浓度为 1.0 mg/L。本标准实际水样比对检测以地表水环境质量标准限值的 10 倍以及污水综合排放标准限值的 20%为分界浓度，即 0.200 mg/L。当水样浓度≤0.200 mg/L 时以绝对误差判定，当水样浓度>0.200 mg/L 时以相对误差判定。水中镍的国家标准监测分析方法包括但不限于《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》（GB 11910-89）<sup>[3]</sup>、《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11912-89）<sup>[22]</sup>和《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）<sup>[23]</sup>，检测方法中规定采用以上国家标准监测分析方法中的 1 种即可。

《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》（HJ 609-2019）<sup>[9]</sup>中实际水样比对检测指标的技术要求为实际水样浓度≤0.400 mg/L 时，比对检测误差≤0.060 mg/L；实际水样浓度>0.400 mg/L 时，比对检测相对误差≤15%。经征求意见稿技术审查会专家组商定，考虑到手工分析方法存在约 10%的实验室间误差，以 15%为限值要求过于严格，建议调整为以 20%为限。结合编制组日常开展仪器适用性检测工作的数据和经验，目前六价铬、铅、镉、汞、砷 5 类水质重金属自动在线监测仪实际水样比对检测指标通过率较低，因此本标准拟定实际水样比对检测技术要求为实际水样浓度≤0.200 mg/L 时，比对检测误差≤0.040 mg/L；实际水样浓度>0.200 mg/L 时，比对检测相对误差≤20%。

参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照以上方法进行检测，3 种实际水样分别来自孝感市同兴五金表面处理产业园废水、安徽显闰环境工程有限公司-汇通汽车零部件废水和苏州瑞尔鑫金属科技有限公司废水，比对的国家标准监测方法为《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11912-89）<sup>[22]</sup>，实际水样浓度及比对检测结果如表 16 所示。18 台仪器低浓度水样测试结果分布在 0.003 mg/L~0.040 mg/L，比对检测

误差均 $\leq 0.040$  mg/L，通过率 100%；中浓度水样测试结果分布在 0.58%~16.8%，比对检测误差均 $\leq 20\%$ ，通过率 100%；高浓度水样测试结果分布在 0.18%~14.6%，比对检测误差均 $\leq 20\%$ ，通过率 100%。对于采用实际水样进行测试的性能指标，考虑水样的复杂性和随机性，参与验证测试的仪器通过率不低于 60%即可，技术要求拟定合理。因此，本标准实际水样比对检测技术要求为实际水样浓度 $\leq 0.200$  mg/L 时，比对检测误差 $\leq 0.040$  mg/L；实际水样浓度 $> 0.200$  mg/L 时，比对检测相对误差 $\leq 20\%$ 。

表 16 实际水样比对检测验证结果汇总

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
低浓度水样 0.15 mg/L	产品 1	0.007 mg/L	0.006 mg/L	0.009 mg/L
	产品 2	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	产品 3	0.016 mg/L	0.014 mg/L	0.016 mg/L
	产品 4	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	产品 5	0.030 mg/L	0.040 mg/L	0.030 mg/L
	产品 6	0.011 mg/L	0.011 mg/L	0.009 mg/L
中浓度水样 0.50 mg/L	产品 1	2.1%	0.8%	4.8%
	产品 2	6.3%	6.9%	6.4%
	产品 3	3.0%	1.6%	0.83%
	产品 4	1.6%	1.6%	2.0%
	产品 5	13.7%	14.4%	16.8%
	产品 6	0.58%	0.89%	0.84%
高浓度水样 0.85 mg/L	产品 1	1.1%	1.1%	0.80%
	产品 2	2.8%	3.3%	2.9%
	产品 3	1.3%	1.3%	4.6%
	产品 4	0.22%	0.18%	0.42%
	产品 5	14.5%	14.5%	14.6%
	产品 6	0.57%	0.56%	0.54%
拟定指标		实际水样浓度 $\leq 0.200$ mg/L 时，比对检测误差 $\leq 0.040$ mg/L； 实际水样浓度 $> 0.200$ mg/L 时，比对检测相对误差 $\leq 20\%$ 。		

### 5.3.2.11 最小维护周期及数据有效率

铅、镉、砷、汞、六价铬、氨氮和化学需氧量多项仪器标准中均规定了最小维护周期和数据有效率 2 项性能指标，最小维护周期衡量仪器稳定运行能力，并且能够给出明确的操作方法，更好地配合水环境监测管理需求；数据有效率是综合性指标，对于仪器效率有很好的描述，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。最小维护周期和数据有效率相较于 2003 年发布的 pH、电导率、浊度、溶解氧、高锰酸盐指数等水质自动监测仪器标准中“平均无故障连续运行时间”指标更明确且具有可操作性。《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>中“5.5.11 最小维护周期及数据有效率”规定仪器对水样进行连续测量，从测量开始计时，测量过程中不对仪器进行任何形式

的人工维护（包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等），直到仪器不能保持正常测量状态或连续 3 次测量的相对误差超过±10%，记录总运行时间（h）为仪器的最小维护周期。此期间各台仪器的数据有效率应达到 90%以上，数据有效率为有效数据个数与所有数据个数的比率。其中“相对误差”的表述不够清楚，且未给出无效数据的判定方法。本标准在此检测方法基础上进行修订，将“相对误差”改为“示值误差”，并给出无效数据的判定方法，具体如下：

仪器对水样进行连续测量，从测量开始计时，测量过程中不对仪器进行任何形式的人工维护（包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等），直到仪器不能保持正常测量状态或连续 3 次测量的示值误差超过±10%，记录总运行时间（h）为仪器的最小维护周期。在最小维护周期内示值误差超过±10%或缺失数据为无效数据，数据有效率为有效数据个数与所有数据个数的百分比，计算见公式（16）：

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \dots\dots\dots (16)$$

式中：D——数据有效率，%；

$D_e$ ——有效数据个数；

$D_t$ ——所有数据个数。

铅、镉、砷、汞、六价铬、氨氮和化学需氧量多项仪器标准中最小维护周期技术要求均为≥168 h，数据有效率技术要求均为≥90%。编制组进行了镍水质在线检测仪现场维护周期调研和征求意见，仪器所测试水样水质较好时，仪器维护周期需 15 d（360 h）；仪器所测实际水样较复杂时，仪表维护周期需 7 d（168 h），而现场均采用 7 d（168 h）统一维护周期，考虑仪器现场实际维护工作的一致性和同类标准技术要求的系统性，本标准拟定镍水质自动在线监测仪的最小维护周期≥168 h，数据有效率≥90%。参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照以上方法进行检测，不进行任何形式的人工维护（包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等）连续运行 7 d（168 h），期间测定检测范围内不同浓度的标准溶液。18 台仪器最小维护周期均达到 168 h，数据有效率检测结果如表 17 所示，18 台仪器的数据有效率均在 90%以上，达标率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准最小维护周期技术要求为≥168 h，数据有效率技术要求为≥90%。

表 17 数据有效率验证结果汇总

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

### 5.3.2.12 一致性偏差

一致性偏差是衡量同一批次仪器测量同一水样数据结果之间的差异，是考核仪器生产厂家生产仪器的稳定性，要求反映厂家生产仪器的普遍水平。同时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”仪器蒙混过关，促进仪器生产厂家生产过程中的质量保证和质量控制。本标准主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>“5.5.12 一致性偏差”的检测方法，并根据《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[17]</sup>对公式中字母符号及解释进行修订，具体检测方法如下：

仪器对水样进行连续测量，至少获得 168 组数据，抽取 3 台相同型号的仪器获得的数据  $C_{i,j}$  (其中  $i$  是仪器编号， $j$  是时段编号)，按照公式 (17) 计算第  $j$  时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差  $CM_j$ ，再按照公式 (18) 计算数据的一致性  $CM$ 。

$$CM_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t \left( \rho_{i,j} - \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \rho_{i,j}} \times 100\% \dots\dots\dots (17)$$

式中： $CM_j$ ——第  $j$  时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差，%；  
 $t$ ——仪器的台数；  
 $\rho_{i,j}$ ——第  $i$  台仪器  $j$  时段数据，其中  $i=1, 2, 3, j=1, 2, 3, \dots, \text{mg/L}$ 。

$$CM = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (CM_j)^2}{m}} \dots\dots\dots (18)$$

式中： $CM$ ——一致性偏差，%；  
 $m$ ——仪器的数据组数；  
 $CM_j$ ——第  $j$  时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差，%。

注：当  $CM_j > 10\%$  时则视为  $CM > 10\%$ 。

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)<sup>[9]</sup>中一致性偏差的技术要求  $\leq 10\%$ ，本标准一致性偏差技术要求拟定  $\leq 10\%$ 。参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照以上方法进行检测，检测结果如表 18 所示，18 台仪器测试结果分布在 0.57%~7.2%，达标率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准一致性偏差技术要求为  $\leq 10\%$ 。

表 18 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性
产品 1	0.62%
产品 2	5.5%
产品 3	0.57%
产品 4	7.2%

厂家	一致性
产品 5	2.2%
产品 6	2.9%
拟定指标	≤10%

## 6 与国内外相关标准的对比分析

### 6.1 与国内相关标准的对比分析

表 5 中 5 项现行标准同属于水质重金属在线监测仪器行业标准，且均为 2015 年后发布，具有监测参数相似性和标准编制先进性，故编制说明主要针对表 5 中的 5 项现行标准与本标准进行对比分析。《六价铬水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》(HJ 609-2019)<sup>[9]</sup>作为 2019 年修订的水质监测仪器新标准体系的代表，本标准的制订延续了六价铬仪器标准的基本框架与技术要求，根据水中镍自动监测的技术特点与管理要求对标准中的技术要求进行补充和完善，并结合日常仪器适用性检测工作的经验进一步优化性能指标和检测方法的设置，本标准与 HJ 609-2019 主要区别为：(1) 本标准明确了镍水质自动在线监测仪测定的是水中镍的总量：适用范围中规定主要应用于“水体中总镍的监测”，并要求镍水质自动在线监测仪器包含消解单元，标准中增加了对消解单元的性能要求。4.3.3 中明确了仪器“应采用高温、高压、紫外等消解方式，能够将水样中镍单质及其化合物全部转化为镍离子”；(2) 增加了“量程范围”与“检测范围”的定义；(3) 电压影响和环境温度影响技术要求有所收严，HJ 609-2019 中此两项指标技术要求为±10%，本标准为±5%；(4) 本标准对离子干扰和记忆效应的检测方法进行了优化，避免这两项指标与示值误差叠加考核。

与国内已发布的镉、铅、砷、汞水质自动在线监测仪器技术要求和检测方法比较，技术指标项目及要求基本相同，本标准汲取了 4 个标准的先进性，但同时考虑到地表水环境质量标准中对镍的规定没有进行 5 个水质类别的划分，再结合对生产厂家调研，仪器可同时满足地表水和污染源的监测需求，因此本标准不再将标准使用范围规定为 I 型和 II 型，而是统一一种型式，均需满足标准规定的检测范围。此外，本标准中性能指标和检测方法与镉、铅、砷、汞 4 项标准略有差别：参考国内外已经发布的水质在线监测仪器标准，重点参考 2019 年最新发布的六价铬、氨氮和 COD 监测仪器标准中性能指标的设置情况，去掉“标样加入实验”这一指标；离子干扰检测方法改为所有干扰离子同时加入标准溶液中进行测试，混合离子干扰更能体现仪器测定复杂水样时的性能。

### 6.2 与国外相关标准的对比分析

国外关于水质自动在线监测仪的标准中，欧盟、英国、德国环保署以 ISO 15839-2003 《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》<sup>[7]</sup> (EN ISO 15839-2006<sup>[24]</sup>, BS EN ISO 15839-2006<sup>[25]</sup>, DIN EN ISO 15839-2007<sup>[26]</sup>) 作为水质在线传感器/分析设备的规范和性能试验标准，全面地规定了标准的性能指标和检测方法；MCERTS 标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》<sup>[6]</sup>规定了仪器的检验方式和性能指标，并将检验方式分为实验室检验

