

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 377-2019

代替 HJ/T 377-2007

## 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动 监测仪技术要求及检测方法

Technical specifications and test procedures for water quality on-line  
automatic monitoring equipment of chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>)

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-24 发布

2020-03-24 实施

生态环 境 部 发布

## 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 技术要求.....	3
5 性能指标及检测方法.....	6
6 操作说明书.....	12

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪的技术性能，制定本标准。

本标准规定了化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准是对《环境保护产品技术要求 化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪》（HJ/T 377-2007）的修订。

本标准首次发布于 2001 年，原标准起草单位为中国环境监测总站，2007 年为第一次修订，本次为第二次修订。

本次修订的主要内容如下：

- 名称修改为《化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》；
- 增加仪器的检测范围，区分检测范围与仪器量程范围；
- 增加示值误差、定量下限、记忆效应、氯离子影响试验、环境温度影响试验、有效数据率、最小维护周期、一致性等性能指标；
- 修改了零点漂移、量程漂移、重复性、电压影响试验和实际水样比对试验等性能指标。

自本标准实施之日起，《环境保护产品技术要求 化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪》（HJ/T 377-2007）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

本标准由生态环境部 2019 年 12 月 24 日批准。

本标准自 2020 年 3 月 24 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪技术要求及检测方法

## 1 适用范围

本标准规定了化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水的化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪的指导生产设计、指导应用选型和开展性能检验。

化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪的量程范围应包含 15 mg/L ~ 2000 mg/L ( $\rho(\text{Cl}) \leq 2000 \text{ mg/L}$ )，可满足地表水、生活污水和工业废水的监测需求。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 9969 工业产品使用说明书 总则

GB/T 13306 标牌

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ/T 70 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**基本检测范围 basic test range**

指可以基本满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

### 3.2

**扩展检测范围 extended test range**

指在基本检测范围基础上，通过物理手段可以扩大的、用以持续满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

### 3.3

**试样 sample**

指导入自动分析仪的河流、湖泊等地表水以及企事业单位排放的工业废水和生活污水。

### 3.4

**示值误差 indication error**

指仪器测量标准物质时，测定值与标准值的相对误差。

### 3.5

**定量下限 limit of quantitation**

指在满足限定示值误差的前提下，自动分析仪能够准确定量测定被测物质的最低浓度。

3. 6

**重复性 repeatability**

指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。

3. 7

**24 h 低浓度漂移 low level drift in 24 h**

指在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测量浓度为(0~20%) 检测范围上限值的低浓度标准溶液，仪器的测定值与初始值的最大偏差。

3. 8

**24 h 高浓度漂移 high level drift in 24 h**

指在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，按规定周期连续测量浓度为(80%~100%) 检测范围上限值的高浓度标准溶液，仪器的测定值与初始值偏差的平均值相对于检测范围上限值的百分率。

