

《水质 高锰酸盐指数的测定 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）

2025 年 06 月 23 日

目 录

一、工作简况.....	1
1.任务来源.....	1
2.工作过程.....	1
3.主要起草人及其所做的工作.....	3
二、主要内容说明及来源依据.....	3
1.标准编制原则.....	3
2.标准编制的必要性分析.....	4
3.标准主要条文内容说明.....	5
3.1 规定了适应范围.....	5
3.2 规定了规范性引用文件.....	5
3.3 规定了术语定义.....	6
3.4 规定了方法原理.....	6
3.5 规定了所有的试剂和材料.....	6
3.6 规定了所有的仪器设备.....	6
3.7 规定了样品的采集和保存方法.....	6
3.8 规定了分析步骤.....	7
3.9 规定了数据处理方法.....	8
3.10 规定了质量保证与控制要求.....	8
3.11 规定了废液处理方法.....	9
4.方法研究与验证.....	9
4.1 方法研究.....	9
4.1.1 主要实验参数.....	9
4.1.2 校准曲线.....	9
4.1.3 方法检出限及测定下限.....	10
4.1.4 测定上限.....	11
4.1.5 精密度测试.....	11
4.1.6 方法正确度.....	13
4.1.7 方法比对（一致性检验）.....	15
4.1.7.1 标准物质一致性检验.....	15
4.1.7.2 成对双样品一致性检验.....	17
4.2 方法验证.....	19
4.2.1 验证单位及人员.....	19
4.2.2 方法验证方案.....	20
4.2.2.1 校准曲线的绘制.....	20
4.2.2.2 方法检出限、测定下限测定.....	21
4.2.2.3 方法精密度的测定.....	21
4.2.2.4 方法正确度的测定.....	23
4.2.3 方法验证过程.....	25
4.2.3.1 筛选方法验证单位.....	25
4.2.3.2 方法验证前期工作.....	25

4.2.3.3 方法验证.....	25
4.2.4 方法验证总结.....	26
4.2.4.1 校准曲线的绘制.....	26
4.2.4.1 检出限和测定下限.....	26
4.2.4.2 精密度.....	26
4.2.4.3 正确度.....	26
三、专利情况说明.....	27
四、与相关标准的关系分析.....	27
五、重大分歧或重难点的处理经过和依据.....	28
六、预期效益（报批阶段填写）.....	28
七、其他说明事项.....	28
附件：	29

编制说明

一、工作简况

1.任务来源

根据《辽宁省水利学会团体标准管理办法（试行）》（辽水学〔2020〕8号）的要求，编制单位于2025年3月17日向中国水利学会提交了《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》标准制修订立项申请书。

2025年5月21日，辽宁省水利学会在沈阳组织召开了《水质 高锰酸盐指数的测定 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，辽宁省水利学会于2025年5月21日以“关于批准《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》和《水质 菌落总数的测定 酶底物法》立项的通知”批复了《水质 高锰酸盐指数的测定 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）。

2.工作过程

（1）查询相关标准和文献资料

2024年11月到2025年3月，根据《辽宁省水利学会团体标准管理办法》的相关规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献。参照《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）、《测量方法与结果的准确度（正

确度与精密度)》(GB/T 6379-2004)、《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-1989)、《生活饮用水标准检验方法第 7 部分: 有机物综合指标》(GB/T 5750.7-2023)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。

(2) 成立标准编制工作组

2025 年 3 月, 向辽宁省水利学会提交标准立项申请书, 编制单位成立了标准编制工作组, 工作组成员由具有多年高锰酸盐指数分析经验及仪器开发经验的技术人员组成。

(3) 标准开发研制

2025 年 3 月至 5 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) 标准立项

2025 年 5 月 21 日, 辽宁省水利学会组织召开标准立项会议, 并批复了标准立项。

(5) 组织验证单位开展方法验证

2025 年 4 月至 6 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。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2025 年 6 月, 修改完善标准文本及标准编制说明, 形成征求意见稿。

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）编制，标准主要起草人为：吕宝阔、吴迪、周宇、白伟桦、毛玉凤、李耀伟、费卓越、万太斌、李荧荧、王爽、祁晓红、胡耘赫、孙厚多、周默、何川、冯晴。

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。

吴迪：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。

周宇：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。

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《辽宁省水利学会团体标准管理办法（试行）》（辽水学〔2020〕8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《标准化工作导则—第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则 第4部分：试验方法

标准》（GB/T 20001.4-2015）的规则起草。

（4）监测分析方法的验证工作参考《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）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

高锰酸盐指数亦称耗氧量，是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。在一定条件下，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

高锰酸盐指数（ COD_{Mn} ）作为水质主要参评项目，在地表水环境质量标准、生活饮用水卫生标准以及地下水质量标准中均设定了不同的评价等级限值，现阶段对不同水环境中高锰酸盐指数检测的国家、行业标准方法包括《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-1989）、《生活饮用水标准检验方法第 7 部分：有机物综合指标》（GB/T 5750.7-2023）、《地下水水质检验方法第 68 部分：耗氧量的测定酸性高锰酸钾滴定法》（DZ/T 0064.68-2021）等，均为传统手工滴定法，存在劳动强度大、工作效率低等不足，而且实验过程中对滴定终点的判断、温度的控制难以把握。随着地表水国家重点水质站、省级水质站、饮用水源地等水质监测工作的深入开展，高锰酸盐指数的监测任务不断加大，急需一种测量准确、自动化程度高、安全稳定高效、环境友好的标准方法来提升工作效率，减轻基层水质化验人员工作强度，保障全省水环境监测服务工作高质量开展。

《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》的成功研

制，可实现试剂添加、消解反应、样品检测及结果分析全流程的自动化操作。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直接接触。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