和现场检验；美国 Battelle 研究所检测报告（Test/QA Plan for Pilot-Scale Verification of Continuous Emission Monitors for Mercury<sup>[4]</sup>, Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer<sup>[5]</sup>）中提出了重金属实验室检测方法。表 19 为以上国外标准中对水质自动在线监测仪器规定的主要性能指标，对示值误差、定量下限、重复性、漂移等进行了规定，同时还对仪器的电压影响、环境温度影响、离子干扰等抗干扰指标进行了要求，能够比较全面地反映在线监测仪器的性能，但其中大部分性能指标未规定限值，指导性和规范性不足。此外，结合我国地表水和废水水质监测的管理需求，《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》中增加了实际水样比对检测、最小维护周期、数据有效率和一致性偏差 4 项现场适用性指标，国外相关标准无法完全满足国内的管理需求。与国际上通用水质仪器标准比较，总体上以本标准为代表的国内水质仪器标准已达到或超过国际水平。通过国内水质仪器标准的制修订，也促进了仪器技术水平的发展。

表 19 国外水质自动在线监测仪器标准中规定的主要性能指标

性能指标	ISO <sup>[7]</sup>	MCERTS <sup>[6]</sup>	ETV <sup>[4]</sup>	ETV <sup>[5]</sup>	本标准	
示值误差	+	≤10%（或 7.5 μg/L）	+	—	±10%	
定量下限	+	—	—	+	≤0.020 mg/L（示值误差±30%）	
重复性	+	≤5%（或 3.75 μg/L）	+	+	≤5%	
零点漂移	—	漂移≤5%	+	—	≤5%	
量程漂移	—		—	—	≤10%	
电压影响	—	≤2.5%	—	—	±5%	
环境温度影响	+	≤5%	—	—	±5%	
离子干扰	+	—	+	+	±15%	
记忆效应	+	—	—	—	±10%	
实际水样比对检测	—	—	—	+	实际水样浓度 ≤0.200 mg/L	≤0.040 mg/L
					实际水样浓度> 0.200 mg/L	≤20%
最小维护周期	—	+	—	—	≥168 h	
数据有效率	—	—	—	—	≥90%	
一致性偏差	—	—	—	—	≤10%	
注：“+”表示对应标准中规定了此性能指标，但未对性能指标的数值进行规定，“—”表示对应标准中未规定此性能指标。						

## 7 标准验证

### 7.1 验证方案

本标准适用于镍水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测等工作，验证工作由中国环境监测总站和江苏省环境监测中心组织，在江苏省环境监测中心实验室通过仪器测试对方法进行标准验证（详见附件一：标准验证报告）。本次编制标准验证的方案：使用6种型号（每种型号3台）的镍水质自动在线监测仪器按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性能测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的拟定的技术指标进行比较最终确定标准规定的技术指标，保证标准各项性能指标的科学性和合理性。用于验证测试的6个型号仪器选择原则为：（1）覆盖目前市场上镍水质自动在线监测仪的主要测试原理；（2）仪器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；（3）生产厂家能够配合完成验证测试工作。

## 7.2 验证过程及结果

本次编制标准的验证工作主要由江苏省环境监测中心组织完成，于2019年10月~2020年6月按照标准编制文本中要求的性能指标和检测方法对6种型号共18台镍水质自动在线监测仪器的进行标准验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据并形成了标准验证报告，具体数据汇总与分析见附件1标准验证报告。

## 8 实施本标准的管理措施、技术措施建议

本标准在国际上没有相应的标准，主要参考《六价铬水质自动在线监测仪技术要求》、《镉水质自动在线监测仪器技术要求和检测方法》、《铅水质自动在线监测仪器技术要求和检测方法》、《汞水质自动在线监测仪器技术要求和检测方法》、《砷水质自动在线监测仪器技术要求和检测方法》、ISO标准《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》、美国标准《水质自动连续监测仪性能标准和检验规程》等标准中的部分内容。标准的技术要求和性能指标的提出是在分析大量实验数据基础上提出的，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水样进行测定，发现仪器对高色度、高浊度和成分非常复杂的实际水样的预处理能力和抗干扰能力需要进一步提高。

## 9 参考文献

- [1] GB 3838-2002 地表水环境质量标准。
- [2] GB 8978-1996 污水综合排放标准。
- [3] GB 11910-89 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法
- [4] Test/QA Plan for Pilot-Scale Verification of Continuous Emission Monitors for Mercury. November 30, 2000.
- [5] Environmental Technology Verification Report ETV Advanced Monitoring Systems Center Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer, Battelle, Columbus, Ohio 43201 August 2006.
- [6] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1 August 2010.
- [7] ISO 15839-2003 Water Quality On-line Sensors/analysing Equipment for Water Specifications and Performance tests.
- [8] ASTM D3864-12 Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis.
- [9] HJ 609-2019 六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [10] HJ 762-2015 铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [11] HJ 763-2015 镉水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [12] HJ 764-2015 砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [13] HJ 926 -2017 汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [14] DB 44/ T 1718-2015 镍水质自动在线监测仪技术要求。
- [15] HJ 101-2019 氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法。
- [16] HJ 377-2019 化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求及检测方法。
- [17] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南。
- [18] HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则。
- [19] HJ 355-2019 水污染源在线监测系统（CODCr、NH<sub>3</sub>-N 等）运行技术规范。
- [20] GB/T 15479-1995 工业自动化仪表绝缘电阻、绝缘强度技术要求和试验方法。
- [21] GB/T 34065-2017 分析仪器的安全要求。
- [22] GB 11912-89 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法。
- [23] HJ 776-2015 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。
- [24] EN ISO 15839-2006 water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests.
- [25] BS EN ISO 15839-2006 water quality on-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.
- [26] DIN EN ISO 15839-2007 Water quality - On-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests (ISO 15839:2003).

附件一：

# 标准验证报告

标准名称： 镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

项目主编单位： 中国环境监测总站

验证组织单位： 江苏省环境监测中心

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： 010-84943049

报告编写人及职称： 王雪娇 工程师

报告日期： 2021 年 3 月 20 日

### 1.1 验证测试依据

《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）。

### 1.2 验证测试地点及时间

2019年10月~2020年6月，验证测试地点为江苏省环境监测中心。

### 1.3 验证测试方法

选取6种型号（每种型号随机3台）镍水质自动在线监测仪器，对18台仪器开展《镍水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）“5.1 性能指标”中示值误差、定量下限等13项指标的性能检测，具体步骤如下：

（1）保证验证测试地点环境条件和测试水样性质符合征求意见稿“5.2 检测条件”的相关规定；

（2）按征求意见稿“5.3 试剂”配制性能指标测试需要的标准溶液，本标准使用的试剂详见表1.1，各台仪器完成分析测定所需的试剂由仪器厂家自行准备；

表 1.1 使用试剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
蒸馏水	—	符合国家标准 GB/T 6682 二级水以上纯水或市售纯水，电导率 < 3 $\mu$ S/cm	超纯水机制备
镍标准溶液	生态环境部标准样品研究所	500 mg/L	—
铁标准溶液	生态环境部标准样品研究所	1000 mg/L	—
钴标准溶液	坛墨质检科技股份有限公司	500 mg/L	—
铜标准溶液	坛墨质检科技股份有限公司	500 mg/L	—
总铬标准溶液	生态环境部标准样品研究所	500 mg/L	—

（3）按征求意见稿“5.4 实验准备”的规定连接待测仪器电源预热，并统一设定每台仪器的测试周期为1h，仪器的调试和校准由厂家人员自行完成；

（4）按征求意见稿“5.5 检测方法”中各项指标的检测方法开展测试，以仪器每个检测周期自动记录的最终结果作为每次测试的测定值，并按检测方法中的公式计算每台仪器每项性能指标的检测结果。每项性能指标检测期间，若某台仪器出现故障无法继续完成测试，则终止该台仪器的测试，待维修调试正常后重新测试；若仪器仅测试数据异常但未出现故障，则不进行维护继续实验至该指标测试结束，异常数据参与性能指标结果的计算；

（5）验证测试结果记录规范：相对误差和相对标准偏差结果参考 HJ 168-2020 中的规定“一般保留2位有效数字”；性能指标限值为10%、20%、30%、90%时，绝对值 $\geq$ 10%的结果保留3位有效数字。

(6) 根据验证测试结果对 13 项性能指标的技术要求拟定合理性进行判定：对于示值误差、重复性等采用标准样品进行测试的性能指标，技术要求的设置需保证参与验证测试的仪器通过率不低于 80%；对于采用实际水样进行测试的性能指标，考虑水样的复杂性和随机性，技术要求的设置需保证参与验证测试的仪器通过率不低于 60%，避免技术要求设置过于严格。同时，达标结果需较为均匀地分布在技术要求规定的范围内，避免技术要求设置过于宽松。若符合以上要求，则技术要求拟定合理；若不符合，则调整该项性能指标的技术要求并重新进行验证测试，直至符合要求为止。

#### 1.4 验证仪器基本情况

本标准验证测试共有 6 家企业参加，每个厂家随机选取 3 台仪器进行测试，详见表 1.2。用于验证测试的 6 个型号仪器选择原则为：(1) 覆盖目前市场上镍水质自动在线监测仪的主要测试原理；(2) 仪器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；(3) 生产厂家能够配合完成验证测试工作。

表 1.2 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
安徽皖仪科技股份有限公司	总镍水质在线自动监测仪	WS1518	3110620661907170007 3110620661907170003 3110620661907170008	过硫酸盐氧化—丁二酮肟分光光度法
力合科技(湖南)股份有限公司	镍水质分析仪	LFS-2002 (Ni)	L3831473 L19030521 L19030529	丁二酮肟光度比色法
中兴仪器(深圳)有限公司	总镍水质在线监测仪	C310	640000023647 640000023644 640000023645	丁二酮肟分光光度法
江苏德林环保技术有限公司	总镍自动在线分析仪	DL2016	DL262007011 DL262007012 DL262007013	丁二酮肟分光光度法
苏州科特环保股份有限公司	总镍在线自动监测仪	KT-0971	200415005 200415006 200415007	丁二酮肟分光光度法
杭州泽天科技有限公司	镍水质在线自动监测仪	MDet-5000TNi	SZCDTNi200005 SZCDTNi200010 SZCDTNi200015	丁二酮肟光度比色法

#### 1.5 仪器验证数据汇总

##### 1.5.1 示值误差

表 1.3 示值误差验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
20% 0.4 mg/L	产品 1	0.83%	1.8%	1.5%
	产品 2	1.3%	-0.58%	-0.50%
	产品 3	-3.9%	1.2%	-2.5%
	产品 4	0.80%	3.2%	0.79%
	产品 5	4.0%	3.8%	0.72%
	产品 6	3.0%	-3.3%	-4.4%
50% 1.0 mg/L	产品 1	0.050%	1.3%	0.50%
	产品 2	-0.93%	0.47%	0.25%
	产品 3	-2.0%	-1.2%	4.0%
	产品 4	-0.50%	1.0%	1.4%
	产品 5	1.1%	0.97%	1.9%
	产品 6	1.2%	-0.97%	1.8%
技术要求	±10%			

结论：18 台仪器的示值误差均在 ±10% 以内，达标结果分布在 -4.4% ~ 4.0%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准示值误差的技术要求为 ±10%。

### 1.5.2 定量下限

表 1.4 定量下限验证结果汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C	
0.02 mg/L	产品 1	示值误差	3.1%	2.9%	3.4%
		定量下限	0.007 mg/L	0.008 mg/L	0.008 mg/L
	产品 2	示值误差	45.0%	-11.4%	15.7%
		定量下限	0.006 mg/L	0.008 mg/L	0.011 mg/L
	产品 3	示值误差	-20.7%	-21.4%	-19.3%
		定量下限	0.020 mg/L	0.033 mg/L	0.020 mg/L
	产品 4	示值误差	0.57%	-25.3%	-13.0%
		定量下限	0.013 mg/L	0.028 mg/L	0.007 mg/L
	产品 5	示值误差	-7.1%	-2.9%	6.4%
		定量下限	0.010 mg/L	0.016 mg/L	0.009 mg/L
	技术要求	≤0.020 mg/L (示值误差 ±30%)			

