

广东省分析测试协会团体标准
《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求
及检测方法》
编制说明

《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》编制组

2025 年 10 月

目录

一、项目背景	1
1.1 产业现状	1
1.2 国内外现行相关法律、法规和标准情况	3
二、工作简况	5
2.1 任务来源	5
2.2 协作单位	5
2.3 主要工作过程	6
2.4 主要起草人及其所做的工作	8
三、标准编制原则和确定标准主要内容的论据	8
四、主要试验（或验证）的分析报告、相关技术和经济影响论证	10
五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比	10
六、与国内现行法律、法规、政策及相关标准的协调性	11
6.1 关于水质监测相关国家和行业标准	12
6.2 关于水质监测的相关团体标准	13
七、公开标准涉及专利的信息	14
八、重大意见分歧的处理依据和结果	14
九、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求、措施等建议 ..	14
9.1 预期的社会效益	15
9.2 贯彻实施标准的要求、措施	15
十、其他应当说明的事项	15

附录 1 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-深圳市水务 .	16
附录 2 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-湖北求实 ...	16
附录 3 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-国浣检测 ...	16
附录 4 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-暨南大学 ...	16

一、项目背景

1.1 产业现状

随着工业化、城镇化步伐的加快，水体污染问题日益严峻，因此，对水质进行快速、准确的监测变得尤为重要。总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度是评估水体污染程度的关键参数（总磷、总氮、氨氮反映水体富营养化的程度，COD、高锰酸盐指数反映水体有机污染程度，浊度衡量水体浑浊程度），也是我国水质监测的重要指标。

《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》中明确提到，要深化自动监测与手工监测相融合的监测体系，要进一步拓展自动监测指标和覆盖范围。同时，国家发布了《“十四五”生态环境监测规划》支持监测装备自主研发，加大集成化、自动化、智能化、小型化监测装备研发与推广力度，环境部发布的《关于推进生态环境监测体系与监测能力现代化的若干意见》要求要提升生态环境监测自动化、标准化水平，健全法规标准，重点填平补齐现场快速监测、自动在线监测等领域标准规范。全光谱多参数水质在线分析仪是近年发展成熟和普及的水质在线监测技术，由于该技术及产品符合国家及社会的发展需求，其在水质总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度监测中的应用越来越受到社会、政府的关注和重视，已广泛应用于江河湖泊、饮用水源等各种水体环境。因此制定全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法对提升水环境监测技术支撑能力，保障水质监测数据准确性和有效性具有重要意义。

目前现有水质总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度等参数的在线监测技术所采用的方法主要为光度法、电极法、光谱法等，其中光度法、电极法为传统水质在线监测技术采用方法。基于电极法的水质浊度、氨氮在线监测技术存在重复性差、易受干扰，稳定性不高、维护要求高、单一参数监测等不足，而基于光度法的水质总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数等指标的在线监测技术存在反应耗时长、化学试剂依赖、单一参数监测、维护和校准频繁等不足。随着人们对水质要求的不断提高以及我国对水质监测需求的不断扩大，传统水质在线监测技术已难满足水质监测行业发展的需求。全光谱多参数水质在线分析技术采用光谱法，根据不同物质在光谱不同波段的吸收特性（指纹光谱），建立光谱信号与水质参数的数学模型，通过采集光谱信号反演计算水质参数浓度。该技术可实现水质总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度等多参数的现场、在线、快速、连续和同时监测。全光谱多参数水质在线分析仪具有多参数同时测量、占地面积小、运维频率低、可无需化学试剂等优点，满足监测装备集成化、自动化、智能化、小型化的发展要求，符合高效、绿色低碳的社会发展趋势。

目前基于光度法、电极法的水质常规参数（总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度）在线监测技术的标准有 HJ/T 100 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求（光度法）、HJ/T 101 氨氮水质自动分析仪技术要求（电极法和光度法）、HJ/T 102 总氮水质自动分析仪技术要求（光度法）、HJ/T 103 总磷水质自动分析仪技术要

求（紫外可见分光光度法）等，而基于光谱法的水质在线分析技术相关标准目前仍处于空白阶段，导致采用该方法的全光谱多参数水质在线分析技术的应用仍无标准可依。且目前该技术产品种类繁多、技术水平和性能指标参差不齐，产品稳定性、使用寿命、自动化水平尚有较大差距，无法满足日益增长的水质检测市场需求。因此，作为上述标准的有力补充，亟需制定全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法标准，规范该产品的标准化生产设计，提高该产品质量和技术水平，促进水质监测仪器行业的健康发展。

因此，通过制定全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法，规范全光谱多参数水质在线分析仪的术语和定义、仪器构造、性能指标、检测方法、操作说明书等内容。本标准的制定为全光谱多参数水质在线分析仪的生产、检验、验收、运行、维护、市场交易等提供了技术依据，更好的保障了该技术的品质、安全性和可靠性，对保证监测结果的准确性和有效性有着重大的意义。本标准的实施推广将带来良好的环境效益、社会效益和经济效益。

1.2 国内外现行相关法律、法规和标准情况

目前用于水质常规参数（总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度）在线监测技术主要采用电极法、光度法和光谱法。基于电极法、光度法的水质在线监测技术相对成熟，所以相应的法规标准也较为完善。现有水质常规参数（总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度）在线监测技术标准所采用的方法均为电极法或光度法，

而基于光谱法的水质在线监测技术的相关标准目前仍处于空白阶段，基于该方法的水质常规参数（总磷、总氮、氨氮、COD、高锰酸盐指数、浊度）在线监测技术产品的应用仍无标准可依。

国外公司对基于光谱法的水质监测技术的研究起步较早，国外公司主要以双波长补偿、多波长加权以及连续光谱为技术基础，结合化学计量参数解算算法进行开发出商品化的全光谱多参数水质在线分析仪，该技术可实现多参数测量，场景切换，全球智能校正等功能，市场上高端的该类仪器几乎由国外大公司垄断，如美国 HACH、日本 SHIMADZU、法国 Tethys、奥地利 SCAN、德国 WTW 和 E+H 等公司。与国外公司技术产品相比，国内对该技术及产品的开发较晚，但近 10 年发展迅速，国内产品主要是以连续光谱为技术基础，结合人工智能深度学习算法（如多模融合 AI 算法）开发出商品化的全光谱多参数水质在线分析仪，目前国内做全光谱多参数仪器的厂家有成都益清源科技有限公司（河道 CT 系列产品）、青岛精诚仪器仪表有限公司（高精度全光谱水质监测仪在线测定仪）、天津智易时代科技发展有限公司（智易时代多光谱水质在线监测系统）、深圳圣凯安科技（全光谱水质分析仪）、无锡沃环仪表科技有限公司（多参数光谱水质分析仪）等。但国内技术产品存在仪器种类繁多，技术水平和性能指标参差不齐，产品稳定性、使用寿命、自动化水平尚有较大差距等问题，无法满足日益增长的水质检测市场需求。国内水质检测技术正朝着实时响应、高精度、多参数的方向发展，同时相关设备研发也亟需进行国产化替代，并逐步实现小型化、自动化、智能化和无人化。因此制定本