本文件规定了测定水中高锰酸盐指数的连续流动分析分光光度法。

本文件适用于饮用水、地下水和地表水中高锰酸盐指数的测定。

本文件适用于氯离子浓度低于 300 mg/L 的饮用水、地下水和地表水中高锰酸盐指数的测定。

本文件检出限为 0.10 mg/L，测定范围为 0.10～10.0 mg/L（以 O₂ 计）。当样品浓度超过 10.0 mg/L 时，宜经稀释后测定。

3.2 规定了规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 11892—1989 水质 高锰酸盐指数的测定

SL/Z390 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

GB11892-1989、GB/T 5750.7-2023 界定的术语和定义适用于本文件。

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高锰酸盐指数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，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。酸性高锰酸钾溶液按照 GB/T 11892-1989 的相关规定进行的配制。

3.6 规定了所有的仪器设备

(1) 连续流动分析仪：自动进样器、化学反应单元（即化学反应模块，由多通道蠕动泵、泵管、混合反应圈、消解模块、加热池等构成）、比色检测单元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

按照 SL 219 的相关规定进行水样的采集和保存。

（2）样品的保存

采集的样品应置于玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸至 $\text{pH} \leq 2$ ，在 $0 \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存，保存时间不超过 2 d。

3.8 规定了分析步骤

（1）样品干扰的消除

水样可经离心或 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤以消除浊度或色度对测定结果的干扰。

（2）仪器条件

方法规定了仪器的调试方法。

（4）校准曲线绘制

方法规定了校准曲线的配制过程。

（1）样品分析

仪器的工作参数应按照仪器说明书进行设定。仪器开机且运行正常后，依次泵入反应试剂，待温度达到反应条件及基线稳定后，开始校准和测定。以高锰酸盐指数标准曲线的浓度（ mg/L ）为横坐标，测定峰高为纵坐标绘制校准曲线。待测样品按照与校准曲线相同的条件，进行样品的测定。

（2）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

样品中高锰酸盐指数含量以质量浓度 ρ 计，按式（1）计算。

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

ρ —样品中高锰酸盐指数的质量浓度（mg/L，以耗氧量计）；

y —测定峰高；

a —校准曲线方程的截距；

b —校准曲线方程的斜率；

f —稀释倍数。

(2) 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，测定结果保留至小数点后两位；大于或等于 1.00 mg/L 时，测定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。

(2) 质量控制

方法规定了实验室质量控制要求、空白试验检查、校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

为保证酸性高锰酸钾溶液将水样消解完全，一般在 95 °C 下，氧化反应 10 min，并在 520 nm 处测定吸光度。

4.1.2 校准曲线

吸取 100 mg/L 的高锰酸盐指数标准使用液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 高锰酸盐指数标准储备液置于系列 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列标准曲线浓度分别为 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L（以耗氧量计）。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 95°C，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，以测定峰高与所对应的高锰酸盐指数的浓度（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
--	------	---	---	---	---	---	---	---

含量 (mg/L)	/	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
电信号值	0.0000	-0.0009	0.0584	0.0940	0.1775	0.2661	0.3550	0.4414
校准曲线	$y=0.0435x+0.0060 \quad r=0.9996$							

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。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

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 t 分布(单侧)；

S — $n-1$ 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 值可参考下表取值：

表 2-2 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

测定下限：以 4 倍检出限为测定下限。

表 2-3 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	0.00	
	2	0.04	

平行样品编号		空白水样测定值	备注
	3	0.03	
	4	0.07	
	5	0.00	
	6	0.02	
	7	0.06	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.03	
标准偏差 Swb(mg/L)		0.03	
t 值		3.14	
检出限 MDL (mg/L)		0.09	
测定下限 (mg/L)		0.36	

由表可见，本实验室内高锰酸盐指数的检出限为 0.09 mg/L，测定下限为 0.36 mg/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 10.0 mg/L。

4.1.5 精密度测试

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

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (3)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

x_k —第*i*个实验室内对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

$\bar{x}_i$ —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i —*i*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 2031147（1.78±0.20 mg/L）、2031151（5.14±0.41 mg/L）、2031139（8.72±0.55 mg/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 2-4。

表 2-4 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	1.79	5.33	8.18	
	2	1.82	5.38	8.19	
	3	1.79	5.33	8.26	
	4	1.72	5.31	8.18	
	5	1.72	5.30	8.20	
	6	1.68	5.27	8.20	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.75	5.32	8.20	
标准偏差 S (mg/L)		0.05	0.04	0.03	
相对标准偏差 RSD (%)		3.1	0.7	0.4	

由表可见，相对标准偏差为 0.4% ~ 3.1%。

(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 2-5。

表 2-5 实际样品精密度测试数据

平行样品编号		地下水	饮用水	地表水			
				地表水 1	地表水 2	地表水 3	地表水 4
测定结果 (mg/L)	1	1.32	0.59	1.07	3.12	6.91	8.44
	2	1.23	0.51	1.06	3.26	6.97	8.46
	3	1.25	0.52	0.93	3.24	6.96	8.45
	4	1.23	0.50	0.96	3.14	7.02	8.34
	5	1.22	0.53	1.02	3.07	7.05	8.36
	6	1.19	0.51	0.98	3.17	7.14	8.37
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.24	0.53	1.00	3.17	7.01	8.40
标准偏差 S (mg/L)		0.04	0.03	0.06	0.07	0.08	0.05
相对标准偏差 RSD (%)		3.5	6.2	5.6	2.3	1.1	0.6

由表可见，相对标准偏差为 0.6% ~ 6.2%。

4.1.6 方法正确度

(1) 标准物质正确度

分别对浓度为 2031147 (1.78±0.20 mg/L)、2031151 (5.14±0.41 mg/L)、2031139 (8.72±0.55 mg/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 2-6。

相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $\bar{x}_i$ —第*i*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；

μ —有证标准物质的浓度（含量）；

表 2-6 国家有证标准物质测试数据

平行号		试样		
		正确度 1	正确度 2	正确度 3
测定结果（mg/L）	1	1.79	5.33	8.18
	2	1.82	5.38	8.19
	3	1.79	5.33	8.26
	4	1.72	5.31	8.18
	5	1.72	5.30	8.20
	6	1.68	5.27	8.20
平均值 $\bar{x}$ （mg/L）		1.75	5.32	8.20
标准物质浓度 μ （mg/L）		1.78	5.14	8.72
相对误差 RE%		-1.5	3.5	-5.9

