

附件 1

海水水质船载走航自动监测系统比对测试方案

一、测试要求

(一) 基本要求

1. 监测参数

水温、盐度、pH、溶解氧、浊度、叶绿素 a、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和活性磷酸盐等 10 项。

其中氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和活性磷酸盐等参数要求具备自动绘制校准曲线、自动稀释、自动质控和空白核查功能。

2. 监测频率

水温、盐度、pH、溶解氧、浊度、叶绿素 a，至少每 5 分钟一次；氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、活性磷酸盐，至少每 30 分钟一次。

3. 监测层次

表层海水（水面以下 1~2 米）。

4. 集成方式

集成在海洋环境监测船舶上，具有水样采集和预处理单元、分析单元、控制单元、数据采集与传输单元，可实现海水水质指标走航自动监测。

5.数据传输

(1) 应具备采集系统各单元工作状态参数、工作日志、故障和维护信息、监测数据、质控数据及经纬度信息等功能。

(2) 自动监测数据应与水样采集、测量时间及其经纬度信息等一一对应，其中经纬度信息应通过北斗定位系统获取。

(3) 具有数据存储和备份功能，存储空间不低于 4G。可通过北斗短报文、4G 或 5G 网络等多种通信方式进行数据传输。

(4) 应具备数据和信息自动实时上传功能，以及特殊情况下未能自动实时上传时的自动补传功能。

(二) 一般要求

1.外观和结构

(1) 系统机柜标牌应符合 GB/T 13306 的规定，应在机柜正面显著位置标记系统型号、名称及生产单位等信息。

(2) 系统机柜应防冲击，整体防护等级达到 IP55 及以上，机柜表面应耐盐碱、耐化学腐蚀、耐高温、耐紫外线照射。

(3) 系统机柜内部、重要部件和电路控制等部分均应具有耐高盐、耐高温高湿、耐颠簸冲击等防护设计。

(4) 宜采用模块化结构设计，以方便在船舶上的搬运、安装和维修维护为原则。

2.环境适应性

运行环境温度：0~45℃；相对湿度：≤95%；倾斜、摇摆角度 0~22.5°；三级海况条件下正常运行。

3.电源适应性

系统应适配 220V (±10%) 交流或 9~36V 直流等类型电源；系统应配置蓄电池等备用电源，在断电情况下，备用电源可支撑分析单元工作 30 分钟以上。

4.系统安全

系统应满足 GB/T 8355 中的绝缘电阻、绝缘强度、防雷保护等安全要求。

(1) 绝缘电阻

在正常环境条件下，关闭系统电路状态时，采用直流 500 V 绝缘阻抗计，接地装置与系统机柜金工件之间的绝缘电阻不小于 $20 \times 10^6 \Omega$ 。

(2) 绝缘强度

在正常环境条件下，关闭系统电路状态时，接地装置与系统机柜金工件之间，施加 50 Hz、1500 V 的交流电压 1 分钟，无异常现象（电弧和击穿等）。

(3) 防雷保护

系统内集中了多种电气系统，应具有电源防雷、通讯防雷等相关设备，并使需要有保护接地的各类设备和线路就近接地。

5. 系统安装

(1) 系统在船舶上的安装应牢固、安全，电路和硬件的连接处应具备安全防护措施。

(2) 系统安装基础应牢固稳定，固定装置应有抗震缓冲措施。

(3) 系统机柜周边应留出足够的操作空间，方便安装、维护、检修和拆卸等操作。

(三) 系统技术要求

1. 水样采集和预处理单元

(1) 应避免船舶自身对水样采集的影响和干扰。

(2) 可根据监测需求采集表层海水样品。

(3) 水样采集管路应设计合理，流向标识清晰，便于安装及维护。应在水样采集管路上设置人工采样口，人工采样口的位置宜靠近分析单元进水口。

(4) 水样采集管路的固定应满足在船舶全速航行时安全运行，脱离船体部分的管路应进行加固及保护处理，水面以下的水样采集管路应有配重，并具备防冲击、防生物附着等保护措施。

(5) 水样采集泵流量可调，泵扬程满足预定深度海水的抽取

需求，可连续运行 12 小时以上，并具备自动启停功能。

(6) 水温、pH、盐度、浊度、溶解氧、叶绿素等自动分析设备应直接进行测量，水样不做预处理。

(7) 应设有多级过滤装置，并应根据不同监测指标的测试要求，对水样进行过滤，用于分析营养盐的水样需经 0.45 μm 滤膜或相当材料过滤，过滤通量应至少满足系统连续运行 15 天。

(8) 水样采集和预处理单元的工作周期不大于 10 分钟。

(9) 具有备份采样和储存样品功能，过滤后的水样可同步分装至留样采样瓶储存，满足样品复核、比对检测需求。

2.分析单元

(1) 自动分析设备应具有异常信息记录、关键参数和日志的记录与输出等功能。

(2) 硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、活性磷酸盐自动分析设备应具有自动标线、自动质控样品核查、空白核查等功能。

