

附件5

《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动—
分光光度法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动—分光光度法》

标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动—分光光度法

项目统一编号：970

承担单位：福建省福州环境监测中心站、江苏省苏州环境监测中心

编制组主要成员：金致凡、黄梅芳、陈峰、林志鹏、杨芳、黄盛楠、
卢登峰、蔡晔、徐振秋、顾晓明

中国环境监测总站技术管理负责人：于海斌

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	2
2.1	高锰酸盐指数的环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.3	相关法律法规要求	4
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关分析方法研究	7
3.3	文献资料研究	8
4	标准制订的基本原则和技术路线	13
4.1	标准制订的基本原则	13
4.2	标准制订的技术路线	14
5	方法研究报告	16
5.1	方法研究的目标	16
5.2	适用范围	16
5.3	规范性引用文件	16
5.4	方法原理	16
5.5	干扰和消除	17
5.6	试剂和材料	22
5.7	仪器和设备	27
5.8	样品	27
5.9	分析步骤	29
5.10	实验室内方法性能指标确认	38
5.11	结果计算与表示	41
5.12	质量保证和质量控制	41
6	方法比对	42
7	方法验证	45
7.1	方法验证方案	45
7.2	方法验证过程及结论	47
8	与开题报告的差异说明	49
9	参考文献	49
	附件一：方法验证报告	54

《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动—分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年6月，原国家环境保护总局发布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），并于2008年3月下达了编制《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析和流动注射分析法》项目计划，任务承担单位为福建省福州环境监测中心站（原福州市环境监测站），项目统一编号为970。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2008年3月，福建省福州环境监测中心站接到制订《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析和流动注射分析法》的任务后，成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，对国内环境监测系统的相关仪器设备使用情况进行调研，结合本站的实际情况，确定标准研制方向、标准制订技术路线，编写了标准开题论证报告并开展初步实验，根据实验结果编写了标准草案。

1.2.2 召开开题论证会

2010年10月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析和流动注射分析法》的开题论证会。专家委员会听取了标准编制组所作的标准开题论证报告和标准初稿内容的汇报，经过质询、讨论，通过了本标准的开题论证，并提出以下修改意见和建议：

（1）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；（2）鉴于“连续流动分析法”和“流动注入分析法”原理不同，将标准名称改为《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析—分光光度法》；（3）加强标准承担单位技术力量；（4）通过试验确定最佳实验条件；（5）选择有代表性的实际样品（地表水、地下水）开展方法验证，同时与现行相关标准方法进行比对；（6）完善质量保证和质量控制措施，包括空白试验的测定频次和控制指标，初始校准和连续校准的控制指标，平行样品和加标回收样品的测定频次和控制指标。

鉴于江苏省苏州环境监测中心在探索应用连续流动仪分析高锰酸盐指数方面取得的经验与成果，与会专家们推荐江苏省苏州环境监测中心参与该标准的制定工作，加快项目编制工作的进展。根据开题论证会的专家建议，2011年初福建省福州环境监测中心站和江苏省苏州环境监测中心签订了合作协议，并支付了合作经费。江苏省苏州环境监测中心负责在原有研究的基础上进一步开展方法研究，参与编制标准草案及方法研究报告。

1.2.3 开展方法研究和组织方法验证

2011年3月~2013年8月,标准编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求开展《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析—分光光度法》的实验研究工作,组织6家相关实验室进行方法验证,以及编写标准征求意见稿和编制说明工作。

2014年1月~2014年7月,根据环境部标准所专家的意见,组织6家验证单位补充了地下水加标回收实验数据,对标准征求意见稿和编制说明进行完善。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2014年8月~2014年12月,标准所组织专家对本标准的征求意见稿和编制说明进行技术函审,专家函审意见同意召开技术研讨会。课题组针对专家函审所提意见,完成本标准征求意见稿和编制说明文本的修改。

2015年1月15日,环保部科技标准司组织召开征求意见稿和编制说明的技术研讨会。2015年3月~2017年3月,标准编制组按研讨会论证意见,补充了方法相关的干扰试验,检索了国内外有关高锰酸盐指数监测方法,对标准征求意见稿和编制说明进行补充完善。

2021年2月~2024年6月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求,编制组调整了关于“正确度”的表述;增加了标准制订技术路线;修改了与国标方法比对的评价方法;完善了方法性能指标测试、实际样品精密度测试等实验。

2024年7月~2025年7月,标准编制组进一步收集分析了相关文献,完善方法相关的条件试验、葡萄糖氧化率试验,对标准征求意见稿和编制说明进行了完善。

1.2.5 召开标准征求意见稿技术审查会

2025年7月22日,生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿的技术审查会。专家组听取了标准编制组关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报,经质询讨论,通过该征求意见稿的技术审查,并建议按照以下意见修改完善:(1)进一步细化仪器设备测定、色度、浊度干扰消除的原理;(2)实验室内补充检出限附近浓度的测定数据和国产仪器的测定数据;(3)完善实验条件选择的依据;(4)按照 GB/T 1.1-2020 和 HJ 565 对标准文本和编制说明进行规范性编辑。会后,标准编制组根据专家组意见,补充实验室内检出限附近浓度的测定等相关实验,组织2家实验室补充国产仪器的测定数据,进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 高锰酸盐指数的环境危害

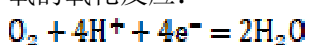
2.1.1 基本理化性质

水中的有机污染物种类繁多,通过测定水中与有机物反应的氧化剂的量,可以间接反映有机污染物的含量。高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。根据《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89)^[2],高锰酸盐指数的定义为,在一定条

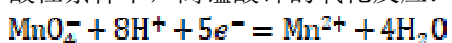
件下，用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。水样中的亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等还原性无机物 and 在此条件下可被氧化的有机物，均可消耗高锰酸钾，其需氧量作为水样高锰酸盐指数值的一部分^[3]。在规定的条件下，高锰酸钾能部分地氧化蔗糖、乳糖、可溶性淀粉、葡萄糖、苯酚、苯胺、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、丙三醇、甲醇等有机物，而对于苯、甲苯、丙酮、乙酸乙酯、纤维素和氨基酸类等有机物的氧化率为零或极少部分氧化^[4]。因此，高锰酸盐指数所表征的是水样在测定条件下能被高锰酸钾氧化的水中还原性物质的总和，不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标。在规定条件下，许多有机物只能部分被氧化，此外，在加入高锰酸钾前已经蒸发的挥发性物质也不被计入结果^[5]。

高锰酸钾氧化反应原理如下：

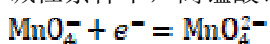
氧的氧化反应：



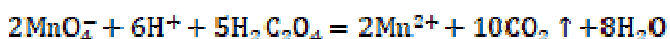
酸性条件下，高锰酸钾的氧化反应：



碱性条件下，高锰酸钾的氧化反应：



高锰酸钾和草酸在酸性条件下的反应：



高锰酸盐指数法适用于饮用水、水源水和地表水的测定，主要干扰物为氯化物（Cl⁻）。根据待测水样中Cl⁻浓度范围的不同，可分为酸性法和碱性法。酸性法适用于Cl⁻浓度不超过300 mg/L的水样，碱性法适用于Cl⁻浓度超过300 mg/L的水样^{[2]~[5]}。

2.1.2 环境危害

高锰酸盐指数可以反映水体受还原性物质污染的程度，也是表征水体中有机物相对含量的综合性指标之一。水体受到有机物污染后，所含的碳氢化合物、脂肪、蛋白质等有机化合物在水中微生物作用下，分解为二氧化碳、水等简单无机物，同时消耗大量的氧。水体中的亚硫酸盐、硫化物、亚铁盐和氨类等还原性物质，在发生氧化时也要消耗水体中的溶解氧。如果水体长期耗氧大于复氧，可能导致厌氧细菌的繁殖，分解、发酵有机物产生氨、硫化氢、甲烷、腐殖质、硫醇等异味物质。此外，水体中铁、锰等重金属还原性物质与水中的硫离子形成硫化亚铁、硫化锰等致黑物质，使水体浑浊度增大，发黑发臭，影响水中鱼类及其他水生生物的生存^[6]。

水体中的有机物一部分来自自然界，包括腐殖质、微生物分泌物、溶解的植物组织及动物的排泄物等，另一部分是来自人为污染源排放的生活污水、畜禽废水、工业废水，包括农药、卤代脂肪烃、单环芳香烃、苯酚类等有机物。研究表明，水源水中的有机物是饮用水净化过程中产生多种致突变消毒副产物的前体物质，饮用水中最常检出的消毒副产物是三卤甲烷和卤乙酸，其具有潜在致癌、致畸、致突变性，前体物主要来源于大分子腐殖酸和富里酸以及亲水酸、聚糖、氨基酸、蛋白质和烃类化合物等非腐殖类有机物^{[7]~[8]}。有关饮用水水质调查和肿瘤死亡回顾调查数据表明，饮水中的耗氧量（高锰酸盐指数）与肝癌、胃癌死亡率

之间呈显著相关，说明饮用水的有机污染可能是这些消化道癌症发生的原因之一^{[9] [10]}。高锰酸盐指数作为一项衡量水质有机污染程度的简单易行的指标，与饮用水消毒副产物存在一定关联关系，控制饮用水源地水质的高锰酸盐指数水平对于保障饮用水安全具有重要作用。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境质量标准的相关要求

高锰酸盐指数可反映地表水、地下水的水质有机污染状况，该项指标对于环境管理部门制定环境管理政策，开展地表水、地下水水质保护，保障饮用水安全，具有重要的决策支持作用。

目前，我国涉及高锰酸盐指数指标的水环境质量标准有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《海水水质标准》（GB 3097-1997）。其中，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定中华人民共和国领域内江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域水环境质量标准，标准限值分为Ⅰ类~Ⅴ类；《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定了一般地下水水环境质量标准，标准限值也分为Ⅰ类~Ⅴ类；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）将高锰酸盐指数列为常规指标，并规定城乡各类集中式供水和分散式供水的生活饮用水中高锰酸盐指数的标准限值为3 mg/L；《海水水质标准》（GB 3097-1997）将海水水质分为四类，监测方法为碱性高锰酸钾法。具体见表1。

表1 相关水质标准对高锰酸盐指数的要求

序号	标准名称	高锰酸盐指数限值	监测方法
1	《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）	Ⅰ类≤2 mg/L；Ⅱ类≤4 mg/L；Ⅲ类≤6 mg/L；Ⅳ类≤10 mg/L；Ⅴ类≤15 mg/L	《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）
2	《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）	高锰酸盐指数≤3 mg/L	《生活饮用水标准检验方法 第7部分 有机物综合指标 4 高锰酸盐指数》（GB/T 5750.7-2023）
3	《地下水水质标准》（DZ/T 0290-2015）	Ⅰ类≤1.0 mg/L；Ⅱ类≤2.0 mg/L；Ⅲ类≤3.0 mg/L；Ⅳ类≤10.0 mg/L；Ⅴ类>10.0 mg/L	《地下水水质检验方法 酸性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量》（DZ/T 0064.68-2021）； 《地下水水质检验方法 碱性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量》（DZ/T 0064.69-2021）
4	《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）	Ⅰ类≤1.0 mg/L；Ⅱ类≤2.0 mg/L；Ⅲ类≤3.0 mg/L；Ⅳ类≤10.0 mg/L；Ⅴ类>10.0 mg/L	酸性高锰酸盐法、碱性高锰酸盐法
5	《海水水质标准》（GB 3097-1997）	第一类≤2 mg/L；第二类≤3 mg/L；第三类≤4 mg/L；第四类≤5 mg/L	《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）32 化学需氧量-碱性高锰酸钾法

2.2.2 生态环境管理重点工作的相关要求

根据2024年《中国生态环境状况公报》，2024年全国主要江河监测的3115个国控断面中，I~III类水质断面占92.4%，劣V类水质断面占0.3%，干流主要定类指标为总磷、高锰酸盐指数。开展监测的230个入海河流国控断面中，I~III类水质断面占82.6%，无劣V类，主要超标指标为化学需氧量、高锰酸盐指数和五日生化需氧量。开展监测的210个重要湖泊（水库）中，I~III类水质断面占77.1%，劣V类占4.3%，主要超标指标为总磷、化学需氧量和高锰酸盐指数。开展监测的集中式生活饮用水水源中，地级及以上城市地表水水源达标率98.3%，县级城镇地表水水源达标率99.3%，农村千吨万人地表水水源达标率97.3%，主要超标指标均有高锰酸盐指数。开展监测的内陆江河、湖泊（水库）重要渔业水域中，高锰酸盐指数的监测浓度优于评价标准的面积占所测面积的比例分别为92.4%、53.2%。开展监测的1883个国家地下水考核点位中，I~IV类占77.9%，V类占22.1%，主要超标指标为铁、硫酸盐和氯化物。由此可见，我国地表水环境以有机污染为主要特征，高锰酸盐指数是其中的主要污染指标。

2023年12月，中共中央、国务院印发《关于全面推进美丽中国建设的意见》，提出持续深入打好碧水保卫战；到2027年，全国地表水水质优良比例达到90%左右，美丽河湖建成率达到40%左右；到2035年，“人水和谐”美丽河湖基本建成。生态环境部制定的《“十四五”生态环境保护规划》明确提出，到2025年，地表水达到或好于III类水体比例要达到85%。生态环境部、发展改革委、水利部、农业农村部联合印发的《长江流域水生态考核指标评分细则（试行）》也将高锰酸盐指数与氨氮、总氮、总磷等指标纳入综合指数，引导地方加强河流污染和湖库富营养化治理。这些都为我国地表水达标工作设定了明确的量化目标，要求各地采取有效措施，加强水污染防治和水生态保护，推动包括高锰酸盐指数在内的地表水水质指标持续改善，实现达标要求。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。

《中华人民共和国海洋环境保护法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，制定海洋生态环境监测规范和标准并监督实施，组织实施海洋生态环境质量监测，统一发布国家海洋生态环境状况公报，定期组织对海洋生态环境质量状况进行调查评价”。

因此，为贯彻《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》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中高锰酸盐指数的测定方法，有必要开展水中高锰酸盐指数的连续流动一分光光度法标准制订。”

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

日本（JISK）、英国（BS）、意大利（UNI）和俄罗斯（GOST）等国家以及国际标准化组织（ISO）均有高锰酸盐指数的相关标准分析方法，详见表2。各国的高锰酸盐指数标准分析方法普遍采用ISO 8467国际标准或与其等效的标准，该标准方法适用于氯离子浓度 ≤ 300 mg/L的水体。目前国际上高锰酸盐指数的分析标准主要为容量法，未见采用连续流动-分光光度法测定水中高锰酸盐指数的标准。

