

环境水质（地表水）自动监测站运行维护技术规范

Technical specifications for operation and management of surface water quality
automatic maintenance system

（报批稿）

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

目 次

前 言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 运行维护 2

 4.1 远程维护 2

 4.2 现场巡检维护 2

 4.3 保养维护 4

 4.4 应急维护 4

5 质量保证与质量控制 5

 5.1 质量保证 5

 5.2 质量控制 5

6 数据质量管理 7

 6.1 运维数据审核 7

 6.2 数据有效性评价 7

 6.3 数据修约规则 7

 6.4 数据有效率计算 8

 6.5 数据备份 8

7 运维记录与档案 8

 7.1 运维记录 8

 7.2 运维档案 8

附 录 A （规范性） 水质自动监测站质量控制及结果计算方法 9

 A.1 标准溶液核查 9

 A.2 零点核查 9

 A.3 跨度核查 9

 A.4 零点漂移 9

 A.5 跨度漂移 9

 A.6 多点线性核查 10

 A.7 加标回收率 10

 A.8 集成干预检查 11

 A.9 实际水样比对 11

 A.10 有证标准样品核查 11

 A.11 消解率检查 11

附 录 B （规范性） 水质自动监测站质量控制方法实施频次和技术要求 13

 B.1 常规五参数 13

B.2 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮 13

B.3 叶绿素 a、蓝绿藻密度..... 14

B.4 挥发性有机物 14

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江苏省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江苏省环境监测中心。

本文件主要起草人：夏文文、曹军、张然、王劲龄、王晨波、郭仁庆、向一铭、汤云高、孙康、邓宇、尤佳艺、司玮、袁海浪。

环境水质（地表水）自动监测站运行维护技术规范

1 范围

本文件规定了环境水质（地表水）自动监测站的运行维护、质量保证与质量控制、数据质量管理、运维记录与档案的技术要求。

本文件适用于环境水质（地表水）自动监测站的运行管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 3838 地表水环境质量标准
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 50179 河流流量测验规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 915 地表水自动监测技术规范（试行）
- DB 32/T 3945 水质 挥发性有机物的在线测定 连续吹扫捕集/气相色谱法

3 术语和定义

HJ 915界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

浮船式水质自动监测站 floating type automatic monitoring system

以单体舱式浮船为载体的水质自动监测系统，简称浮船站。

3.2

浮标式水质自动监测站 buoy type automatic monitoring system

以浮标体为载体的水质自动监测系统，简称浮标站。

3.3

跨度 span

跨度是根据监测项目的水质类别要求监测仪器需满足的测量范围。

3.4

标准溶液核查 standard solution check

监测仪器测试已知浓度的标准溶液，以此判断仪器可靠性的措施。

3.5

零点漂移 zero drift

监测仪器以24 h为周期，测试浓度为参数方法检出限3倍的标准溶液，仪器指示值在24 h前后的变化。

3.6

跨度漂移 **span drift**

监测仪器以24 h为周期，测试浓度为跨度值50%~80%的标准溶液，仪器指示值在24 h前后的变化。

3.7

多点线性核查 **multipoint linear verification**

水质自动分析仪依次测试均匀覆盖跨度范围内的四个浓度的标准溶液，根据测试结果进行线性拟合，以此判断仪器可靠性的措施。

3.8

集成干预检查 **integrated interference test**

水质自动监测系统开始采水时在采水口处人工采集水样，经预处理后取上清液摇匀直接经自动监测仪器测试，与系统自动监测的结果进行比对，用于检查系统集成对水样代表性的影响。

3.9

消解率检查 **digestion rate test**

平行测定相同浓度的两种标准溶液，一种为无需消解可直接测定的标准溶液，一种为需经过消解后方可测定的标准溶液，两者的测定结果比值即为消解率，以此对仪器的消解能力进行评估。

4 运行维护

4.1 远程维护

远程维护应每日开展，运维单位应安排人员通过地表水水质自动监测数据平台数据查看、视频监控等手段远程查看环境水质（地表水）自动监测站运行状况，发现异常情况时，应进行记录和报告，同时可远程启动校时、复位、核查、校准和清洗等工作。每日工作应包括：

