

附件9

《铜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

《铜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：铜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-22

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

编制组主要成员：左 航、王雪娇、杨 勇、徐 晋、陈昌举、
陈 晋、王 强、谭 铃、代 娟、刘姣姣

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	铜的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	2
2.3	现行标准实施情况及存在的问题.....	3
3	铜水质自动在线监测仪技术现状及国内外相关标准.....	4
3.1	铜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.....	9
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.....	12
5.1	标准主要内容.....	12
5.2	标准主要技术要求解释.....	13
5.3	标准主要性能指标和检测方法解释.....	16
6	与国内外相关标准的对比分析.....	32
6.1	与国内相关标准的对比分析.....	32
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.....	34
8	实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	34
9	参考文献.....	36
	附件一：标准验证报告.....	38

《铜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《铜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-22。

标准的制修订任务由中国环境监测总站承担，协作单位为：重庆市生态环境监测中心、江苏省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，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，对我国现行涉铜排放标准、技术标准、国家及地方地表水自动监测需求、各类涉铜排放污染源的排放限值及监控需求、以及境内外铜在线监测仪器设备生产厂家进行充分调研，根据针对铜离子的监测需求、管理需求、目前铜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》（国环规法规〔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，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种型号铜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《铜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：

- 1、标准编制单位提供的材料齐全，内容较完整；
- 2、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；
- 3、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 铜的环境危害

铜作为人体中的必需微量元素，但当人体内残存了大量的铜重金属之后，极易对身体内的脏器造成负担，特别是肝和胆。此外，铜对水生生物生物毒性很大，水生生物对铜的敏感性远大于人，有人认为铜对鱼类的起始毒性浓度为0.002 mg/L，但一般认为水体含铜0.01 mg/L对鱼类是安全的。铜对水生生物的毒性与其在水体中的形态有关，游离铜离子的毒性比络合态铜要大得多。灌溉水中硫酸铜对水稻的临界危害浓度为0.6 mg/L。铜的主要污染源有电镀、冶炼、五金、石油化工和化学工业等企业排放的废水。我国铜废水污染案例屡见不鲜，2016年6月~2017年1月广州市增城区某电镀厂将生产过程中共偷排废水约700 t，在废品回收站的电镀废水倾倒点总铬超标14.3倍，总镍超标1429倍，总铜超标8566倍，总锌超标752倍，总氰化物超标120倍，化学需氧量超标11.6倍，氨氮超标5.7倍，导致当地环境严重污染，生态环境受到严重损害。

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污染物排放标准，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）^[1]、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）^[2]、《海水水质标准》（GB 3097-1997）等标准中均对铜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铜废水排放限值，发布了更多的涉铜排放标准（表1），同时对铜指标的监管要求逐渐提高。根据表1，相关水环境质量和污染物排放标准规定的铜的限值在0.01 mg/L~2.0 mg/L范围内，其中地表水环境质量标准中规定I类地表水铜的限值为0.01 mg/L，II类~V类地表水铜的限值均为1.0 mg/L；污染源排放标准规定水污染物总铜的排放限值在0.2 mg/L~2.0 mg/L范围内；海水水质标准规定第一类海水铜的限值为0.005 mg/L，第二类海水铜的限值为0.010 mg/L，第三类和第四类海水铜的限值为0.050 mg/L。

表 1 相关水环境质量和排放标准规定的铜的限值

标准号	标准名称	标准限值（mg/L）				
		一级标准 0.5（总铜）		二级标准 1.0（总铜）		三级标准 2.0（总铜）
GB 8978-1996	污水综合排放标准	一级标准 0.5（总铜）		二级标准 1.0（总铜）		三级标准 2.0（总铜）
GB 3097-1997	海水水质标准	第一类 0.005	第二类 0.010	第三类 0.050	第四类 0.050	
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I类 0.01	II类 1.0	III类 1.0	IV类 1.0	V类 1.0
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	1.0				
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	1.0				
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	现有企业 1.0（总铜）		新建企业 0.5（总铜）		特别排放限值 0.3（总铜）
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业 污染物排放标准	现有企业（总铜） ①直接排放：1.0 （矿山及湿法冶炼）、0.5（其他） ②间接排放：2.0 （矿山及湿法冶炼）、1.0（其他）		新建企业（总铜） ①直接排放：0.5② 间接排放：1.0		特别排放限值 （总铜） ①直接排放：0.2 ②间接排放：0.5
GB 30770-2014	锡、铋、汞工业污染物 排放标准	现有企业 0.5（总铜）		新建企业 0.2（总铜）		特别排放限值 0.2（总铜）
GB 31571-2015	石油化学工业污染物 排放标准	现有企业 0.5（总铜）		新建企业 0.5（总铜）		特别排放限值 0.5（总铜）
GB 31573-2015	无机化学工业污染物 排放标准	现有企业 0.5（总铜）		新建企业 0.5（总铜）		特别排放限值 0.5（总铜）
GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌 工业污染物排放标准	现有企业 0.2（总铜）		新建企业 0.2（总铜）		特别排放限值 0.2（总铜）
GB 39731-2020	电子工业水污染物排 放标准	新建企业（总铜） ①直接排放：0.5 ②间接排放：2.0			现有企业（总铜） ①直接排放：0.5 ②间接排放：2.0	
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染 物排放标准	日均值 0.5（总铜）				

2.3 现行标准实施情况及存在的问题

我国目前尚无针对铜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,我国已陆续颁布了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_{Cr})等17项参数的水质自动监测仪国家环境保护行业标准;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,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,铜是上述几个行业的主要特征污染物之一。

截至目前,我国各部门均未出台铜水质自动在线监测仪相关的国家标准及行业标准,缺乏对铜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铜重金属污染防控。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,规范我国铜水质自动在线监测仪的研发、设计、生产,保证铜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《铜水质自动在线监测仪技术要求和检测方法》,用于铜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 铜水质自动在线监测仪技术现状及国内外相关标准

3.1 铜水质自动在线监测仪技术现状

编制组对我国市场上主要铜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铜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)目前市场上铜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16个型号的产品,有2个型号产品的产地在境外,分别为日本和比利时企业研发生产。

(2)铜水质自动在线监测仪测定原理以分光光度法为主。方法来源主要是国家标准分析方法以及文献资料等,主要有:(1)基于《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法》(HJ 485-2009)^[3]的二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法;(2)基于《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(HJ 486-2009)^[4]的2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法;(3)基于《铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二脒分光光度法》(GB/T 6730.35-2016)^[5]的双环己酮草酰二脒分光光度法;(4)基于浴铜灵磺酸二钠盐与铜显色反

应改进的浴铜灵分光光度法。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铜水质自动在线监测仪测定的为总铜。编制组对各个型号产品的前处理方式进行了调研，参与调研的 16 个型号铜水质自动在线监测仪中有 15 个型号产品未设计有效的前处理环节（未经过滤或仅经过粗过滤），样品直接消解后进行测定，根据 HJ 485-2009 和 HJ 486-2009 中的定义，该测定结果反应的是样品中总铜含量，而不是铜离子含量。

(4) 不同型号铜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~4 mg/L，但检出限分布较宽，在 0.005 mg/L~0.1 mg/L 的范围内。

(5) 目前市场上部分型号的铜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铜的监测需求。根据表 1 中相关水环境质量标准规定的铜的限值，《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[1]中规定 I 类地表水铜的标准限值为 0.01 mg/L，表 2 中参与调研的 16 个型号铜水质自动在线监测仪中有 8 个型号产品自测检出限大于 0.01 mg/L，无法满足 I 类地表水中铜的测定需求；参与调研的 16 个型号中有 1 个型号的产品测定的样品没有经过消解过程，无法满足污染源排放标准中总铜的监测需求。

综上，我国市场上的铜水质自动在线监测仪所采用的原理繁多，性能水平存在较大差异，大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 铜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	江苏国技仪器有限公司	总铜水质在线监测仪	AM4000	昆山	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	否	是	30	0.1	0~4
2	广州市怡文环境科技股份有限公司	总铜自动监测仪	ZHYQ0135 (Cu)	广州	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	否	是	50	0.03	0~2 0~5 0~10
3	碧兴物联科技(深圳)股份有限公司	总铜在线分析仪	C310	深圳	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	16目	是	50	0.02	0~2 0~5
4	成都乐攀环保科技有限公司	总铜水质在线自动监测仪	LP Cu2015	成都	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	否	是	50	0.005	0~1 0~2
5	上海博取仪器有限公司	总铜在线自动分析仪	TcuG-3050	上海	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	否	是	30	0.01	0~10
6	力合科技(湖南)股份有限公司	总铜水质分析仪	LFS-2002 (Cu)	长沙	双环己酮草酰二脲分光光度法	否	是	30	0.01	0~1(可扩展)
7	苏州科特环保股份有限公司	总铜在线自动监测仪	KT-0951	苏州	双环己酮草酰二脲分光光度法	否	是	50	0.1	0~0.4 0.4~3.5 3.5~10
8	福建省吉龙德环保科技有限公司	在线总铜水质分析仪	KLD-C-TCu	漳州	双环己酮草酰二脲分光光度法	200目	是	35	0.005	0~0.5 0~1 0~2 0~5 0~10
9	安徽皖仪科技股份有限公司	总铜水质在线自动监测	WS1520	合	浴铜灵分光光度法	否	是	38~45	0.005	0~2

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)
	公司	仪		肥						0~5
10	杭州泽天科技有限公司	重金属(铜)水质在线分析仪	MDet-5000TCu	杭州	浴铜灵分光光度法	否	是	60	0.01	0~1 0~5
11	聚光科技(杭州)股份有限公司	SIA-3000(TCu)总铜水质在线分析仪	SIA-3000	杭州	浴铜灵分光光度法	否	是	<50	0.01	0~2 0~5 0~10
12	山东龙发环保科技有效公司	总铜水质在线监测仪	LF-007	东营	铜试剂分光光度法	否	是	≤60	0.1	0~2 0~10 0~20
13	深圳市朗石科学仪器有限公司	总铜水质自动在线监测仪	PhotoTek 6000	深圳	浴铜灵分光光度法	否	是	30	0.001	0~1 0~5
14	哈希公司(HACH)	总铜重金属分析仪	HMA-TCU	日本	浴铜灵分光光度法	否	是	50	0.024	0~4
15	哈希公司(HACH)	总铜分析仪	EZ2002	比利时	哈希方法8506: 在546 nm处使用双喹啉比色测定	否	是	20	0.03	0~3
16	北京京象环境科技有限公司	在线铜水质分析仪	WTF3000-Cu	北京	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	否	否	45	0.02	0~1(可扩展)

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铜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《铜水质自动监测仪技术要求和检测方法》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,但是没有专门对铜提出要求^[6-7]。英国环保署MCERTS认证发布的Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment (Version 3.1)^[8]中对铜的量程范围及性能要求列于表3和表4。

表3 MCERTS对总铜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
总铜	mg/L	0~0.12	0~0.05	0~0.04	0~0.2	0~0.04

表4 MCERTS对总铜在线监测仪认证的性能要求

性能指标	性能要求
平均误差	≤10% (或 1.0 μg/L)
直线性	5%
重复性	≤5% (或 0.5 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《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》^[9]针对仪器的性能指标和检测方法作了详细的阐述,包括示值误差、定量下限、重复性、环境温度影响、离子干扰、记忆效应 6 项指标,但这些性能指标均未规定限值,指导性和规范性不足。美国材料与试验协会(American Society of Testing Materials, ASTM)发布的方法 Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis (3864-2006)^[10]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^[11]。2015 年起发布的镉、铅、砷、汞水质自动在线监测仪的行业标准^[12-15],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。

我国目前尚未出台针对铜水质自动在线监测仪的国家标准、行业标准,广东省出台了一项地方标准《铜水质自动在线监测仪技术要求》(DB 44/T 1719-2015)^[16],技术指标包括示值误差、定量下限、精密度、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 0.10 mg/L~2.00 mg/L 较小,且作为地方标准适用范围有限。

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)^[11]、《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)^[17]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)^[18]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 5 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) ^[11]	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
《铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》(HJ 762-2015) ^[12]	I 型:地表水、地下水、和饮用水 II 型:生活污水和	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

标准名称	适用范围	性能指标
《铜水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 763-2015） ^[13] 《砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 764-2015） ^[14] 《汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 926-2017） ^[15]	工业废水	对检测、数据有效率、一致性、最小维护周期

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、生活污水和工业废水等水体中总铜在线监测的需求，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）^[19]中的有关规定，有关铜水质自动在线监测仪的技术要求是在对铜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）^[11]、《氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法》（HJ 101-2019）^[17]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）^[18]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，为铜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，为适用于铜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II类~劣V类地表水、生活污水和工业废水等水体中总铜的监测。

其中仪器的适用范围的确定主要是依据铜水质自动在线监测仪（以下简称“仪器”）的量程。本标准提出铜水质自动在线监测仪的量程应包含：0.100 mg/L~4.00 mg/L，是依据国内外市场上现有铜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，根据试验结果确定了该类仪器应达到的定量下限为0.100 mg/L，结合我国各项污染物排放标准中铜的限值确定该类仪器至少应达到的量程上限为4.00 mg/L，依据此范围最终确定本标准规定的铜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两者的区别和关系。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铜水质监测的需求，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铜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铜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个型号铜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

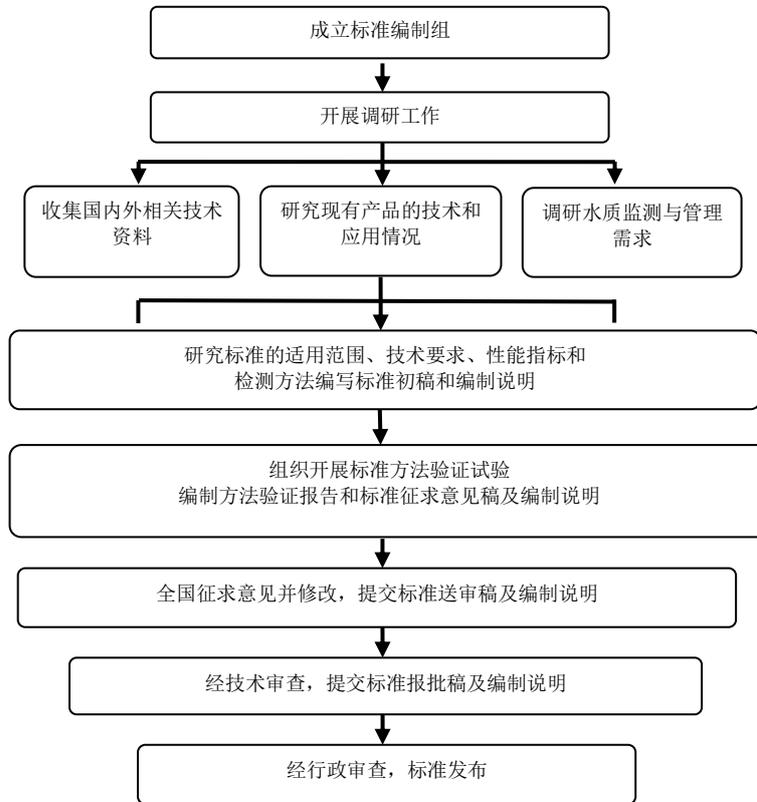


图 1 标准制订的技术路线图

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《铜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

