

DB3204

常州市地方标准

DB 3204/T 1006—2019

生活饮用水水质在线监测技术规范

Technological specification for drinkingwater quality on-line monitoring

2019 - 12 - 31 发布

2020 - 01 - 31 实施

常州市市场监督管理局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由常州市卫生健康委员会提出。

本标准由常州市卫生监督所归口。

本标准负责起草单位：常州市卫生监督所。

本标准参与起草单位：常州通用自来水有限公司。

本标准主要起草人：谈立峰、姚 辉、褚苏春、陈云飞、肖 磊、张建兵。

生活饮用水水质在线监测技术规范

1 范围

本标准规定了生活饮用水水质在线监测布点原则、监测指标、仪器主要技术要求、系统主要技术要求、数据采集与管理、系统安装要求、系统验收、日常维护和质量控制。

本标准适用于集中式供水的出厂水和管网末梢水、二次供水、管道分质供水的水质在线监测。重大活动公共卫生保障、饮用水污染应急水质在线监测可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 5749 生活饮用水标准
- GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法
- GB 50093 自动化仪表工程施工及质量验收规范
- 全国城市饮用水卫生安全保障规划（2011-2020年）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

- 3.1 水质在线监测系统 water quality on-line monitoring system
运用水质在线分析仪、自动控制技术、计算机技术并配以专业软件，组成一个从取样、预处理、分析到数据处理、传输及存贮的完整系统，从而实现对水质的在线自动监测。
- 3.2 重大活动 major activity
各级政府确定的具有特定规模和影响的政治、经济、文化、体育等需要进行公共卫生保障的群体性活动。
- 3.3 水质在线分析仪 water quality on-line analyzer
具有实时测量水质监测指标和自动输出水质数据功能的仪器。
- 3.4 数据采集传输仪 data collection and transmission instrument
采集各种类型监控仪器仪表的数据、完成数据存储及与监控中心数据通讯传输功能的仪器设备。
- 3.5 水质在线监测点 monitoring site
水质在线监测设备所安装的位置。
- 3.6 数据采集 data collection
从各类检测仪表中采集数据，并进行存储、处理。
- 3.7 数据传输 data transmission
指系统内各类仪表或设备之间，通过有线或无线网络方式，进行数据相互传递。
- 3.8 零点漂移 zero drift
采用零点校正液为试样连续测试，水质在线监测仪器的指示值在一定时间内变化的幅度。
- 3.9 量程漂移 span drift
采用量程校正液为试样连续测试，相对于在线监测仪器的测定量程，仪器指示值在一定时间内变化的幅度。

3.10 示值误差 error of indication

仪器指示的测量值与被测量值的实际值之差。

4 布点原则

4.1 每个集中式供水的出厂水应设置至少 1 个饮用水水质在线监测点。根据《全国城市饮用水卫生安全保障规划》（2011-2020 年），集中式供水管网末梢按照 20 万人口布设 1 个水质在线监测点，原则上全市最低不少于 3 个点。二次供水、管道分质供水可根据需要设置在线监测点的数量。

4.2 在举办重大活动时，应根据活动特点确定监测点的类别、数量和位置。

4.3 在发生饮用水污染开展饮用水水质应急监测时，应根据应急需要确定监测点的类别、数量和位置。

5 监测指标

5.1 在选择水质在线监测指标时，应结合当地供水水质特征、制水工艺特点及仪器性能等进行合理选择。

5.2 基本指标：浑浊度，余氯，pH，电导率。选择指标：总有机碳（TOC）等。

5.3 在线监测指标的监测频率应满足水质预警的要求，不宜小于 4 次/h。

6 仪器主要技术要求

6.1 应具有国内计量器具证书或有资质机构提供的检测报告。水质在线监测仪器的主要技术参数，应符合表 1 要求，其检验规范见附录 A。

表 1 水质在线监测仪器的主要技术参数要求

指标	方法原理	量程	检出限	示值误差	重复性	零点漂移	量程漂移	平均无故障运行时间
浊度	散射光法	0.1-10NTU	0.1NTU	±10%	±2%	±3%	±5%	≥720h/次
pH	1、玻璃电极法	0-14	-	±0.03pH	0.02pH	-	±0.05pH	≥720h/次
	2、标准缓冲溶液法	6.5-8.5	-	±0.1pH	0.1pH	-	±0.1 pH	
电导率	电极法	0-2000μS/cm	-	±2%	±1%	±1%	±1%	≥720h/次
余氯	1、DPD 分光光度法 2、电极法	0.02-5mg/L	0.02mg/L	±10%	±5%	±2%	±5%	≥720h/次
TOC	1、湿法氧化法 2、干式氧化法 3、紫外-可见分光光度法	0.1-5mg/L	0.1mg/L	±10%	±5%	±5%	±5%	≥720h/次