标准以规范和促进该技术和产品的发展是非常必要的。

二、工作简况

2.1 任务来源

根据《广东省分析测试协会关于 2024 年第一批团体标准立项的公告》（粤测协字〔2024〕34 号），广东省分析测试协会下达了编制《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》的项目计划，项目计划编号为 GAIA/JH20240203，任务书起止时间为：2024 年 10 月至 2025 年 10 月。深圳大学承担该标准的制订工作，本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

2.2 协作单位

本文件起草的协作单位为深圳大学、广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广东粤海水务检测技术有限公司、深圳万物传感科技有限公司、暨南大学、深圳市华章检测技术有限公司、广东省科学院佛山技术产业研究院有限公司、中电建生态环境集团有限公司、深圳市龙岗排水有限公司、广州珠江水资源保护科技发展有限公司、深圳瀚光科技有限公司、南京光时代生态科技有限公司、山东牧也仪器设备有限公司、湖北珞珈环水科技有限公司、博瑞思数智科技（深圳）有限公司、湖北星空环保科技有限公司。

2.3 主要工作过程

承担单位成立了标准编制组，查阅了国内外全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法的相关资料，水环境保护标准中对全光谱在线分析仪的检测分析的要求，针对国内各环境监测站和企业检测方法的需求情况进行了广泛的调研，并进行了分类、归纳和总结。在此基础上完成了开题验证报告和标准草案。目前已完成工作如下：

①深圳大学召开了第一次会议，对《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》编制及全光谱水质在线监测的相关问题作了深入讨论，确定了标准编制组的主要参与人员，制订了标准编制计划及主要的工作内容。

②标准编制组查阅国内外相关检测方法标准和文献资料。

③编制组经内部充分讨论，形成了《水全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》草案。

具体工作过程如下：

成立项目编制工作组：2024年6月，深圳大学成立《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》项目编制工作组，启动项目实施工作过程，制定了详细的技术规范编制计划与任务分工。

整理汇总资料并形成团体标准草案稿：2024年6月-9月，编制组着手收集国内相关技术规范及检测标准等资料，全面梳理了全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法的相关标准和仪器设备的研究状况，并结合实际情况编制形成了《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》，在此基础上初步形成了《全光谱多参数

水质在线分析仪技术要求及检测方法》（草案稿）。

立项评审会：2024 年 10 月 18 日，广东省分析测试协会组织召开的团体标准立项评估会上，该项目顺利通过专家质询，由广东省分析测试协会批准立项。

征求意见稿的起草：标准立项后，项目负责起草单位组织并邀请水环境监测领域内知名专家和知名企业专业技术人员参与标准的起草工作，并成立了标准起草小组。标准起草单位包括深圳大学、广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广东粤海水务检测技术有限公司、深圳万物传感科技有限公司、暨南大学、深圳市华章检测技术有限公司、广东省科学院佛山技术产业研究院有限公司、中电建生态环境集团有限公司、深圳市龙岗排水有限公司、广州珠江水资源保护科技发展有限公司、深圳瀚光科技有限公司、南京光时代生态科技有限公司、山东牧也仪器设备有限公司、湖北珞珈环水科技有限公司、博瑞思数智科技（深圳）有限公司、湖北星空环保科技有限公司。2024 年 11 月 11 日-2025 年 10 月 1 日，编制小组多次进行线上会议和线下会议，讨论《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》的内容，目的是使其发挥更有效、更大的作用。2025 年 10 月 2 日-2025 年 10 月 24 日，在《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》（草案稿）的基础上，起草工作组完成《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）及编制说明。

2.4 主要起草人及其所做的工作

本文件主要起草人：张晗、潘银龙、宋玉梅、郭鹏然、余翔、胡好强、徐石海、黄慧星、黄子其、周瑜、李铀、胡光顺、李莎、殷红军、蔡楠、吴丙鑫、曾子川、徐浩、吴伟集、刘明磊、方鹤、谢华晶、陈树鸿、朱恒、陈卫卫、鲍爽、马从瑛、吕嫣然、梁阳照、于添淼、方俊、何毅、张家宜、李梦瑶、殷培文、董鹏铭、刘香君、曹巍、韩慧丽、徐柯南、孙雨霏、徐洪福、刘莉莎、唐世杨、谢金强、冼志全、严鹏高、韩昊鹏。

张晗、潘银龙主要负责前期资料的收集和团体标准草案的撰写，其他起草人主要负责团体标准文本的修改和技术验证等内容。

三、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

本团体标准的结构和编写参照《GB/T1.1-2020 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规定执行。标准编制组在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和《关于加快建立现代化生态环境监测体系的实施意见》的要求和需求，不断深入研究和完善，制定本标准。为满足地表水等水体中全光谱多参数在线监测的需求，本标准的制定原则是：

- (1) 满足相关环保标准和环保工作的要求，确保标准的科学性、先进性、可操作性和前瞻性；
- (2) 各项技术要求指标的合理、可靠，试验方法具有可实施性。
- (3) 各项指标具有普遍适用性、功能完整性和代表性，易于推

广使用。

标准修订项目主要还应当列出和原标准主要差异情况如下：

(1) 4.1 部分“消解单元：通过物理或化学的方式消解水样，如静置、过滤、紫外、臭氧、超声等。应采用防腐蚀耐高温的透明材料或其他无污染材料”改为“预处理单元：通过物理或化学的方式预处理水样，如静置、过滤、紫外、臭氧、超声等。应采用防腐蚀耐高温的透明材料或其他无污染材料”。

(2) 4.2.7 部分“仪器外壳应满足 GB/T 4208 规定的 IP 52 防护等级的要求”改为“仪器外壳应满足 GB/T 4208 规定的 IP 524 防护等级的要求”。

(3) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中“标准曲线相关系数”一列删除。

(4) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中“室外实际水样比对”一列中总磷一行内容“<BIII*, $\pm 0.02 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 15\%$ ”改为“<BIII, $\pm 0.02 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 20\%$ ”。

(5) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中“室外实际水样比对”一列中总氮一行内容“<BIII*, $\pm 0.3 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 15\%$ ”改为“<BIII, $\pm 0.3 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 20\%$ ”。

(6) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中“室外实际水样比对”一列中化学需氧量一行内容“<BIII*, $\pm 5 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 15\%$ ”改为“<BIII, $\pm 5 \text{ mg/L}$ >BIII, $\pm 20\%$ ”。

