

ZY

环境保护部环境监测仪器质量监督检验中心
作业指导书

HJC-ZY97-2022

水质 总磷在线监测仪检测作业指导书

自 2022 年 9 月 1 日起实施

编写：陈晋，徐晋

审核：左航

批准：王强

目 次

前 言.....	2
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》《中华人民共和国水污染防治法》，防治水生态环境污染，改善生态环境质量，保障人体健康，规范总氮水质在线自动监测仪的技术性能，制定本作业指导书。

本作业指导书规定了水质总磷在线自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本作业指导书参考《总磷水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 103—2003），并作出部分修订，主要修订内容如下：

——增加仪器的检测范围，区分检测范围与仪器量程；

——增加定量下限、示值误差、记忆效应、电压影响试验、浊度影响试验、环境温度影响试验、数据有效率等性能指标；

——删除直线性、平均无故障连续运行时间、绝缘阻抗等指标；

——修改了零点漂移、量程漂移、重复性和实际试样比对试验等性能指标。

水质 总磷在线监测仪检测作业指导书

1 适用范围

本作业指导书规定了总磷水质在线自动监测仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本作业指导书适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水的总磷水质在线自动监测仪的生产设计、应用选型和开展性能检测。

总磷水质在线自动监测仪的量程应包含 0.020 mg/L~50.0 mg/L。

2 规范性引用文件

本作业指导书引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本作业指导书。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本作业指导书。

GB/T 4208	外壳防护等级（IP 代码）
GB/T 9969	工业产品适用说明书 总则
GB/T 11893	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
GB/T 13306	标牌
GB/T 15479	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 34065	分析仪器的安全要求
HJ 212	污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本作业指导书。

3.1

量程 span

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。

3.2

基本检测范围 basic test range

本作业指导书中指可以基本满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.3

扩展检测范围 extended test range

本作业指导书中指在基本检测范围基础上，可以通过物理手段扩大的、用以持续满足环境管理监测需求的仪器测量范围。

3.4

样品 sample

指导入在线监测仪的标准溶液、地下水、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。

3.5

示值误差 indication error

仪器测量标准物质时，测定值与标准值的相对误差。

3.6

定量下限 limit of quantitation

指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。

3.7

重复性 repeatability

在未对仪器进行计划外的人工维护和校准的前提下，仪器在相同的测试条件下测量同一标准溶液的一致程度，用相对标准偏差表示。

3.8

24 h 低浓度漂移 24 h low level drift

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（0~20%）检测范围的低浓度标准溶液，仪器的测定值与初始值之间的偏差绝对值的平均值。

3.9

24 h 高浓度漂移 24 h high level drift

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（80%~100%）检测范围的高浓度标准溶液，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的百分率。