3. 9

**记忆效应 memory effect**

指仪器完成某一标准溶液或试样测量后，仪器管路中的残留对下一个测量结果的影响程度。

3. 10

**电压影响试验 interference of voltage**

指仪器在不同供电电压下测量同一标准溶液，其测定值与标准供电电压下(220 V)的测定值之间的偏差。

3. 11

**氯离子影响试验 interference of chloridion**

指仪器在测定含有氯离子的标准溶液时，其测定值与测定不含有氯离子的标准溶液的测定值之间的偏差。

3. 12

**环境温度影响试验 interference of environmental temperature**

指仪器在不同的环境温度下测量同一标准溶液，其测定值与 20°C 下的测定值之间的偏差。

3. 13

**最小维护周期 minimum period between maintenance operations**

在检测过程中不对仪器进行任何形式的人工维护(包括更换试剂、校准仪器等)，直到仪器不能保持正常测定状态或性能指标不满足相关要求的总运行时间(小时)。

3. 14

**有效数据率 data availability**

在整个仪器检测周期内，实际有效数据个数相对于应获得的总数据个数的百分比。

3. 15

**一致性 conformity**

在相同测试条件下多台仪器测定值的平行程度。

### 3.16

#### 运行日志 running record

指在仪器运行过程中，仪器自动记录的工作参数、仪器运行过程信息等。

### 3.17

#### 分析废液 waste liquid of analysis

指在仪器分析测试过程中，产生的反应废液。

### 3.18

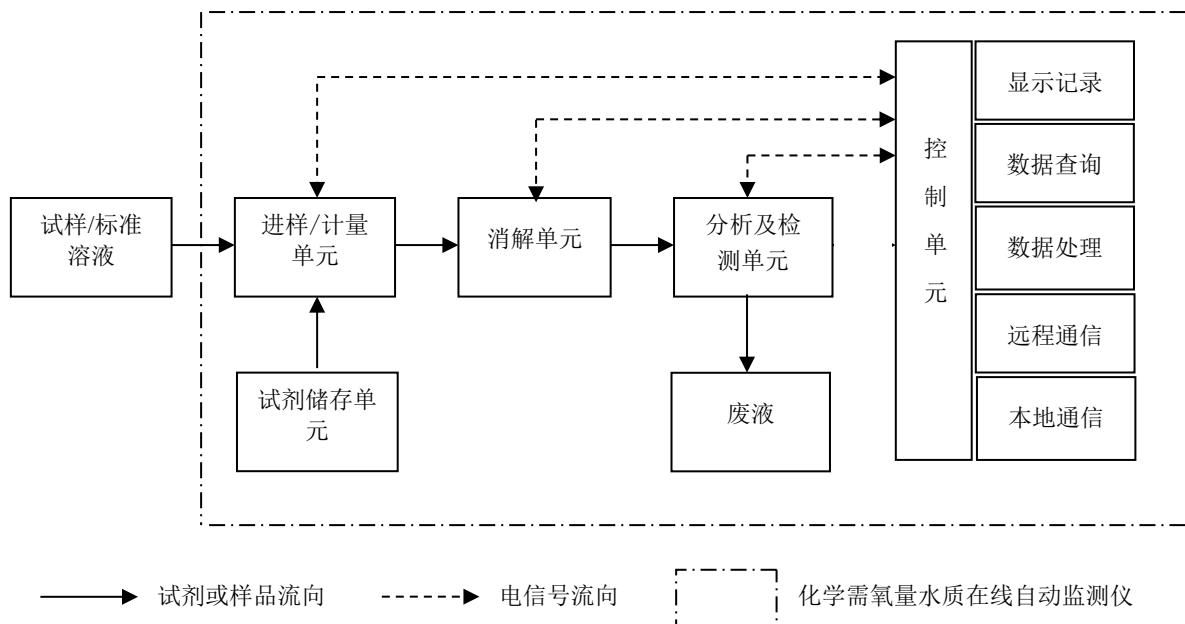
#### 清洗废水 cleaning wastewater

指在仪器分析测试过程中，除分析废液以外的清洗废水。

## 4 技术要求

### 4.1 仪器组成

化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪的仪器基本组成单元如图 1 所示，主要包含以下单元：



**进样/计量单元：**包括试样、标准溶液、试剂等导入部分（含试样水样通道和标准溶液通道）及计量部分。

**试剂储存单元：**存放各种标准溶液、试剂的功能单元，确保各种标准溶液和试剂存放安全和质量。

**消解单元：**采用合适的消解方式和强氧化剂，将水样中的有机物和无机还原性物质氧化到相应要求的功能单元。

**分析及检测单元：**由反应模块和检测模块组成，通过控制单元完成对待测物质的自动在

线分析，并将测定值转换成电信号输出的部分。

**控制单元：**包括系统控制硬件和软件，实现进样、消解和排液等操作的部分。具有数据采集、处理、显示存储、安全管理、数据和运行日志查询输出等功能，同时具备输出留样、触发采样等功能，控制单元实现以上功能时均能提供对应的通讯协议，且通信协议满足HJ 212的要求。

#### 4.2 使用环境条件

环境温度：5℃～40℃；

相对湿度：65%±20%；

电源电压：交流电压 220 V±22 V；

电源频率：50 Hz±0.5 Hz；

水样温度：0℃～50℃。

#### 4.3 外观要求

4.3.1 仪器的标识应符合GB/T 13306规定的要求，应在适当的位置固定标牌，固定标牌上应包含如下内容：

- a) 电源类别
- b) 制造厂名称、地址；
- c) 仪器名称、型号；
- d) 出厂编号；
- e) 制造日期；
- f) 量程范围；
- g) 定量下限
- h) 使用环境条件。