本标准规定了铜水质自动在线监测仪的技术要求、性能指标及检测方法，适用于铜水质自动在线监测仪的生产设计、应用选型和性能检测。本标准规定铜水质自动在线监测仪的量程应包含：0.100 mg/L~4.00 mg/L，主要应用于 II 类~劣 V 类地表水、生活污水和工业废水等水体中总铜的监测。

(1) 量程下限的确定：本标准规定的性能指标中要求铜水质自动在线监测仪器的定量下限不大于 0.100 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 0.005 mg/L，参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[20]附录 A 中规定“一般情况下以 4 倍检出限作为测定下限”，目前市面上铜水质自动在线监测仪能够准确定量测定的最低浓度为 0.02 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 0.100 mg/L（详细数据及分析参见编制说明 5.3.2.2 节），即要求铜水质自动在线监测仪的量程范围下限不高于 0.100 mg/L。

根据表 1，地表水环境质量标准中规定 I 类地表水铜的限值为 0.01 mg/L，II 类~V 类地表水铜的限值均为 1.0 mg/L；海水水质标准规定第一类至第四类海水铜的限值范围为 0.005 mg/L~0.050 mg/L，可以判断目前绝大部分铜水质自动在线监测仪无法准确定量测定海水水质及 I 类地表水水质。

(2) 量程上限的确定：《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行技术规范》(HJ 355-2019)^[21]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铜的排放限值最大为 2.0 mg/L，因此本标准以铜排放限值最大值的 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铜水质自动在线监测仪的量程基本包含 0 mg/L~4 mg/L 的浓度范围，可以满足污染源废水中总铜的监测。

(3) 适用水体的确定：基于以上分析，本标准规定铜水质自动在线监测仪器量程应包含的最小浓度区间为 0.100 mg/L~4.00 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铜水质自动在线监测仪测定的为总铜，同时相关排放标准中规定的均为总铜的限值，结合以上分析本标准规定的铜水质自动在线监测仪适用于 II 类~劣 V 类地表水、生活污水和工业废水等水体中总铜的测定。

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。铜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)^[11]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)^[17]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)^[18]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)^[17]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)^[18]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)^[11]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)^[11]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,目前市场上铜水质自动在线监测仪测定原理以基于国家标准分析方法以及文献资料等改进优化后的分光光度法为主。根据仪器原理和测定过程,本标准规定铜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)^[11]规定的仪器组成相比,本标准规定仪器测定的为水体中铜的总量,故仪器组成中增加了将水样中铜单质及其化合物转化为铜离子的消解单元。

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)^[11]“4.2 基本要求”中 4.2.1~4.2.7 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铜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)^[11]“4.3.2 试剂贮存单元”中 4.3.2.1~4.3.2.3 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)^[11]“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铜的总量。“不应设置过滤装置”此处所指的是铜水质自动监测仪器内部不应设有过滤装置。在实际应用中，铜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)^[15]“4.3.3 消解单元”中 4.3.3.1~4.3.3.4 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)^[11]“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)^[11]“4.3.4 分析单元”中 4.3.4.1~4.3.4.11 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”规定铜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)^[22]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)^[23]的相关要求。

(3) 警示标识：铜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

本标准规定的铜水质自动在线监测仪量程应包含的最小浓度区间 0.100 mg/L~4.00 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)^[11]，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精密度、正确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）^[11]“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）^[19]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；

ρ ——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）^[11]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 个型号铜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 台仪器中 17 台仪器的示值误差在±10%以内，达标结果分布在-6.2%~8.2%，通过率 94.4%，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% 0.8 mg/L	产品 1	0.56%	0.46%	0.42%
	产品 2	2.7%	4.3%	4.5%
	产品 3	5.2%	-1.9%	-1.5%
	产品 4	-4.4%	0.23%	-4.2%
	产品 5	0%	-1.7%	-1.2%
	产品 6	-6.2%	-14.8%	-5.6%
50% 2.0 mg/L	产品 1	-0.38%	-0.50%	-0.35%
	产品 2	4.6%	1.5%	3.3%
	产品 3	8.2%	-2.1%	0%
	产品 4	-0.43%	0.15%	-2.1%
	产品 5	1.0%	-0.35%	0.23%

	产品 6	1.5%	3.3%	0.2%
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）^[20]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》^[9]，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）^[9]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；
 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。

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

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I类地表水铜的浓度限值，初步采用0.010 mg/L总铜标准溶液并按以上方法进行检测，结果如表7所示，18台仪器测试结果的示值误差分布在-209%~223%，定量下限分布在0.002 mg/L~0.074 mg/L。8台仪器定量下限结果小于0.010 mg/L，但其中仅2台测定的示值误差在±30%之内，总体通过率仅为33.3%，说明目前市场上铜在线监测仪的定量下限达不到地表水I类水标准限值，不适用于I类地表水中总铜的监测。

表7 0.010 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
0.010 mg/L	产品 1	示值误差 (%)	23.7	8.6	34.6
		定量下限 (mg/L)	0.002	0.012	0.003
	产品 2	示值误差 (%)	-5.7	-38.6	-42.9
		定量下限 (mg/L)	0.048	0.027	0.027
	产品 3	示值误差 (%)	-42.6	68.8	1.5
		定量下限 (mg/L)	0.028	0.074	0.013
	产品 4	示值误差 (%)	-17.6	-151	-33.6
		定量下限 (mg/L)	0.006	0.013	0.009
	产品 5	示值误差 (%)	-56.9	-209	-181
		定量下限 (mg/L)	0.011	0.006	0.013
	产品 6	示值误差 (%)	159	223	130
		定量下限 (mg/L)	0.007	0.008	0.006

基于以上测试结果，结合II类地表水水质标准限值1.0 mg/L和各项排放标准规定总铜排放限值的最低值0.2 mg/L，采用0.100 mg/L总铜标准溶液进行检测，结果如表8所示，18台仪器测试结果的示值误差分布在-28.4%~5.6%，有3台仪器的测试结果不达标，定量下限结果分布在0.106 mg/L~0.319 mg/L，其余15台仪器结果分布在0.011 mg/L~0.088 mg/L，达标率83.3%，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，铜水质自动在线监测仪定量下限≤0.100 mg/L，该类仪器适用于II类~劣V类地表水、生活污水和工业废水等水体中总铜的监测。同时，铜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0.100 mg/L，本标准检测范围下限值为0.100 mg/L。

表8 0.100 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
0.100 mg/L	产品 1	示值误差 (%)	4.2	-1.9	-0.40
		定量下限 (mg/L)	0.017	0.015	0.016
	产品 2	示值误差 (%)	-4.6	-5.4	5.0
		定量下限 (mg/L)	0.067	0.146	0.319
	产品 3	示值误差 (%)	-1.1	0.29	-0.29
		定量下限 (mg/L)	0.017	0.106	0.011

标准溶液浓度	厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	示值误差 (%)	-1.9	-2.6	-5.1
		定量下限 (mg/L)	0.011	0.011	0.023
	产品 5	示值误差 (%)	4.4	-26.1	-28.4
		定量下限 (mg/L)	0.088	0.080	0.064
	产品 6	示值误差 (%)	-6.0	-4.4	5.6
		定量下限 (mg/L)	0.022	0.020	0.016
技术要求			≤0.100 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)^[17]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)^[18]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及检测方法》(HJ 609-2019)^[11]“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)^[19]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):

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

式中: S_r ——仪器的重复性, %;
 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。

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)^[11]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个型号铜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台仪器测试结果分布在0.12%~2.8%,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 9 重复性验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.43%	0.49%	0.56%
产品 2	2.5%	0.67%	1.5%
产品 3	0.21%	0.12%	0.14%
产品 4	0.62%	1.1%	2.8%

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 5	0.16%	0.25%	0.52%
产品 6	0.91%	0.25%	0.65%
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)^[11]“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)^[19]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;
 ρ_i ——第*i*次测定值 ($i \geq 4$), mg/L;
 ρ_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;
 ρ_{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)^[11]中零点漂移的技术要求≤5%,本标准零点漂移技术要求拟定≤5%。参与验证的 6 个型号铜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 台仪器中 1 台仪器零点漂移不达标,为 7.28%,其余 17 台仪器的零点漂移≤5%,结果分布在 0.07%~2.25%,通过率 94.4%,技术要求拟定合理。因此,本标准零点漂移的技术要求为≤5%。

表 10 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	0.07%	0.20%	0.08%
产品 2	1.38%	1.18%	2.25%
产品 3	0.13%	1.50%	0.13%
产品 4	0.10%	0.08%	0.28%
产品 5	0.35%	0.53%	0.48%
产品 6	0.10%	7.28%	0.40%
技术要求	≤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)^[11]“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)^[19]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,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;

ρ_i ——第*i*次测定值 ($i \geq 4$), mg/L;

ρ_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;

ρ_{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)^[11]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 个型号铜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 台仪器均达标,结果分布在 0.35%~4.18%,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 11 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	1.05%	1.45%	1.70%
产品 2	1.93%	2.91%	3.83%
产品 3	0.62%	2.50%	0.35%
产品 4	1.78%	1.99%	3.67%
产品 5	0.52%	0.54%	0.52%
产品 6	1.60%	4.18%	1.35%
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)^[11]“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）^[19]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：RE₁——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；

$\overline{\rho_3}$ ——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）^[11]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）^[17]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）^[18]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个型号铜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1台仪器测试结果不达标，为7.8%，其余17台仪器均达标，结果分布在-2.3%~4.9%，通过率94.4%，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）^[11]有所收严。

表 12 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	-1.1%	1.2%	0.45%
产品 2	-0.46%	-1.1%	-0.21%
产品 3	0.67%	0.29%	1.3%
产品 4	-1.1%	2.5%	4.9%
产品 5	0.090%	0.13%	-0.48%
产品 6	-2.3%	-0.78%	7.8%
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）^[11]“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）^[19]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 °C、5 °C、20 °C、40 °C、20 °C 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 °C、40 °C 2 种条件下测定值与 3 次 20 °C 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）：

$$RE_2 = \frac{\rho_4 - \overline{\rho_5}}{\overline{\rho_5}} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中：RE₂——环境温度变化引起的相对误差，%；

ρ_4 ——5 °C 或 40 °C 条件下测定值，mg/L；

$\overline{\rho_5}$ ——20 °C 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）^[11]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和检测方法》（HJ 101-2019）^[17]及《化学需氧量水质在线自动分析仪技术要求和检测方法》（HJ 377-2019）^[18]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 个型号铜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 13 所示，18 台仪器测试结果分布在-3.8%~4.5%，达标率 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）^[11]有所收严。

表 13 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	1.0%	-1.0%	-1.4%
产品 2	0.82%	-2.0%	4.5%
产品 3	0.16%	0.45%	-0.090%
产品 4	2.7%	-0.76%	1.9%
产品 5	2.1%	-3.8%	-2.4%
产品 6	0.92%	-0.38%	-0.50%
拟定指标	±5%		

5.3.2.8 离子干扰

实际水样成分复杂，可能含有干扰铜测定的其他重金属离子等组分，离子干扰指标考核铜水质自动在线监测仪器对水中共存离子的抗干扰能力。根据调研的铜水质自动在线监测仪 4 种测试原理主要的干扰离子，结合《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）^[2]等污染物排放标准，最终确定本标准干扰离子的种类及浓度。

（1）基于《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法》（HJ 485-2009）^[3]的二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法，根据 HJ 485-2009 铁、锰、镍、钴等干扰铜的测定，

可用 EDTA-柠檬酸铵溶液掩蔽消除，本标准选择铁和镍作为此方法干扰离子的代表。

(2) 基于《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(HJ 486-2009)^[4]的 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法，根据 HJ 486-2009 大量的铬和锡、其他氧化性离子及氰化物、硫化物和有机物等对测定铜有干扰。加入亚硫酸可避免铬的干扰；加入盐酸羟胺溶液可以消除锡和其他氧化性离子的干扰。消解过程可出去氰化物、硫化物和有机物的干扰。此方法的反应原理中就会加入盐酸羟胺将二价铜离子还原为亚铜离子，方法本身就可以消除锡的干扰，目前基于此分析方法的在线监测仪器的测定原理中加入的还原剂也为盐酸羟胺。同时，由于本标准规定仪器测定的为总铜，反应涉及水样的消解过程，可以消除氰化物、硫化物和有机物的干扰。故本标准未选择锡、氰化物、硫化物作为干扰离子，仅选择具有强氧化性的六价铬作为此方法干扰离子的代表。

(3) 基于《铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二胺分光光度法》(GB/T 6730.35-2016)^[5]的双环己酮草酰二胺分光光度法，根据 GB/T 6730.35-2016 此方法原理中已加入柠檬酸掩蔽剂，本标准未针对此方法选择干扰离子。

(4) 基于浴铜灵磺酸二钠盐与铜显色反应改进的浴铜灵分光光度法，根据文献结果^[24]此方法原理已加入柠檬酸钠掩蔽剂且实验结果证明铁、铅、镉等离子对铜离子的检测没有明显干扰，故本标准未针对此方法选择干扰离子。

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[2]中规定总锌各级标准的排放限值均高于总铜，故增加锌作为实际水样中可能共存的浓度较高的重金属离子代表。本标准最终选择六价铬、镍、铁和锌 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 14。

表14 干扰离子及其浓度

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)
六价铬	1.0
镍	2.0
铁	10.0
锌	10.0

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)^[11]“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及检测方法》(HJ 762-2015)^[12]、《镉水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》(HJ 763-2015)^[13]、《砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》(HJ 764-2015)^[14]、《汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》(HJ 926-2017)^[15]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，铜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：RE₃——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) [11]中离子干扰的技术要求±15%，本标准离子干扰技术要求拟定±15%。参与验证的 6 个型号铜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 台仪器均达标，测试结果分布在-5.0%~7.9%，通过率 100%，技术要求拟定合理。因此，本标准离子干扰的技术要求为±15%。

