

### 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 356-2019

代替 HJ/T 356-2007

# 水污染源在线监测系统(COD<sub>cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N等)数据有效性判别技术规范

Technical specification for data validity of wastewater on-line monitoring system ( $COD_{Cr}$ ,  $NH_3$ -N et al.)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-24 发布

2020-03-24 实施

生 态 环 境 部 发布

## 目 次

前	吉	ii
1	适用范围	1
	规范性引用文件	
3	术语和定义	1
4	数据有效性判别流程	2
5	数据有效性判别指标	2
6	数据有效性判别方法	4
7	有效均值的计算	5
8	无效数据的处理	5

#### 前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》,规范水污染源在线监测数据有效性判别技术要求,制订本标准。

本标准规定了利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、氨氮( $NH_3$ -N)、总磷(TP)、总氮(TN)、pH值、温度和流量等监测数据的有效性判别流程、数据有效性判别指标、数据有效性判别方法以及有效均值的计算。本标准适用于利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、氨氮( $NH_3$ -N)、总磷(TP)、总氮(TN)、pH值、温度和流量监测数据的有效性判别。

本标准是对《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范(试行)》(HJ/T 356-2007)的修订。

本标准首次发布于 2007 年,原起草单位为上海市环境监测中心。本次为第一次修订。 本次修订的主要内容如下:

- ——名称修改为《水污染源在线监测系统(COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 等)数据有效性判别技术规范》;
- ——删除了紫外(UV)吸收水质自动分析仪与实验室国家标准方法进行实际水样比对试验的数据有效性判别要求;
  - ——增加了数据有效性判别流程;
  - ——增加了明渠流量计的数据有效性判别要求:
  - ——增加了有效监测数据数量的规定;
  - ——增加了有效月均值的计算;
- ——修订了化学需氧量、氨氮、总磷、总氮水质自动分析仪与实验室国家标准方法进行 实际水样比对试验和标准样品试验的数据有效性判别要求;
  - ——修订了数据有效性的相关规定;
  - ——修订了缺失数据的处理。

自本标准实施之日起,《水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范(试行)》(HJ/T 356-2007) 废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位:中国环境监测总站、湖北省环境监测中心站、中国环境科学研究院。

本标准生态环境部 2019 年 12 月 24 日批准。

本标准自 2020 年 3 月 24 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水污染源在线监测系统(COD<sub>cr</sub>、NH₃-N 等)数据有效性判别技术规范

#### 1 适用范围

本标准规定了利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、氨氮( $NH_3$ -N)、总磷(TP)、总氮(TN)、pH 值、温度和流量等监测数据的有效性判别流程、数据有效性判别指标、数据有效性判别方法、有效均值的计算以及无效数据的处理。

本标准适用于利用水污染源在线监测系统获取的化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、氨氮( $NH_3$ -N)、总磷(TP)、总氮(TN)、pH 值、温度和流量监测数据的有效性判别。

#### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

GB/T 6920 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB/T 13195 水质 水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法

HJ 355-2019 水污染源在线监测系统运行技术规范

HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

HJ 536 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

HJ 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ/T 70 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3. 1