(7) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中

“室外实际水样比对”一行中浊度一行内容“ $\pm 15\%$ ”改为“ $\pm 20\%$ ”。

(8) 5.1 部分“表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标”中“室外实际水样比对”一行中高锰酸盐指数一行内容“ $<BIII, \pm 1.5 \text{ mg/L} >BIII, \pm 15\%$ ”改为“ $<BIII, \pm 1.8 \text{ mg/L} >BIII, \pm 20\%$ ”。

(9) 5.2 部分“温度： $-15^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ”改为“温度： $5^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ ”。

四、主要试验（或验证）的分析报告、相关技术和经济影响论证

本团体标准的主要验证报告有四份，分别由深圳市水务工程检测有限公司、湖北求实检测技术有限公司、深圳国浣检测技术有限公司和暨南大学分析测试中心给出（见附录 1-4）。

验证结果显示，全光谱参数水质在线分析仪符合团体标准《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中要求的总磷、总氮、化学需氧量（ COD_{Cr} ）浊度、氨氮、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、与实际水样比对误差，皆符合团体标准性能指标要求。

五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

2018 年欧洲标准化委员会发布了标准：EN 17075 2018 Water quality-General requirements and performance test procedures for water monitoring equipment—Measuring devices，其规定了水质监测设备在设计、制造、测试和性能验证方面的具体要求。这些要求旨在确保水质监测设备能够准确、可靠地测量水质参数，为环境

保护、水资源管理和公共卫生等领域提供有力支持。欧盟水框架指令（WFD 2000/60/EC）中也要求成员国采用先进技术（如光谱法）实现水体多参数连续监测。美国环境署（EPA）的水质监测方法中也提到了通过全光谱或多波长分析，可同时实时在线测定多种水质参数（如TOC、硝酸盐、浊度等）。

在测试方法和数据处理方面，ISO15088/22489 等规定了一些水质参数测定详细的操作步骤、数据处理算法和质量控制要求。随着物联网技术的快速发展，水质监测数据的实时传输和共享已成为重要趋势，OPC Unified Architecture (OPC UA) 及 MQTT 等规定了数据传输的格式、接口标准以及数据传输过程中的安全要求等。在制定本文件时，可以借鉴这些成熟的测试方法和数据处理技术，以提高测量的准确性和可靠性。在制定全光谱多参数水质在线监测微站相关标准时，需要考虑与此类国际标准或国外先进标准的兼容性，以便实现数据的无缝对接和共享。

本文件制定过程中，可借鉴相关国际标准或国外先进标准，考虑标准的技术先进性、适用性和兼容性，确保地表水多指标全光谱水质在线监测微站与其他水质监测设备和系统的兼容性和互操作性。同时，还应充分考虑国家和地方的环保政策与法规要求，如《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》等，以确保标准的科学性、先进性和适用性。

六、与国内现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

6.1 关于水质监测相关国家和行业标准

1. GB 3838—2002 地表水环境质量标准
2. GB/T 39792.2—2020 生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第2部分：地表水和沉积物
3. JB/T 13738—2019 便携式多参数水质分析仪
4. HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范
5. HJ 91.2—2022 地表水环境质量监测技术规范
6. HJ/T 96—2003 pH水质自动分析仪技术要求
7. HJ/T 97—2003 电导率水质自动分析仪技术要求
8. HJ/T 98—2003 浊度水质自动分析仪技术要求
9. HJ/T 99—2003 溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求
10. HJ/T 100—2003 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
11. HJ 101—2019 氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法
12. HJ/T 102—2003 总氮水质自动分析仪技术要求
13. HJ/T 103—2003 总磷水质自动分析仪技术要求
14. HJ/T 104—2003 总有机碳（TOC）水质自动分析仪技术要求
15. HJ/T 191—2005 紫外（UV）吸收水质自动在线监测仪技术要求
16. HJ 377—2019 化学需氧量（CODCr）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法
17. HJ 609—2019 六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测

方法

- 18. HJ 731—2014 近岸海域水质自动监测技术规范
- 19. HJ 762—2015 铅水质自动在线监测仪技术要求及检测方法
- 20. HJ 763—2015 镉水质自动在线监测仪技术要求及检测方法
- 21. HJ 764—2015 砷水质自动在线监测仪技术要求及检测方法
- 22. HJ 798—2016 总铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法

法

- 23. HJ 915—2017 地表水自动监测技术规范（试行）
- 24. HJ 926—2017 汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法
- 25. NB/T 35052—2015 水电工程地质勘察水质分析规程
- 26. SL 396—2011 水利水电工程水质分析规程

6.2 关于水质监测的相关团体标准

T/CWEC 13—2019 光谱法水质在线监测系统技术导则：规定了光谱法水质在线监测系统建设、验收、运行和管理的技术要求，适用于地表水、地下水、污水的光谱法水质在线监测，为预警提供数据依据。

T/ZPP 045—2023 多参数在线水质监测仪：规定了多参数在线水质监测仪的术语和定义、技术要求、数据管理、仪器安装、仪器验收、日常维护、质量控制、包装、运输、存贮和注意事项技术内容，适用于电导率、盐度、浊度、悬浮物、pH、余氯、浊度、温度等多种参数在线水质监测仪，应用于自来水厂、二次供水、市政水务、环保

等多种不同需求的领域。

GB 3838—2002、HJ 91.2—2022、T/CWEC 13—2019 等标准或规范涵盖了水质监测设备的测量原理、性能指标、测试方法、数据处理与传输等多个方面。地表水多指标全光谱水质在线监测微站通常采用紫外—可见光谱法、红外光谱法等多种光谱分析技术，实现对水质中多种参数的快速、准确测量。这些测量原理在国际标准或国外先进标准中均有相应的体现，且性能指标（如测量范围、准确度、灵敏度等）往往也与国际标准保持一致或略有提升。

目前尚无地表水多指标全光谱水质在线监测微站方面的标准。本文件的先进性和创新性主要体现在采用全光谱技术集成实现了地表水多参数的实时在线监测。

七、公开标准涉及专利的信息

本标准项目不涉及知识产权问题。

八、重大意见分歧的处理依据和结果

本文件在对征求意见进行处理的过程中，编制组成员进行了反复论证，对未采纳的意见进行相应的讨论，未出现重大意见分歧。

九、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求、措施等建议

9.1 预期的社会效益

本团体标准的发布和实施有助于提升监测数据准确性与时效性，全光谱技术可实现总磷、总氮、COD 等多参数同步监测，响应速度较传统方法提升，助力环保部门动态捕捉污染事件，缩短决策响应时间。

