

附件 13

《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（征求意见稿）》  
编制说明

《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》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：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

项目统一编号：2015-47

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：左航、贺鹏、杨勇、王利燕、孙海林、王晓慧、文立群、洪陵成、陈尧

环境标准研究所技术管理负责人：魏玉霞、胡林林

环境监测司项目负责人：曹勤

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准修订的必要性分析.....	2
2.1 国家及环保主管部门的相关要求.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行标准实施情况及存在的问题.....	7
3 国内外相关标准研究.....	8
3.1 国外相关规范.....	8
3.2 国内 COD 自动监测仪标准.....	9
4 标准修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准修订的基本原则.....	11
4.2 标准修订的技术路线.....	11
5 标准主要技术内容和解释.....	14
5.1 标准的适用范围和主要内容.....	14
5.2 COD 在线监测方法的原理及修订说明.....	14
5.3 工作环境温度修订及说明.....	14
5.4 性能指标、技术参数及修订说明.....	14
5.5 标牌及修订说明.....	27
5.6 操作说明书及修订说明.....	27
6 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	28
7 参考文献.....	28
附一 方法验证报告.....	30



# 《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》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为完善国家环境保护标准体系，提高化学需氧量水质在线自动监测仪的性能，适应环境监测新需求，原环境保护部于2015年3月发布《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329号）文件，下达了《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）标准修订任务，项目统一编号为：2015-47。

本标准的制修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为：力合科技（湖南）股份有限公司，江苏德林环保科技有限公司，深圳市朗石科学仪器有限公司。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2015年4月，该项目任务下达后，中国环境监测总站作为项目承担单位，召集合作单位力合科技（湖南）股份有限公司，江苏德林环保科技有限公司，深圳市朗石科学仪器有限公司相关人员，成立了标准编制组，完成了项目任务书和合同的填报签订，编制组初步拟定了标准修订的工作目标、工作内容，讨论了在标准修订过程中可能遇到的问题，并按照任务书的要求，制定了详细的标准修订计划与任务分工。

#### 1.2.2 开题论证

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

论证委员会听取了标准编制单位所做的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

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

论证委员会一致通过该标准的开题。提出的具体修改意见和建议如下：

1. 按照最近的标准体系命名规则，规范标准题目为《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》；
2. 增加“氯离子干扰”技术指标及要求；
3. 对于修订及增减指标，细化修订说明及相关数据。

### 1.2.3 征求意见稿和编制说明

2015年5月至7月，编制组根据开题会专家意见，对标准文本内容进行修改完善，增加了扩展量程的相关内容，形成征求意见稿草稿。并于2015年9月至2016年5月，组织6家企业对6种型号的COD在线监测仪进行验证，形成验证报告并完善编制说明。2016年5月至2017年12月，持续对标准文本及编制说明的内容和格式进行修改。2018年2月6日，中国环境监测总站科技处组织相关专家对该标准征求意见稿进行审议，提出修改意见，编制组针对专家意见再次进行修改后提请环境监测司对该标准征求意见稿进行审查。

### 1.2.4 征求意见稿技术审查

2018年5月4日，生态环境部环境监测司在北京组织召开《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》（HJ/T 377-2007）标准修订征求意见稿技术审查会。来自中国环境监测总站、中国环境保护产业协会、河北省环境监测中心站、上海市环境监测中心、山西省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站和南京市环境监测中心站的专家组成审查委员会对标准进行技术审查。

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

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

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

- 1、调整适用范围中仪器的量程范围；
- 2、在性能指标及检测方法中增加测定下限检测指标；
- 3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

## 2 标准修订的必要性分析

### 2.1 国家及环保主管部门的相关要求

#### 2.1.1 化学需氧量的危害

化学需氧量（Chemical Oxygen Demand，简称COD）指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量，结果折算成氧的量（以mg/L计），是评价水体污染程度的重要综合指标之一<sup>[1]</sup>，在一定程度上反映水体受还原性物质（有机污染物）的污染情况。高COD废水进入自然水体后，消耗自然水体中的溶解氧，水体的复氧能力不能满足要求，致使除微生物外几乎所有生物的死亡，水体发黑、发臭，从而影响到周边环境。COD是我国总量减排重点控制的污染物指标，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《生活饮用水水源水质标准》（CJ 3020-93）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）及行业型水污染物排放标准中都对化学需氧量的标准限值作了明确的规定。因此，对化学需氧量指标的测量非常重要。

## 2.1.2 相关环保工作的需要

COD是我国重点控制的主要污染物指标，是造纸、印染、炼钢、电镀、化纤等行业排放的工业废水和居民餐饮、生活污水进行水质监测分析中必测的一个指标。国务院在“十一五”、“十二五”规划中将COD列为需总量控制的主要污染物，要求在“十一五”期间COD排放总量削减10%<sup>[2]</sup>，在“十二五”中明确提出“着力削减COD和氨氮排放量”，明确指出“推进造纸、印染和化工等行业COD和氨氮排放总量控制，削减比例较2010年不低于10%”<sup>[3]</sup>。“十三五”规划中再次要求，“十三五”期间COD排放总量累计削减10%<sup>[4]</sup>。

表1 “十二五”、“十三五”环境保护主要指标<sup>[3,4]</sup>

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

“十二五”规划中明确提出“到2015年，基本形成污染源与总量减排监管体系、环境质量监测与评估考核体系、环境预警与应急体系，初步建成环境监管基本公共服务体系。”“加强环境预警与应急体系建设。加快国家、省、市三级自动监控系统建设，建立预警监测系统。提高环境信息的基础、统计和业务应用能力，建设环境信息资源中心”<sup>[3]</sup>。这对COD在线监测仪器提出了新的要求。“十三五”规划中提出：“排污企业全面实行在线监测”，“统一规划、优化环境质量监测点位，建设涵盖大气、水、土壤、噪声、辐射等要素，布局合理、功能完善的全国环境质量监测网络，实现生态环境监测信息集成共享。”<sup>[4]</sup>在进一步完善自动监测监控建设的基础上，对自动监测的智能型、可靠性提出了更高要求。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 质量排放标准对污染项目监测的要求

目前环境质量和排放标准中规定的COD限值在15~500 mg/L之间，大多数都是集中在30~500 mg/L，更低或更高都是比较少的。根据污水排入水体对象分析，直接排向地表水的在50~300 mg/L，排向污水处理厂的在100~1000 mg/L，地表水水质在15~80 mg/L。

### 2.2.2 国内现行标准中 COD 限值

表2 国内现行 COD 标准

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)			
		制浆企业	200		
GB3544-2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	2009.5.1-2011.6.30 现有制浆造纸企业	制浆和造纸联合生产企业	废纸制浆和造纸企业	120
				其他制浆和造纸企业	150
			造纸企业	100	
		2011.7.1 起现有	制浆企业	100	

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)				
		制浆造纸企业、2008.8.1起新建制浆造纸企业		制浆和造纸联合生产企业	90	
				造纸企业	80	
GB3838-2002	地表水环境质量标准	I类 15	II类 15	III类 20	IV类 30	V类 40
GB5084-92	农田灌溉水质标准	水作 200		旱作 300		蔬菜 150
GB8978-1996	污水综合排放标准	1997.1.2.31前建设的单位	甜菜制糖、焦化合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	一级 100	二级 200	三级 1000
			味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	一级 100	二级 300	三级 1000
			石油化工工业(包括石油炼制)	一级 100	二级 150	三级 500
			城镇二级污水处理厂	一级 60	二级 120	---
			其他排污单位	一级 100	二级 150	三级 500
		1998.1.1后建设的单位	甜菜制糖、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	一级 100	二级 200	三级 1000
味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	一级 100		二级 300	三级 1000		
GB8978-1996	污水综合排放标准	1998.1.1后建设的单位	石油化工工业(包括石油炼制)	一级 60	二级 120	三级 500
			城镇二级污水处理厂	一级 60	二级 120	---
			其他排污单位	一级 100	二级 150	三级 500
GB14470.1-2002	兵器工业水污染物排放标准 火炸药	2003.6.30日前建设	硝化甘油系火炸药	150		
			粉状铍锑炸药	年产量>6000t	120	
				年产量≤6000t	150	
			硝化棉	以精制棉为原料	150	
				以棉短绒为原料	300	
			单质炸药	150		
		火炸药工业废酸浓缩	150			
		2003.7.1日起建设和新、扩、改建项	硝化甘油系火炸药	100		
			粉状铍锑炸药	100		
硝化棉	以精制棉为原料		100			
	以棉短绒为原料	150				
单质炸药	100					