4.3.2 显示器应无污点、损伤。所有显示界面应为中文，且字符均匀、清晰，屏幕无暗角、黑斑、彩虹、气泡、闪烁等现象，能根据显示屏提示进行全程序操作。

4.3.3 机箱外壳应由耐腐蚀材料制成，表面无裂纹、变形、污浊、毛刺等现象，表面涂层均匀，无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。

4.3.4 产品组装应坚固，零部件无松动，按键、开关、门锁等部件灵活可靠。

4.3.5 产品主要部件均应具有相应的标识或文字说明。

4.3.6 产品应在仪器醒目位置标识分析流路图。

#### 4.4 性能要求

##### 4.4.1 进样/计量单元

4.4.1.1 应由防腐蚀的材料构成，不会因试剂或试样的腐蚀性而影响测定结果。

4.4.1.2 计量单元应保证试剂和试样进样的稳定、准确性。

4.4.1.3 方便清洗维护。

##### 4.4.2 试剂储存单元

4.4.2.1 所用材质应稳定，不受储存试剂侵蚀。

4.4.2.2 储存的试剂量能保证仪器检测不少于 168 个试样。

4.4.2.3 在检测时段内保持试剂一直符合仪器说明书中的规定。

#### 4.4.3 消解单元

4.4.3.1 应采用紫外催化、高压、高温等一种或多种结合的消解方式，能够将水样中有机物及还原性物质氧化达到 HJ 828 中相同的氧化程度。

4.4.3.2 应采用防腐蚀耐高温材料，且易于清洗。

4.4.3.3 应具有自动加热装置和温度传感器，可以设置消解时间和温度。

4.4.3.4 应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温或恒压。

#### 4.4.4 分析及检测单元

4.4.4.1 分析模块应采用防腐蚀耐高温材料，且易于清洗。

4.4.4.2 检测模块的输出信号应稳定。

4.4.4.3 信号转换器具有将测定值转换成相对应量的电信号输出的功能（4 mA～20 mA DC 或 RS 232 / RS 485 接口）。

4.4.4.4 检测周期不大于 60 min。

#### 4.4.5 控制单元

4.4.5.1 应具有定时测试功能。

4.4.5.2 应具有对进样/计量、消解和分析等单元的手动和自动清洗功能。

4.4.5.3 应具有手动和自动校准功能，能设置自动校准周期。

第9项依据

4.4.5.4 应具有自动标准样品核查功能。

4.4.5.5 如含有多个量程，应具有自动切换量程功能，仪器显示最终测试结果。

4.4.5.6 应具有对所有数据、仪器参数及运行日志自动采集、存储、处理、查询、显示和输出等功能。

第10项依据

4.4.5.7 应储存至少 12 个月的原始数据和运行日志。

4.4.5.8 应具备对不同测试数据添加标识的功能，具体标识符合 HJ 212 相关规定。

4.4.5.9 仪器测量结果单位为 mg/L，小数点后保留 1 位数字。

4.4.5.10 应具有数字量通讯接口，通过数字量通讯接口输出指令、相关数据及运行日志，并可接收管理平台的远程控制指令，至少包含远程启动、远程对时功能。

4.4.5.11 数据传输应提供通讯协议，且满足 HJ 212 的要求。

4.4.5.12 应实现监测数据的串口输出与网口输出。

第11项依据

4.4.5.13 应具有异常信息记录、上传及反馈功能，~~至少应包括：~~ 缺试剂报警、部件故障报警、漏液报警、取样故障报警和超标报警等。

第14项依据

4.4.5.14 应具有意外断电且再度通电时，能自动排出断电前正在测定的水样和试剂、自动清洗各通道、自动复位到重新开始测试状态的功能。若在断电前处于加热消解状态，再次通电后能自动冷却，并自动复位到重新开始测试的状态。所有系统设置数据，包括校准数据、警报数据和运行数据，在断电 30 d 内重新连接电源时不发生变化。

第13项依据

4.4.5.15 应具备三级操作管理权限，一级为查询权限，~~只可~~ 进行参数、数据等信息的查询；二级为管理权限，可以对仪器进行校准、清洗、参数设置等维护、维修操作；三级为开发者权限，可以对仪器进行内核修改。

4.4.5.16 应具有将分析废液和清洗废水收集、存放的功能，按照管理要求处理。

## 5 性能指标及检测方法

### 5.1 性能指标

在化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值为 15 mg/L~200 mg/L 的基本检测范围内，按照本标准 5.5 规定的方法进行试验，化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪性能必须满足表 1 的要求。