#### 水污染源在线监测系统 wastewater on-line monitoring system

由实现水污染源流量监测、水污染源水样采集、水污染源水样分析及分析数据统计与上传等功能的软硬件设施组成的系统。

3. 2

#### 水污染源在线监测仪器 wastewater on-line monitoring equipment

水污染源在线监测系统中用于在线连续监测污染物浓度和排放量的仪器、仪表。

3. 3

#### 有效数据 validity data

水污染源在线监测系统正常采样监测时段获得的经审核符合质量要求的数据。

#### 4 数据有效性判别流程

水污染源在线监测系统的运行状态分为正常采样监测时段和非正常采样监测时段。

正常采样监测时段获取的监测数据,根据本标准第5章、第6章规定的数据有效性判别标准,进行有效性判别。

非正常采样监测时段包括仪器停运时段、故障维修或维护时段、校准校验时段,在此期间,无论在线监测系统是否获得或输出监测数据,均为无效数据。

数据有效性判别流程见图 1。

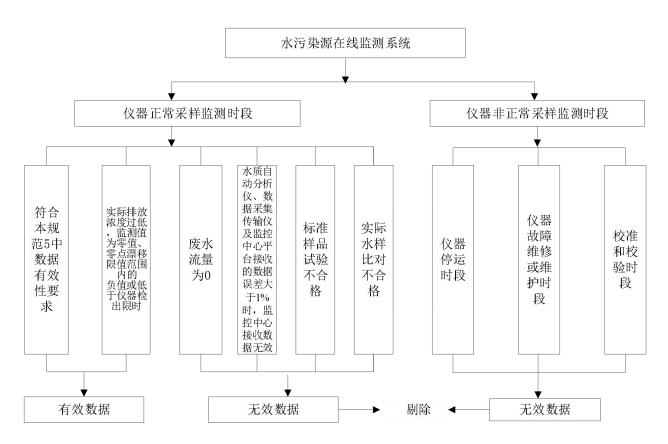


图1 水污染源在线监测系统数据有效性判别流程图

#### 5 数据有效性判别指标

#### 5.1 实际水样比对试验误差

#### 5.1.1 COD<sub>cr</sub>、TOC、NH<sub>3</sub>-N、TP、TN 水质自动分析仪

对每个站点安装的 COD<sub>Cr</sub>、TOC、NH<sub>3</sub>-N、TP、TN 水质自动分析仪进行自动监测方法与表 1 中规定的国家环境监测分析方法标准的比对试验,两者测量结果组成一个测定数据对,至少获得 3 个测定数据对。比对过程中应尽可能保证比对样品均匀一致,实际水样比对试验结果应满足 HJ 355-2019 表 1 的要求。按照下列公式(1)、(2)分别计算实际水样比对试验的绝对误差、相对误差:

实际水样比对试验绝对误差计算公式:

$$C = x_n - B_n \tag{1}$$

实际水样比对试验相对误差计算公式:

$$\Delta C = \frac{X_n - B_n}{B_n} \times 100\% \tag{2}$$

式中: C——实际水样比对试验绝对误差, mg/L;

ΔC——实际水样比对试验相对误差,%;

 $x_n$  — 第 n 次测量值,mg/L;

 $B_n$ ——第 n 次国家环境监测分析方法的测定值, mg/L;

n——比对次数。

#### 5.1.2 pH 水质自动分析仪与温度计

对每个站点安装的 pH 水质自动分析仪、温度计进行自动监测方法与表 1 中规定的国家环境监测分析方法标准的比对试验,两者测量结果组成一个测定数据对,比对过程中应尽可能保证比对样品均匀一致,实际水样比对试验结果应满足 HJ 355-2019 表 1 的要求。按照下列公式(3)计算实际水样比对试验的绝对误差:

实际水样比对试验绝对误差计算公式:

$$C = x - B \tag{3}$$

式中: C——实际水样比对试验绝对误差, pH 无量纲或 $\circ$ C;

x——pH 水质自动分析仪(温度计)测量值,pH 无量纲或℃;

B——国家环境监测分析方法的测定值,pH 无量纲或℃。

表1 实际水样国家环境监测分析方法

项目	分析方法名称	标准号
COD	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	НЈ 828
$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70
NILL NI	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	НЈ 535
NH <sub>3</sub> -N	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	НЈ 536
TP	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893
TN	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	НЈ 636
pH值	水质 pH值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920
水温	水质 水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法	GB/T 13195

#### 5.2 标准样品试验误差

标准样品试验包括自动标样核查、标准溶液验证。

对每个站点安装的 COD<sub>Cr</sub>、TOC、NH<sub>3</sub>-N、TP、TN 水质自动分析仪,采用有证标准样品作为质控考核样品,用浓度约为现场工作量程上限值 0.5 倍的标准样品进行自动标样核查试验,试验结果应满足 HJ 355-2019 表 1 的要求,否则应对仪器进行自动校准,仪器自动校

准完成后应使用标准溶液进行验证(可使用自动标样核查代替该操作),验证结果应满足 HJ 355-2019 表 1 的要求。按照下列公式(4)计算标准样品试验相对误差:

$$\Delta A = \frac{x - B}{B} \times 100\% \tag{4}$$

式中: Δ4——标准样品试验相对误差,%;

x——标准样品测试值, mg/L;

B——标准样品标准值, mg/L。

#### 5.3 超声波明渠流量计比对试验误差

对每个站点安装的超声波明渠流量计进行自动监测方法与手工监测方法的比对试验, 比对试验的方法按照 HJ 355 的相关规定进行,比对试验结果应满足 HJ 355-2019 表 1 的要求。