表 15 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	-2.2%	-3.3%	-2.4%
产品 2	1.9%	-2.9%	-5.6%
产品 3	-1.9%	-5.0%	-2.4%
产品 4	3.8%	-1.4%	-1.8%
产品 5	7.9%	6.5%	5.8%
产品 6	-3.7%	1.6%	1.2%
拟定指标	±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) [11]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；

ρ_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，%；

ρ_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) [11] 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 个型号铜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 16 所示，18 台仪器中 1 台仪器测试结果不达标，为 -11.9%，其余 17 台仪器的测试结果均达标，测试结果分布在 -4.1%~5.0%，通过率 94.4%，技术要求拟定合理。因此，本标准记忆效应的技术要求为 $\pm 10\%$ 。

表 16 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	-1.5%	-2.4%	-1.6%
	产品 2	-2.1%	-1.8%	-1.3%
	产品 3	0.5%	3.0%	-0.6%
	产品 4	-1.5%	-3.2%	-4.1%
	产品 5	-0.38%	-1.5%	-1.9%
	产品 6	-0.81%	2.7%	-3.0%
80%→20%	产品 1	1.1%	0%	0.38%
	产品 2	3.1%	-0.50%	1.3%
	产品 3	5.0%	-2.3%	1.9%
	产品 4	0%	1.4%	-0.50%
	产品 5	2.5%	1.0%	0.63%
	产品 6	-3.8%	1.4%	-11.9%
拟定指标		$\pm 10\%$		

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)^[11]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种水样的总铜浓度基本平均分布在检测范围内。每种水样采用铜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(HJ 485、HJ 486、GB 7475或HJ 776等)测量不少于3次。

当水样浓度在 ≤ 0.500 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;

n ——测量次数;

ρ_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。

当水样浓度在 > 0.500 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, %;

ρ_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)^[1]规定 I 类地表水铜限值为 0.01 mg/L、II 类地表水铜限值为 1.0 mg/L,《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[2]规定总铜一级标准

限值为 0.5 mg/L。本标准规定铜水质自动在线监测仪定量下限 ≤ 0.100 mg/L，大于 I 类地表水限值，故实际水样比对检测以污水综合排放标准中的最低值 0.500 mg/L 为分界浓度。当水样浓度 ≤ 0.500 mg/L 时以绝对误差判定，当水样浓度 > 0.500 mg/L 时以相对误差判定。水中铜的国家标准监测分析方法包括但不限于《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-87)^[25]、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法》(HJ 485-2009)^[3]、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(HJ 486-2009)^[4]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)^[26]，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)^[11]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 $\leq 15\%$ 。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 ≤ 0.500 mg/L 时，比对检测误差 ≤ 0.100 mg/L；实际水样浓度 > 0.500 mg/L 时，比对检测相对误差 $\leq 20\%$ 。

参与验证的 6 个型号铜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 种实际水样来自重庆市区内电子行业等厂区，比对的国家标准监测方法为《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-87)^[25]，实际水样浓度及比对检测结果如表 17 所示。18 台仪器低浓度水样测试结果分布在 0.007 mg/L~0.299 mg/L，12 台仪器比对检测误差 ≤ 0.100 mg/L，通过率 66.6%；中浓度水样测试结果分布在 3.9%~31.3%，12 台仪器比对检测误差 $\leq 20\%$ ，通过率 66.6%；高浓度水样测试结果分布在 0.73%~25.4%，15 台仪器比对检测误差 $\leq 20\%$ ，通过率 83.3%。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 ≤ 0.500 mg/L 时，比对检测误差 ≤ 0.100 mg/L；实际水样浓度 > 0.500 mg/L 时，比对检测相对误差 $\leq 20\%$ 。

表 17 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 0.50 mg/L	产品 1	0.028 mg/L	0.007 mg/L	0.028 mg/L
	产品 2	0.149 mg/L	0.117 mg/L	0.149 mg/L
	产品 3	0.017 mg/L	0.030 mg/L	0.031 mg/L
	产品 4	0.015 mg/L	0.042 mg/L	0.053 mg/L
	产品 5	0.299 mg/L	0.256 mg/L	0.220 mg/L
	产品 6	0.023 mg/L	0.027 mg/L	0.041 mg/L
中浓度水样 1.57 mg/L	产品 1	10.5%	6.4%	9.5%
	产品 2	31.3%	28.7%	27.6%
	产品 3	8.1%	4.7%	3.9%
	产品 4	5.5%	4.0%	4.0%
	产品 5	24.3%	21.5%	25.0%

厂家		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 6	4.8%	9.0%	3.9%
高浓度水样 3.02 mg/L	产品 1	5.4%	2.9%	6.0%
	产品 2	25.4%	23.4%	20.0%
	产品 3	11.5%	7.4%	6.4%
	产品 4	2.9%	7.2%	5.6%
	产品 5	13.5%	12.5%	12.4%
	产品 6	0.73%	2.3%	5.0%
拟定指标		实际水样浓度≤0.500 mg/L 时，比对检测误差≤0.100 mg/L； 实际水样浓度>0.500 mg/L 时，比对检测相对误差≤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) [11] 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%。编制组进行了铜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，本标准拟定铜水质自动在线监测仪的最小维护周期 ≥ 168 h，数据有效率 $\geq 90\%$ 。参与验证的 6 个型号铜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 台仪器中 16 台仪器最小维护周期达到 168 h，数据有效率检测结果如表 18 所示，2 台仪器测试结果不达标，数据有效率分别为 88.6%和 89.4%，其余 16 台仪器的数据有效率均在 90%以上，达标率 88.9%，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 $\geq 90\%$ 。

表 18 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	90.4%	88.6%	89.4%
产品 3	96.7%	95.7%	96.7%
产品 4	96.7%	96.7%	96.7%
产品 5	92.5%	92.5%	92.5%
产品 6	96.7%	93.3%	94.2%
拟定指标	$\geq 90\%$		

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）^[11]“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）^[19]对公式中字母符号及解释进行修订，具体检测方法如下： 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 $i=1, 2, 3, j=1, 2, 3, \dots$ ，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)^[11]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个型号铜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19所示，6个型号仪器测试结果分布在0.54%~7.4%，其中1个型号仪器第168时段3台仪器测试数据的相对标准偏差大于10%，达标率83.3%，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 19 一致性偏差验证结果汇总

厂家	一致性
产品 1	1.2%
产品 2	1.1%
产品 3	1.2%
产品 4	7.4%
产品 5	0.54%
产品 6	2.1%
拟定指标	$\leq 10\%$

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)^[11]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，根据水中铜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) 本标准明确了铜水质自动在线监测仪测定的是水中铜的总量：适用范围中规定主要应用于“水体中总铜的监测”，并要求铜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，能够将水样中铜单质及其化合物全部转化为铜离子”；(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，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虽然对铜的规定进行 5 个水质类别的划分，但 II~V 类水标准限值均为 1.0 mg/L，并且根据验证试验结果可知目前市场上铜在线监测仪的定量下限达不到 I 类水标准限值；《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）均未对铜标准限值进行多个类别划分，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，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、氨氮和化学需氧量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，欧盟以 ISO 15839-2003《水质在线传感器/分析设备的规范及性能检验》^[9]（EN ISO 15839-2006^[27]，BS EN ISO 15839-2006^[28]，DIN EN ISO 15839-2007^[29]）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；美国 Battelle 研究所检测报告（Test/QA Plan for Pilot-Scale Verification of Continuous Emission Monitors for Mercury^[6]，Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer^[7]）中提出了重金属实验室检测方法。英国环保署 MCERTS 认证发布的 Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1^[10]中对总铜的量程范围及性能做出了规定。表 20 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，《铜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 20 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 ^[9]	MCERTS ^[10]	ETV ^[6]	ETV ^[7]	本标准
示值误差	+	≤10%（或 1.0 μg/L）	+	—	±10%
定量下限	+	—	—	+	≤0.100 mg/L（示值误差±30%）
重复性	+	≤5%（或 0.5 μg/L）	+	+	≤5%
零点漂移	—	漂移 ≤5%	+	—	≤5%

性能指标	ISO ^[9]	MCERTS ^[10]	ETV ^[6]	ETV ^[7]	本标准	
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≤0.500 mg/L	≤0.100 mg/L
					实际水样浓度>0.500 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

本标准适用于铜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重庆市生态环境监测中心组织，在重庆市生态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1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）的铜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）覆盖目前市场上铜水质自动在线监测仪的4种主要测试原理；（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重庆市生态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台铜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一标准验证报告。

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，主要参考表5中国内已发布的5种水质重金属在线监测仪行业标准、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] HJ 485-2009 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法。
- [4] HJ 486-2009 水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法。
- [5] GB/T 6730.35-2016 铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二脒分光光度法。
- [6] Test/QA Plan for Pilot-Scale Verification of Continuous Emission Monitors for Mercury. November 30, 2000.
- [7] Environmental Technology Verification Report ETV Advanced Monitoring Systems Center Trace Detect Safe Guard Trace Metal Analyzer, Battelle, Columbus, Ohio 43201 August 2006.
- [8] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment Environment Agency Version 3.1 August 2010.
- [9] ISO 15839-2003 Water Quality On-line Sensors/analysing Equipment for Water Specifications and Performance tests.
- [10] ASTM D3864-12 Standard Guide for Continual On-Line Monitoring Systems for Water Analysis.
- [11] HJ 609-2019 六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [12] HJ 762-2015 铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [13] HJ 763-2015 镉水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [14] HJ 764-2015 砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [15] HJ 926 -2017 汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法。
- [16] DB 44/ T 1719-2015 铜水质自动在线监测仪技术要求。
- [17] HJ 101-2019 氨氮水质在线自动分析仪技术要求及检测方法。
- [18] 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。
- [19] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南。
- [20] HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则。
- [21] HJ 355-2019 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）运行技术规范。
- [22] 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。
- [23] GB/T 34065-2017 分析仪器的安全要求。
- [24] 欧朝凤, 孟先贵, 冯鹏飞, 等 浴铜灵磷酸二钠盐与铜显色反应研究 中国高新区, 2018, (13)。
- [25] GB 7475-87 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法。
- [26] 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。
- [27] EN ISO 15839-2006 water quality - on-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests.
- [28] BS EN ISO 15839-2006 water quality on-line sensors/analysing equipment for water Specifications and performance tests.

[29] 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： 铜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： 重庆市生态环境监测中心

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）

联系电话： 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

《铜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，验证测试地点为重庆市生态环境监测中心。

1.3 验证测试方法

选取6种型号（每种型号随机3台）铜水质自动在线监测仪器，对18台仪器开展《铜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 μS/cm	超纯水机制备
铜标准溶液	生态环境部环境发展中心 环境标准样品研究所	500 mg/L±1%	—

（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≥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）覆盖目前市场上铜水质自动在线监测仪的 4 种主要测试原理；（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	总铜水质在线自动监测仪	WS1520	3110623251912050001 3110623251912050002 3110623251912050004	过硫酸盐高温氧化-浴酮灵分光光度法
上海博取仪器有限公司	总铜在线自动分析仪	TcuG-3050	202001002 202004105 202004106	二乙氨基二硫代甲酸钠光度法
江苏国技仪器有限公司	总铜水质在线监测仪	AM4000	1840000001 1840000002 1840000003	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
力合科技（湖南）股份有限公司	总铜水质分析仪	LFS-2002 (Cu)	L19072377 L20010347 L20010348	双环己酮草酰二脒分光光度法
广州市怡文环境科技股份有限公司	总铜自动监测仪	ZHYQ0135 (Cu)	0219075385 0219075372 0318080957	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
苏州科特环保股份有限公司	总铜在线自动监测仪	KT-0951	191210010 19121009 191224012	双环己酮草酰二脒-乙醛分光光度法

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% 0.8 mg/L	产品 1	0.56%	0.46%	0.42%
	产品 2	2.7%	4.3%	4.5%
	产品 3	5.2%	-1.9%	-1.5%
	产品 4	-4.4%	0.23%	-4.2%
	产品 5	0%	-1.7%	-1.2%
	产品 6	-6.2%	-14.8%	-5.6%
50% 2.0 mg/L	产品 1	-0.38%	-0.50%	-0.35%
	产品 2	4.6%	1.5%	3.3%
	产品 3	8.2%	-2.1%	0%
	产品 4	-0.43%	0.15%	-2.1%
	产品 5	1.0%	-0.35%	0.23%
	产品 6	1.5%	3.3%	0.2%
技术要求	±10%			

结论：18 台仪器中 17 台仪器的示值误差在 ±10% 以内，达标结果分布在 -6.2% ~ 8.2%，通过率 94.4%，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 0.010 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	
0.010 mg/L	产品 1	示值误差	23.7%	8.6%	34.6%
		定量下限	0.002 mg/L	0.012 mg/L	0.003 mg/L
	产品 2	示值误差	-5.7%	-38.6%	-42.9%
		定量下限	0.048 mg/L	0.027 mg/L	0.027 mg/L
	产品 3	示值误差	-42.6%	68.8%	1.5%
		定量下限	0.028 mg/L	0.074 mg/L	0.013 mg/L
	产品 4	示值误差	-17.6%	-151%	-33.6%
		定量下限	0.006 mg/L	0.013 mg/L	0.009 mg/L
	产品 5	示值误差	-56.9%	-209%	-181%
		定量下限	0.011 mg/L	0.006 mg/L	0.013 mg/L
	产品 6	示值误差	159%	223%	130%
		定量下限	0.007 mg/L	0.008 mg/L	0.006 mg/L

本标准参考 I 类地表水铜的浓度限值，初步采用 0.010 mg/L 总铜标准溶液并按标准文本“5.5.2 定量下限”的方法进行检测，结果如表 1.4 所示，18 台仪器测试结果的示值误差分布在 -209% ~ 223%，定量下限分布在 0.002 mg/L ~ 0.074 mg/L。8 台仪器定量下限结果小于 0.010 mg/L，但其中仅 2 台测定的示值误差在 ±30% 之内，总体通过率仅为 33.3%，说明目前市场