- a) 查看站点在线状态，检查数据传输是否正常，数据是否存在缺失；
- b) 查看站点数据质量，确认是否存在数据异常预警和故障报警等信息；
- c) 通过视频监控查看采水口、仪器间是否存在异常情况；
- d) 查看浮船、浮标站是否存在移位报警，电池电压和湿度是否在正常范围内；
- e) 查看流量计发射声波回波强度、分层流速、姿态、水位、电池电量等重要参数和工况信息是否正常。

4.2 现场巡检维护

4.2.1 站房及辅助设施

现场巡检维护频次应不低于每周一次（浮船和浮标站应不低于两周一次），对环境水质（地表水）自动监测站站房及辅助设施现场巡检时应做到以下要求：

- a) 查看站房有无雨水渗漏、地基塌陷等情况，站房周围的杂草、积水和垃圾应及时清除，保持站房及周边环境干净整洁；
- b) 查看站房温控设备及保温措施是否正常运行；
- c) 检查视频监控系统、门禁系统、消防设施、防雷设施是否正常；
- d) 查看稳压电源、不间断电源（UPS）、空压机、纯水机、除藻装置等辅助设施运行状态，及时更换耗材，并排空空压机积水；

- e) 检查留样器功能是否正常，与系统控制单元通讯是否正常，管路和采样瓶是否干净，及时清洗和维护；对低温冷藏模块进行检查，异常时进行人工除冰；
- f) 检查浮船和浮标的太阳能供电系统、浮船船体、浮标标体、支架、航标灯等设施是否正常；
- g) 检查流量计安装支架是否牢固，电源供电是否正常。

4.2.2 采配水及预处理单元

对环境水质（地表水）自动监测站采配水及预处理单元现场巡检时应进行下列工作：

- a) 检查采水口水体颜色、臭味、水位变化，及时清理漂浮物及杂草，检查采水口周边是否存在人为干扰监测情况，如发现应及时上报；
- b) 检查栈桥、浮筒、采水泵、增压泵、电动球阀等设备工作是否正常，检查采配水管路是否有漏液或堵塞现象，及时维护或更换；
- c) 检查五参数池、沉沙池、样水杯、液位计、相关管路是否干净，及时清洗和维护；
- d) 检查过滤器、过滤网或精密过滤装置的滤膜、滤棉等预处理设施，及时清洗或更换；
- e) 检查采配水系统反清洗功能是否正常，异常时对清洗水压力和清洗时间进行调整，以保证清洗效果。

4.2.3 分析单元

4.2.3.1 常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素 a、蓝绿藻密度

对环境水质（地表水）自动监测站分析单元中常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素a、蓝绿藻密度监测仪器进行现场巡检时应进行下列工作：

- a) 查看各监测仪器的运行状态和主要技术参数，判断运行是否正常；查看仪器是否存在报警信息并进行故障排除，及时更换相关备品备件，确保仪器正常运行；
- b) 检查仪器管路是否存在气泡，接头是否存在漏液，对进样管路及时进行清洗和维护，对于无法清洗干净的应立即更换；
- c) 对常规五参数、叶绿素 a 及蓝绿藻密度监测仪器电极进行清洗和维护，发现电极老化或损坏应及时校准或更换；
- d) 检查试剂状况，根据试剂有效期及时进行更换。每次更换试剂后应重新对仪器进行校准并做好记录。试剂瓶应张贴标签，标签内容应包括试剂名称、浓度、配制人、配制日期、有效期等信息；
- e) 检查废液收集装置运行是否正常，对废液进行收集并储存在站房指定区域，委托有资质的单位进行合法处置。