3.10

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。

3.11

电压影响 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。

3.12

环境温度影响 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 下的测定值之间的相对偏差。

3.13

最小维护周期 minimum period between maintenance operations

指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

数据有效率 data availability

指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 reproducibility

指在相同测试条件下多台仪器测定值的一致程度。

3.16

运行日志 running log

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、维护等工作状态信息。

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

总磷水质在线自动监测仪的基本组成单元如图 1 所示，主要包含以下单元：

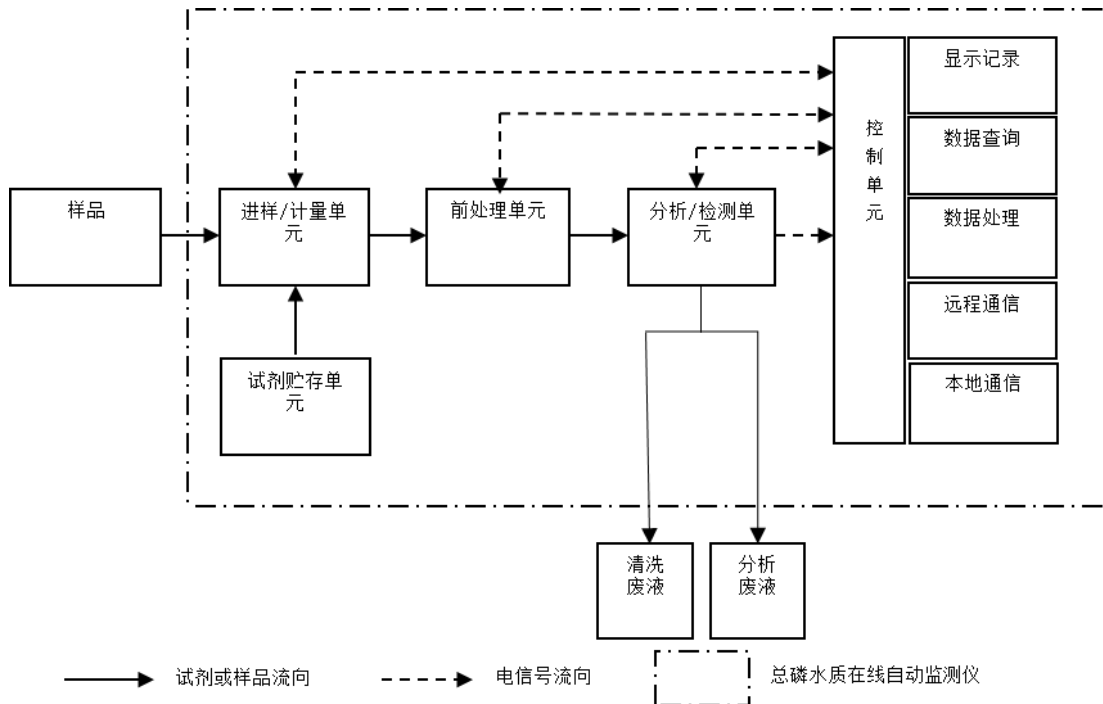


图 1 总磷水质在线自动监测仪的基本结构组成图

试剂贮存单元：用于存放标准溶液、试剂等，确保各种标准溶液和试剂的安全。

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

前处理单元：自动分析过程中，试样在进入分析检测模块前，对其采用物理、化学方法进行前处理，使试样达到分析测试要求。

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，以实现进样、反应和排液等操作。具备数据采集、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

- 4.2.1 环境温度：5℃~40℃
- 4.2.2 相对湿度：65%±20%
- 4.2.3 电源电压：AC 220V±22V
- 4.2.4 电源频率：50Hz±1Hz
- 4.2.5 试样温度：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，应在适当的明显位置固定标牌，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、型号规格;
- d) 出厂编号;
- e) 制造日期;
- f) 量程;
- g) 定量下限;
- h) 使用环境条件。

4.3.2 显示屏应无污点、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。自动监测设备整机防护等级应不低于IP54。

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 安全要求

4.4.1 电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻应符合 GB/T 15479 规定的要求。

4.4.2 电源相与机壳接地端之间的绝缘强度应符合 GB/T 15479 规定的要求。

4.4.3 仪器运行正常和故障条件下均应当保持防电击，仪器的可触及零部件不得出现危险带电，应符合 GB/T 34065 规定的要求。

4.4.4 高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位应具有警示标识。

4.5 功能要求

4.5.1 试剂贮存单元

4.5.1.1 所用材质应稳定，不受储存试剂的侵蚀。

4.5.1.2 贮存的试剂量能保证仪器检测不少于 168 个试样。

4.5.1.3 应在检测时段内保证标准溶液、试剂等符合仪器说明书中的规定。

4.5.2 进样/计量单元

4.5.2.1 应由防腐蚀和吸附性弱的材料构成，不会因试剂或待测物质的腐蚀或吸附而影响测定结果。

4.5.2.2 应保证样品、标准溶液、试剂等进样的准确性。

4.5.2.3 应保证样品进样的代表性，不应设置过滤装置。

4.5.3 前处理单元

4.5.3.1 可采用物理、化学方法对样品进行前处理，使样品符合分析/检测单元要求。

4.5.3.2 具有与前处理方法相匹配的辅助控制设备，可人为设置与前处理方法相匹配的参数。

4.5.4 分析/检测单元

4.5.4.1 应采用防腐蚀材料构成，且易于清洗。

4.5.4.2 检测模块的输出信号应稳定、安全。

4.5.4.3 信号转换器具有将测定结果转换成相对应量的电信号并输出的功能。

4.5.5 控制单元

4.5.5.1 应具备三级操作权限，一级为查询权限，仅可进行参数、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。

4.5.5.2 应具有对监测数据、运行日志及分析参数的自动采集、处理、存储、查询、显示和输出等功能。存储时长至少为 12 个月。在停机状态下，存储记录的保存时限不小于 1 a。