表 2 主要国家、地区及国际组织的高锰酸盐指数相关分析方法

序号	标准编号	标准名称	来源	方法原理	适用范围
1	ISO 8467-1993	Water quality Determination of permanganate index second edition	ISO	容量法	适用于人类生活用水、饮用水、天然矿泉水、井水、桶装水及泳池用水等水体的测定。此方法适用于氯离子浓度 ≤ 300 mg/L的水体。当样品中高锰酸盐指数超过 10 mg/L 时应稀释后测定。测定下限为 0.5 m/L
2	JISK 0102.17: 2016	《工场排水试验方法》标准 17: 100 °C时高锰酸钾耗氧量 (COD _{Mn})	日本	容量法	适用于公共水域生活环境项目高锰酸钾耗氧量 (COD _{Mn}) 的测量, COD _{Mn} 定量范围: 0.5 mg/L~11 mg/L。B 型工业用水及水产 2 级, 其中紫菜养殖水域除外, 应适用碱性法
3	JISK 0102.19: 2016	《工场排水试验方法》标准 19: 碱性高锰酸钾 (COD _{OH}) 的耗氧量	日本	容量法	适用于 B 型工业用水及水产 2 级, 其中紫菜养殖水域碱性高锰酸钾耗氧量 (COD _{OH}) 的测量, 定量范围: 0.5 mg/L~11 mg/L
4	BS EN ISO 8467-1995	Water quality Determination of permanganate index	英国	容量法	主要用于人类生活用水、饮用水、天然矿泉水、井水、地下水、游泳池的水。适用于氯离子浓度 ≤ 300 mg/L的水体, 高锰酸盐指数 > 10 mg/L 的样品应在分析前稀释。测定下限为 0.5 mg/L
5	UNI 11758-2019	Determination of permanganate index in waste, natural and dringing wasters with small-scale sealed-tube method	意大利	容量法	规定了用小型密封管法测定饮用水、地下水、地表水、天然矿泉水中高锰酸盐指数 (以氧的 mg/L 表示), 适用浓度范围在 0.5 mg/L~10 mg/L 之间。高锰酸盐指数是一种针对水样中可氧化的无机物与有机物的常规测量方法, 在酸性高锰酸钾环境采用不同条件下 (100 °C 加热 10 min 或 95 °C 加热 5 min) 分析
6	GOST R	Drinking Water	俄罗斯	容量法	适用于饮用水包括瓶装水、天然水 (地表水和

55684-2013	Methods for the determination of permanganate Index	斯	地下水)高锰酸盐指数的测定,测定范围:直接法 0.5 mg/L~10 mg/L,稀释法 0.25 mg/L~100.0 mg/L。该标准适用于氯离子不超过 300 mg/L 的水样。
------------	---	---	---

3.2 国内相关分析方法研究

我国现行测定地表水、地下水中高锰酸盐指数的方法,是利用测定水中耗氧量折算为高锰酸盐指数。其中:GB 11892-89 是由 ISO 8467-1986 转化而来,氯离子浓度 ≤ 300 mg/L 时采用酸性介质中氧化的方法,氯离子浓度高于 300 mg/L 时采用在碱性介质中氧化的测定方法。生活饮用水(GB/T 5750.7-2023)、地下水(DZ/T 0064.68-2021)的水质检验方法按氯离子浓度是否高于 300 mg/L 分为酸性法和碱性法。对于氯离子浓度较高的大洋、近岸海水和河口水体,则适用海水分析方法 GB 17378.4-2007 中的碱性高锰酸钾法。目前采用连续流动仪测定地表水、地下水中高锰酸盐指数的标准仅有广州市地方标准《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析法》(DB 4401/T 64-2020)。

国内各方法标准、适用范围和主要技术指标见表 3。

表 3 国内的高锰酸盐指数相关分析方法

方法及方法标准名称	标准编号	适用范围	测定范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	精密度	准确度
《水质 高锰酸盐指数的测定》	GB 11892-89	饮用水、水源水、地面水(氯离子浓度低于 300 mg/L)	0.5~4.5	0.5	实验室内相对标准偏差 4.2%,实验室间相对标准偏差 5.2%	—
《水质 高锰酸盐指数的测定》附录 A 碱性高锰酸钾氧化法	GB 11892-89	饮用水、水源水、地面水(氯离子浓度高于 300 mg/L)	0.5~4.5	0.5	实验室内相对标准偏差 4.2%,实验室间相对标准偏差 5.2%	—
《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 4 高锰酸盐指数》 4.1 酸性高锰酸钾滴定法	GB/T 5750.7-2023	生活饮用水及其源水(氯化物浓度低于 300 mg/L)	0.05~5.0	0.05	—	—
《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 4 高锰酸盐指数》 4.2 碱性高锰酸钾滴定法	GB/T 5750.7-2023	生活饮用水及其源水(氯化物浓度高于 300 mg/L)	0.05~5.0	0.05	—	—
《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 4 高锰酸盐指数》 4.3 分光光度法	GB/T 5750.7-2023	生活饮用水及其源水(余氯低于 3.5 mg/L)	0.5~5.0	0.5	水源水相对偏差为 0.17%~2.9%,加标回收率为 90.5%~110%	< 5%

方法及方法标准名称	标准编号	适用范围	测定范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	精密度	准确度
《生活饮用水标准检验方法 第7部分 有机物综合指标 4 高锰酸盐指数》 4.4 电位滴定法	GB/T 5750.7-2023	生活饮用水及其源水（氯化物浓度低于 300 mg/L）	0.09~5.0	0.09	水源水相对偏差为 0.37%~3.6%，加标回收率为 90.2%~117%	——
《地下水水质检验方法 酸性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量》	DZ/T 0064.68-2021	地下水（未被污染或轻微污染、氯离子含量不超过 300 mg/L）	0.4~4	0.4	批内标准偏差为 0.14 mg/L，相对标准偏差 4.0%	——
《地下水水质检验方法 碱性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量》	DZ/T 0064.69-2021	地下水（未被污染或轻微污染、氯离子含量超过 300 mg/L）	0.4~4	0.4	批内标准偏差为 0.12 mg/L，相对标准偏差 3.2%	——
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》32 化学需氧量-碱性高锰酸钾法	GB 17378.4-2007	大洋、近岸海水和河口	——	——	——	——
《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析法》	DB 4401T 64-2020	地表水、地下水（氯离子浓度低于 300 mg/L）	0.4~16.0	0.4	5.94%	5.89%

注：——表示无此项内容。

国内其它与连续流动仪相关的分析方法有：生态环境部发布的《水质 氨氮的测定 连续流动—水杨酸分光光度法》（HJ 665-2013）、《水质 总氮的测定 连续流动—盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 667-2013）、《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动—钼酸铵分光光度法》（HJ 670-2013）以及中国水利学会发布的《水质 化学需氧量的测定 连续流动分析分光光度法》（T/CHES 75-2022）。

3.3 文献资料研究

3.3.1 高锰酸盐指数分析方法概述

高锰酸盐指数的测定方法种类较多，根据基本原理不同，可以分为：容量法、化学发光法、气相分子吸收光谱法、流动分析法和在线监测法等^{[11] [12]}。其中应用最广泛的是《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）。该标准属于容量法，系在水样中加入已知量的高锰酸钾和硫酸溶液，在沸水浴中加热消解，使高锰酸钾氧化水样中的有机物和可还原的无机物，剩余的高锰酸钾用过量的草酸钠溶液还原，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠，通过回滴所消耗的高锰酸钾溶液体积计算出高锰酸盐指数值。由于高锰酸盐指数是一个条件性相对指标，其测定结果的准确性受多种因素影响，消解条件方面如消解温度和时间对测定结果影响显著，加热方式如电加热可提高效率。化学反应条件中，高锰酸钾浓度、溶液酸度和滴定条件（温度、时间和速度）对结果影响较大，需严格控制。此外，水样浊度、仪器设备的清洁度和准确性以及实验环境条件（如温度、气压）也会对测定结果产生影响^{[13]~[17]}。

而且,手工分析存在操作过程繁琐、分析速度慢、工作强度大、数据须人工计算、试剂用量大等缺点。

除国标容量法外,高锰酸盐指数的光度分析法则以其灵敏度高,仪器操作简单,分析快速等优点而受到青睐,近年来在国内被广泛研究与使用。光度分析法主要包括紫外吸光度(UVA)法、可见分光光度法和连续流动分析法。蒋绍阶^[18]、宋保军^[19]、杨根华^[20]、齐爱玫^[21]等人对紫外-可见分光光度法测定高锰酸盐指数做了较为深入的研究。该方法是在酸性加热条件下,用过量的高锰酸钾,氧化水体中的还原物质,由于高锰酸钾特有的紫红色,在波长 520 nm 处有最大吸收峰,研究采用分光光度法测定剩余的高锰酸钾的量,建立高锰酸盐指数和吸光度变化值的标准曲线,通过曲线计算出水样中的高锰酸盐指数。但由于实验室常规水浴加热设备难以实现精确控制加热时间和温度,且各样品受热条件也不均匀,消解时间、温度及酸性条件的细微变化,都可能对曲线线性和测定结果产生影响。

3.3.2 高锰酸盐指数连续流动分析方法进展

连续流动分析法(CFA)是 20 世纪 50 年代诞生并迅速发展起来的溶液自动在线处理及测定的现代分析技术。它是采用连续流动原理,用均匀的空气泡将各样品间隔开,标准样品和未知样品经过相同预处理和测试,比较吸光度得出分析结果。由于它具有分析速度快,准确度高,精密度高,重现性好,检出限低,检测浓度范围大,操作简单,自动化程度高,样品和试剂消耗量小等一系列优点,现已被广泛应用于环保、医药、水处理、烟草和食品饮料等行业的检测分析^[22]。

1981 年,日本科学家伊永隆史研发了一种基于连续流动仪器的快速测定化学需氧量(COD_{Mn})的方法,该装置由单往复泵、样品注射器、流通池、分光光度计、记录仪以及内径 0.5 mm、长 10 m 的聚四氟乙烯(PTFE)管组成,使用酸性高锰酸钾溶液作为氧化剂和光度法试剂,以葡萄糖为标准物质,适用于多种工业废水样本,与日本工业标准(JIS)方法相比结果误差在±30%以内^[23]。伊永隆史还应用连续流动分析技术,分析了 45 种有机化合物在酸性高锰酸钾溶液中的氧化行为,确定了糖类、醇类、羧酸类和苯衍生物的氧化难易顺序,并提出应根据水样氧化特性选择用于连续流动法测定 COD_{Mn} 的标准物质^[24]。研究表明,糖类的氧化难易顺序为:葡萄糖>蔗糖>乳糖>淀粉;醇类的氧化难易顺序为:乙醇>1-丙醇≈2-丁醇>1-丁醇>2-丙醇>甲醇;羧酸类的氧化难易顺序为:甲酸>异戊酸>戊酸>异丁酸≈丁酸>丙酸>乙酸;苯衍生物的氧化难易顺序为:邻甲酚>苯酚>水杨酸>苯胺>苯甲酸≈十二烷基苯磺酸。

B.巴列霍-佩查罗曼^[25]提出了一种利用连续流动技术测定渗滤液中化学需氧量(COD_{Mn})的方法。该方法使用高锰酸钾-硫酸混合溶液作为氧化剂和光度法试剂,以草酸钠为标准物质。通过优化反应条件,实现了在不同温度(50 °C 和 80 °C)下对不同来源渗滤液的 COD_{Mn} 测定。该方法具有较高的检测限(80 mg/L)、较低的相对标准偏差(1.3%)和良好的抗干扰能力(氯离子浓度高达 8000 mg/L 时不干扰)。曼努埃尔·米罗^[26]综述了连续流动技术在水质分析中的应用,重点介绍了分段流分析(SFA)、连续流分析(CFA)、流动注射分析(FIA)等技术,在监测水质一般参数(如 pH、碱度、化学需氧量、生化需氧量等)和阴离子化合物(如卤素、硫和类金属物种)方面的应用。坪井知则^[27]采用连续流动技术结合铂

管反应器和高锰酸钾作为氧化剂，通过优化反应条件，实现了在 95 °C 和较短时间内（几分钟）对 COD_{Mn} 的快速定量分析；该方法具有良好的线性范围（0~100 ppm），检测限低（0.01 ppm），且相对标准偏差小（0.5%~1.4%）。

田笠卿^[28]、陈晓青^[29]、洪陵成^[30]、张一^[31]等人以高锰酸钾溶液作为氧化剂和分光光度试剂，以 D-葡萄糖为标准物，通过优化实验条件，研究了结合连续流动技术与分光光度计测定水体中高锰酸盐指数的应用方法。李宝新^[32]等研究了化学发光系统用于自动测定化学需氧量的连续流动分析，乐琳^[33]等研究了连续流动注射-火焰原子吸收法快速测定水样化学需氧量，冯丽^[34]等人研究了紫外光在线催化氧化快速测定高锰酸盐指数的方法。

市场上高锰酸盐指数连续流动分析仪器的主要厂商包括：荷兰 SKALAR 公司、英国 SEAL 公司、德国 Bran+Luebbe 公司（连续流动分析业务 2006 年并入 SEAL 公司）、法国 ALLIANCE 公司、中国海光公司、中国瑞升特公司等等。各家仪器主要应用于地表水、饮用水的高锰酸盐指数分析，仪器调研情况见表 4。其中，SKALAR 公司的 SAN++ 连续流动分析仪、SEAL 公司的 Quaattro39、AA 系列连续流动分析仪所配高锰酸盐指数模块在国内环境监测、水文、供水、疾控等部门的应用文献发表较多。有关研究表明^{[35]~[64]}，连续流动-分光光度方法在测定水样中的高锰酸盐指数时，具有良好的线性关系（相关系数通常 > 0.999），较低的检出限（通常在 0.033 mg/L~0.074 mg/L），以及较高的精密度和准确度，并与传统酸性高锰酸钾容量法比对中显示无显著性差异，在测定水中高锰酸盐指数方面展现出显著的优势，有效减少了人为误差，提高了分析速度和准确性。有关文献高锰酸盐指数连续流动分析方法应用汇总见表 5。