4.2.3.2 挥发性有机物、流量

分析单元挥发性有机物、流量监测仪器现场巡检维护频次应不低于两周一次，每次应进行下列工作：

- a) 对挥发性有机物监测仪器样水杯进行清洗，检查仪器采集水样是否达到液位要求，检查载气压力及钢瓶固定情况；检查仪器各部件升温及降温情况，同时对仪器触发信号进行检查；查看仪器内置标准物质运行图谱和报告，查看色谱图是否正常，保留时间偏差是否在允许范围内；
- b) 当挥发性有机物监测仪器原理为 GC-MS 时，还应核查仪器真空度是否达到仪器设定要求，查阅调谐报告，确认四极杆或同类质谱分析模块是否达到仪器设定要求；

- c) 检查流量计安装位置、水尺状态、线缆走线及接头连接是否正常，对仪器表面进行清洁，读取标准水尺读数，对仪器水位进行校准。

4.2.4 控制及通讯单元

对环境水质（地表水）自动监测站控制及通讯单元现场巡检时应进行下列工作：

- a) 检查工控机运行状态，有无软件病毒，有无报警信息记录；定期使用专用存储设备对监测数据备份，频次不低于每季度一次；及时对相关软件进行升级；
- b) 检查通讯单元工作是否正常，对光纤（无线信号）接入的终端设备、交换机、VPN 工作状态进行检查，确保水站通讯正常；
- c) 采用无线传输的设备，应对无线传输设备（RTU）和太阳能供电系统进行检查和维护，保证传输及供电正常。

4.3 保养维护

根据环境水质（地表水）自动监测站运行情况，对站房、监测仪器及相关附属设施应定期开展保养维护，频次不低于每年一次，每次应进行下列工作：

- a) 对站房主体、浮船船体、浮标标体进行一次全面检查和养护；
- b) 对温控设备和保温设施进行一次专业保养维护；
- c) 委托专业机构对防雷设施进行年检，并出具相关报告；
- d) 对采配水管路进行全面检查，检查保温材料是否破损，管路是否老化，接头是否漏水，出现破损、老化或漏水应及时对管路和保温材料进行更换；
- e) 对检测器光源、电极、计量装置传感器以及加热装置和温控装置等仪器关键零部件工作状态进行检查，及时进行维修或更换，重新对仪器进行校准并做好记录；
- f) 对流量计安装环境进行一次全面检查。

4.4 应急维护

4.4.1 异常情况维护

发现环境水质（地表水）自动监测站监测数据中断、监测数据长时间不变、短时间突变以及水质类别发生明显变化时（偏离考核目标），运维人员应前往现场进行下列应急维护工作：

- a) 检查现场仪器运行状态是否正常，确定为仪器或系统故障时，应在 48 h 内排除故障或使用备机，恢复水站正常运行。48 h 内无法排除故障或使用备机的应及时报备，同时开展人工补测；
- b) 现场核实确认为水质异常时，应及时向数据审核员反馈，并提交相关佐证材料。

4.4.2 停站维护

因自然灾害、供电故障、水位过低、河道整治等不可抗力因素影响环境水质（地表水）自动监测站正常运行的可申请停运，通过地表水水质自动监测数据平台提交停运申请，并上传佐证材料。停运期间应进行下列工作：

- a) 现场应放置停运标识牌，并做好停运期间仪器设备及站房辅助设施的维护保养工作；
- b) 每周至少进行一次现场巡检维护。当现场条件满足运行要求时，应及时恢复站点运行。

4.4.3 人工补测

开展人工补测时，每周应完成至少两次人工补测，间隔时间48 h以上，人工补测应符合下列要求：

- a) 常规五参数、叶绿素 a 和蓝绿藻密度应使用通过计量检定或校准的便携式仪器在现场补测；高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮和挥发性有机物可使用现场满足质控要求的仪器进行补测，也可送具有 CMA 资质的实验室进行补测；
- b) 补测尽量在采水口原位取水，因客观原因无法采水口原位补测的，应注明取水地点；
- c) 瞬时流速和流向应使用符合水文测验规范要求的设备进行补测；
- d) 因不可抗力无法到达现场，或因河道断流无法采样时，可不进行人工补测，应通过地表水水质自动监测数据平台上传相关佐证材料；
- e) 补测数据应及时上传地表水水质自动监测数据平台，并完成审核。