标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)				
		目	火炸药工业废酸浓缩	100		
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	一级标准 (A 标准)	一级标准 (B 标准)	二级标准	三级标准	
		50	60	100	120	
GB20425-2006	皂素工业水污染排放标准	2007.1.1-2008.12.31 的皂素企业			400	
		2009.1.1 起新、改、扩建企业			300	
GB14470.2-2002	兵器工业水污染物排放标准 火工药剂	2003.6.30 日前建成的项目及建成后投产的	二硝基重氮酚		250	
			叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D.S 共沉淀起爆药、K.D 复盐起炸药、硫氰酸盐、亚铁氰化钾、三硝基 间苯二酚		150	
			叠氮化钠		200	
		2003.7.1 日起建设的及其新、改、扩建项目	二硝基重氮酚、叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D.S 共沉淀起爆药、K.D 复盐起炸药、硫氰酸盐、亚铁氰化钾、三硝基间苯二酚、叠氮化钠		150	
GB14470.3-2002	兵器工业水污染物排放标准 弹药装药	现有企业			150	
		新、改、扩建企业			100	
GB4287-2012	纺织染整工业水污染物排放标准	直接排放			60	
		间接排放			80	
GB13456-92	钢铁工业水污染物排放标准	1989.1.1 前立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	I 级 150	II 级 200	III 级 500	
		1989.1.1-1992.6.30 立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	I 级 100	II 级 150	III 级 500	
		1992.7.1 立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	焦化	I 级 100	II 级 150	III 级 500
			联合企业	I 级 100	II 级 150	III 级 500
GB14374-93	航天推进剂水污染物排放标准	1993.12.1 日前立项的建设项目及其建成后投产的企业	200			
		1993.12.1 日起立项的建设项目及其建成后投产的企业	150			
GB 13458—2013	合成氨工业水污染物排放标准	直接排放			80	
		间接排放			200	
GB19821-2005	啤酒工业水污染物排放标准	啤酒企业	预处理标准 500	排放标准 80		
		麦芽企业	预处理标准	排放标准 80		

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)					
		500					
GB18466-2005	医疗机构水污染物排放标准	60					
GB13457-92	肉类加工工业水污染物排放标准	1989.1.1 前立项的建设项目及建成后投产的企业	一级 120		二级 160	三级 500	
		1989.1.1-1992.6.30 之间立项的建设项目及其建成后投产的企业	一级 100		二级 120	三级 500	
		1992.7.1 起立项建设项目及其建成后投产的企业	畜类屠宰/肉制品加工	一级 80	二级 120	三级 500	
			禽类屠宰加工	一级 70	二级 100	三级 500	
GB 19430-2013	柠檬酸工业水污染物排放标准	直接排放				50	
GB21523-2008	杂环类农药工业水污染物排放标准	吡虫啉原药	三唑酮原药	多菌灵原药	百草枯原药	莠去津原药	氟虫腈原药
		100	100	100	100	100	100
GB21901-2008	羽绒工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				100	
		2010.7.1 起现有企业、2008.8.1 起 新建企业				80	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50	
GB21903-2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业(注：括号内为同时生产发酵类原料药和混装制剂的联合生产企业)				200 (180)	
		2009.1.1-2010.6.30 现有及 2008.8.1 起新建注括号内为同时生产发酵类原料药和混装制剂的联合生产企业				120 (100)	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50	
GB21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业注：括号内为同时生产发化学合成类原料药和混装制剂的联合生产企业				200 (180)	
		2010.7.1 起 现有企业及 2008.8.1 起 新建企业注：括号内为同时生产化学合成类原料药和混装制剂的联合生产企业				120 (100)	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50	
		间接排放				200	
GB21905-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				150	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业				100	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50	
GB21906-2008	中药类制药工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				130	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业				100	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50	
GB21907-2008	生物工程类制药工业水污染物排放	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				100	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业				80	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态				50	

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)	
	标准	环境脆弱等地区的企业	
GB21908-2008	混装制剂类 制药工业水 污染物排放 标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱、易发生污染地区的企业	
GB21909-2008	制糖工业水 污染物排放 标准	2009.5.1-2010.6.30 现有企业	甘蔗制糖
			甜菜制糖
		2010.7.1 起现有企业 2008.8.1 起新建企业	甘蔗制糖
			甜菜制糖
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱、容易发生环境污染地区的企业	甘蔗制糖
			甜菜制糖
GB 28937—2012	毛纺工业水 污染物排放 标准	直接排放	
		间接排放	
GB 28938—2012	麻纺工业水 污染物排放 标准	直接排放	
		间接排放	
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	60	
GB 30484-2013	电池工业污 染物排放标 准	直接排放	
		间接排放	
		间接排放	
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	60/100	
GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	50	
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	60	
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准	直接排放	
			60

### 2.3 现行标准实施情况及存在的问题

COD水质自动在线监测仪具有自动、智能、灵敏度高、测试成本低等特点，已被广泛应用于COD的在线监测。目前，国内外已有60余家企业生产销售COD水质自动在线监测仪，依据氧化方法及检测方式的不同，常见的技术原理主要有六种：

- (1) 重铬酸钾消解-氧化还原滴定法；
- (2) 重铬酸钾消解-库仑滴定法；
- (3) 重铬酸钾消解-光度测量法；
- (4) 重铬酸钾流动注射法；

(5) 燃烧氧化-红外测量 TOC 换算 COD 法 (即干式 TOC);

(6) 紫外催化氧化-红外测量 TOC 换算 COD 法 (即湿式 TOC)。

随着我国对环境问题的高度重视和COD水质自动在线监测仪的广泛应用,国内先后制定了《环境保护产品认定技术要求化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测系统》(HBC 6-2001)和《环境保护产品技术要求化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测系统》(HJ/T 377-2007),对COD在线自动监测系统器的生产、应用造型和性能检验做了规定。但随着技术的进步和生产生活实际应用的差异,各厂家生产的自动监测仪器其工作原理和性能指标有所差别,且标准中对监测仪的测量范围、功能特点、性能指标等的要求也在实践中逐步显现出一些不合理的地方和操作困难之处。因此,修订《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器》(HJ/T 377-2007)已为必然。该标准的修订,可以有效促进我国COD在线监测技术的提高和仪器规范化生产,提高产品质量,增强其可靠性与实用性,并为提高我国污染监测能力和应急监测能力提供有力支持与保障。

目前国内外生产COD水质自动在线监测仪的厂家众多,截止2017年12月通过环保产品认证的厂家达60余家,估计该产品在中国市场年产量超过6000台(套)。随着COD水质自动在线监测仪的发展进步,仪器在精密度、稳定性等方面都取得了巨大进步。而且随着我国环境保护工作的开展,污染源排放废水浓度也发生了较大变化,这对仪器的性能,特别是测定低浓度废水的能力提出了更高的要求,而现行标准中未对相关内容设立规范。与此同时,智能化、长期无人值守、完善的数据质控体系、较好的数据有效率也是当前形势下对COD水质在线监测仪的新要求。

从我国环境保护工作的实际情况出发,对地表水和污水中COD水质自动在线监测仪标准加以修订,可以更好地实现水质的实时连续监测和远程监控,达到及时掌握主要断面水体的水质状况、预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷、监督总量控制制度落实情况、排放达标情况等,提高仪器的可靠性,为我国的环境保护奠定更加坚实的基础。也将有利于对相关排污企业的科学执法,增强排污企业环保意识,推动企业的可持续性发展,实现地方经济、环境的和谐统一。对于促进COD水质自动在线监测仪的研制生产、应用选型和性能检验十分重要。

### 3 国内外相关标准研究

#### 3.1 国外相关规范

美国环保署(Environment Protection Agency, EPA)的ETV认证、英国环境署(Environment Agency)的MCERTS认证以及德国的TUV认证是目前国际上进行较多的认证,受到全世界范围内很多国家的认可。美国的ETV对仪器各个部分有规定,但没有专门对COD提出要求。美国材料与试验协会( ASTM D )发布的方法Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis<sup>6</sup> (3864-2006)中对仪器整个系统做了相关的规范,但其中并没有包括多少强制性指标<sup>[5]</sup>。英国MCERTS认证发布的Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment (Version 2.4)<sup>[6-8]</sup>中,对COD的量程范围要求列于表3、表4:

表 3 MCERTS 对 COD 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
COD	mg/L Oxygen	<4000	<250	无	无	无

表 4 MCERTS 对 COD 在线监测仪认证的性能要求

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

### 3.2 国内 COD 自动监测仪标准

国内COD自动监测仪的标准规范主要有两类，一类是质检部门制定相应产品的检定规程《化学需氧量（COD）测定仪检定规程》（JJG 975-2002）<sup>[9]</sup>、《化学需氧量（COD）在线自动监测系统》（JJG 1012-2006）<sup>[10]</sup>，另一类是我国环保系统为规范COD在线监测仪器的生产，制定行业标准《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器》（HJ/T 377-2007）。