上铜在线监测仪的定量下限达不到地表水I类水标准限值，不适用于I类地表水中总铜的监测。

表 1.5 0.100 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
0.100 mg/L	产品 1	示值误差	4.2%	-1.9%	-0.40%
		定量下限	0.017 mg/L	0.015 mg/L	0.016 mg/L
	产品 2	示值误差	-4.6%	-5.4%	5.0%
		定量下限	0.067 mg/L	0.146 mg/L	0.319 mg/L
	产品 3	示值误差	-1.1%	0.29%	-0.29%
		定量下限	0.017 mg/L	0.106 mg/L	0.011 mg/L
	产品 4	示值误差	-1.9%	-2.6%	-5.1%
		定量下限	0.011 mg/L	0.011 mg/L	0.023 mg/L
	产品 5	示值误差	4.4%	-26.1%	-28.4%
		定量下限	0.088 mg/L	0.080 mg/L	0.064 mg/L
	产品 6	示值误差	-6.0%	-4.4%	5.6%
		定量下限	0.022 mg/L	0.020 mg/L	0.016 mg/L
技术要求			≤0.100 mg/L (示值误差±30%)		

基于以上测试结果，结合 II 类地表水水质标准限值 1.0 mg/L 和各项排放标准规定总铜排放限值的最低值 0.2 mg/L，采用 0.100 mg/L 总铜标准溶液进行检测，结果如表 1.5 所示，18 台仪器测试结果的示值误差分布在-28.4%~5.6%，有 3 台仪器的测试结果不达标，定量下限结果分布在 0.106 mg/L~0.319 mg/L，其余 15 台仪器结果分布在 0.011 mg/L~0.088 mg/L，达标率 83.3%，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，铜水质自动在线监测仪定量下限≤0.100 mg/L。

1.5.3 重复性

表 1.6 重复性验证结果汇总表

厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
产品 1	0.43%	0.49%	0.56%
产品 2	2.5%	0.67%	1.5%
产品 3	0.21%	0.12%	0.14%
产品 4	0.62%	1.1%	2.8%
产品 5	0.16%	0.25%	0.52%
产品 6	0.91%	0.25%	0.65%
技术要求	≤5%		

结论：18 台仪器测试结果分布在 0.12%~2.8%，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 1.7 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	0.07%	0.20%	0.08%
产品 2	1.38%	1.18%	2.25%
产品 3	0.13%	1.50%	0.13%
产品 4	0.10%	0.08%	0.28%
产品 5	0.35%	0.53%	0.48%
产品 6	0.10%	7.28%	0.40%
技术要求	≤5%		

结论：18 台仪器中 1 台仪器零点漂移不达标，为 7.28%，其余 17 台仪器的零点漂移 ≤ 5%，结果分布在 0.07%~2.25%，通过率 94.4%，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 1.8 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	1.05%	1.45%	1.70%
产品 2	1.93%	2.91%	3.83%
产品 3	0.62%	2.50%	0.35%
产品 4	1.78%	1.99%	3.67%
产品 5	0.52%	0.54%	0.52%
产品 6	1.60%	4.18%	1.35%
技术要求	≤10%		

结论：18 台仪器均达标，结果分布在 0.35%~4.18%，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 ≤10%。

1.5.6 电压影响

表 1.9 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	-1.1%	1.2%	0.45%
产品 2	-0.46%	-1.1%	-0.21%
产品 3	0.67%	0.29%	1.3%
产品 4	-1.1%	2.5%	4.9%
产品 5	0.090%	0.13%	-0.48%
产品 6	-2.3%	-0.78%	7.8%
技术要求	±5%		

结论：18 台仪器中 1 台仪器测试结果不达标，为 7.8%，其余 17 台仪器均达标，结果分布在-2.3%~4.9%，通过率 94.4%，技术要求拟定合理。因此，本标准规定电压影响技术要求为±5%。

1.5.7 环境温度影响

表 1.10 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	1.0%	-1.0%	-1.4%
产品 2	0.82%	-2.0%	4.5%
产品 3	0.16%	0.45%	-0.090%
产品 4	2.7%	-0.76%	1.9%
产品 5	2.1%	-3.8%	-2.4%
产品 6	0.92%	-0.38%	-0.50%
技术要求	±5%		

结论：18 台仪器测试结果分布在-3.8%~4.5%，达标率 100%且结果均匀分布在-5.0%~5.0%范围内，技术要求拟定合理。因此，本标准规定环境温度影响技术要求为±5%。

1.5.8 离子干扰

表 1.11 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	-2.2%	-3.3%	-2.4%
产品 2	1.9%	-2.9%	-5.6%
产品 3	-1.9%	-5.0%	-2.4%
产品 4	3.8%	-1.4%	-1.8%
产品 5	7.9%	6.5%	5.8%
产品 6	-3.7%	1.6%	1.2%
技术要求	±15%		

结论：18 台仪器均达标，测试结果分布在-5.0%~7.9%，通过率 100%，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 1.12 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	-1.5%	-2.4%	-1.6%
	产品 2	-2.1%	-1.8%	-1.3%
	产品 3	0.5%	3.0%	-0.6%

标准溶液浓度	厂家	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	产品 4	-1.5%	-3.2%	-4.1%
	产品 5	-0.38%	-1.5%	-1.9%
	产品 6	-0.81%	2.7%	-3.0%
80%→20%	产品 1	1.1%	0%	0.38%
	产品 2	3.1%	-0.50%	1.3%
	产品 3	5.0%	-2.3%	1.9%
	产品 4	0%	1.4%	-0.50%
	产品 5	2.5%	1.0%	0.63%
	产品 6	-3.8%	1.4%	-11.9%
技术要求		±10%		

结论：18 台仪器中 1 台仪器测试结果不达标，为-11.9%，其余 17 台仪器的测试结果均达标，测试结果分布在-4.1%~5.0%，通过率 94.4%，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 1.13 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 0.50 mg/L	产品 1	0.028 mg/L	0.007 mg/L	0.028 mg/L
	产品 2	0.149 mg/L	0.117 mg/L	0.149 mg/L
	产品 3	0.017 mg/L	0.030 mg/L	0.031 mg/L
	产品 4	0.015 mg/L	0.042 mg/L	0.053 mg/L
	产品 5	0.299 mg/L	0.256 mg/L	0.220 mg/L
	产品 6	0.023 mg/L	0.027 mg/L	0.041 mg/L
中浓度水样 1.57 mg/L	产品 1	10.5%	6.4%	9.5%
	产品 2	31.3%	28.7%	27.6%
	产品 3	8.1%	4.7%	3.9%
	产品 4	5.5%	4.0%	4.0%
	产品 5	24.3%	21.5%	25.0%
	产品 6	4.8%	9.0%	3.9%
高浓度水样 3.02 mg/L	产品 1	5.4%	2.9%	6.0%
	产品 2	25.4%	23.4%	20.0%
	产品 3	11.5%	7.4%	6.4%
	产品 4	2.9%	7.2%	5.6%
	产品 5	13.5%	12.5%	12.4%
	产品 6	0.73%	2.3%	5.0%
技术要求		实际水样浓度≤0.500 mg/L 时，比对检测误差≤0.100 mg/L； 实际水样浓度>0.500 mg/L 时，比对检测相对误差≤20%。		

结论：3 种实际水样来自重庆市区内电子行业等厂区，比对的国家标准监测方法为《水

质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-87)。18 台仪器低浓度水样测试结果分布在 0.007 mg/L~0.299 mg/L, 12 台仪器比对检测误差 \leq 0.075 mg/L, 通过率 66.6%; 中浓度水样测试结果分布在 3.9%~31.3%, 12 台仪器比对检测误差 \leq 20%, 通过率 66.6%; 高浓度水样测试结果分布在 0.73%~25.4%, 15 台仪器比对检测误差 \leq 20%, 通过率 83.3%。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在 60%以上即可, 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 0.500 mg/L 时, 比对检测误差 \leq 0.100 mg/L; 实际水样浓度 $>$ 0.500 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 1.14 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 1.15 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	90.4%	88.6%	89.4%
产品 3	96.7%	95.7%	96.7%
产品 4	96.7%	96.7%	96.7%
产品 5	92.5%	92.5%	92.5%
产品 6	96.7%	93.3%	94.2%
技术要求	\geq 90%		

结论: 参与验证的 6 个型号铜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 0.8 mg/L、2.0 mg/L 和 3.2 mg/L 的标准溶液。18 台仪器中 16 台仪器最小维护周期达到 168 h, 数据有效率 2 台仪器测试结果不达标, 分别为 88.6%和 89.4%, 其余 16 台仪器的数据有效率均在 90%以上, 达标率 88.9%, 技术要求拟定合理。因此, 本标准最小维护周期技术要求为 \geq 168 h, 数据有效率技术要求为 \geq 90%。

1.5.12 一致性偏差

表 1.16 一致性偏差验证结果汇总

验证厂家名称	一致性
产品 1	1.2%
产品 2	1.1%
产品 3	1.2%
产品 4	7.4%
产品 5	0.54%
产品 6	2.1%
技术要求	≤10%

结论：6 个型号仪器测试结果分布在 0.54%~7.4%，其中 1 个型号仪器第 168 时段 3 台仪器测试数据的相对标准偏差大于 10%，达标率 83.3%，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下表。

表 1.17 铜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	≤0.100 mg/L（示值误差±30%）	
重复性	≤5%	
零点漂移	≤5%	
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≤0.500 mg/L	≤0.100 mg/L
	实际水样浓度>0.500 mg/L	≤20%
数据有效率	≥90 %	
最小维护周期	≥168 h	
一致性偏差	≤10 %	

1.7 仪器验证原始数据

1.7.1 示值误差

表 1.18 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
0.800	产品 1	0.805	0.802	0.809
		0.803	0.809	0.801
		0.807	0.800	0.800
		0.804	0.807	0.805
		0.802	0.801	0.805
		0.806	0.803	0.800
	产品 2	0.787	0.823	0.823
		0.848	0.856	0.852
		0.839	0.858	0.852
		0.840	0.833	0.848
		0.799	0.817	0.820
		0.814	0.820	0.822
	产品 3	0.845	0.771	0.786
		0.846	0.901	0.794
		0.848	0.762	0.787
		0.842	0.747	0.787
		0.836	0.757	0.789
		0.833	0.770	0.787
	产品 4	0.768	0.798	0.755
		0.766	0.803	0.781
		0.782	0.794	0.768
		0.760	0.806	0.763
		0.768	0.797	0.771
		0.743	0.813	0.759
	产品 5	0.800	0.788	0.793
		0.801	0.786	0.791
		0.801	0.786	0.790
		0.799	0.784	0.791
		0.799	0.789	0.790
		0.800	0.786	0.789
产品 6	0.753	0.689	0.755	
	0.748	0.673	0.755	
	0.742	0.680	0.755	
	0.752	0.692	0.749	
	0.753	0.675	0.755	
	0.753	0.682	0.764	
2.000	产品 1	1.975	1.996	1.982
		2.007	1.999	1.988
		1.979	1.991	1.990

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
		2.002	1.987	1.991
		1.998	1.979	2.003
		1.994	1.988	2.004
		2.075	2.054	2.077
	产品 2	2.097	2.077	2.102
		2.076	2.021	2.060
		2.029	2.012	2.089
		2.241	2.020	2.031
		2.035	1.999	2.040
		2.166	1.982	1.999
	产品 3	2.171	1.946	2.005
		2.167	1.950	2.003
		2.157	1.964	1.997
		2.158	1.948	1.997
		2.160	1.956	1.999
		1.983	1.986	1.998
	产品 4	1.974	2.001	2.001
		1.998	2.006	1.949
		1.990	2.016	1.957
		2.003	2.007	1.948
		2.000	2.002	1.896
		2.016	2.001	2.003
	产品 5	2.022	1.991	2.011
		2.014	1.990	2.001
		2.023	1.992	2.004
		2.032	1.993	2.005
		2.015	1.991	2.003
		2.033	2.061	2.019
	产品 6	2.040	2.061	2.007
		2.030	2.067	1.975
2.031		2.063	2.015	
2.017		2.069	1.996	
2.030		2.074	2.013	

1.7.2 定量下限

表 1.19 定量下限验证原始数据表

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.010	产品 1	0.0125	0.0091	0.0138

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
			0.0126	0.0110
		0.0126	0.0118	0.0130
		0.0120	0.0101	0.0134
		0.0123	0.0114	0.0134
		0.0122	0.0127	0.0137
		0.0124	0.0099	0.0132
	产品 2	0.013	0.005	0.009
		0.003	0.010	0.010
		0.012	0.004	0.004
		0.013	0.005	0.004
		0.014	0.004	0.003
		0.008	0.010	0.005
		0.003	0.005	0.005
	产品 3	0.0030	0.0238	0.0095
		0.0111	0.0098	0.0118
		0.0062	0.0243	0.0087
		0.0041	0.0082	0.0107
		0.0054	0.0248	0.0083
		0.0033	0.0159	0.0110
		0.0071	0.0112	0.0110
	产品 4	0.0083	-0.0052	0.0077
		0.0086	-0.0054	0.0072
		0.0085	-0.0058	0.0053
		0.0074	-0.0026	0.0070
		0.0080	-0.0050	0.0054
		0.0078	-0.0069	0.0070
		0.0091	-0.0049	0.0069
	产品 5	0.0046	-0.0106	-0.0071
		0.0042	-0.0097	-0.0072
		0.0048	-0.0113	-0.0073
		0.0048	-0.0110	-0.0076
		0.0051	-0.0115	-0.0104
		0.0047	-0.0115	-0.0093
		0.0020	-0.0107	-0.0081
	产品 6	0.025	0.031	0.024
		0.025	0.033	0.023
		0.026	0.032	0.023
		0.027	0.033	0.023
		0.026	0.032	0.022
		0.026	0.033	0.023
		0.026	0.032	0.023

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
0.100	产品 1	0.105	0.097	0.098
		0.103	0.097	0.101
		0.106	0.098	0.100
		0.107	0.098	0.100
		0.106	0.101	0.102
		0.103	0.097	0.098
		0.103	0.099	0.098
	产品 2	0.102	0.094	0.096
		0.096	0.091	0.087
		0.101	0.064	0.163
		0.095	0.102	0.060
		0.086	0.105	0.098
		0.087	0.100	0.121
		0.101	0.106	0.110
	产品 3	0.098	0.094	0.100
		0.101	0.119	0.101
		0.097	0.095	0.098
		0.101	0.096	0.099
		0.097	0.107	0.101
		0.099	0.087	0.100
		0.099	0.104	0.099
	产品 4	0.096	0.097	0.095
		0.098	0.097	0.095
		0.098	0.099	0.096
		0.099	0.096	0.092
		0.099	0.097	0.093
		0.099	0.097	0.099
		0.098	0.099	0.094
	产品 5	0.088	0.070	0.075
		0.117	0.075	0.079
		0.105	0.076	0.074
		0.106	0.063	0.069
		0.107	0.074	0.071
		0.100	0.089	0.059
		0.108	0.070	0.074
	产品 6	0.095	0.094	0.108
		0.095	0.093	0.105
		0.097	0.098	0.105
		0.094	0.094	0.107
		0.094	0.096	0.105
		0.093	0.096	0.103