5 质量保证与质量控制

5.1 质量保证

质量保证应满足下列要求：

- a) 运维单位应制定并完善运维管理制度、运维作业指导书及质控程序文件等，建立质量管理体系；
- b) 运维人员应具备相关专业知识和技能培训合格取得省级及以上生态环境主管部门颁发的上岗证后方可独立完成水站运行维护工作；
- c) 运维单位应建立备机和备品备件库。备机应通过验收并定期开展标准溶液核查；备品备件应达到或高于原厂备件的性能；更换备机或关键零部件后，应及时校准仪器，并完成多点线性核查；
- d) 站房内温度应控制在 18~28℃，湿度在 60% 以内。采水口位置应维持在水下 0.5 m~1.0 m，特殊的采水方式应备案说明；
- e) 监测仪器使用的试剂应由仪器厂家或具备 CMA 资质的实验室配置，试剂配制及配送过程可溯源。试剂应及时进行更换，保证在有效期内使用，更换试剂后应及时对仪器进行校准；
- f) pH 电极每月至少进行一次两点校准；溶解氧电极每月至少进行一次饱和空气校准，若水体溶解氧劣于 V 类或饱和度低于 10%，应进行零点校准；电导率、浊度电极每季度至少进行一次校准；
- g) 监测仪器斜率 k、截距 b、消解温度、消解时间、显色时间等关键参数信息应及时在地表水水质自动监测数据平台备案，变更时应提交书面申请；
- h) 对采配水及预处理设施进行维修或更换后，应及时开展集成干预检查；
- i) 挥发性有机物每季度应更新校准曲线，校准曲线更新后随机抽取校准曲线所用的浓度点进行复测，复测结果应符合标准溶液核查技术要求；
- j) 应定期委托有资质的单位按照 GB 50179 要求开展大断面测量和流量率定，并出具相关报告。

5.2 质量控制

5.2.1 通则

质量控制分为运维单位开展的内部质量控制和管理单位开展的外部质量控制，方法包括标准溶液核查、零点漂移和跨度漂移、多点线性核查、加标回收率、集成干预检查、实际水样比对、有证标准样品核查和消解率检查。质量控制结果不合格应及时校准仪器或调整采配水及预处理条件至质量控制合格。

每周进行的质量控制与前一次间隔时间应不小于4天；每月进行的质量控制与前一次间隔时间应不小于15天。

5.2.2 质量控制方法

5.2.2.1 标准溶液核查

标准溶液核查分为单点核查和两点核查，标准溶液核查应按下列规定执行：

- a) pH、电导率、浊度、溶解氧和挥发性有机物实行单点核查；
- b) 高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮实行两点核查，分别为零点核查和跨度核查：零点核查采用参数方法检出限3倍的标准溶液；跨度核查采用跨度值的50%~80%的标准溶液；
- c) 核查操作及结果计算方法见附录A中A.1~A.3。

5.2.2.2 零点漂移和跨度漂移

具备自动质控功能的环境水质（地表水）自动监测站的高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮进行零点和跨度核查，应按下列步骤进行：

- a) 监测仪器以24 h为周期，记录两次零点核查和跨度核查结果在24 h前后的变化；
- b) 测试操作及结果计算方法见附录A中A.4~A.5。

5.2.2.3 多点线性核查

高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮应开展多点线性核查，监测仪器依次测试均匀覆盖跨度范围内的至少4个浓度的标准溶液并进行线性拟合。叶绿素a、蓝绿藻密度采用4个浓度标准溶液进行多点线性核查。多点线性核查操作及结果计算方法见附录A中A.6。

5.2.2.4 加标回收率

加标回收率作为现场异常情况排查的一种方法，可按现场实际情况对高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮和挥发性有机物进行加标回收试验。试验操作及结果计算方法见附录A中A.7。

5.2.2.5 集成干预检查

高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮应进行集成干预检查，结果不合格应及时调整采配水及预处理条件至合格。操作及结果计算方法见附录A中A.8。