6.2 工作电压和频率

工作电压为：单相（220±22）V，频率为：（50±0.5）Hz。

6.3 工作温度和湿度

6.3.1 环境温度：5~45℃，相对湿度：0~95%（不结露）。

6.3.2 样品温度：4~40℃。

6.4 水质在线监测仪器应具备下列基本功能

- 6.4.1 应具有时间设定、校对、参数显示功能。
- 6.4.2 应具有自动零点（或扣除本底）、量程校正功能。
- 6.4.3 应具有测试数据显示、存储和输出功能。
- 6.4.4 应具有断电保护和来电自动恢复功能。
- 6.4.5 应具有数字信号输出功能,数字信号应采用具有 RS-232/485 接口的仪表。数据传输宜采用 ModBus 标准通信协议。

7 数据采集与管理

7.1 数据采集

- 7.1.1 具有实时采集水质在线监测仪器及辅助设备输出数据的功能,能兼容各种水质在线监测仪器的通信协议。
- 7.1.2 能够对数字信号进行多通道、高性能的采集。
- 7.1.3 数据采集仪允许在线监测仪器以一对一或一对多的方式接入。
- 7.1.4 数据采集仪应具有故障报警、显示和诊断功能,并能将故障报警信号输送到远端。
- 7.1.5 数据采集仪应具有断电数据保护功能和上电自启动功能,应配置备用电源(如不间断电源 UPS 或电池),断电时数据采集仪可继续工作 6h 以上。

7.2 数据传输

- 7.2.1 数据传输可采用有线或无线方式,宜采用专网传输。在公共网络上传输时,应采取加密措施。
- 7.2.2 短距传输方式的数据接口应采用 RS-232/485、上层通信协议宜采用 MODBUS-RTU,或者数据接口采用 Ethernet 网线、上层通信协议宜采用 MODBUS-TCP。
- 7.2.3 远程传输方式可通过 Ethernet 网或 WIFI 接入 Internet 进行数据传输,在没有网络的地监测点,通过 GSM/LTE 蜂窝基站,即 2G/3G/4G/5G 等移动通信网络进行传输。远程传输的上层通信协议采用 HTTP 或 MQTT 协议。

7.3 数据存储

- 7.3.1 采集数据的存储或者输出格式应为常用的格式,如 TXT 文件、CSV 文件或数据库等格式,如果使用加密文件的专用格式,应公开其格式并提供读取数据的方法和软件。
- 7.3.2 在存储水质测定数据时,应包括该数据的采集时间。
- 7.3.3 系统在联机或组网使用时,数据储存容量大小应满足不少于 12 个月的历史数据的存储。
- 7.3.4 数据采集传输仪若具有数据存储功能,存储的数据应可以随时利用外部存储器进行数据导出,并可以在通用的计算机中读出。

7.4 在线监测软件系统

- 7.4.1 在线监测软件系统应具备数据读取、展示、分析等基本功能。在满足基本功能的基础上,宜开发地图浏览、实时报警、巡检管理、数据统计等功能模块。
- 7.4.2 在线监测软件系统应根据需求设置报警值,具有限值报警和事故报警信号输出功能,并能实时将报警信号发送到远端。实时报警和巡检管理应实现实时、全流程可追溯。
- 7.4.3 在线监测软件系统移动端应采用 APP 设计方式,与 PC 端配合使用。在线监测软件系统 PC 端应能满足日常巡检和报警响应的需求。
- 7.4.4 在线监测软件系统应采用多层密码认证、防火墙、物理隔离等方式保证网络和网络内部信息系统的安全。并应配备有足够的数据存储空间,设置必要的数据备份服务器,并实现数据的异地存储,确保数据安全。