#### 6 数据有效性判别方法

#### 6.1 有效数据判别

- 6.1.1 正常采样监测时段获取的监测数据,满足本标准第5章规定的数据有效性判别标准,可判别为有效数据。
- 6.1.2 监测值为零值、零点漂移限值范围内的负值或低于仪器检出限时,需要通过现场检查、实际水样比对试验、标准样品试验等质控手段来识别,对于因实际排放浓度过低而产生的上述数据,仍判断为有效数据。
- 6.1.3 监测值如出现急剧升高、急剧下降或连续不变时,需要通过现场检查、实际水样比对试验、标准样品试验等质控手段来识别,再做判别和处理。
- 6.1.4 水污染源在线监测系统的运维记录中应当记载运行过程中报警、故障维修、日常维护、校准等内容,运维记录可作为数据有效性判别的证据。
- 6.1.5 水污染源在线监测系统应可调阅和查看详细的日志,日志记录可作为数据有效性判别的证据。

#### 6.2 无效数据判别

- 6.2.1 当流量为零时,在线监测系统输出的监测值为无效数据。
- 6.2.2 水质自动分析仪、数据采集传输仪以及监控中心平台接收到的数据误差大于 1%时, 监控中心平台接收到的数据为无效数据。
- 6.2.3 发现标准样品试验不合格、实际水样比对试验不合格时,从此次不合格时刻至上次校准校验(自动校准、自动标样核查、实际水样比对试验中的任何一项)合格时刻期间的在线监测数据均判断为无效数据,从此次不合格时刻起至再次校准校验合格时刻期间的数据,作为非正常采样监测时段数据,判断为无效数据。
- 6.2.4 水质自动分析仪停运期间、因故障维修或维护期间、有计划(质量保证和质量控制) 地维护保养期间、校准和校验等非正常采样监测时间段内输出的监测值为无效数据,但对该 时段数据作标记,作为监测仪器检查和校准的依据予以保留。

6.2.5 判断为无效的数据应注明原因,并保留原始记录。

#### 7 有效均值的计算

#### 7.1 数据统计

正常采样监测时段获取的有效数据, 应全部参与统计。

监测值为零值、零点漂移限值范围内的负值或低于仪器检出限,并判断为有效数据时,应采用修正后的值参与统计。修正规则为:  $COD_{Cr}$ 修正值为 2mg/L、 $NH_3$ -N 修正值为 0.01mg/L、TP 修正值为 0.005mg/L、TN 修正值为 0.025mg/L。

#### 7.2 有效日均值

有效日均值是对应于以每日为一个监测周期内获得的某个污染物(COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、TN)的所有有效监测数据的平均值,参与统计的有效监测数据数量应不少于当日应获得数据数量的 75%。有效日均值是以流量为权的某个污染物的有效监测数据的加权平均值。

有效日均值的加权平均值计算公式如式(5)所示:

$$C_{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_{i} Q_{i}}{\sum_{i=1}^{n} Q_{i}}$$
 (5)

式中:  $C_d$  一有效日均值, mg/L;

 $C_i$  — 第 i 个有效监测数据, mg/L;

 $Q_i$ —— $C_i$ 对应时段的累积流量, $m^3$ 。

#### 7.3 有效月均值

有效月均值是对应于以每月为一个监测周期内获得的某个污染物(COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、TN)的所有有效日均值的算术平均值,参与统计的有效日均值数量应不少于当月应获得数据数量的 75%。

有效月均值的算术平均值计算公式如式(6)所示:

$$C_{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_{di}}{n}$$
 (6)

式中: Cm——有效月均值, mg/L;

 $C_{di}$  — 第 i 个有效日均值,mg/L;

n——当月参与统计的有效日均值的数量。

#### 8 无效数据的处理

正常采样监测时段,当  $COD_{Cr}$ 、 $NH_3$ -N、TP 和 TN 监测值判断为无效数据,且无法计算有效日均值时,其污染物日排放量可以用上次校准校验合格时刻前 30 个有效日排放量中的最大值进行替代,污染物浓度和流量不进行替代。

非正常采样监测时段,当 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP 和 TN 监测值判断为无效数据,且无法计算有效日均值时,优先使用人工监测数据进行替代,每天获取的人工监测数据应不少于 4次,替代数据包括污染物日均浓度、污染物日排放量。如无人工监测数据替代,其污染物日排放量可以用上次校准校验合格时刻前 30 个有效日排放量中的最大值进行替代,污染物浓度和流量不进行替代。

流量为零时的无效数据不进行替代。