由表可见，相对误差为-5.9%～3.5%。

（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 2-7。加标回收率为 98%～103%。

计算公式如下：

$$P_i\% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

$\bar{x}_i$ —第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值；

$\bar{y}_i$ —第*i*个实验室对加标样品测试的平均值；

μ —加标量；

$P_i\%$ —第*i*个实验室的加标回收率。

表 2-7 实际样品加标测试数据

平行号	地表水	地表水	地表水
	地表水 5	地表水 6	地表水 7

		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定 结果 (mg/L)	1	1.44	2.86	4.94	10.07	3.89	8.08
	2	1.44	2.87	4.89	9.96	3.93	8.09
	3	1.40	2.88	4.89	10.10	3.96	8.03
	4	1.42	2.89	4.93	10.06	3.96	7.89
	5	1.44	2.90	4.89	10.01	3.90	7.95
	6	1.45	2.89	4.90	10.00	3.91	7.93
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.43	2.91	4.91	10.03	3.93	8.00
标准偏差 S (mg/L)		0.02	0.04	0.02	0.05	0.03	0.08
相对标准偏差 RSD (%)		1.28	1.28	0.46	0.52	0.77	1.04
加标量 (mg/L)		1.50		5.00		4.00	
加标回收率 (%)		98.8		102		102	

由表可见，相对误差为加标回收率为 98.8% ~ 102%。

4.1.7 方法比对（一致性检验）

根据《化学实验室内部质量控制 比对试验》（RB/T 208）中规定的比对方法，分别采用《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-1989）及《水质 高锰酸盐指数的测定 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评价，验证两种方法的一致性。

4.1.7.1 标准物质一致性检验

对两种已知浓度的标准样品分别采用国标方法 GB 11892-89 和连续流动分析分光光度法进行 6 次测定，进行 F 检验与 t 检验，测定结果见表 2-8。

表 2-8 标准样品方法一致性检验测定结果

平行样品编号		标准样品 1		标准样品 2	
		国标法	连续流动分析法	国标法	连续流动分析法
测试结果	1	1.78	1.74	8.16	8.18
	2	1.77	1.75	8.19	8.19

(mg/L)	3	1.78	1.81	8.13	8.26
	4	1.78	1.82	8.16	8.18
	5	1.73	1.83	8.19	8.20
	6	1.73	1.83	8.20	8.20
平均值 (mg/L)		1.76	1.80	8.17	8.20
标准偏差 S (mg/L)		0.0248	0.0408	0.0263	0.0299

假设国标方法与连续流动分析分光光度法无显著差异。

F 值检验：

$$F = S_{\text{大}}^2 / S_{\text{小}}^2 \quad (8)$$

式中：

$S_{\text{大}}$ —两组数据中标准偏差大的数值；

$S_{\text{小}}$ —两组数据中标准偏差小的数值。

t 值检验：

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (9)$$

式中：

$\bar{x}_1$ —第1组测定结果的平均值；

$\bar{x}_2$ —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；

n_1 —第1组测定的平均测定次数；

n_2 —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：

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (10)$$

对两种已知浓度的标准样品 2031147（1.78±0.20 mg/L）和 2031139

(8.72 ± 0.55 mg/L) 分别采用《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-1989) 及《水质高锰酸盐指数的测定 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 2.70、1.28, 均小于给定 $\alpha=0.05$, 查 F 值表得: $F_{0.05(5,5)}=5.05$, 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 1.79、1.84, 均小于给定 $\alpha=0.05$, 查 t 值表得: $t_{0.05(10)}=2.23$, 表明两种方法在准确度上无显著性差异。

4.1.7.2 成对双样品一致性检验

选择不同类型的实际水样, 采用现行国标方法《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89) 和连续流动分析分光光度法分别进行测定, 实际水样比对测试结果见表 2-9。

使用 Excel 数据分析对测试结果进行 t-检验 (成对双样本均值分析), t-检验结果见表 2-10。

t 检验结果如下, $t=-1.50 < t_{0.05/28}=2.05$, $P=0.14 > 0.05$ 。根据 t 检验结果, 表明两种方法无显著性差异。

表 2-9 实际水样比对测试数据

序号	样品编号	连续流动分析 测试结果 (mg/L)	国标测试结果 (mg/L)	相对偏差 (%)
1	地下水 1	1.32	1.25	5.60
2	地下水 2	1.23	1.31	6.11
3	地下水 3	1.25	1.20	4.17
4	地下水 4	1.23	1.30	5.38
5	地下水 5	1.22	1.26	3.17
6	地下水 6	1.19	1.25	4.80

序号	样品编号	连续流动分析 测试结果 (mg/L)	国标测试结果 (mg/L)	相对偏差 (%)
7	饮用水 1	0.59	0.64	7.81
8	饮用水 2	0.51	0.53	3.77
9	饮用水 3	0.52	0.56	7.14
10	饮用水 4	0.50	0.48	4.17
11	饮用水 5	0.53	0.58	8.62
12	饮用水 6	0.51	0.55	7.27
13	地表水 1	1.07	1.05	1.90
14	地表水 2	1.06	1.02	3.92
15	地表水 3	0.93	0.87	6.90
16	地表水 4	0.96	1.04	7.69
17	地表水 5	1.02	0.98	4.08
18	地表水 6	0.98	0.92	6.52
19	地表水 7	3.12	3.26	4.29
20	地表水 8	3.26	3.28	0.61
21	地表水 9	3.24	3.10	4.52
22	地表水 10	3.14	3.25	3.38
23	地表水 11	3.07	3.15	2.54
24	地表水 12	3.17	3.25	2.46
25	地表水 13	6.91	7.12	2.95
26	地表水 14	6.97	7.12	2.11
27	地表水 15	6.96	7.20	3.33
28	地表水 16	7.02	6.85	2.48
29	地表水 17	7.05	6.78	3.98
30	地表水 18	7.14	7.02	1.71
31	地表水 19	8.44	8.35	1.08
32	地表水 20	8.46	8.58	1.40
33	地表水 21	8.45	8.62	1.97
34	地表水 22	8.34	8.40	0.71
35	地表水 23	8.36	8.40	0.48
36	地表水 24	8.37	8.56	2.22

