《水质 化学需氧量的测定

连续流动分析-分光光度法》

（√征求意见稿 □送审稿 □报批稿）

编制说明

|  |  |
| --- | --- |
| 主编单位： | 辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）、中国水利水电科学研究院 |

2021年05月30日

目 录

[一、工作简况 1](#_Toc73444948)

[1.任务来源 1](#_Toc73444949)

[2.工作过程 1](#_Toc73444950)

[3.主要起草人及其所做的工作 2](#_Toc73444951)

[二、主要内容说明及来源依据 4](#_Toc73444952)

[1.标准编制原则 4](#_Toc73444953)

[2.标准编制的必要性分析 4](#_Toc73444954)

[3.标准主要条文内容说明 5](#_Toc73444955)

[3.1 规定了适应范围 5](#_Toc73444956)

[3.2 规定了规范性引用文件 5](#_Toc73444957)

[3.3 规定了术语定义 6](#_Toc73444958)

[3.4 规定了方法原理 6](#_Toc73444959)

[3.5 规定了所有的试剂和材料 6](#_Toc73444960)

[3.6 规定了所有的仪器设备 6](#_Toc73444961)

[3.7 规定了样品的采集和保存方法 6](#_Toc73444962)

[3.8 规定了分析步骤 7](#_Toc73444963)

[3.9 规定了数据处理方法 8](#_Toc73444964)

[3.10 规定了质量保证与控制要求 8](#_Toc73444965)

[3.11规定了废液处理方法 9](#_Toc73444966)

[4.方法研究与验证 9](#_Toc73444967)

[4.1 方法研究 9](#_Toc73444968)

[4.1.1 主要实验参数 9](#_Toc73444969)

[4.1.2 校准曲线 9](#_Toc73444970)

[4.1.3 方法检出限及测定下限 10](#_Toc73444971)

[4.1.4 测定上限 11](#_Toc73444972)

[4.1.5 精密度测试 11](#_Toc73444973)

[4.1.6 方法准确度 13](#_Toc73444974)

[4.1.7 方法比对 15](#_Toc73444975)

[4.1.7.1统计学检验 15](#_Toc73444976)

[4.1.7.2方法比对评价 17](#_Toc73444977)

[4.2 方法验证 18](#_Toc73444978)

[4.2.1 验证单位及人员 18](#_Toc73444979)

[4.2.2 方法验证方案 19](#_Toc73444980)

[4.2.2.1 方法检出限、测定下限测定 19](#_Toc73444981)

[4.2.2.2 方法精密度的测定 20](#_Toc73444982)

[4.2.2.3 方法准确度的测定 22](#_Toc73444983)

[4.2.3 方法验证过程 24](#_Toc73444984)

[4.2.3.1 筛选方法验证单位 24](#_Toc73444985)

[4.2.3.2 方法验证前期工作 24](#_Toc73444986)

[4.2.3.3 方法验证 24](#_Toc73444987)

[4.2.4 方法验证总结 25](#_Toc73444988)

[4.2.4.1 检出限和测定下限 25](#_Toc73444989)

[4.2.4.2 精密度 25](#_Toc73444990)

[4.2.4.3 准确度 25](#_Toc73444991)

[三、专利情况说明 26](#_Toc73444992)

[四、与相关标准的关系分析 26](#_Toc73444993)

[五、重大分歧或重难点的处理经过和依据 27](#_Toc73444994)

[六、预期效益（报批阶段填写） 27](#_Toc73444995)

[七、其他说明事项 27](#_Toc73444996)

[附件： 28](#_Toc73444997)

编制说明

# 一、工作简况

## 1.任务来源

根据《中国水利学会团体标准管理办法》的要求，编制单位于2020年7月向中国水利学会提交了《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》标准制修订立项申请书。

2020年8月20日，中国水利学会在北京组织召开了《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》立项论证会。通过专家论证并公示后，中国水利学会于2020年12月18日以“关于批准《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》等5项标准立项的通知”（水学[2020]176号）批复了《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》立项，主要编制单位为辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）、中国水利水电科学研究院。

## 2.工作过程

（1）成立标准编制工作组

2020年8月，标准经立项批准后，编制单位成立了标准编制工作组，工作组成员由具有多年化学需氧量分析经验及仪器开发经验的技术人员组成。

（2）查询相关标准和文献资料

2020年8月，根据《中国水利学会团体标准管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外标准和文献。参照《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《GB/T 20001.4 标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》、《GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》、《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）、《水质 化学需氧量的测定 快速消解光光光度法》（HJ/T 399-2007）、《EPA-Method-4104 COD》等国家和行业标准相关要求开展标准编制的前期准备工作。

（3）标准开发研制

2020年8月至10月，标准编制单位开展了标准的研制工作。主要围绕校准曲线、检出限、精密度及准确度等进行方法研制实验，编写了标准文本及编制说明初稿。

（4）组织验证单位开展方法验证

2020年10月至2021年2月，编制单位筛选并邀请了六家方法验证单位，组织各验证单位按照方法验证实施方案开展验证工作，并对各验证单位提交的方法验证报告进行汇总。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

2021年3月至2021年5月，修改完善标准文本及标准编制说明，形成征求意见稿。

（6）征求意见及送审

## 3.主要起草人及其所做的工作

本标准由辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）和中国水利水电科学研究院编制，标准主要起草人为：吕宝阔、万晓红、吴迪、李昆、何雨曦、孙婧妍、温树影、李旭春、吴艳春、金玉嫣、吴文强、葛秋、张悦、李荧荧、孙大明、毛玉凤、夏春龙、李长宏、李慧。

吕宝阔：作为标准方法开发及验证的技术总负责人，负责制定标准编制的技术路线、方法研究及验证的技术方案并组织实施，编制标准文本及编制说明等技术报告。

万晓红：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准编制的技术路线、方法研究及验证工作并向各验证单位提供所需的技术支持，审定标准文本及编制说明。

吴迪：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作，负责组织方法验证相关单位开展方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

李昆：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作，负责组织方法验证相关单位开展方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

何雨曦：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作，负责组织方法验证相关单位开展方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

温树影：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作，具体组织方法验证相关单位开展方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

李旭春：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作，具体组织方法验证相关单位开展方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

# 二、主要内容说明及来源依据

## 1.标准编制原则

（1）监测分析方法的制修订应符合《水利标准化工作管理办法》（水国科[2003]546号）的要求。

（2）制定的标准方法应满足相关水利标准和水资源保护工作的需要，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

（3）标准文本按照GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

（4）监测分析方法的验证工作参考HJ 168《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求开展。

（5）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 2.标准编制的必要性分析

化学需氧量是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物消耗重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。它反映了水中受还原性物质污染的程度，该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一。