5.2.2.6 实际水样比对

常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素a和蓝绿藻应开展实际水样比对。挥发性有机物实际水样比对采用标准溶液比对方式进行，实际水样比对及标准溶液比对操作及结果计算方法见附录A中A.9。

5.2.2.7 有证标准样品核查

采用合适浓度的有证标准物质，对pH、高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮开展现场核查。核查不合格应分析不合格原因，并及时进行整改。有证标准样品核查操作及结果计算方法见附录A中A.10。

5.2.2.8 消解率检查

总磷和总氮应进行消解率检查，对仪器的消解能力进行评估，检查不通过时应及时维修或更换相关零部件。消解率检查操作及结果计算方法见附录A中A.11。

5.2.3 实施要求

常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素a、蓝绿藻密度、挥发性有机物质量控制方法实施频次及质控结果应满足附录B表B.1～表B.5。

6 数据质量管理

6.1 运维数据审核

运维单位应于每日10时前完成前一日所有原始监测数据审核工作，审核过程中应结合现场运行情况，按要求对监测数据有效性进行标记，并批注说明。针对异常数据应及时响应与核实，排查原因后审核并提交相关佐证材料。

6.2 数据有效性评价

质控合格后数据经审核通过视为有效数据。当监测数据出现以下情况时，判定为无效数据：

- a) 未经报备而进行加密监测所产生的数据；
- b) 水样测量值长期超过跨度核查浓度值的监测数据；
- c) 仪器更换试剂后至校准完成前所产生的监测数据；
- d) 由于仪器或工控机死机等原因导致连续多时段数据重复时，除第一组外的其他时段监测数据；
- e) 其他不符合运维相关规范要求导致数据有效性严重失真的监测数据。

6.3 数据修约规则

地表水水质自动监测数据平台所显示的监测数据根据GB/T 8170数值修约规则进行修约，保留小数位数应满足表1要求。

表1 监测数据有效位数修约要求

项目		保留小数位数
监测数据	水温（℃）	1
	pH（无量纲）	2
	溶解氧（mg/L）	2
	电导率（μS/cm）	1
	浊度（NTU）	1
	高锰酸盐指数（mg/L）	2
	氨氮（mg/L）	2
	总磷（mg/L）	3
	总氮（mg/L）	2
	叶绿素a（mg/L）	3
	蓝绿藻密度（个/L）	0
	流速（m³/s）	2

表1 监测数据有效位数修约要求（续）

项目			保留小数位数
质控结果	绝对误差	水温（℃）	1
		pH（无量纲）	2
		溶解氧（mg/L）	2
	相对误差（%）		1
	相关系数		3
	加标回收率（%）		1

6.4 数据有效率计算

每月审核为有效的监测数据量与应获取数据量（扣除停站影响）的比值，为当月站点数据有效率，单个站点月平均数据有效率应不小于90%。

6.5 数据备份

运维人员应每月对监测数据、质控数据和电子记录进行备份，备份数据应单独储存在安全的存储设备上。

7 运维记录与档案

7.1 运维记录

7.1.1 基本要求

运维记录表格应以地表水水质自动监测数据平台电子表格填报为主，填报内容应包含巡检情况、试剂更换、仪器校准、设备检修、备品备件更换、废液处置、质控、水站停运及恢复、异常数据核实、数据人工补测、实际水样比对、访客登记等。

7.1.2 填报要求

运维记录填报应符合以下要求：

- a) 运维记录填报应具备及时性和完整性，并同时上传相关佐证材料；
- b) 数据人工补测、实际水样比对记录应在次月5日前完成地表水水质自动监测数据平台填报；
- c) 质控、人工补测和实际水样比对记录，应通过运维单位审核确认，并在记录填报当日完成。

7.2 运维档案

运维单位应建立“一站一册”运维档案，应包含但不限于以下内容：

- a) 水站验收材料、仪器说明书、作业指导书等；
- b) 水站基本情况、周边环境调查、采水方式、预处理方式备案、仪器配置、仪器关键参数信息备案；
- c) 历年水站运行维护记录。