表 4 主要高锰酸盐指数连续流动分析仪器调研情况

仪器厂商	荷兰 SKALAR	英国 SEAL 公司	英国 SEAL 公司
仪器型号	SAN++	Quaattro 39	AA3
测定范围	0.4 mg/L~10 mg/L	0~12 mg/L	0~12 mg/L
检出限	0.05 mg/L	0.06 mg/L	0.05 mg/L
检测池光程	30 mm	10 mm	10 mm
检测波长	520 nm	520 nm	520 nm
加热温度	95 °C~98 °C	95 °C~100 °C	93 °C~97 °C
蠕动泵转速	6 r/min	11 r/min	6 r/min
市场使用量	260 余台	约 30 台	近 50 台
仪器厂商	法国 ALLIANCE 公司	中国海光公司	中国瑞升特公司
仪器型号	FUTURA/PROXIMA	HGGF-100	CFA-3000
测定范围	0.1 mg/L~6 mg/L	0.2 mg/L~10 mg/L	0.5 mg/L~9.6 mg/L
检出限	0.1 mg/L	0.05 mg/L	0.08 mg/L
检测池光程	50 mm	30 mm	30 mm
检测波长	520 nm	520 nm	520 nm
加热温度	95 °C~100 °C	95 °C~97 °C	95 °C~97 °C
蠕动泵转速	7.5 r/min	9 r/min	9 r/min
市场使用量	10 余台	近 10 台	10 余台

表 5 有关文献高锰酸盐指数连续流动分析方法应用汇总

发表年份	仪器品牌及型号	仪器关键参数	测试量程 mg/L	线性指标	方法检出限 mg/L	与国标方法比对实验	文献
2009	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~10.26	r=0.9995	0.224	相对偏差小于 6%	[37]
2010	SKALAR 公司 SAN++	——	0~16	r=0.9997	——	——	[62]
2013	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~10.8	r≥0.999	0.0748	无显著差异	[36]
2013	SEAL 公司 AA3 HR	检测波长 520 nm, 加热温度 93℃	0.10~5	r=0.9996	0.013	无显著差异	[51]
2013	SKALAR 公司 SAN+	检测波长 520 nm, 加热温度 100℃	0.5~10.0	r≥0.9996	0.16	无显著差异	[53]
2014	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~16.0	r=0.999	0.063	——	[55]
2014	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	1.04~10.4	r=0.9995	0.036	无显著性差异	[58]
2014	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 100℃	0.16~10.0	r=0.9998	0.04	无显著差异	[60]
2014	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~10	r=0.9998	0.16	相对偏差小于 3%	[61]
2015	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0.2~11.3	r=0.9991	0.0512	无显著差异	[39]
2016	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	1.0~8.0	r=0.9997	0.037	无显著差异	[40]
2016	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0.2~11.3	r=0.9991	0.0512	无显著差异	[41]
2016	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	1.0~10.0	r=0.9992	0.028	无显著性差异	[56]
2016	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~5	r=0.9999	0.05	相对偏差小于 7.3%	[59]
2017	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~12	r=0.9991	——	——	[42]
2017	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	1.0~10.0	r=0.9998	——	——	[57]
2019	SEAL 公司 Quattro 39	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0.5~10.0	r≥0.999	0.06	——	[43]
2019	SEAL 公司 Quattro 39	检测波长 520 nm	0~10.0	r=1	0.03	——	[45]

发表年份	仪器品牌及型号	仪器关键参数	测试量程 mg/L	线性指标	方法检出限 mg/L	与国标方法比对实验	文献
2019	SEAL 公司 AA3	检测波长 520 nm, 加热温度 93℃	0.20~6.00	r=0.9998	0.1	无显著差异	[52]
2020	SEAL 公司 AA3	检测波长 520 nm, 加热温度 93℃	0.6~9.0	r=0.9998	0.033	无显著差异	[38]
2020	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 105℃	0~10	r=0.9997	0.19	无显著差异	[47]
2021	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 95℃	0~9.4	r=0.9992	0.06	相对偏差小于 7.1%,	[44]
2022	SEAL 公司 Quattro 39	检测波长 520 nm, 加热温度 100℃	0.5~10.0	r=0.9998	—	相关性较好	[46]
2023	SEAL 公司 AA100	检测波长 520 nm, 加热温度 97℃	0~6.00	r>0.999	0.013	无显著性差异	[35]
2024	SKALAR 公司 SAN++	检测波长 520 nm, 加热温度 105℃	0.00~5.00	r=0.9996	0.03	—	[49]
2024	SEAL 公司 AA500	检测波长 540 nm, 加热温度 95℃	0.5~7.0	r=0.9998	0.024	无显著差异	[50]

3.3.3 与本方法标准的关系

样品的采集和保存主要参照《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）的相关规定。

本方法参考国内外相关连续流动-分光光度测定高锰酸盐指数的方法和研究文献，开展优化改进，结合实验结果确定最佳条件，确保分析结果与国家标准方法《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）无显著差异。本方法与相关标准具体异同见表 6。

表 6 本标准与其他相关标准的异同

内容	本标准	DB 4401/T 64-2020	GB 11892-89
适用范围	氯离子浓度 ≤ 300 mg/L 的地表水和地下水	氯离子浓度 ≤ 300 mg/L 的地表水和地下水	饮用水、水源水、地面水（氯离子浓度 ≤ 300 mg/L）
测定范围	0.32 mg/L~10 mg/L	0.4 mg/L~16.0 mg/L	0.5 mg/L~4.5 mg/L
原理	连续流动-分光光度法	连续流动-分光光度法	容量法
干扰和消除	可采用稀释方法消除	——	——
样品保存	加入硫酸溶液调节样品 pH 值 1~2，4 ℃ 以下冷藏保存，48h 内测定	控制样品 pH 值 1~2	控制样品 pH 值 1~2
实验用水	可氧化物质含量应符合 GB/T 6682 的二级水要求	新制备的蒸馏水	不含还原性物质的水
酸性高锰酸钾溶液	量取高锰酸钾贮备液（20 mmol/L）14 mL，于适量水中混匀，加 65 mL 硫酸溶液（1+3），定容至 1000 mL，倒入烧杯中煮沸 1 min 后超声脱气	量取高锰酸钾贮备液（20 mmol/L）10 mL，于 915 mL 水中混匀，加 74.4 mL 硫酸溶液（4 mol/L），定容至 1000 mL，倒入烧杯中煮沸 1 min 后超声脱气	准确量取试样 100.0 mL，加入 5 ± 0.5 ml 硫酸溶液（1+3），准确加入 10.00 mL 高锰酸钾标准溶液（ $1/5\text{KMnO}_4 \approx 0.01\text{mol/L}$ ）
校准物质	高锰酸盐指数有证标样（葡萄糖）	草酸	高锰酸盐指数有证标样
加热温度	95 ℃~98 ℃	95 ℃	96 ℃~98 ℃
检测波长	520 nm	520 nm	——
进样方式	自动	自动	手工
质量控制	空白、标准曲线中间点、平行样、质控样	标准曲线中间点	——
注意事项	有	无	——

注：——表示无此项内容。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，参考国家标准《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89），以国内外标准文献为基础而编制。标准制订的基本原则如下：

（1）确保本方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法测定范围

和适用范围的研究，以满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）等相关标准的要求。

（2）本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过各种条件优化实验研究，选择最佳实验条件，根据本实验室和至少 6 家方法验证单位对标准样品和实际样品的测定结果，确定本方法的各项方法特性指标，确保方法准确可靠。

（3）本方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

结合国内生态环境监测机构能力现状，确保制订的测定方法简单易行，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，并满足实验室仪器设备和技術能力的要求，具有广泛的适用性。

4.2 标准制订的技术路线

（1）资料调研：收集国内外关于高锰酸盐指数连续流动一分光光度法测定的相关标准方法、文献资料、仪器配置情况等的调研，确定合理的实验方案。

（2）确定标准制定的内容：水样的采集与保存；仪器参数的确定；确定最佳的实验条件（试验用水、试剂、校准物质、温度等）实验及干扰实验；建立标准曲线；实验研究确定检出限、测定下限、测量范围、精密度和准确度等特性指标；全过程质量控制和质量保证；相关注意事项。

（3）方法验证：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，与国标法比对分析不同类型样品；方法特性指标的研究，并开展实验室间方法验证实验。

（4）编写《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动一分光光度法》标准方法文本和编制说明，全国范围征求意见。

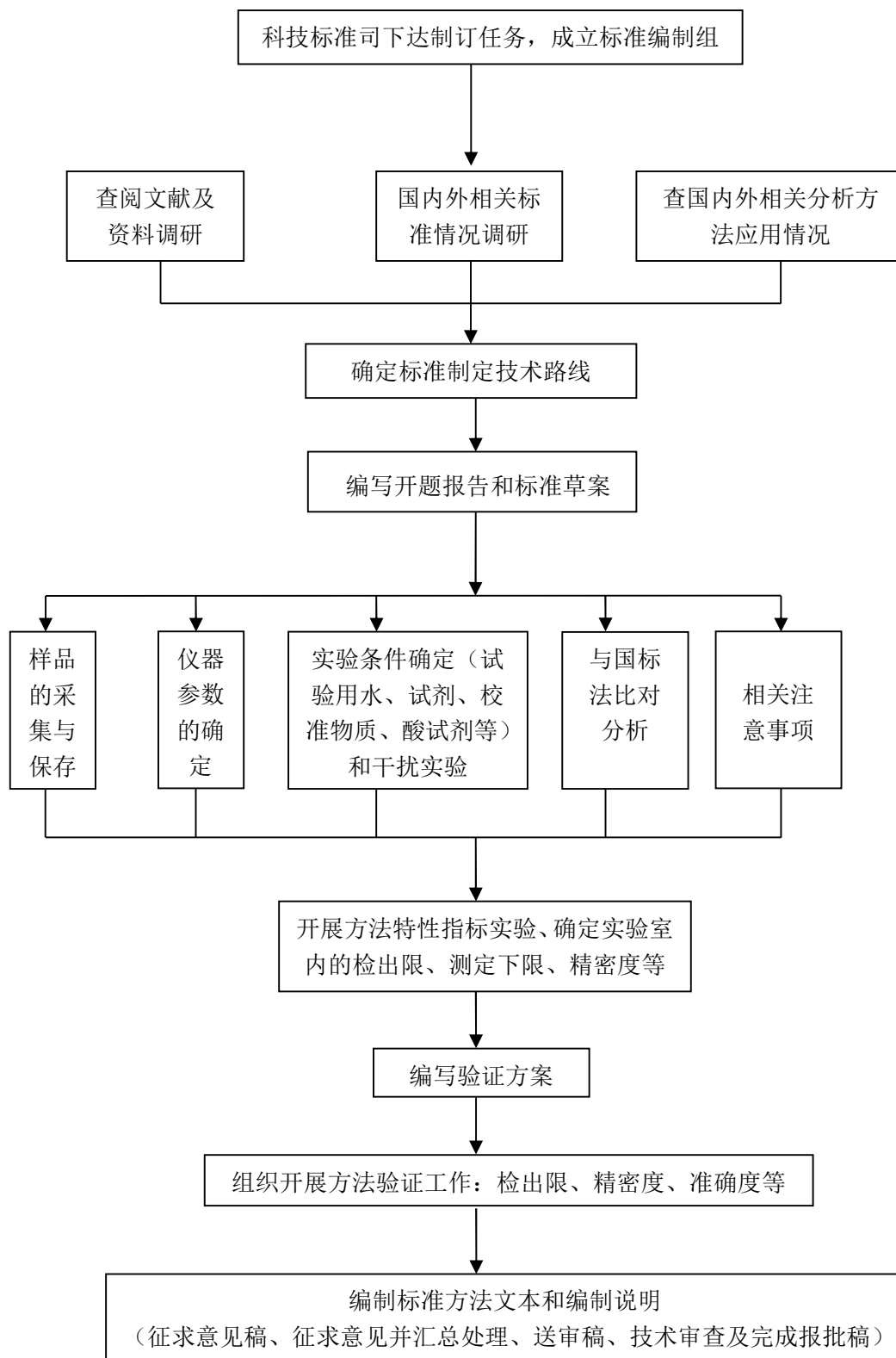


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准制定适用于氯离子浓度 ≤ 300 mg/L的地表水和地下水中高锰酸盐指数测定的连续流动一分光光度法。方法适用范围明确不包括海水，《海水水质标准》（GB3097-1997）中规定化学需氧量（COD）的测定方法为碱性高锰酸钾法。

本标准测定的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及无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量（以 mg/L 表示）。与《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11828-89）相衔接，以保持数据的可比性和连续性。

本标准的测定下限能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）I类水质对高锰酸盐指数规定限值（ ≤ 2 mg/L）《地下水质量标准》（GB 14848-2017）I类水质对耗氧量（高锰酸盐指数）限值（ ≤ 1.0 mg/L）的测定要求。同时规范操作步骤、提出注意事项以保证方法的精密度和正确度。

5.2 适用范围

本标准规定了测定地表水和地下水中高锰酸盐指数的连续流动一分光光度法。

本标准适用于氯离子浓度 ≤ 300 mg/L的地表水和地下水中高锰酸盐指数（以 O₂ 计）的测定。

方法的检出限为 0.08 mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

5.3 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

5.4 方法原理

在密闭的管路中，试样与酸性高锰酸钾溶液在蠕动泵的推动下连续流动，按特定的顺序和比例混合，并被气泡按一定间隔规律地隔开，试样中的某些有机物及无机还原性物质与高锰酸钾在加热条件下（95℃~98℃）发生氧化反应后进入流动检测池，于 520 nm 波长处测定剩余高锰酸钾的吸光度。在一定浓度范围内，试样的高锰酸盐指数值与其对应的高锰酸钾吸光度减少值呈线性相关。

5.5 干扰和消除

5.5.1 氯离子的干扰和消除

氯离子对高锰酸盐指数的测定结果有正干扰。这是因为高锰酸钾在酸碱性介质中氧化能力不同。在酸性介质中， KMnO_4 的氧化能力较强， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的标准电极电位为 1.49 V，而 Cl_2/Cl^- 的标准电极电位为 1.36 V，故 Cl^- 可被 KMnO_4 氧化，高锰酸钾因氯离子的存在而被消耗，造成实验结果的偏差^[4]。在碱性介质中， KMnO_4 的氧化能力减弱， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的标准电极电位为 0.588 V，小于 Cl_2/Cl^- 的标准电极电位 1.36 V。因此，在碱性介质中 Cl^- 不能被 KMnO_4 氧化。根据《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）的适用范围说明，酸性法适用于氯离子浓度 $\leq 300 \text{ mg/L}$ 的水中高锰酸盐指数的测定。若样品中氯离子浓度 $> 300 \text{ mg/L}$ 仍采用酸性法，则氯离子因被高锰酸钾氧化而使高锰酸盐指数测定结果偏高，即用酸性法测的数值会高于碱性方法测出的数值。