化学需氧量作为地表水评价的关键性指标，监测化学需氧量是落实最严格水资源管理制度的重要基础性工作。目前国内对化学需氧量的监测主要采用的是经典的手工化学滴定法（重铬酸盐法），存在着分析强度大、工作效率低、二次污染严重、反应试剂昂贵等问题。随着地表水国家重点水质站、饮用水源地、水功能区等监测工作的开展，化学需氧量的监测任务不断加大，急需一种测量准确、自动化程度高、运行稳定高效、环境友好的标准方法来解放劳动力。

《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》的应用实现了试剂加入、消解、检测、结果分析的全自动化，整个实验过程试剂均在密闭管路中，避免了化学试剂对化验人员的危害。此外，本方法还具有水样和试剂用量少、检测速度快、产废量低、测量结果准确等优势。因此本方法在开展地表水监测的水利、生态环保等部门中推广应用切实可行。

## 3.标准主要条文内容说明

### 3.1 规定了适应范围

本标准规定了测定水中化学需氧量的连续流动分析-分光光度法。

本标准适用于地表水中化学需氧量的测定。

本标准的检出限为1.3mg/L，测定范围为5.2mg/L～200.0mg/L（以O2计）。

样品浓度超过测定范围时，经稀释后测定。

### 3.2 规定了规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本试用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新有效版本适用于本标准。

GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

SL 219 水环境监测规范

### 3.3 规定了术语定义

本标准规定了化学需氧量，并对其进行了定义。

### 3.4 规定了方法原理

本标准规定了连续流动分析-分光光度法测定水中化学需氧量的仪器工作原理和化学反应原理。

### 3.5 规定了所有的试剂和材料

除非另有说明，实验室用水为二级以上纯水；分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

### 3.6 规定了所有的仪器设备

1. 连续流动分析仪：由自动进样器、化学反应单元（包括多通道蠕动泵、泵管、混合反应圈、消解模块）、检测单元（光程为10mm的420nm流动检测池）及数据处理单元等组成。
2. 天平：精度为0.0001g。
3. 一般实验室常用仪器和设备。

### 3.7 规定了样品的采集和保存方法

1. 样品的采集

地表水样品的采集分别按照HJ/T 91的相关规定执行。

1. 样品的保存

样品采集后贮于玻璃瓶中，并尽快分析。如不能尽快分析，应加入硫酸（5.3）至pH<2，在0～4 ℃下避光保存不超过5天。

### 3.8 规定了分析步骤

1. 样品干扰的消除

氯离子为主要干扰物，水样中含有氯离子可使测定结果偏高，加入适量硫酸汞可与氯离子形成稳定的可溶性氯化汞络合物，降低氯离子的干扰。

1. 仪器条件

方法规定了仪器的调试方法。

1. 标准曲线绘制

方法规定了标准曲线的配制过程。

1. 样品分析

按照仪器说明书设定仪器工作参数。开机后，依次泵入反应试剂，消解池加热至150℃，待基线稳定后，取适量标准系列溶液，置于样品杯中，由进样器按程序依次由高浓度到低浓度取样、测定。以化学需氧量的浓度（mg/L）为横坐标，测定信号值（峰高）为纵坐标绘制标准曲线。待测样品按照与标准曲线相同的条件，进行样品的测定。

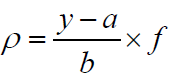
1. 注意事项

方法规定了实验过程中应注意的主要事项。

### 3.9 规定了数据处理方法

1. 结果计算

化学需氧量（COD）以每升样品消耗毫克氧数来表示（O2，mg/L），按式（1）计算。

 （1）

式中：

y—测定信号值（峰高）；

a—标准曲线方程的截距；

b—标准曲线方程的斜率；

*f*—稀释倍数。

1. 结果表示

当CODcr测定结果小于100 mg/L时，结果保留到小数点后第一位；当测定结果大于等于100 mg/L时，测量结果保留三位有效数字。

### 3.10 规定了质量保证与控制要求

1. 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

1. 质量控制

方法规定了实验室质量控制要求、空白试验检查、标准曲线有效性检查的要求。

### 3.11规定了废液处理方法

实验产生的废液中含有铬和汞，应集中处理，并进行明显的标识，委托有资质的单位处理。

## 4.方法研究与验证

### 4.1 方法研究

#### 4.1.1 主要实验参数

消解时间为10min；

消解温度为150 ℃，与标准HJ 828-2017一致；

#### 4.1.2 校准曲线

吸取1000 mg/L的化学需氧量标准使用液20.00 mL、16.00 mL、12.00 mL、8.00 mL、4.00 mL、2.00 mL、1.00 mL和0.00 mL，加水至100 mL容量瓶标线，摇匀。得到浓度分别为200 mg/L、160 mg/L、120 mg/L、80.0 mg/L、40.0 mg/L、20.0 mg/L、10.0 mg/L和0.00 mg/L的化学需氧量工作曲线。置于试管架上，试剂管及进样针管分别泵入试剂和水，消解器加热至150ºC，编辑图表，待基线稳定后开始检测，依次测定各标准溶液吸光度，以测定信号值（峰高）与所对应的化学需氧量的浓度（mg/L）绘制校准曲线。校准曲线见表2-1。

表2-1 校准曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 标准空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 含量（mg/L） | / | 0 | 10 | 20 | 40 | 80 | 120 | 160 | 200 |
| 电信号值 | 10176 | 10907 | 13302 | 15610 | 20586 | 30843 | 41290 | 52145 | 62239 |
| 标准曲线 | r= 0.9999 ， y=258.6721x+10459.40 | | | | | | | | |

#### 4.1.3 方法检出限及测定下限

**方法检出限：**按照样品分析的全部步骤，对空白水样进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按下列公式计算方法检出限。具体方法检出限数值见表2-2。

（2）

式中：MDL—方法检出限；

—样品的平行测定次数；

—自由度为-1，置信度为99%时分布(单侧)；

—次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为-1，置信度为99% 时的值可参考下表取值：

**t值表**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 平行测定次数（） | 自由度 (-1) |  |
| 7 | 6 | 3.143 |
| 8 | 7 | 2.998 |
| 9 | 8 | 2.896 |
| 10 | 9 | 2.821 |

**测定下限：**以4倍检出限为测定下限。

表2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

| 平行样品编号 | | 空白水样测定值 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | 0.7 |  |
|  | 2 | 1.1 |  |
|  | 3 | 1.1 |  |
|  | 4 | 0.8 |  |
|  | 5 | 0.6 |  |
|  | 6 | 1.0 |  |
|  | 7 | 0.9 |  |
| 平均值(mg/L） | | 0.9 |  |
| 标准偏差Swb(mg/L） | | 0.2 |  |
| 值 | | 3.143 |  |
| 检出限MDL（mg/L） | | 0.6 |  |
| 测定下限（mg/L） | | 2.4 |  |