表 2-10 t-检验: 成对双样本均值分析

	连续流动分析测试结果 (mg/L)	国标测试结果 (mg/L)
平均	3.56	3.58
方差	9.71	9.82
观测值	36	36
泊松相关系数	0.999	
假设平均差	0	
df	35	
t Stat	-1.50	
P(T<=t) 单尾	0.070	
t 单尾临界	1.69	
P(T<=t) 双尾	0.14	
t 双尾临界	2.03	

4.2 方法验证

4.2.1 验证单位及人员

本文件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葫芦岛分中心、辽宁省水环境监测中心鞍山分中心、辽宁省水环境监测中心本溪分中心、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辽阳分中心、辽宁省水环境监测中心营口分中心，具体见表 2-11。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 2-11 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 葫芦岛分中心	地市级	松辽流域	辽宁葫芦岛
2	辽宁省水环境监测中心 鞍山分中心	地市级	松辽流域	辽宁鞍山
3	辽宁省水环境监测中心 本溪分中心	地市级	松辽流域	辽宁本溪
4	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
5	辽宁省水环境监测中心 辽阳分中心	地市级	松辽流域	辽宁辽阳
6	辽宁省水环境监测中心 营口分中心	地市级	松辽流域	辽宁营口

4.2.2 方法验证方案

参照《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）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《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）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 校准曲线的绘制

吸取 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0 的 100.00 mg/L 高锰酸盐指数标准使用溶液定容至 100 mL 摇匀，得到浓度分别为 0.00、1.00、

2.00、4.00、6.00、8.00、10.0 mg/L 的高锰酸盐指数标准溶液。取适量标准系列溶液，置于样品杯中，由进样器按程序依次从高浓度到低浓度取样、测定。以测定信号值（峰高）为纵坐标，对应的高锰酸盐指数质量浓度（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

4.2.2.2 方法检出限、测定下限测定

按照样品分析步骤重复 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量。计算 7 次平行空白试验的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限。

4.2.2.3 方法精密度的测定

六家验证单位分别对 2031147（1.78±0.20 mg/L）、2031151（5.14±0.41 mg/L）、2031139（8.72±0.55 mg/L）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、不同水质种类，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 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (11)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (13)$$

式中：

x_k —第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

$\bar{x}_i$ —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i — i 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 l 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：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (14)$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}} \quad (15)$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\% \quad (16)$$

式中： $\bar{x}_i$ —第 i 个实验室对某一个浓度水平样品测试的平均值；

$\bar{x}$ — l 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S' —实验室间标准偏差；

RSD' —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 l 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 按如下公式进行计算：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \quad (17)$$

$$S_L = \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^l \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \quad (18)$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \quad (19)$$

$$r = 2.8\sqrt{S_r^2} \quad (20)$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2} \quad (21)$$

式中： $\bar{x}_i$ —第 i 个实验室对某一浓度水晶样品测试的平均值；

S_i —第 i 个实验室对某一浓度水晶样品测试的标准偏差；

S_r —重复性限标准差；

S_R —再现性限标准差；

S_L —实验室间标准差；

l —参加验证实验的实验室总数；

n —每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数， $n=6$ ；

r —重复性限；

R —再现性限。

4.2.2.4 方法正确度的测定

六家验证单位分别对 2031147（ 1.78 ± 0.20 mg/L）、2031151（ 5.14 ± 0.41 mg/L）、2031139（ 8.72 ± 0.55 mg/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；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：

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (22)$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \quad (23)$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \quad (24)$$

(2) 相对误差最终值： $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$

式中： $\bar{x}_i$ —第*i*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；

μ —有证标准物质的浓度（含量）；

RE_i —第*i*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；

$\overline{RE}$ —*l*个验证实验室的相对误差均值；

$S_{\overline{RE}}$ —*l*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：

$$P_i \% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (25)$$

$$\overline{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i \%}{l} \quad (26)$$

$$S_{\overline{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i \% - \overline{P}\%)^2}{l-1}} \quad (27)$$

加标回收率最终值： $\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$

式中：

$\bar{x}_i$ —第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值；

$\bar{y}_i$ —第*i*个实验室对加标样品测试的平均值；

μ —加标量；

$P_i\%$ —第*i*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

为使本标准方法具有代表性、普适性，编制单位在辽宁省内综合选取了六家有资质的实验室开展了方法的验证工作。

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密度、正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

方法验证实验室按方法验证实施方案，完成了方法实验验证工作，并将相关数据成果提交至编制单位汇总，编制单位统一汇总后形成了《方法验证汇总报告》。

4.2.4 方法验证总结

4.2.4.1 校准曲线的绘制

六家验证实验室按照本方法绘制了浓度分别为 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0 mg/L 的高锰酸盐指数校准曲线，曲线的相关系数为 0.9995~0.9999。

4.2.4.1 检出限和测定下限

六家验证实验室采用本方法，按照样品分析步骤重复 7 次空白试验，计算得出的检出限为 0.01~0.10 mg/L，测定下限为 0.04~0.40 mg/L。

4.2.4.2 精密度

6 家验证实验室采用《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》对浓度为 2031147（ 1.78 ± 0.20 mg/L）、2031151（ 5.14 ± 0.41 mg/L）、2031139（ 8.72 ± 0.55 mg/L）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：0.3% ~ 3.5%、0.2% ~ 2.5%、0.1% ~ 3.0%；实验室间相对标准偏差为 3.6%、3.4%和 2.0%；重复性限 r 为 0.12 mg/L、0.17 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限 R 为 0.22 mg/L、0.51 mg/L 和 0.62 mg/L。