结论：15 台仪器测试结果的示值误差分布在 -20.7% ~ 45.0%，5 个厂家仪器中有 3 台仪器的测试结果不达标，其中一台为示值误差不达标为 45.0%，另两台为定量下限不达标分别为 0.028 mg/L 和 0.033 mg/L，其余达标结果分布在 0.007 mg/L ~ 0.020 mg/L 之间，达标率 80.0%，较为合理。因此，本标准定量下限的技术要求为在满足示值误差 ±30% 前提下，镍水质自动在线监测仪定量下限 ≤ 0.020 mg/L。

### 1.5.3 重复性

表 1.5 重复性验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.21%	0.17%	0.35%
产品 2	1.6%	4.2%	2.3%
产品 3	0.50%	0.29%	0.40%
产品 4	0.40%	2.2%	0.96%
产品 5	0.48%	0.26%	0.20%
产品 6	1.2%	0.97%	1.8%
技术要求	≤5%		

结论：18 台仪器测试结果分布在 0.17%~4.2%，达标率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准重复性的技术要求为≤5%。

### 1.5.4 零点漂移

表 1.6 零点漂移验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.20%	0.27%	0.19%
产品 2	0.15%	0.20%	0.15%
产品 3	0.25%	0.49%	0.15%
产品 4	0.05%	0.06%	0.06%
产品 5	0.07%	0.14%	0.22%
产品 6	0.17%	0.13%	0.25%
技术要求	≤5%		

结论：18 台仪器的零点漂移均达标，结果分布在 0.05%~0.49%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准零点漂移的技术要求为≤5%。

### 1.5.5 量程漂移

表 1.7 量程漂移验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.02%	0.02%	0.03%
产品 2	4.45%	4.55%	3.90%
产品 3	0.95%	1.36%	1.19%
产品 4	2.10%	1.70%	1.10%
产品 5	1.37%	1.42%	1.94%
产品 6	1.07%	0.62%	1.50%
技术要求	≤10%		

结论：18 台仪器均达标，结果分布在 0.02%~4.55%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准量程漂移的技术要求为 $\leq 10\%$ 。

#### 1.5.6 电压影响

表 1.8 电压影响验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.41%	0.82%	-0.33%
产品 2	1.2%	-2.8%	0.41%
产品 3	2.5%	0.99%	2.3%
产品 4	0.99%	0.20%	0.24%
产品 5	-2.1%	0.19%	1.5%
产品 6	0.97%	0.84%	1.4%
技术要求	$\pm 5\%$		

结论：18 台仪器均达标，结果分布在-2.8%~2.5%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准规定电压影响技术要求为 $\pm 5\%$ 。

#### 1.5.7 环境温度影响

表 1.9 环境温度影响验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	1.7%	-2.1%	-2.7%
产品 2	3.8%	5.8%	3.0%
产品 3	3.6%	0.58%	0.40%
产品 4	0.62%	0.56%	0.25%
产品 5	-2.3%	6.9%	4.7%
产品 6	-1.3%	-0.86%	-0.34%
技术要求	$\pm 5\%$		

结论：18 台仪器中 2 台仪器测试结果不达标，为 5.8%和 6.9%，其余 16 台仪器均达标，结果分布在-2.7%~4.7%，通过率 88.9%，技术要求拟定合理。因此，本标准规定环境温度影响技术要求为 $\pm 5\%$ 。

#### 1.5.8 离子干扰（混合离子干扰）

表 1.10 离子干扰验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	6.5%	6.4%	5.9%
产品 2	-5.2%	-13.5%	-12.2%
产品 3	-5.9%	2.2%	-12.0%

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 4	1.7%	1.0%	1.2%
产品 5	5.3%	11.5%	17.4%
产品 6	5.2%	8.7%	6.4%
技术要求	±15%		

结论：18 台仪器中 1 台仪器测试结果不达标，为 17.4%，其余 17 台均达标，测试结果分布在-13.5%~11.5%，通过率 94.4%，技术要求拟定合理。因此，本标准离子干扰的技术要求为±15%。

### 1.5.9 记忆效应

表 1.11 记忆效应验证结果汇总表

厂家	标准溶液浓度	仪器 A	仪器 B	仪器 C
20%→80%	产品 1	0%	0.69%	-0.060%
	产品 2	-1.4%	-2.4%	-0.7%
	产品 3	-0.88%	2.6%	4.8%
	产品 4	1.0%	0.060%	0.19%
	产品 5	1.6%	-1.1%	1.7%
	产品 6	4.6%	4.2%	-0.060%
80%→20%	产品 1	1.0%	2.5%	1.8%
	产品 2	-3.0%	-6.8%	-7.3%
	产品 3	-3.8%	-2.5%	2.0%
	产品 4	0.75%	1.0%	0.50%
	产品 5	2.1%	6.0%	4.4%
	产品 6	-0.75%	-1.0%	-4.0%
技术要求	±10%			

结论：18 台仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-7.3%~6.0%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准记忆效应的技术要求为±10%。

### 1.5.10 实际水样比对检测

表 1.12 实际水样比对检测验证结果汇总

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C	
低浓度水样 0.15 mg/L	产品 1	0.007 mg/L	0.006 mg/L	0.009 mg/L
	产品 2	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	产品 3	0.016 mg/L	0.014 mg/L	0.016 mg/L
	产品 4	0.003 mg/L	0.003 mg/L	0.003 mg/L
	产品 5	0.030 mg/L	0.040 mg/L	0.030 mg/L
	产品 6	0.011 mg/L	0.011 mg/L	0.009 mg/L

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
中浓度水样 0.50 mg/L	产品 1	2.1%	0.8%	4.8%
	产品 2	6.3%	6.9%	6.4%
	产品 3	3.0%	1.6%	0.83%
	产品 4	1.6%	1.6%	2.0%
	产品 5	13.7%	14.4%	16.8%
	产品 6	0.58%	0.89%	0.84%
高浓度水样 0.85 mg/L	产品 1	1.1%	1.1%	0.80%
	产品 2	2.8%	3.3%	2.9%
	产品 3	1.3%	1.3%	4.6%
	产品 4	0.22%	0.18%	0.42%
	产品 5	14.5%	14.5%	14.6%
	产品 6	0.57%	0.56%	0.54%
技术要求		实际水样浓度 $\leq 0.200$ mg/L 时, 比对检测误差 $\leq 0.040$ mg/L; 实际水样浓度 $> 0.200$ mg/L 时, 比对检测相对误差 $\leq 20\%$		

结论: 18 台仪器低浓度水样测试结果分布在  $0.003$  mg/L $\sim 0.040$  mg/L, 比对检测误差均 $\leq 0.040$  mg/L, 通过率 100%; 中浓度水样测试结果分布在  $0.58\% \sim 16.8\%$ , 比对检测误差均 $\leq 20\%$ , 通过率 100%; 高浓度水样测试结果分布在  $0.18\% \sim 14.6\%$ , 比对检测误差均 $\leq 20\%$ , 通过率 100%。对于采用实际水样进行测试的性能指标, 考虑水样的复杂性和随机性, 参与验证测试的仪器通过率不低于 60% 即可, 技术要求拟定合理。因此, 本标准实际水样比对检测技术要求为实际水样浓度 $\leq 0.200$  mg/L 时, 比对检测误差 $\leq 0.040$  mg/L; 实际水样浓度 $> 0.200$  mg/L 时, 比对检测相对误差 $\leq 20\%$ 。

#### 1.5.11 最小维护周期及数据有效率

表 1.13 最小维护周期汇总

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	168 h	168 h	168 h
产品 2	168 h	168 h	168 h
产品 3	168 h	168 h	168 h
产品 4	168 h	168 h	168 h
产品 5	168 h	168 h	168 h
产品 6	168 h	168 h	168 h
技术要求	$\geq 168$ h		

表 1.14 数据有效率验证结果汇总

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	96.7%	96.7%	96.7%

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 2	96.7%	96.7%	96.7%
产品 3	96.7%	95.7%	96.7%
产品 4	95.7%	95.7%	95.7%
产品 5	96.7%	94.6%	93.3%
产品 6	96.7%	96.7%	96.7%
技术要求	≥90%		

结论：参与验证的 6 个型号镍水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）不进行任何形式的人工维护（包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等）连续运行 7 d（168 h），期间随机测定浓度为 0.4 mg/L、1.0 mg/L 和 1.6 mg/L 的标准溶液。18 台仪器最小维护周期均达到 168 h，数据有效率均在 90% 以上，达标率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准最小维护周期技术要求为 ≥168 h，数据有效率技术要求为 ≥90%。

#### 1.5.12 一致性偏差

表 1.15 一致性偏差验证结果汇总

验证厂家名称	一致性
1	0.62%
2	5.5%
3	0.57%
4	7.2%
5	2.2%
6	2.9%
拟定指标	≤10 %

结论：18 台仪器测试结果分布在 0.57%~7.2%，达标率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准一致性偏差技术要求为 ≤10%。

#### 1.6 标准验证结论

通过实验数据汇总和分析，将标准规定的性能指标确定如表 1.16。

表 1.16 镍水质自动在线监测仪性能指标

性能指标	技术要求
示值误差	±10%
定量下限	≤0.020 mg/L（示值误差 ±30%）
重复性	≤5%
零点漂移	≤5%

性能指标	技术要求	
量程漂移	≤10%	
电压影响	±5%	
环境温度影响	±5%	
离子干扰	±15%	
记忆效应	±10%	
实际水样比对检测	实际水样浓度≤0.200 mg/L	≤0.040 mg/L
	实际水样浓度>0.200 mg/L	≤20%
数据有效率	≥90%	
一致性偏差	≤10%	
最小维护周期	≥168 h	

## 1.7 仪器验证原始数据

### 1.7.1 示值误差

表 1.17 示值误差验证原始数据表

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.400	产品 1	0.402	0.408	0.406
		0.406	0.408	0.405
		0.403	0.408	0.405
		0.403	0.406	0.407
		0.404	0.408	0.407
		0.402	0.406	0.405
	产品 2	0.407	0.418	0.398
		0.392	0.405	0.412
		0.383	0.400	0.405
		0.394	0.398	0.389
		0.395	0.396	0.419
		0.397	0.397	0.389
	产品 3	0.381	0.399	0.404
		0.389	0.400	0.408
		0.388	0.399	0.416
		0.385	0.389	0.412
		0.382	0.399	0.410
		0.383	0.386	0.411
	产品 4	0.398	0.387	0.398
		0.402	0.413	0.402
		0.404	0.426	0.404

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
		0.404	0.417	0.404
		0.403	0.416	0.403
		0.408	0.417	0.408
		0.417	0.410	0.400
		0.416	0.417	0.402
		0.416	0.414	0.405
	产品 5	0.416	0.411	0.402
		0.416	0.411	0.404
		0.414	0.411	0.405
		0.390	0.389	0.389
		0.389	0.385	0.383
		0.388	0.384	0.382
	产品 6	0.390	0.391	0.385
		0.385	0.387	0.378
		0.386	0.385	0.377
		1.001	1.012	1.008
		1.001	1.010	1.004
		0.998	1.013	1.008
1.000	产品 1	0.998	1.014	1.008
		1.003	1.015	1.002
		1.002	1.012	1.000
		1.004	1.038	1.015
		0.995	1.033	1.007
		0.999	0.969	0.993
	产品 2	1.000	0.948	0.962
		1.032	1.028	1.025
		1.026	0.956	0.983
		0.972	1.013	1.044
		0.982	1.014	1.041
		0.983	1.007	1.043
产品 3	0.977	1.010	1.050	
	0.986	1.011	1.039	
	0.979	1.015	1.047	
	1.000	1.002	1.015	
	0.991	0.982	1.017	
	0.993	0.986	1.004	
产品 4	0.998	0.992	1.001	
	1.000	1.042	1.020	
	0.991	1.016	1.026	
	1.008	1.008	1.061	
	产品 5			