由表可见，本实验室内化学需氧量的检出限为0.6mg/L，测定下限为2.4mg/L。

#### 4.1.4 测定上限

本方法的测定上限结合地表水实际监测工作以及验证实验测定的最大浓度值，定为200mg/L。

#### 4.1.5 精密度测试

对某一水平浓度的样品在第个实验室内进行次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

 （3）

 （4）

 （5）

式中：

—第个实验室内对某一浓度水平样品进行的第次测试结果；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

（1）标准溶液的精密度

分别对浓度为18.9±0.9mg/L、113±6mg/L、185±9mg/L的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。结果见表2-3。

表2-3 标准物质精密度测试数据

| 平行样品编号 | | 精密度1 | 精密度2 | 精密度3 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | 18.6 | 114 | 189 |  |
| 2 | 18.3 | 114 | 190 |  |
| 3 | 18.7 | 115 | 189 |  |
| 4 | 18.8 | 114 | 190 |  |
| 5 | 18.6 | 115 | 190 |  |
| 6 | 18.7 | 114 | 190 |  |
| 平均值(mg/L） | | 18.6 | 114 | 190 |  |
| 标准偏差S（mg/L） | | 0.2 | 0.5 | 0.5 |  |
| 相对标准偏差RSD（%） | | 0.9 | 0.5 | 0.3 |  |

由表可见，相对标准偏差为0.3～0.9%。

（2）实际样品的精密度

分别对不同浓度地表水实际样品进行6次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。结果见表2-4。

表2-4 实际样品精密度测试数据

| 平行样品编号 | | 水样1 | 水样2 | 水样3 | 水样4 | 水样5 | 水样6 | 水样7 | 水样8 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  （mg/L） | 1 | 16.7 | 19.2 | 32.8 | 43.2 | 117 | 124 | 176 | 183 |
| 2 | 17.6 | 20.4 | 31.3 | 43.8 | 118 | 125 | 177 | 184 |
| 3 | 16.0 | 20.1 | 33.6 | 43.2 | 117 | 125 | 177 | 184 |
| 4 | 16.0 | 21.1 | 32.6 | 42.8 | 117 | 124 | 177 | 183 |
| 5 | 16.5 | 21.0 | 32.0 | 43.5 | 117 | 125 | 177 | 182 |
| 6 | 16.6 | 21.1 | 32.6 | 42.9 | 117 | 123 | 177 | 183 |
| 平均值（mg/L） | | 16.6 | 20.5 | 32.5 | 43.2 | 117 | 124 | 177 | 183 |
| 标准偏差S（mg/L） | | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.4 | 0.8 |
| 相对标准偏差RSD（%） | | 3.6 | 3.7 | 2.4 | 0.9 | 0.3 | 0.7 | 0.2 | 0.4 |

由表可见，相对标准偏差为0.2～3.7%。

#### 4.1.6 方法准确度

（1）标准物质准确度

分别对浓度为18.9±0.9mg/L、113±6mg/L、185±9mg/L的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值和相对误差。结果见表2-5。

相对误差按如下公式进行计算：

 （6）

式中：—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的平均值；

—有证标准物质的浓度（含量）；

表2-5 国家有证标准物质测试数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | | 试样 | | |
| 准确度1 | 准确度2 | 准确度3 |
| 测定结果（mg/L） | 1 | 18.6 | 114 | 189 |
| 2 | 18.3 | 114 | 190 |
| 3 | 18.7 | 115 | 189 |
| 4 | 18.8 | 114 | 190 |
| 5 | 18.6 | 115 | 190 |
| 6 | 18.7 | 114 | 190 |
| 平均值（mg/L） | | 18.6 | 114 | 190 |
| 标准物质浓度μ（mg/L） | | 18.9±0.9  （D0012886） | 113±6  （D0012888） | 185±9  （D0012889） |
| 相对误差RE% | | -1.6 | 0.9 | 2.7 |

由表可见，相对误差为-1.6～2.7%。

（2）实际样品加标回收

分别对不同浓度地表水实际样品进行6次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差、加标回收率等。结果见表2-6。加标回收率为102～104%。

计算公式如下：

 （7）

式中：

—第个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值；

—第个实验室对加标样品测试的平均值；

 —加标量；

—第个实验室的加标回收率。

表2-6 实际样品加标测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | | 水样9 | | 水样10 | |
| 样品 | 加标  样品 | 样品 | 加标  样品 |
| 测定  结果（mg/L） | 1 | 17.7 | 57.4 | 24.1 | 65.9 |
| 2 | 17.9 | 58.1 | 24.5 | 66.3 |
| 3 | 16.8 | 58.9 | 24.0 | 66.2 |
| 4 | 17.1 | 57.6 | 24.3 | 65.8 |
| 5 | 17.4 | 57.9 | 24.5 | 66.1 |
| 6 | 17.7 | 58.3 | 24.5 | 66.0 |
| 平均值（mg/L) | | 17.4 | 58.0 | 24.3 | 66.0 |
| 标准偏差S（mg/L) | | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 相对标准偏差RSD（%) | | 2.4 | 0.9 | 0.9 | 0.3 |
| 加标量（mg/L) | | 40.0 | | 40.0 | |
| 加标回收率（%） | | 102 | | 104 | |

#### 4.1.7 方法比对

根据RB/T 208《化学实验室内部质量控制 比对试验》中规定的比对方法，分别采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对不同浓度标准物质和实际水样进行测定，实验结果进行统计学和方法比对评价，验证两种方法的一致性。

##### 4.1.7.1统计学检验

**F值检验：**

F=S2大/S2小（8）

式中：

S大—两组数据中标准偏差大的数值；

S小—两组数据中标准偏差小的数值。

**T值检验：**

 （9）

式中：

—第1组测定结果的平均值；

—第2组测定结果的平均值；

S—两组等精度测定结果的合并实际标准偏差；

n1—第1组测定的平均测定次数；

n2—第2组测定的平均测定次数。

其中，两组等精度测定结果的合并实验标准偏差s按式（10）计算：

 （10）

对两种已知浓度的标准样品分别采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》进行6次测定，对两种方法测定结果进行统计并按公式（8）-（10）分别计算F值和T值，经统计学检验，两种标准样品测试结果的F值分别为2.25、4.00，均小于给定ɑ=0.05，查F值表得：F0.05（5,5）=5.05，表明两种方法的精密度无显著性差异。两种标准样品测试结果的T值分别为1.44、2.12，均小于给定ɑ=0.05，查t值表得：t0.05（10）=2.23，表明两种方法在准确度上无显著性差异。

根据地表水化学需氧量的标准限值以及本方法的检测上限，分别采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对不同浓度梯度的八种实际水样进行6次测定，对两种方法测定结果进行统计并按公式（8）-（10）分别计算F值和T值，经统计学检验，八种实际水样测试结果的F值分别为1.50、1.78、1.77、1.92、1.80、1.60、4.20、4.71，均小于给定ɑ=0.05，查F值表得：F0.05（5,5）=5.05，表明两种方法的精密度无显著性差异。八种实际水样测试结果的T值分别为1.13、0.09、0.28、2.18、1.20、1.24、0.88、0.23，均小于给定ɑ=0.05，查t值表可得：t0.05（10）=2.23，表明两种方法在准确度上无显著性差异。