4.5.5.3 应具有定时测试功能。

4.5.5.4 应具有自动标准样品核查功能。

4.5.5.5 应具有手动和自动校准功能，能设置自动校准周期。

4.5.5.6 最小监测周期不大于 60 min。

4.5.5.7 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。

4.5.5.8 应具有控制进样/计量、前处理单元和分析/检测单元进行手动和自动清洗的功能。

4.5.5.9 应具备对仪器不同状态下的测试数据添加标识的功能，符合 HJ 212 及相关管理要求，如：人工维护 M、故障 D、校验 C。

4.5.5.10 仪器测量结果单位为 mg/L，小数点后保留 3 位数字。

4.5.5.11 应具有将测量结果的计算公式及所有参与计算的参数进行记录、查询并上传到平台的功能。

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

4.5.5.13 数据传输应满足 HJ 212 的要求。

4.5.5.14 应具有数字量通讯接口（4 mA~20 mA DC，RS232/RS485 接口，RJ45 接口），通过数字量通讯接口输出测量信号、原始数据及运行日志，并可接收管理平台的远程控制指令，至少包含远程启动、远程对时及提取仪器测量参数、状态和运行日志等功能。

4.5.5.15 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试样和试剂、自动清洗各通道、自动复位到重新开始测试状态的功能。所有分析数据，包括校准数据、警报限值和运行参数，在断电 30 天内重新通电后不发生变化。

4.5.5.16 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。

4.6 性能指标

在总磷浓度值为 0.020 mg/L~4.00 mg/L 的基本检测范围内，按照本作业指导书 5.5 规定的方法进行试验，总磷水质在线自动监测仪性能必须满足表 1 的要求。

表 1 总磷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	± 5%		5.5.1
定量下限	≤ 0.020 mg/L (示值误差 ± 30%)		5.5.2
重复性	≤ 2%		5.5.3
24 h 低浓度漂移	≤ 0.01 mg/L		5.5.4
24 h 高浓度漂移	≤ 1%		5.5.5
记忆效应	3.20 mg/L→0.800 mg/L	± 0.04 mg/L	5.5.6
	0.800 mg/L→3.20 mg/L	± 0.16 mg/L	
电压影响试验	± 5%		5.5.7
环境温度影响试验	± 5%		5.5.8
实际试样比对试验	总磷 < 0.4 mg/L	≤ 0.04 mg/L	5.5.9
	总磷 ≥ 0.4 mg/L	≤ 10%	
最小维护周期	≥ 168 h/次		5.5.10
数据有效率	≥ 90%		5.5.11
一致性	≥ 90%		5.5.12

在总磷浓度值为 4.00 mg/L~50.0 mg/L 的扩展检测范围内, 按照本作业指导书 5.6 规定的方法进行试验时, 总磷水质在线自动监测仪性能必须满足表 2 的要求。

表 2 总磷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	试验方法
示值误差	± 5%	5.6.1
重复性	≤ 5%	5.6.2
24 h 高浓度漂移	≤ 5%	5.6.3

5 检测方法

5.1 检测条件

参照本作业指导书 4.2 条款。

5.2 试剂

5.2.1 实验用水: 不含目标测试物的水。

5.2.2 硫酸 (H₂SO₄), ρ=1.84 g/ml。

5.2.3 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄), w=99.0%。

5.2.4 硫酸溶液。

硫酸 (5.2.2) 和实验用水 (5.2.1) 按体积比 1:1 混合。

5.2.5 总磷标准贮备溶液: ρ=200 mg/L。

总磷标准贮备溶液：称取 0.8788 g 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ，优级纯，于 110 °C 干燥 2 h），溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶中，加硫酸（5.3.2）5 mL，用水稀释至标线，该溶液总磷浓度为 200.0 mg/L。

其他浓度的总磷标准溶液，由总磷标准贮备溶液经逐级稀释后获得。

5.2.6 其余试剂：由仪器制造商提供。

5.3 试验准备及校正

5.3.1 检查仪器部件，调整仪器至正常工作状态。

5.3.2 检查仪器试剂，并保证数量及质量均符合要求。

5.3.3 接通电源后，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，以使设备各单元功能稳定。

5.3.4 按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的校正方法，使用总磷标准贮备液（5.2.4）配制仪器规定浓度的标准溶液进行校正。