《化学需氧量（COD）测定仪检定规程》（JJG 975-2002）适用于分光光度法原理和电化学法原理的化学需氧量测定仪的首次检定、后续检定和使用中检定，对仪器的外观、安全要求等通用技术要求，以及A类和B类仪器的示值误差、重复性、稳定性、温场均匀性等计量性能要求做出了规定。从该检定规程的内容设计可以看出，该规程中所指的化学需氧量（COD）测定仪指的是台式或便携式的化学需氧量（COD）测定仪，并不适用于在线化学需氧量（COD）测定仪的检定。因此2006年，质检总局发布了《化学需氧量（COD）在线自动监测系统检定规程》（JJG 1012-2006），该规程适用于测量范围在（30~1000）mg/L的化学需氧量（COD）在线自动监测系统的首次检定、后续检定和使用中检验，仪器根据氧化还原方式的不同，可分为两种类型：按原GB1914-1989标准氧化原理设计的和按照电化学原理设计

的，该规程中对仪器的零点漂移、示值稳定性、示值误差的计量性能以及外观、绝缘电阻的通用技术要求做出了规定，具体如下：

- a. 零点漂移：测量 5%量程溶液，记录测量初始零值，在 4h 内每 30min 记录一次零点示值峰，取偏离初始零值最大的示值与初始零值之差为零点漂移。
- b. 示值干扰：测量 500mg/L COD 标准溶液，记录初始测量值，连续运行 24h，每 1h 记录一次，取偏离初始值最大的测量值与初始值之差相对于初始值的百分率为示值干扰。
- c. 示值误差：依次测量 50、150、500mg/L 的 COD 标准溶液。每种溶液测量 3 次，计算 3 次测量平均值与标准值之差相对于标准值的百分率。取最大值为示值误差。
- d. 计量性能要求如下：
  - 零点漂移：4h 内  $\leq \pm 5\text{mg/L}$ ；
  - 示值干扰：24h 内  $\leq \pm 10\%$ ；
  - 示值误差： $\leq \pm 10\%$

原国家环保总局发布的《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器》（HJ/T 377-2007）规定了地表水以及企事业单位排放污水中的化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）在线自动监测系统器的技术性能要求和性能试验方法。适用于地表水和污水中 COD 在线自动监测系统器的生产、应用选型和性能检验。自动监测系统器可选配试样自动稀释、自动清洗等附属装置，其主要内容如下：

- a. 测定范围 >1000 mg/L。
- b. 重现性或精密度中，6 次 5%量程溶液测试的平均值为零点平均值，计算 6 次 5%量程溶液测试值的相对标准偏差。6 次量程校正液（80%量程值，约 800 mg/L COD<sub>Cr</sub>）测试的平均值为量程值，计算 6 次量程校正液测试值的相对标准偏差。
- c. 零点漂移是最大变化幅度，而不是相对于量程的百分率。
- d. 邻苯二甲酸氢钾试验是计算三次测定 100 mg/L COD<sub>Cr</sub> 测定平均值与 100 mg/L 的偏差相对于 100 mg/L 的百分率。
- e. 实际水样是五种类型水样的高中低三种浓度，各测试 15 次，计算每种废水相对误差绝对值的平均值。未说明以五种数值平均值还是最大值为准。
- f. 耐电压性：电源相与机壳（接地端）之间施加 1500 V、50 Hz 的交流电压 1 min，无异常。
- g. 自动监测系统的性能如表 5 所示。

表 5 HJ/T 377-2007 中 COD 在线自动监测系统的性能指标

项目	性能
重现性或精密度	$\pm 10\%$
零点漂移	$\pm 5\text{mg/L}$
量程漂移	$\pm 10\%$
邻苯二甲酸氢钾试验	$\pm 10\%$
实际水样对比实验	相对误差绝对值的平均值 $\leq 15\%$

平均无故障连续运行时间	≥360h/次
电压干扰	±10%
绝缘阻抗	20MΩ
耐电压	无异常现象（电弧和击穿等）

相比于质检总局发布的检定规程，HJ/T 377-2007对仪器的技术要求更全面，主要增加了平均无故障连续运行时间、实际水样比对试验、电压干扰等指标，可以评价COD在线监测仪器与国家标准分析方法的可比性，体现了设备在环保领域的适用性。

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

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

为满足地表水和污水中化学需氧量在线监测的需求，本标准修订的基本原则是：

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

### 4.2 标准修订的技术路线

#### 4.2.1 标准拟对仪器检测的主要技术指标

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>[11]</sup>中的有关规定。有关COD在线监测仪的技术要求是在对国内外COD监测的方法标准、COD在线监测仪标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析的基础上修订的，其相应的检测方法是对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上制定。具体的技术要素如下：

- 1) 测量范围和量程范围

综合分析并比较质量标准、各行业排放标准、污水综合排放标准中规定的COD污染物的排放限值、各种COD标准测定方法的检测上下限、COD水质自动在线监测仪测量范围等，在

充分考虑仪器现状和环保工作需求的基础上确定仪器的测量范围和量程范围。

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

## 2) 仪器组成单元

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

## 3) 基本要求

基本要求结合了生产厂家现有仪器使用说明书和《分析仪器通用技术条件》（GB/T 12519）综合提出，针对显示器、机箱外壳表面等主要部件做出规定。

## 4) 组成单元基本功能要求

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

## 5) 性能指标、性能要求与性能试验

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

性能要求对COD自动在线监测系统采样、进样、计量单元；分析单元；数据处理传输单元分别进行了规定，并对仪器整体性能也做出要求。其中对进样/计量单元的结构材质、计量准确性、确保采样具有典型代表性、自动清洗和采样水头进行了详细描述；对分析单元的材质、输出信号干扰、自校准功能进行了详细描述；对数据处理传输单元的故障信息反馈、模拟量和数字量输出接口进行了描述；对数据储存和管理、数据查询和检索情况等功能按照《国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》（环发[2009]88号）做出相关规定；对仪器整体的干扰、重现性、精确性、抗水质干扰和环境干扰的性能和正常工作的性能要求进行规定。