附录 A

(规范性)

水质自动监测站质量控制及结果计算方法

A.1 标准溶液核查

使用标准溶液（购买标准溶液或自行配制）对自动监测仪器进行标准溶液核查，溶解氧采用空气中饱和溶解氧进行核查；核查结果以绝对误差（ AE ）或相对误差（ RE ）表示。绝对误差（ AE ）按公式（A.1）计算，相对误差（ RE ）按公式（A.2）计算：

$$AE = x_i - c \dots\dots\dots(A.1)$$

式中：
 AE ——绝对误差，mg/L；
 x_i ——仪器测定值，mg/L；
 c ——标准溶液浓度值，mg/L。

$$RE = \frac{x_i - c}{c} \times 100\% \dots\dots\dots(A.2)$$

式中：
 RE ——相对误差，%；
 x_i ——仪器测定值，mg/L；
 c ——标准溶液浓度值，mg/L。

A.2 零点核查

监测仪器测试浓度为参数方法检出限3倍的标准溶液，计算测试结果相对于标准溶液浓度值的误差，以相对误差（ RE ）表示（参考公式A.2）。

A.3 跨度核查

监测仪器测试浓度为跨度值50%~80%的标准溶液，计算测试结果相对于标准溶液浓度值的误差，以相对误差（ RE ）表示（参考公式A.2）。

A.4 零点漂移

监测仪器采用参数方法检出限 3 倍的标准溶液以 24 h 为周期进行零点漂移测试，计算测试值 24 h 前后的变化，计算公式如下：

$$ZD = \frac{x_i - x_{i-1}}{s} \times 100\% \dots\dots\dots(A.3)$$

式中：
 ZD ——24 h 零点漂移；
 x_i ——当日仪器测定值，mg/L；
 x_{i-1} ——前24 h仪器测定值，mg/L；
 s ——仪器跨度值，mg/L。

A.5 跨度漂移

监测仪器采用跨度值 50%~80% 左右的标准溶液,以 24 h 为周期进行跨度漂移测试,计算公式如下:

$$SD = \frac{x_i - x_{i-1}}{s} \times 100\% \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

SD ——24 h 跨度漂移;

x_i ——当日仪器测定值, mg/L;

x_{i-1} ——前 24 h 仪器测定值, mg/L;

s ——仪器跨度值, mg/L。

A.6 多点线性核查

指水质自动分析仪依次测试均匀覆盖跨度范围内的至少 4 个浓度(含零点、低、中、高浓度)的标准溶液,基于最小二乘法进行线性拟合,并计算每个点测试的示值误差和拟合曲线的线性相关系数,标准溶液测试的示值误差均以相对误差表示,零点示值误差参照零点核查要求。

叶绿素 a 和蓝绿藻密度多点线性核查方法:叶绿素 a 采用浓度均匀分布于跨度范围内的 4 个标准溶液进行多点线性核查。当水体为贫营养、中营养时,叶绿素 a 跨度值为中营养标准限值的 2.5 倍,富营养值跨度值为标准限值的 2.5 倍;重富营养跨度值采用上一周的水质平均值的 2.5 倍。蓝绿藻密度浓度为采用 0 cells/mL、25 000 cells/mL、50 000 cells/mL、150 000 cells/mL 附近的标准溶液进行多点线性核查。其中叶绿素 a 和蓝绿藻密度的标准溶液采用标准物质或等效物质配置。将测试结果与标准溶液浓度基于最小二乘法进行线性拟合,并计算每种标准溶液的示值误差和拟合曲线的线性相关系数,计算公式如下:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}) \times (x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \times \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

r ——线性相关系数;

n ——标准溶液浓度数量;

x_i ——不同浓度标准溶液仪器测定值, mg/L;

\bar{x} ——不同浓度标准溶液仪器测定值的平均值, mg/L;

C_i ——标准溶液浓度值, mg/L;