##### 4.1.7.2方法比对评价

 ………………（11）

式中：

y1—第一种方法的测定值；

y2—第二种方法的测定值；

U1—第一种方法测定值y1的测量不确定度，k=2；

U2—第一种方法测定值y2的测量不确定度，k=2。

对两种已知浓度的标准样品分别采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》进行6次测定，对两种方法测定结果按公式（11）进行方法比对评价，结果如表2-7。

表2-7 标准样品方法比对结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 滴定法平均值/mg·L-1 | 连续流动分析法平均值/mg·L-1 | y1-y2  /mg·L-1 | (U12+ U22)0.5  /mg·L-1 |
| 1 | 19 | 19.3 | -0.3 | 2.4 |
| 2 | 113 | 114 | -1 | 4.1 |

以上标准样品采用两种方法测定的比对结果均满足公式（11），表明比对试验结果满意，即两种方法无显著性差异。

依据《地表水环境质量标准》中化学需氧量的各类别标准限值以及本方法的检测上限，分别采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对不同浓度梯度的八种实际水样进行6次测定，对两种方法测定结果按公式（11）进行方法比对评价，结果如表2-8。

表2-8 实际样品方法比对结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 滴定法平均值/mg·L-1 | 连续流动分析法平均值/mg·L-1 | y1-y2  /mg·L-1 | (U12+ U22)0.5  /mg·L-1 |
| 1 | 16 | 16.6 | -0.6 | 1.8 |
| 2 | 20 | 20.5 | -0.5 | 1.8 |
| 3 | 32 | 32.5 | -0.5 | 1.8 |
| 4 | 43 | 43.2 | -0.2 | 1.7 |
| 5 | 118 | 117 | 1 | 3.6 |
| 6 | 124 | 124 | 0 | 4.0 |
| 7 | 176 | 177 | -1 | 5.4 |
| 8 | 183 | 183 | 0 | 5.8 |

以上8组数据覆盖了《地表水环境质量标准》中化学需氧量的各个类别和本标准方法的检测上限，采用两种方法测定的比对结果均满足公式（11），表明比对试验结果满意，即两种方法无显著性差异。

### 4.2 方法验证

#### 4.2.1 验证单位及人员

本标准共有六家验证单位参加了方法验证工作，包括：辽宁省水环境监测中心锦州分中心、辽宁省水环境监测中心大连分中心、淮河流域局监测与科学研究中心、中山市环境监测站、安徽省宿州水文水资源局、安徽省蚌埠水文水资源局，具体见表2-9。参与验证的人员、使用仪器及试剂情况见附件《方法验证汇总报告》。

表2-9 验证单位情况表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 单位名称 | 分级 | 所在流域 | 所在城市 |
| 1 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁锦州 |
| 2 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁大连 |
| 3 | 淮河流域局监测与科学研究中心 | 流域级 | 淮河流域 | 安徽蚌埠 |
| 4 | 中山市环境监测站 | 地市级 | 珠江流域 | 广东中山 |
| 5 | 安徽省宿州水文水资源局 | 地市级 | 淮河流域 | 安徽宿州 |
| 6 | 安徽省蚌埠水文水资源局 | 地市级 | 淮河流域 | 安徽蚌埠 |

#### 4.2.2 方法验证方案

参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行验证。

根据影响方法的精密度、准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

验证数据主要包括检出限、精密度、准确度以及加标回收率等。验证单位按HJ168-2010的要求，完成了方法验证报告。主编单位根据验证单位提交的方法验证报告，编制了方法验证汇总报告。

##### 4.2.2.1 方法检出限、测定下限测定

六家验证单位按照样品分析的全部步骤，对空白水样进行7次平行测定，并计算标准偏差，按（12）计算得出各自的检出限和测定下限，最终方法的检出限为各实验室所得检出限和测定下限数据的最高值。

 （12）

式中：—方法检出限；

—样品的平行测定次数；

—自由度为-1，置信度为99%时分布(单侧)；

—次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为-1，置信度为99% 时的值可参考下表取值：

**t值表**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 平行测定次数（） | 自由度 (-1) |  |
| 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 |

##### 4.2.2.2 方法精密度的测定

六家验证单位分别对18.9±0.9mg/L（编号D0012886）、113±6mg/L（编号D0012888）、185±9mg/L（编号D0012889）的有证标准样品进行6次平行测定；各验证单位分别采集本地区不同浓度区间、有代表性的实际样品进行6次平行测定，计算平均值、实验室内和实验室间标准偏差和相对标准偏差、重复性限r和再现性限R。

（1）实验室内相对标准偏差

对高、中、低三种浓度的样品在第个实验室内进行次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

 (13)

 (14)

 (15)

式中：

—第个实验室内对某一浓度水平样品进行的第次测试结果；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

（2）实验室间相对标准偏差

对高、中、低三种浓度的样品在第个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差按如下公式进行计算：

 (16)

= (17)

 (18)

式中：—第个实验室对某一个浓度水平样品测试的平均值；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—实验室间标准偏差；

—实验室间相对标准偏差；

（3）重复性限r和再现性限R

对高、中、低三种浓度的样品，进行个实验室的验证实验，每个实验室平行测定n次，重复性限r和再现性限R入按如下公式进行计算：

 (19)

 (20)

 (21)

 (22)

 (23)

式中：—第个实验室对某一浓度水品样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水品样品测试的标准偏差；

—重复性限标准差；

—再现性限标准差；

—实验室间标准差；

—参加验证实验的实验室总数；

—每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数，n=6;

—重复性限；

—再现性限。

##### 4.2.2.3 方法准确度的测定

六家验证单位分别对18.9±0.9mg/L（编号D0012886）、113±6mg/L（编号D0012888）、185±9mg/L（编号D0012889）的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值和相对误差；对实际样品进行6次平行与加标回收测定，计算加标回收率。

（1）相对误差

计算公式如下：

 (24)

 (25)

 (26)

（2）相对误差最终值：

式中：—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的平均值；

—有证标准物质的浓度（含量）；

—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的相对误差；

—个验证实验室的相对误差均值；

—个验证实验室的相对误差的标准偏差。

（3）加标回收

计算公式如下：

 （27)

 (28)

 (29)

加标回收率最终值：

式中：

—第个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值；

—第个实验室对加标样品测试的平均值；

 —加标量；

—第个实验室的加标回收率；

#### 4.2.3 方法验证过程

##### 4.2.3.1 筛选方法验证单位

为使本标准的方法验证工作具有代表性，编制单位综合考虑流域、省区的地理因素，以及覆盖流域、地市中心（分中心）等，筛选了以上六家方法验证单位。

##### 4.2.3.2 方法验证前期工作

培训参加验证的人员，使其能够熟悉和掌握方法原理、仪器操作步骤及流程。方法验证过程所使用的试剂、仪器和设备符合方法的相关要求。编制单位制定了方法验证的具体实施方案，并负责统一购置和分发测试精密度、准确度等所需的标准物质。验证单位负责采集所在区域不同浓度区间有代表性的实际样品，按实施方案测定。