标准溶液 (mg/L)	厂家	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
		0.090	0.098	0.106

1.7.3 重复性

表 1.20 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	1.961	1.969	1.976
	1.975	1.994	1.976
	1.981	1.979	1.987
	1.986	1.982	1.955
	1.972	1.980	1.983
	1.976	1.967	1.973
产品 2	2.025	2.004	2.048
	2.028	1.970	2.090
	2.023	1.973	2.029
	2.047	1.982	2.024
	1.963	1.975	2.025
	2.120	1.968	2.003
产品 3	2.010	1.971	2.009
	2.001	1.974	2.008
	2.003	1.972	2.009
	2.007	1.973	2.005
	2.009	1.967	2.002
	2.012	1.972	2.005
产品 4	2.004	1.988	1.971
	2.013	2.000	2.049
	1.999	2.038	2.082
	1.989	1.996	1.927
	1.979	1.975	1.975
	1.987	1.992	1.987
产品 5	2.019	1.995	2.008
	2.024	2.002	2.015
	2.026	2.009	2.015
	2.024	2.002	1.989
	2.025	1.996	2.010
	2.018	2.000	1.998
产品 6	2.093	2.061	2.011
	2.070	2.061	2.013
	2.050	2.067	2.029

厂家	测试结果 (mg/L)		
	仪器 A	仪器 B	仪器 C
	2.063	2.063	2.001
	2.049	2.069	2.021
	2.041	2.074	1.993

1.7.4 零点漂移

表 1.21 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	0.103	0.103	0.103	0.101	0.101	0.101	0.099	0.099	0.099
	0.105	0.105	0.105	0.096	0.096	0.096	0.102	0.102	0.102
	0.100	0.100	0.100	0.096	0.096	0.096	0.098	0.098	0.098
	0.101	0.101	0.101	0.096	0.096	0.096	0.101	0.101	0.101
	0.103	0.103	0.103	0.097	0.097	0.097	0.100	0.100	0.100
	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
	0.100	0.100	0.100	0.096	0.096	0.096	0.101	0.101	0.101
	0.100	0.100	0.100	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
产品 2	0.102	0.102	0.102	0.094	0.094	0.094	0.096	0.096	0.096
	0.096	0.096	0.096	0.091	0.091	0.091	0.087	0.087	0.087
	0.101	0.101	0.101	0.064	0.064	0.064	0.163	0.163	0.163
	0.095	0.095	0.095	0.102	0.102	0.102	0.060	0.060	0.060
	0.086	0.086	0.086	0.105	0.105	0.105	0.098	0.098	0.098
	0.087	0.087	0.087	0.100	0.100	0.100	0.121	0.121	0.121
	0.101	0.101	0.101	0.106	0.106	0.106	0.110	0.110	0.110
	0.097	0.097	0.097	0.130	0.130	0.130	0.093	0.093	0.093
产品 3	0.100	0.097	0.095	0.103	0.091	0.096	0.098	0.099	0.098
	0.098	0.098	0.101	0.173	0.102	0.107	0.100	0.101	0.100
	0.095	0.101	0.098	0.154	0.109	0.087	0.099	0.100	0.100
	0.095	0.097	0.098	0.085	0.100	0.104	0.100	0.099	0.100
	0.095	0.101	0.095	0.090	0.169	0.108	0.103	0.100	0.102
	0.099	0.097	0.097	0.176	0.094	0.203	0.100	0.101	0.104
	0.102	0.099	0.100	0.096	0.119	0.096	0.101	0.098	0.102
	0.103	0.099	0.102	0.103	0.095	0.090	0.098	0.100	0.102
产品 4	0.102	0.100	0.098	0.091	0.098	0.097	0.098	0.095	0.095
	0.098	0.096	0.096	0.097	0.097	0.097	0.098	0.097	0.095
	0.100	0.098	0.104	0.099	0.097	0.098	0.097	0.096	0.095
	0.099	0.098	0.101	0.099	0.099	0.097	0.094	0.094	0.090
	0.098	0.099	0.098	0.099	0.097	0.098	0.097	0.099	0.109
	0.097	0.099	0.098	0.097	0.097	0.096	0.096	0.093	0.102
	0.101	0.099	0.102	0.099	0.096	0.097	0.098	0.092	0.102

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	0.104	0.098	0.100	0.097	0.099	0.096	0.096	0.096	0.103
产品 5	0.088	0.104	0.103	0.070	0.064	0.057	0.075	0.064	0.059
	0.117	0.112	0.102	0.075	0.056	0.057	0.079	0.069	0.070
	0.105	0.108	0.111	0.076	0.061	0.055	0.074	0.067	0.062
	0.106	0.107	0.097	0.063	0.058	0.059	0.069	0.066	0.057
	0.107	0.104	0.106	0.074	0.057	0.058	0.071	0.062	0.062
	0.100	0.104	0.105	0.089	0.054	0.056	0.059	0.068	0.065
	0.108	0.110	0.109	0.070	0.059	0.069	0.074	0.068	0.075
	0.109	0.089	0.101	0.063	0.053	0.062	0.069	0.064	0.068
产品 6	0.095	0.094	0.095	0.108	0.096	0.102	0.108	0.108	0.102
	0.092	0.094	0.094	0.102	0.098	0.103	0.105	0.090	0.100
	0.095	0.093	0.091	0.933	0.111	0.100	0.105	0.106	0.102
	0.096	0.090	0.092	0.094	0.096	0.108	0.107	0.101	0.100
	0.092	0.090	0.093	0.093	0.090	0.104	0.105	0.101	0.102
	0.095	0.093	0.098	0.098	0.095	0.104	0.103	0.102	0.104
	0.095	0.091	0.094	0.094	0.108	0.096	0.106	0.102	0.101
	0.097	0.091	0.095	0.096	0.101	0.103	0.103	0.102	0.110

1.7.5 量程漂移

表 1.22 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		
	3.109	3.109	3.109	3.108	3.108	3.108	3.145	3.145	3.145
产品 1	3.122	3.122	3.122	3.141	3.141	3.141	3.120	3.120	3.120
	3.117	3.117	3.117	3.120	3.120	3.120	3.112	3.112	3.112
	3.119	3.119	3.119	3.129	3.129	3.129	3.099	3.099	3.099
	3.102	3.102	3.102	3.117	3.117	3.117	3.130	3.130	3.130
	3.132	3.132	3.132	3.130	3.130	3.130	3.102	3.102	3.102
	3.143	3.143	3.143	3.119	3.119	3.119	3.194	3.194	3.194
	3.131	3.131	3.131	3.121	3.121	3.121	3.167	3.167	3.167
	3.198	3.198	3.198	3.184	3.184	3.184	3.175	3.175	3.175
产品 2	3.276	3.276	3.276	3.183	3.183	3.183	3.240	3.240	3.240
	3.261	3.261	3.261	3.181	3.181	3.181	3.250	3.250	3.250
	3.322	3.322	3.322	3.191	3.191	3.191	3.212	3.212	3.212
	3.309	3.309	3.309	3.180	3.180	3.180	3.215	3.215	3.215
	3.301	3.301	3.301	3.194	3.194	3.194	3.179	3.179	3.179
	3.242	3.242	3.242	3.151	3.151	3.151	3.187	3.187	3.187
	3.232	3.232	3.232	3.137	3.137	3.137	3.192	3.192	3.192
	3.211	3.206	3.210	3.224	3.221	3.235	3.283	3.289	3.294
产品 3	3.211	3.206	3.210	3.224	3.221	3.235	3.283	3.289	3.294

厂家	测试结果 (mg/L)								
	仪器 A			仪器 B			仪器 C		
	3.220	3.225	3.217	3.244	3.240	3.230	3.288	3.287	3.289
产品 4	3.210	3.230	3.219	3.258	3.223	3.226	3.291	3.299	3.290
	3.204	3.221	3.206	3.219	3.219	3.232	3.286	3.293	3.277
	3.208	3.222	3.216	3.342	3.223	3.216	3.283	3.291	3.292
	3.213	3.222	3.217	3.247	3.232	3.233	3.290	3.301	3.287
	3.214	3.225	3.189	3.216	3.236	3.216	3.287	3.297	3.280
	3.217	3.225	3.210	3.279	3.242	3.217	3.290	3.298	3.280
	3.180	3.243	3.225	3.110	3.048	3.124	3.285	3.233	3.225
产品 5	3.213	3.242	3.228	3.098	3.122	3.116	3.259	3.261	3.203
	3.249	3.228	3.247	3.088	3.159	3.019	3.205	3.118	3.249
	3.234	3.237	3.222	3.127	3.067	3.095	3.141	3.297	3.312
	3.233	3.229	3.225	3.123	3.133	3.089	3.103	3.252	3.216
	3.257	3.223	3.143	3.131	3.137	3.130	3.256	3.248	3.225
	3.252	3.218	3.203	3.139	3.119	3.117	3.229	3.235	3.225
	3.232	3.222	3.214	3.135	3.120	3.120	3.161	3.256	3.250
产品 6	3.204	3.230	3.227	3.143	3.143	3.173	3.136	3.156	3.162
	3.225	3.225	3.232	3.165	3.165	3.163	3.151	3.161	3.152
	3.210	3.229	3.217	3.170	3.170	3.171	3.164	3.163	3.152
	3.217	3.223	3.228	3.177	3.177	3.177	3.152	3.161	3.169
	3.231	3.222	3.217	3.168	3.168	3.177	3.147	3.148	3.168
	3.216	3.210	3.217	3.149	3.149	3.176	3.156	3.157	3.161
	3.216	3.227	3.229	3.180	3.180	3.180	3.149	3.162	3.171
产品 6	3.225	3.234	3.229	3.169	3.169	3.175	3.165	3.163	3.147
	3.161	3.170	3.173	3.279	3.286	3.311	3.094	3.104	3.099
	3.182	3.164	3.172	3.300	3.294	3.286	3.086	3.092	3.093
	3.166	3.165	3.168	3.276	3.288	3.315	3.085	3.092	3.109
	3.163	3.161	3.194	3.303	3.302	3.306	3.115	3.096	3.094
	3.170	3.164	3.106	3.118	3.295	3.302	3.096	3.112	3.105
	3.163	3.152	3.173	3.305	3.301	3.309	3.084	3.099	3.098
	3.168	3.149	3.165	3.304	3.309	3.317	3.089	3.142	3.099
3.178	3.178	3.139	3.283	3.283	3.298	3.097	3.096	3.090	

1.7.6 电压影响

表 1.23 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	0.789	0.793	0.798	0.809	0.783	0.792	0.822	0.817	0.807
	0.810	0.790	0.794	0.793	0.788	0.800	0.801	0.804	0.827

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	0.791	0.785	0.773	0.787	0.793	0.825	0.813	0.811	0.813
	0.798	0.804	0.809	0.807	0.808	0.803	0.821	0.799	0.802
	0.807	0.802	0.795	0.811	0.804	0.785	0.785	0.801	0.804
产品 2	0.804	0.799	0.794	0.808	0.793	0.812	0.799	0.800	0.795
	0.798	0.801	0.807	0.796	0.796	0.800	0.802	0.793	0.813
	0.800	0.806	0.795	0.801	0.798	0.799	0.803	0.794	0.812
产品 3	0.805	0.812	0.802	0.802	0.812	0.803	0.801	0.812	0.811
	0.777	0.795	0.787	0.784	0.774	0.783	0.787	0.800	0.820
	0.784	0.791	0.798	0.754	0.761	0.768	0.776	0.781	0.811
产品 4	0.814	0.764	0.783	0.763	0.782	0.807	0.783	0.796	0.831
	0.773	0.773	0.775	0.765	0.766	0.772	0.773	0.770	0.771
	0.772	0.773	0.771	0.760	0.765	0.766	0.772	0.769	0.767
产品 5	0.773	0.773	0.774	0.768	0.765	0.758	0.767	0.771	0.763
	0.773	0.761	0.785	0.793	0.774	0.764	0.729	0.823	0.815
	0.788	0.760	0.767	0.769	0.755	0.798	0.784	0.819	0.817
产品 6	0.764	0.751	0.765	0.754	0.769	0.754	0.796	0.847	0.803

1.7.7 环境温度影响

表 1.24 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	3.217	3.220	3.232
	5	3.245	3.178	3.214
	20	3.209	3.203	3.210
	40	3.211	3.231	3.183
	20	3.209	3.208	3.239
产品 2	20	3.236	3.277	3.285
	5	3.304	3.341	3.461
	20	3.329	3.342	3.382
	40	3.272	3.248	3.310
	20	3.266	3.321	3.274
产品 3	20	3.203	3.203	3.202
	5	3.202	3.211	3.200
	20	3.199	3.186	3.197
	40	3.201	3.202	3.204
	20	3.189	3.201	3.210
产品 4	20	3.125	3.201	3.181
	5	3.257	3.198	3.276

厂家	温度 (°C)	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	20	3.175	3.214	3.223
	40	3.211	3.183	3.230
	20	3.211	3.207	3.242
产品 5	20	3.196	3.240	3.209
	5	3.271	3.242	3.251
	20	3.200	3.234	3.223
	40	3.179	3.109	3.129
	20	3.211	3.222	3.190
产品 6	20	3.187	3.176	3.193
	5	3.207	3.186	3.197
	20	3.199	3.160	3.159
	40	3.217	3.179	3.184
	20	3.177	3.237	3.248

1.7.8 离子干扰

表 1.25 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	2.034	1.959	1.945
		2.048	2.093	1.911
		1.936	2.005	2.202
	含混合干扰离子	1.957	1.964	1.952
		1.973	1.961	1.986
		1.959	1.935	1.975
产品 2	不含干扰离子	2.054	2.013	2.152
		1.935	2.044	2.180
		2.002	2.086	2.069
	含混合干扰离子	2.035	1.943	1.889
		2.038	2.014	2.059
		2.032	2.011	2.098
产品 3	不含干扰离子	2.019	1.999	1.986
		2.044	2.001	1.967
		1.970	2.009	2.070
	含混合干扰离子	1.976	1.907	1.972
		1.962	1.900	1.952
		1.980	1.902	1.954
产品 4	不含干扰离子	2.083	2.049	2.084
		1.981	1.986	2.079
		1.911	1.981	1.928