### 4.2.2 技术路线图



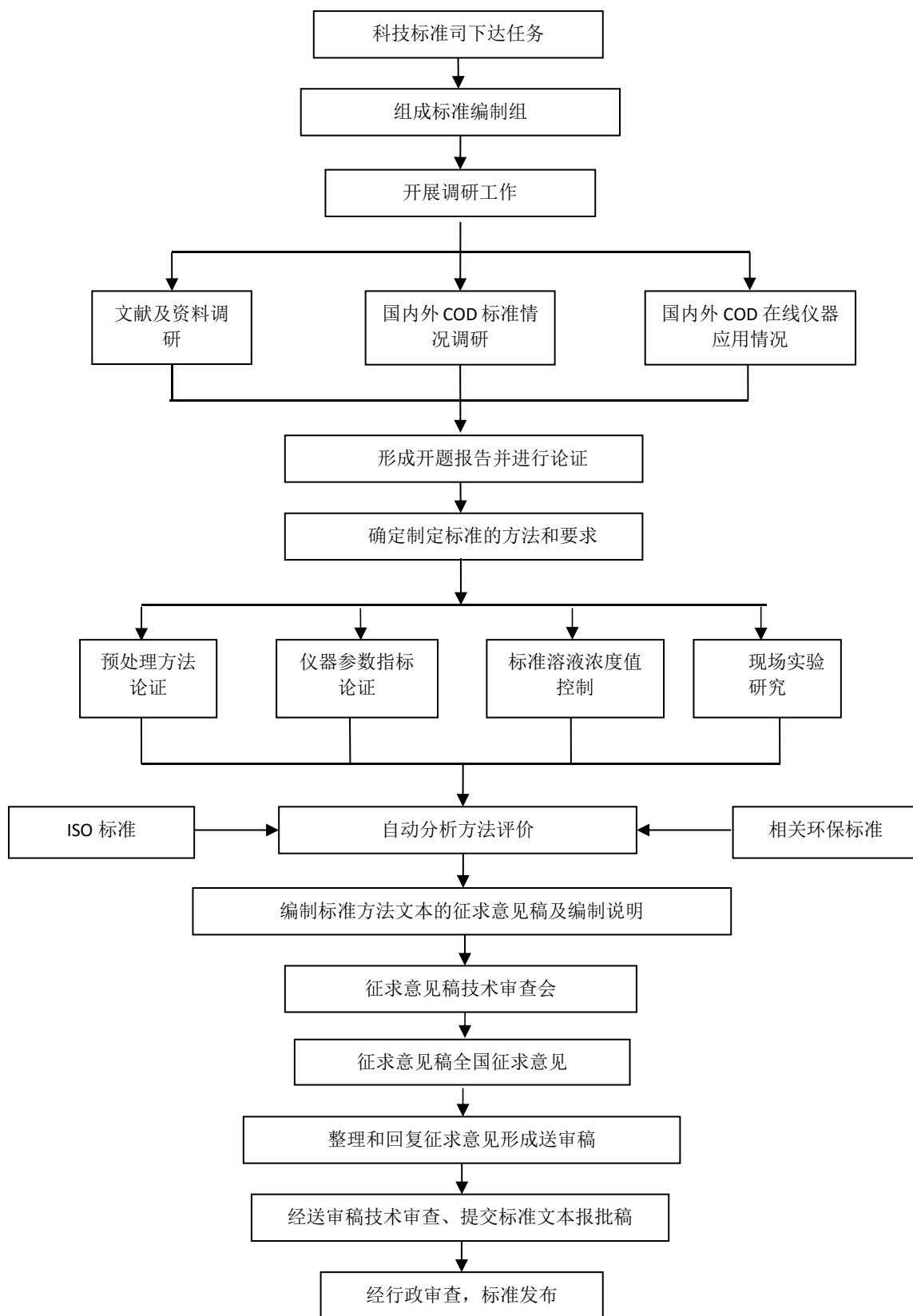


图 1 标准修订的技术路线图

## 5 标准主要技术内容和解释

### 5.1 标准的适用范围和主要内容

#### 5.1.1 标准的适用范围

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

#### 5.1.2 标准的主要内容

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

### 5.2 COD 在线监测方法的原理及修订说明

目前在技术上 COD 水质自动在线监测仪器方法原理包括重铬酸钾法、电化学法、TOC 法。其中重铬酸钾法非常成熟。

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

仪器要求设计的连续回流系统结构合理、运行稳定，这是获得满意结果的关键。虽然各种方法的设备流路设计、配件选型差别较大，但主要的仪器部件有多通阀、计量管、进样泵、反应器、检测器、可编程序控制器、数据传输模块等。测定时，可选择自动测量和手动测量两种方式来完成标定和样品测定。

### 5.3 工作环境温度修订及说明

在现行标准中，规定“在 0℃~40℃之间，试验期间的温度变化在±5℃以内”。这让人常常产生误解，即工作温度会不会出现水结冰的情况。因而要换一种表达方式，使得工作温度是在这个范围内，而又不会出现这种误解。故此，在本标准中修改为“在 5℃~40℃之间，温度变化幅度在±5℃以内”。

### 5.4 性能指标、技术参数及修订说明

#### 5.4.1 总量程范围及修订说明

首先，修订的测量范围要符合我国相关法律法规和标准，同时要能够满足现实环境保护

工作中提出的新的要求。修订的测量范围首先要涵盖所有排放标准要求的排放浓度，并且要适当的宽于排放标准的浓度要求，同时也要满足实际环保工作中对水质监测的要求。

之前标准未明确测量范围。目前标准中规定的 COD 限值在 15~500 mg/L 之间，大多数集中在 30~500 mg/L，更低或更高都比较少。根据污水排入水体对象分，直接排向地表水的在 50~300 mg/L，排向污水处理厂的在 100~1000 mg/L，地表水水质在 15~80 mg/L。

综合考虑，本标准对 COD 在线监测仪的量程范围规定为应包含 15~2000 mg/L，该量程基本可以满足环境管理的需求。针对该量程，设计两个检测范围，分别为基本检测范围 15~200 mg/L 和扩展检测范围 200~2000 mg/L，在基本检测范围内，检测的指标为基本的计量指标、适用性指标和长期稳定性指标，这些指标的测试方法、检测结果在基本检测范围内更具有科学性和说明性，在扩展检测范围内的指标为最基础的计量指标。

#### 5.4.2 24 h 低浓度漂移及修订说明

现行标准中零点漂移的测试方法为：

采用零点校正液，连续测定 24 h。利用该段时间内的初期零值（最初的 3 次测定值的平均值），计算最大变化幅度。

所采用的零点校正液为蒸馏水，用蒸馏水进行检测会导致仪器对负漂移和微小漂移自动进行屏蔽，无法真正获得零点漂移数据；且对零点漂移的算法只给出文字描述，表达不明确，可能引起歧义；且采用现行标准的检测结果导致标准限值较宽，不利于促进仪器性能的提高。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，测定 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<sub>0</sub>，计算 Z<sub>i</sub> 与 Z<sub>0</sub> 的偏差，取最大偏差为零点漂移的检测结果。计算方式见公式（1）。

$$ZD = Z_i - Z_0 \dots\dots\dots (1)$$

式中：ZD——仪器的零点漂移；

Z<sub>i</sub>——第 i 次测量值，mg/L；

Z<sub>0</sub>——最初 3 次测定值的平均值，mg/L。

参与验证的六种型号 COD 水质自动在线监测仪（每种型号 3 台）按照此方法进行检测，检测结果如表 6 所示：

表 6 24 h 低浓度漂移实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	1.5 mg/L	- 1.2 mg/L	2.5 mg/L
产品 2	- 1.0 mg/L	- 4.0 mg/L	1.3 mg/L
产品 3	- 1.2 mg/L	- 1.8 mg/L	- 3.2 mg/L
产品 4	<b>7.0 mg/L</b>	0.4 mg/L	2.6 mg/L
产品 5	- 0.3 mg/L	- 0.2 mg/L	- 0.3 mg/L
产品 6	0.6 mg/L	0.6 mg/L	- 0.4 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出零点漂移的技术指标为±5 mg/L 以内。

### 5.4.3 24 h 高浓度漂移及修订说明

现行标准中量程漂移的测试方法为：

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

现行标准采用的量程校正液为 800 mg/L 的标准溶液，量程值为 1000 mg/L，过大的分母导致量程漂移的测量结果不具有指导意义。总站质检中心历年的检测数据显示，当量程漂移指标值由 10%调整到 3%时，90%的仪器满足指标要求。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，测定 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  $R_0$  误差绝对值的平均值相对于检测范围上限值的百分率为量程漂移  $RD$ 。计算方法见公式（2）。

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

式中： $RD$ ——24 h 量程漂移；

$R_i$ ——第  $i$  次测量值，mg/L；

$R_0$ ——最初 3 次测量值的平均值，mg/L；

$R$ ——检测范围上限值，mg/L；

$n$ ——测量次数。

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

表 7 24 h 高浓度漂移实验数据表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.6 %	- 0.5 %	0.9 %
产品 2	- 1.1 %	0.9 %	- 2.6 %
产品 3	- 1.1 %	1.1 %	- 1.8 %
产品 4	- 0.9 %	0.8 %	0.9 %
产品 5	1.7 %	1.2 %	1.7 %
产品 6	0.6 %	1.6 %	1.2 %

综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD=80%量程溶液量程漂移的技术指标为±5 %。

### 5.4.4 重复性及修订说明

重复性是在规定条件下，独立测量结果间的一致程度。现行标准中重现性的测试方法为：

测定零点校正液 6 次，各次指示值的平均值作为零点平均值。求出 6 次零点测定值的相对标准偏差。在相同条件下，测定量程校正液 6 次，各次指示值的平均值作为量程值。求出 6 次量程测定值的相对标准偏差。

现行标准中在测试零点校正液的时候具有很大的方法误差，因此舍弃零点校正液这个测试点，采用基本检测范围两端（即 20%和 80%）的测试点进行测定，可以有效的判断仪器在

该检测范围内的重复性。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，分别测定 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 6 次，按公式（4）计算 6 次测定值的相对标准偏差 S<sub>r</sub>，取两次相对标准偏差最大值作为仪器重复性的检测结果。

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

式中：S<sub>r</sub> ——重复性；

$\bar{x}$  ——6 次测量平均值，mg/L；

x<sub>i</sub> ——第 i 次测量值，mg/L；

n ——测定次数。

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

表 8 重复性实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	1.0 %	0.7 %	1.3 %
产品2	0.8 %	1.2 %	0.6 %
产品3	1.6 %	2.6 %	2.7 %
产品4	0.5 %	0.5 %	1.0 %
产品5	0.4 %	0.4 %	0.5 %
产品6	0.7 %	0.4 %	2.2 %

综合各厂家数据分析结果，本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪重复性为≤5%。

#### 5.4.5 电压影响及修订说明

现场的环境保护工作经验表明，在现场运行的仪器常常会出现电压不稳定的情况，是一个非常常见和频繁的干扰因素。这就要求仪器生产厂家必须要克服这个干扰因素。

现行标准中电压干扰实验的测试方法为：采用量程校正液，加上高于或低于规定电压 10%电源电压时，读取指示值。分别进行 3 次测定，计算各测定值与平均值之差相对于量程值的百分率。

现行标准的主要问题还是由于仪器量程值较大，带来的限值较高，根据总站历年检测数据的统计，88%的仪器电压干扰指标在 2%以内，远低于现行标准要求的 10%。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，采用 COD<sub>Cr</sub> 浓度约为 160 mg/L 的标准溶液，仪器在初始电压 220V 条件下测试 3 次；调节电压至 242V，测定同一标准溶液 3 次；再次调节电压至 198V，测定同一标准溶液 3 次，以 220V 条件下 3 次测量值平均值为 V<sub>s</sub>，按照公式（4）分别计算 242V 和 198V 条件下 3 次测量值的平均值 V<sub>i</sub> 相对于 V<sub>s</sub> 的相对误差 ΔV，其中绝对值较大者作为电