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
		1.011	1.011	0.964
		1.008	1.009	1.000
		1.014	1.010	1.074
		1.011	1.010	0.995
		1.014	1.009	1.021
		0.997	0.998	1.013
	产品 6	0.984	0.995	1.015
		0.989	0.985	1.019
		0.990	0.988	1.021
		0.984	0.990	1.019
		0.985	0.986	1.021

### 1.7.2 定量下限

表 1.18 定量下限验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.0219	0.0220	0.0216
	0.0209	0.0211	0.0211
	0.0207	0.0201	0.0208
	0.0209	0.0208	0.0199
	0.0199	0.0197	0.0215
	0.0196	0.0203	0.0194
	0.0205	0.0201	0.0204
产品 2	0.029	0.017	0.024
	0.029	0.017	0.022
	0.029	0.018	0.023
	0.029	0.018	0.023
	0.028	0.019	0.025
	0.029	0.017	0.022
	0.030	0.018	0.023
产品 3	0.017	0.015	0.017
	0.014	0.015	0.016
	0.015	0.016	0.017
	0.018	0.010	0.016
	0.018	0.016	0.017
	0.016	0.021	0.018
	0.013	0.017	0.012
产品 4	0.020	0.020	0.020

厂家	测试结果 (mg/L)		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	0.021	0.020	0.021
	0.020	0.019	0.020
	0.020	0.019	0.020
	0.020	0.019	0.020
	0.020	0.019	0.019
	0.019	0.019	0.019
	产品 5	0.0181	0.0139
0.0201		0.0124	0.0186
0.0201		0.0132	0.0171
0.0208		0.0117	0.0171
0.0221		0.0185	0.0178
0.0208		0.0171	0.0171
0.0188		0.0178	0.0163
产品 6	0.019	0.021	0.022
	0.020	0.019	0.022
	0.017	0.018	0.019
	0.018	0.021	0.021
	0.019	0.017	0.022
	0.019	0.021	0.022
	0.018	0.019	0.021

### 1.7.3 重复性

表 1.19 重复性验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	1.001	1.012	1.008
	1.001	1.010	1.004
	0.998	1.013	1.008
	0.998	1.014	1.008
	1.003	1.015	1.002
	1.002	1.012	1.000
产品 2	1.004	1.038	1.015
	0.995	1.033	1.007
	0.999	0.969	0.993
	1.000	0.948	0.962
	1.032	1.028	1.025
	1.026	0.956	0.983
产品 3	0.972	1.013	1.044

厂家	测试结果 (mg/L)		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	0.982	1.014	1.041
	0.983	1.007	1.043
	0.977	1.010	1.050
	0.986	1.011	1.039
	0.979	1.015	1.047
	1.000	1.002	1.015
产品 4	0.991	0.982	1.017
	0.993	0.986	1.004
	0.998	0.992	1.001
	1.000	1.042	1.020
	0.991	1.016	1.026
产品 5	0.996	1.003	1.006
	1.008	1.005	1.010
	1.006	1.009	1.007
	1.005	1.004	1.009
	1.010	1.005	1.005
	1.008	1.002	1.008
产品 6	0.997	0.998	1.013
	0.984	0.995	1.015
	0.989	0.985	1.019
	0.990	0.988	1.021
	0.984	0.990	1.019
	0.985	0.986	1.021

#### 1.7.4 零点漂移

表 1.20 零点漂移验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
产品 1	0.022	0.021	0.020	0.022	0.020	0.020	0.022	0.020	0.020
	0.021	0.020	0.020	0.021	0.020	0.021	0.021	0.020	0.020
	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021	0.019	0.021	0.020	0.020
	0.021	0.021	0.020	0.021	0.021	0.020	0.020	0.020	0.019
	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019	0.022	0.020	0.021
	0.020	0.020	0.020	0.020	0.018	0.022	0.019	0.020	0.020
	0.021	0.019	0.019	0.020	0.018	0.023	0.020	0.020	0.021
	0.020	0.019	0.021	0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020
产品 2	0.007	0.007	0.007	-0.003	-0.005	-0.002	0.001	0.005	0.005
	0.007	0.007	0.007	-0.004	-0.007	-0.005	0.002	0.001	0.002

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	0.007	0.007	0.007	-0.005	-0.006	-0.006	0.003	0.002	0.003
0.006	0.007	0.007	-0.007	-0.005	-0.004	0.001	0.004	0.001	
0.004	0.008	0.006	-0.005	-0.007	-0.004	0.003	0.001	0.004	
0.005	0.006	0.006	-0.008	-0.005	-0.005	0.004	0.003	0.005	
0.006	0.006	0.006	-0.003	-0.006	-0.005	0.003	0.002	0.002	
0.005	0.008	0.006	-0.004	-0.002	-0.005	0.002	0.004	0.003	
产品 3	0.012	0.015	0.015	0.019	0.012	0.016	0.020	0.016	0.017
	0.015	0.016	0.015	0.013	0.016	0.015	0.017	0.017	0.018
	0.016	0.015	0.019	0.014	0.015	0.012	0.014	0.017	0.020
	0.014	0.015	0.017	0.013	0.013	0.017	0.016	0.016	0.019
	0.013	0.018	0.018	0.014	0.013	0.022	0.016	0.016	0.018
	0.019	0.018	0.013	0.014	0.012	0.023	0.017	0.015	0.016
	0.013	0.021	0.017	0.015	0.016	0.025	0.015	0.016	0.016
0.016	0.015	0.016	0.016	0.015	0.015	0.019	0.016	0.017	
产品 4	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	0.019
	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.021	0.019	0.020
	0.020	0.020	0.020	0.022	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019
	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020	0.019
产品 5	0.016	0.016	0.015	0.013	0.011	0.014	0.016	0.013	0.012
	0.016	0.015	0.017	0.014	0.014	0.014	0.016	0.013	0.011
	0.015	0.016	0.016	0.013	0.014	0.012	0.015	0.012	0.011
	0.015	0.016	0.015	0.013	0.014	0.014	0.015	0.012	0.012
	0.015	0.016	0.016	0.016	0.013	0.012	0.013	0.012	0.011
	0.015	0.016	0.015	0.015	0.012	0.012	0.013	0.012	0.011
	0.016	0.016	0.015	0.013	0.013	0.012	0.013	0.013	0.012
	0.016	0.015	0.015	0.014	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011
产品 6	0.019	0.017	0.021	0.018	0.018	0.022	0.021	0.019	0.023
	0.018	0.022	0.017	0.019	0.021	0.018	0.020	0.021	0.021
	0.019	0.018	0.019	0.018	0.019	0.019	0.020	0.021	0.022
	0.019	0.019	0.018	0.019	0.022	0.019	0.022	0.023	0.019
	0.018	0.019	0.018	0.019	0.019	0.018	0.020	0.020	0.021
	0.019	0.019	0.019	0.018	0.018	0.019	0.022	0.024	0.022
	0.018	0.018	0.020	0.017	0.019	0.020	0.023	0.025	0.020
	0.018	0.019	0.019	0.019	0.017	0.020	0.022	0.022	0.022

1.7.5 量程漂移

表 1.21 量程漂移验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
产品 1	1.608	1.603	1.598	1.607	1.605	1.607	1.594	1.596	1.599
	1.606	1.601	1.606	1.609	1.618	1.608	1.611	1.609	1.599
	1.607	1.608	1.596	1.602	1.603	1.598	1.609	1.602	1.603
	1.597	1.602	1.603	1.600	1.607	1.607	1.594	1.591	1.596
	1.596	1.599	1.603	1.609	1.606	1.603	1.605	1.600	1.599
	1.603	1.603	1.599	1.613	1.603	1.612	1.603	1.594	1.600
	1.600	1.610	1.607	1.606	1.612	1.603	1.611	1.596	1.598
	1.600	1.601	1.597	1.610	1.607	1.605	1.599	1.596	1.597
产品 2	1.637	1.648	1.641	1.678	1.691	1.678	1.648	1.691	1.678
	1.644	1.658	1.666	1.683	1.653	1.683	1.673	1.653	1.683
	1.645	1.675	1.553	1.707	1.697	1.650	1.707	1.697	1.650
	1.670	1.653	1.666	1.687	1.681	1.656	1.687	1.681	1.656
	1.665	1.649	1.639	1.699	1.736	1.664	1.699	1.636	1.664
	1.651	1.656	1.685	1.699	1.598	1.684	1.699	1.598	1.684
	1.657	1.643	1.647	1.702	1.678	1.642	1.702	1.678	1.642
	1.625	1.659	1.641	1.702	1.687	1.657	1.702	1.687	1.657
产品 3	1.536	1.559	1.556	1.611	1.633	1.628	1.666	1.681	1.684
	1.553	1.550	1.566	1.594	1.624	1.634	1.661	1.683	1.684
	1.551	1.542	1.566	1.621	1.633	1.634	1.672	1.676	1.685
	1.546	1.562	1.556	1.616	1.620	1.631	1.673	1.681	1.688
	1.531	1.550	1.562	1.618	1.626	1.635	1.663	1.684	1.688
	1.552	1.549	1.562	1.612	1.624	1.636	1.662	1.678	1.681
	1.557	1.561	1.562	1.620	1.624	1.627	1.672	1.676	1.690
	1.563	1.539	1.558	1.616	1.627	1.628	1.679	1.679	1.690
产品 4	1.597	1.594	1.604	1.592	1.600	1.607	1.597	1.615	1.594
	1.590	1.612	1.596	1.600	1.601	1.629	1.590	1.594	1.612
	1.533	1.588	1.598	1.590	1.608	1.632	1.588	1.612	1.593
	1.608	1.606	1.607	1.591	1.618	1.630	1.608	1.588	1.604
	1.590	1.597	1.609	1.602	1.572	1.629	1.590	1.606	1.598
	1.607	1.592	1.589	1.610	1.622	1.625	1.607	1.597	1.599
	1.612	1.612	1.592	1.601	1.630	1.615	1.604	1.589	1.603
	1.615	1.593	1.594	1.610	1.630	1.596	1.612	1.598	1.594
产品 5	1.579	1.588	1.583	1.591	1.593	1.591	1.565	1.583	1.612
	1.588	1.583	1.598	1.581	1.613	1.603	1.577	1.568	1.577
	1.586	1.612	1.596	1.599	1.597	1.599	1.579	1.580	1.571
	1.585	1.586	1.589	1.593	1.590	1.562	1.576	1.573	1.569

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	1.586	1.569	1.572	1.597	1.582	1.589	1.576	1.580	1.567
厂家	1.583	1.592	1.588	1.597	1.592	1.594	1.576	1.575	1.564
	1.580	1.586	1.585	1.600	1.595	1.578	1.577	1.579	1.570
	1.584	1.586	1.586	1.595	1.599	1.595	1.577	1.577	1.573
	1.589	1.604	1.603	1.590	1.599	1.607	1.692	1.696	1.685
产品 6	1.586	1.600	1.592	1.585	1.589	1.604	1.680	1.695	1.688
	1.588	1.603	1.603	1.591	1.604	1.602	1.690	1.680	1.695
	1.604	1.594	1.602	1.594	1.599	1.601	1.687	1.686	1.687
	1.596	1.596	1.605	1.608	1.595	1.591	1.687	1.694	1.687
	1.609	1.588	1.592	1.601	1.603	1.593	1.702	1.694	1.688
	1.601	1.593	1.610	1.591	1.591	1.598	1.658	1.681	1.692
	1.590	1.596	1.608	1.595	1.599	1.594	1.690	1.697	1.686