##### 4.2.3.3 方法验证

方法验证单位按方法验证实施方案，完成方法验证报告，提交编制单位汇总。各验证单位的《方法验证报告》附后。

#### 4.2.4 方法验证总结

##### 4.2.4.1 检出限和测定下限

六家验证单位采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》的检出限为1.3mg/L，测定下限为5.2mg/L。

##### 4.2.4.2 精密度

6家验证实验室采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对浓度为18.9±0.9mg/L（编号D0012886）、113±6mg/L（编号D0012888）、185±9mg/L（编号D0012889）的样品统一进行了6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为：0.5～1.4 %、0.5～0.9 %、0.6～1.2 %；实验室间相对标准偏差为0.4%、2.9%和3.1%；重复性限r为0.5 mg/L、2.1 mg/L和3.9 mg/L；再现性限R为1.1 mg/L、8.3 mg/L和9.4 mg/L。

6家实验室自选3个不同浓度的实际水样，采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对地表水实际水样的化学需氧量进行了测定，实验室内相对标准偏差为0.2%～2.6%。

##### 4.2.4.3 准确度

6家实验室采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对浓度为（18.9±0.9）mg/L，（113±6）mg/L和（185±9）mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-2.6%～3.2%，-2.7%～3.5%和-2.7%～1.1%，相对误差最终值分别为0.9% ± 3.8%，-0.6% ± 5.2%和-1.5% ± 2.8%。

6家实验室验证结果表明，《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》测定地表水加标回收率范围为：92.5%～105%；加标回收率最终值：97.3% ±5.6%。

# 三、专利情况说明

无。

# 四、与相关标准的关系分析

水中化学需氧量的检测方法分为高锰酸钾氧化法和重铬酸钾氧化法，国内外对水中化学需氧量（铬法）的主要分析方法如下表所示。

表4-1 国内外现有标准方法汇总

| 方法名称 | 方法原理 | 适用范围 | 测定下限 | 测定上限 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 282-2017） | 容量法 | 地表水、生活污水和工业废水 | 16mg/L | 700mg/L |
| 《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》（HJ/T 399-2007 ） | 分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业废水 | 15mg/L | 1000mg/L |
| 《化学需氧量的测定 半自动比色法》（EPA-Method-4104 COD） | 分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业废水 | 3mg/L | 900mg/L |
| 《水质.化学需氧量的测定(ST-COD).小型密封管法》（ISO 15705-2002） | 分光光度法/容量法 | 所有水样，包括污水 | 6mg/L（分光光度法）/  15mg/L（容量法） | 1000mg/L |

化学需氧量（铬法）是向水样中加入重铬酸钾，在强酸介质中以银盐作催化剂，经沸腾回流来氧化水样中的还原性物质。对水样的消解液的检测分为传统手工滴定法和分光光度法。

本标准方法的开发制定是在现有的重铬酸钾氧化法测定化学需氧量消解前处理和分光光度法检测的基础上，成功的将连续流动分析技术引入检测方法中，使水样和试剂的加入、强酸性环境下的氧化消解反应、结果的检测均在密闭的连续流动管路体系中进行。方法的应用成功的实现了水样和试剂用量少、检测体系封闭环境友好、实验自动化程度高、检测分析速度快、分析结果准确稳定等优点。

本标准为国内首次研制，连续流动分光光度法测定水中化学需氧量在国际上没有相关标准。

# 五、重大分歧或重难点的处理经过和依据

无。

# 六、预期效益（报批阶段填写）

包括预期的经济效益、社会效益和生态环境效益。

# 七、其他说明事项

无。

附件：

方法验证汇总报告

方法名称：水质 化学需氧量的测定

连续流动分析-分光光度法

项目主编单位： 辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）、中国水利水电科学研究院

项目负责人及职称： 吕宝阔（高级工程师）

通讯地址： 沈阳市和平区南京南街218号

电话： 024-62181893

报告编写人及职称：吕宝阔（高级工程师）、吴迪（工程师）、何雨曦（工程师）、李慧（高级工程师）

报告日期： 2021 年 03 月 01 日

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 附表1 参加验证的人员情况登记表 | | | | | | | |
| 实验室号 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或 | 所学专业 | 工作 | 验证实验室 |
| 职称 | 年限 |
| 1 | 孙大明 | 男 | 34 | 工程师 | 环境工程 | 8 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 |
| 王主华 | 男 | 30 | 工程师 | 环境工程 | 4 |
| 2 | 仇镇武 | 男 | 34 | 助理研究员 | 化学工程与技术（应用化学） | 8 | 中山市环境监测站 |
| 陈志宏 | 男 | 36 | 中级工程师 | 环境保护与管理 | 13 |
| 3 | 赵祺平 | 女 | 31 | 工程师 | 分析化学 | 7 | 淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心 |
| 贾佳 | 女 | 34 | 工程师 | 环境工程 | 9 |
| 4 | 楚静静 | 女 | 27 |  | 化学 | 2 | 安徽省水环境监测中心宿州分中心 |
| 孙迎迎 | 女 | 32 | 工程师 | 环境化学 | 7 |
| 5 | 李荧荧 | 女 | 35 | 工程师 | 分析化学 | 10 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 何川 | 男 | 32 | 助理工程师 | 水文与水资源工程 | 6 |
| 6 | 宋云 | 女 | 38 | 工程师 | 化学 | 14 | 安徽省水环境监测中心蚌埠分中心 |
|  |  |  |  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 附表2 使用仪器情况登记表 | | | | | |
| 实验室号 | 验证实验室 | 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 备注 |
|
| 1 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 | SEAL连续流动分析仪 | AA3 | 8025710 | 良好 |
| 2 | 中山市环境监测站 | COD连续流动分析仪 | AA3 | 54450634 | 良好 |
| 3 | 淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心 | AA3连续流动分析仪 | AA3 | 8010199 | 良好 |
| 4 | 安徽省水环境监测中心宿州分中心 | SEAL连续流动分析仪 | AA3 | 8034978 | 良好 |
| 5 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 | SEAL连续流动分析仪 | AA3 | 8027857 | 良好 |
| 6 | 安徽省水环境监测中心蚌埠分中心 | SEAL连续流动分析仪 | AA3 | 8034801 | 良好 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 附表3 使用试剂及溶剂登记表 | | | | |
| 实验室号 | 名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 | 验证单位 |
| 1 | 重铬酸钾 | 国药集团化学试剂有限公司 优级纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 |
| 2 | 国防科技工业应用化学一级计量站 基准物质 | 无 | 中山市环境监测站 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心 |
| 4 | 天津市化学试剂研究所有限公司 基准试剂 | 无 | 安徽省水环境监测中心宿州分中心 |
| 5 | 国药集团化学试剂有限公司 优级纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 6 | 阿拉丁试剂（上海）有限公司 优级纯 | 无 | 安徽省水环境监测中心蚌埠分中心 |
| 1 | 硫酸汞 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 |
| 2 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 中山市环境监测站 |
| 3 | 上海试四赫维化工有限公司 分析纯 | 无 | 淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心 |
| 4 | 天津市大茂化学试剂厂 分析纯 | 无 | 安徽省水环境监测中心宿州分中心 |
| 5 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 安徽省水环境监测中心蚌埠分中心 |
| 1 | 硫酸银 | 科密欧化学试剂有限公司 优级纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心大连分中心 |
| 2 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 中山市环境监测站 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心 |
| 4 | 上海森灏精细化工有限公司 分析纯 | 无 | 安徽省水环境监测中心宿州分中心 |
| 5 | 天津市光复精细化工研究所 分析纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | 安徽省水环境监测中心蚌埠分中心 |