8 系统安装要求

- 8.1 水质在线监测仪的安装应符合 GB50093 的有关规定。

8.2 环境要求

8.2.1 安装位置与空间应满足安装、维护和校验设备的要求。

8.2.2 环境温度：5~45℃；环境湿度：0~95%相对湿度（不结露）。

8.2.3 安装场所应具有防雷、防盗和防人为破坏的设施。

8.2.4 无阳光直射，无强电磁场干扰，无强腐蚀性气体。

8.3 安装条件

8.3.1 有必要的防震措施，保证设备及其配套设施安装牢固稳定。

8.3.2 安装区域须有可靠的通信接入，即有线接入或无线通讯网络覆盖。

8.3.3 选择位置应具备进水、排水条件。

8.3.4 电源：电压 220±10%V，频率 50±10%Hz，具有接地端。

8.3.5 为了数据传输的时效性和连续性，监测点设备应保证全天 24h 供水供电联网。

9 系统验收

9.1 验收要求

9.1.1 水质在线监测系统的验收除重大活动公共卫生保障、饮用水污染应急水质在线监测外应在稳定试运行 30d 后进行。

9.1.2 水质在线监测仪及配套设施的验收应符合 GB50093 的有关规定。

9.1.3 水质在线监测仪器的示值误差、零点漂移、量程漂移、重复性和平均无故障连续运行时间等性能指标应满足表 1 要求，并提供检测报告。

9.1.4 宜按附录 B 的规定编写验收报告，有特殊规定的指标，验收报告可按其技术要求编写。

9.2 水质在线分析仪的验收

9.2.1 水质在线分析仪的选型、工程设计、施工、安装调试、性能、试运行情况、仪器检出限、零点漂移、量程漂移、重复性和平均无故障连续运行时间等性能指标测试报告等相关技术资料齐全。

9.2.2 实际样品比对试验

9.2.2.1 水质在线分析仪实际样品比对试验应连续 3d，每天开展 1 次；比对结果误差应符合表 2 的要求；比对试验方法见附录 C。

表 2 水质在线分析仪实际样品比对试验要求

仪器	实际水样比对试验要求
pH 水质在线分析仪	±0.2pH
浊度水质在线分析仪	±0.15NTU（实际水样的标准方法检测值≤0.3NTU 时） ±0.1NTU（0.3NTU<实际水样的标准方法检测值≤1NTU 时） ±10%（实际水样的标准方法检测值>1NTU 时）
余氯水质在线分析仪	±0.02 mg/L（实际水样的标准方法检测值≤0.2mg/L 时） ±10%（实际水样的标准方法检测值>0.2 mg/L 时）
电导率水质在线分析仪	±5%
TOC 水质在线分析仪	±0.1 mg/L（实际水样的标准方法检测值≤1mg/L 时） ±10%（实际水样的标准方法检测值>1mg/L 时）

9.2.2.2 验收期间不应对水质在线仪进行零点或量程校正、维护、检修或调节。

9.2.2.3 水质在线分析仪现场验收宜采用标准物质比对试验、国标方法的便携式仪器与水质在线分析仪比对同一水样，也可采集水样进行实验室比对。便携式仪器应在检定有效期内，且比对前经过校准。

9.2.2.4 比对试验现场采集的水样应为水质在线分析仪溢流口的水，并为同一水样。在比对试验期间，水样浓度不应发生波动，否则不具备比对条件，需待水样浓度稳定后方可进行比对。

9.3 联网验收

9.3.1 通信稳定性

通信稳定，不出现经常性的通信连接中断（每日掉线大于5次或每次掉线时间超过5min）、数据丢失、数据不完整等通信问题。

9.3.2 数据传输安全性

为了保证监测数据在公共数据网上传输的安全性，所采用的数据采集传输仪，在需要时可以采取加密方法进行加密处理传输，保证数据传输的安全性。一端请求连接另一端应进行身份验证。

9.3.3 数据传输正确性

系统稳定运行30d后，任取其中不少于连续7d的数据进行检查，要求接收的数据与数据采集传输仪采集和存储的数据完全一致；同时检查水质在线分析仪显示的测定值、数据采集传输仪所采集并存储的数据和接收的数据，这三个环节的实时数据应保持一致。