6 家实验室自选 5 个不同浓度的实际水样，采用《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》对地表水实际水样的高锰酸盐指数进行了测定，实验室内相对标准偏差为 0.2% ~ 4.1%、0.9% ~ 3.3%、0.0% ~ 2.8%、0.4% ~ 1.3%、0.5% ~ 3.3%、0.2% ~ 2.4%。

4.2.4.3 正确度

6 家实验室采用《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度

法》对浓度为 2031147（1.78±0.20 mg/L）、2031151（5.14±0.41 mg/L）、2031139（8.72±0.55 mg/L）的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-6.4%～4.5%，-4.9%～5.2%和-4.0%～0.6%，相对误差最终值分别为-1.0%±7.2%，0.8%±6.8%和-1.1%±3.8%。

6 家实验室验证结果表明，《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》测定地表水加标回收率范围为：97.3%～105%；加标回收率最终值：100%±1.6%。

三、专利情况说明

无。

四、与相关标准的关系分析

水中高锰酸盐指数的检测方法分为分光光度法和滴定法，国内外对水中高锰酸盐指数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 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-1989）	滴定法	饮用水、水源水和地面水	0.5 mg/L	4.5 mg/L
《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标》（GB/T 5750.7-2023）	滴定法	生活饮用水及水源水	0.05 mg/L	5.0 mg/L
《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标》（GB/T 5750.7-2023）	分光光度法	生活饮用水及水源水	0.5 mg/L	5.0 mg/L

方法名称	方法原理	适用范围	测定下限	测定上限
《生活饮用水标准检验方法第7部分：有机物综合指标》（GB/T 5750.7-2023）	电位滴定法	生活饮用水及水源水	0.09 mg/L	5.0 mg/L

高锰酸盐指数是指在一定条件下，用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物和无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

本标准方法的开发制定是在现有的高锰酸钾氧化消解前处理和分光光度法检测的基础上，成功地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。

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 高锰酸盐指数的测定
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）

项目负责人及职称：吕宝阔（高级工程师）

通讯地址：辽宁省沈阳市和平区十四纬路 5-2 号

电话：18742484386

报告编写人及职称：吴迪（高级工程师）

报告日期：2025 年 06 月 23 日

一. 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 职称	所学专业	工作 年限	验证实验室
1	费卓越	男	38	高级工程师	应用化学	11	辽宁省水环境监测中心 葫芦岛分中心
	胡耘赫	男	32	工程师	水利工程	9	辽宁省水环境监测中心 葫芦岛分中心
2	孙厚多	男	32	工程师	应用化学	9	辽宁省水环境监测中心 鞍山分中心
	周默	女	37	工程师	环境工程	9	
3	毛玉凤	女	45	高级工程师	化学工程与工艺	21	辽宁省水环境监测中心 本溪分中心
	万太斌	男	45	高级工程师	农田水利	22	
4	何川	男	36	工程师	水文与水资源工程	10	辽宁省水环境监测中心 锦州分中心
	李荧荧	女	39	高级工程师	分析化学	15	
5	冯晴	女	33	工程师	食品科学与工程	9	辽宁省水环境监测中心 辽阳分中心
	王爽	女	35	工程师	化学工程与工艺	9	
6	祁晓红	女	34	工程师	应用化学	9	辽宁省水环境监测中心 营口分中心

附表 2 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	高锰酸钾溶液	北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司、45mL、0.1003mol/L	无	辽宁省水环境监测中心葫芦岛分中心
2		北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司 GBW(E)081604	无	辽宁省水环境监测中心鞍山分中心
3		国药 500g	无	辽宁省水环境监测中心本溪分中心
4		北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司、20mL	无	辽宁省水环境监测中心锦州分中心
5		科密欧、500mL	无	辽宁省水环境监测中心辽阳分中心
6		天津基准化学试剂有限公司	无	辽宁省水环境监测中心营口分中心
1	硫酸	葫芦岛市渤海化学试剂厂、500mL	无	辽宁省水环境监测中心葫芦岛分中心
2		国药集团化学试剂 GR（沪试）10021608	无	辽宁省水环境监测中心鞍山分中心
3		国药 500mL	无	辽宁省水环境监测中心本溪分中心
4		科密欧、500mL	无	辽宁省水环境监测中心锦州分中心
5		科密欧、500mL	无	辽宁省水环境监测中心辽阳分中心
6		科密欧、500mL	无	辽宁省水环境监测中心营口分中心
1	葡萄糖	国药集团化学试剂有限公司、500g	无	辽宁省水环境监测中心葫芦岛分中心
2		国药集团化学试剂 AR（沪试）10010518	无	辽宁省水环境监测中心鞍山分中心
3		国药集团化学试剂有限公司、500g	无	辽宁省水环境监测中心锦州分中心

1.2 校准曲线的绘制

六家验证实验室采用《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》绘制校准曲线，曲线汇总见附表 3。

附表 3 校准曲线汇总表

实验室号	校准曲线	相关系数 r
1	$y=0.0001820656x-1.132260$	0.9999
2	$y=0.0001963038x-1.518396$	0.9997
3	$y=1.743315E-004x-1.045159E+000$	0.9995
4	$y=2.022215E-004x-1.174380E+000$	0.9999
5	$y=2.240745E-004x-2.150026E+000$	0.9998
6	$Y=2.436354E-004x-1.041843E+000$	0.9998

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

六家验证实验室采用《水质 高锰酸盐指数的测定 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							$\bar{x}_i$	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.03	0.12
2	0.12	0.15	0.12	0.07	0.12	0.14	0.08	0.11	0.03	0.10	0.40
3	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.04
4	0.07	0.07	0.07	0.07	0.05	0.07	0.06	0.07	0.01	0.02	0.08
5	0.09	0.13	0.13	0.14	0.12	0.16	0.17	0.13	0.03	0.08	0.32
6	0.07	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.05	0.08	0.02	0.05	0.20