5.4 功能检查检测方法

表 3 功能检查方法列表

序号	检测项目	功能要求	检测方法
1	外观要求	仪器的标识符合GB/T 13306规定的要求，应在适当的明显位置固定标牌，固定标牌上应包含如下内容：电源类别；制造厂名称、地址；仪器名称、型号规格；出厂编号；制造日期；量程；定量下限；使用环境条件。	设备查看
2		显示器无污点、损伤。所有显示界面为中文，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。	设备查看
3		机箱外壳由耐腐蚀材料制成，表面无裂纹、变形、油污、毛刺等现象，表面涂层均匀，无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。	设备查看
4		产品零部件无松动，按键、开关、门锁等部件灵活可靠。	设备查看
5		主要部件均具有相应的标识或文字说明。	设备查看
6		仪器醒目位置有标识分析流路图。	设备查看
7	安全要求	电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻应符合GB/T 15479规定的要求。	说明书查看
8		电源相与机壳接地端之间的绝缘电阻应符合GB/T 15479规定的要求。	说明书查看
9		仪器运行正常和故障条件下均应当保持防电击，仪器的可触及零部件不得出现危险带电，应符合GB/T 34065规定的要求。	说明书查看
10		高温、高压、腐蚀、有毒和有害等危险部位具有警示标识。	设备查看
11	材质	进样/计量单元，试剂贮存单元，分析及检测单元等与试剂接触结	现场测试

		构由防腐蚀、低吸附材料构成。	
12	进样/计量单元	不允许设置过滤装置。	设备查看
13	试剂贮存单元	贮存的试剂量能保证运行168 h以上。	设备查看
14	前处理单元	采用物理、化学方法对样品进行前处理,使样品符合分析/检测单元要求。	现场测试
15		具有与前处理方法相匹配的辅助控制设备,可人为设置与前处理方法相匹配的参数。	软件查看
16	分析/检测单元	检测模块的输出信号应稳定、安全	现场测试
17		信号转换器具有将测定结果转换成相对应量的电信号输出的功能,其测定范围应可调。	软件查看
18	控制单元	自动分析仪具备三级操作权限,一级为查询权限,仅可进行参数、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。	软件查看
19		控制单元具有对监测数据、运行日志及分析参数的自动采集、处理、存储、查询、显示和输出等功能。存储时长至少为12个月。	软件查看
20		具有定时测试功能。	软件查看
21		具有自动标准样品核查功能。	软件查看
22		具有手动和自动校准功能,能设置自动校准周期。	软件查看
23		最短检测周期不大于 60 min。	软件查看
24		如含有多个量程,应具有自动切换量程功能,仪器仅显示最终测试结果。	现场测试
25		控制单元具有控制进样/计量、前处理单元和分析/检测单元进行手动和自动清洗的功能。	软件查看
26		控制单元具备对仪器不同状态下的测试数据添加标识的功能,符合HJ 212要求,如:人工维护M、故障D、校验C。	软件查看 现场测试
27		仪器测量结果的单位为mg/L,小数点后保留2位数字。	软件查看
28		具有将测量结果的计算公式及所有参与计算的参数进行记录、查询并上传到平台的功能。	软件查看
29		具有异常信息记录、上传及反馈功能,至少应包括:取样故障报警、缺试剂报警、部件故障报警、漏液报警和超标报警等。	软件查看
30		数据传输应满足HJ 212的要求。	软件查看
31		具有数字量通讯接口(4 mA~20 mA DC, RS232 / RS485 接口, RJ45接口),通过数字量通讯接口输出测量信号、原始数据及运行日志,并可接收管理平台的远程控制指令,至少包含远程启动、远程对时及提取仪器测量参数、状态和运行日志等功能。	软件查看 现场测试
32		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试样	现场测试

		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。 所有分析数据，包括校准数据、警报限值和运行参数，在断电30天内重新上电后不发生变化。	
33		具有将分析废液和清洗废水收集、存放的功能，可按照管理要求处理。	设备查看

5.5 基本检测范围检测方法

5.5.1 示值误差

仪器正常运行期间，分别测定总磷浓度值约为 0.8 mg/L、2 mg/L、3.2 mg/L 的三种标准溶液，每种溶液连续测定 6 次，6 次测定值的平均值与标准溶液浓度值的相对误差。按公式（1）计算各次示值误差 RE，分别判定各浓度下的示值误差。