1.2方法检出限、测定下限测试数据

6家验证单位采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》测定方法检出限，数据汇总分别见附表4。

附表4 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室号 | 测定值 | | | | | | |  |  | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | -0.5 | -0.4 | -0.7 | -0.7 | -0.4 | 0.3 | -0.5 | -0.4 | 0.3 | 0.9 | 3.6 |
| 2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 1.2 |
| 3 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 1.6 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 0.2 | 0.6 | 2.4 |
| 4 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 0.6 | 0.4 | 1.3 | 5.2 |
| 5 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.6 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 0.1 | 0.3 | 1.2 |
| 6 | 0.4 | 0.6 | 0.5 | 0.1 | 1.0 | 1.0 | 0.6 | 0.6 | 0.3 | 0.9 | 3.6 |

1.3 方法精密度测试数据

6家验证单位对不同浓度标准样品进行测定，精密度数据分别见附表5、附表6和附表7。对不同浓度地表水实际样品进行测定，得到精密度数据见附表8。

附表5 精密度测试数据汇总表（18.9 mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 18.5 | 18.2 | 18.1 | 18.6 | 18.3 | 18.5 | 18.4 | 0.2 | 1.1 |
| 2 | 19.1 | 19.0 | 19.1 | 19.0 | 18.9 | 18.9 | 19.0 | 0.1 | 0.5 |
| 3 | 19.4 | 19.3 | 19.1 | 19.4 | 19.3 | 19.0 | 19.2 | 0.2 | 0.9 |
| 4 | 19.0 | 19.2 | 18.9 | 19.2 | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 0.1 | 0.6 |
| 5 | 19.1 | 19.4 | 18.7 | 19.4 | 19.3 | 19.3 | 19.2 | 0.3 | 1.4 |
| 6 | 19.2 | 19.7 | 19.4 | 19.4 | 19.6 | 19.5 | 19.5 | 0.2 | 0.9 |

附表6 精密度测试数据汇总表（113mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 113 | 113 | 115 | 114 | 113 | 113 | 114 | 0.8 | 0.7 |
| 2 | 113 | 114 | 113 | 113 | 114 | 113 | 113 | 0.5 | 0.5 |
| 3 | 110 | 110 | 110 | 111 | 110 | 109 | 110 | 0.6 | 0.6 |
| 4 | 115 | 117 | 117 | 117 | 118 | 118 | 117 | 1.1 | 0.9 |
| 5 | 109 | 110 | 110 | 110 | 109 | 110 | 110 | 0.5 | 0.5 |
| 6 | 109 | 109 | 110 | 111 | 111 | 110 | 110 | 0.9 | 0.8 |

附表7 精密度测试数据汇总表（185mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 182 | 183 | 184 | 183 | 185 | 185 | 184 | 1.2 | 0.7 |
| 2 | 184 | 184 | 187 | 187 | 186 | 187 | 186 | 1.5 | 0.8 |
| 3 | 181 | 180 | 179 | 182 | 181 | 180 | 180 | 1.0 | 0.6 |
| 4 | 183 | 187 | 188 | 187 | 189 | 189 | 187 | 2.2 | 1.2 |
| 5 | 179 | 180 | 180 | 181 | 180 | 181 | 180 | 0.8 | 0.4 |
| 6 | 182 | 183 | 182 | 180 | 180 | 181 | 181 | 1.2 | 0.7 |

附表8 地表水实际样品精密度测试数据汇总表

单位：mg/L

| 实验  室号 | 测定值 | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 20.0 | 19.4 | 19.7 | 19.4 | 19.0 | 18.9 | 19.4 | 0.4 | 2.1 |
| 32.8 | 32.2 | 32.4 | 32.4 | 32.6 | 32.0 | 32.4 | 0.3 | 0.9 |
| 77.3 | 77.0 | 76.4 | 76.8 | 77.5 | 77.8 | 77.1 | 0.5 | 0.7 |
| 2 | 19.8 | 19.9 | 19.8 | 20.0 | 20.2 | 20.4 | 20.0 | 0.2 | 1.2 |
| 89.0 | 89.0 | 89.7 | 89.3 | 88.7 | 89.4 | 89.2 | 0.4 | 0.4 |
| 173 | 176 | 175 | 174 | 175 | 176 | 175 | 1.2 | 0.7 |
| 3 | 14.2 | 14.1 | 13.9 | 14.0 | 14.1 | 14.0 | 14.0 | 0.1 | 0.7 |
| 98.3 | 98.1 | 97.9 | 98.4 | 97.7 | 97.3 | 98.0 | 0.4 | 0.4 |
| 172 | 172 | 172 | 172 | 172 | 171 | 172 | 0.4 | 0.2 |
| 4 | 40.6 | 39.4 | 39.4 | 40.0 | 39.0 | 39.4 | 39.6 | 0.6 | 1.4 |
| 96.7 | 98.6 | 98.8 | 99.1 | 99.3 | 97.3 | 98.3 | 1.1 | 1.1 |
| 181 | 185 | 186 | 184 | 184 | 187 | 184 | 2.1 | 1.1 |
| 5 | 24.0 | 24.0 | 24.0 | 24.5 | 24.9 | 24.5 | 24.3 | 0.4 | 1.5 |
| 90.3 | 91.3 | 91.5 | 91.3 | 91.2 | 91.7 | 91.2 | 0.5 | 0.5 |
| 169 | 170 | 169 | 170 | 170 | 170 | 170 | 0.5 | 0.3 |
| 6 | 16.3 | 15.2 | 15.6 | 15.8 | 15.4 | 16.0 | 15.7 | 0.4 | 2.6 |
| 96.1 | 95.6 | 96.1 | 94.8 | 95.4 | 95.7 | 95.6 | 0.5 | 0.5 |
| 173 | 172 | 172 | 172 | 173 | 173 | 172 | 0.5 | 0.3 |