厂家	标准溶液	测试结果 (mg/L)		
		仪器 A	仪器 B	仪器 C
	含混合干扰离子	2.074	1.972	2.032
		2.050	1.978	1.985
		2.075	1.982	1.964
产品 5	不含干扰离子	2.025	1.927	1.974
		1.994	2.042	1.907
		1.944	2.001	2.114
	含混合干扰离子	2.157	2.129	2.116
		2.140	2.117	2.112
		2.134	2.109	2.115
产品 6	不含干扰离子	1.955	1.928	1.997
		2.067	2.071	1.986
		2.147	1.939	1.979
	含混合干扰离子	2.012	2.032	2.024
		2.005	2.028	2.014
		1.927	1.973	1.996

1.7.9 记忆效应

表 1.26 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	0.812	3.152	0.809	0.802	3.122	0.800	0.804	3.149	0.803
	0.815	3.155	0.809	0.803	3.149	0.801	0.798	3.142	0.814
	0.811	3.152	0.797	0.802	3.132	0.800	0.796	3.125	0.812
	—	3.261	0.811	—	3.290	0.832	—	3.251	0.829
	—	3.200	0.772	—	3.285	0.843	—	3.244	0.729
	—	3.228	0.764	—	3.274	0.775	—	3.226	0.832
	—	3.204	0.847	—	3.070	0.749	—	3.211	0.784
产品 2	0.792	3.134	0.825	0.832	3.144	0.796	0.826	3.157	0.81
	0.796	3.300	0.782	0.806	3.154	0.813	0.812	3.210	0.829
	0.793	3.169	0.812	0.815	3.225	0.780	0.832	3.209	0.809
	—	3.283	0.798	—	3.200	0.774	—	3.168	0.812
	—	3.298	0.803	—	3.136	0.804	—	3.266	0.767
	—	3.147	0.848	—	3.181	0.807	—	3.165	0.774
	—	3.003	0.757	—	3.304	0.822	—	3.181	0.809
产品 3	0.834	3.216	0.840	0.792	3.297	0.782	0.796	3.182	0.815
	0.824	3.224	0.834	0.775	3.230	0.758	0.795	3.192	0.818
	0.829	3.214	0.822	0.773	3.207	0.853	0.796	3.199	0.821
	—	3.170	0.785	—	3.170	0.810	—	3.178	0.806

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%
厂家	—	3.257	0.785	—	3.178	0.788	—	3.197	0.786
	—	3.146	0.811	—	3.242	0.774	—	3.229	0.779
	—	3.189	0.763	—	3.173	0.817	—	3.205	0.815
产品 4	0.757	3.153	0.800	0.805	3.098	0.811	0.838	3.068	0.796
	0.796	3.143	0.795	0.867	3.100	0.811	0.865	3.171	0.786
	0.797	3.128	0.803	0.775	3.100	0.806	0.806	3.106	0.832
	—	3.025	0.791	—	2.923	0.798	—	2.851	0.763
	—	3.142	0.819	—	2.976	0.793	—	2.827	0.803
	—	3.115	0.800	—	3.009	0.784	—	2.847	0.798
	—	3.091	0.792	—	2.905	0.808	—	2.876	0.770
产品 5	0.806	3.188	3.188	0.792	3.152	0.808	0.800	3.140	0.805
	0.804	3.223	3.223	0.787	3.164	0.790	0.794	3.150	0.795
	0.805	3.216	3.216	0.792	3.160	0.794	0.799	3.155	0.796
	—	3.241	3.138	—	3.176	0.778	—	3.254	0.788
	—	3.112	3.085	—	3.276	0.818	—	3.193	0.822
	—	3.292	3.024	—	3.194	0.799	—	3.272	0.820
	—	3.117	2.975	—	3.230	0.821	—	3.177	0.779
产品 6	0.762	3.174	0.770	0.790	3.285	0.811	0.765	3.103	0.705
	0.760	3.170	0.773	0.799	3.277	0.782	0.758	3.084	0.781
	0.761	3.178	0.782	0.795	3.142	0.772	0.770	3.098	0.774
	—	3.272	0.765	—	3.131	0.785	—	3.225	0.787
	—	3.300	0.848	—	3.234	0.780	—	3.287	0.845
	—	3.273	0.752	—	3.222	0.815	—	3.261	0.817
	—	3.216	0.735	—	3.193	0.866	—	3.245	0.796

1.7.10 实际水样比对检测

表 1.27 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

序号	测试结果 (mg/L)		
	低	中	高
1	0.4985	1.5535	3.0040
2	0.4996	1.5675	3.0207
3	0.5020	1.5776	3.0281

表 1.28 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
产品 1	0.542	1.740	3.345	0.511	1.676	3.078	0.552	1.738	3.300
	0.519	1.739	3.237	0.499	1.681	3.052	0.521	1.736	3.215
	0.515	1.744	3.233	0.493	1.670	3.060	0.513	1.726	3.219
	0.517	1.754	3.208	0.495	1.666	3.026	0.527	1.716	3.201
	0.536	1.726	3.172	0.494	1.669	3.056	0.517	1.752	3.239
	0.539	1.745	3.170	0.493	1.665	3.130	0.527	1.714	3.215
	0.529	1.722	3.211	0.490	1.669	3.095	0.536	1.725	3.206
	0.531	1.724	3.156	0.486	1.672	3.163	0.517	1.735	3.165
	0.534	1.736	3.164	0.488	1.651	3.060	0.526	1.717	3.191
	0.533	1.731	3.175	0.496	1.707	3.068	0.544	1.703	3.192
	0.529	1.735	3.119	0.498	1.659	3.064	0.536	1.723	3.158
	0.512	1.733	3.110	0.503	1.691	3.191	0.528	1.710	3.141
	0.521	1.756	3.158	0.490	1.644	3.188	0.541	1.704	3.155
	0.532	1.719	3.161	0.486	1.700	3.206	0.525	1.694	3.263
0.526	1.705	3.110	0.504	1.629	3.176	0.517	1.698	3.164	
产品 2	0.652	2.022	3.801	0.633	2.017	3.838	0.687	2.159	3.712
	0.635	2.050	3.856	0.599	1.993	3.749	0.684	1.996	3.705
	0.644	2.044	3.862	0.650	2.056	3.752	0.668	1.996	3.688
	0.631	2.048	3.823	0.606	2.025	3.831	0.652	1.996	3.677
	0.639	2.055	3.810	0.603	2.018	3.776	0.678	1.996	3.640
	0.631	2.076	3.812	0.590	2.042	3.732	0.677	1.996	3.634
	0.670	2.078	3.796	0.596	2.033	3.730	0.648	1.996	3.631
	0.645	2.082	3.797	0.616	2.006	3.729	0.641	1.999	3.590
	0.634	2.055	3.786	0.606	2.061	3.713	0.655	1.999	3.596
	0.627	2.059	3.779	0.613	1.989	3.724	0.648	1.995	3.600
	0.684	2.057	3.771	0.623	2.010	3.642	0.627	1.992	3.598
	0.662	2.061	3.766	0.630	2.032	3.697	0.637	1.992	3.585
	0.664	2.065	3.702	0.633	2.025	3.655	0.629	1.984	3.577
	0.640	2.088	3.715	0.645	2.027	3.663	0.605	1.981	3.563
0.678	2.081	3.729	0.607	1.981	3.671	0.605	1.982	3.559	
产品 3	0.494	1.715	3.598	0.478	1.651	3.321	0.489	1.647	3.286
	0.485	1.687	3.526	0.485	1.649	3.310	0.471	1.656	3.279
	0.479	1.702	3.456	0.479	1.732	3.396	0.478	1.645	3.286
	0.478	1.703	3.426	0.479	1.791	3.292	0.481	1.642	3.272
	0.482	1.689	3.305	0.476	1.630	3.276	0.470	1.632	3.231
	0.496	1.688	3.282	0.470	1.621	3.253	0.476	1.635	3.216
	0.517	1.671	3.253	0.469	1.634	3.351	0.471	1.624	3.196
0.524	1.682	3.269	0.471	1.617	3.203	0.468	1.625	3.212	

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
	0.509	1.731	3.225	0.538	1.614	3.250	0.468	1.638	3.207
	0.508	1.702	3.272	0.480	1.711	3.179	0.468	1.632	3.191
	0.525	1.698	3.324	0.475	1.596	3.150	0.462	1.622	3.184
	0.491	1.693	3.312	0.596	1.607	3.189	0.457	1.610	3.170
	0.473	1.698	3.421	0.487	1.593	3.143	0.457	1.623	3.173
	0.467	1.705	3.426	0.472	1.602	3.191	0.462	1.614	3.159
	0.489	1.692	3.397	0.468	1.605	3.120	0.463	1.614	3.139
	产品 4	0.492	1.686	3.183	0.472	1.658	2.964	0.474	1.543
0.497		1.679	2.968	0.466	1.635	2.737	0.438	1.606	2.885
0.49		1.723	2.964	0.461	1.600	2.700	0.455	1.517	2.979
0.491		1.708	2.833	0.441	1.648	2.927	0.447	1.539	2.855
0.510		1.690	3.107	0.463	1.613	2.903	0.439	1.564	2.813
0.481		1.642	2.924	0.460	1.629	2.921	0.433	1.588	2.803
0.475		1.633	2.987	0.454	1.504	2.547	0.407	1.599	2.809
0.492		1.642	3.075	0.455	1.492	2.537	0.457	1.435	2.958
0.490		1.629	2.935	0.448	1.490	2.780	0.455	1.546	2.840
0.489		1.615	3.047	0.466	1.579	2.692	0.473	1.553	2.852
0.469		1.668	2.852	0.469	1.469	2.773	0.431	1.473	2.791
0.477		1.639	2.863	0.464	1.531	2.889	0.462	1.557	2.804
0.487		1.648	2.899	0.461	1.521	2.907	0.466	1.404	2.818
0.478		1.637	3.029	0.439	1.448	2.876	0.439	1.356	2.755
0.476		1.617	3.002	0.453	1.536	2.873	0.433	1.642	2.866
产品 5	0.760	1.894	3.501	0.705	1.859	3.416	0.717	1.920	3.318
	0.821	1.976	3.447	0.780	1.943	3.406	0.750	1.982	3.427
	0.781	1.959	3.437	0.799	1.922	3.401	0.752	2.018	3.410
	0.818	1.952	3.433	0.765	1.928	3.424	0.710	1.985	3.464
	0.836	1.948	3.437	0.749	1.925	3.421	0.698	1.984	3.421
	0.806	1.960	3.420	0.786	1.910	3.422	0.724	1.965	3.394
	0.817	1.979	3.464	0.776	1.907	3.432	0.751	1.982	3.434
	0.795	1.942	3.434	0.734	1.945	3.393	0.732	1.973	3.458
	0.751	1.956	3.428	0.712	1.901	3.387	0.704	1.974	3.387
	0.812	1.928	3.417	0.749	1.894	3.376	0.735	1.998	3.394
	0.781	1.956	3.417	0.760	1.898	3.363	0.742	1.962	3.398
	0.819	1.987	3.396	0.736	1.885	3.372	0.663	1.948	3.363
	0.773	1.963	3.414	0.796	1.893	3.350	0.713	1.907	3.353
	0.826	1.951	3.378	0.768	1.876	3.383	0.679	1.915	3.353
	0.785	1.923	3.393	0.728	1.917	3.388	0.726	1.923	3.341
产品 6	0.459	1.670	3.094	0.451	1.765	3.202	0.462	1.684	2.784
	0.457	1.532	3.060	0.464	1.734	3.156	0.384	1.639	3.003
	0.457	1.656	3.042	0.463	1.589	3.148	0.351	1.656	2.990

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
	0.455	1.664	3.044	0.471	1.735	3.123	0.461	1.614	2.972
	0.456	1.656	3.053	0.469	1.723	3.095	0.474	1.634	2.885
	0.457	1.659	3.017	0.477	1.709	3.074	0.481	1.583	2.694
	0.452	1.650	3.026	0.475	1.730	3.085	0.472	1.632	2.932
	0.504	1.640	3.009	0.480	1.719	3.055	0.471	1.611	2.545
	0.507	1.652	3.016	0.474	1.719	3.058	0.481	1.625	2.923
	0.504	1.636	3.006	0.488	1.703	3.045	0.481	1.616	2.859
	0.505	1.633	3.016	0.475	1.700	2.875	0.456	1.617	2.917
	0.505	1.638	3.001	0.481	1.697	3.032	0.483	1.617	2.887
	0.503	1.631	2.987	0.478	1.717	3.029	0.477	1.612	2.905
	0.505	1.639	3.004	0.477	1.711	3.052	0.478	1.610	2.835
	0.501	1.639	2.994	0.477	1.707	3.012	0.473	1.423	2.897

1.7.11 数据有效率

表 1.29 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	651	638	644
产品 3	696	689	696
产品 4	696	696	696
产品 5	666	666	666
产品 6	696	672	678