(3) 自动分析设备使用的试剂保质期不少于 15 天，至少应满足 500 次样品测试需求。

(4) 采用湿化学法原理的自动分析设备，检测周期不大于 30 分钟。

3.控制单元

(1) 应具备手动和自动控制方式，其中自动控制方式包括定时模式、定点模式、连续模式等多种工作模式，控制方式和工作模式可实现远程切换。

(2) 应具备系统控制交互功能，可对各系统单元的工作状态参数、监测信息、数据、分析参数和运行日志等进行查询和设置。

(3) 应具有自动故障诊断、异常信息记录和报警、监测数据和核查数据超标报警等功能。当出现部件故障、取样故障、漏液、缺试剂等报警情况时，系统可自动停止。

(4) 应具有对水样采集和预处理单元、分析单元的自动清洗控制功能。

(5) 意外断电时，可自动记录和上传断电和恢复供电时间，控制分析单元完成样品测试，并自动备份已保存的数据。

(6) 断电并恢复供电后，控制水样采集和预处理单元自动排出管路中留存的水样，控制分析单元自动清洗，自动复位。

二、实验室性能测试

(一) 测试方式

海水水质船载走航自动监测系统性能测试在组织单位指定的实验室内开展，通过对船载走航自动监测系统的性能测试考察系统性能。

(二) 测试内容

测试内容包括检出限、精密度、正确度、零点漂移、跨度漂移、线性、盲样和加标回收（表 1）。

表 1 船载走航自动监测系统性能测试内容

参数	检出限	精密度	正确度	零点漂移	跨度漂移	线性	盲样	加标回收
水温	—	—	√	—	—	—	—	—
盐度	—	√	√	—	—	—	√	—
浊度	—	√	√	√	—	—	—	—
pH	—	√	√	—	—	—	√	—
溶解氧	—	√	√	—	—	—	—	—
叶绿素 a	—	√	√	—	—	—	—	—
氨氮	√	√	√	√	√	√	√	√
硝酸盐氮	√	√	√	√	√	√	√	√
亚硝酸盐氮	√	√	√	√	√	√	√	√
活性磷酸盐	√	√	√	√	√	√	√	√

1. 标准曲线

按照《海水水质国控网监测作业指导书》中的要求，分别配制亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、活性磷酸盐标准系列溶液，按照仪器说明书调试设备，待仪器稳定后，测试各标准系列溶液，

并用最小二乘法进行线性拟合，绘制标准曲线，得到线性相关系数，曲线斜率、截距等。

2. 检出限

采用空白加标方式，以陈化半年以上且经过滤的大洋海水为基体，按照标准方法中给出检出限值的 3-5 倍加标，制备不少于 7 个空白加标平行样，用船载走航自动监测系统测定样品中目标物的含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，检出限计算公式如下：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中： MDL —方法检出限； n —样品的平行测定次数； t —自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）； S — n 次平行测定的标准偏差。其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 2 取值。

表 2 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

本方法计算的检出限以下述条件为前提：任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

3.精密度

以陈化大洋海水为基体，制备低、中、高浓度加标样品（加标浓度分别为：亚硝酸盐氮 0.010、0.030、0.100mg/L，硝酸盐氮 0.030、0.100、0.200mg/L，氨氮 0.020、0.050、0.100mg/L，活性磷酸盐 0.010、0.030、0.100mg/L），每个浓度加标样品连续测定 6 次，计算相对标准偏差。

pH、盐度、浊度选择有证标准样品或与仪器校准不同源的有证标准物质溶液，每个指标至少选择 2 个理论值不同的标准样品或不同源标准物质，每个连续测定至少 6 次，计算相对标准偏差。

水温、溶解氧采用仪器比对方式，在恒温水槽内，分别设置 10°C、20°C 和 35°C，以处于检定有效期的温度计和溶解氧传感器为参比，每个温度点读数稳定后每隔 10min 读数一次，连续读 6 次数，计算相对标准偏差。

相对标准偏差计算公式如下：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \times 100\%$$

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， mg/L 。

4. 正确度

按照 3、精密度获取的测定数据，计算加标回收率、判断是否处于理论值 \pm 不确定度范围以及与比对参考值间的绝对误差等，考察仪器正确度。

海洋中心制备并发放海水基体营养盐盲样，每个指标分别测定 6 次，计算相对标准偏差，同时对比测定结果与理论值的差异情况，评价方法的正确度。

5. 零点漂移

连续测定 3 次空白溶液（去离子水或陈化海水），取平均值作为初期零值。再连续测试 10 次（每两次测试间隔 1 小时以上），不允许屏蔽负值。零点漂移计算公式如下：

$$W_0 = \frac{|x_0 - x_i|}{S} \times 100\%$$

式中： W_0 ——零点漂移，取各次计算结果的最大值， mg/L ； x_0 ——初期零浓度值，前 3 次测定的算术平均值， mg/L ； x_i ——第 i ($i > 3$) 次测量值， mg/L ； S ——指定量程浓度（浊度 1000 NTU，氨氮 0.16 mg/L ，硝酸盐氮 0.2 mg/L ，亚硝酸盐氮 0.05 mg/L ，磷酸盐 0.2

mg/L)