本团体标准的发布和实施也有助于推动国产化替代与产业升级打破多参数水质在线检测仪器设备的外企垄断，，带动传感器、AI 算法等产业链发展。

本团体标准的涉及的全光谱多参数水质在线分析仪可降低运维成本与环境污染，有显著的无试剂优势，可支撑智慧水务、精准治污和数据整合。

9.2 贯彻实施标准的要求、措施

本团体标准的技术适配性要求方面，全光谱多参数水质在线分析仪需满足温度 5℃~45℃（5.2 部分）、IP54 防护（4.2.7 部分），确保南北方不同气候区稳定运行。本团体标准起草单位将推动标准升级转化，以扩大其权威性和影响。

十、其他应当说明的事项

无。

附录 1 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-深圳市水务

附录 2 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-湖北求实

附录 3 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-国浣检测

附录 4 广东省分析测试协会团体标准方法确认报告-暨南大学

广东省分析测试协会团体标准

方法确认报告

项目名称：全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法

委托单位：深圳万物传感科技有限公司

验证单位：深圳市水务工程检测有限公司

编 制：阳波 林雪瑜

验证时间：2025年4月21日-2025年4月30日



一、验证内容

1.1 方法来源

深圳万物传感科技有限公司

1.2 验证指标

验证《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中全光谱参数水质在线分析仪的水样水质指标总磷、总氮、化学需氧量(COD_{Cr})、浊度、氨氮、高锰酸盐指数(COD_{Mn})的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数和实际水样比对。

二、验证方法

2.1 检测条件

温度: $-15^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

湿度: $\leq 90\%\text{RH}$ 。

大气压: $86\text{ kPa}\sim 106\text{ kPa}$ 。

电源电压: $\text{AC } 220\pm 22\text{ V}$, $\text{DC } 12\text{V}/5\text{V}$ 。

电源频率: $50\pm 0.5\text{ Hz}$ 。

周围无强电磁场干扰, 无强烈震动。

避免腐蚀性气体及在紫外辐射范围内有吸收的有机和无机气体。

2.2 试剂

2.2.1 水

按 GB/T 11892-1989 方法获得不含还原性物质的蒸馏水。

2.2.2 浊度零点校正液

将蒸馏水通过 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

2.2.3 浊度标准液

称取 5.00 g 硫酸脒 $[(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于 400 ml 水中。另称取 50.0 g 六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), 溶于 400 ml 水中。将两种溶液混合后, 加水至 1000 ml , 充分摇匀。在液温 $(25\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 静置 48 h 。该溶液浊度相当于 4000 NTU 。保存期为 30 天 。

2.2.4 浊度量程校正液

将 2.2.3 浊度标准液用无浊度蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%值。

2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液

称取 0.6000 g 间苯二酚 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$)，溶于适量水中，移入 1000 ml 容量瓶中，稀释至标线，该溶液的高锰酸盐指数值为 1000.0 mg/L。

2.2.6 高锰酸盐零点校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%，本研究采用的高锰酸盐指数工作量程为 0-20mg/L。

2.2.7 高锰酸盐量程校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.8 总氮标准贮备溶液

称取 0.7218 g 硝酸钾 (KNO_3 ，优级纯，于 105 °C~110 °C 烘干 4 h) 溶于无氨水中，移至 1000 ml 容量瓶中，稀释至标线，该溶液总氮浓度为 100.0 mg/L。加入 2 ml 三氯甲烷为保护剂，至少可稳定 6 个月。

2.2.9 总氮零点校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%，本研究采用的总氮工作量程为 0-10mg/L。

2.2.10 总氮量程校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液

称取 1.7004g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ，优级纯，于 120 °C 下烘干 2 h) 溶于适量水中，移至 1000 ml 容量瓶中，稀释至标线，该溶液化学需氧量浓度为 2000.0 mg/L。此溶液在 2 °C~5 °C 下贮存，可稳定保存一个月。

2.2.12 化学需氧量零点校正液

将 5.3.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%，本研究采用的化学需氧量的工作量程为 0-50mg/L。

2.2.13 化学需氧量量程校正液

将 2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.14 总磷标准贮备溶液

称取 0.2197g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 优级纯) 和 0.1 g 十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 随后共溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总磷浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.15 总磷零点校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总磷的工作量程为 0-5mg/L。

2.2.16 总磷量程校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.17 氨氮标准贮备溶液

称取 3.189 g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯) 和 10g 对甲苯磺酸钠 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2h, 随后共溶于适量水中, 移至 2000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液氨氮浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.18 氨氮零点校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的氨氮的工作量程为 0-10mg/L。

2.2.19 氨氮量程校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.3 检测方法

2.3.1 检出限

仪器的检出限采用实际测试方法获得。

测试方法: 3 倍检出限浓度配制标准溶液或者空白样品, 测定 8 次。

检出限 (DL) 按公式 (1) 计算:

$$\text{DL} = 2.998 \times S \dots\dots\dots$$

(1)

式中: DL——检出限;

S——8 次平行样测定值的标准偏差。

2.3.2 重复性

重复性检查是对量程 50% 浓度测定结果的检查, 以相对标准偏差判定。

检查方法：计算每个样品连续测定 6 次结果相对标准偏差，并与相关指标性能要求进行比较。相对标准偏差（RSD）按公式（2）计算：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：RSD——相对标准偏差；

n——测定次数；

X_i——第 i 次测定值；

$\bar{X}$ ——测定均值。

2.3.3 示值误差

般按规定浓度样品测定结果的相对误差进行检查。

以相对误差检查准确度时，样品浓度为量程的 50%。

相对误差的检查方法：测定 6 次检验浓度的样品，计算其均值与真值的相对误差，与相关指标性能要求进行比较。相对误差（RE）按公式（3）计算：

$$RE = \frac{\bar{x} - C}{C} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：RE——相对误差；

$\bar{X}$ ——6 次测定平均值；

C——参照值（标准样品保证值或按标准方法配制的受控样品浓度值）。

2.3.4 零点漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.5 量程漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.6 实际水样对比

实际水样对比依照《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等进行比对，比对实验应与全光谱水质分析仪的水样相同。若仪器需要过滤水样，则比对实验水样可采用相同过滤材料过滤（但不得改

变水体中污染物的成分和浓度)，并采用分样的方式，将一个样品分装至 2 或 3 个采样瓶中，分别由全光谱水质分析仪和实验室进行分析，并按照性能要求判定结果。

实际水样比对相对误差按公式（4）计算：

$$RE = \frac{X_i - X_l}{X_l} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：Xi——全光谱水质分析仪测定值；