1.4 方法精密度测试数据

六家验证实验室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 (1.78 ± 0.20 mg/L)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	s_i	$RSD_i(\%)$
1	1.87	1.87	1.89	1.81	1.86	1.86	1.86	0.03	1.4
2	1.60	1.69	1.69	1.70	1.70	1.62	1.67	0.04	2.7
3	1.78	1.78	1.79	1.77	1.79	1.79	1.78	0.01	0.5
4	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.79	0.01	0.3
5	1.79	1.76	1.79	1.76	1.70	1.64	1.74	0.06	3.4
6	1.72	1.7	1.66	1.75	1.8	1.82	1.74	0.06	3.5

附表 6 精密度测试数据汇总表 (5.14 ± 0.41 mg/L)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	s_i	$RSD_i(\%)$
1	5.41	5.37	5.43	5.41	5.44	5.40	5.41	0.02	0.5
2	4.86	4.79	4.81	5.12	4.84	4.92	4.89	0.12	2.5
3	5.15	5.18	5.12	5.07	5.15	5.11	5.13	0.04	0.7
4	5.34	5.28	5.25	5.27	5.18	5.24	5.26	0.05	1.0
5	5.17	5.14	5.16	5.16	5.14	5.15	5.15	0.01	0.2
6	5.27	5.27	5.24	5.35	5.16	5.23	5.26	0.06	1.2

附表 7 精密度测试数据汇总表 (8.72 ± 0.55 mg/L)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	s_i	$RSD_i(\%)$
1	8.37	8.41	8.34	8.31	8.41	8.39	8.37	0.04	0.5
2	8.86	8.90	8.61	8.61	8.90	8.78	8.78	0.14	1.6
3	8.77	8.77	8.74	8.76	8.78	8.72	8.76	0.02	0.3
4	8.42	8.95	8.71	8.88	8.29	8.61	8.64	0.26	3.0
5	8.74	8.73	8.73	8.72	8.73	8.73	8.73	0.01	0.1
6	8.28	8.46	8.19	8.35	8.69	8.84	8.47	0.25	3.0

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								
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i(\%)$
1	地下水	0.66	0.62	0.64	0.65	0.64	0.65	0.64	0.01	2.1
	饮用水	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.01	4.1
	地表水 1	2.30	2.29	2.29	2.31	2.29	2.28	2.29	0.01	0.5
	地表水 2	4.96	4.98	5.07	5.01	4.97	5.05	5.01	0.05	0.9
	地表水 3	9.01	8.99	8.99	8.98	8.99	8.96	8.99	0.02	0.2
2	地下水	1.73	1.70	1.70	1.63	1.61	1.64	1.67	0.05	2.9
	饮用水	8.76	8.82	8.86	8.88	8.70	8.92	8.82	0.08	0.9
	地表水 1	0.69	0.70	0.69	0.69	0.66	0.70	0.69	0.01	2.1
	地表水 2	2.47	2.41	2.60	2.58	2.61	2.48	2.53	0.08	3.3
	地表水 3	5.27	5.10	4.99	4.94	5.01	4.93	5.04	0.13	2.5
3	地下水	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.00	0.0
	饮用水	0.96	0.99	0.92	0.98	0.98	0.94	0.96	0.03	2.8
	地表水 1	1.97	1.99	1.96	1.93	1.92	1.97	1.96	0.03	1.4
	地表水 2	4.10	4.12	4.05	4.08	4.11	4.10	4.09	0.03	0.6
	地表水 3	9.20	9.26	9.18	9.18	9.22	9.26	9.22	0.04	0.4
4	地下水	1.55	1.53	1.52	1.56	1.52	1.51	1.53	0.02	1.3
	饮用水	1.03	1.02	1.02	1.05	1.04	1.04	1.03	0.01	1.2
	地表水 1	0.33	0.32	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.01	1.9
	地表水 2	5.20	5.22	5.21	5.18	5.16	5.16	5.19	0.03	0.5
	地表水 3	8.43	8.50	8.44	8.43	8.42	8.42	8.44	0.03	0.4
5	地下水	0.65	0.63	0.68	0.66	0.69	0.67	0.66	0.02	3.3
	饮用水	1.93	1.96	1.96	1.95	1.93	1.82	1.93	0.05	2.8
	地表水 1	1.65	1.69	1.65	1.63	1.64	1.62	1.65	0.02	1.5
	地表水 2	8.60	8.63	8.77	8.61	8.62	8.64	8.65	0.06	0.7
	地表水 3	3.67	3.63	3.63	3.63	3.66	3.63	3.64	0.02	0.5
6	地下水	0.74	0.75	0.75	0.74	0.76	0.75	0.75	0.01	1.0
	饮用水	2.11	2.12	2.09	2.14	2.09	2.10	2.11	0.02	0.9
	地表水 1	0.86	0.86	0.86	0.84	0.86	0.81	0.85	0.02	2.4
	地表水 2	4.19	4.22	4.05	4.12	4.03	4.14	4.13	0.08	1.8
	地表水 3	8.86	8.90	8.85	8.86	8.90	8.87	8.87	0.02	0.2

1.5 方法正确度测试数据

(1) 标准物质正确度

六家验证实验室对 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。

附表 9 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	1.87	1.87	1.89	1.81	1.86	1.86	1.86	4.5	1.78 ± 0.20 (编号 2031147)
2	1.60	1.69	1.69	1.70	1.70	1.62	1.67	-6.4	
3	1.78	1.78	1.79	1.77	1.79	1.79	1.78	0.2	
4	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.79	0.3	
5	1.79	1.76	1.79	1.76	1.70	1.64	1.74	-2.2	
6	1.72	1.70	1.66	1.75	1.80	1.82	1.74	-2.2	