浊度的零点漂移按照绝对误差检验，计算公式如下：

$$W_0 = x_0 - x_i$$

式中： W_0 —零点漂移，取各次计算结果绝对值的最大值； x_0 —初期零浓度值，前 3 次测定的算术平均值； x_i —第 i ($i > 3$) 次测量值。

6. 跨度漂移

连续测定 3 次标准溶液(氨氮 0.12 mg/L, 硝酸盐氮 0.16 mg/L, 亚硝酸盐氮 0.04 mg/L, 活性磷酸盐 0.16 mg/L)，计算平均值作为初期浓度值。再连续测试 10 次（每两次测试间隔 1 小时以上）。跨度漂移计算公式如下：

$$W = \frac{|x_{p0} - x_{pi}|}{S} \times 100\%$$

式中： W —跨度漂移，取各次计算结果的最大值； x_{p0} —初期浓度值，前 3 次测定的算术平均值； x_{pi} —第 i ($i > 3$) 次测量值； S —指定量程浓度（浊度 1000 NTU，氨氮 0.16 mg/L，硝酸盐氮 0.2 mg/L，亚硝酸盐氮 0.05 mg/L，磷酸盐 0.2 mg/L）。

(三) 测试要求

1. 测试样品

测试使用的样品和标准溶液均由海洋中心统一提供。

2.测试数据

性能测试数据应上传原始数据，不得对数据进行筛选或屏蔽。

3.设备运行

开展性能测试期间，不得对自动监测设备做任何形式的核查、校准或维护，如遇系统故障则认定为缺测，不得补测。

三、现场测试

（一）测试方式

1.开展不少于 2 个周期的现场测试。以连续自动运行 7 天为一个测试周期，测试期间全程无人值守，自主运行。单个周期结束后可对系统进行运维，单次运维时间不超过 4h。

2.系统运行期间，每天定时开始采样，采样时段为 6:00~18:00，6:00 所有设备采集第一个样品，其中多参数水质仪（水温、溶解氧、盐度、pH、溶解氧、浊度、叶绿素 a）采样间隔应不高于 5 分钟，营养盐分析仪（亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、活性磷酸盐）采样间隔应不高于 30 分钟。

3.船载走航自动监测系统应按照测定时间和频率要求，计算每日自动开关机时间，并确保每日 6:00 采集第一个营养盐样品

前，首先完成标准曲线绘制、空白样测试、质控样测试。如曲线、空白和质控一次测试未能符合要求，应设置系统自动重复测定至符合要求为止。

4.每日运行期间，应至少于 9:00、12:00、15:00 分别连续测定曲线中间点溶液、空白样和质控样，系统不能根据曲线中间点溶液测试数据对设备进行自动校准。当上述测试不通过时，本次与上次核查之间的监测数据视为无效数据。

（二）实验室比对

1.比对指标

亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、活性磷酸盐。

2.比对时间

比对测试的第 5~7 天开展留样，每日 6:00、9:00、12:00、15:00 分别留样，并与实验室手工分析开展比对。

3.比对样品采集与预处理

利用船载走航监测系统的留样功能，在样品过滤后、进入营养盐分析单元前，同步将水样分装至留样采样瓶中作为实验室比对样品，并在船载走航自动监测系统中冷藏保存。

每日营养盐留样样品由船上工作人员统一在当日走航测试完成后转移至冰柜中冷冻保存。

4. 比对样品分析方法

实验室分析按表 4 规定的方法执行。

表 4 实验室比对样品分析方法

监测项目	方法编号	方法名称
氨氮	GB17378.4-2007/36.1、36.2 HY/T 147.1/HJ 442.3	靛酚蓝分光光度法、次溴酸盐氧化法、连续流动分析法
硝酸盐氮	GB17378.4-2007/38.1 HY/T 147.1/HJ 442.3	镉柱还原法、连续流动分析法
亚硝酸盐氮	GB17378.4-2007/37 HY/T 147.1/HJ 442.3	萘乙二胺分光光度法、连续流动分析法
活性磷酸盐	GB17378.4-2007/39.1 HY/T 147.1/HJ 442.3	磷钼蓝分光光度法、连续流动分析法

5. 所需物料清单

比对样品分析由参与比对分析任务单位按照标准方法中的要求准备所需试剂、溶液、实验器具等材料，正确度控制应使用海水基体质控样品。

四、监测结果报送

(一) 实验室性能测试的所有数据及配套原始记录，在实验室性能测试完成后 1 日内报送海洋中心。原始记录应为由自动监测系统直接导出的且未经任何修订处理的数据。

(二) 现场测试的所有数据应实现实时传输，参加比测单位

应于比测前与海洋中心对接传输协议并将系统实时监控视频、系统控制软件接入海洋中心指定系统，确保船载走航自动监测系统工作视频、监测数据等实时传输。