### 1.7.6 电压影响

表 1.22 电压影响验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	220 V	242 V	198 V	220 V	242 V	198 V	220 V	242 V	198 V
产品 1	0.403	0.406	0.403	0.408	0.408	0.411	0.403	0.408	0.402
	0.406	0.408	0.406	0.402	0.412	0.405	0.411	0.401	0.412
	0.408	0.408	0.408	0.406	0.406	0.406	0.405	0.406	0.405
产品 2	0.405	0.408	0.417	0.412	0.416	0.402	0.407	0.411	0.416
	0.401	0.412	0.406	0.408	0.409	0.410	0.419	0.404	0.405
	0.412	0.403	0.410	0.415	0.413	0.400	0.402	0.408	0.412
产品 3	0.399	0.389	0.404	0.404	0.401	0.416	0.399	0.389	0.400
	0.400	0.399	0.408	0.399	0.389	0.400	0.399	0.399	0.416
	0.399	0.386	0.416	0.404	0.402	0.408	0.399	0.396	0.408
产品 4	0.398	0.404	0.396	0.406	0.404	0.396	0.404	0.406	0.404
	0.402	0.403	0.401	0.404	0.403	0.401	0.406	0.403	0.401
	0.404	0.408	0.405	0.403	0.408	0.405	0.404	0.407	0.408
产品 5	0.413	0.409	0.412	0.411	0.414	0.413	0.403	0.402	0.404
	0.409	0.406	0.387	0.412	0.411	0.413	0.401	0.418	0.406
	0.413	0.410	0.411	0.413	0.411	0.413	0.405	0.407	0.409
产品 6	0.375	0.374	0.374	0.390	0.389	0.399	0.389	0.380	0.385
	0.378	0.376	0.377	0.396	0.396	0.386	0.391	0.384	0.385
	0.380	0.372	0.372	0.398	0.391	0.389	0.383	0.383	0.381

### 1.7.7 环境温度影响

表 1.23 环境温度影响验证原始数据表

厂家	温度 (°C)	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	20	1.605	1.604	1.612
	5	1.628	1.628	1.629
	20	1.598	1.607	1.611
	40	1.579	1.571	1.568
	20	1.598	1.603	1.611
产品 2	20	1.603	1.586	1.617
	5	1.589	1.532	1.621
	20	1.631	1.592	1.609
	40	1.678	1.695	1.654
	20	1.617	1.628	1.592
产品 3	20	1.536	1.611	1.666
	5	1.546	1.616	1.673
	20	1.553	1.594	1.672
	40	1.531	1.618	1.663
	20	1.551	1.621	1.672
产品 4	20	1.593	1.600	1.600
	5	1.532	1.592	1.598
	20	1.602	1.590	1.597
	40	1.605	1.602	1.602
	20	1.601	1.591	1.591
产品 5	20	1.577	1.601	1.599
	5	1.540	1.552	1.657
	20	1.572	1.592	1.627
	40	1.604	1.707	1.525
	20	1.579	1.596	1.574
产品 6	20	1.591	1.589	1.586
	5	1.574	1.579	1.589
	20	1.600	1.597	1.591
	40	1.586	1.581	1.583
	20	1.591	1.592	1.588

### 1.7.8 离子干扰

表 1.24 离子干扰验证原始数据表

厂家	标准溶液	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	不含干扰离子	0.965	1.047	0.954
		0.995	0.974	0.979
		1.040	0.979	1.067
	含混合干扰离子	1.061	1.068	1.066
		1.071	1.059	1.058
		1.063	1.066	1.054
产品 2	不含干扰离子	1.027	0.929	1.041
		0.951	1.066	1.003
		1.022	1.005	0.956
	含混合干扰离子	0.945	0.850	0.859
		0.952	0.871	0.883
		0.946	0.873	0.891
产品 3	不含干扰离子	0.983	0.966	1.044
		1.060	1.039	0.955
		0.957	1.001	1.001
	含混合干扰离子	0.944	1.062	0.888
		0.944	0.998	0.877
		0.934	1.007	0.876
产品 4	不含干扰离子	1.033	0.979	1.019
		0.960	0.996	0.976
		1.007	0.966	1.005
	含混合干扰离子	0.992	1.002	1.014
		1.042	0.982	1.017
		1.016	0.986	1.004
产品 5	不含干扰离子	1.012	1.052	1.014
		0.996	0.974	0.960
		0.992	0.968	0.924
	含混合干扰离子	1.053	1.113	1.113
		1.052	1.115	1.174
		1.054	1.111	1.115
产品 6	不含干扰离子	1.011	1.004	0.994
		1.021	0.981	0.961
		1.029	1.055	1.071
	含混合干扰离子	1.065	1.101	1.065
		1.073	1.085	1.073
		1.082	1.119	1.082

1.7.9 记忆效应

表 1.25 记忆效应验证原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	20%	80%	20%	20%	80%	20%	20%	80%	20%
产品 1	0.404	1.600	0.404	0.407	1.611	0.410	0.407	1.599	0.407
	0.403	1.606	0.404	0.408	1.619	0.405	0.404	1.599	0.407
	0.404	1.597	0.404	0.409	1.602	0.406	0.407	1.597	0.405
	—	1.609	0.424	—	1.555	0.393	—	1.602	0.394
	—	1.617	0.377	—	1.608	0.380	—	1.591	0.399
	—	1.620	0.387	—	1.648	0.408	—	1.609	0.390
	—	1.551	0.404	—	1.568	0.408	—	1.602	0.405
产品 2	0.380	1.578	0.388	0.382	1.561	0.373	0.385	1.589	0.371
	0.383	1.640	0.386	0.384	1.622	0.379	0.382	1.604	0.373
	0.386	1.614	0.379	0.381	1.616	0.378	0.380	1.611	0.376
	—	1.585	0.420	—	1.616	0.404	—	1.618	0.397
	—	1.596	0.415	—	1.585	0.411	—	1.585	0.428
	—	1.605	0.412	—	1.588	0.405	—	1.588	0.405
	—	1.560	0.388	—	1.573	0.423	—	1.594	0.421
产品 3	0.389	1.586	0.385	0.391	1.641	0.390	0.402	1.676	0.408
	0.387	1.585	0.387	0.389	1.646	0.390	0.409	1.660	0.408
	0.381	1.583	0.387	0.383	1.639	0.390	0.402	1.681	0.407
	—	1.600	0.393	—	1.585	0.408	—	1.567	0.399
	—	1.617	0.394	—	1.584	0.410	—	1.567	0.405
	—	1.609	0.422	—	1.588	0.407	—	1.581	0.398
	—	1.606	0.417	—	1.558	0.395	—	1.544	0.383
产品 4	0.397	1.612	0.404	0.400	1.601	0.404	0.402	1.603	0.402
	0.402	1.608	0.403	0.392	1.581	0.403	0.399	1.588	0.404
	0.405	1.610	0.401	0.410	1.591	0.401	0.401	1.595	0.401
	—	1.611	0.405	—	1.603	0.393	—	1.581	0.404
	—	1.596	0.389	—	1.606	0.404	—	1.568	0.382
	—	1.554	0.401	—	1.592	0.394	—	1.631	0.409
	—	1.597	0.407	—	1.627	0.405	—	1.637	0.400
产品 5	0.412	1.575	0.409	0.413	1.582	0.424	0.404	1.627	0.418
	0.387	1.587	0.403	0.413	1.601	0.422	0.406	1.599	0.417
	0.411	1.586	0.405	0.413	1.592	0.423	0.409	1.627	0.417
	—	1.537	0.403	—	1.607	0.410	—	1.586	0.387
	—	1.538	0.403	—	1.609	0.381	—	1.600	0.382
	—	1.500	0.394	—	1.585	0.381	—	1.566	0.396
	—	1.554	0.392	—	1.605	0.383	—	1.623	0.402

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	20%	80%	20%	20%	80%	20%	20%	80%	20%
产品 6	0.391	1.674	0.397	0.396	1.667	0.396	0.380	1.599	0.384
	0.389	1.694	0.395	0.389	1.686	0.389	0.383	1.582	0.379
	0.391	1.704	0.395	0.393	1.698	0.390	0.393	1.588	0.380
	—	1.576	0.402	—	1.523	0.406	—	1.583	0.395
	—	1.580	0.412	—	1.574	0.410	—	1.620	0.384
	—	1.582	0.392	—	1.581	0.418	—	1.608	0.393
	—	1.464	0.404	—	1.538	0.387	—	1.614	0.382

### 1.7.10 实际水样比对检测

表 1.26 实际水样比对检测验证标准监测分析方法测定原始数据表

厂家	序号	测试结果 (mg/L)		
		低	中	高
产品 1	1	0.143	0.489	0.890
	2	0.146	0.511	0.810
	3	0.159	0.504	0.840
产品 2	1	0.005	0.198	0.908
	2	0.006	0.192	0.913
	3	0.005	0.189	0.901
产品 3	1	0	0.5	1.6
	2	0	0.5	1.6
	3	0	0.5	1.6
产品 4	1	0.053	0.151	1.323
	2	0.052	0.155	1.326
	3	0.048	0.152	1.320
产品 5	1	0.0755	0.6722	1.6585
	2	0.0801	0.6646	1.6136
	3	0.0794	0.6800	1.6551
产品 6	1	0.162	0.382	1.589
	2	0.178	0.377	1.580
	3	0.173	0.385	1.598

表 1.27 实际水样比对检测验证仪器原始数据表

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高
产品 1	0.136	0.487	0.856	0.152	0.505	0.872	0.145	0.532	0.845
	0.148	0.502	0.866	0.148	0.495	0.865	0.165	0.533	0.839
	0.151	0.512	0.864	0.138	0.502	0.866	0.155	0.541	0.851
	0.135	0.496	0.857	0.155	0.506	0.842	0.152	0.521	0.836
	0.156	0.522	0.839	0.154	0.498	0.852	0.138	0.531	0.844
	0.138	0.514	0.856	0.142	0.506	0.839	0.166	0.512	0.841
	0.155	0.502	0.849	0.148	0.504	0.835	0.144	0.521	0.855
	0.147	0.514	0.866	0.135	0.498	0.848	0.154	0.532	0.843
	0.138	0.503	0.855	0.155	0.499	0.851	0.148	0.514	0.851
	0.142	0.513	0.860	0.149	0.502	0.838	0.138	0.524	0.843
	0.151	0.483	0.858	0.164	0.501	0.842	0.161	0.508	0.835
	0.138	0.498	0.843	0.149	0.505	0.851	0.155	0.526	0.855
	0.144	0.521	0.855	0.152	0.506	0.841	0.162	0.531	0.842
	0.162	0.487	0.847	0.155	0.495	0.832	0.138	0.514	0.864
	0.145	0.511	0.843	0.139	0.492	0.844	0.155	0.536	0.852
产品 2	0.011	0.209	0.896	0.009	0.210	0.940	0.002	0.196	0.921
	0.007	0.210	0.904	0.009	0.202	0.953	0.004	0.198	0.932
	0.002	0.191	0.978	0.002	0.209	0.948	0.009	0.201	0.919
	0.007	0.213	0.936	0.003	0.213	0.942	0.001	0.205	0.949
	0.009	0.195	0.922	0.001	0.202	0.934	0.008	0.204	0.951
	0.005	0.201	0.934	0.000	0.203	0.937	0.003	0.207	0.948
	0.001	0.219	0.958	0.004	0.213	0.932	0.005	0.211	0.956
	0.006	0.204	0.903	0.010	0.208	0.941	0.009	0.212	0.927
	0.010	0.189	0.921	0.002	0.210	0.928	0.010	0.215	0.914
	0.003	0.199	0.909	0.003	0.198	0.929	0.010	0.191	0.933
	0.004	0.216	0.917	0.004	0.207	0.935	0.007	0.202	0.931
	0.001	0.197	0.961	0.000	0.196	0.929	0.002	0.199	0.918
	0.008	0.188	0.952	0.000	0.212	0.934	0.005	0.207	0.926
	0.007	0.218	0.908	0.003	0.202	0.931	0.003	0.212	0.947
	0.009	0.207	0.947	0.004	0.209	0.936	0.004	0.215	0.925
产品 3	0.015	0.478	1.611	0.019	0.491	1.611	0.020	0.494	1.666
	0.015	0.474	1.594	0.013	0.489	1.594	0.017	0.498	1.661
	0.016	0.470	1.621	0.014	0.483	1.621	0.014	0.496	1.672
	0.010	0.475	1.616	0.013	0.471	1.616	0.016	0.492	1.673
	0.016	0.462	1.618	0.014	0.490	1.618	0.016	0.490	1.663
	0.021	0.463	1.612	0.014	0.490	1.612	0.017	0.505	1.662
	0.017	0.470	1.620	0.015	0.490	1.620	0.015	0.503	1.672
	0.017	0.500	1.616	0.016	0.500	1.616	0.019	0.501	1.679
	0.016	0.499	1.633	0.012	0.491	1.633	0.016	0.506	1.681