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 1.30 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	1.985	1.960	1.961	2.030	2.040	2.039	1.991	1.981	1.997	2.024	2.134	1.924	2.010	1.987	1.998	1.995	1.974	1.987
2	1.967	1.986	1.998	2.025	2.032	2.039	1.999	2.003	2.005	2.012	2.161	1.992	2.003	1.987	1.999	1.990	1.975	2.007
3	1.955	1.980	1.982	2.021	2.029	2.042	2.003	1.991	2.008	2.054	2.161	2.015	2.000	1.986	1.997	1.993	1.977	2.016
4	1.973	1.994	1.972	2.023	2.007	2.033	1.998	1.977	2.006	2.047	2.154	1.993	2.008	1.991	1.989	2.001	1.983	1.981
5	1.969	2.002	1.967	2.014	2.009	2.039	1.998	1.970	1.999	2.062	2.176	1.915	1.999	1.985	1.993	1.995	1.968	1.999
6	1.948	2.016	1.964	2.016	2.037	2.032	1.993	1.977	2.008	2.055	2.009	1.928	2.012	1.990	2.010	1.993	1.965	1.819
7	1.984	1.999	1.950	2.016	2.007	2.009	1.991	1.973	2.005	2.046	2.097	1.922	2.002	1.978	1.999	2.001	1.969	1.981
8	1.975	1.938	1.950	1.982	2.009	2.015	2.003	1.985	2.007	2.083	2.005	2.060	2.007	1.993	2.001	1.996	1.978	1.974
9	1.976	1.953	1.968	1.990	2.008	2.015	2.008	1.981	2.007	2.067	2.037	1.923	2.006	1.994	1.993	2.002	1.975	2.007
10	1.970	2.020	1.985	1.990	2.015	2.038	2.003	2.000	2.009	2.053	2.035	2.092	2.004	2.003	1.990	1.993	1.978	1.983
11	1.975	1.981	1.989	2.015	2.024	2.030	1.992	1.993	2.014	2.081	2.061	1.957	2.011	1.982	2.002	1.970	1.981	2.000
12	1.977	1.938	1.979	1.995	2.019	2.034	2.013	1.983	2.011	2.058	2.041	1.893	2.018	1.979	1.988	1.998	1.972	1.993
13	1.964	1.955	2.013	2.001	2.021	2.029	2.018	1.980	2.009	2.058	2.099	1.880	1.999	1.993	2.007	1.989	1.964	1.978
14	1.977	2.016	1.980	2.008	2.022	2.027	2.018	2.058	2.011	2.057	2.085	2.188	2.012	2.005	2.006	1.983	1.968	2.002
15	1.974	2.014	1.999	2.011	2.044	2.029	2.003	1.984	2.006	2.064	2.071	2.144	2.003	2.002	1.989	1.985	1.946	1.974
16	1.964	1.993	1.999	2.014	2.041	2.027	1.987	1.976	2.014	2.049	1.954	2.107	2.011	1.978	1.996	1.983	1.968	1.978
17	1.968	2.001	1.985	2.013	2.040	2.024	1.991	1.987	2.005	2.022	1.980	2.097	2.005	1.992	2.003	1.954	1.972	1.861
18	1.958	2.003	2.007	2.009	2.034	1.999	1.998	1.977	2.010	1.978	1.984	1.974	2.005	1.984	2.007	1.989	1.975	1.983

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	1.994	1.982	2.007	2.002	2.041	2.032	1.996	1.987	2.011	1.980	1.950	1.782	1.995	1.984	2.006	1.987	1.996	1.980
20	1.986	1.990	2.021	1.998	2.031	2.032	1.994	1.989	2.005	1.991	1.943	2.022	2.006	1.990	2.000	1.984	2.036	1.982
21	1.977	1.959	2.025	2.000	2.040	2.025	2.006	1.972	2.009	1.982	1.965	1.971	2.002	1.996	1.997	1.980	1.959	1.982
22	1.984	2.045	1.994	1.995	2.001	2.019	1.989	1.980	2.002	1.972	1.941	1.862	2.010	1.990	1.986	1.980	1.968	1.984
23	1.984	1.965	1.951	1.996	2.049	1.994	1.998	1.972	2.004	1.967	1.940	2.030	2.007	1.981	1.980	1.983	1.952	1.975
24	1.988	1.929	1.951	1.991	2.025	1.985	2.000	1.986	2.004	1.976	1.993	1.984	1.999	1.979	1.995	1.974	1.966	1.981
25	2.004	2.041	1.999	1.991	1.997	2.038	1.989	1.974	2.006	1.998	2.015	2.005	2.000	1.987	1.991	1.967	1.956	1.986
26	1.990	1.989	1.944	1.984	2.039	1.987	1.978	1.964	2.004	1.993	2.011	2.079	2.005	1.988	1.988	1.968	1.958	1.955
27	1.980	2.001	1.983	1.975	1.989	1.994	1.994	1.968	2.004	1.989	1.954	2.126	2.008	1.977	1.981	1.971	1.941	1.977
28	1.961	2.032	1.984	1.981	2.028	1.998	1.994	1.991	2.006	2.044	2.024	2.065	1.998	1.982	1.994	1.967	1.943	1.979
29	1.996	2.021	1.995	1.981	1.993	2.004	1.991	1.975	2.005	2.050	2.027	2.027	1.995	1.987	1.985	1.974	1.951	1.967
30	1.964	1.941	1.975	1.978	2.002	1.999	1.977	1.976	2.003	2.050	2.038	2.084	2.003	1.989	1.995	1.971	1.947	1.963
31	1.966	1.942	1.990	2.002	1.999	2.027	1.989	1.971	2.002	2.058	2.010	2.164	2.004	1.980	1.993	1.967	1.952	1.993
32	2.014	2.027	1.987	2.002	2.024	1.982	1.988	1.972	2.003	2.063	1.993	2.048	2.001	1.971	2.004	1.968	1.947	1.969
33	1.996	2.003	1.989	1.963	1.958	1.984	1.988	2.123	2.005	2.052	2.093	2.141	2.004	1.987	1.996	1.962	1.952	1.965
34	2.000	2.023	2.016	1.966	2.000	1.992	1.995	1.981	2.003	2.056	2.077	2.147	2.005	1.995	2.005	1.976	1.948	1.985
35	1.992	1.953	1.996	1.994	2.008	2.026	1.982	2.047	2.000	2.053	2.026	2.049	2.006	1.998	1.998	1.951	1.956	1.964
36	1.943	1.990	2.000	1.993	2.007	1.983	1.985	1.978	2.002	2.074	2.097	2.157	2.002	1.997	1.995	1.963	1.989	2.009
37	1.989	2.021	1.974	1.993	2.009	2.018	1.993	1.987	2.004	2.066	2.009	2.084	1.998	1.980	1.993	1.953	1.951	1.916
38	1.995	2.046	1.983	1.992	2.001	2.016	1.995	2.027	2.004	2.059	2.034	2.018	1.997	1.987	1.998	1.957	2.001	1.988
39	1.983	1.975	1.973	2.013	2.038	1.993	2.001	1.968	2.003	2.054	2.024	1.841	2.008	1.996	1.999	1.952	1.969	1.989
40	1.962	2.024	2.007	1.989	2.004	2.018	1.992	1.971	2.000	2.000	1.995	1.997	2.004	1.989	1.988	1.939	2.013	1.993

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	1.982	2.008	2.005	1.981	2.008	1.991	1.994	1.979	2.006	2.000	1.907	2.079	2.008	2.000	2.003	1.870	1.958	1.991
42	1.967	1.930	2.010	1.983	2.012	2.016	1.996	1.989	2.003	1.985	1.987	2.029	2.000	1.993	1.998	1.944	1.947	1.816
43	1.958	2.034	1.981	1.979	2.015	2.014	1.996	1.985	2.006	2.015	1.935	1.934	2.005	1.985	1.993	1.942	1.929	2.000
44	1.973	2.040	2.009	1.977	1.992	1.978	1.976	2.047	1.999	1.995	1.958	1.878	2.003	1.981	1.994	1.927	1.946	1.981
45	1.960	1.983	2.032	2.011	1.988	2.024	1.996	2.137	2.003	1.986	1.915	1.956	2.004	1.981	1.989	1.940	1.936	1.964
46	2.001	1.935	2.014	1.991	1.987	1.976	2.001	1.977	1.999	1.966	1.977	1.883	2.009	1.975	1.994	1.940	1.989	1.954
47	1.950	2.025	1.980	1.991	2.037	1.980	1.984	1.976	2.005	2.007	1.940	1.947	1.990	1.986	1.979	1.923	1.952	1.856
48	1.979	1.930	1.967	1.987	2.030	2.008	1.984	2.067	2.002	2.002	1.940	2.079	1.998	1.981	1.982	1.922	1.931	1.973
49	2.005	2.024	2.020	1.979	2.002	2.003	1.967	1.980	2.000	2.056	2.027	2.098	2.001	1.989	1.991	1.909	1.936	1.965
50	1.996	1.965	1.991	1.972	1.999	2.009	1.977	2.086	1.993	2.065	1.988	2.101	2.005	1.992	1.989	1.941	1.931	1.984
51	1.983	1.996	1.959	1.975	2.031	2.006	1.987	1.965	1.999	2.045	2.061	2.030	1.995	1.991	1.992	1.907	1.942	1.989
52	1.978	1.942	1.998	2.000	2.000	1.999	1.979	1.975	2.002	2.062	2.069	2.159	1.998	1.991	1.992	1.914	1.929	1.986
53	1.996	1.989	1.969	1.999	2.006	1.973	1.994	1.966	2.002	2.043	2.080	2.146	1.989	1.987	1.996	1.895	1.922	1.808
54	1.986	1.971	2.011	1.999	2.008	1.977	1.990	2.138	1.999	2.069	2.067	2.059	1.998	1.985	1.986	1.883	1.917	1.965
55	1.990	2.015	1.984	1.991	1.999	1.998	1.992	1.968	2.002	2.052	2.053	2.048	2.002	1.999	1.992	1.892	1.927	1.987
56	1.966	1.978	1.963	1.991	1.995	1.998	1.999	1.966	1.999	2.043	2.033	2.141	2.001	1.985	1.988	1.883	1.917	1.964
57	1.974	1.995	1.993	1.988	2.016	2.001	2.000	1.969	2.005	2.018	2.097	2.051	2.009	1.983	1.992	1.882	1.908	1.974
58	1.963	2.023	1.985	1.956	1.972	1.997	1.993	1.969	2.001	2.053	2.092	2.182	2.014	1.984	2.004	1.880	1.944	1.986
59	1.950	2.016	2.023	1.993	1.978	2.002	1.995	2.049	1.998	2.058	2.099	2.198	2.011	1.984	1.990	1.899	1.939	1.983
60	1.967	2.033	1.998	1.986	2.008	1.976	1.983	1.963	2.005	2.064	2.085	2.168	2.008	1.988	2.002	1.860	1.949	1.975
61	1.955	2.013	2.004	1.988	2.000	2.015	1.986	1.967	1.993	2.061	2.030	2.149	2.007	1.990	1.993	1.863	1.946	1.988
62	1.968	1.981	2.020	1.995	2.008	1.988	1.990	1.969	2.004	2.048	2.057	2.080	2.015	1.983	2.003	1.831	2.066	1.994

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	1.965	1.999	1.993	2.005	1.998	1.992	1.999	2.019	2.003	2.064	2.033	2.112	2.003	1.992	1.999	1.988	2.059	1.989
64	1.983	1.991	1.981	1.982	1.991	1.995	2.004	2.067	2.001	2.045	2.081	2.129	2.003	1.991	1.993	1.792	2.015	1.923
65	1.979	2.033	1.992	1.957	1.993	1.992	2.001	1.986	2.001	1.984	2.023	2.109	2.017	1.986	1.999	1.827	2.053	1.980
66	1.961	1.945	1.995	1.978	1.991	1.998	1.990	1.971	2.002	2.003	1.903	2.026	2.007	1.976	1.999	1.961	2.048	1.885
67	1.980	1.930	1.976	1.976	2.013	1.989	1.993	1.983	1.997	1.986	1.962	1.866	1.999	1.985	1.989	1.963	2.065	1.986
68	1.989	1.990	1.981	1.972	2.013	1.985	1.984	2.075	2.004	2.005	1.990	1.911	1.997	1.991	1.996	1.914	2.057	1.918
69	1.965	2.014	1.988	1.979	2.010	1.991	1.987	1.970	2.005	1.988	1.997	1.881	2.009	1.983	2.004	1.903	2.055	1.921
70	1.955	1.959	2.005	1.981	2.003	1.990	1.997	1.971	2.003	1.976	1.951	1.937	2.004	1.987	1.989	1.946	2.046	1.930
71	1.974	1.989	2.016	1.987	2.005	1.985	1.985	1.976	1.997	1.996	1.958	2.043	2.001	1.989	1.996	1.945	2.039	1.923
72	1.982	1.940	1.994	1.983	2.002	1.987	1.995	2.043	2.000	2.001	1.956	1.925	2.006	1.985	1.997	1.957	2.039	1.926
73	1.980	1.976	1.954	1.962	2.001	1.987	1.972	1.970	2.002	1.999	1.976	1.998	2.001	1.982	1.997	1.958	2.042	1.919
74	1.959	1.967	1.988	1.990	2.077	2.097	1.992	1.975	1.999	1.973	1.977	2.110	2.004	1.974	1.989	1.952	2.037	1.938
75	1.978	1.958	2.013	1.987	2.068	1.962	1.992	1.975	2.002	1.998	1.928	2.120	2.002	1.983	1.999	1.947	2.029	1.929
76	2.003	1.971	1.985	1.983	2.061	1.970	1.999	1.966	2.000	2.005	2.008	2.077	1.999	1.989	1.992	1.954	2.033	1.924
77	1.977	1.975	1.961	1.987	2.040	1.990	1.995	2.137	1.995	2.024	2.040	2.111	2.007	1.978	1.995	1.947	2.035	1.918
78	1.970	1.988	2.013	1.967	1.983	1.995	1.993	1.972	2.001	2.064	2.075	2.092	1.997	1.986	1.989	1.964	2.044	1.934
79	1.972	1.995	1.971	1.969	1.986	1.992	1.987	1.966	1.998	2.064	2.105	2.128	2.007	1.989	1.998	1.951	2.025	1.906
80	1.968	2.023	2.024	1.969	1.991	1.996	1.990	1.957	2.004	2.070	2.093	2.108	1.999	1.977	1.994	1.940	2.035	1.923
81	1.955	2.043	1.989	1.977	2.055	1.995	1.986	1.982	2.001	2.057	2.110	2.037	1.999	1.977	1.998	1.947	2.021	1.912
82	1.969	2.029	2.010	2.003	2.028	1.996	1.993	1.980	2.007	2.071	2.014	2.094	2.006	1.988	1.986	1.949	2.026	1.923
83	1.970	1.988	2.000	1.983	2.055	1.945	1.996	1.978	2.000	2.042	2.081	2.109	2.005	1.991	2.002	1.990	2.057	1.914
84	1.990	2.030	2.011	1.986	2.014	1.990	1.998	1.968	2.004	2.079	2.076	2.079	2.011	1.976	1.991	1.960	2.041	1.921