为考察氯离子浓度对本方法测定高锰酸盐指数的影响程度，设计三组干扰试验如下：

（1）氯离子对空白水样高锰酸盐指数的影响

以实验室空白水为研究对象，通过添加不同浓度氯化钠的方式使空白水样品的氯离子浓度形成浓度梯度，得到氯离子浓度分别为 0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L 的样品，再分别测定其高锰酸盐指数。结果见表 7、图 2。

表 7 空白水加入不同浓度氯离子的高锰酸盐指数测定值

测定结果	氯离子浓度 (mg/L)						
	0	100	200	300	500	1000	2000
高锰酸盐指数测定值	0.03	0.02	0.09	0.15	0.22	0.33	0.81

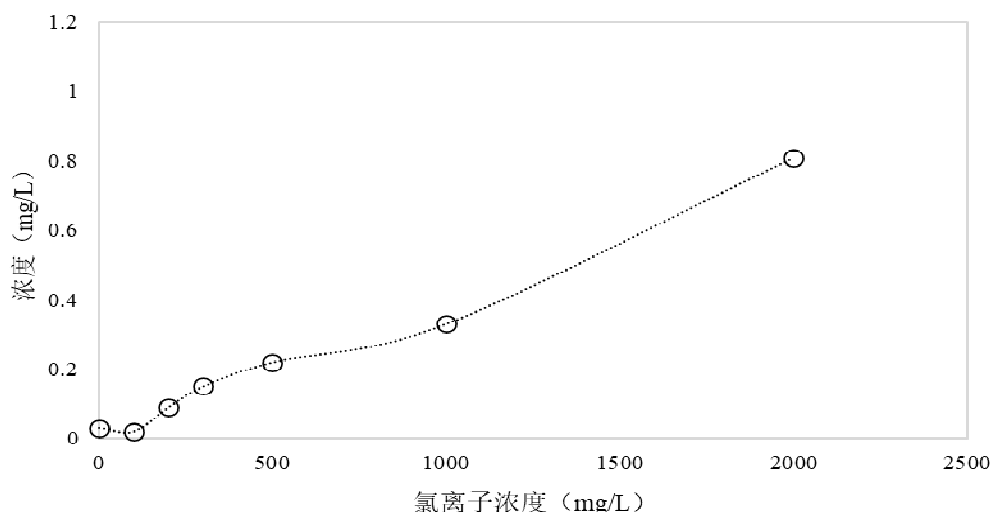


图 2 氯离子对空白水高锰酸盐指数值的影响

由表 7、图 2 可知，氯离子浓度在 100 mg/L 以下，对高锰酸盐指数测定值没有影响；氯离子浓度在 100 mg/L 到 300 mg/L 范围，其高锰酸盐指数测定值在本方法检出限水平（0.08 mg/L）波动；氯离子浓度 $> 300 \text{ mg/L}$ 后，空白水的测定结果开始高于方法检出限，随着氯

离子浓度升高，对空白水高锰酸盐指数的测定值产生明显影响。

(2) 氯离子对标准样品高锰酸盐指数的影响

选取 4 种不同浓度（1.03 mg/L，1.29 mg/L，3.81 mg/L，5.15 mg/L）的高锰酸盐指数有证标准样品，首先测定原样的高锰酸盐指数值，然后通过分别添加不同浓度氯化钠的方式使标样样品的氯离子浓度形成梯度，得到氯离子浓度分别为 0、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的样品，再分别测定其高锰酸盐指数。结果见表 8、图 3。

表 8 标准样品加入不同氯离子浓度的高锰酸盐指数测定值

氯离子浓度 (mg/L)	标准样品 2031107 (1.03±0.08)		标准样品 203190 (1.29±0.15)		标准样品 2031137 (3.81±0.30)		标准样品 2031132 (5.15±0.45)	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
0 (原液)	1.01	-1.9	1.31	1.6	3.71	-2.6	5.11	-0.8
50	1.03	0.0	1.32	2.3	3.70	-2.9	5.10	-1.0
100	1.05	1.9	1.36	5.4	3.72	-2.4	5.13	-0.4
200	1.10	6.8	1.39	7.8	3.80	-0.3	5.22	1.4
300	1.11	7.8	1.40	8.5	3.90	2.4	5.32	3.3
500	1.13	9.7	1.47	14.0	3.95	3.7	5.34	3.7
1000	1.28	24.3	1.64	27.1	4.07	6.8	5.61	8.9

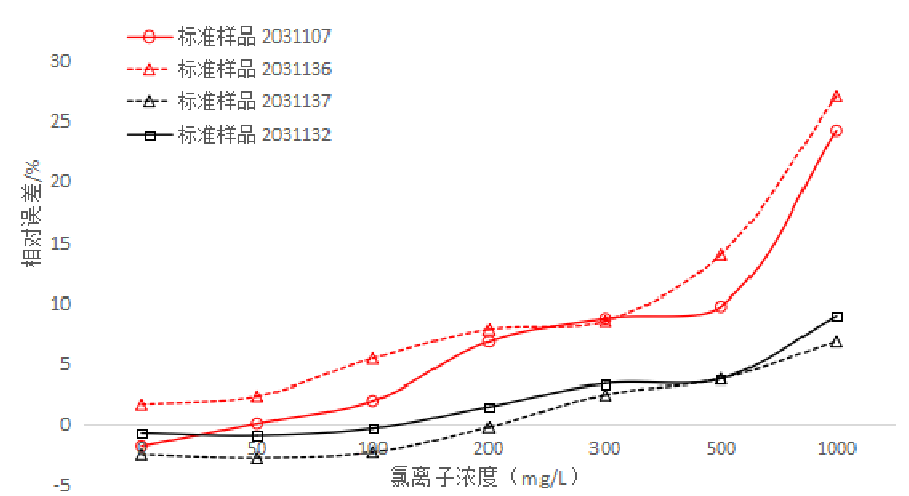


图 3 氯离子对标准样品高锰酸盐指数值的影响

由表 8、图 3 可知，随着氯离子浓度的增高，标准样品高锰酸盐指数的测定结果逐渐增大，说明氯离子参与了氧化还原反应，对结果产生正干扰。氯离子对溶液中高锰酸盐指数测定的影响与其高锰酸盐指数的浓度有关，高锰酸盐指数的浓度越小，氯离子对高锰酸盐指数测定的影响越大。当氯离子浓度 < 300 mg/L 时，高中低各浓度水平标准样品的测定结果均在保证值范围之内；当氯离子浓度为 300 mg/L 时，低浓度标准样品的相对误差为 7.8%~8.5%，中浓度、高浓度标准样品的相对误差在 2.4%~3.3% 范围内，均在保证值范围；当氯离子浓度高于 > 300 mg/L 时，随着氯离子浓度的增加，各标准样品高锰酸盐指数测定值的相对误差也逐渐增大，正确度无法保证。

(3) 氯离子对典型有机物（葡萄糖溶液）高锰酸盐指数的影响

高锰酸钾在一定的条件下,只能氧化某些有机物,且其中大部分有机物氧化是不完全的。参考有关文献测得的不同有机物的氧化率^[4],葡萄糖约有 50%~60%可被高锰酸钾氧化,氧化率适中。由于葡萄糖易于被生物利用、来源广泛、性质稳定,特选取葡萄糖作为典型还原性有机物的代表,研究不同浓度氯离子对高锰酸盐指数测定结果的影响趋势。

参考《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》(HJ/T 100-2003)中规定的配制方法,称取 1.676 g 无水葡萄糖,用水溶解后定容至 1000 mL,再通过逐级稀释,测定得到高锰酸盐指数浓度分别为 1.5 mg/L、3.4 mg/L 和 5.3 mg/L 的葡萄糖溶液,然后通过添加不同浓度氯化钠的方式使样品的氯离子浓度形成浓度梯度,得到氯离子浓度分别为 0、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的样品,再分别测定其高锰酸盐指数。结果见表 9、图 4。

表 9 葡萄糖溶液加入不同氯离子浓度的高锰酸盐指数测定值

氯离子浓度 (mg/L)	高锰酸盐指数 (1.5 mg/L)		高锰酸盐指数 (3.4 mg/L)		高锰酸盐指数 (5.3 mg/L)	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
0	1.51	0.0	3.42	0.0	5.35	0.0
50	1.47	-2.6	3.50	2.3	5.31	-0.7
100	1.43	-5.3	3.45	0.9	5.33	-0.4
200	1.65	9.3	3.52	2.9	5.36	0.2
300	1.71	13.2	3.65	6.7	5.48	2.4
500	1.79	18.5	3.63	6.1	5.54	3.6
1000	1.87	23.8	3.80	11.1	5.79	8.2

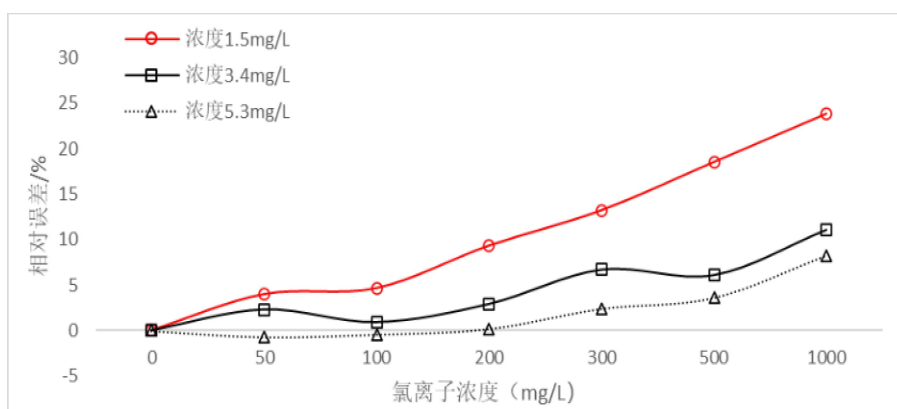


图 4 氯离子对葡萄糖溶液高锰酸盐指数值的影响

由表 9 和图 4 可知,随着氯离子浓度的增加,葡萄糖溶液的高锰酸盐指数测定结果升高;氯离子对溶液中高锰酸盐指数测定的影响与其高锰酸盐指数的浓度有关,高锰酸盐指数的浓度越小,氯离子对高锰酸盐指数测定的影响越大。对比表 8 和图 3,即氯离子对不同浓度标准样品和葡萄糖测定的高锰酸盐指数结果影响趋势总体相近。

对于水样中高浓度的氯离子，理论上可通过硫酸汞掩蔽法、硝酸银沉淀法、银柱法等消除氯离子的干扰，但缺点是成本高，对环境不友好，缺乏可操作性；而且加入化学试剂，可能因添加的新试剂带入其他还原性物质而对高锰酸盐指数测定引入新干扰，一般不采用。为此，本标准明确可采用稀释方法消除氯离子的干扰。

编制组配制高锰酸盐指数浓度分别为 1.5 mg/L、5.3 mg/L 的葡萄糖溶液，然后通过添加不同浓度氯化钠的方式使样品的氯离子浓度形成浓度梯度，得到氯离子浓度分别为 300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的样品，再分别采用直接测定、稀释 2 倍或 4 倍测定后换算的方式测得其高锰酸盐指数浓度进行对比。由表 10 结果可见，对于 1.5 mg/L 的葡萄糖溶液，高锰酸盐指数浓度水平低，受氯离子正干扰较明显，采用稀释后测定的方式使得干扰有效消除。而对于 5.3 mg/L 的葡萄糖溶液，高锰酸盐指数浓度值受氯离子（≤1000 mg/L）的干扰相对较轻，采用稀释后测定的方式与直接测定的结果均为正常波动范围。稀释过程需注意稀释用水空白、操作误差等因素，避免因稀释不当影响测定结果的准确性。

表 10 采用稀释方法测定氯离子浓度高于 300 mg/L 的高锰酸盐指数

氯离子浓度 (mg/L)	高锰酸盐指数 (1.5 mg/L)				高锰酸盐指数 (5.3 mg/L)			
	直接测定 (mg/L)	相对误差 (%)	稀释测定 (mg/L)	相对误差 (%)	直接测定 (mg/L)	相对误差 (%)	稀释测定 (mg/L)	相对误差 (%)
0	1.51	0.0			5.35	0		
300	1.71	13.2	1.44	-4	5.48	2.4	5.24	-1.1
500	1.79	18.5	1.51	0.6	5.54	3.6	5.14	-3.0
1000	1.87	23.8	1.48	-1.3	5.79	8.2	5.64	6.4

注：氯离子浓度 300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的葡萄糖溶液分别稀释 2 倍、2 倍、4 倍测定。

5.5.2 浑浊或有色水样的干扰和消除

实际水样浑浊或有色时会干扰测定，浑浊的水样应自然静置 30 min 后取上层不含沉降性固体的水样分析，有色的水样可采用稀释方法消除干扰。

表 11 实际水样过滤与沉降方式对比实验

名称	处置方式	测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
地表水 (浑浊的河水)	静置半小时	3.67	4.00	7.30	90.8
	膜过滤	3.56	4.00	7.41	96.2
地表水 (纳污河段)	静置半小时	7.29	6.00	13.2	98.5
	膜过滤	7.34	6.00	13.0	94.3

浊度是由于水中含有泥沙、粘土、有机颗粒、无机胶体絮凝物、浮游生物及其残骸、微生物等悬浮物质所造成的。这些悬浮物质按能否被酸性高锰酸钾氧化可分为还原性颗粒与难被氧化的颗粒。其中，还原性颗粒包括如动植物碎屑及排泄物颗粒、淀粉及蛋白球等有机颗粒、浮游生物及其残骸、微生物等，一般可被酸性高锰酸钾在加热条件下氧化去除。难被氧化的颗粒包括泥沙、粘土等无机颗粒、无机胶体絮凝物，如进入光度计检测单元可能对检测光产生散射或吸收效应引起干扰，去除方式有自然沉降、膜过滤、离心等等。HJ 91.2 要求