Xl——比对实验的测定值（2 次测定平均值）。

三、验证结果

3.1 性能要求

全光谱多参数水质分析仪性能指标应满足表 1 要求。

表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标

监测项目	检出限	重复性	示值误差	漂移		标准曲线 相关系数	室外实际水样比 对
				零点 漂移	量程 漂移		
总磷	0.01 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII，±0.02 >BIII，±15%
总氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII，±0.3 >BIII，±15%
化学需氧量	2 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII，±5 >BIII，±15%
浊度	-	±5%	±5%	±5%	±5%	-	±15%
氨氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII，±0.2 >BIII，±20%
高锰酸盐指数	1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII，±1.5 >BIII，±15%

* B—GB 3838-2002 表 1 中相应的水质类别标准限值。

3.2 结果表示形式

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

3.3 方法学验证

本报告使用空白样品、20%量程标液、80%量程标液、不同浓度梯度标液、Ⅲ类以上实际水样和Ⅲ类以下实际水样开展方法学验证。

3.3.1 总磷验证结果

总磷量程范围为 0-5 mg/L, 总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.019 mg/L、重复性为 0.1%、示值误差为 6.42%、量程漂移为-0.88%、零点漂移为 0.1%、标准曲线相关系数为 0.99784、III类以上实际水样比对为 0.012 mg/L, III类以下实际水样比对为 9.60%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.2 总氮验证结果

总氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L, 总氮指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.09mg/L、重复性为 0.00%、示值误差为 7.92%、量程漂移为 0.16%、零点漂移为 0.03%、标准曲线相关系数为 0.99963、III类以上实际水样比对为 0.25 mg/L, III类以下实际水样比对为 12.40%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.3 化学需氧量验证结果

化学需氧量量程范围为 0.00-50.0 mg/L, 化学需氧量指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.52mg/L、重复性为 0.08%、示值误差为 8.07%、量程漂移为-0.10%、零点漂移为 0.08%、标准曲线相关系数为 0.99839、III类以上实际水样比对为 2.45 mg/L, III类以下实际水样比对为 9.80%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.4 浊度验证结果

浊度量程范围为 0.00-200 NTU, 浊度指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.01 NTU、重复性为 0.53%、示值误差为 0.61%、量程漂移为 0.87%、零点漂移为 0.00%、标准曲线相关系数为 0.99885、III类以上实际水样比对为 8.80%, III类以下实际水样比对为 6.70%, , 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.5 氨氮验证结果

氨氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L, 总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.10mg/L、重复性为 1.22%、示值误差为 4.20%、量程漂移为-0.30%、零点漂移为-1.20%、标准曲线相关系数为 0.99845%、III类以上实际水样比对为 0.16 mg/L, III类以下实际水样比对为 13.40%, , 全部符合该

团体标准性能要求。

3.3.6 高锰酸盐指数验证结果

高锰酸盐指数量程范围为 0.00-20.0 mg/L，高锰酸盐指数指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.13 mg/L、重复性为 0.01%、示值误差为-0.02%、量程漂移为 0.01%、零点漂移为 1.56%、标准曲线相关系数为 0.99925，III类以上实际水样比对为 1.20 mg/L，III类以下实际水样比对为 9.8%，，全部符合该团体标准性能要求。

四、验证结论

验证结果显示，全光谱参数水质在线分析仪符合团体标准《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中要求的总磷、总氮、化学需氧量（COD_{Cr}）、浊度、氨氮、高锰酸盐指数（COD_{Mn}）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数、与实际水样比对误差，皆符合团体标准性能指标要求。

广东省分析测试协会团体标准

方法确认报告

项目名称：全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法

委托单位：深圳万物传感技术有限公司

验证单位：湖北求实检测技术有限公司

编制：马小可

验证时间：2025年6月9日至2025年6月25日

一、验证内容

1.1 方法来源

深圳万物传感科技有限公司

1.2 验证指标

验证《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中全光谱参数水质在线分析仪的水样水质指标总磷、总氮、化学需氧量(COD_{Cr})、浊度、氨氮、高锰酸盐指数(COD_{Mn})的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数和实际水样比对。

二、验证方法

2.1 检测条件

温度: -15° C~50° C。

湿度: ≤90% RH。

大气压: 86 kPa~106kPa。

电源电压: AC 220±22 V, DC 12V/5V。

电源频率: 50±0.5 Hz。

周围无强电磁场干扰, 无强烈震动。

避免腐蚀性气体及在紫外辐射范围内有吸收的有机和无机气体。

2.2 试剂

2.2.1 水

按 GB/T 11892-1989 方法获得不含还原性物质的蒸馏水。

2.2.2 浊度零点校正液

将蒸馏水通过 0.2 μm 滤膜过滤, 收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

2.2.3 浊度标准液

称取 5.00 g 硫酸肼[(N₂H₄)H₂SO₄]溶于 400 ml 水中。另称取 50.0 g 六次甲基四胺(C₆H₁₂N₄), 溶于 400 ml 水中。将两种溶液混合后, 加水至 1000 ml, 充分摇匀。在液温(25±3)°C的条件下, 静置 48 h。该溶液浊度相当于 4000 NTU。保存期为 30 天。

2.2.4 浊度量程校正液

将 2.2.3 浊度标准液用无浊度蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80% 值。

2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液

称取 0.6000 g 间苯二酚 ($C_6H_{12}O_6$), 溶于适量水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液的高锰酸盐指数值为 1000.0 mg/L。

2.2.6 高锰酸盐零点校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的高锰酸盐指数工作量程为 0-20mg/L。

2.2.7 高锰酸盐量程校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.8 总氮标准贮备溶液

称取 0.7218 g 硝酸钾 (KNO_3 , 优级纯, 于 105 °C~110 °C 烘干 4 h) 溶于无氨水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总氮浓度为 100.0 mg/L。加入 2 ml 三氯甲烷为保护剂, 至少可稳定 6 个月。

2.2.9 总氮零点校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总氮工作量程为 0-10mg/L。

2.2.10 总氮量程校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液

称取 1.7004g 邻苯二甲酸氢钾 ($KHC_8H_4O_4$, 优级纯, 于 120 °C 下烘干 2 h) 溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液化学需氧量浓度为 2000.0 mg/L。此溶液在 2 °C~5 °C 下贮存, 可稳定保存一个月。

2.2.12 化学需氧量零点校正液

将 5.3.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的化学需氧量的工作量程为 0-50mg/L。

2.2.13 化学需氧量量程校正液

将 2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.14 总磷标准贮备溶液

称取 0.2197g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 优级纯) 和 0.1 g 十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 随后共溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总磷浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.15 总磷零点校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总磷的工作量程为 0-5mg/L。

2.2.16 总磷量程校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.17 氨氮标准贮备溶液

称取 3.189 g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯) 和 10g 对甲苯磺酸钠 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2h, 随后共溶于适量水中, 移至 2000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液氨氮浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.18 氨氮零点校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的氨氮的工作量程为 0-10mg/L。