表 1 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪基本检测范围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%*	±10%	5.5.1
	50%*	±8%	
	80%*	±5%	
定量下限	≤ 15 mg/L (示值误差 ±30%)		5.5.2
重复性	≤5%		5.5.3
24h 低浓度漂移	±5 mg/L		5.5.4
24h 高浓度漂移	≤5%		5.5.5
记忆效应	80%*→20%*	±5 mg/L	5.5.6
	20%*→80%*	±5 mg/L	
电压影响试验	±5%		5.5.7
氯离子影响试验	±10%		5.5.8
环境温度影响试验	±5%		5.5.9
实际水样比对试验	COD <sub>Cr</sub> <50 mg/L	≤5 mg/L	5.5.10
	COD <sub>Cr</sub> ≥50 mg/L	≤10%	
最小维护周期	≥168 h/次		5.5.11
有效数据率	≥90%		5.5.12
一致性	≥90%		5.5.13

\*：测试溶液浓度相对于基本检测范围上限值 (200 mg/L) 的百分比。

在满足表 1 的标准下，在化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值为 200 mg/L~2000 mg/L 的扩展检测范围内，按照本标准 5.6 规定的方法进行试验时，化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪性能必须满足表 2 的要求。

表 2 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪扩展检测范围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	±3%	5.6.1
重复性	≤5%	5.6.2
24 h 高浓度漂移	≤3%	5.6.3

## 5.2 检测条件

参照本标准 4.2 条款。

## 5.3 试剂

5.3.1 实验用水：按 HJ 828 方法获得不含还原性物质的蒸馏水。

5.3.2 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 标准贮备液： $\rho = 2000.0 \text{ mg/L}$ 。

称取在 120°C 下干燥 2 h 并冷却至恒重后的邻苯二甲酸氢钾 (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, 优级纯) 1.7004 g, 溶于适量水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液在 2°C~5°C 下贮存, 可稳定保存一个月。

其他低浓度化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 标准溶液由化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 标准贮备液经逐级稀释后获得。

5.3.3 氯化钠 (NaCl), 分析纯。

将氯化钠置于瓷坩埚内, 在 500°C~600°C 下灼烧 40 min~50 min, 在干燥器中冷却备用。

## 5.4 试验准备及校正

5.4.1 检查仪器各部件, 调整仪器至正常工作状态。

5.4.2 检查仪器各个试剂, 并保证足量且符合质量要求。

5.4.3 连接电源后, 按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的预热时间进行预热运行, 以使各部分功能稳定。

5.4.4 按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的校正方法, 用化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 标准贮备液 (5.3.2) 配制仪器规定浓度的标准溶液进行校正。

## 5.5 基本检测范围的检测方法

### 5.5.1 示值误差

仪器正常运行期间, 分别测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 40 mg/L、100 mg/L、160 mg/L 的三种标准溶液, 每种溶液连续测定  $n$  ( $n=6$ ) 次,  $n$  ( $n=6$ ) 次测定值的平均值相对于标准溶液的质量浓度值的相对误差。按公式 (1) 计算各次示值误差  $Re$ 。

$$Re = \frac{\bar{x} - \rho}{\rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Re$  ——示值误差, %;

$\bar{x}$  ——每个浓度  $n$  次测量平均值, mg/L;

$\rho$  ——化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 标准溶液的质量浓度值, mg/L。

### 5.5.2 定量下限

仪器正常运行期间, 连续测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 15 mg/L 的标准溶液  $n$  ( $n=7$ ) 次, 按照公式 (1) 计算  $n$  ( $n=7$ ) 次测定值的示值误差  $Re$ , 按照公式 (2) 计算  $n$

( $n=7$ ) 次测定值的标准偏差  $S$ , 按照公式 (3) 计算仪器的定量下限  $LOQ$ 。

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

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

式中:  $S$ —— $n$  次测定值的标准偏差, mg/L;

$n$ ——测量次数;

$x_i$ ——第  $i$  次测定值, mg/L;