采集的水样应倒入静置容器中，自然静置 30 min 后使用虹吸装置取上层不含沉降性固体的水样测定。为考察不同处理方式对干扰去除的影响，本研究采集地表水浑浊水样，分别采用静置半小时、0.45 μm 滤膜过滤两种方式预处理后，进行加标回收的实验。由表 11 结果可见，静置半小时的方式对水样中可能干扰测定的悬浮物有较好的去除作用，处理效果与膜过滤处理方式相当，加标回收率均超过 90%，说明已不干扰本方法的测定。

清洁水样一般为清澈或色度极低。有些水样可能因水中含有腐殖酸、富里酸等腐殖质成分，呈微黄色。这些物质均含有大量有机碳，易被高锰酸钾氧化，对高锰酸盐指数的测定结果有贡献，在进入光度计检测单元时已被氧化消除，不造成干扰。有的水样受人为污染后可能带有有色基团，可以采用稀释的方式处理，如果不能消除应改用其它方法测定。

5.5.3 无机还原性离子影响实验

《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89)中提到，样品中无机还原性物质如 NO_2^- 、 S^{2-} 和 Fe^{2+} 等可被测定。本标准未在干扰和消除部分特别说明，原因是这部分离子属于无机还原性物质可被高锰酸钾氧化，但不属于干扰物质，其影响不计入测定结果。

为考察本方法条件下，无机还原性离子对高锰酸盐指数测定结果的影响，选择环境中常见的 NO_2^- 、 S^{2-} 、 Fe^{2+} 进行实验。编制组先使用低浓度有证标样配制高锰酸盐指数溶液，然后分别加入不同量的 NO_2^- 、 S^{2-} 、 Fe^{2+} 溶液 (100 mg/L) 形成梯度系列，得到浓度分别为 0.0、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L 的 NO_2^- 溶液，浓度分别为 0、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 的 S^{2-} 溶液，浓度分别为 0、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 的 Fe^{2+} 溶液，采用本方法进行高锰酸盐指数测定，分析不同浓度水平 NO_2^- 、 S^{2-} 、 Fe^{2+} 对应的高锰酸盐指数增量变化趋势。结果如图 5。

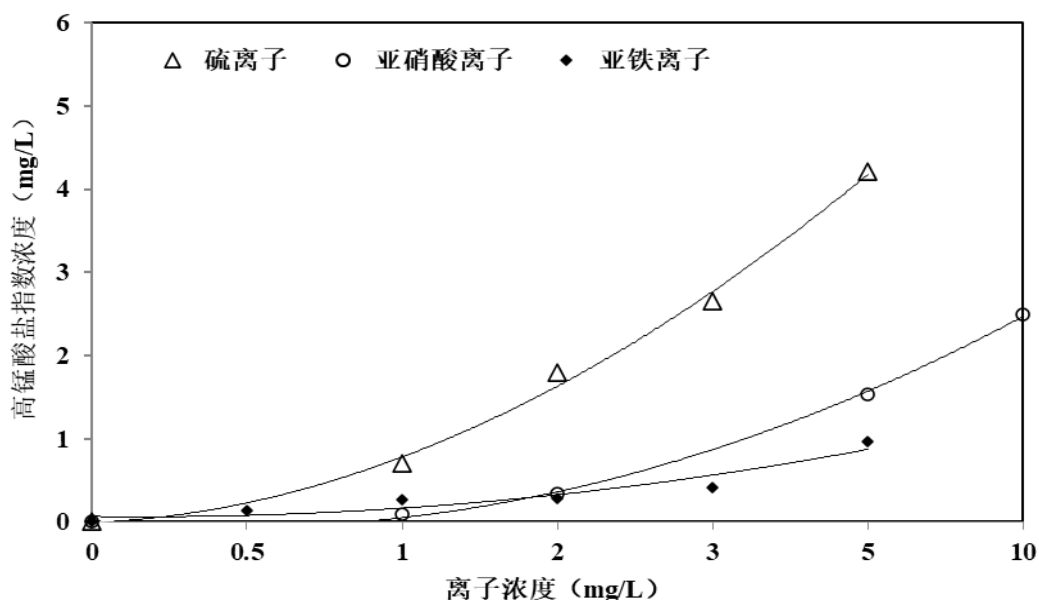


图 5 S^{2-} 、 NO_2^- 、 Fe^{2+} 对高锰酸盐指数测定的影响

实验表明， S^{2-} 、 NO_2^- 、 Fe^{2+} 是还原性物质，在本方法条件下被高锰酸钾氧化，对高锰酸盐指数测定有贡献。其中 S^{2-} 通常氧化为 S^0 (单质硫)，不能完全氧化到 SO_4^{2-} ，而 NO_2^- 、

Fe²⁺ 几乎完全氧化 NO₃⁻、Fe³⁺。由图 5 可知, S²⁻ 浓度对高锰酸盐指数分析影响明显, 浓度越高则对高锰酸盐指数测定的贡献越大。NO₂⁻、Fe²⁺ 浓度 < 1 mg/L 时, 对高锰酸盐指数测定的贡献甚小, 但 > 2 mg/L 之后高锰酸盐指数测定的贡献明显升高。

5.6 试剂和材料

5.6.1 规格要求

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂, 实验用水的可氧化物质含量应符合 GB/T 6682 的二级水要求。

5.6.1.1 硫酸 (H₂SO₄): w ∈ [95%, 98%]。

5.6.1.2 高锰酸钾 (KMnO₄): 优级纯。高锰酸钾中常存在少量二氧化锰和其它杂质, 不易提纯, 对其浓度有一定影响。该试剂参与氧化还原反应, 其减少量对应的吸光度降低值用于定量计算高锰酸盐指数值, 是本实验的关键试剂, 因此提高纯度要求为优级纯。

5.6.1.3 草酸 (H₂C₂O₄)。

5.6.1.4 硫酸溶液: 体积比 1: 3。

在不断搅拌下, 将 100 mL 硫酸 (5.6.1.1) 缓慢加入到 300 mL 水中, 冷却。

5.6.1.5 高锰酸钾贮备液: c(KMnO₄) ≈ 20 mmol/L。

称取 3.2 g 高锰酸钾 (5.6.1.2) 置于烧杯中, 溶解于适量水并稀释至约 1000 mL, 于 90 °C ~ 95 °C 水浴中加热 2 h。加盖存放 2 d 后, 倾出清液并用滤纸过滤, 贮于棕色玻璃瓶中, 于暗处保存。根据《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601-2016) 中的有关规定, 有效期 2 个月。目前市场已有商品化的标准溶液, 允许直接购买市售有证标准溶液, 按照证书的说明进行使用。

5.6.1.6 高锰酸钾使用液。

量取高锰酸钾贮备液 (5.6.1.5) 14 mL, 于适量水中混匀, 加 65 mL 硫酸溶液 (5.6.1.4), 定容至 1000 mL。倒入烧杯中煮沸 1 min 后超声脱气, 冷却后贮于棕色玻璃瓶中。4 °C 以下冷藏保存, 有效期为 7 d。高锰酸盐指数是一个条件指标, 反应进程中高锰酸钾的氧化效率受到酸度影响。本标准通过系列实验, 确定了高锰酸钾使用液的配制要求, 并通过方法比对和实验室验证。

5.6.1.7 高锰酸盐指数标准贮备液。

使用葡萄糖配制的高锰酸盐指数市售标准物质, 打开后按使用说明进行使用, 避免玷污。

5.6.1.8 高锰酸盐指数标准使用液: ρ(I_{Mn}) = 50.00 mg/L。

移取 5 mL 高锰酸盐指数标准贮备液 (5.6.1.7), 用水稀释, 定容至 100 mL, 配制成高锰酸盐指数浓度值为 50.00 mg/L 的标准使用液。临用现配。

5.6.1.9 草酸溶液 (清洗溶液): ρ(H₂C₂O₄) ≈ 5 g/L。

称取 5 g 草酸 (5.6.1.3), 溶于少量水中, 稀释至 1000 mL。此溶液根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023) 配置, 作为清洗溶液使用, 可以有效清除管路内壁吸附的二氧化锰颗粒。

5.6.2 实验用水对测定结果的影响

为了检验实验用水对测定结果的影响，编制组对自来水、按 GB 11892-89 制备的“不含还原性物质的水”、蒸馏水、市售纯净水，进行了空白分析。发现自来水空白最高为 0.9 mg/L，其它几种纯净水空白值范围在 0.15 mg/L~0.45 mg/L 之间，与有关文献数据相符^{[65]~[67]}。实验结果见表 12。

表 12 实验室常见用水空白值

名称	自来水 (mg/L)	“不含还原性物质的水” (mg/L)	蒸馏水 (mg/L)	市售纯净水 (mg/L)
实验分析	0.9	0.30~0.40	0.22	0.15
文献 ^{[65]~[67]}	—	0.18~0.29	0.24~0.35	0.20~0.45

注：—表示无此项内容。

《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-2008)中规定了分析实验室用水的级别、规格，其中一级水、二级水的可氧化物质含量限值要求均 ≤ 0.08 mg/L，三级水的限值要求为 ≤ 0.4 mg/L。为此，采用 GB/T 6682-2008 中规定的新制备的一级水、二级水和三级水分别配制试剂及标准样品，并进行空白样品的测定，实验结果见表 13。

表 13 实验用水对高锰酸盐指数测定的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	实验用水		
		一级水 (mg/L)	二级水 (mg/L)	三级水 (mg/L)
空白样品	小于方法检出限	0.08 L	0.08 L	0.20
2031136	2.11±0.24	2.08	2.02	2.13
2031137	3.81±0.36	3.76	3.83	3.51
2031132	5.15±0.45	5.21	5.06	4.75

注：L 为测定结果低于检出限，以检出限+L 表示。

由表 13 可知，采用一级水、二级水和三级水进行实验，对高锰酸盐指数标准物质的测定结果都在给定的保证值范围内。但三种级别用水的空白值之间存有差异，一级水、二级水的实测高锰酸盐指数空白值均未检出，而三级水实测高锰酸盐指数空白值已经高于方法检出限 (≤ 0.08 mg/L)，说明其水中的微量还原性物质与高锰酸钾发生反应有所消耗，可能影响后续实验结果的重现性。《高锰酸盐指数分析仪校准规范》(JJF 2173-2024)也规定，校准高锰酸盐指数分析仪使用的纯水应符合 GB/T6682-2008 分析实验室二级水要求。为此，规定本方法实验用水的可氧化物质含量应符合 GB/T 6682-2008 二级水的要求，以满足本标准的质控需要。

5.6.3 试剂对测定结果的影响

高锰酸钾是本方法的关键试剂，试剂质量直接影响高锰酸钾使用液配制和测定结果准确性。由于仪器对试剂的敏感度比较高，为保证基线稳定和标准曲线线性良好，本标准中要求所用高锰酸钾试剂级别为优级纯。市售的高锰酸钾试剂开瓶使用一段时间后，由于接触氧气，

出现少量二氧化锰、硫酸盐、氯化物和硝酸盐等杂质，并且受实验用水中微量还原性物质的影响，它们可与 MnO_4^- 反应而析出 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀， MnO_2 和 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 能促进高锰酸钾溶液的分解，且高锰酸钾溶液还能自行分解^[68]。分解的速度因溶液的 pH 而不同，一般在中性溶液中分解很慢，在碱性和酸性溶液中分解较快，见光分解更快。因此，必须正确地配制和保存高锰酸钾溶液。

在高锰酸钾贮备液的配制过程中，称取高锰酸钾溶解于适量水并稀释至约 1000 mL。将高锰酸钾溶液于 90 °C~95 °C 水浴加热 2 h，使溶液中还原性物质充分氧化，加盖存放 2 d 后，倾出清液并用滤纸过滤，以除去溶液中少量的二氧化锰颗粒和 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀，这样才能延长溶液的使用期。配制好的高锰酸钾贮备液需贮存于棕色玻璃瓶中，置于暗处，避免高锰酸钾分解。

为了配制稳定的高锰酸钾溶液，研究试剂纯度、配制方式对测定结果的影响，选择符合《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682-2008）的二级水作为实验用水进行实验。由表 14 可知，按照编制说明中 5.6.1.5 要求制作的高锰酸钾贮备液，其测得标准样品的高锰酸盐指数值与保证值偏差更小。

表 14 试剂纯度、配制方式对高锰酸盐指数测定的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	试剂纯度与配制方式	
		高锰酸钾（优级纯）贮备液 (加热、放置、过滤) (mg/L)	高锰酸钾（分析纯）贮备液 (未加热、放置、过滤) (mg/L)
空白样品	小于方法检出限	0.08 L	0.08 L
2031136	2.11±0.24	2.08	1.92
2031137	3.81±0.36	3.76	3.58
2031132	5.15±0.45	5.20	4.96

注：L 为测定结果低于检出限，以检出限+L 表示。

高锰酸钾使用液与待测样品中的部分还原性物质进行氧化还原反应。若酸度过低，高锰酸钾易被还原成二氧化锰，导致氧化性降低，对某些还原性物质氧化不完全，造成结果偏低。若高锰酸钾浓度偏低，反应速度减慢，容易造成反应不完全；高锰酸钾浓度偏高，样品测定偏差较大。本标准通过系列实验，确定了高锰酸钾使用液中含 0.30 mol/L 硫酸和 0.28 mmol/L 的高锰酸钾混合液，即高锰酸使用液中需加入高锰酸钾贮备液（5.6.1.5）14 mL，硫酸溶液（5.6.1.4）65 mL，定容至 1000 mL，在保障氧化反应效果良好的前提下减少了试剂用量。

鉴于不同仪器系统的参数条件不同，配制高锰酸钾使用液时，可按仪器说明书适当调整其中硫酸溶液（5.6.1.4）、高锰酸钾贮备液（5.6.1.5）的取用量，并通过测试确定，确保基线平稳，响应值适中，线性良好。高锰酸钾贮备液的用量与标准曲线的线性有直接相关。随着仪器运行时间的延长，管路内部会有试剂残留，影响标准曲线的线性。需要根据仪器工作状态适当调整高锰酸钾贮备液用量，直至标准曲线恢复为线性。

由于连续流动分析系统若有气泡会干扰测定，为此需要将高锰酸钾使用液烧开 1 min，随后在超声设备中边超声脱气边冷却，冷却后过滤（确保二氧化锰颗粒过滤完全，否则基线噪音很大），贮于棕色玻璃瓶中，4 °C 以下冷藏保存。为研究试剂保存时间对测定结果的影