2.2.19 氨氮量程校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.3 检测方法

2.3.1 检出限

仪器的检出限采用实际测试方法获得。

测试方法: 3 倍检出限浓度配制标准溶液或者空白样品, 测定 8 次。

检出限 (DL) 按公式 (1) 计算:

$$\text{DL} = 2.998 \times S \dots\dots\dots$$

(1)

式中: DL——检出限;

S——8 次平行样测定值的标准偏差。

2.3.2 重复性

重复性检查是对量程 50% 浓度测定结果的检查, 以相对标准偏差判定。

检查方法：计算每个样品连续测定 6 次结果相对标准偏差，并与相关指标性能要求进行比较。相对标准偏差（RSD）按公式（2）计算：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：RSD——相对标准偏差；

n——测定次数；

X_i——第 i 次测定值；

$\bar{X}$ ——测定均值。

2.3.3 示值误差

般按规定浓度样品测定结果的相对误差进行检查。

以相对误差检查准确度时，样品浓度为量程的 50%。

相对误差的检查方法：测定 6 次检验浓度的样品，计算其均值与真值的相对误差，与相关指标性能要求进行比较。相对误差（RE）按公式（3）计算：

$$RE = \frac{\bar{x} - C}{C} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：RE——相对误差；

$\bar{X}$ ——6 次测定平均值；

C——参照值（标准样品保证值或按标准方法配制的受控样品浓度值）。

2.3.4 零点漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.5 量程漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.6 实际水样对比

实际水样对比依照《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等进行比对，比对实验应与全光谱水质分析仪的水样相同。若仪器需要过滤水样，则比对实验水样可采用相同过滤材料过滤（但不得改

变水体中污染物的成分和浓度)，并采用分样的方式，将一个样品分装至 2 或 3 个采样瓶中，分别由全光谱水质分析仪和实验室进行分析，并按照性能要求判定结果。

实际水样比对相对误差按公式（4）计算：

$$RE = \frac{x_i - x_l}{x_l} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：Xi——全光谱水质分析仪测定值；
Xl——比对实验的测定值（2 次测定平均值）。

三、验证结果

3.1 性能要求

全光谱多参数水质分析仪性能指标应满足表 1 要求。

表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标

监测项目	检出限	重复性	示值误差	漂移		标准曲线 相关系数	室外实际水样比 对
				零点 漂移	量程 漂移		
总磷	0.01 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.02 >BIII, ±15%
总氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.3 >BIII, ±15%
化学需氧量	2 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±5 >BIII, ±15%
浊度	-	±5%	±5%	±5%	±5%	-	±15%
氨氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.2 >BIII, ±20%
高锰酸盐指数	1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±1.5 >BIII, ±15%

* B—GB 3838-2002 表 1 中相应的水质类别标准限值。

3.2 结果表示形式

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

3.3 方法学验证

本报告使用空白样品、20%量程标液、80%量程标液、不同浓度梯度标液、III类以上实际水样和III类以下实际水样开展方法学验证。

3.3.1 总磷验证结果

总磷量程范围为 0-5 mg/L, 总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.008 mg/L、重复性为 0.2%、示值误差为 5.55%、量程漂移为 0.65%、零点漂移为 0.25%、标准曲线相关系数为 0.99619、III类以上实际水样比对为 0.015 mg/L, III类以下实际水样比对为 9.55%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.2 总氮验证结果

总氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L, 总氮指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.07 mg/L、重复性为 0.01%、示值误差为 6.45%、量程漂移为 0.22%、零点漂移为 0.12%、标准曲线相关系数为 0.99771、III类以上实际水样比对为 0.22 mg/L, III类以下实际水样比对为 14.27%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.3 化学需氧量验证结果

化学需氧量量程范围为 0.00-50.0 mg/L, 化学需氧量指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 1.05 mg/L、重复性为 0.18%、示值误差为 9.15%、量程漂移为 1.50%、零点漂移为 1.25%、标准曲线相关系数为 0.99568、III类以上实际水样比对为 2.75 mg/L, III类以下实际水样比对为 9.96%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.4 浊度验证结果

浊度量程范围为 0.00-200 NTU, 浊度指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的重复性为 2.55%、示值误差为 1.66%、量程漂移为 1.88%、零点漂移为 1.63%、实际水样比对为 10.45%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.5 氨氮验证结果

氨氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L, 总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.09 mg/L、重复性为 2.56%、示值误差为 5.54%、量程漂移为 1.55%、零点漂移为 1.75%、标准曲线相关系数为 0.99812、III类以上实际水样比对为 0.08 mg/L, III类以下实际水样比对为 15.41%, 全部符合该团体标准性能要求。

3.3.6 高锰酸盐指数验证结果

高锰酸盐指数量程范围为 0.00-20.0 mg/L，高锰酸盐指数指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.55 mg/L、重复性为 1.22%、示值误差为 0.05%、量程漂移为 0.06%、零点漂移为 1.89%、标准曲线相关系数为 0.99672，III类以上实际水样比对为 0.45 mg/L，III类以下实际水样比对为 9.18%，，全部符合该团体标准性能要求。

四、验证结论

验证结果显示，全光谱参数水质在线分析仪符合团体标准《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中要求的总磷、总氮、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、浊度、氨氮、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数、与实际水样比对误差，皆符合团体标准性能指标要求。



广东省分析测试协会团体标准

方法确认报告

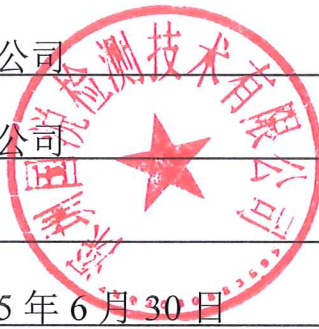
项目名称：全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法

委托单位：深圳万物传感科技有限公司

验证单位：深圳国浣检测技术有限公司

编 制：陈丽先 张艳婷

验证时间：2025 年 6 月 16 日-2025 年 6 月 30 日



一、验证内容

1.1 方法来源

深圳万物传感科技有限公司

1.2 验证指标

验证《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中全光谱参数水质在线分析仪的水样水质指标总磷、总氮、化学需氧量 (COD_{Cr})、浊度、氨氮、高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数和实际水样比对。