9.3.4 现场故障模拟恢复试验

在水质在线监测系统现场验收过程中，人为模拟现场断电、断水和断气等故障，在恢复供电等外部条件后，水质在线监测系统应能正常自启动和远程控制启动。在数据采集传输仪中保存故障前完整的分析结果，并在故障过程中不被丢失。数据采集传输仪完整记录所有故障信息。

10 日常维护

10.1 应明确水质在线监测系统维护的责任单位、责任人、职责及资源保障，并制定维护规程。维护规程应明确报警维护时限、数据比对、设备校验、应急报告等要求。

10.2 在线监测系统日常维护分为运行维护和报警维护两类。运行维护根据仪器设备、试剂耗材维护周期定期开展，报警维护在检测数据发生报警时立刻开展。运行维护应由经过培训的技术人员实施。

10.3 操作人员在对系统进行运行维护时，应作好巡检记录，巡检记录应包含但不限于系统及系统辅助设备运行状况、系统校准记录，系统数据传输以及仪器使用说明书中规定的其他检查项目和校准、数据比对、维护保养、维修记录。

10.4 若仪器状态参数可以被采集，可将仪器报警信息及主要状态参数上传；当发生报警，则对当前数据标记，给予运营维护参考。

10.5 当水质在线监测系统出现报警时，应按维护规程要求开展报警维护，进行报警处置。

10.6 当在线监测仪器的示值误差、零点漂移、量程漂移、重复性和平均无故障连续运行时间等性能指标不能满足表1要求后，仪器应及时进行更换。

11 质量控制

11.1 检测仪器的检定

比对试验的实验室仪器或便携仪器应在计量机构的检定有效期内。

11.2 校验

11.2.1 定期进行现场校验，每季度至少1次。

11.2.2 可以采用实际水样比对试验或标准物质进行校验。实际水样比对试验结果应满足水质在线分析仪技术要求中规定的性能指标要求。当连续3次实际水样比对试验或校验的结果不满足要求时，应对仪器进行调试，并重新进行比对试验或校验。

11.3 数据有效性判别

11.3.1 当流量为零时，所得的监测数据为无效数据应剔除。

11.3.2 水质在线分析仪校零、校标和质控样时所得数据不参加统计，但对该段时间的数据应做标记以作为分析仪器检查和校准的依据，并予以保留。

11.3.3 监测过程中如出现急剧升高、急剧下降或连续不变等情况，进行数据统计时不能随意剔除，要通过现场检查、质控手段来识别，再做处理。

11.3.4 数据检测、采集、传输的误差大于1%时，数据库接收的数据为无效数据。

附录 A

(规范性附录)

水质在线仪器性能指标检验规范

A.1 通用要求

A.1.1 检验前需按照仪器使用说明书的规定进行校准。

A.1.2 环境条件：环境温度：5~40℃，相对湿度：≤85%（不冷凝）。

A.1.3 供电电源：电压 220±22V，频率 50±1Hz。

A.1.4 性能指标“平均无故障运行时间”运行期间，需按仪器说明书规定进行运行管理和维护工作。仪器故障包括但不限于无法开机、不明原因死机、电路板及其他非易损元器件损坏等。

A.2 仪器性能指标检验规范

A.2.1 水质在线浊度仪

A.2.1.1 检验条件

A.2.1.1.1 浊度标准溶液：采用福尔马肼国家水质浊度标准溶液（不确定度≤3%（k=2））。

A.2.1.1.2 聚合物浊度悬浮液：1 h 内浊度值变化不大于 0.2%（粒径范围 0.1 μm~0.5 μm 的球形单分散聚合物颗粒，均匀的悬浮于液体中，在一段时间内具有稳定浊度值的浊度溶液）。

A.2.1.1.3 零浊度水：用孔径不大于 0.2 μm 的微孔滤膜过滤蒸馏水（或反渗透水、离子交换水），反复过滤 2 次以上，可作为检定用的零浊度水。

A.2.1.2 检验方法

A.2.1.2.1 检出限

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，用仪器测定零浊度水的浊度值，重复进样测定 7 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，计算各测定浊度值的标准偏差 s ，该标准偏差的 3 倍所对应的浊度值即为仪器检出限。

$$\text{检出限} = 3s = 3 \times \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2} \quad (1-1)$$