响，选择不同保存时间的高锰酸钾使用液进行实验。由表 15 可知，按照编制说明中 5.6.1.6 要求制备、保存的高锰酸钾使用液，测得标准样品的高锰酸盐指数值 7 d 内均在保证值范围之内。如观察到贮存的高锰酸钾使用液中出现微粒或仪器基线有漂移和噪音，则应更换溶液。

表 15 试剂保存时间对高锰酸盐指数测定的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	保存时间			
		2 d 测定值 (mg/L)	4 d 测定值 (mg/L)	6 d 测定值 (mg/L)	8 d 测定值 (mg/L)
空白样品	小于方法检出限	0.08 L	0.08 L	0.08 L	0.08 L
2031136	2.11±0.24	2.03	2.05	1.98	2.01
2031137	3.81±0.36	3.85	3.78	3.75	3.86
2031132	5.15±0.45	4.89	5.11	5.01	5.22

注：L 为测定结果低于检出限，以检出限+L 表示。

5.6.4 校准物质对测定结果的影响

高锰酸盐指数是一个条件性指标，校准物质使用的规范性显著影响测试结果的准确性。根据有关文献和市场调研，在本方法的标准曲线制作与质控校验等环节，通常使用的校准物质包括草酸钠、葡萄糖等。《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 100-2003）对高锰酸盐指数水质自动分析仪采用草酸钠溶液标定及校正，并用葡萄糖试验溶液核查准确度。《高锰酸盐指数在线自动监测仪校准规范》（JJF1875-2020）采用国家有证高锰酸盐指数/化学需氧量（锰法）标准物质，配制标准溶液进行高锰酸盐指数在线自动监测仪校准。

为研究采用不同校准物质制作标准曲线对测定结果的影响，分别选用草酸钠（基准试剂）、葡萄糖（优级纯）、高锰酸盐指数有证标准物质（主要成分为葡萄糖）配制标准溶液，建立高锰酸钾吸光度降低值—高锰酸盐指数标准曲线，线性相关系数均>0.999，分析不同浓度的高锰酸盐指数有证标样，结果如表 16 所示。

表 16 校准物质对高锰酸盐指数测定的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	校准物质		
		草酸钠（基准试剂）测定值 (mg/L)	无水葡萄糖（优级纯）测定值 (mg/L)	高锰酸盐指数有证标准物质测定值 (mg/L)
2031136	2.11±0.24	1.79	2.13	2.04
2031137	3.81±0.36	3.15	3.86	3.70
203192	4.67±0.37	3.87	4.74	4.56
2031132	5.15±0.45	4.40	5.07	5.21

由表 16 可知，采用草酸钠作为校准物质制作标准曲线，所测得 4 个高锰酸盐指数有证标样结果均明显偏低，超出保证值范围；采用葡萄糖、高锰酸盐指数有证标准物质（主要成分为葡萄糖）作为校准物质制作标准曲线，所测得 4 个高锰酸盐指数有证标样结果均在保证值范围，符合要求。

草酸钠属于易氧化性化合物，特定条件下高锰酸钾对其氧化率约 98%。而高锰酸盐指数有证标样的主要成分为葡萄糖，葡萄糖为碳水化合物，属中等氧化性化合物，高锰酸钾对其氧化率一般不超过 60%^[4]。因此采用草酸钠作为校准物质建立标准曲线，使用主要成分为葡萄糖的有证标准物质进行质控核查时，测得高锰酸盐指数值往往偏低。汪志国^[71]、魏文龙^[72]等研究发现，高锰酸盐指数在线监测仪器采用草酸钠、间苯二酚（C₆H₆O₂）溶液作为校准样品，以含葡萄糖标准物质质控核查时合格率偏低，原因同样是草酸钠、间苯二酚属于易氧化的化合物，与葡萄糖的氧化率差距较大所致。

按照《基于标准样品的线性校准》（GB/T22554-2010）要求，校准实验使用的标准样品的组分尽量与被测样品组分一致。对本方法而言，校准物质的选择应考虑其氧化还原特性与实际水样相近。由于实际水样中的还原性物质组成复杂，在 GB 11892-89 的条件下，高锰酸钾只能氧化部分有机物和无机还原性物质，平均氧化率约为 50%。为使得连续流动仪测试的高锰酸盐指数与 GB 11892-89 实验室方法一致，应使用与实际水样氧化率相当的物质作为校准物质。因此，草酸钠、间苯二酚等容易氧化的化合物不适宜作为建立标准曲线的校准物质。伊永隆史测试了各种有机化合物（醋酸、丙酮、乙醇、乙二醇、葡萄糖、甘氨酸、邻苯二甲酸氢钾和草酸钠）作为标准物质，研究表明氧化率适中的葡萄糖是最合适的选择^[24]。

无水葡萄糖（C₆H₁₂O₆），即不含结晶水的葡萄糖，属碳水化合物，易溶于水，可作还原剂。每克葡萄糖理论需氧量为 1.066 g，使用葡萄糖配制一定浓度的高锰酸盐指数溶液时需要明确葡萄糖的氧化率。不同文献报道高锰酸钾对葡萄糖的氧化率有所不同。如《水和废水监测分析方法指南》中提到高锰酸钾对葡萄糖的氧化率为 59%，该值系按日本工厂废水 COD_{Mn} 分析方法（JIS.K.102.131964）测得。原国家环保总局《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 100-2003）与日本工业标准《化学耗氧量（COD_{Mn}）自动仪器》（JIS.K.0806-1997）中提到葡萄糖测试溶液配制方法相同，按其计算葡萄糖的氧化率为 56%。而在《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）的条件下，对于 4 mg/L 水平的葡萄糖溶液，朱文等人测得葡萄糖的氧化率在 50.4%~52.7%之间，平均为 51.5%^[69]；邵磊等人测得葡萄糖氧化率为 50.23%~52.45%，平均为 51.34%^[70]。编制组按照《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 100-2003）中规定的配制方法，称取 1.676 g 无水葡萄糖，用水溶解后定容至 1000 mL，此溶液的理论需氧量值为 1786.62 mg/L；再通过逐级稀释，得到理论需氧量分别为 1.67 mg/L、5.00 mg/L、8.33 mg/L 的葡萄糖溶液；按 GB 11892-89 测定其对应的葡萄糖氧化率范围 49.5%~52.1%，平均为 50.8%（见表 17），与朱文、邵磊等人的测定结果一致。因此采用葡萄糖配制高锰酸盐指数标准溶液时，可采用经验氧化率 51% 计算耗氧量。

表 17 按 GB 11892-89 测定的葡萄糖氧化率

序号	理论需氧量 (mg/L)	高锰酸盐指数测定值		葡萄糖氧化率 (%)
		浓度范围 (mg/L)	平均值 (mg/L)	
1	1.67	0.82~0.91	0.87	52.1%
2	5.00	2.52~2.56	2.54	50.8%
3	8.33	4.08~4.19	4.13	49.5%
葡萄糖氧化率范围 (%) : 49.5~52.1			平均氧化率 (%) : 50.8	

以无水葡萄糖为成分制备高锰酸盐指数的标准样品, 成本低, 操作简单。经实验室测试氧化率适中, 且能满足样品均匀性、稳定性的要求, 可作为水质高锰酸盐指数的能力验证溶液和质量控制溶液^{[73]~[75]}。但因葡萄糖为不完全氧化, 实际氧化率与方法测定条件有关, 其高锰酸盐指数精确值应按《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89) 测定后定值。目前市场上已有多种高锰酸盐指数标样, 这些标准样品通过使用满足计量学特性要求的制备方法、测量方法和计量器具, 由多家实验室采用酸性高锰酸钾法进行测定, 测定结果经统计剔除离群值后以测定总均值确定标准值, 以实验室间再现性标准偏差评定不确定度, 能够保证标准样品的量值溯源性。为此, 本标准提出选择高锰酸盐指数有证标准物质(成分为葡萄糖)作为校准物质, 按产品证书要求保存, 应注意冷藏条件和有效期, 并定期开展期间核查。

5.7 仪器和设备

5.7.1 采样瓶: 棕色硬质玻璃瓶。

5.7.2 连续流动分析仪: 由自动进样器(可配置匀质部件)、化学反应单元(由多通道蠕动泵、混合反应圈、加热池、冷却池等组成)、检测单元(流动检测池)、数据处理单元等组成。

5.7.3 分析天平: 感量为 0.01 g。

5.7.4 超声波清洗机: 超声频率 40 kHz, 超声功率 500 W。

5.7.5 一般实验室常用仪器和设备。

5.8 样品

5.8.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 493 等相关规定采集和保存样品。采集的水样贮存于采样瓶(5.7.1)中, 6h 内完成分析。若样品不能立即分析, 应加入硫酸溶液(5.6.1.4)调节样品 pH 值 1~2, 4 ℃ 以下冷藏保存, 48h 内测定。

高锰酸盐指数主要表征的是水体中有机及无机可氧化物质的污染程度。由于地表水和地下水中的有机物来源较为广泛, 其中部分有机物稳定性较差, 易在运输和保存过程中产生降解。表 18 的现行相关标准中涉及高锰酸盐指数样品保存的规定均提出, 水样应立即分析, 若不能立即分析, 应置于暗处冷藏保存, 样品冷藏保存时间规定一般不超过 3 d。

表 18 现行相关标准中高锰酸盐指数样品保存的规定

序号	标准名称	样品采集与样品保存
1	《水质 高锰酸盐指数的测定》 (GB 11892-89)	采样后加入 (1+3) 硫酸溶液, 使样品 pH ₁ ~2 并尽快分析。 如保存时间超过 6 h, 则需置于暗处, 0 °C~5 °C 下保存, 不得超过 2 d
2	《地表水环境质量监测技术规范》 (HJ 91.2-2022)	采集的水样按监测项目标准分析方法规定添加适量保存剂, 标准分析方法中没有规定的, 按 HJ 493 规定执行。添加保存剂的过程中, 所用器具不可混用, 避免交叉污染
3	《地下水环境监测技术规范》 (HJ 164-2020)	硬质玻璃瓶, 低温 (0 °C~4 °C) 避光保存, 保存期 2 d
4	《水质 样品的保存和管理技术规定》 (HJ 493-2009)	尽快分析。存于硬质玻璃瓶, 1 °C~5 °C 下暗处冷藏可保存 2 d, 存于聚乙烯瓶, -20 °C 冷冻可保存 1 个月
5	《地下水水质分析方法 第 2 部分: 水样的采集和保存》 (DZ/T 0064.2-2021)	存于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶, 采样后立即送实验室, 尽快检测, 开瓶后应在 24 h 内测定完毕, 否则于 4 °C 保存 3 d
6	《生活饮用水标准检验方法 第 2 部分: 水样的采集与保存》 (GB/T 5750.2-2023)	存于硬质玻璃瓶, 每升水样加入 0.8 mL 浓硫酸 0 °C~4 °C 下冷藏, 保存时间 24 h

GB 11892、GB/T 5750.2 要求加入硫酸溶液作为保存剂, 以抑制生物降解作用。GB 11892 规定采样后加入 (1+3) 硫酸溶液, 使样品 pH 为 1~2; GB/T 5750.2-2023 规定对于每升水样浓硫酸溶液的加入量为 0.8 mL, 其他标准一般对样品酸化固定后的 pH 要求为 ≤2, 但未规定下限。为考察硫酸保存剂添加量对高锰酸盐指数测定的影响, 分别采用标准样品与实际样品进行直接分析与调节样品不同 pH 的实验, 实验结果见表 19。

表 19 硫酸保存剂对高锰酸盐指数测定的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	硫酸保存剂添加方式		
		直接分析测定值 (mg/L)	pH≤1 的测定值 (mg/L)	pH≈2 的测定值 (mg/L)
2031137	3.81±0.36	3.72	4.54	3.64
2031120	4.92±0.40	4.92	5.57	4.93
地表水样	—	3.03	3.74	3.24
地下水水样	—	0.92	1.39	0.98

注: —表示无此项内容。

由表 19 可见, 原样直接分析与样品加入硫酸调节 pH≈2 的分析结果基本一致, 但样品加入硫酸调节 pH≤1 后的测定结果偏大, 标准样品测定值已超出保证值范围。因为在本方法对样品测定过程中, 整个反应体系的酸度对测定结果是有影响的。为控制样品加入硫酸不过量, 本标准明确硫酸溶液加入后, 使样品 pH 为 1~2, 以保证样品氧化条件的一致性。

鉴于不同标准对于样品保存时限的规定有所差异, 分别采用地表水和地下水实际样品各 1 个, 进行样品常温无措施与加酸、冷藏保存措施的对比实验, 结果见表 20、图 6。

表 20 高锰酸盐指数实际样品保存实验

保存时间 (h)	地表水测定值 (mg/L)		地下水测定值 (mg/L)	
	室温无措施	保存措施	室温无措施	保存措施
1	4.76	4.76	1.93	1.94
6	4.65	4.74	1.87	1.92
24	2.65	4.67	1.05	1.83
48	1.24	4.45	0.92	1.75
72	1.18	4.31	0.87	1.59

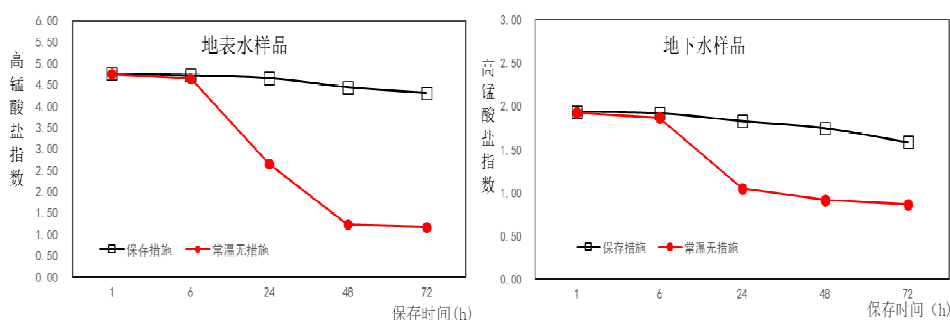


图 6 高锰酸盐指数实际样品保存实验结果

由表 20、图 6 可见，在没有采取相应保存措施的情况下，地表水、地下水实样的高锰酸盐指数浓度值在采样后 6 小时仅衰减 2%~3%，但随后很快降低，至 24 小时已衰减 44%~46%；而在采取相应保存措施的情况下，地表水、地下水实样的高锰酸盐指数浓度值在采样后 6 小时仅衰减 1%，在 24 小时、48 小时、72 小时分别衰减 2%~6%、7%~10%、10%~18%。为此，根据 HJ 91.2、HJ 164、HJ 493 和 GB 11892 等相关规定以及实验数据，确定本标准测定高锰酸盐指数的样品保存要求为：采集至少 250 mL 样品于采样瓶（5.7.1）中，6h 内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸溶液（5.6.1.4）调节样品 pH 值 1~2，4 °C 以下冷藏保存，48h 内测定。