二、验证方法

2.1 检测条件

温度：-15° C~50° C。

湿度：≤90% RH。

大气压：86 kPa~106kPa。

电源电压：AC 220±22 V，DC 12V/5V。

电源频率：50±0.5 Hz。

周围无强电磁场干扰，无强烈震动。

避免腐蚀性气体及在紫外辐射范围内有吸收的有机和无机气体。

2.2 试剂

2.2.1 水

按 GB/T 11892-1989 方法获得不含还原性物质的蒸馏水。

2.2.2 浊度零点校正液

将蒸馏水通过 0.2 μm 滤膜过滤，收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

2.2.3 浊度标准液

称取 5.00 g 硫酸肼[(N₂H₄)H₂SO₄]溶于 400 ml 水中。另称取 50.0 g 六次甲基四胺 (C₆H₁₂N₄)，溶于 400 ml 水中。将两种溶液混合后，加水至 1000 ml，充分摇匀。在液温 (25±3) °C 的条件下，静置 48 h。该溶液浊度相当于 4000 NTU。保存期为 30 天。

2.2.4 浊度量程校正液

将 2.2.3 浊度标准液用无浊度蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%值。

2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液

称取 0.6000 g 间苯二酚 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 溶于适量水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液的高锰酸盐指数值为 1000.0 mg/L。

2.2.6 高锰酸盐零点校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的高锰酸盐指数工作量程为 0-20mg/L。

2.2.7 高锰酸盐量程校正液

将 2.2.5 高锰酸盐指数标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.8 总氮标准贮备溶液

称取 0.7218 g 硝酸钾 (KNO_3 , 优级纯, 于 105 °C~110 °C 烘干 4 h) 溶于无氨水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总氮浓度为 100.0 mg/L。加入 2 ml 三氯甲烷为保护剂, 至少可稳定 6 个月。

2.2.9 总氮零点校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总氮工作量程为 0-10mg/L。

2.2.10 总氮量程校正液

将 2.2.8 总氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液

称取 1.7004g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 优级纯, 于 120 °C 下烘干 2 h) 溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液化学需氧量浓度为 2000.0 mg/L。此溶液在 2 °C~5 °C 下贮存, 可稳定保存一个月。

2.2.12 化学需氧量零点校正液

将 5.3.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的化学需氧量的工作量程为 0-50mg/L。

2.2.13 化学需氧量量程校正液

将 2.2.11 化学需氧量标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.14 总磷标准贮备溶液

称取 0.2197g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 优级纯) 和 0.1 g 十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 随后共溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总磷浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.15 总磷零点校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总磷的工作量程为 0-5mg/L。

2.2.16 总磷量程校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.17 氨氮标准贮备溶液

称取 3.189 g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯) 和 10g 对甲苯磺酸钠 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2h, 随后共溶于适量水中, 移至 2000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液氨氮浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.18 氨氮零点校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的氨氮的工作量程为 0-10mg/L。

2.2.19 氨氮量程校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.3 检测方法

2.3.1 检出限

仪器的检出限采用实际测试方法获得。

测试方法: 3 倍检出限浓度配制标准溶液或者空白样品, 测定 8 次。

检出限 (DL) 按公式 (1) 计算:

$$\text{DL} = 2.998 \times S \dots\dots\dots$$

(1)

式中: DL——检出限;

S——8 次平行样测定值的标准偏差。

2.3.2 重复性

重复性检查是对量程 50% 浓度测定结果的检查, 以相对标准偏差判定。

检查方法：计算每个样品连续测定 6 次结果相对标准偏差，并与相关指标性能要求进行比较。相对标准偏差（RSD）按公式（2）计算：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：RSD——相对标准偏差；

n——测定次数；

X_i ——第 i 次测定值；

$\bar{X}$ ——测定均值。

2.3.3 示值误差

般按规定浓度样品测定结果的相对误差进行检查。

以相对误差检查准确度时，样品浓度为量程的 50%。

相对误差的检查方法：测定 6 次检验浓度的样品，计算其均值与真值的相对误差，与相关指标性能要求进行比较。相对误差（RE）按公式（3）计算：

$$RE = \frac{\bar{x} - C}{C} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：RE——相对误差；

$\bar{x}$ ——6 次测定平均值；

C——参照值（标准样品保证值或按标准方法配制的受控样品浓度值）。

2.3.4 零点漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.5 量程漂移

按照国家水质自动分析仪技术要求（HJ/T 96～HJ/T 104 等）进行，并判定结果。

2.3.6 实际水样对比

实际水样对比依照《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等进行比对，比对实验应与全光谱水质分析仪的水样相同。若仪器需要过滤水样，则比对实验水样可采用相同过滤材料过滤（但不得改

变水体中污染物的成分和浓度)，并采用分样的方式，将一个样品分装至 2 或 3 个采样瓶中，分别由全光谱水质分析仪和实验室进行分析，并按照性能要求判定结果。

实际水样比对相对误差按公式（4）计算：

$$RE = \frac{X_i - X_l}{X_l} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：Xi——全光谱水质分析仪测定值；
Xl——比对实验的测定值（2 次测定平均值）。

三、验证结果

3.1 性能要求

全光谱多参数水质分析仪性能指标应满足表 1 要求。

表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标

监测项目	检出限	重复性	示值误差	漂移		标准曲线 相关系数	室外实际水样比 对
				零点 漂移	量程 漂移		
总磷	0.01 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.02 >BIII, ±15%
总氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.3 >BIII, ±15%
化学需氧量	2 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±5 >BIII, ±15%
浊度	-	±5%	±5%	±5%	±5%	-	±15%
氨氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.2 >BIII, ±20%
高锰酸盐指数	1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±1.5 >BIII, ±15%

* B—GB 3838-2002 表 1 中相应的水质类别标准限值。

3.2 结果表示形式

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

3.3 方法学验证

本报告使用空白样品、20%量程标液、80%量程标液、不同浓度梯度标液、Ⅲ类以上实际水样和Ⅲ类以下实际水样开展方法学验证。

3.3.1 总磷验证结果

总磷量程范围为 0-5 mg/L，总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.009 mg/L、重复性为 1.2%、示值误差为 2.35%、量程漂移为 0.25%、零点漂移为 0.28%、标准曲线相关系数为 0.99502、Ⅲ类以上实际水样比对为 0.01 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 10.02%，全部符合该团体标准性能要求。

3.3.2 总氮验证结果

总氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L，总氮指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.05 mg/L、重复性为 0.05%、示值误差为 7.42%、量程漂移为 0.28%、零点漂移为 1.15%、标准曲线相关系数为 0.99517、Ⅲ类以上实际水样比对为 0.18 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 10.01%，全部符合该团体标准性能要求。

3.3.3 化学需氧量验证结果

化学需氧量量程范围为 0.00-50.0 mg/L，化学需氧量指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.15 mg/L、重复性为 0.26%、示值误差为 8.07%、量程漂移为 1.16%、零点漂移为 1.87%、标准曲线相关系数为 0.99512、Ⅲ类以上实际水样比对为 3.47 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 8.06%，全部符合该团体标准性能要求。