1.4 方法准确度测试数据

6家验证单位对3个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据分别见附表9、附表10和附表11。

6家验证单位自选3个不同浓度的实际水样，每一个水样取平行双份，其中一份不加标准溶液，另外一份加入标准溶液，每份平行测定6次。测定结果见附表12。

附表9 有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 18.5 | 18.2 | 18.1 | 18.6 | 18.3 | 18.5 | 18.4 | -2.6 | 18.9±0.9  （编号D0012886） |
| 2 | 19.1 | 19.0 | 19.1 | 19.0 | 18.9 | 18.9 | 19.0 | 0.5 |
| 3 | 19.4 | 19.3 | 19.1 | 19.4 | 19.3 | 19.0 | 19.2 | 1.6 |
| 4 | 19.0 | 19.2 | 18.9 | 19.2 | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 1.1 |
| 5 | 19.1 | 19.4 | 18.7 | 19.4 | 19.3 | 19.3 | 19.2 | 1.6 |
| 6 | 19.2 | 19.7 | 19.4 | 19.4 | 19.6 | 19.5 | 19.5 | 3.2 |

附表10 有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 113 | 113 | 115 | 114 | 113 | 113 | 114 | 0.9 | 113±6  （编号D0012888） |
| 2 | 113 | 114 | 113 | 113 | 114 | 113 | 113 | 0 |
| 3 | 110 | 110 | 110 | 111 | 110 | 109 | 110 | -2.7 |
| 4 | 115 | 117 | 117 | 117 | 118 | 118 | 117 | 3.5 |
| 5 | 109 | 110 | 110 | 110 | 109 | 110 | 110 | -2.7 |
| 6 | 109 | 109 | 110 | 111 | 111 | 110 | 110 | -2.7 |

附表 11 有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 182 | 183 | 184 | 183 | 185 | 185 | 184 | -0.5 | 185±9  （编号D0012889） |
| 2 | 184 | 184 | 187 | 187 | 186 | 187 | 186 | 0.5 |
| 3 | 181 | 180 | 179 | 182 | 181 | 180 | 180 | -2.7 |
| 4 | 183 | 187 | 188 | 187 | 189 | 189 | 187 | 1. 1 |
| 5 | 179 | 180 | 180 | 181 | 180 | 181 | 180 | -2.7 |
| 6 | 182 | 183 | 182 | 180 | 180 | 181 | 181 | -2.2 |

附表 12 地表水实际样品加标测试数据

单位：mg/L

| 实验  室号 | 样品  名称 | 测定值 | | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 | 地表水1 | 20.0 | 19.4 | 19.7 | 19.4 | 19.0 | 18.9 | 19.4 | / | 30 | 95.3 |
| 47.9 | 47.9 | 48.0 | 47.6 | 48.0 | 48.3 | / | 48.0 |
| 地表水2 | 32.8 | 32.2 | 32.4 | 32.4 | 32.6 | 32.0 | 32.4 | / | 40 | 95.5 |
| 70.5 | 70.7 | 70.7 | 70.8 | 70.7 | 70.5 | / | 70.6 |
| 地表水3 | 77.3 | 77.0 | 76.4 | 76.8 | 77.5 | 77.8 | 77.1 | / | 80.0 | 96.1 |
| 154 | 155 | 155 | 154 | 154 | 155 | / | 154 |
| 2 | 地表水1 | 10.8 | 10.8 | 10.8 | 10.5 | 10.8 | 10.9 | 10.8 | / | 10.0 | 92.0 |
| 19.8 | 19.9 | 19.8 | 20.0 | 20.2 | 20.4 | / | 20.0 |
| 地表水2 | 41.3 | 40.6 | 41.8 | 41.9 | 41.3 | 41.3 | 41.4 | / | 40.0 | 93.8 |
| 78.3 | 78.9 | 79.6 | 79.4 | 78.1 | 79.1 | / | 78.9 |
| 地表水3 | 83.7 | 84.8 | 85.4 | 85.0 | 85.4 | 85.8 | 85.0 | / | 80.0 | 96.2 |
| 162 | 161 | 161 | 164 | 164 | 161 | / | 162 |
| 3 | 地表水1 | 14.2 | 14.1 | 13.9 | 14.0 | 14.1 | 14.0 | 14.1 | / | 20.0 | 97.0 |
| 33.6 | 33.5 | 33.4 | 33.6 | 33.6 | 33.4 | / | 33.5 |
| 地表水2 | 55.4 | 55.6 | 55.4 | 55.3 | 55.4 | 55.3 | 55.4 | / | 80.0 | 94.5 |
| 130 | 131 | 130 | 131 | 131 | 131 | / | 131 |
| 地表水3 | 98.3 | 98.1 | 97.9 | 98.4 | 97.7 | 97.3 | 98.0 | / | 80.0 | 92.5 |
| 172 | 172 | 171 | 172 | 172 | 171 | / | 172 |
| 4 | 地表水1 | 20.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 18.5 | 19.2 | / | 20.0 | 102 |
| 40.6 | 39.4 | 39.4 | 40.0 | 39.0 | 39.4 | / | 39.6 |
| 地表水2 | 47.9 | 49.5 | 49.6 | 49.6 | 49.9 | 50.6 | 49.5 | / | 50.0 | 97.6 |
| 96.7 | 98.6 | 98.8 | 99.1 | 99.3 | 97.3 | / | 98.3 |
| 地表水3 | 95.0 | 96.8 | 96.8 | 96.8 | 97.0 | 96.9 | 96.6 | / | 90.0 | 97.1 |
| 181 | 185 | 186 | 184 | 184 | 187 | / | 184 |
| 5 | 地表水1 | 16.8 | 16.7 | 16.6 | 16.8 | 16.4 | 16.3 | 16.6 | / | 8.0 | 96.2 |
| 24.0 | 24.0 | 24.0 | 24.5 | 24.9 | 24.5 | / | 24.3 |
| 地表水2 | 52.1 | 52.2 | 51.7 | 52.5 | 52.6 | 52.0 | 52.2 | / | 80.0 | 97.2 |
| 130 | 130 | 131 | 131 | 130 | 130 | / | 130 |
| 地表水3 | 90.3 | 91.3 | 91.5 | 91.3 | 91.2 | 91.7 | 91.2 | / | 80.0 | 98.5 |
| 169 | 170 | 169 | 170 | 170 | 170 | / | 170 |
| 6 | 地表水1 | 9.0 | 9.6 | 10.1 | 10.1 | 8.7 | 10.1 | 9.6 | / | 8.0 | 105 |
| 17.8 | 18.2 | 17.9 | 17.8 | 18.3 | 18.0 | / | 18.0 |
| 地表水2 | 53.4 | 53.5 | 53.1 | 52.5 | 53.0 | 52.4 | 53.0 | / | 40.0 | 98.5 |
| 92.5 | 92.1 | 92.6 | 92.3 | 92.5 | 92.7 | / | 92.4 |
| 地表水3 | 105 | 106 | 106 | 107 | 106 | 106 | 106 | / | 80.0 | 101 |
| 187 | 187 | 187 | 187 | 187 | 187 | / | 187 |

1. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对6家实验室验证《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》中水中化学需氧量的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表13。

附表13 方法检出限、测定下限汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值（mg/L） | |
| 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 0.9 | 3.6 |
| 2 | 0.3 | 1.2 |
| 3 | 0.6 | 2.4 |
| 4 | 1.3 | 5.2 |
| 5 | 0.3 | 1.2 |
| 6 | 0.9 | 3.6 |

结论：6家实验室验证结果表明，《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》的检出限最高为1.3 mg/L，测定下限为5.2 mg/L。

综上：《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》的方法检出限为1.3 mg/L，测定下限为5.2 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1标准物质精密度测试

6家实验室分别对水中化学需氧量质量浓度为18.9 mg/L、113 mg/L和185 mg/L的统一标准物质进行了精密度测定。对6家实验室验证《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》中水中化学需氧量的精密度数据进行汇总，见附表14。

附表14 精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 测定值（mg/L） | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 精密度1 | | | 精密度2 | | | 精密度3 | | |
| *i* | S*i* | RSD*i* | *i* | S*i* | RSD*i* | *i* | S*i* | RSD*i* |
| (mg/L) | (mg/L) | (%) | (mg/L) | (mg/L) | (%) | (mg/L) | (mg/L) | (%) |
| 1 | 18.4 | 0.2 | 1.1 | 114 | 0.8 | 0.7 | 184 | 1.2 | 0.7 |
| 2 | 19.0 | 0.1 | 0.5 | 113 | 0.5 | 0.5 | 186 | 1.5 | 0.8 |
| 3 | 19.2 | 0.2 | 0.9 | 110 | 0.6 | 0.6 | 180 | 1.0 | 0.6 |
| 4 | 19.1 | 0.1 | 0.6 | 117 | 1.1 | 0.9 | 187 | 2.2 | 1.2 |
| 5 | 19.2 | 0.3 | 1.4 | 110 | 0.5 | 0.5 | 180 | 0.8 | 0.4 |
| 6 | 19.5 | 0.2 | 0.9 | 110 | 0.9 | 0.8 | 181 | 1.2 | 0.7 |
| （mg/L） | 19.1 | | | 112 | | | 183 | | |
| S’（mg/L） | 0.4 | | | 2.9 | | | 3.1 | | |
| RSD’(%) | 1.9 | | | 2.6 | | | 1.7 | | |
| 重复性限r  （mg/L） | 0.5 | | | 2.1 | | | 3.9 | | |
| 再现性限R（mg/L） | 1.1 | | | 8.3 | | | 9.4 | | |

结论：6家实验室采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对化学需氧量含量分别为19.1mg/L、112 mg/L和183 mg/L的统一标准溶液进行测定，实验室内相对标准偏差为0.5%～1.4%、0.5%～0.9%、0.4%～1.2%，实验室间相对标准偏差为0.4%、2.9%和3.1%；重复性限r为0.5 mg/L、2.1 mg/L和3.9 mg/L；再现性限R为1.1 mg/L、8.3 mg/L和9.4 mg/L。

2.2.2实际样品精密度测试

6家实验室对自选的3个实际样品进行测定，数据汇总见附表15。

附表15 实际样品精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 地表水 | | 实验室号 | 地表水 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| IMG_256（mg/L） | *RSD*i(%) | IMG_256（mg/L） | *RSD*i(%) |
| 1 | 0.4 | 2.1 | 4 | 0.6 | 1.4 |
| 0.3 | 0.9 | 1.1 | 1.1 |
| 0.5 | 0.7 | 2.1 | 1.1 |
| 2 | 0.2 | 1.2 | 5 | 0.4 | 1.5 |
| 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| 1.2 | 0.7 | 0.5 | 0.3 |
| 3 | 0.1 | 0.7 | 6 | 0.4 | 2.6 |
| 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| 0.4 | 0.2 | 0.5 | 0.3 |

结论：6家实验室自选3个不同浓度的实际水样，采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对地表水实际水样的化学需氧量分别进行了测定，实验室内相对标准偏差为0.7%～2.1%、0.4%～1.2%、0.2%～0.7%、1.1%～1.4%、0.3%～1.5%、0.3%～2.6%。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1有证标准物质准确度测试

6家实验室对浓度为（18.9±0.9）mg/L，（113±6）mg/L和（185±9）mg/L的有证标准物质进行测试，测试结果见附表16。

附表16 有证标准物质测试数据汇总表

| 实验室号 | （18.9±0.9）mg/L | | （113±6）mg/L | | （185±9）mg/L | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *i* | RE*i* | *i* | RE*i* | *i* | RE*i* |
| 1 | 18.4 | -2.6 | 114 | 0.9 | 184 | -0.5 |
| 2 | 19.0 | 0.5 | 113 | 0 | 186 | 0.5 |
| 3 | 19.2 | 1.6 | 110 | -2.7 | 180 | -2.7 |
| 4 | 19.1 | 1.1 | 117 | 3.5 | 187 | 1. 1 |
| 5 | 19.2 | 1.6 | 110 | -2.7 | 180 | -2.7 |
| 6 | 19.5 | 3.2 | 110 | -2.7 | 181 | -2.2 |
| (%) | 0.9 | | -0.6 | | -1.5 | |
| S(%) | 1.9 | | 2.6 | | 1.4 | |

结论：6家实验室采用《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》对浓度为（18.9±0.9）mg/L，（113±6）mg/L和（185±9）mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-2.6%～3.2%，-2.7%～3.5%和-2.7%～1.1%，相对误差最终值分别为0.9%±3.8%，-0.6%±5.2%和-1.5%±2.8%。

2.3.2实际样品加标回收准确度测试

6家实验室自选3个不同浓度的实际水样，每一个水样取平行双份，其中一份不加标准溶液，另外一份加入标准溶液。每份平行测定6次。对6家实验室加标样品测定结果进行汇总，结果见附表17。

附表17 实际样品加标回收率测试数据汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室  编号 | 地表水加标 | 地表水加标% |
| 1 | 95.3 | 95.6 |
| 95.5 |
| 96.1 |
| 2 | 96.1 | 95.4 |
| 93.8 |
| 96.2 |
| 3 | 97.0 | 94.7 |
| 94.5 |
| 92.5 |
| 4 | 102 | 98.9 |
| 97.6 |
| 97.1 |
| 5 | 96.2 | 97.3 |
| 97.2 |
| 98.5 |
| 6 | 105 | 102 |
| 98.5 |
| 101 |
| % | 97.3 | |
| ±2(%) | 97.3±5.6 | |

结论：6家实验室验证结果表明，《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析-分光光度法》测定地表水加标回收率范围为：92.5%～105%；加标回收率最终值：97.3%±5.6%。加标回收率的结果能够满足测定要求。