式中：s——标准偏差；

n——测定次数；

T_i ——第 i 次测量值；

\bar{T} ——测量平均值。

A.2.1.2.2 示值误差

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 10.0NTU 的浊度标准溶液进行测量，重复进样测定 3 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，求其平均值 \bar{T} ，按以下公式计算仪器的相对示值误差 ΔT ，表示仪器的示值误差。

$$\Delta T = \frac{\bar{T} - T_s}{T_s} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中： ΔT ——相对示值误差；

T_s ——标准溶液标称值；

\bar{T} ——标准溶液测量平均值。

A.2.1.2.3 重复性

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，将聚合物浊度悬浮液用零浊度水稀释至 10.0NTU 的浊度悬浮液，重复进样测定 7 次，每次读数稳定后记录测量值 T_i ，计算相对标准偏差 s_R ，即表示仪器重复性。

$$s_R = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}}{\bar{T}} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中： s_R ——相对标准偏差，%

n ——测量次数；

T_i ——某一测量值；

\bar{T} ——测量平均值。

A.2.1.2.4 零点漂移

在仪器最低量程范围内，根据仪器操作要求，调好仪器零点 T_0 ，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按下式计算零点偏移 ΔT_i ，取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器零点漂移。

$$\Delta T_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中： T ——仪器最低量程满量程值。

A.2.1.2.5 量程漂移

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，将聚合物浊度悬浮液用零浊度水稀释至 10.0NTU 的浊度悬浮液进行测量，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按下式计算量程偏移 δ_i ，取绝对值最大的 δ_i 为仪器量程漂移。

$$\delta_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\% \quad (1-5)$$

1 式中： T ——常用量程满量程值。

A.2.1.2.6 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行 2 个月，记录总运行时间 $T_{总}$ 和故障次数 N ，按公式 (1-6) 计算平均无故障运行时间 T (单位 h/次)：

$$T = \frac{T_{总}}{N} \quad (1-6)$$

A.2.2 水质在线 pH 仪

A.2.2.1 检验条件

A.2.2.1.1 pH 标准溶液：采用由国家计量行政部门批准颁布的，并具有相应标准物质“制造计量器具许可证”的单位提供的标准溶液。

A.2.2.2 检验方法

A.2.2.2.1 示值误差

在仪器量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，测量 $\text{pH} = 6.86$ (25°C) 的标准溶液。重复“校准”和“测量”操作 3 次，取平均值作为仪器示值 $\overline{\text{pH}}_y$ ，此示值与测量溶液在测定温度下的标准值 pH_s 之差为仪器示值误差 ΔpH_y 。

$$\Delta\text{pH}_y = \overline{\text{pH}}_y - \text{pH}_s \quad (2-1)$$

A.2.2.2.2 重复性

在仪器量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，测量 $\text{pH} = 6.86$ (25°C) 的标准溶液。重复“校准”和“测量”操作 7 次，记录单次测量值 $\text{pH}_{y,i}$ ，计算标准偏差 s_{pH} 为仪器重复性。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{y,i} - \overline{\text{pH}}_y)^2} \quad (2-2)$$

式中： s ——标准偏差；

n ——测量次数；

$\text{pH}_{y,i}$ ——某次测量值；

$\overline{\text{pH}}_y$ ——测量平均值。

A.2.2.2.3 零点、量程漂移

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，测量 $\text{pH} = 6.86$ (25°C) 的标准溶液，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，计算该段时间内的读数 T_i 与初始值 T_0 的差值 ΔT_i ，取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器漂移。

$$\Delta T_i = T_i - T_0 \quad (2-3)$$

A.2.2.2.4 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行 2 个月，记录总运行时间 $T_{\text{总}}$ 和故障次数 N ，按公式 (1-6) 计算平均无故障运行时间 T (单位 h/次)。

A.2.3 水质在线电导率仪

A.2.3.1 检验条件

A.2.3.1.1 纯水：将蒸馏水通过离子交换柱，电导率应小于 0.1 mS/m 。

A.2.3.1.2 电导率标准溶液：标准溶液的参考值的相对不确定度 ≤ 0.25 ($k=2$)，可使用氯化钾电导率溶液标准物质，也可选用氯化钾电导率固体标准物质按需求配制。