压干扰试验的判定值。

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

式中： $\Delta V$ ——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。

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

表 9 电压影响实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	- 0.7 %	- 0.3 %	0.2 %
产品2	2.7 %	2.3 %	2.9 %
产品3	- 0.7 %	0.3 %	- 0.7 %
产品4	3.9 %	4.5 %	- 1.3 %
产品5	- 0.9 %	1.0 %	0.6 %
产品6	0.6 %	0.6 %	0.3 %

本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪电压干扰为±5%。

#### 5.4.6 实际水样比对试验及修订说明

现行标准中实际水样比对试验检测方法为：选择五种或五种以上实际废水样品，分别以自动监测仪与国标方法（GB/T 11914）对每种废水的高、中、低三种浓度水平进行比对实验，每种废水在高、中、低三种浓度水平下的比对实验次数应分别不少于 15 次，计算该种废水相对误差绝对值的平均值。比对实验过程中应保证自动监测仪与国标方法测试水样的一致性。

该方法对于高、中、低三种浓度水平的废水比对指标均为≤15%，但对于低浓度水样来说，相对误差在低浓度段会带来检测限值较小的现象，应采用绝对误差值进行评判，同时历年检测数据显示，每种水样进行 15 次比对与 10 次比对并无显著差异，因此对该指标的测试方法进行修订，修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，选择五种不同类型的实际水样，五种水样的 COD 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 i（i ≥ 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 ≥ 3）次，n 次测量值的平均值记为  $\bar{B}$ 。

当 COD<sub>Cr</sub> ≥ 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（5），取最大  $\bar{A}$  值为实际水样比对试验的值。

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

当水样浓度为  $\text{COD}_{\text{Cr}} < 50 \text{mg/L}$  时，计算水样误差绝对值的平均值 ( $\bar{a}$ ) 计算方法见公式 (6)。

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

式中： $\bar{A}$ ——水样相对误差绝对值的平均值；

$\bar{a}$ ——水样绝对误差绝对值的平均值；

$X_i$ ——化学需氧量 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) 水质在线自动监测仪测定水样第  $i$  次的测量值；

$\bar{B}$ ——手工方法测定水样的平均值；

$n$ ——每种水样测试所得数据的总个数；

$i$ ——比对试验次数。

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

表 10 实际水样比对实验数据表

厂家		仪器A	仪器B	仪器C
产品1	石化废水	0.4 %	1.3 %	0.9 %
	制药废水	5.9 %	4.8 %	4.9 %
	食品废水	3.4 %	2.5 %	3.8 %
	城市污水	3.1 %	3.7 %	2.0 %
	造纸废水	1.8 mg/L	0.4 mg/L	2.2 mg/L
产品2	石化废水	3.0 %	4.9 %	3.0 %
	制药废水	2.1 %	3.1 %	4.9 %
	食品废水	8.0 %	7.7 %	8.5 %
	城市污水	4.2 %	3.8 %	5.7 %
	造纸废水	0.3 mg/L	0.9 mg/L	0.7 mg/L
产品3	石化废水	0.8 %	1.7 %	1.0 %
	制药废水	6.9 %	5.2 %	7.6 %
	食品废水	4.2 %	3.0 %	5.2 %
	城市污水	2.7 %	2.9 %	1.4 %
	造纸废水	1.6 mg/L	1.4 mg/L	1.4 mg/L
产品4	石化废水	0.5 %	0.9 %	1.0 %
	制药废水	2.0 %	3.2 %	3.0 %
	食品废水	0.4 %	3.0 %	2.1 %
	城市污水	2.0 %	2.4 %	3.3 %
	造纸废水	1.3 mg/L	1.3 mg/L	0.6 mg/L
产品5	石化废水	3.2 %	1.5 %	0.3 %

	制药废水	1.2 %	1.1 %	1.7 %
	食品废水	3.7 %	1.1 %	1.4 %
	城市污水	5.5 %	2.7 %	4.5 %
	造纸废水	0.4 mg/L	0.6 mg/L	0.2 mg/L
产品6	石化废水	6.4 %	8.2 %	6.9 %
	制药废水	0.5 %	0.5 %	1.2 %
	食品废水	4.2 %	4.0 %	4.3 %
	城市污水	1.5 %	1.3 %	2.7 %
	造纸废水	0.8 mg/L	0.9 mg/L	0.8 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪实际水样对比实验指标为：当水样中 COD 浓度为  $30 \text{ mg/L} \leq \text{COD}_{\text{Cr}} < 50 \text{ mg/L}$  时，误差应  $\leq 5 \text{ mg/L}$ ，当水样中 COD 浓度为  $50 \text{ mg/L} \leq \text{COD}_{\text{Cr}} \leq 200 \text{ mg/L}$  时，误差应  $\leq 10.0\%$ 。

#### 5.4.7 示值误差及修订说明

测量仪器的准确度指测量仪器给出接近于真值的响应的能力。准确度是仪器极为重要的性能之一，但是准确度只是一个定性概念而无定量表达。测量误差的绝对值大，其准确度低。但准确度不等于误差。准确度只有诸如：高、低；大、小；合格与不合格等类表述。对于测量仪器的准确度，则还有级别或等别的表述。用量值给出准确度是错误的，例如：准确度为 0.5 毫克，这里 0.5 毫克是什么是不明确的。

示值就是由测量仪器所指示的被测量值。测量仪器的示值误差是测量仪器示值与对应的输入量的真值之差，它是测量仪器最主要的计量特性之一，本质上反映了测量仪器准确度的大小，即测量仪器给出接近于真值的响应的能力。示值误差大，则其准确度低；示值误差小，则其准确度高。示值误差是相对真值而言的，由于真值不能确定，实际上使用的是约定真值或实际值。

现行标准中没有示值误差的指标，使用的指标是“邻苯二甲酸氢钾实验”，目的也是对示值准确度的判断。现行标准中邻苯二甲酸氢钾实验的检测方法为：采用邻苯二甲酸氢钾试验液，测定 3 次。计算平均值与 100 mg/L 的偏差，求出相对于 100 mg/L 的百分率。

此方法中仅测试一个浓度，显然代表性不足。根据标准试验方法误差统计，在实验方法的测量范围内，测量范围两端的误差明显高于测量范围中间部分，整个误差分析呈 U 字型。同时根据实际仪器运行的数据分析和经验，在仪器起始端用百分比表示示值误差，数值会非常大（明显大于中间部分，可能接近 2 倍）。因此应对整个检测范围进行准确度的判断。

修订后的检测方法为：

仪器正常运行期间，分别测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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 6 次，6 个测定值的平均值相对于真值的相对误差。按公式（7）计算各次示值误差  $Re$ 。

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

式中：  $Re$  ——示值误差；

$\bar{x}$  ——6 次测量平均值，mg/L；



C——COD 标准溶液的质量浓度值，mg/L。

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

表 11 示值误差实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
20%	产品1	-3.6 %	-0.1 %	0.3 %
	产品2	-1.5 %	3.7 %	1.7 %
	产品3	-4.0 %	-1.8 %	-0.5 %
	产品4	-2.3 %	-2.1 %	-8.8 %
	产品5	-3.5 %	4.3 %	2.0 %
	产品6	-0.5 %	2.3 %	2.0 %
50%	产品1	5.9 %	5.5 %	5.7 %
	产品2	-1.2 %	1.2 %	1.0 %
	产品3	3.7 %	5.4 %	4.7 %
	产品4	0.4 %	-1.6 %	-0.8 %
	产品5	4.3 %	4.6 %	4.8 %
	产品6	1.3 %	2.6 %	1.8 %
80%	产品1	-1.7 %	1.9 %	1.6 %
	产品2	-0.8 %	-0.8 %	0.5 %
	产品3	0.1 %	8.3 %	1.1 %
	产品4	-1.1 %	-0.8 %	0.2 %
	产品5	-2.4 %	-3.2 %	1.6 %
	产品6	-1.4 %	-0.2 %	0.6 %

综合各厂家数据分析结果，本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪示值误差为：20%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 10\%$ ，50%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 8\%$ ，20%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 5\%$ 。

#### 5.4.8 定量下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）定义，定量下限为在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确定量测定待测物质的最低定量检测限，按照样品分析的全部步骤，重复  $n$  ( $\geq 7$ ) 次空白试验，计算  $n$  次平行测定结果的标准偏差，按照规定的公式和表格计算检测限，4 倍检测限为定量下限。