\bar{C} ——标准溶液浓度值平均值, mg/L。

A.7 加标回收率

仪器进行一次实际水样测定后,对同一样品加入一定量的标准溶液,仪器测试加标后样品,以加标前后水样的测定值变化计算回收率。当被测水样浓度低于监测仪器的 4 倍检出限时,加标量应为监测仪器 4 倍检出限左右浓度¹⁾,否则加标量为水样浓度的 0.5~3 倍,加标量应尽量与样品待测物浓度相等或相近,加标体积不应超过样品体积的 1%;水样加标时应保证加标后的水样浓度测试时应与水样测试在同一量程。计算公式如下:

$$R = \frac{B-A}{V_1 \times C} \times V_2 \times 100\% \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

R ——加标回收率, %;

B ——加标后水样测定值, mg/L;

1)挥发性有机物加标浓度的选择可参照 DB 32/T 3945 规定要求实行。

A ——样品测定值, mg/L;
 V_1 ——加标体积, mL;
 C ——加标样浓度, mg/L;
 V_2 ——加标后水样体积, mL。

A.8 集成干预检查

系统开始采水时在采水头所在位置处人工采集水样, 除总磷²⁾外其他监测项目采集的水样应先经63μm 筛网过滤, 然后沉降 30min 后采用虹吸方式取上清液摇匀直接经监测仪器测试, 与系统自动监测的结果进行比对, 用于检查系统集成对水样代表性的影响, 计算公式如下:

$$RE_i = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \times 100\% \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:
 RE_i ——仪器相对误差, %;
 A_1 ——系统自动测试结果, mg/L;
 A_2 ——人工采样仪器测试结果, mg/L。

A.9 实际水样比对

常规五参数、叶绿素a、蓝绿藻密度实际水样比对: 在站房内采集源水与经过认证的便携式仪器或与CMA实验室进行实际水样比对, 计算自动监测的结果相对于便携式仪器或实验室测试结果的误差, 以绝对误差(AE)或相对误差(RE)表示(参考公式A.1和A.2)。

高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮实际水样比对: 自动监测系统采水时, 在站房内人工采集源水, 经预处理后取上清液送CMA实验室开展手工分析, 计算自动监测的结果相对于实验室手工分析结果的误差, 以相对误差(RE)表示(参考公式A.2)。

挥发性有机物实际水样比对: 使用标准溶液(购买标准溶液或自行配制)经CMA实验室开展手工分析, 计算自动监测的结果相对于实验室手工分析结果的误差, 以相对误差(RE)表示(参考公式A.2)。

A.10 有证标准样品核查

监测仪器测定已知浓度的有证标准样品, 计算自动监测结果相对于已知浓度的误差, pH以绝对误差(AE)表示, 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮以相对误差(RE)表示(参考公式A.1和A.2)。

A.11 消解率检查

平行测定相同浓度的两种标准溶液, 一种为无需消解可直接测定的标准溶液, 一种为需经过消解后方可测定的标准溶液, 两者的测定结果比值即为消解率。其中, 无需消解的标准溶液测量结果与标准溶液值的相对误差需小于等于±10%。计算公式如下:

$$P = \frac{m}{n} \times 100\% \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:
 P ——消解率, %;