$\bar{x}$ ——标准溶液测量值的平均值, mg/L。

$LOQ$ ——定量下限, mg/L。

### 5.5.3 重复性

仪器正常运行期间, 分别测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 40 mg/L、160 mg/L 的标准溶液, 每种标准溶液连续测定  $n$  ( $n=6$ ) 次, 按公式 (4) 计算每种浓度的  $n$  ( $n=6$ ) 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。

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\bar{x}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $S_r$ ——重复性, %;

$\bar{x}$ —— $n$  次测量平均值, mg/L;

$x_i$ ——第  $i$  次测量值, mg/L;

$n$ ——测定次数。

### 5.5.4 24 h 低浓度漂移

仪器正常运行期间, 测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 30 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)  $Z_0$ , 计算  $Z_i$  与  $Z_0$  的偏差, 取最大偏差为 24 h 低浓度漂移的检测结果。计算方式见公式 (5)。

$$ZD = Z_i - Z_0 \quad (5)$$

式中:  $ZD$ ——24 h 低浓度漂移, mg/L;

$Z_i$ ——第  $i$  次测量值, mg/L;

$Z_0$ ——最初 3 次测定值的平均值, mg/L。

### 5.5.5 24 h 高浓度漂移

仪器正常运行期间, 测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 160 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  $R_0$  偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限值的百分率为 24 h 高浓度漂移  $RD$ 。计算方法见公式 (6)。

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^n |R_i - R_0|}{nR} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $RD$ —24 h 高浓度漂移, %;

$R_i$ —第  $i$  次测量值, mg/L;

$R_0$ —最初 3 次测量值的平均值, mg/L;

$R$ —检测范围上限值, mg/L;

$n$ —测定次数。

#### 5.5.6 记忆效应

仪器正常运行期间, 仪器连续测量 3 次化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 160 mg/L 的标准溶液后 (测定结果不作考核), 再依次测量浓度值约为 40 mg/L 和 160 mg/L 的标准溶液各 7 次, 分别计算两个浓度的标准溶液第 1 次测量值与后 6 次测量平均值的差值为记忆效应  $T$ , 计算方法见公式 (7), 其中绝对值作为记忆效应的判定值。

$$T = x_1 - \frac{x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7}{6} \quad (7)$$

式中:  $T$ —记忆效应, mg/L;

$x_i$ —第  $i$  次测量值, mg/L。

#### 5.5.7 电压影响试验

仪器正常运行期间, 采用化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度约为 160 mg/L 的标准溶液, 仪器在初始电压 220 V 条件下测试 3 次; 调节电压至 242 V, 测定同一标准溶液 3 次; 再次调节电压至 198 V, 测定同一标准溶液 3 次, 以 220 V 条件下 3 次测量值平均值为  $V_s$ , 按照公式 (8) 分别计算 242 V 和 198 V 条件下 3 次测量值的平均值  $V_i$  相对于  $V_s$  的相对误差  $\Delta V$ , 其中绝对值较大者作为电压影响试验的判定值。

$$\Delta V = \frac{V_i - V_s}{V_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中:  $\Delta V$ —电压影响, %;

$V_i$ —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。

#### 5.5.8 氯离子影响试验

仪器正常运行期间, 采用不含氯离子的化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度约为 40 mg/L、100 mg/L 和 160 mg/L 的标准溶液, 以及含有氯离子的 ( $\rho(Cl^-)=2000$  mg/L) 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓

度约为 40 mg/L、100 mg/L 和 160 mg/L 的标准溶液。在每个浓度水平下，先测定不含氯离子的标准溶液 3 次，以该 3 个数据的平均值为基准值  $D_s$ ，再测定含有氯离子的标准溶液 3 次，以该 3 个数据的平均值为  $D_i$ ，按照公式 (9) 分别计算不同浓度水平下的氯离子影响  $\Delta D$ ，取其中绝对值最大值作为氯离子影响试验的判定值。

$$\Delta D = \frac{D_i - D_s}{D_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中：  $\Delta D$ ——氯离子影响， %；