附表 10 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	5.41	5.37	5.43	5.41	5.44	5.40	5.41	5.3	5.14±0.41 (编号 2031151)
2	4.86	4.79	4.81	5.12	4.84	4.92	4.89	-4.9	
3	5.15	5.18	5.12	5.07	5.15	5.11	5.13	-0.2	
4	5.34	5.28	5.25	5.27	5.18	5.24	5.26	2.3	
5	5.17	5.14	5.16	5.16	5.14	5.15	5.15	0.3	
6	5.27	5.27	5.24	5.35	5.16	5.23	5.25	2.2	

附表 11 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	8.37	8.41	8.34	8.31	8.41	8.39	8.37	-4.0	8.72±0.55 (编号 2031139)
2	8.86	8.90	8.61	8.61	8.90	8.78	8.78	0.6	
3	8.77	8.77	8.74	8.76	8.78	8.72	8.76	0.4	
4	8.42	8.95	8.71	8.88	8.29	8.61	8.64	-0.9	
5	8.74	8.73	8.73	8.72	8.73	8.73	8.73	0.1	
6	8.28	8.46	8.19	8.35	8.69	8.84	8.47	-2.9	

(2) 实际样品加标回收

六家验证实验室对 5 个实际样品及加标样进行 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，测试数据分别见附表

12。

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									
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	$P_i\%$
1	地下水	0.66	0.62	0.64	0.65	0.64	0.65	0.64	/	0.50	102
		1.15	1.14	1.16	1.16	1.14	1.16	/	1.15		
	饮用水	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	/	0.20	101
		0.33	0.33	0.32	0.33	0.33	0.33	/	0.33		
	地表水 1	2.30	2.29	2.29	2.31	2.29	2.28	2.29	/	2.00	101
		4.31	4.28	4.34	4.30	4.28	4.31	/	4.30		
	地表水 2	3.17	3.11	3.10	3.07	3.11	3.15	3.12	/	3.00	101
		6.14	6.12	6.13	6.15	6.14	6.13	/	6.13		
	地表水 3	4.96	4.98	5.07	5.01	4.97	5.05	5.00	/	4.00	99.5
		9.01	8.99	8.99	8.98	8.99	8.96	/	8.98		
2	地下水	1.41	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	/	1.50	101
		2.94	2.93	2.93	2.92	2.93	2.96	/	2.93		
	饮用水	0.69	0.70	0.69	0.69	0.66	0.70	0.69	/	1.00	98.2
		1.74	1.70	1.70	1.63	1.61	1.64	/	1.67		
	地表水 1	0.75	0.75	0.76	0.76	0.75	0.74	0.75	/	2.00	98.7
		2.73	2.72	2.72	2.73	2.73	2.72	/	2.73		
	地表水 2	2.47	2.41	2.60	2.58	2.61	2.48	2.52	/	2.50	101
		5.27	5.10	4.99	4.94	5.02	4.93	/	5.04		
	地表水 3	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	/	3.00	99.2
		4.92	4.92	4.93	4.93	4.93	4.93	/	4.92		
3	地下水	1.97	1.99	1.96	1.93	1.92	1.97	1.96	/	2.00	99.0
		3.95	3.93	3.98	3.91	3.83	4.02	/	3.94		
	饮用水	0.96	0.99	0.92	0.98	0.98	0.94	0.96	/	1.00	99.7
		1.96	1.97	1.91	1.95	1.99	1.97	/	1.96		
	地表水 1	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	/	1.00	105
		1.27	1.26	1.26	1.30	1.26	1.24	/	1.27		
	地表水 2	4.10	4.12	4.05	4.08	4.11	4.10	4.09	/	4.00	101
		8.16	8.11	8.08	8.08	8.08	8.19	/	8.12		
	地表水 3	1.89	1.87	1.86	1.85	1.85	1.83	1.86	/	2.00	100
		3.87	3.88	3.92	3.83	3.79	3.89	/	3.86		
4	地下水	1.82	1.86	1.84	1.85	1.82	1.85	1.84	/	1.00	99.3

实验 室号	样品 名称	测定值									
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	$P_i\%$
	饮用水	2.83	2.86	2.81	2.84	2.82	2.84	/	2.83	1.00	97.3
		1.03	1.02	1.02	1.05	1.04	1.04	1.03	/		
		2.01	2.01	2.01	2.00	2.00	2.01	/	2.01		
	地表水 1	1.55	1.53	1.52	1.57	1.52	1.51	1.53	/	2.00	99.3
		3.53	3.56	3.51	3.51	3.50	3.51	/	3.52		
	地表水 2	1.34	1.36	1.37	1.34	1.31	1.30	1.34	/	2.00	100
		3.31	3.34	3.45	3.31	3.33	3.29	/	3.34		
	地表水 3	3.09	3.03	3.05	3.09	3.06	3.09	3.07		5.00	100
		8.10	8.07	8.06	8.07	8.08	8.10		8.08		
5	地下水	1.65	1.69	1.65	1.63	1.64	1.62	1.65	/	2.00	101
		3.65	3.67	3.69	3.67	3.70	3.67	/	3.67		
	饮用水	1.93	1.96	1.96	1.95	1.93	1.82	1.93	/	4.00	99.7
		5.97	5.90	5.93	5.86	5.91	5.91	/	5.91		
	地表水 1	0.65	0.63	0.68	0.66	0.69	0.67	0.66	/	1.00	100
		1.68	1.66	1.64	1.69	1.66	1.67	/	1.67		
	地表水 2	3.67	3.63	3.63	3.63	3.66	3.63	3.64	/	5.00	100
		8.60	8.63	8.77	8.61	8.62	8.64	/	8.64		
	地表水 3	2.13	2.15	2.15	2.12	2.12	2.12	2.13	/	3.00	100
		5.12	5.17	5.11	5.12	5.11	5.21	/	5.14		
6	地下水	0.86	0.86	0.86	0.84	0.86	0.81	0.85	/	1.00	101
		1.86	1.86	1.87	1.85	1.86	1.83	/	1.86		
	饮用水	2.11	2.12	2.09	2.14	2.09	2.10	2.11	/	3.00	100
		5.13	5.13	5.18	5.07	5.13	5.07	/	5.12		
	地表水 1	0.74	0.75	0.75	0.74	0.76	0.75	0.75	/	1.00	101
		1.74	1.76	1.76	1.76	1.76	1.74	/	1.75		
	地表水 2	1.31	1.28	1.28	1.18	1.28	1.22	1.26	/	2.00	103
		3.37	3.35	3.28	3.34	3.27	3.34	/	3.33		
	地表水 3	4.19	4.22	4.05	4.12	4.03	4.14	4.13	/	4.50	101
		8.71	8.70	8.58	8.69	8.55	8.74	/	8.66		