A.2.3.2 检验方法

A.2.3.2.1 示值误差

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 $1410 \mu\text{S/cm}$ 左右的电导率标准溶液进样测定，重复进样测定 3 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，求其平均值 \overline{T} ，按公式 (1-2) 计算仪器的相对示值误差 ΔT ，表示仪器的示值误差。

A.2.3.2.2 重复性

在常用量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 $1410 \mu\text{S/cm}$ 左右的电导率标准溶液，重复进样测定 7 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，按公式 (1-3) 计算相对标准偏差 s_R ，即表示仪器重复性。

A.2.3.2.3 零点漂移

在仪器最低量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，将电极系统浸入纯水中，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按公式 (1-4) 计算零点偏移 ΔT_i ，取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器零点漂移。

A.2.3.2.4 量程漂移

在常用量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右的电导率标准溶液进行测量，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按公式 (1-5) 计算量程偏移 δ_i ，取绝对值最大的 δ_i 为仪器量程漂移。

A.2.3.2.5 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行 2 个月，记录总运行时间 $T_{\text{总}}$ 和故障次数 N ，按公式 (1-6) 计算平均无故障运行时间 T (单位 h/次)。

A.2.4 水质在线余氯、总氯仪

A.2.4.1 检验条件

A.2.4.1.1 纯水：符合 GB/T 6682 一级实验室纯水要求。

A.2.4.1.2 模拟氯标准溶液：按 GB/T 5750.11 进行制备，或采用由国家计量行政部门批准颁布的，并具有相应标准物质“制造计量器具许可证”的单位提供的有证标准物质。模拟游离氯标准物质，相对扩展不确定度 $\leq 3\%$ ($k=2$)，总氯标准物质，相对扩展不确定度 $\leq 2\%$ ($k=2$)。

A.2.4.2 检验方法

A.2.4.2.1 检出限

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，用仪器测定纯水的余氯浓度，重复进样测定 7 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，该标准偏差的 3 倍所对应的余氯浓度值即为仪器检出限，计算公式见 (1-1)。

A.2.4.2.2 示值误差

比色法：按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 2.00 mg/L 的模拟氯标准溶液，按照仪器说明书的要求，加入配套试剂，待反应完成后放入仪器中进行测量，重复进样测定 3 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，求其平均值 \bar{T} ，按公式 (1-2) 计算仪器的相对示值误差 ΔT ，表示仪器的示值误差。

电极法：按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，测定实际水样的余氯浓度，读取稳定的测定结果 T_i ，重复进样测定 3 次，求其平均值 \bar{T} ；选择符合 GB/T 5750.11-2006，且通过标准溶液校准的比色法余氯便携式或实验室分析仪，测定实际水样的余氯浓度，得到测定结果 T_s ；按公式 (1-2) 计算仪器的相对示值误差 ΔT ，表示仪器的示值误差。

A.2.4.2.3 重复性

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用浓度为 2.00 mg/L 的模拟氯标准溶液（电极法可选择实际水样进行测量），按照仪器说明书的要求，加入配套试剂，待反应完成后重复进样测定 7 次，每次读数稳定后记录仪器示值 T_i ，按公式 (1-3) 计算相对标准偏差 s_R ，即表示仪器重复性。

A.2.4.2.4 零点漂移

在仪器最低量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，测量纯水的余氯浓度，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按公式 (1-4) 计算零点偏移 ΔT_i ，取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器零点漂移。

A.2.4.2.5 量程漂移

在常用量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用标称值为 2.00 mg/L 的模拟氯标准溶液进行测量（电极法可选择实际水样进行测量），仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 30 min，每隔 5 min 记录仪器示值 T_i ，按公式（1-5）计算量程偏移 δ_i ，取绝对值最大的 δ_i 为仪器量程漂移。

A.2.4.2.6 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行 2 个月，记录总运行时间 $T_{\text{总}}$ 和故障次数 N ，按公式（1-6）计算平均无故障运行时间 T （单位 h/次）。