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

式中：RE——示值误差，%；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L；

ρ ——标准溶液的浓度值，mg/L。

5.5.2 定量下限

仪器正常运行期间，连续测定总磷浓度值约为 0.02 mg/L 的标准溶液 7 次，按照公式（1）计算 7 次测定值的示值误差 Re，按照公式（2）计算 7 次测定值的标准偏差 S，按照公示（3）计算仪器的定量下限 LOQ。

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

式中：S——标准溶液测定值的标准偏差；

n——测量次数；

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

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

式中：S——标准溶液测定值的标准偏差；

LOQ——定量下限，mg/L。

5.5.3 重复性

仪器正常运行期间，分别测定总磷浓度值约为 0.8 mg/L 和 3.2 mg/L 的标准溶液，每种标准溶液连续测定 6 次，按公式（4）计算每种浓度的 6 次测定值的相对标准偏差 S_r ，取两次相对标准偏差的最大值作为仪器重复性的判定值。

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

式中： S_r ——重复性；

n ——测量次数；

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液测定值的平均值，mg/L。

5.5.4 24 h 低浓度漂移

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为 0.1 mg/L 的标准溶液，1 h 测试一次，连续测定 24 h。取最初 3 次测定值的平均值 ρ_0 为初始值，计算 ρ_i 与 ρ_0 偏差绝对值的平均值为 24 h 低浓度漂移 ρ_E 。计算方法见公式 (5)。

$$\rho_E = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_0|}{n} \quad (5)$$

式中： ρ_E ——24 h 低浓度漂移，mg/L；

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；

ρ_0 ——最初 3 次测定值的平均值，mg/L；

n ——测定次数。

5.5.5 24 h 高浓度漂移

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值约为 3.2 mg/L 的标准溶液，1 h 测试一次，连续测定 24 h，取最初 3 次测定值的平均值 ρ_0 为初始值，计算 ρ_i 与 ρ_0 偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限的百分率，记为 24 h 高浓度漂移 RD。计算方法见公式 (6)。

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_0|}{n\rho_{UL}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：RD——24 h 高浓度漂移，%；

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L；

ρ_0 ——最初 3 次测定值的平均值，mg/L；

n ——测定次数；

ρ_{UL} ——检测范围上限值，mg/L。

5.5.6 记忆效应

仪器正常运行期间，仪器连续测量 3 次总磷浓度值约为 3.2 mg/L 的标准溶液后（测定结果不作考核），再依次测量总磷浓度值为 0.8 mg/L 和 3.2 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 次测定值与后 6 次测量平均值的差值，记为记忆效应 ρ_T ，计算方法见公式（7）。

$$\rho_T = \rho_1 - \frac{\sum_{i=2}^n \rho_i}{6} \quad (7)$$

式中： ρ_T ——记忆效应，mg/L；

ρ_1 ——第 1 次测定值，mg/L

ρ_i ——第 i 次测定值，mg/L。

5.5.7 电压影响试验

仪器正常运行期间，采用总磷浓度值约为 3.2 mg/L 的标准溶液，仪器在初始电压 220 V 条件下测量 3 次；调节电压至 242 V，测量同一标准溶液 3 次；再次调节电压至 198 V，测量同一标准溶液 3 次。以 220 V 条件下 3 次测定值的平均值为 $\overline{\rho_s}$ ，按照公式（8）分别计算 242 V 和 198 V 条件下 3 次测定值的平均值 $\overline{\rho_i}$ 相对于 $\overline{\rho_s}$ 的相对误差 ΔV ，以绝对值较大者作为电压影响试验的判定值。

$$\Delta V = \frac{\overline{\rho_i} - \overline{\rho_s}}{\overline{\rho_s}} \times 100\% \quad (8)$$

式中： ΔV ——电压影响，%；

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

$\overline{\rho_s}$ ——220 V 下 3 次测定值的平均值，mg/L。

5.5.8 环境温度影响试验

仪器正常运行期间，采用总磷浓度值约为 3.2 mg/L 的标准溶液，按照 20 °C→5 °C→20 °C→40 °C→20 °C 顺序，每次变换温度后，所有仪器试剂稳定 3 小时，随后连续测试 3 次。以 20 °C 条件下 9 个测定值的平均值为 $\overline{\rho_s}$ ，按照公式（10）分别计算 5 °C 和 40 °C 条件下 3 次测定值的平均值 $\overline{\rho_i}$ 相对于 $\overline{\rho_s}$ 的相对误差 ΔT ，以绝对值较大者作为环境温度影响试验的判定值。

$$\Delta T = \frac{\overline{\rho_i} - \overline{\rho_s}}{\overline{\rho_s}} \times 100\% \quad (9)$$