二、 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对六家实验室验证《水质 高锰酸盐指数的测定 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	0.03	0.12
2	0.10	0.40
3	0.01	0.04
4	0.02	0.08
5	0.08	0.32
6	0.05	0.20

结论：六家实验室验证结果表明，《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》的检出限最高为 0.10 mg/L，测定下限为 0.40 mg/L。

综上：《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》的方法检出限为 0.10 mg/L，测定下限为 0.40 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

六家实验室分别对水中高锰酸盐指数浓度为 1.78 mg/L、5.14 mg/L 和 8.72 mg/L 的统一标准物质进行了精密度测定。对六家实验室验证《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》中水中高锰酸盐指数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		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
1	1.86	0.03	1.4	5.41	0.02	0.5	8.37	0.04	0.5
2	1.67	0.05	2.7	4.89	0.12	2.5	8.78	0.14	1.6
3	1.78	0.01	0.5	5.13	0.04	0.7	8.76	0.02	0.3
4	1.79	0.01	0.3	5.26	0.05	1.0	8.64	0.26	3.0
5	1.74	0.06	3.4	5.15	0.01	0.2	8.73	0.01	0.1
6	1.74	0.06	3.5	5.25	0.06	1.2	8.47	0.25	3.0
$\bar{x}$ (mg/L)	1.76			5.18			8.63		
S' (mg/L)	0.06			0.17			0.17		
RSD' (%)	3.6			3.4			2.0		
重复性限 r (mg/L)	0.12			0.17			0.45		
再现性限 R (mg/L)	0.22			0.51			0.62		

结论：6 家实验室采用《水质高锰酸盐指数的测定连续流动分析分光光度法》对水中高锰酸盐指数浓度分别为 1.78 mg/L、5.14 mg/L 和 8.72 mg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.3%~3.5%、0.2%~2.5%、0.1%~3.0%，实验室间相对标准偏差为 3.6%、3.4%和 2.0%；重复性限 r 为 0.12 mg/L、0.17mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限 R 为 0.22 mg/L、0.51mg/L 和 0.62 mg/L。

2.2.2 实际样品精密度测试

六家实验室对自选的 5 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	
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	$RSD_i(\%)$		$\bar{x}_i$ (mg/L)	$RSD_i(\%)$
1	0.64	2.1	4	1.53	1.3
	0.13	4.1		1.03	1.2
	2.29	0.5		0.33	1.9
	5.01	0.9		5.19	0.5
	8.99	0.2		8.44	0.4
2	1.67	2.9	5	0.66	3.3
	8.82	0.9		1.92	2.8
	0.69	2.1		1.65	1.5
	2.53	3.3		8.64	0.7
	5.04	2.5		3.64	0.5
3	0.22	0.0	6	0.75	1.0
	0.96	2.8		2.11	0.9
	1.96	1.4		0.85	2.4
	4.09	0.6		4.13	1.8
	9.22	0.4		8.87	0.2

结论：6 家实验室自选 5 个不同浓度的实际水样，采用《水质高锰酸盐指数的测定连续流动分析分光光度法》对实际水样的高锰酸盐指数分别进行了测定，实验室内相对标准偏差为 0.2%~4.1%、0.9%~3.3%、0.0%~2.8%、0.4%~1.3%、0.5%~3.3%、0.2%~2.4%。

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 有证标准物质正确度测试

六家实验室对浓度为 1.78 ± 0.20 mg/L， 5.14 ± 0.41 mg/L 和 8.72 ± 0.55 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	(1.78±0.20) mg/L		(5.14±0.41) mg/L		(8.72±0.55) mg/L	
	$\bar{x}_i$	RE _i	$\bar{x}_i$	RE _i	$\bar{x}_i$	RE _i
1	1.86	4.5	5.41	5.2	8.37	-4.0
2	1.67	-6.4	4.89	-4.9	8.78	0.6
3	1.78	0.2	5.13	-0.2	8.76	0.4
4	1.79	0.3	5.26	2.3	8.64	-0.9
5	1.74	-2.2	5.15	0.2	8.73	0.1
6	1.74	-2.2	5.25	2.3	8.47	-2.9
$\overline{RE}$ (%)	-1.0		0.8		-1.1	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.6		3.4		1.9	

结论：6家实验室采用《水质高锰酸盐指数的测定连续流动分析分光光度法》对浓度为 1.78±0.20 mg/L，5.14±0.41 mg/L 和 8.72±0.55 mg/L 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-6.4% ~ 4.5%，-4.9% ~ 5.2%和-4.0% ~ 0.6%，相对误差最终值分别为-1.0%±7.2%，0.8%±6.8%和-1.1%±3.8%。

2.3.2 实际样品加标回收率测试

六家实验室自选 5 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。对六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	地下水	饮用水	地表水 1	地表水 2	地表水 3	加标 $\bar{P}_i$ %
1	102	101	101	101	99.5	101
2	101	98.2	98.7	101	99.2	99.6
3	99.0	99.7	105	101	100	101
4	99.3	97.3	99.3	100	100	99.2
5	101	99.7	100	100	100	100
6	101	100	101	103	101	101
$\bar{P}$ %	100					
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)	100 $\pm$ 1.6					

结论：6 家实验室验证结果表明，《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法》测定地下水、饮用水、地表水加标回收率范围为：97.3%~105%；加标回收率最终值：100% $\pm$ 1.6%。加标回收率的结果能够满足测定要求。