3.3.4 浊度验证结果

浊度量程范围为 0.00-200 NTU，浊度指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的重复性为 3.01%、示值误差为 2.37%、量程漂移为 1.15%、零点漂移为 1.74%、实际水样比对为 5.41%，全部符合该团体标准性能要求。

3.3.5 氨氮验证结果

氨氮量程范围为 0.00-10.0 mg/L，总磷指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.05 mg/L、重复性为 1.50%、示值误差为 5.68%、量程漂移为 2.55%、零点漂移为 3.75%、标准曲线相关系数为 0.99618、Ⅲ类以上实际水样比对为 0.12 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 15.57%，全部符合该团体标准性能要求。

3.3.6 高锰酸盐指数验证结果

高锰酸盐指数量程范围为 0.00-20.0 mg/L，高锰酸盐指数指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.78 mg/L、重复性为 1.15%、示值误差为 1.24%、量程漂移为 0.05%、零点漂移为 1.85%、标准曲线相关系数为 0.99502，Ⅲ类以上实际水样比对为 0.66 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 9.74%，，全部符合该团体标准性能要求。

四、验证结论

验证结果显示，全光谱参数水质在线分析仪符合团体标准《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中要求的总磷、总氮、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、浊度、氨氮、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数、与实际水样比对误差，皆符合团体标准性能指标要求。



广东省分析测试协会团体标准

方法确认报告

项目名称：全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法

委托单位：深圳万物传感科技有限公司

验证单位：暨南大学分析测试中心

编制：余翔

分析测试中心

验证时间：2025 年 3 月 10 日-2025 年 4 月 10 日

一、验证内容

1.1 方法来源

深圳万物传感科技有限公司

1.2 验证指标

验证《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中全光谱参数水质在线分析仪的水样水质指标总磷、总氮、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、浊度、氨氮、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数和实际水样比对。

二、验证方法

2.1 检测条件

温度： $-15^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

湿度： $\leq 90\%\text{RH}$ 。

大气压： $86\text{ kPa}\sim 106\text{ kPa}$ 。

电源电压： $\text{AC } 220\pm 22\text{ V}$ ， $\text{DC } 12\text{V}/5\text{V}$ 。

电源频率： $50\pm 0.5\text{ Hz}$ 。

周围无强电磁场干扰，无强烈震动。

避免腐蚀性气体及在紫外辐射范围内有吸收的有机和无机气体。

2.2 试剂

2.2.1 水

按 GB/T 11892-1989 方法获得不含还原性物质的蒸馏水。

2.2.2 浊度零点校正液

将蒸馏水通过 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤，收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

2.2.3 浊度标准液

称取 5.00 g 硫酸肼 $[(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于 400 ml 水中。另称取 50.0 g 六次甲基四胺（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ），溶于 400 ml 水中。将两种溶液混合后，加水至 1000 ml ，充分摇匀。在液温 $(25\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 的条件下，静置 48 h 。该溶液浊度相当于 4000 NTU 。保存期为 30 天 。

2.2.14 总磷标准贮备溶液

称取 0.2197g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 优级纯) 和 0.1 g 十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 随后共溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液总磷浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.15 总磷零点校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的总磷的工作量程为 0-5mg/L。

2.2.16 总磷量程校正液

将 2.2.14 总磷标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.2.17 氨氮标准贮备溶液

称取 3.189 g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯) 和 10g 对甲苯磺酸钠 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$, 优级纯), 于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2h, 随后共溶于适量水中, 移至 2000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 该溶液氨氮浓度为 1000.0 mg/L。

2.2.18 氨氮零点校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 20%, 本研究采用的氨氮的工作量程为 0-10mg/L。

2.2.19 氨氮量程校正液

将 2.2.17 氨氮标准贮备溶液用蒸馏水稀释至工作量程上限值的 80%。

2.3 检测方法

2.3.1 检出限

仪器的检出限采用实际测试方法获得。

测试方法: 3 倍检出限浓度配制标准溶液或者空白样品, 测定 8 次。

检出限 (DL) 按公式 (1) 计算:

$$\text{DL} = 2.998 \times S \dots\dots\dots$$

(1)

式中: DL——检出限;

S——8 次平行样测定值的标准偏差。

2.3.2 重复性

重复性检查是对量程 50% 浓度测定结果的检查, 以相对标准偏差判定。



变水体中污染物的成分和浓度)，并采用分样的方式，将一个样品分装至 2 或 3 个采样瓶中，分别由全光谱水质分析仪和实验室进行分析，并按照性能要求判定结果。

实际水样比对相对误差按公式（4）计算：

$$RE = \frac{x_i - x_l}{x_l} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：Xi——全光谱水质分析仪测定值；
Xl——比对实验的测定值（2 次测定平均值）。

三、验证结果

3.1 性能要求

全光谱多参数水质分析仪性能指标应满足表 1 要求。

表 1 全光谱多参数水质分析仪性能指标

监测项目	检出限	重复性	示值误差	漂移		标准曲线 相关系数	室外实际水样比 对
				零点 漂移	量程 漂移		
总磷	0.01 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.02 >BIII, ±15%
总氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.3 >BIII, ±15%
化学需氧量	2 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±5 >BIII, ±15%
浊度	-	±5%	±5%	±5%	±5%	-	±15%
氨氮	0.1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±0.2 >BIII, ±20%
高锰酸盐指数	1 mg/L	±5%	±10%	±5%	±5%	≥0.995	<BIII, ±1.5 >BIII, ±15%

* B—GB 3838-2002 表 1 中相应的水质类别标准限值。

3.2 结果表示形式

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

3.3 方法学验证

本报告使用空白样品、20%量程标液、80%量程标液、不同浓度梯度标液、III类以上实际水样和III类以下实际水样开展方法学验证。

3.3.6 高锰酸盐指数验证结果

高锰酸盐指数量程范围为 0.00-20.0 mg/L，高锰酸盐指数指标的全光谱多参数水质在线分析仪检测结果计算出的检出限为 0.15 mg/L、重复性为 0.01%、示值误差为-0.03%、量程漂移为 0.02%、零点漂移为 1.55%、标准曲线相关系数为 0.999，Ⅲ类以上实际水样比对为 1.21 mg/L，Ⅲ类以下实际水样比对为 9.81%，，全部符合该团体标准性能要求。

四、验证结论

验证结果显示，全光谱参数水质在线分析仪符合团体标准《全光谱多参数水质在线分析仪技术要求及检测方法》中要求的总磷、总氮、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、浊度、氨氮、高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）的检出限、重复性、示值误差、量程漂移、零点漂移、标准曲线相关系数、与实际水样比对误差，皆符合团体标准性能指标要求。