5.9 分析步骤

5.9.1 测试条件优化

5.9.1.1 加热温度、硫酸浓度、高锰酸钾浓度对测定结果的综合影响

高锰酸盐指数是一个条件性相对指标，影响因素较多。不同因素对于高锰酸盐指数测定的影响不同，影响机制复杂。对于特定的连续流动仪器，在反应管长、管径和蠕动泵转速等参数出厂设置确定的情形下，可调整的分析测试条件主要是加热温度与高锰酸钾使用液中的硫酸浓度、高锰酸钾浓度，其组合直接影响氧化还原反应最终效果。根据有关连续流动仪器测定高锰酸盐指数的文献^{[38]~[62]}，采用加热温度为 95 °C 的最多，高锰酸钾使用液中的硫酸浓度一般在 0.3 mol/L~0.8 mol/L 范围，高锰酸钾浓度多在 0.2 mmol/L~0.32 mmol/L 范围。

本研究首先采用正交试验方法分析不同因素对于高锰酸盐指数其测定的影响程度，在此基础上采用单因素实验法对分析测试条件开展进一步优化。即固定其它因素，改变某一因素

进行实验，通过多次实验得到最佳值；然后固定此最佳值，再改变第二个因素进行实验，以此类推直至找到各项因素的最佳值，从而获取分析条件的优选组合。

根据《化学分析实验室基础统计指南》（SN/T 5295-2021），选用 $L_9(3^3)$ 正交表，设计了三因素三水平正交试验方案。参考相关标准、文献与前期预实验结果，方案设置了加热温度与高锰酸钾使用液中的硫酸浓度、高锰酸钾浓度等三个因素，对每个因素安排了低、中、高三个水平，即分别设定温度为 90 °C、95 °C、98 °C 三个水平，高锰酸钾使用液中的硫酸浓度分别为 0.02 mol/L、0.30 mol/L、1.20 mol/L，高锰酸钾浓度分别为 0.14 mmol/L、0.32 mmol/L、0.46 mmol/L。具体见表 21、表 22。

表 21 因素与水平

水平	因素		
	A 温度 (°C)	B 硫酸 (mol/L)	C 高锰酸钾 (mmol/L)
1	90	0.02 (4.5 mL)	0.14 (7 mL)
2	95	0.30 (67.2 mL)	0.32 (16 mL)
3	98	1.20 (269 mL)	0.46 (23 mL)

注：括号里为试剂添加量。

表 22 $L_9(3^3)$ 正交试验方案

编号	因素		
	A	B	C
(1)	1	1	1
(2)	1	2	3
(3)	1	3	2
(4)	2	1	3
(5)	2	2	2
(6)	2	3	1
(7)	3	1	2
(8)	3	2	1
(9)	3	3	3

为了准确分析各因素对高锰酸盐指数测定的影响程度，按各试验方案配制不同硫酸、高锰酸钾含量的高锰酸钾使用液（5.6.1.6），分别在 90 °C、95 °C、98 °C 加热条件下上机建立标准曲线，量程为 0.00~10.00 mg/L，选用有证标样配制浓度为 5.0 mg/L 高锰酸盐指数质控样进行分析，其结果如表 23。

表 23 正交试验的高锰酸盐指数测定结果分析

试验方案	温度(°C)	硫酸(mol/L)	高锰酸钾(mmol/L)	加标回收率(%)	相关系数(γ)
(1)	90	0.02	0.14	98.4	0.9997
(2)	90	0.3	0.46	96.8	0.9998
(3)	90	1.2	0.32	95.2	0.9991
(4)	95	0.02	0.46	102.2	0.9997
(5)	95	0.3	0.32	99.4	0.9997
(6)	95	1.2	0.14	101.0	0.9870
(7)	98	0.02	0.32	99.2	0.9994
(8)	98	0.3	0.14	98.6	0.9951
(9)	98	1.2	0.46	97.0	0.9995
K ₁	290	300	298	—	—
K ₂	303	295	294	—	—
K ₃	295	293	296	—	—
R	12	7	4	—	—

注：K₁、K₂、K₃分别为各因素水平“1”、“2”、“3”所对应的加标回收率之和；R为各因素K₁~K₃的极差。

在正交试验中，极差 R 值的大小可用来衡量试验中相应因素对试验控制指标作用的显著性。极差大的因素，意味着它的水平变化对提高分析准确度所造成的差别大，是显著的因素。极差小的因素则是不显著的次要因素。由表 23 可知：按上表 R 值比较， $R_A > R_C > R_B$ ，即本方法中各因素对高锰酸盐指数测定影响最大的为加热温度，其后依次是高锰酸钾使用液中的硫酸浓度、高锰酸钾浓度。各方案的加标回收率范围为 95.2%~102%，相关系数 r 范围为 0.9870~0.9998。在满足相关系数 $r \geq 0.999$ 前提下，各方案中方案（5）的试验结果最佳，即适宜条件是控制加热温度 95 °C，高锰酸钾使用液中的硫酸浓度、高锰酸钾浓度分别为 0.30 mol/L、0.32 mmol/L。

5.9.1.2 加热温度对高锰酸盐指数测定的影响

为考察加热温度对高锰酸盐指数测定结果的影响，通过固定连续流动仪器的其它参数与试剂条件，逐步调整仪器加热温度由 85 °C~100 °C，分别对浓度为 5.0 mg/L 的高锰酸盐指数质控样进行测定，观测仪器峰高响应值的变化，实验结果见图 7。

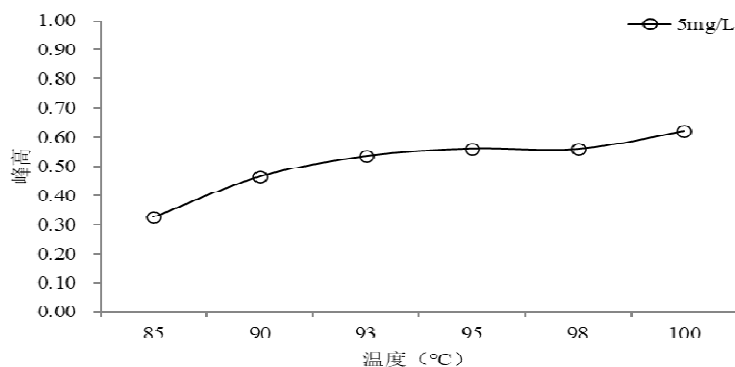


图 7 不同加热温度下的仪器响应值变化

由图 7 可以看出, 加热温度 85 °C 时仪器峰高最小, 随着温度升高峰高逐渐升高; 当加热温度处于 95 °C~98 °C 之间, 峰高变化趋于平稳; 加热温度达 100 °C 时, 峰高较前有明显升高。参考国际标准《Water quality – Determination of permanganate index》(ISO 8467-1993) 以及我国现行 GB 11892-89 中规定, 沸水浴的温度为 96 °C~98 °C。为此, 加热温度不宜高于 98 °C, 过高的温度使得高锰酸钾对还原性物质的氧化率明显升高, 导致测定结果偏高; 而且加热温度高于沸点后, 因试剂溶液的汽化容易在管路中产生气泡, 干扰测定, 重现性差。当温度低于 90 °C 时, 由于反应速度减慢, 方法灵敏度降低。而温度控制在 95 °C~98 °C 之间时, 氧化反应速率适中, 基线平稳, 干扰小, 有利于检测。田立清^[28]、吴韶铭、郭虹^[40] 等研究均表明, 连续流动分析仪分析高锰酸盐指数的加热温度为 95 °C 最合适。根据实验数据及有关文献, 本标准将加热温度确定为 95 °C~98 °C, 最优温度为 95 °C。

5.9.1.3 硫酸用量对高锰酸盐指数测定的影响

为考察高锰酸钾使用液中硫酸用量对高锰酸盐指数测定结果的影响, 设置仪器加热温度 95 °C, 固定连续流动仪器的其它参数与试剂条件, 通过反复多次调整配制高锰酸钾使用液时的硫酸用量, 分别对浓度为 5.0 mg/L 的高锰酸盐指数质控样进行测定, 观测仪器峰高响应值的变化, 实验结果见图 8。

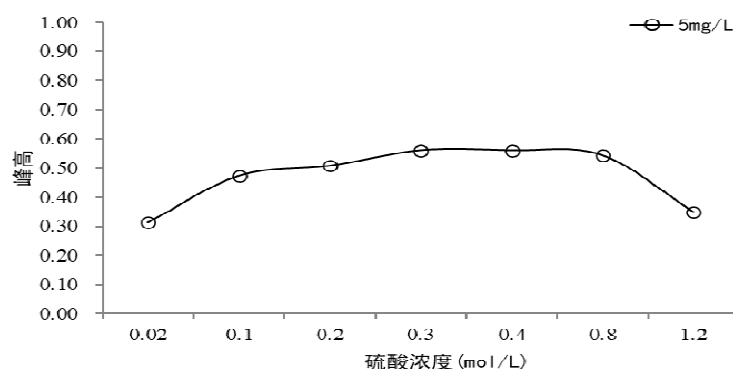


图 8 不同硫酸浓度下的仪器响应值变化

由图 8 可以看出, 反应体系中的酸度影响高锰酸钾的氧化能力。实验发现, 当高锰酸钾使用液中硫酸浓度由 0.02 mol/L~1.2 mol/L 变化时, 仪器峰高响应值有明显起伏变化。当酸度过低时, 高锰酸钾易被还原为二氧化锰, 使其氧化能力下降^[16]。当高锰酸钾使用液中硫酸浓度 < 0.3 mol/L 时, 硫酸浓度越大, 峰高越高。当硫酸浓度在 0.3 mol/L~0.8 mol/L 时, 峰高变化处于平台期。这是因为一方面这已属于较浓的电解质, 随着浓度增加, 活度系数减小, 硫酸的解离常数也会略有下降, 使得氢离子活度的差别更小, 从而对测定结果影响不大。另据邵磊等研究^[70], 当反应溶液中硫酸体积分数 > 1.79% 时, 葡萄糖的氧化为高锰酸根在高电位下氧化为主, 氧化率趋于稳定。当硫酸浓度 > 0.8 mol/L 后出现显著下降。根据冯丽的研究, 当硫酸浓度 > 1.0 mol/L 后, 反应管内壁容易沉积较多的二氧化锰, 氧化能力降低, 基线漂移明显。因此, 为保证反应充分又不造成试剂浪费, 选择高锰酸钾使用液中的硫酸浓度为 0.3 mol/L, 即 1000 mL 高锰酸钾使用液中加入 65 mL 硫酸溶液 (体积比 1: 3)。

5.9.1.4 高锰酸钾使用液浓度对高锰酸盐指数测定的影响

为考察高锰酸钾使用液中高锰酸钾贮备液用量对高锰酸盐指数测定结果的影响,设置仪器加热温度 95 ℃,高锰酸钾使用液中的硫酸浓度为 0.3 mol/L,固定连续流动仪器的其它参数,通过反复多次调整配制高锰酸钾使用液时的高锰酸钾贮备液用量,分别对浓度为 5.0 mg/L 的高锰酸盐指数质控样进行测定,观测仪器峰高响应值的变化,实验结果见图 9。

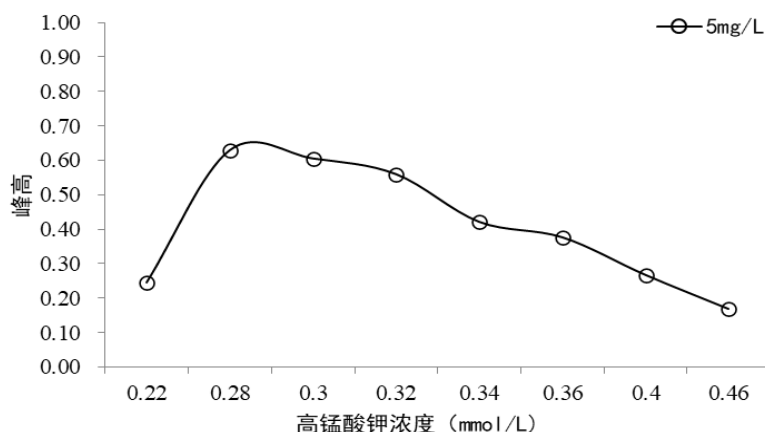


图 9 不同高锰酸钾浓度下的仪器响应值变化

由图 9 可以看出,高锰酸钾的氧化能力与浓度有关,不同浓度的高锰酸钾氧化能力差异明显。实验发现,当高锰酸钾使用液中高锰酸钾浓度由 0.22 mmol/L~0.46 mmol/L 变化时,仪器峰高响应值有明显峰谷变化。处于上述浓度范围的高锰酸钾稀溶液活度系数接近等于 1,当酸度过低时,高锰酸钾易被还原为二氧化锰,使其氧化能力下降。当高锰酸钾使用液中高锰酸钾浓度 < 0.28 mmol/L 时,浓度越大,峰高越高。当高锰酸钾浓度在 0.28 mmol/L~0.32 mmol/L 时,峰高缓慢降低,当高锰酸钾浓度 > 0.32 mmol/L 后峰高出现显著下降。根据冯丽的研究,随着高锰酸钾溶液浓度的增加,线性范围变宽,但同时基线噪音增大,对低浓度样品的响应值减小,检出限提高^[34]。因此,为保证反应充分又不造成试剂浪费,选择高锰酸钾使用液中的高锰酸钾浓度为 0.28 mmol/L,即 1000 mL 高锰酸钾使用液中加入 14 mL 高锰酸钾贮备液 ($c(\text{KMnO}_4) \approx 20 \text{ mmol/L}$)。

5.9.2 仪器参考条件

5.9.2.1 仪器参考条件

按照仪器说明书连接连续流动分析仪的管路和线路,开启仪器预热,按照表 24 仪器参考条件设置(或根据仪器运行状况,参考仪器说明书优化)。用水代替试剂,检查分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性,待吸光度基线稳定后,将水更换为高锰酸钾使用液,待吸光度基线再次稳定后,开始测定。