2) 总磷前处理方法参照HJ 91.2附录A要求实行。

m ——需经过消解后测定物质的标准溶液测定结果，mg/L；

n ——无需消解即可测定物质的标准溶液测定结果，mg/L。

附 录 B
(规范性)
水质自动监测站质量控制方法实施频次和技术要求

B.1 常规五参数

表B.1 规定了常规五参数质量控制方法实施频次和技术要求。

表B.1 常规五参数质量控制方法实施频次和技术要求

质控方法	监测项目	技术要求		内部质控实施频次	外部质控实施频次
标准溶液核查	水温	/		每周（浮船和浮标站 不低于两周一次，受 天气影响时可视情 况开展）	每年至少一次
	pH	±0.15			
	溶解氧	±0.3 mg/L			
	电导率	标准溶液值>100 μS/cm	±5%		
		标准溶液值≤100 μS/cm	±5 μS/cm		
	浊度	浊度≤30 NTU 浊度≥1000 NTU	不考核		
		30 NTU<浊度≤50 NTU	±15%		
		50 NTU<浊度<1000 NTU	±10%		
实际水样比对	水温	±0.5 °C		每月	每年至少一次
	pH	±0.5			
	溶解氧	±0.5 mg/L			
		溶解氧过饱和时不考核			
	电导率	电导率>100 μS/cm	±10%		
		电导率≤100 μS/cm	±10 μS/cm		
	浊度	浊度≤30 NTU 浊度≥1000 NTU	不考核		
		30 NTU<浊度≤50 NTU	±30%		
		50 NTU<浊度<1000 NTU	±20%		

B.2 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮

表B.2规定了高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮质量控制方法实施频次和技术要求。

表B.2 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮质量控制方法实施频次和技术要求

质控方法	技术要求			内部质控 实施频次	外部质控 实施频次	备注
标准溶液核查 ^a	零点核查	相对误差	±100%	每日/每周	/	/
	跨度核查		±10%	每日/每周	/	浮船站高锰酸盐指数为±15%
漂移 ^b	零点漂移	相对误差	±5%	每日	/	高锰酸盐指数为±10%
	跨度漂移		±10%	每日	/	浮船站高锰酸盐指数为±15%

表 B.2 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮质量控制方法实施频次和技术要求（续）

质控方法	技术要求			内部质控 实施频次	外部质控 实施频次	备注
多点线性核查	线性相关系数 r	≥ 0.98		每月	每年至少一次	/
	示值误差	$\pm 10\%$				多点线性中的零点示值误差 参照零点核查要求
集成干预检查	相对误差	I~II类：两者结果均低于 B_{II} 时，判定结果合格。		每月	每年至少一次	浮船站除外
		III~劣V类： $\pm 10\%$				
实际水样比对 ^c	相对误差	$C_x > B_{IV}$ ： $\pm 20\%$		每月	每年至少一次	/
		$B_{II} < C_x \leq B_{IV}$ ： $\pm 30\%$				
		$C_x \leq B_{II}$ ： $\pm 40\%$				
加标回收率	加标回收率	80%~120%		数据异常排查 时按需开展	/	浮船站除外
有证标准样品核 查	相对误差	氨氮	$\pm 15\%$	/	每月	/
		高锰酸盐指数	$\pm 20\%$			
		总磷	$\pm 15\%$			
		总氮	$\pm 20\%$			
消解率检查	消解率	总磷	$\geq 95\%$	每季度	每年至少一次	/
		总氮				
^a 具备自动质控功能的站点每日开展，其余站点每周开展。 ^b 仅具备自动质控功能的站点需开展。 ^c 当自动监测结果和实验室分析结果均低于 B_{II} （湖库总磷为 B_{III} ）时，认定比对实验结果合格。 C_x 为实验室分析结果； B 为 GB 3838 中规定的水质类别限值；河流总氮可参考湖库标准。						

B.3 叶绿素 a、蓝绿藻密度

表B.3规定了叶绿素a、蓝绿藻密度质量控制方法实施频次和技术要求。

表B.3 叶绿素 a、蓝绿藻密度质量控制方法实施频次和技术要求

质控方法	技术要求		内部质控 实施频次	外部质控 实施频次	备注
多点线性核查	线性相关系数 r	≥ 0.993	每季度	每年至少一次	/
	示值误差	零点绝对误差应为 ≤ 3 倍检出限， 其他点相对误差 $\leq \pm 5\%$			
实际水样比对	相对误差	$\pm 30\%$	每月		采用经校准的便携式荧光法仪器比对

B.4 挥发性有机物

表B.4规定了挥发性有机物质量控制方法实施频次和技术要求。

表B.4 挥发性有机物质量控制方法实施频次和技术要求

质控方法	技术要求		内部质控实施频次	外部质控实施频次
标准溶液核查	相对误差	≤±30%	每月	每年至少一次
实际水样比对			每季度	
加标回收率	70%～130%		数据异常排查时按需开展	/