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高
厂家	0.017	0.500	1.624	0.016	0.497	1.624	0.017	0.501	1.683
	0.016	0.502	1.633	0.015	0.500	1.633	0.017	0.502	1.676
	0.017	0.504	1.620	0.013	0.502	1.620	0.016	0.504	1.681
	0.018	0.508	1.626	0.013	0.504	1.626	0.016	0.508	1.684
	0.012	0.502	1.624	0.012	0.493	1.624	0.015	0.502	1.678
	0.017	0.500	1.624	0.016	0.500	1.624	0.016	0.500	1.676
	产品 4	0.052	0.151	1.325	0.050	0.153	1.323	0.053	0.154
0.051		0.148	1.321	0.052	0.148	1.321	0.051	0.148	1.322
0.049		0.149	1.320	0.049	0.149	1.324	0.048	0.147	1.326
0.051		0.146	1.319	0.051	0.144	1.319	0.051	0.146	1.319
0.048		0.150	1.324	0.048	0.150	1.323	0.048	0.150	1.325
0.050		0.153	1.318	0.050	0.153	1.319	0.053	0.153	1.318
0.049		0.154	1.325	0.049	0.153	1.325	0.048	0.158	1.325
0.046		0.152	1.319	0.047	0.152	1.319	0.049	0.152	1.315
0.045		0.148	1.323	0.045	0.149	1.323	0.045	0.152	1.324
0.053		0.147	1.324	0.053	0.147	1.325	0.053	0.147	1.324
0.054		0.153	1.323	0.054	0.153	1.323	0.054	0.155	1.323
0.045		0.156	1.318	0.046	0.156	1.319	0.048	0.156	1.315
0.049		0.153	1.326	0.049	0.153	1.324	0.049	0.156	1.326
0.052		0.152	1.320	0.052	0.152	1.320	0.052	0.152	1.360
0.056	0.152	1.315	0.057	0.152	1.315	0.056	0.155	1.316	
产品 5	0.049	0.773	1.402	0.042	0.574	1.412	0.048	0.789	1.939
	0.047	0.762	1.403	0.042	0.556	1.421	0.043	0.767	1.832
	0.047	0.763	1.403	0.042	0.576	1.382	0.044	0.787	1.932
	0.049	0.762	1.403	0.043	0.567	1.412	0.046	0.758	1.935
	0.049	0.763	1.403	0.043	0.590	1.410	0.048	0.807	1.832
	0.049	0.763	1.403	0.043	0.587	1.352	0.048	0.786	1.828
	0.049	0.764	1.400	0.043	0.564	1.401	0.047	0.768	2.035
	0.049	0.765	1.402	0.042	0.583	1.412	0.048	0.767	1.832
	0.047	0.762	1.403	0.042	0.581	1.403	0.049	0.787	1.832
	0.048	0.765	1.403	0.043	0.580	1.344	0.048	0.785	1.823
	0.049	0.763	1.406	0.042	0.573	1.411	0.048	0.806	1.925
	0.047	0.765	1.406	0.043	0.582	1.411	0.044	0.788	1.836
	0.049	0.764	1.408	0.043	0.564	1.483	0.048	0.796	1.828
	0.049	0.763	1.411	0.042	0.582	1.433	0.041	0.782	2.009
0.049	0.762	1.406	0.042	0.573	1.373	0.043	0.803	1.812	
产品 6	0.187	0.384	1.591	0.179	0.381	1.589	0.171	0.375	1.579
	0.184	0.383	1.588	0.181	0.378	1.581	0.172	0.381	1.576
	0.186	0.385	1.570	0.182	0.379	1.580	0.178	0.382	1.573

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高
	0.187	0.384	1.584	0.184	0.383	1.592	0.179	0.379	1.578
	0.185	0.386	1.588	0.182	0.385	1.593	0.176	0.385	1.573
	0.185	0.382	1.583	0.180	0.384	1.581	0.176	0.382	1.582
	0.184	0.384	1.571	0.184	0.381	1.580	0.179	0.375	1.583
	0.180	0.380	1.594	0.170	0.378	1.579	0.181	0.380	1.577
	0.178	0.382	1.593	0.183	0.372	1.581	0.182	0.375	1.579
	0.173	0.379	1.598	0.187	0.380	1.586	0.181	0.386	1.582
	0.177	0.378	1.606	0.183	0.374	1.582	0.187	0.382	1.583
	0.177	0.384	1.604	0.181	0.389	1.607	0.186	0.379	1.588
	0.181	0.381	1.603	0.183	0.376	1.601	0.182	0.372	1.583
	0.180	0.378	1.588	0.185	0.383	1.608	0.184	0.380	1.582
	0.178	0.381	1.571	0.179	0.382	1.604	0.181	0.383	1.589

### 1.7.11 数据有效率

表 1.28 数据有效率验证原始数据表

厂家	有效数据个数		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	696	696	696
产品 2	696	696	696
产品 3	696	689	696
产品 4	689	689	689
产品 5	696	681	672
产品 6	696	696	696

注：1 h 测量 1 次，不进行任何形式的人工维护（包括更换试剂、校准仪器、维修仪器等）连续运行 7 d（168 h）后维护 1 d，即 8 d 为一周期，共测试 30 d，所有数据个数应为 720 个。

1.7.12 一致性偏差

表 1.29 一致性偏差验证原始数据表

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
1	0.997	0.998	1.002	0.029	0.017	0.024	0.998	0.998	0.999	1.27	1.25	1.27	1.008	1.008	0.916	0.377	0.390	0.379
2	0.998	1.002	0.998	0.029	0.017	0.022	0.989	0.993	0.996	1.26	1.23	1.27	1.011	1.011	1.061	0.378	0.379	0.384
3	0.988	1.003	1.003	0.029	0.018	0.023	0.992	0.990	0.988	1.27	1.23	1.25	1.009	1.008	0.964	0.380	0.377	0.383
4	0.996	0.997	0.998	0.029	0.018	0.023	0.981	0.981	0.981	1.26	1.23	1.26	1.011	1.014	1.000	0.375	0.389	0.385
5	0.998	0.998	0.997	0.028	0.019	0.025	0.990	0.994	0.990	1.27	1.24	1.26	1.010	1.011	1.074	0.376	0.379	0.384
6	0.996	0.996	1.003	0.029	0.017	0.022	0.994	0.995	0.991	1.26	1.24	1.25	1.009	1.014	0.995	0.372	0.378	0.386
7	1.000	1.002	1.002	0.030	0.018	0.023	0.990	0.980	0.985	1.26	1.23	1.26	1.012	1.015	1.021	0.374	0.381	0.382
8	0.993	1.005	1.002	1.004	1.038	1.015	0.997	0.991	0.996	1.26	1.22	1.26	1.012	1.012	1.099	0.377	0.386	0.384
9	0.998	1.007	1.005	0.995	1.033	1.007	0.994	0.993	0.991	1.27	1.24	1.25	1.017	1.018	0.956	0.372	0.385	0.380
10	0.996	1.006	0.996	0.999	0.969	0.993	0.995	0.995	0.996	1.27	1.24	1.25	1.013	1.012	0.939	0.374	0.375	0.382
11	0.995	1.005	0.998	1.000	0.948	0.962	0.989	0.986	0.991	1.24	1.23	1.26	0.417	0.417	0.415	0.376	0.387	0.379
12	1.001	0.998	1.001	1.032	1.028	1.025	0.991	0.993	0.995	1.25	1.23	1.26	0.410	0.416	0.405	0.374	0.381	0.378
13	0.995	0.997	1.011	1.026	0.956	0.983	0.986	0.991	0.993	1.26	1.21	1.26	0.417	0.416	0.419	0.374	0.382	0.384
14	0.999	1.005	1.005	0.407	0.418	0.398	0.991	0.987	0.998	1.26	1.22	1.26	0.414	0.416	0.414	0.374	0.379	0.381
15	1.001	1.007	0.996	0.392	0.405	0.412	0.992	0.990	0.983	1.24	1.20	1.26	0.411	0.416	0.411	0.374	0.376	0.378
16	1.003	0.996	1.002	0.383	0.400	0.405	0.990	0.997	0.988	1.26	1.24	1.26	0.411	0.414	0.413	0.371	0.384	0.381
17	1.000	1.003	0.996	0.394	0.398	0.389	0.981	0.992	0.991	1.26	1.22	1.25	0.411	0.413	0.414	0.372	0.385	0.379
18	1.001	0.995	0.995	0.395	0.396	0.419	0.990	0.998	0.987	1.27	1.23	1.26	0.409	0.414	0.415	0.372	0.375	0.378

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
19	1.006	0.996	0.993	0.397	0.397	0.389	0.991	0.982	0.990	1.26	1.22	1.26	0.410	0.414	0.419	0.377	0.375	0.381
20	0.995	0.998	0.998	1.637	1.678	1.648	0.987	0.993	0.994	1.25	1.20	1.26	0.411	0.418	0.420	0.373	0.376	0.381
21	0.992	1.002	1.002	1.644	1.683	1.673	0.993	0.998	0.988	1.27	1.22	1.26	0.407	0.415	0.419	0.372	0.383	0.379
22	0.995	1.004	1.005	1.645	1.707	1.707	0.994	0.987	0.992	1.28	1.22	1.26	0.409	0.417	0.420	0.377	0.387	0.378
23	1.000	1.005	0.997	1.670	1.687	1.687	0.980	1.000	0.995	1.26	1.22	1.26	0.410	0.413	0.413	0.371	0.382	0.379
24	0.998	1.004	0.995	1.665	1.699	1.699	0.990	0.981	0.996	1.26	1.21	1.24	0.992	0.996	1.015	0.370	0.382	0.380
25	0.995	1.005	0.993	1.651	1.699	1.699	0.991	0.985	0.981	1.26	1.23	1.24	1.003	1.008	1.005	0.374	0.380	0.382
26	1.000	1.004	0.998	1.657	1.702	1.702	0.987	0.998	0.981	1.26	1.23	1.25	1.005	1.006	1.019	0.367	0.385	0.378
27	1.003	0.993	0.995	1.625	1.702	1.702	1.000	0.981	0.983	1.26	1.23	1.25	1.009	1.005	1.014	0.371	0.381	0.374
28	0.998	0.996	1.000	1.648	1.691	1.691	0.983	0.997	0.982	1.27	1.23	1.25	1.004	1.010	1.011	0.372	0.384	0.379
29	0.994	0.997	1.001	1.658	1.653	1.653	0.987	0.999	0.981	1.26	1.24	1.25	1.005	1.009	1.013	0.371	0.384	0.382
30	0.997	1.000	1.005	1.675	1.697	1.697	0.996	0.983	0.999	1.26	1.23	1.23	1.002	1.003	1.014	0.370	0.387	0.379
31	1.003	0.991	0.998	1.653	1.681	1.681	0.984	0.985	0.990	1.26	1.21	1.25	1.009	1.000	1.015	0.372	0.387	0.381
32	1.009	1.005	0.996	1.649	1.736	1.636	0.985	0.985	0.983	1.26	1.23	1.25	1.008	0.999	1.019	0.372	0.376	0.379
33	1.004	1.001	0.999	1.656	1.598	1.598	0.981	0.990	0.989	1.27	1.23	1.25	1.013	1.006	1.020	0.371	0.381	0.379
34	1.004	1.004	1.004	1.643	1.678	1.678	0.984	0.988	0.999	1.25	1.22	1.23	1.011	0.996	1.019	0.371	0.387	0.380
35	1.007	0.993	0.998	1.659	1.687	1.687	0.999	0.988	0.984	1.25	1.22	1.23	1.015	1.003	1.020	0.371	0.387	0.379
36	1.005	1.001	0.996	1.641	1.678	1.678	0.990	0.990	0.985	1.25	1.22	1.26	1.013	1.006	1.013	0.371	0.385	0.380
37	1.003	0.998	0.997	1.666	1.683	1.683	0.991	0.993	0.981	1.24	1.23	1.24	1.015	1.004	1.074	0.370	0.379	0.380
38	1.003	0.996	1.005	1.553	1.650	1.650	0.985	0.997	0.991	1.26	1.22	1.24	1.011	0.997	1.015	0.372	0.379	0.380
39	1.002	1.001	1.008	1.666	1.656	1.656	0.982	0.995	0.992	1.27	1.21	1.25	1.010	1.005	1.057	0.370	0.388	0.378
40	1.003	1.006	0.993	1.639	1.664	1.664	0.996	0.985	0.998	1.25	1.22	1.26	1.010	1.004	1.054	0.371	0.383	0.377