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

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

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

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，连续测定 COD<sub>Cr</sub> 浓度值约为 15 mg/L 的标准溶液 7 次，按照公式 (7) 计算 6 次测定值的示值误差 *Re*，按照公式 (8) 计算 7 次测定值的标准偏差 *S*，按照公式 (9) 计算仪器的定量下限 *LOQ*。

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

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

式中：*S*——7 次测定值的标准偏差；

*n* ——测量次数；

*x<sub>i</sub>* ——第 *i* 次测定值；

$\bar{x}$  ——标准溶液测量值的平均值。

*LOQ*——定量下限。

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

表 12 定量下限实验数据表

考核液浓度	厂家		A	B	C
15 mg/L	厂家1	示值误差	5.7%	3.7%	9.1%
		定量下限	6.6 mg/L	5.3 mg/L	6.7 mg/L
	厂家2	示值误差	-7.7%	-14.0%	-4.4%
		定量下限	2.1 mg/L	3.7 mg/L	6.2 mg/L
	厂家3	示值误差	-7.7%	-14.0%	-4.4%
		定量下限	2.1 mg/L	3.7 mg/L	6.2 mg/L
	厂家4	示值误差	<b>-30.7%</b>	-26.6%	<b>-32.0%</b>
		定量下限	7.5 mg/L	7.7 mg/L	6.5 mg/L
	厂家5	示值误差	-11.9%	-7.3%	-15.8%
		定量下限	9.1 mg/L	9.2 mg/L	9.6 mg/L
	厂家6	示值误差	-19.8%	<b>-34.5%</b>	-21.9%
		定量下限	12.6 mg/L	7.4 mg/L	11.6 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出定量下限的技术指标为满足示值误差 ±30% 的情况下，定量下限 > 15 mg/L。

#### 5.4.9 记忆效应

记忆效应为本次标准修订新增指标。该指标本质上反应的是仪器测试结束后，仪器自动清洗的功能。在实际工作中，我们常常遇到水样浓度剧烈变化后，仪器显示值表明仪器受前一个浓度的影响非常严重。实际工作中仪器本身的测试频率很多都是 1 次/h，这就会导致显示值严重滞后实际水样变化——当真实水样情况出来的时候可能 3~4 个小时过去了。这种情况对于整个环境监测网是十分不利的，特别是“十二五”规划中明确提出“加强环境预警与应急体系建设。加快国家、省、市三级自动监控系统建设，建立预警监测系统。提高环境信息的基础、统计和业务应用能力，建设环境信息资源中心”。这对 COD 在线监测仪器提出了新的要求。

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，仪器连续测量 3 次 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，分别计算两个标准溶液第 1 次测量值与后 6 次测量平均值的绝对误差为记忆效应 T，计算方法见公式（10），其中绝对值较大者作为记忆效应的判定值。

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

式中：T——记忆效应；

x<sub>i</sub>——第 i 次测量值，mg/L。

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

表 13 记忆效应实验数据表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
80%*→20%*	产品1	1.1 mg/L	0.4 mg/L	1.0 mg/L
	产品2	1.0 mg/L	4.8 mg/L	1.7 mg/L
	产品3	1.5 mg/L	1.3 mg/L	0.5 mg/L
	产品4	0.2 mg/L	0.8 mg/L	1.7 mg/L
	产品5	0.2 mg/L	0.6 mg/L	0.5 mg/L
	产品6	1.2 mg/L	4.1 mg/L	1.8 mg/L
20%*→80%*	产品1	3.4 mg/L	1.8 mg/L	4.8 mg/L
	产品2	0.3 mg/L	0.6 mg/L	1.8 mg/L
	产品3	0.7 mg/L	1.3 mg/L	1.2 mg/L
	产品4	1.5 mg/L	1.4 mg/L	0.7 mg/L
	产品5	1.0 mg/L	5.5 mg/L	1.9 mg/L
	产品6	0.2 mg/L	0.3 mg/L	1.8 mg/L

综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪记忆效应为 ±5 mg/L。

#### 5.4.10 环境温度试验

新的实践经验表明，环境温度的较大幅度的变化，对仪器的显示值有较明显的影响。而在室外条件下，环境温度变化很多时候都是不可人为控制的，特别是在春秋昼夜温差非常明显。国外的一些认证标准，例如英国的 EPA，也有这个指标。因此在本次标准修订中加入了环境温度影响的试验指标。

现行标准中没有这个指标，这对仪器的开发研究也有一定的指导意义。

为了确定技术参数，有必要对我国的仪器生产厂家进行一次摸底，并且结合国际先进水平，制定既符合我国国情又有先进性的具体技术参数。

测试环境温度的敏感性，应将取样器安装在一个温度控制的试验室。该实验室应能保持周围空气的温度在所需的值，误差为±2℃。在开始测试之前，有足够的时间，以确保预测试设备已经达到了一个稳定的工作温度（至少 5 个小时）。

具体检测方法为：

仪器正常运行期间，采用 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<sub>s</sub>，按照公式（11）分别计算 5℃ 和 40℃ 条件下 3 次测定值的平均值 C<sub>i</sub> 相对于 C<sub>s</sub> 的相对误差 ΔT<sub>t</sub>，其中绝对值较大者作为环境温度干扰试验的判定值。：

$$\Delta T_t = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中：ΔT<sub>t</sub> ——t=5℃ 或者 40℃ 时温度影响，%；

C<sub>i</sub> ——t=5℃ 或者 40℃ 时 3 次测定值平均值，mg/L；

C<sub>s</sub> ——20℃ 条件下 9 次测量的平均值，mg/L。

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

表 14 环境温度试验实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	-1.4 %	-0.7 %	-1.2 %
产品2	0.8 %	0.7 %	-0.8 %
产品3	-0.6 %	-0.6 %	-0.1 %
产品4	-2.0 %	1.5 %	1.8 %
产品5	1.3 %	-1.4 %	-0.8 %
产品6	-0.4 %	0.3 %	0.4 %

综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪环境温度试验实验指标为 ±5%。

#### 5.4.11 氯离子影响

样品中的氯离子是采用重铬酸钾法的 COD 测定仪在检测过程中的最大干扰因素，COD

在线监测仪应具备一定的抗氯离子干扰能力，因此在此次标准修订中加入氯离子干扰测试。经过调研，我国设氯离子的国家排放标准和地方排放标准，绝大多数废水氯离子排放限值在 1000mg/L 以下，相应的 COD 排放限值为 30-400mg/L，仅有《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（GB 30486-2013）中氯离子最高限值达到 4000 mg/L，对应的 COD 排放限值为 100-300 mg/L，考虑到目前的排放标准情况，制定氯离子干扰试验具体检测方法为：

仪器正常运行期间，采用不含氯离子的 COD 浓度约为 40 mg/L、100 mg/L、160 mg/L 的标准溶液，以及含有氯离子的（ $\rho(\text{Cl}^-)=2000 \text{ mg/L}$ ）COD 浓度约为 40 mg/L、100 mg/L、160 mg/L 的标准溶液。先测定（每小时一个样）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（每小时一个样）含有氯离子的标准溶液 3 次，按照公式（12）计算每次某浓度标准溶液的氯离子影响，取最大值作为氯离子影响判定值。

$$\Delta D = \frac{|D_i - D_s|}{D_s} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

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。

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

表 15 氯离子影响实验数据表

厂家	A	B	C
厂家1	5.9 %	5.8 %	6.4 %
厂家2	2.5 %	3.6 %	2.2 %
厂家3	-1.2 %	-0.7 %	0.5 %
厂家4	-1.2 %	-0.3 %	-2.0 %
厂家5	7.5 %	8.8 %	8.2 %
厂家6	4.5 %	3.4 %	4.1 %

综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪氯离子干扰指标为 $\leq 10.0\%$ 。

#### 5.4.12 一致性

这个指标反应的是仪器生产厂家所生产仪器的普遍水平。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几台“特殊”仪器来蒙混过关。在美国和英国的同类型仪器认证过程中也都有一致性的要求。所以十分有必要添加一致性的性能要求。参照英国 EAMS 的 Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment 中的相关检测办法制定本检测方法。

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

数据的一致性  $S$ 。

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

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

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。

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

表 16 一致性实验数据表

厂家	仪器A
产品1	99.3 %
产品2	99.0 %
产品3	98.5 %
产品4	99.1 %
产品5	99.5 %
产品6	97.6 %

本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪一致性指标为  $\geq 90.0\%$ 。

#### 5.4.13 最小维护周期

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

本标准提出 COD 水质自动在线监测仪最小维护周期为  $\geq 168h$ 。

#### 5.4.14 数据有效率

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

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（不包括数据有效率指标）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，测量值应满足本标准表 1 中示值误差的要求。