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	1.962	1.980	1.991	1.977	2.057	1.991	2.002	1.975	2.001	2.075	2.052	2.065	2.001	1.996	2.006	2.000	2.046	1.914
86	1.982	2.001	1.991	1.957	2.022	1.984	1.998	1.972	2.003	2.059	2.038	2.120	2.008	1.984	1.995	1.978	2.046	1.994
87	1.960	2.037	2.003	1.989	2.012	2.007	2.006	1.973	2.007	2.055	1.945	2.132	1.996	1.999	2.009	1.998	2.045	1.994
88	1.972	1.946	1.997	1.984	2.056	1.998	2.002	1.991	1.999	2.078	2.042	2.123	2.003	1.986	1.991	1.974	2.078	1.999
89	1.983	1.941	2.027	1.981	2.034	1.992	1.990	1.972	2.006	2.043	2.022	2.088	2.007	1.991	1.992	1.953	2.026	1.986
90	1.980	1.990	1.979	1.958	1.980	1.990	1.988	2.041	2.005	1.978	1.947	2.048	2.005	1.988	2.001	1.996	2.039	1.987
91	1.974	1.961	1.986	1.983	2.056	1.988	1.997	2.082	2.003	1.982	1.997	2.094	2.005	1.986	2.005	1.970	2.031	1.998
92	1.959	2.002	2.009	1.985	2.047	1.994	1.983	1.970	2.003	2.002	1.953	1.951	2.001	1.993	1.990	1.964	2.046	1.952
93	1.986	2.040	1.969	1.995	2.013	1.994	1.993	1.972	1.997	1.971	1.973	1.920	1.994	1.988	1.998	1.964	2.036	1.998
94	1.966	2.027	1.963	1.995	2.020	1.963	1.988	1.969	2.005	2.000	1.955	1.938	2.002	1.972	1.990	1.987	2.043	1.954
95	1.987	2.021	1.963	1.986	2.010	2.000	1.985	1.996	2.001	1.990	1.940	2.083	2.000	1.990	1.991	1.959	1.887	1.986
96	2.006	1.955	1.997	1.992	2.014	1.991	1.996	1.967	2.002	1.993	1.961	2.101	2.004	1.975	2.004	1.995	2.036	1.976
97	1.999	1.946	2.010	1.971	2.008	1.986	1.998	1.972	1.998	1.993	2.026	2.147	1.998	1.975	1.986	1.980	2.037	1.991
98	2.012	1.962	1.985	1.974	2.033	2.023	1.997	1.961	2.000	2.050	1.989	2.129	2.004	1.977	1.994	1.952	2.043	1.951
99	1.928	1.981	2.002	2.007	1.990	1.994	1.994	1.965	1.998	2.051	2.070	2.136	2.000	1.982	1.996	1.955	2.037	1.988
100	1.959	1.965	2.004	1.966	2.020	1.990	1.984	1.970	2.000	2.047	2.058	2.048	1.998	1.983	1.998	1.997	2.027	1.975
101	1.984	2.036	1.997	1.974	2.014	1.998	1.995	1.966	2.003	2.052	2.031	2.139	2.000	1.988	1.992	1.970	2.026	1.995
102	1.982	2.016	1.976	1.972	1.983	1.994	1.981	1.978	2.007	2.060	2.069	2.143	2.015	1.974	1.982	1.958	2.029	1.983
103	1.996	1.944	1.988	1.976	1.988	1.988	1.985	2.077	2.006	2.060	2.086	2.094	2.007	1.984	1.986	1.971	2.029	1.952
104	1.994	1.985	2.004	1.981	2.033	2.071	1.984	1.979	2.000	2.065	2.053	2.009	2.005	1.976	2.005	1.978	2.037	1.968
105	1.977	1.970	1.973	1.983	2.000	1.980	1.982	1.978	2.004	2.052	1.941	2.060	2.012	2.003	1.991	1.955	2.035	1.969
106	1.998	1.988	2.027	1.980	1.995	2.005	1.979	1.965	2.002	2.061	2.018	2.093	2.014	1.997	1.997	1.986	2.038	1.951

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	1.984	1.965	2.007	1.978	2.019	2.002	1.983	1.971	2.000	2.055	1.939	2.126	2.001	1.984	1.997	1.997	2.018	1.989
108	1.969	2.027	2.005	2.003	2.011	1.994	2.001	1.981	2.001	2.056	2.018	2.113	2.010	1.973	1.997	1.953	2.023	1.970
109	1.951	2.029	2.004	1.993	2.006	1.995	1.989	1.971	2.002	2.045	2.027	2.102	2.004	1.998	2.006	1.999	2.040	1.957
110	2.003	1.950	2.006	1.984	2.001	1.999	1.984	2.112	2.002	2.056	1.989	2.033	2.008	1.993	1.990	1.982	2.038	1.998
111	1.991	2.034	2.007	1.984	1.975	1.994	1.983	2.049	2.001	2.044	1.924	2.070	2.009	1.978	1.987	1.993	2.036	1.960
112	1.989	1.958	1.983	1.983	2.004	2.025	1.981	1.983	2.007	2.045	1.943	2.065	1.999	1.982	1.991	1.980	2.028	1.954
113	1.982	2.026	1.994	1.984	1.995	1.958	1.997	1.966	2.005	2.005	2.030	2.087	2.006	1.981	1.991	1.967	2.038	1.979
114	1.970	1.972	1.956	1.962	1.987	1.986	1.984	1.968	2.001	1.954	1.953	2.088	2.012	1.981	2.002	1.998	2.016	1.974
115	2.021	1.953	1.982	2.003	1.988	1.987	1.981	2.096	2.000	2.007	1.861	2.116	2.010	1.984	2.003	1.975	2.028	1.957
116	2.013	1.944	1.965	1.996	1.990	1.997	1.996	1.970	2.006	2.053	2.021	2.047	2.003	1.982	1.996	1.979	2.028	1.976
117	1.981	2.023	1.991	1.989	1.997	1.970	1.992	1.966	2.002	2.049	1.988	2.133	2.009	1.979	1.991	1.953	2.026	1.955
118	2.009	2.041	1.973	1.990	1.994	2.011	1.969	2.011	2.000	2.054	1.917	2.046	1.996	1.988	2.005	1.952	2.040	1.971
119	2.011	2.035	1.994	1.990	1.999	2.003	1.996	1.968	2.001	1.995	1.954	2.036	2.010	1.984	1.992	1.984	2.021	1.995
120	1.970	1.929	1.954	1.987	1.995	1.998	2.002	2.025	2.007	1.959	2.011	2.097	2.002	1.992	1.999	1.993	2.031	1.997
121	1.986	2.023	2.006	1.989	1.988	2.003	1.991	1.989	1.998	2.009	1.955	2.003	2.001	1.980	2.003	1.952	2.023	1.953
122	1.994	1.998	1.948	1.990	1.990	1.997	2.001	1.970	2.007	1.928	1.939	2.060	2.003	1.988	2.002	1.993	2.012	1.960
123	1.993	1.964	1.980	1.956	1.991	1.997	2.004	1.987	2.005	1.995	2.075	2.057	2.005	1.976	2.000	1.963	2.031	1.981
124	1.972	2.031	2.001	1.998	1.993	2.023	1.983	1.963	2.005	1.920	2.051	2.148	2.007	1.979	1.991	1.975	2.030	1.998
125	1.984	2.043	1.992	1.995	1.990	1.984	1.987	1.975	1.997	1.927	2.023	2.080	2.007	1.978	2.001	1.977	2.031	1.950
126	1.984	1.960	1.978	1.991	1.988	2.013	1.991	1.979	2.005	1.912	2.009	2.090	2.011	1.997	1.999	1.953	2.024	1.993
127	1.977	2.022	1.957	1.970	1.988	1.970	1.988	1.968	2.009	1.928	1.985	2.129	2.008	1.976	2.003	1.977	2.035	1.996
128	1.955	2.005	1.995	1.973	1.979	1.979	1.991	1.967	2.009	1.910	2.023	2.101	2.007	2.001	1.994	2.000	2.033	1.974

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	1.979	1.947	1.999	2.000	2.007	2.001	1.985	1.981	2.013	1.925	2.050	2.055	2.002	1.989	2.001	1.985	2.033	1.981
130	1.947	2.027	2.011	1.970	2.001	2.003	2.003	1.985	2.010	1.954	1.940	2.039	2.011	1.988	1.993	1.972	2.035	1.987
131	1.969	1.991	1.971	1.991	1.999	1.996	1.992	1.954	2.009	1.973	1.944	2.088	2.006	1.989	1.999	1.995	2.029	1.974
132	1.962	1.935	1.995	1.990	2.035	1.989	2.006	2.003	2.007	1.959	1.955	2.037	2.012	1.999	1.999	1.963	2.042	1.978
133	1.973	1.952	1.989	1.988	1.990	1.997	1.999	1.964	2.015	1.966	2.000	1.918	1.995	1.991	2.013	1.957	2.041	1.973
134	1.969	1.986	2.013	2.010	2.018	1.993	1.998	1.963	2.019	1.968	1.958	2.140	2.004	2.000	2.001	1.971	2.046	1.969
135	1.965	2.013	1.998	2.008	1.990	1.998	2.016	1.974	2.011	1.943	1.957	1.985	2.024	1.992	2.003	1.976	2.039	1.978
136	1.984	1.965	1.991	1.963	1.991	1.999	2.018	1.974	2.015	1.977	2.081	2.126	2.003	1.986	2.007	1.981	2.049	1.999
137	1.969	1.994	2.001	1.996	1.991	1.973	2.005	1.974	2.016	1.972	2.034	2.106	2.011	1.988	1.994	1.967	2.028	1.951
138	1.998	2.047	1.982	1.967	1.989	2.003	2.013	1.989	2.017	1.972	1.914	2.122	2.002	1.981	1.990	1.989	2.051	1.959
139	1.979	1.937	1.969	2.003	1.993	2.001	2.011	1.978	2.009	1.966	1.973	1.836	2.010	1.999	1.996	1.962	2.043	1.962
140	1.968	1.972	1.996	1.998	1.994	1.998	2.000	1.983	2.015	1.925	2.033	2.096	2.002	1.984	1.996	1.978	2.037	1.965
141	1.981	1.930	1.960	1.990	2.015	1.993	1.993	1.985	2.014	2.097	2.004	2.106	2.009	1.993	2.004	1.974	2.030	2.000
142	1.980	1.931	1.977	1.989	2.014	1.992	1.993	1.963	2.010	2.088	2.008	2.066	2.004	1.989	1.989	1.964	2.021	1.971
143	1.997	1.952	1.996	1.968	1.971	1.988	1.997	1.966	2.010	2.118	1.986	2.097	2.001	1.995	1.998	1.973	2.027	1.969
144	1.998	2.020	1.997	1.972	2.048	1.989	2.003	1.961	2.008	2.103	2.036	2.094	2.002	2.009	1.994	1.992	2.019	1.960
145	1.989	2.012	2.000	1.981	2.057	2.011	1.997	1.958	2.008	2.100	1.989	2.134	2.014	1.991	2.000	1.995	2.012	1.951
146	1.983	2.012	1.991	1.973	2.009	2.006	1.988	1.968	2.008	2.104	1.837	2.071	2.008	1.993	1.989	1.952	2.028	1.960
147	1.985	1.989	1.997	1.993	1.986	2.000	2.001	1.958	2.009	2.103	1.965	1.987	2.010	2.007	1.995	1.981	2.025	2.000
148	1.994	1.979	2.004	1.966	2.010	1.995	1.989	1.957	2.005	2.105	2.012	1.940	1.996	1.978	1.994	2.000	2.030	1.951
149	1.974	1.985	2.020	2.007	1.977	1.994	1.995	1.970	2.006	2.105	1.915	2.060	2.008	1.991	1.994	1.968	2.032	1.970
150	2.010	1.975	2.012	1.974	1.975	1.997	1.993	1.955	2.009	2.114	2.010	2.081	2.003	1.997	1.997	1.979	2.029	1.994

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	1.985	1.979	1.976	1.980	1.984	1.999	2.001	1.960	2.009	2.114	1.736	1.987	2.011	1.985	2.011	1.996	2.031	1.969
152	1.988	1.972	2.005	1.970	1.981	2.132	1.993	1.964	2.012	2.113	1.992	2.101	2.008	1.989	1.972	1.987	2.025	1.964
153	1.998	1.972	2.006	1.992	2.006	2.055	1.991	1.979	2.012	2.119	2.039	2.128	1.998	1.993	1.989	1.996	2.034	1.954
154	1.991	1.983	2.012	1.984	1.972	1.993	1.991	1.964	2.012	2.119	1.937	2.142	2.007	2.000	2.004	1.969	2.011	1.961
155	1.986	1.993	1.984	1.985	2.017	1.998	1.991	1.957	2.016	2.116	1.975	2.110	2.015	1.995	1.996	1.999	1.892	1.966
156	2.019	1.999	2.009	1.982	1.974	2.021	1.994	1.992	2.009	2.032	1.960	2.158	2.010	1.988	1.992	1.990	2.004	1.977
157	1.997	1.996	1.994	1.975	1.976	1.987	1.993	1.978	2.010	2.025	1.923	2.081	2.008	1.995	1.998	1.981	2.024	1.953
158	1.953	1.979	2.015	2.002	1.984	1.996	1.995	1.972	2.006	2.016	2.061	2.110	2.012	1.980	1.991	1.956	2.013	1.992
159	1.967	1.992	1.999	2.003	1.988	2.001	1.999	1.958	2.010	2.006	2.055	2.121	2.004	1.984	2.003	1.971	2.019	1.977
160	1.971	1.993	1.984	1.980	1.986	1.997	1.995	1.966	2.009	2.004	2.065	2.033	1.996	1.981	1.999	1.982	2.026	1.965
161	2.010	1.983	2.036	2.005	2.028	2.019	2.003	2.065	2.016	2.001	2.041	2.142	2.000	1.988	2.003	1.955	2.014	1.994
162	1.980	1.997	2.020	1.977	2.020	1.994	2.002	1.988	2.020	1.979	2.065	2.025	2.004	1.990	2.005	1.993	2.020	1.995
163	1.966	1.992	2.027	1.983	1.982	2.065	2.013	1.991	2.015	2.030	2.059	2.020	2.019	1.997	2.001	1.982	2.020	1.991
164	1.956	1.982	1.986	1.980	1.984	1.972	2.006	1.999	2.021	2.022	2.020	2.030	2.011	1.995	1.989	1.967	2.015	1.991
165	1.970	1.986	1.981	1.981	1.983	2.024	2.027	1.979	2.020	2.014	2.086	1.986	2.006	1.984	2.009	2.000	2.012	1.961
166	1.991	1.995	1.989	1.988	1.985	1.999	2.011	1.987	1.991	2.007	2.024	2.080	2.017	1.979	1.999	1.990	2.015	1.986
167	1.988	2.002	1.970	1.985	1.989	2.030	2.010	1.996	2.026	1.970	1.997	2.033	2.009	1.986	1.994	1.998	2.015	1.987
168	1.960	1.996	1.980	1.984	1.981	1.971	2.007	2.006	2.025	1.957	2.028	0.000	2.021	1.996	2.009	1.987	2.017	1.971