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
41	1.009	1.002	0.998	1.685	1.684	1.684	0.981	0.997	0.997	1.26	1.21	1.24	1.014	1.003	1.009	0.371	0.376	0.377
42	1.004	0.997	1.002	1.647	1.642	1.642	0.996	0.994	0.987	1.24	1.22	1.26	1.014	0.897	1.075	0.373	0.382	0.378
43	1.004	1.003	1.012	1.641	1.657	1.657	0.989	0.995	0.994	1.25	1.21	1.25	1.007	1.000	1.023	0.373	0.382	0.375
44	0.996	0.998	1.003	1.061	1.046	1.055	0.998	0.985	0.999	1.25	1.22	1.26	1.012	1.002	1.054	0.373	0.376	0.379
45	0.999	0.997	1.003	1.073	1.050	1.067	0.993	0.986	0.992	1.25	1.21	1.21	1.008	1.003	1.018	0.371	0.385	0.378
46	1.000	1.004	0.997	1.061	1.052	1.059	0.980	0.991	0.999	1.26	1.21	1.23	1.014	1.004	1.049	0.372	0.376	0.378
47	1.003	1.000	1.000	0.966	0.880	0.943	0.995	0.984	0.998	1.26	1.21	1.25	1.017	0.999	1.071	0.373	0.384	0.384
48	1.003	0.994	0.999	0.952	0.940	0.948	0.996	0.980	0.981	1.25	1.20	1.23	1.006	0.996	1.004	0.368	0.390	0.379
49	0.999	0.999	0.996	0.956	0.891	0.943	0.996	0.980	0.989	1.27	1.20	1.25	1.013	1.002	1.070	0.372	0.383	0.382
50	1.000	1.007	0.998	0.945	0.850	0.927	0.983	0.991	0.994	1.25	1.22	1.24	1.024	0.999	1.015	0.377	0.390	0.381
51	1.008	0.998	1.003	0.952	0.871	0.920	0.990	0.980	0.986	1.24	1.22	1.24	1.026	0.997	1.025	0.375	0.387	0.382
52	1.001	1.002	0.998	0.946	0.873	0.928	0.981	0.991	0.997	1.25	1.22	1.23	1.026	0.907	1.053	0.374	0.385	0.377
53	0.997	0.999	0.997	0.890	0.834	0.865	0.987	0.990	1.000	1.26	1.21	1.23	1.037	0.926	1.000	0.374	0.387	0.379
54	0.996	1.002	1.002	0.897	0.818	0.867	0.988	0.993	0.995	1.25	1.23	1.26	1.040	0.991	1.076	0.371	0.384	0.377
55	0.997	0.996	1.005	0.883	0.845	0.884	0.995	0.997	0.987	1.26	1.22	1.24	1.037	1.013	1.006	0.375	0.389	0.378
56	1.009	1.002	0.998	0.380	0.382	0.397	0.991	0.994	0.994	1.26	1.21	1.24	1.034	0.984	1.011	0.227	0.385	0.378
57	1.000	1.001	0.995	0.383	0.384	0.392	0.981	0.981	0.980	1.24	1.21	1.25	1.033	0.939	1.007	0.228	0.240	0.233
58	1.006	0.999	0.994	0.386	0.381	0.396	0.983	0.982	0.990	1.25	1.20	1.24	1.031	0.962	1.009	0.228	0.237	0.233
59	1.001	0.998	1.002	1.578	1.561	1.582	0.988	0.982	0.990	1.23	1.21	1.24	1.030	1.009	1.005	0.233	0.229	0.234
60	1.002	1.002	1.004	1.640	1.622	1.658	0.998	0.986	0.989	1.25	1.20	1.25	1.023	1.018	1.008	0.226	0.243	0.235
61	1.003	0.999	1.003	1.614	1.616	1.621	0.983	0.999	0.989	1.25	1.21	1.25	1.032	0.954	1.065	0.228	0.236	0.234
62	1.008	0.990	0.998	0.388	0.373	0.397	0.982	0.999	0.989	1.25	1.20	1.25	1.034	1.012	1.026	0.227	0.238	0.232

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
63	1.004	0.996	0.997	0.386	0.379	0.369	0.988	0.995	0.996	1.25	1.20	1.25	1.032	1.013	0.918	0.229	0.234	0.235
64	1.000	1.003	1.005	0.379	0.378	0.388	0.986	0.981	0.989	1.24	1.20	1.24	1.023	1.008	0.919	0.228	0.235	0.235
65	1.010	1.003	1.004	0.205	0.210	0.218	0.989	0.982	0.984	1.25	1.20	1.23	1.027	1.009	0.934	0.224	0.236	0.235
66	1.009	0.994	0.998	0.206	0.202	0.217	0.995	0.996	0.993	1.23	1.21	1.24	1.029	1.012	1.065	0.228	0.233	0.236
67	0.997	1.000	0.995	0.202	0.209	0.218	0.987	0.990	0.988	1.24	1.19	1.25	1.025	1.010	1.052	0.229	0.228	0.235
68	1.003	0.996	0.998	0.203	0.213	0.209	0.986	0.992	0.995	1.24	1.20	1.23	1.029	1.012	1.015	0.229	0.229	0.236
69	1.002	0.998	1.000	0.206	0.202	0.216	0.996	0.991	0.991	1.25	1.20	1.24	1.032	1.013	1.108	0.229	0.241	0.232
70	0.998	0.996	0.996	0.204	0.203	0.217	0.985	0.991	0.987	1.25	1.21	1.22	1.024	1.012	1.007	0.230	0.243	0.233
71	0.995	0.998	0.994	0.210	0.213	0.218	0.997	0.983	0.987	1.24	1.20	1.23	1.028	1.055	1.007	0.224	0.232	0.235
72	0.999	1.001	0.998	0.210	0.208	0.206	0.990	0.985	0.984	1.25	1.22	1.23	1.027	1.016	1.007	0.229	0.246	0.234
73	1.001	0.997	0.997	0.209	0.210	0.201	0.994	0.992	0.990	1.25	1.21	1.23	1.024	1.012	1.003	0.227	0.245	0.237
74	0.994	0.997	0.995	0.205	0.198	0.200	0.990	0.990	0.983	1.26	1.20	1.22	1.028	1.017	1.012	0.224	0.239	0.234
75	1.001	0.990	1.007	0.206	0.207	0.203	0.995	0.993	0.994	1.24	1.20	1.21	1.026	1.016	1.007	0.230	0.232	0.235
76	0.998	1.006	1.002	0.202	0.196	0.204	0.995	0.983	0.994	1.24	1.20	1.23	1.027	0.970	1.009	0.226	0.236	0.233
77	1.006	1.002	1.004	0.208	0.212	0.209	0.999	0.983	0.989	1.24	1.19	1.22	1.022	0.905	1.009	0.224	0.245	0.234
78	0.999	0.997	1.001	0.205	0.202	0.201	0.988	0.983	0.988	1.24	1.19	1.23	1.023	1.009	1.007	0.223	0.234	0.237
79	1.007	1.003	1.005	0.212	0.209	0.208	0.985	0.990	0.991	1.25	1.21	1.23	1.023	1.014	1.010	0.230	0.245	0.236
80	0.998	1.002	0.996	0.202	0.194	0.201	0.994	1.000	0.985	1.25	1.20	1.24	1.022	1.013	1.008	0.230	0.243	0.235
81	1.008	1.005	0.995	0.950	0.953	0.952	0.981	0.989	0.987	1.24	1.21	1.22	1.030	1.008	1.014	0.230	0.247	0.235
82	1.003	0.997	1.005	0.951	0.948	0.954	0.988	0.996	0.996	1.23	1.21	1.22	1.033	1.015	1.010	0.226	0.241	0.233
83	1.006	0.999	1.003	0.939	0.942	0.945	0.993	0.981	0.999	1.24	1.20	1.24	1.027	1.011	1.013	0.226	0.240	0.234
84	1.002	0.998	0.996	0.929	0.934	0.941	0.999	0.992	0.981	1.23	1.20	1.24	1.025	1.005	1.013	0.230	0.241	0.235

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
85	1.004	0.999	0.998	0.940	0.937	0.938	0.999	0.986	0.997	1.24	1.19	1.23	1.023	1.010	1.016	0.234	0.247	0.232
86	1.002	1.003	1.006	0.929	0.932	0.930	0.989	0.985	0.984	1.23	1.19	1.23	1.021	1.013	1.016	0.230	0.244	0.238
87	1.007	1.001	1.005	0.943	0.941	0.928	0.998	0.984	0.981	1.23	1.18	1.24	1.025	1.010	1.023	0.233	0.234	0.235
88	1.003	0.995	0.992	0.930	0.928	0.940	0.993	0.987	0.981	1.23	1.19	1.24	1.019	1.006	1.009	0.229	0.229	0.234
89	1.004	1.001	0.998	0.931	0.929	0.935	1.000	0.988	0.981	1.24	1.19	1.25	1.025	1.012	1.009	0.238	0.248	0.240
90	1.002	1.000	1.002	0.933	0.935	0.932	0.984	0.993	0.985	1.23	1.19	1.25	1.026	1.012	1.008	0.231	0.232	0.238
91	1.010	1.004	1.003	0.927	0.929	0.935	0.997	0.990	0.993	1.24	1.19	1.24	1.024	1.013	1.009	0.236	0.229	0.238
92	0.998	0.994	1.000	0.937	0.934	0.929	0.997	0.993	0.989	1.25	1.19	1.24	1.024	1.013	1.008	0.235	0.237	0.237
93	0.999	0.991	0.996	0.925	0.931	0.938	0.981	0.987	0.982	1.24	1.18	1.24	1.023	1.013	1.016	0.237	0.237	0.233
94	1.006	0.998	0.998	0.938	0.936	0.932	0.987	0.994	0.993	1.25	1.18	1.25	1.024	1.011	1.016	0.237	0.242	0.238
95	1.000	0.997	1.008	0.105	0.102	0.103	0.992	1.000	0.992	1.23	1.19	1.23	1.027	1.010	1.015	0.236	0.231	0.237
96	1.002	0.991	1.006	0.104	0.103	0.105	0.989	0.991	0.993	1.24	1.20	1.25	1.025	1.014	1.015	0.238	0.249	0.239
97	0.998	0.998	1.007	0.101	0.102	0.102	0.986	0.994	0.984	1.26	1.20	1.26	1.027	1.013	1.013	0.232	0.249	0.234
98	0.997	0.994	0.996	0.106	0.105	0.109	0.991	0.994	0.997	1.25	1.21	1.24	1.022	1.011	1.013	0.236	0.248	0.240
99	0.993	0.983	1.002	0.107	0.105	0.108	1.000	0.995	0.986	1.25	1.19	1.24	1.591	1.579	1.565	0.237	0.234	0.239
100	0.995	0.998	1.002	0.105	0.108	0.107	0.998	0.986	0.998	1.24	1.22	1.23	1.581	1.588	1.577	0.236	0.228	0.238
101	1.002	1.000	0.998	0.111	0.110	0.108	0.994	0.997	0.997	1.24	1.21	1.23	1.599	1.586	1.579	0.236	0.228	0.236
102	0.996	1.002	0.996	0.106	0.108	0.109	0.989	0.996	0.988	1.25	1.19	1.23	1.593	1.585	1.576	0.235	0.239	0.236
103	1.001	0.993	0.999	0.107	0.109	0.106	0.987	0.980	0.983	1.25	1.19	1.25	1.597	1.586	1.576	0.236	0.235	0.239
104	0.997	0.990	0.997	0.102	0.104	0.109	0.991	0.989	0.996	1.25	1.20	1.25	1.597	1.583	1.576	0.235	0.243	0.237
105	1.001	1.002	0.992	0.106	0.105	0.107	0.993	0.980	0.997	1.24	1.20	1.23	1.600	1.590	1.577	0.235	0.243	0.240
106	1.002	0.998	0.991	0.102	0.104	0.104	0.990	0.997	0.991	1.24	1.20	1.23	1.595	1.584	1.577	0.235	0.233	0.238