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

$$D = \frac{D_e}{D_t} \times 100\% \dots\dots\dots (15)$$

式中：D——数据有效率；

$D_e$ ——有效数据；

$D_t$ ——所有数据。

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

表 17 数据有效率实验数据表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	98.6 %	99.0 %	98.9 %
产品2	95.7 %	96.9 %	96.4 %
产品3	96.8 %	96.7 %	95.4 %
产品4	97.2 %	97.2 %	97.1 %
产品5	95.1 %	97.1 %	96.1 %
产品6	97.1 %	97.1 %	97.1 %

本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪数据有效率为 $\geq 90\%$ 。

## 5.5 标牌及修订说明

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

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

## 5.6 操作说明书及修订说明

### 5.6.1 操作说明书

COD 水质自动监测系统应随机携带符合 GB 9969.1 规定的操作说明书，至少应说明以

下有关事项：

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

### 5.6.2 修订说明

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

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

## 6 实施本标准的管理措施、技术措施建议

目前水质在线监测系统器发展速度很快，规范行业的发展、提高行业发展的技术水平，需要制定在线监测系统器的技术要求和检测方法。本标准技术指标的提出是在分析大量实测数据基础上提出的，并且充分考虑了设备的先进性、可靠性和实用性。通过对厂家监测系统器的调查和对实际环境样品的数据测定，发现仪器对高色度和高浊度的环境样品的预处理技术需要进一步提高。目前 COD 在线监测仪一般适用地表水，工业废水需经过处理后，对企业总排放口的污水进行测定。

通过对厂家监测仪器的调查和对实际水样的测定，发现仪器量程浓度以外的实际水样也是会出现的，由于在本标准中没有明确规范，在实际的工作中要留意这些问题。原则上要求所有的设备都必须包含 15~2000 mg/L 量程范围。在实际水样中，也常常遇到氯离子含量更高的，甚至达到 20000 mg/L 的情况，必须加以克服和研究。在实际环境中运行，还有采样体积误差、计时误差、水样温度干扰和环境入射光干扰等问题，这些都要加强实践和研究。仪器综合性能指标——在复杂的现场环境下直接判断仪器数据是否有效的指标或者衡量仪器在现场复杂环境下测试复杂水样的性能，现在的需要还不是十分迫切，但是随着时间的推移会越来越紧迫，要加强这方面的实践和研究。随着我国总量控制的越来越严格和排污许可制度的逐步执行，对仪器总量计算功能的呼声会越来越高，在未来我们要抓紧研究和实践该功能，同时对于低浓度测量的准确度也将越来越高，而现在的低浓度 COD 的测量技术还有待于提高。最后就是不断的缩短检测周期，因为环境问题对应急有着天然的要求，并且及时发现对于减小影响非常重要，特别是国家明确提出要加强监测网预警和应急能力的背景下，对缩短检测周期提出了更加迫切的要求。

## 7 参考文献

- [1]. 中华人民共和国环境保护部. 《环境保护产品技术要求 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自



- 动监测系统》. 2007.
- [2]. 中华人民共和国国务院. 《“十一五”生态环境保护规划》. 2005.
  - [3]. 中华人民共和国国务院. 《“十二五”生态环境保护规划》. 2010.
  - [4]. 中华人民共和国国务院. 《“十三五”生态环境保护规划》. 2015.
  - [5]. ASTM D. 《Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis》. 2006.
  - [6]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 1 - Performance standards and test procedures for automatic water sampling equipment Environment Agency. 2006
  - [7]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 2 - Performance standards and test procedures for on-line monitors. 2006.
  - [8]. Environment Agency. Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Part 3: Performance standards and test procedures for water flowmeters. 2006.
  - [9]. 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 《化学需氧量（COD）测定仪检定规程》. 2002.
  - [10]. 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 《化学需氧量（COD）在线自动监测系统》. 2006.
  - [11]. 中华人民共和国环境保护部. 《环境保护标准编制出版技术指南》. 2010.
  - [12]. International Standard Organization. Water quality — On-line sensors/analysing equipment for water — Specifications and performance tests. 2003.



## A.1 验证厂家基本情况

附表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

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

附表 A1-2 使用仪器情况登记表

厂家名称	仪器名称	规格型号
聚光科技（杭州）股份有限公司	COD 水质在线分析仪	COD-2000
江苏德林环保技术有限公司	COD 全自动在线分析仪	DL2001B
力合科技（湖南）股份有限公司	化学需氧量水质分析仪	LFS-2002（COD）
天津同阳科技发展有限公司	COD 水质在线自动监测仪	TY-COD
深圳市朗石生物仪器有限公司	化学需氧量水质自动在线监测仪	PhotoTek 6000
中绿环保科技股份有限公司	化学需氧量水质在线自动监测仪	TGH-SC

## A.2 仪器验证数据汇总

### A.2.1 示值误差测试数据汇总

表 A2-1 示值误差测试数据汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
--------	----	-----	-----	-----

20%	产品1	-3.6 %	-0.1 %	0.3 %
	产品2	-1.5 %	3.7 %	1.7 %
	产品3	-4.0 %	-1.8 %	-0.5 %
	产品4	-2.3 %	-2.1 %	-8.8 %
	产品5	-3.5 %	4.3 %	2.0 %
	产品6	-0.5 %	2.3 %	2.0 %
50%	产品1	5.9 %	5.5 %	5.7 %
	产品2	-1.2 %	1.2 %	1.0 %
	产品3	3.7 %	5.4 %	4.7 %
	产品4	0.4 %	-1.6 %	-0.8 %
	产品5	4.3 %	4.6 %	4.8 %
	产品6	1.3 %	2.6 %	1.8 %
80%	产品1	-1.7 %	1.9 %	1.6 %
	产品2	-0.8 %	-0.8 %	0.5 %
	产品3	0.1 %	8.3 %	1.1 %
	产品4	-1.1 %	-0.8 %	0.2 %
	产品5	-2.4 %	-3.2 %	1.6 %
	产品6	-1.4 %	-0.2 %	0.6 %

**结论：**综合各厂家数据分析结果，本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪示值误差为：20%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 10\%$ ，50%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 8\%$ ，20%检测范围上限值标准溶液示值误差 $\pm 5\%$ 。

#### A.2.2 定量下限测试数据汇总

表 A2-2 定量下限测试数据汇总表

考核液浓度	厂家		A	B	C
0.01 mg/L	厂家1	示值误差	5.7%	3.7%	9.1%
		定量下限	6.6 mg/L	5.3 mg/L	6.7 mg/L
	厂家2	示值误差	-7.7%	-14.0%	-4.4%
		定量下限	2.1 mg/L	3.7 mg/L	6.2 mg/L
	厂家3	示值误差	-7.7%	-14.0%	-4.4%
		定量下限	2.1 mg/L	3.7 mg/L	6.2 mg/L
	厂家4	示值误差	<b>-30.7%</b>	-26.6%	<b>-32.0%</b>
		定量下限	7.5 mg/L	7.7 mg/L	6.5 mg/L
	厂家5	示值误差	-11.9%	-7.3%	-15.8%
		定量下限	9.1 mg/L	9.2 mg/L	9.6 mg/L
	厂家6	示值误差	-19.8%	<b>-34.5%</b>	-21.9%
		定量下限	12.6 mg/L	7.4 mg/L	11.6 mg/L

**结论:** 本标准提出定量下限的技术指标为满足示值误差±30%的情况下, 定量下限 $\geq 15$  mg/L。

### A.2.3 重复性测试数据汇总

表 A2-3 重复性测试数据汇总表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	1.0 %	0.7 %	1.3 %
产品2	0.8 %	1.2 %	0.6 %
产品3	1.6 %	2.6 %	2.7 %
产品4	0.5 %	0.5 %	1.0 %
产品5	0.4 %	0.4 %	0.5 %
产品6	0.7 %	0.4 %	2.2 %

**结论:** 综合各厂家数据分析结果, 结合调研结果及环境管理的需求, 本标准提出重复性的技术指标为 $\leq 5.0\%$ 。

### A.2.4 24 h 低浓度漂移测试数据汇总

表 A2-4 24h 低浓度漂移测试数据汇总表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品 1	1.5 mg/L	- 1.2 mg/L	2.5 mg/L
产品 2	- 1.0 mg/L	- 4.0 mg/L	1.3 mg/L
产品 3	- 1.2 mg/L	- 1.8 mg/L	- 3.2 mg/L
产品 4	<b>7.0 mg/L</b>	0.4 mg/L	2.6 mg/L
产品 5	- 0.3 mg/L	- 0.2 mg/L	- 0.3 mg/L
产品 6	0.6 mg/L	0.6 mg/L	- 0.4 mg/L

**结论:** 六个厂家的 18 台仪器中有一台的测试结果大于 5 mg/L, 结合调研结果及环境管理的需求, 本标准提出 24 h 低浓度漂移的技术指标为 $\pm 5$  mg/L。

### A.2.5 24 h 高浓度漂移测试数据汇总

表 A2-5 24 h 高浓度漂移测试数据汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.6 %	- 0.5 %	0.9 %
产品 2	- 1.1 %	0.9 %	- 2.6 %
产品 3	- 1.1 %	1.1 %	- 1.8 %
产品 4	- 0.9 %	0.8 %	0.9 %
产品 5	1.7 %	1.2 %	1.7 %
产品 6	0.6 %	1.6 %	1.2 %