$D_i$ ——含有氯离子标准溶液 3 次测定值平均值， mg/L；

$D_s$ ——不含氯离子标准溶液测定值， mg/L。

### 5.5.9 环境温度影响试验

仪器正常运行期间，采用化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度约为 160 mg/L 的标准溶液，按照 20℃→5℃→20℃→40℃→20℃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℃条件下 9 个测量值的平均值为  $C_s$ ，按照公式 (10) 分别计算 5℃和 40℃条件下 3 次测定值的平均值  $C_i$  相对于  $C_s$  的相对误差  $\Delta T_t$ ，其中绝对值较大者作为环境温度影响试验的判定值。

$$\Delta T_t = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (10)$$

式中：  $\Delta T_t$ ——环境温度影响， %；

$C_i$ —— $t$  为 5 ℃或者 40 ℃时 3 次测定值平均值， mg/L；

$C_s$ ——20 ℃条件下 9 次测量的平均值， mg/L。

### 5.5.10 实际水样比对试验

仪器正常运行期间，选择五种不同类型的实际水样，五种水样的化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度基本平均分布在基本检测范围内。采用化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪连续测量该水样  $n$  ( $n \geq 10$ ) 次，每次测量值记为  $X_i$ ，采用实验室标准分析方法 HJ 828 或 HJ/T 70 (高氯废水) 对该水样分析  $n'$  ( $n' \geq 3$ ) 次， $n'$  次测量值的平均值记为  $\bar{B}$ 。

当化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>)  $\geq 50$  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 (11)。

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{B}|}{n \bar{B}} \times 100\% \quad (11)$$

当水样浓度为化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>)  $< 50$  mg/L 时，计算水样相对误差绝对值的平均值 ( $\bar{a}$ )，计算方法见公式 (12)。

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{B}|}{n} \quad (12)$$

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, mg/L;  
 $X_i$ ——化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪测定水样第  $i$  次的测量值, mg/L;  
 $\bar{B}$ ——手工方法测定水样的平均值, mg/L;  
 $n$ ——化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪测量水样次数;  
 $i$ ——化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪第  $i$  次测量水样。

#### 5.5.11 最小维护周期

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 $\geq 168$  h。

#### 5.5.12 有效数据率

在整个仪器检测周期中, 有效的数据为:

- a) 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 (不包括有效数据率指标) 的要求;
- b) 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, 测量值应满足示值误差位于 $\pm 10\%$ 范围内的要求。

不满足上述两条或缺失数据为无效值。实际有效数据 (不包含环境温度干扰) 的数目相对于检测周期内应得到的所有数据 (不包含环境温度干扰) 的数目的百分比, 即为有效数据率, 计算方法见公式 (13)。

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \quad (13)$$

式中:  $D$ ——有效数据率, %;

$D_e$ ——有效数据量;

$D_t$ ——所有数据量。

#### 5.5.13 一致性

仪器正常运行期间, 抽取至少三台仪器, 1 h 测试一次, 获得 168 组数据  $C_{i,j}$  (其中  $i$  是仪器编号,  $j$  是水样编号), 按照公式 (14) 计算第  $j$  时段浓度数据的相对标准偏差  $S_j$ , 再按照公式 (15) 计算数据的一致性  $S$ 。

当  $S_j > 10\%$  时, 视为  $S < 90\%$ 。

$$S_j = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( C_{i,j} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{i,j} \right)^2}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{i,j}} \times 100\% \quad (14)$$

$$S = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (S_j)^2}{m}} \quad (15)$$

式中:  $n$ ——仪器的总台数,  $n \geq 3$ ;

$m$ ——水样编号总数;

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

$S_j$ ——第 $j$ 时段数据的相对标准偏差, %;

$S$ ——一致性, %。

## 5.6 扩展检测范围的检测方法

### 5.6.1 示值误差

仪器正常运行期间, 测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 1000 mg/L 的标准溶液, 连续测定  $n$  ( $n=6$ ) 次, 按公式 (1) 计算示值误差。

### 5.6.2 重复性

仪器正常运行期间, 测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 1000 mg/L 的标准溶液, 连续测定  $n$  ( $n=6$ ) 次, 按公式 (4) 计算 6 次测定值的相对标准偏差  $S_r$ 。

### 5.6.3 24 h 高浓度漂移

仪器正常运行期间, 测定化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 浓度值约为 1600 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)  $R_0$ , 按公式 (6) 计算  $R_i$  与  $R_0$  误差绝对值的平均值相对于检测范围上限值的百分率。

## 6 操作说明书

仪器的操作说明书应符合 GB/T 9969, 至少包括以下内容: 现场安装条件及方法、仪器操作方法、部件及试剂标识、校正液的配制方法、试剂使用方法、常见故障处理、废液处置方法、日常维护说明及其他注意事项等。

---