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
107	1.004	0.993	1.000	0.103	0.105	0.106	0.997	0.982	0.994	1.25	1.20	1.24	1.593	1.588	1.583	0.238	0.240	0.234
108	1.000	1.002	1.002	0.104	0.103	0.104	0.997	0.998	0.996	1.24	1.20	1.25	1.603	1.583	1.568	0.236	0.230	0.239
109	1.000	1.002	1.005	0.106	0.105	0.106	0.995	0.984	0.990	1.24	1.20	1.26	1.597	1.592	1.580	0.283	0.233	0.240
110	1.002	1.001	0.998	0.105	0.103	0.105	0.996	0.999	0.983	1.23	1.19	1.25	1.590	1.586	1.573	0.281	0.292	0.289
111	1.008	0.998	0.992	0.107	0.105	0.108	0.990	1.000	0.990	1.25	1.20	1.25	1.592	1.569	1.580	0.281	0.290	0.285
112	1.002	1.005	0.996	0.100	0.102	0.105	0.989	0.981	0.985	1.23	1.21	1.25	1.592	1.592	1.575	0.284	0.286	0.284
113	1.009	1.007	1.007	0.108	0.106	0.109	0.999	0.994	0.998	1.25	1.21	1.24	1.595	1.586	1.579	0.278	0.290	0.286
114	1.009	1.004	1.004	0.104	0.106	0.107	0.994	0.991	0.985	1.25	1.20	1.24	1.599	1.586	1.577	0.278	0.279	0.287
115	0.993	1.006	0.997	0.102	0.104	0.105	0.985	0.987	0.997	1.25	1.20	1.22	1.591	1.583	1.562	0.280	0.288	0.286
116	0.977	0.997	0.994	0.106	0.104	0.106	0.984	0.987	0.995	1.24	1.21	1.25	1.603	1.598	1.577	0.281	0.285	0.283
117	1.008	1.002	1.005	0.506	0.504	0.504	0.996	0.983	0.980	1.24	1.21	1.22	1.599	1.596	1.571	0.283	0.291	0.287
118	1.009	0.997	1.003	0.501	0.503	0.503	0.997	0.986	0.991	1.24	1.20	1.23	1.592	1.589	1.569	0.280	0.283	0.287
119	0.994	1.005	1.002	0.506	0.508	0.509	0.980	0.990	0.982	1.26	1.21	1.23	1.589	1.592	1.567	0.283	0.279	0.285
120	0.995	0.999	1.007	0.515	0.513	0.513	0.996	0.989	0.987	1.24	1.21	1.24	1.594	1.588	1.564	0.278	0.285	0.290
121	1.026	0.998	1.006	0.516	0.518	0.518	0.980	0.983	0.998	1.25	1.22	1.23	1.598	1.585	1.570	0.279	0.279	0.288
122	0.968	1.006	1.002	0.526	0.524	0.521	0.983	0.986	0.982	1.24	1.20	1.24	1.595	1.583	1.573	0.287	0.278	0.289
123	0.997	0.990	0.998	0.521	0.523	0.519	0.982	0.990	0.987	1.25	1.19	1.23	0.413	0.433	0.408	0.281	0.292	0.290
124	1.014	0.993	0.998	0.535	0.533	0.523	0.984	0.987	0.996	1.24	1.21	1.23	0.411	0.413	0.409	0.278	0.285	0.283
125	0.985	1.001	1.005	0.528	0.526	0.519	0.996	0.989	0.997	1.25	1.21	1.23	0.412	0.411	0.407	0.283	0.292	0.290
126	0.986	1.001	1.004	0.525	0.529	0.528	0.981	0.993	0.998	1.24	1.21	1.22	0.413	0.412	0.407	0.278	0.284	0.286
127	0.972	0.998	0.997	0.519	0.521	0.524	0.993	0.989	0.991	1.24	1.20	1.23	0.414	0.411	0.408	0.281	0.290	0.288
128	1.019	1.004	0.995	0.519	0.518	0.528	0.985	0.990	0.995	1.24	1.20	1.23	0.411	0.410	0.407	0.280	0.292	0.287

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
129	1.018	1.002	0.996	0.522	0.520	0.525	0.997	0.998	0.999	1.24	1.18	1.23	0.415	0.412	0.406	0.281	0.291	0.286
130	1.006	1.006	1.004	0.403	0.408	0.410	0.985	0.985	0.985	1.23	1.19	1.23	0.411	0.410	0.408	0.280	0.288	0.291
131	0.976	0.998	1.012	0.409	0.403	0.408	0.986	0.983	0.999	1.24	1.18	1.23	0.412	0.416	0.407	0.283	0.286	0.285
132	0.977	0.999	1.003	0.419	0.409	0.409	0.989	0.997	0.997	1.23	1.18	1.24	0.413	0.415	0.407	0.281	0.287	0.285
133	0.976	0.996	0.998	0.420	0.410	0.418	0.996	0.998	0.985	1.23	1.20	1.22	0.413	0.416	0.405	0.281	0.283	0.286
134	1.024	1.001	0.992	0.409	0.412	0.410	0.982	0.994	0.995	1.22	1.19	1.24	0.413	0.415	0.406	0.282	0.290	0.287
135	0.994	1.007	1.011	0.413	0.410	0.419	0.994	0.991	0.993	1.23	1.18	1.24	0.411	0.414	0.408	0.287	0.279	0.286
136	1.011	0.999	1.013	0.421	0.420	0.409	0.993	0.982	0.996	1.22	1.17	1.24	0.411	0.414	0.406	0.282	0.284	0.287
137	0.997	1.011	1.007	0.418	0.419	0.417	0.982	0.999	0.984	1.23	1.18	1.24	0.414	0.414	0.402	0.282	0.281	0.288
138	0.996	1.003	1.002	0.419	0.412	0.419	0.985	0.997	0.993	1.22	1.18	2.06	0.413	0.404	0.403	0.282	0.292	0.285
139	1.008	0.996	0.987	0.418	0.419	0.414	0.999	0.991	0.997	1.22	1.16	1.99	0.409	0.411	0.403	0.282	0.288	0.287
140	1.001	1.003	1.012	0.417	0.410	0.418	0.987	0.989	0.988	1.23	1.18	1.97	0.412	0.406	0.402	0.284	0.287	0.291
141	1.013	0.998	1.004	0.420	0.418	0.410	0.995	0.992	0.980	1.24	1.19	1.92	0.410	0.409	0.402	0.283	0.279	0.288
142	1.014	1.011	1.008	0.410	0.419	0.419	0.981	0.983	0.999	1.24	1.18	1.29	0.412	0.405	0.402	0.283	0.288	0.285
143	0.997	1.002	1.015	0.410	0.420	0.410	0.983	0.989	0.985	1.23	1.18	1.28	0.411	0.409	0.403	0.280	0.290	0.292
144	1.006	0.984	0.998	0.414	0.410	0.419	0.999	0.988	0.987	1.23	1.19	1.31	0.412	0.405	0.401	0.284	0.286	0.288
145	1.007	1.016	1.006	0.419	0.410	0.417	0.994	0.986	0.994	1.24	1.19	1.30	0.412	0.414	0.402	0.284	0.282	0.289
146	1.014	1.000	0.986	0.414	0.417	0.410	0.986	0.997	0.998	1.25	1.19	2.00	0.410	0.413	0.401	0.282	0.281	0.288
147	1.014	0.985	1.001	0.420	0.414	0.417	0.999	0.983	0.983	1.23	1.18	1.28	0.412	0.413	0.401	0.284	0.281	0.288
148	0.994	0.987	0.996	0.414	0.412	0.419	0.999	0.994	0.994	1.23	1.20	1.28	0.411	0.413	0.403	0.283	0.291	0.287
149	1.009	1.017	1.012	0.417	0.414	0.412	0.996	0.993	0.993	1.23	1.20	1.27	0.412	0.409	0.401	0.282	0.292	0.287
150	1.005	1.005	1.002	0.414	0.412	0.420	0.994	0.996	0.995	2.03	1.20	1.30	0.413	0.413	0.405	0.283	0.282	0.289

序号	测试结果 (mg/L)																	
	产品 1			产品 2			产品 3			产品 4			产品 5			产品 6		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 A	仪器 B	仪器 C
151	1.013	1.004	0.998	0.420	0.419	0.414	0.992	0.998	0.984	2.01	2.02	1.27	0.414	0.409	0.402	0.280	0.292	0.288
152	0.998	0.992	0.996	0.417	0.412	0.418	0.993	0.993	0.993	1.97	1.99	1.27	0.411	0.406	0.418	0.281	0.289	0.287
153	1.002	0.977	1.002	0.419	0.417	0.412	0.998	0.987	0.987	1.97	1.98	1.27	0.411	0.410	0.407	0.281	0.283	0.289
154	1.005	0.978	1.013	1.042	1.032	1.043	0.999	0.997	0.985	1.26	1.99	1.27	0.413	0.412	0.404	0.282	0.292	0.289
155	0.998	1.009	1.008	1.039	1.042	1.046	0.995	0.980	0.990	1.27	1.26	1.29	0.413	0.387	0.406	0.283	0.287	0.289
156	1.004	1.025	1.007	1.044	1.046	1.038	0.986	0.997	0.987	1.26	1.26	1.29	0.413	0.411	0.409	0.286	0.287	0.290
157	0.998	0.995	1.003	1.045	1.048	1.032	0.988	0.985	0.992	1.27	1.23	1.28	1.582	1.575	1.627	0.282	0.285	0.288
158	1.014	0.983	1.015	1.031	1.032	1.035	0.989	0.988	0.986	1.27	1.23	1.26	1.601	1.587	1.599	0.282	0.281	0.290
159	1.017	1.028	0.986	1.032	1.045	1.038	0.982	0.982	0.983	1.26	1.26	1.28	1.592	1.586	1.627	0.283	0.280	0.290
160	0.996	1.029	0.998	1.048	1.031	1.031	0.995	0.998	0.998	1.26	1.25	1.27	1.596	1.590	1.574	0.285	0.288	0.289
161	1.002	1.015	0.996	1.038	1.042	1.032	0.998	0.987	0.991	1.25	1.23	1.27	1.597	1.588	1.615	0.282	0.279	0.290
162	1.006	1.016	1.003	1.035	1.032	1.031	0.992	0.987	0.987	1.28	1.27	1.28	1.604	1.590	1.557	0.284	0.291	0.287
163	1.012	1.003	1.011	1.035	1.031	1.038	0.982	0.999	0.992	1.26	1.26	1.29	1.613	1.583	1.584	0.292	0.291	0.286
164	1.004	1.007	0.997	1.031	1.035	1.042	0.991	0.989	0.997	1.25	1.23	1.28	1.599	1.581	1.509	0.286	0.279	0.292
165	1.011	0.998	0.996	1.046	1.042	1.044	0.991	0.992	0.998	1.26	1.23	1.29	1.603	1.590	1.575	0.285	0.287	0.286
166	0.998	1.005	1.012	1.035	1.032	1.039	0.986	0.995	0.982	1.27	1.21	1.29	1.601	1.591	1.523	0.283	0.290	0.286
167	0.999	1.003	1.003	1.039	1.032	1.038	0.990	0.997	0.994	1.26	1.26	1.27	1.597	1.595	1.618	0.287	0.278	0.289
168	1.001	0.995	1.006	1.038	1.048	1.037	0.983	0.991	0.987	1.26	1.23	1.29	1.600	1.599	1.549	0.289	0.281	0.291