式中： ΔT ——环境温度影响，%；

$\overline{\rho_i}$ ——5 °C 或者 40 °C 时 3 次测定值平均值，mg/L；

$\overline{\rho_s}$ ——20 °C 条件下 9 次测定值的平均值，mg/L。

5.5.9 实际试样比对试验

仪器正常运行期间，选择五种不同类型的实际试样，五种试样的总磷浓度基本平均分布在基本检测范围内。采用总磷水质在线自动监测仪连续测量该试样 i ($i \geq 10$) 次，每次测定

值记为 ρ_i ，采用实验室标准分析方法 GB 11893 对该试样分析 n ($n \geq 3$) 次， n 次测定值的平均值记为 ρ_s 。

当实际水样中总磷浓度 ≥ 0.4 mg/L 时，计算实际水样相对误差绝对值的平均值 (\overline{RE})，计算方法见公式 (10)。

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_s|}{n\rho_s} \times 100\% \quad (10)$$

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

ρ_i ——总磷水质在线自动监测仪测定样品第 i 次的测定值，mg/L；

ρ_s ——实验室标准分析方法测定实际水样中总磷平均值，mg/L；

n ——每种实际水样测试数据的总个数。

当实际水样中总磷浓度 < 0.4 mg/L 时，计算实际水样误差绝对值的平均值 (ρ_E)，计算方法见公式 (11)。

$$\rho_E = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_s|}{n} \quad (11)$$

式中： ρ_E ——实际水样误差绝对值的平均值，mg/L；

ρ_i ——总磷水质在线自动监测仪测定样品第 i 次的测定值，mg/L；

ρ_s ——实验室标准分析方法测定实际水样中总磷平均值，mg/L；

n ——每种实际水样测试数据的总个数。

5.5.10 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 ≥ 168 h。

5.5.11 数据有效率

在整个基本检测范围的检测周期中，有效的数据为：

- a) 当仪器在进行本作业指导书中规定的项目检测（不包含环境温度干扰）时，运行测量的显示值满足本作业指导书表 1、2 中各项指标（不包括数据有效率指标）的要求；
- b) 当仪器在进行本作业指导书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，测定值应满足误差范围为 $\pm 5\%$ 。

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有效数据（不包含环境温度干扰）的数目的百分比，即为数据有效率。

$$D = \frac{D_c}{D_t} \times 100\% \quad (12)$$

式中： D ——数据有效率，%；

D_e ——有效数据个数；

D_t ——所有数据个数。

5.5.12 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 $\rho_{i,j}$ （其中 i 是仪器编号， j 是试样编号），按照公式（13）计算第 j 时段浓度数据的相对标准偏差 S_j ，再按照公式（14）计算数据的一致性 S 。

当 $S_j > 10\%$ 时，视为 $S < 90\%$ 。

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

式中： S_j ——第 j 时段数据的相对标准偏差，%；

n ——仪器的总台数， $n \geq 3$ ；

$\rho_{i,j}$ ——第 i 台仪器 j 试样数据，其中 $i=1, 2, 3, \dots, n, j=1, 2, 3, \dots, m, \text{mg/L}$ 。

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

式中： S ——一致性，%；

S_j ——第 j 时段数据的相对标准偏差，%；

m ——试样编号总数。

5.6 扩展检测范围检测方法

5.6.1 示值误差

仪器正常运行期间，测定总磷浓度值为 25 mg/L 的标准溶液，连续测定 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，测定总磷浓度值约为 25 mg/L 的标准溶液，连续测定 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，测定总磷浓度值约为 40 mg/L 的标准溶液，1 h 测试一次，连续测定 24 h。取最初 3 次测定值的平均值 ρ_0 为初始值，计算 ρ_i 与 ρ_0 偏差绝对值的平均值相对于检测范围上限的百分率，记为 24 h 高浓度漂移 RD。计算方法见公式（6）。

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。