**结论:** 六个厂家的 18 台仪器的测试结果小于 5.0%, 结合调研结果及环境管理的需求, 本标

准提出 24 h 高浓度漂移的技术指标为 $\pm 5\%$ 。

#### A.2.6 记忆效应测试数据汇总

表 A2-6 记忆效应测试数据汇总表

标准溶液浓度	厂家	仪器A	仪器B	仪器C
80%*→20%*	产品1	1.1 mg/L	0.4 mg/L	1.0 mg/L
	产品2	1.0 mg/L	4.8 mg/L	1.7 mg/L
	产品3	1.5 mg/L	1.3 mg/L	0.5 mg/L
	产品4	0.2 mg/L	0.8 mg/L	1.7 mg/L
	产品5	0.2 mg/L	0.6 mg/L	0.5 mg/L
	产品6	1.2 mg/L	4.1 mg/L	1.8 mg/L
20%*→80%*	产品1	3.4 mg/L	1.8 mg/L	4.8 mg/L
	产品2	0.3 mg/L	0.6 mg/L	1.8 mg/L
	产品3	0.7 mg/L	1.3 mg/L	1.2 mg/L
	产品4	1.5 mg/L	1.4 mg/L	0.7 mg/L
	产品5	1.0 mg/L	5.5 mg/L	1.9 mg/L
	产品6	0.2 mg/L	0.3 mg/L	1.8 mg/L

**结论：**综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪记忆效应为 $\pm 5$  mg/L。

#### A.2.7 电压影响测试数据汇总

表 A2-7 电压影响测试数据汇总表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	-0.7%	-0.3%	0.2%
产品2	2.7%	2.3%	2.9%
产品3	-0.7%	0.3%	-0.7%
产品4	3.9%	4.5%	-1.3%
产品5	-0.9%	1.0%	0.6%
产品6	0.6%	0.6%	0.3%

**结论：**综合各厂家数据分析结果，结合调研结果及环境管理的需求，本标准提出电压影响的技术指标为 $\pm 5\%$ 。

#### A.2.8 氯离子影响测试数据汇总

表 A2-8 氯离子影响测试数据汇总表

厂家	A	B	C
厂家1	5.9%	5.8%	6.4%

厂家2	2.5 %	3.6 %	2.2 %
厂家3	-1.2 %	-0.7 %	0.5 %
厂家4	-1.2 %	-0.3 %	-2.0 %
厂家5	7.5 %	8.8 %	8.2 %
厂家6	4.5 %	3.4 %	4.1 %

**结论：**综合各厂家数据分析结果，本标准提出 COD 水质自动在线监测仪氯离子影响指标为  $\leq 10.0\%$ 。

#### A.2.9 环境温度影响测试数据汇总

表 A2-9 环境温度影响测试汇总表

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	-1.4 %	-0.7 %	-1.2 %
产品2	0.8 %	0.7 %	-0.8 %
产品3	-0.6 %	-0.6 %	-0.1 %
产品4	-2.0 %	1.5 %	1.8 %
产品5	1.3 %	-1.4 %	-0.8 %
产品6	-0.4 %	0.3 %	0.4 %

**结论：**综合各厂家数据分析结果，本标准提出环境温度影响的技术指标为  $\pm 5\%$ 。

#### A.2.10 实际水样比对试验测试数据汇总

表 A2-10 实际水样比对试验测试数据汇总表

厂家		仪器A	仪器B	仪器C
产品1	石化废水	0.4 %	1.3 %	0.9 %
	制药废水	5.9 %	4.8 %	4.9 %
	食品废水	3.4 %	2.5 %	3.8 %
	城市污水	3.1 %	3.7 %	2.0 %
	造纸废水	1.8 mg/L	0.4 mg/L	2.2 mg/L
产品2	石化废水	3.0 %	4.9 %	3.0 %
	制药废水	2.1 %	3.1 %	4.9 %
	食品废水	8.0 %	7.7 %	8.5 %
	城市污水	4.2 %	3.8 %	5.7 %
	造纸废水	0.3 mg/L	0.9 mg/L	0.7 mg/L
产品3	石化废水	0.8 %	1.7 %	1.0 %
	制药废水	6.9 %	5.2 %	7.6 %
	食品废水	4.2 %	3.0 %	5.2 %
	城市污水	2.7 %	2.9 %	1.4 %
	造纸废水	1.6 mg/L	1.4 mg/L	1.4 mg/L

产品4	石化废水	0.5 %	0.9 %	1.0 %
	制药废水	2.0 %	3.2 %	3.0 %
	食品废水	0.4 %	3.0 %	2.1 %
	城市污水	2.0 %	2.4 %	3.3 %
	造纸废水	1.3 mg/L	1.3 mg/L	0.6 mg/L
产品5	石化废水	3.2 %	1.5 %	0.3 %
	制药废水	1.2 %	1.1 %	1.7 %
	食品废水	3.7 %	1.1 %	1.4 %
	城市污水	5.5 %	2.7 %	4.5 %
	造纸废水	0.4 mg/L	0.6 mg/L	0.2 mg/L
产品6	石化废水	6.4 %	8.2 %	6.9 %
	制药废水	0.5 %	0.5 %	1.2 %
	食品废水	4.2 %	4.0 %	4.3 %
	城市污水	1.5 %	1.3 %	2.7 %
	造纸废水	0.8 mg/L	0.9 mg/L	0.8 mg/L

**结论：**本标准根据多年的经验和实际应用的情况，提出 COD 水质自动在线监测仪实际水样比对试验为：当水样中 COD 浓度为  $30 \text{ mg/L} \leq \text{COD}_{\text{Cr}} < 50 \text{ mg/L}$  时，误差应  $\leq 5 \text{ mg/L}$ ，当水样中 COD 浓度为  $50 \text{ mg/L} \leq \text{COD}_{\text{Cr}} \leq 200 \text{ mg/L}$  时，误差应  $\leq 10.0\%$ 。

#### A.2.11 仪器一致性测试数据汇总

表 A2-11 一致性测试数据汇总

厂家	仪器A
产品1	0.7 %
产品2	1.0 %
产品3	1.5 %
产品4	0.9 %
产品5	0.5 %
产品6	2.4 %

**结论：**综合各厂家数据分析结果，本标准提出化学需氧量水质自动在线监测仪一致性为  $\leq 10\%$ 。

#### A.2.12 数据有效率测试数据汇总

表 A2-12 最小维护周期与数据有效率数据汇总

厂家	仪器A	仪器B	仪器C
产品1	98.6 %	99.0 %	98.9 %
产品2	95.7 %	96.9 %	96.4 %



产品3	96.8 %	96.7 %	95.4 %
产品4	97.2 %	97.2 %	97.1 %
产品5	95.1 %	97.1 %	96.1 %
产品6	97.1 %	97.1 %	97.1 %

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

### A.3 标准验证结论

通过实验数据汇总和分析，将标准规定的性能指标确定如表 D3。

表 A3-1 化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测仪基本量程性能指标及检测方法

指标名称	性能指标		试验方法
示值误差	20%*	$\pm 10\%$	5.5.1
	50%*	$\pm 8\%$	
	80%*	$\pm 5\%$	
定量下限	$\leq 15 \text{ mg/L}$ (示值误差 $\pm 30\%$ )		5.5.2
重复性	$\leq 5\%$		5.5.3
24h 零点漂移	$\pm 5 \text{ mg/L}$		5.5.4
24h 量程漂移	$\pm 5\%$		5.5.5
记忆效应	80%* $\rightarrow$ 20%*	$\pm 5 \text{ mg/L}$	5.5.6
	20%* $\rightarrow$ 80%*	$\pm 5 \text{ mg/L}$	
电压影响试验	$\pm 5\%$		5.5.7
氯离子影响试验	$\leq 10\%$		5.5.8
环境温度影响试验	$\pm 5\%$		5.5.9
实际水样比对试验	COD <sub>Cr</sub> <50 mg/L	$\leq 5 \text{ mg/L}$	5.5.10
	COD <sub>Cr</sub> $\geq$ 50 mg/L	$\leq 10\%$	
最小维护周期	$\geq 168 \text{ h/次}$		5.5.11
数据有效率	$\geq 90\%$		5.5.12
一致性	$\geq 90\%$		5.5.13

表 A3-2 化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测仪扩展量程性能指标及试验方法

指标名称	性能指标	试验方法
示值误差	$\pm 3.0\%$	5.6.1
重复性	$\leq 5.0\%$	5.6.2
24 h 高浓度漂移	$\pm 20 \text{ mg/L}$	5.6.3