A.2.5 水质在线 TOC 仪

A.2.5.1 检验条件

A.2.5.1.1 蒸馏水：根据 GB 13193-91 方法获得不含 CO_2 的蒸馏水。

A.2.5.1.2 有机碳标准溶液：可选用邻苯二甲酸氢钾标准溶液，或使用邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质按需配制，纯度值不确定度 $\leq 0.02\%$ ($k=2$)。

A.2.5.2 检验方法

A.2.5.2.1 检出限

按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，用仪器测定蒸馏水的 TOC 浓度，重复进样测定 7 次，计算各测定值的标准偏差 s ，该标准偏差的 3 倍所对应的 TOC 浓度值即为仪器检出限，计算公式见(1-1)。

A.2.5.2.2 示值误差

在常用量程范围内，按照仪器说明书要求进行预热稳定并校准后，选用标称值为 5.0 mg/L 的有机碳标准溶液，重复进样测定 3 次，读数稳定后记录仪器示值 T_i ，求其平均值 \bar{T} ，按公式（1-2）计算仪器的相对示值误差 ΔT ，表示仪器的示值误差。

A.2.5.2.3 重复性

在仪器已经校正过的常用量程范围内，选用浓度为 5.0 mg/L 的有机碳标准溶液为样品，重复进样测定 7 次，记录单次测量值 T_i ，按公式（1-3）计算相对标准偏差 s_R ，即表示仪器重复性。

A.2.5.2.4 零点漂移

校正仪器最低量程范围，在该量程范围内测量蒸馏水的 TOC 浓度，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 6 h，每隔 1 h 记录仪器示值 T_i ，按公式（1-4）计算零点偏移 ΔT_i ，取绝对值最大的 ΔT_i 为仪器零点漂移。

A.2.5.2.5 量程漂移

在仪器已经校正过的常用量程范围内，选用标称值为 5.0 mg/L 的有机碳标准溶液进行测量，仪器读数稳定后读取示值 T_0 作为初始值，持续观测 6 h，每隔 1 h 记录仪器示值 T_i ，按公式（1-5）计算量程偏移 δ_i ，取绝对值最大的 δ_i 为仪器量程漂移。

A.2.5.2.6 平均无故障运行时间

采用实际水样，连续运行 2 个月，记录总运行时间 $T_{\text{总}}$ 和故障次数 N ，按公式（1-6）计算平均无故障运行时间 T （单位 h/次）。

附录 C

(规范性附录)

水质在线仪器现场验收试验比对规范

C.1 通用要求

C.1 进行现场验收比对试验之前，应当按照在线仪器说明书规定，对仪器进行校准和维护。

C.1.2 现场验收比对试验周期一般为连续 3d，可根据实际情况适当调整。

B.1.3 原则上，试验周期内单台在线仪器的比对试验次数不少于 1 次；如果安装台数较多，则可根据实际安装数量，选取 1/5~1/3 数量的在线仪器进行比对试验。

C.1.4 现场验收试验环境条件：环境温度：5~40℃，相对湿度：≤85%（不冷凝）。

C.2 公式列示

$$\text{式 (1): 比对试验相对误差} = \frac{T_m - T_n}{T_n} \times 100\%$$

$$\text{式 (2): 比对试验误差} = T_m - T_n$$

C.3 水质在线仪器现场验收试验比对规范

C.3.1 水质在线 pH 仪

C.3.1.1 试验条件

C.3.1.1.1 pH 校准液：采用由国家计量行政部门批准颁布的，并具有相应标准物质“制造计量器具许可证”的单位提供的标准溶液，不确定度≤0.01pH (k=3)。

C.3.1.1.2 便携式或台式 pH 计：不低于 0.01 级且具有温度补偿功能，用于现场比对。

C.3.1.2 试验方法

在线仪器校准完成后，测量相应监测点实际水样得 pH 值，读数稳定后读取示值 T_m 。同时，用校准好的便携式或台式 pH 计测试该监测点水样，平行测定 3 次，求其平均值 T_n ，按公式 (2) 计算试验误差。

C.3.2 水质在线浊度仪

C.3.2.1 试验条件

C.3.2.1.1 浊度标准物质：采用福尔马肼水质浊度有证标准物质，扩展不确定度≤3% (k=2)。

C.3.2.1.2 零浊度水：经过不大于 0.2 μm 的微孔滤膜两次过滤的蒸馏水（或反渗透水、离子交换水）。

C.3.2.1.3 容量瓶和移液管：经过计量部门检定合格的 A 级品

C.3.2.1.4 便携式或台式浊度仪：散射式浊度仪，用于现场比对。使用前按仪器说明书用零浊度水与浊度标准物质稀释而成的校准液进行校准，并在有效期经检定合格。校准方法：检测零浊度水结果为 0.00NTU 且检测 10NTU 浊度校准液偏差不大于±0.4NTU 为校准合格。

C.3.2.2 试验方法

在线仪器校准完成后，测量相应监测点实际水样的浊度，读数稳定后读取示值 T_m 。同时，用校准好的便携式或台式浊度仪测试该监测点水样，平行测定 3 次，求其平均值 T_n 。 $T_n > 1\text{NTU}$ 时，按公式 (1) 计算试验相对误差； $T_n \leq 1\text{NTU}$ 时，按公式 (2) 计算试验误差。

C.3.3 水质在线余氯仪

C.3.3.1 试验条件

C.3.3.1.1 无需氯水：按 GB/T 5750.11 进行制备

C.3.3.1.2 氯标准溶液：按 GB/T 5750.11 进行制备

C.3.3.1.3 便携式或台式余氯仪：GB/T 5750.11 DPD 法原理，用于现场比对。使用前按仪器说明书对仪器进行校准，并经过验证合格。验证方法：用无需氯水对仪器进行调零，把无需氯水和 0.5 mg/L 氯标准溶液当成样品按说明书操作加入试剂进行检测，无需氯水结果为 0.00 mg/L，0.5 mg/L 氯标准溶液偏差不大于 $\pm 5\%$ 为验证合格。

C.3.3.2 试验方法

在线仪器校准完成后，测量相应监测点实际水样的余氯浓度，读数稳定后读取示值 T_m 。同时，用校准好的便携式或台式余氯仪测试该监测点水样，平行测定 3 次，求其平均值 T_n 。 $T_n > 0.2\text{mg/L}$ 时，按公式 (1) 计算试验相对误差； $T_n \leq 0.2\text{mg/L}$ 时，按公式 (2) 计算试验误差。

C.3.4 水质在线电导率仪

C.3.4.1 试验条件

C.3.4.1.1 氯化钾电导率溶液标准物质：采用由国家计量行政部门批准颁布的，并具有相应标准物质“制造计量器具许可证”的单位提供的标准物质，不确定度 $\leq 0.25\%$ ($k=2$)。

C.3.4.1.2 便携式或台式电导率仪：准确度等级不低于 0.5 级且具有温度补偿功能，用于现场比对。

C.3.4.2 试验方法

在线仪器校准完成后，测量相应监测点实际水样的电导率，读数稳定后读取示值 T_m 。同时，用校准好的便携式或台式电导率仪测试该监测点水样，读数稳定后读取示值 T_n 。按公式 (1) 计算试验相对误差。

当实际水样电导率低于 $100 \mu\text{S/cm}$ 时，可在实际水样中加入适量氯化钾以提高电导率值，再进行测试。

C.3.5 水质在线总有机碳 (TOC) 仪

因目前 TOC 仪器不具备现场比对测试条件，所以采用有证总有机碳水质标样作为样品现场测试，测试结果与理论值进行比较。

C.3.5.1 试验条件

C.3.5.1.1 总有机碳水质标样：购买有证标准样品作为质控样。

C.3.5.1.2 纯水：符合 GB/T 5750.1 二级以上 (含二级) 实验室纯水要求

C.3.5.1.3 容量瓶和移液管：经过计量部门检定合格的 A 级品

C.3.5.2 试验方法

在线仪器校准完成后，将总有机碳水质标样按证书要求用纯水进行稀释作为测试比对样品，待数据稳定后，记录当前显示值 T_m ，计算测试值 T_m 与理论值 T_n 的误差。 $T_n > 1\text{mg/L}$ 时，按公式 (1) 计算试验相对误差； $T_n \leq 1\text{mg/L}$ 时，按公式 (2) 计算试验误差。