仪器管路清洗后首次使用,应先将高锰酸盐指数标准溶液(可采用标准曲线最高浓度)连续进样,直至峰高响应值稳定。由于不同仪器型号连续流动分析仪配置不同,不同型号的流动分析仪可参考仪器说明书选择合适的仪器条件。

表 24 仪器参考条件

项目	技术指标
检测池光程	30 mm
检测波长	520 nm
加热温度	95 °C~98 °C
蠕动泵转速	6 r/min

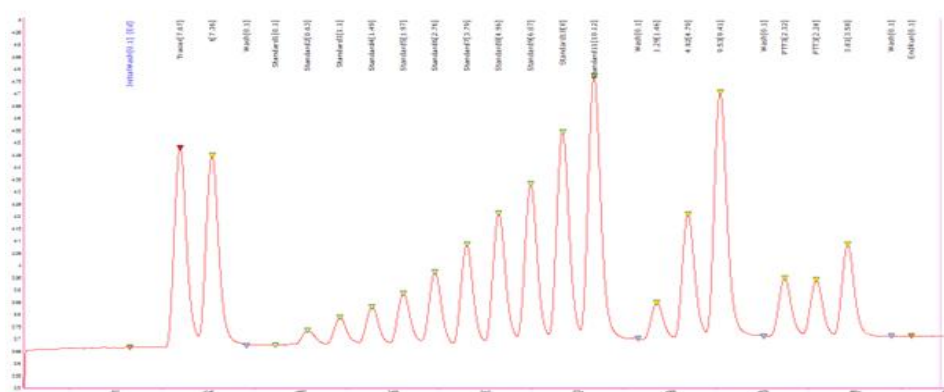
注：不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

5.9.2.2 蠕动泵转速对高锰酸盐指数测定的影响

连续流动分析仪的管路密闭性好，所用试剂量极少并且处于流动状态，受热比较均匀。不同厂家流动分析仪器的流路管径、长度各不相同，不同型号的流动分析仪可参考仪器说明书选择合适的蠕动泵转速，相应设置的蠕动泵转速应确保样品分析结果符合本标准的方法性能指标要求。在此基础上，调节蠕动泵转速高低可影响仪器对样品的分析速度。蠕动泵转速提高，样品分析速度加快，但需注意对测定结果稳定性的影响。为此，编制组对正常分析、快速分析两种情况进行了对比实验，结果见图 10、图 11。

当仪器分析采用正常模式时，蠕动泵转速设为 6 r/min。从图 10 可看出，仪器基线稳定，峰形对称、峰宽窄、没有拖尾现象，标准曲线各浓度点的峰高成比例升高，标准曲线线性良好，可以较长时间保持。当仪器分析采用快速模式时，蠕动泵转速设为 10 r/min。从图 10 中可以看出快速模式的仪器基线平稳性不如正常模式，个别样品的峰型不完全对称，出峰有拖尾现象，低浓度样品出峰不完整，仪器响应信号质量不佳。图 11 为采用快速模式的仪器运行一段时间后标准曲线的变化，由图可见标准曲线线性已不满足相关系数 ≥ 0.999 的要求，而且下午的标准曲线变成二次曲线形态。可见，在快速模式下，如果蠕动泵转速设置不当，虽然提升了分析速度，但对数据质量的稳定性有所影响。

正常模式：蠕动泵转速设为 6 r/min



快速模式：蠕动泵转速设为 10 r/min

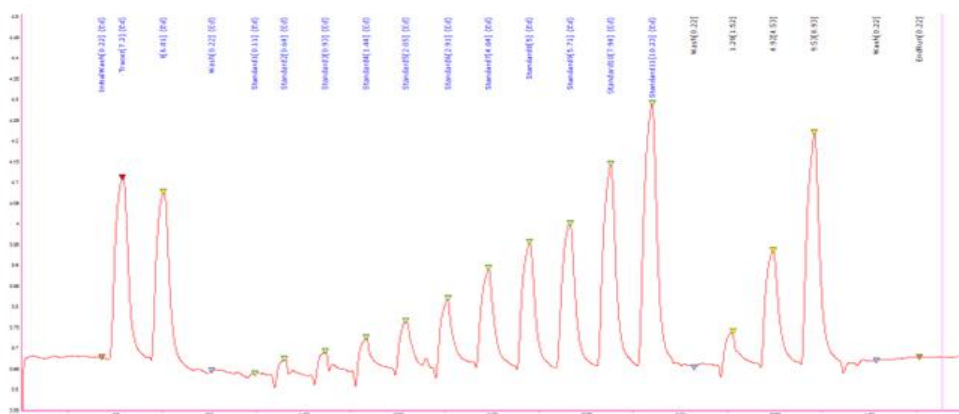


图 10 不同蠕动泵转速的仪器响应值变化

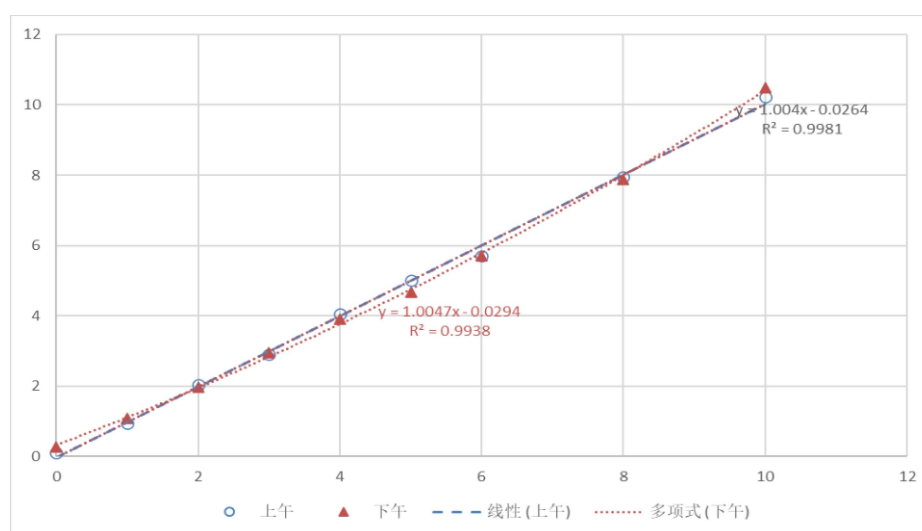


图 11 快速模式下仪器的标准曲线变化

有关研究表明^{[27]~[34]}, 对于高锰酸盐指数连续流动仪器而言, 延长管路可增加反应时间, 有利于增加灵敏度; 但当管路达到一定长度时, 灵敏度不再增加, 且过长的管路会使二氧化

锰沉积于管壁，从而导致基线漂移。增大管径时，灵敏度随之增加；增大到一定大小后，灵敏度不再增加，而基线脉动增大，不利于低浓度样品的分析。加大蠕动泵转速可以加快管路流速，缩短样品分析时间，但太快可能导致反应不完全、数据重现性差，而流速偏低可能导致出峰扁平，并且容易因二氧化锰沉淀而堵塞管路。因此，不同连续流动仪器的流路管长、管径和蠕动泵转速等参数，是综合考虑样品氧化率可比性、样品测定速度、仪器稳定性等目标，经大量试验综合优化确定的结果。在使用仪器时，应参考仪器说明书调整蠕动泵转速，并确保样品分析结果符合本标准的方法性能指标要求。

5.9.3 标准曲线的建立

准确移取高锰酸盐指数标准使用液（5.6.1.8）于一组容量瓶中，配制成浓度分别为 0、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.00 mg/L 标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（5.9.2.1），由低浓度到高浓度依次进样测量高锰酸钾的吸光度。以标准系列溶液中高锰酸盐指数的质量浓度为横坐标，以其对应的高锰酸钾吸光度响应值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线系列浓度点可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整。

本方法采用校准曲线来定量，考虑到分光光度法受试剂、环境、仪器状态等影响，每批样品的斜率均会有波动，因此要求每批样品均做校准曲线，并用标准曲线的中间浓度检查仪器漂移，以判断校准曲线的有效性。按照以上步骤，进行连续 5 d 标准曲线的绘制，结果如下：

表 25 高锰酸盐指数标准曲线的绘制

日期	项目	空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	中间浓度点相对误差 (%)
第 1 d	含量 (mg/L)	-0.04	-0.04	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	-2.0
	相对峰高	12	12	12	867	1842	3289	5016	6736	8280	
	标准曲线	$\gamma = 0.9997$ $y = 826.17x + 49.54$									
第 2 d	含量 (mg/L)	-0.03	-0.03	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	-2.8
	相对峰高	11	11	11	898	1835	3306	5048	6857	8446	
	标准曲线	$\gamma = 0.9997$ $y = 841.88x + 32.25$									
第 3 d	含量 (mg/L)	-0.01	-0.01	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	-4.0
	相对峰高	13	13	13	921	1794	3249	5020	6829	8446	
	标准曲线	$\gamma = 0.9997$ $y = 840.59x + 17.52$									
第 4 d	含量 (mg/L)	-0.01	-0.01	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	0.50
	相对峰高	14	14	14	868	1663	3330	5042	6625	8208	
	标准曲线	$\gamma = 0.9997$ $y = 821.97x + 24.44$									
第 5 d	含量 (mg/L)	0.03	0.03	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	-1.2
	相对峰高	4	4	4	816	1623	3143	4665	6311	8130	
	标准曲线	$\gamma = 0.9990$ $y = 801.02x - 23.66$									

由表 25 可见，连续 5 d 建立的标准曲线相关系数在 0.9990~0.9997 之间，中间点浓度

测定偏差在-4.0%~0.5%之间，说明仪器方法性能稳定。

仪器连续使用过程中，如出现线性漂移等问题，可根据仪器工作状态，按仪器说明书适当调整高锰酸钾使用液（5.6.1.6）中硫酸溶液（5.6.1.4）、高锰酸钾贮备液（5.6.1.5）的取用量，直至标准曲线符合线性要求。

5.9.4 试样的测定

按照仪器说明书要求，移取适量样品至连续流动分析仪（5.7.2）的样品管，按照与标准曲线建立的相同条件测定试样。如果测定结果超过标准曲线最高浓度点，应稀释后测定。

首先配制标准曲线，然后配制成高锰酸盐指数浓度分别为 12.00 mg/L、14.00 mg/L、16.00 mg/L、18.00 mg/L、20.00 mg/L 的葡萄糖溶液，再分别采用直接测定、稀释后测定的方式测得其高锰酸盐指数值进行对比，结果见表 26、图 12。

表 26 采用稀释方法测定超过标准曲线最高点的高锰酸盐指数

高锰酸盐指数 ≤ 10 mg/L			高锰酸盐指数 > 10mg/L				
浓度 (mg/L)	直接测定 (mg/L)	相对误差 (%)	浓度 (mg/L)	直接测定 (mg/L)	相对误差 (%)	稀释测定 (mg/L)	相对误差 (%)
2	2	0.0	12	11.67	-3.3	12.10	0.8
4	3.94	-0.6	14	13.17	-8.3	14.32	2.3
6	6.09	0.9	16	14.07	-19.3	16.26	1.6
8	8.10	1.0	18	14.32	-36.8	18.34	1.9
10	9.89	-1.1	20	14.33	-56.7	19.98	-0.1

注：超过标准曲线最高浓度点（>10mg/L）的葡萄糖溶液稀释 2 倍后测定。

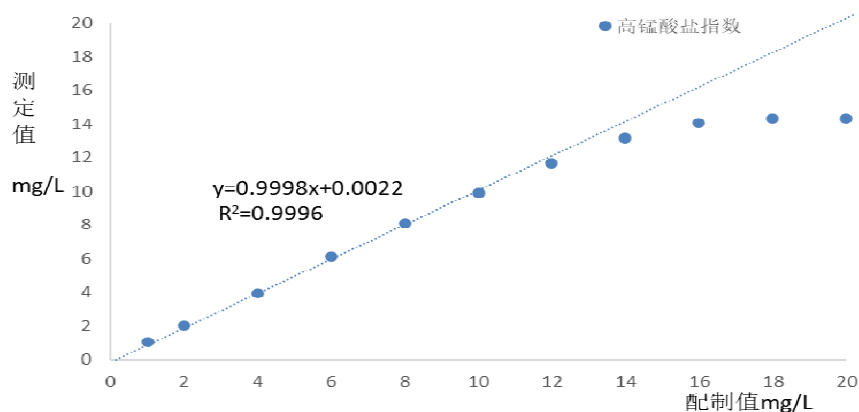


图 12 超过标准曲线最高点后的高锰酸盐指数变化趋势

由表 26、图 12 结果可见，如果测定结果超过标准曲线最高浓度点（10mg/L），即从高锰酸盐指数浓度配置值 12 mg/L 开始，测定值出现负偏差；而且配置值高锰酸盐指数 ≥ 16 mg/L 后，测定值趋于 14.33mg/L，负偏差愈加明显。对于测定结果超过标准曲线最高浓度点的，采用稀释后测定的方式可使得误差有效消除。

5.9.5 空白试样的测定

以同批次实验用水代替样品，按照与样品测定相同的条件和步骤，测定实验室空白。

表 27 高锰酸盐指数空白试样测定

	第 1 d		第 2 d		第 3 d		第 4 d		第 5 d	
空白测定结果 (mg/L)	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03

由表 27 可见，连续 5 d 空白试样测定值均小于检出限，说明实验用水、试剂及仪器工作状态正常。

5.10 实验室内方法性能指标确认

5.10.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，空白试验中未检测出目标化合物，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 7 次平行测定，计算其标准偏差，按公式（1）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

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

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，连续分析7个样品，自由度为6，置信度为99%时， $t(6, 0.99) = 3.143$ 。

本方法选用0.25mg/L的高锰酸盐标准溶液作为检出限测定的样品，方法检出限计算结果见表28。

表 28 方法检出限

序号	测定结果 (mg/L)
1	0.26
2	0.22
3	0.21
4	0.22
5	0.23
6	0.26
7	0.26
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.24
标准偏差 S_i (mg/L)	0.022
t 值	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)	0.07
测定下限 (mg/L)	0.28

在最终确定的分析条件下，计算的方法检出限为0.07 mg/L，测定下限为0.28 mg/L。

0.25mg/L空白加标测定结果平均值与检出限的比值为3.6，说明检出限试验的加标浓度合理。根据HJ 168-2020规定，按附录A.1.1方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限（0.05 mg/L）进行比较，取较大值。综上所述，实验室内方法检出限为0.07mg/L，测定下限为0.28 mg/L。

5.10.2 方法准确度

5.10.2.1 方法精密度

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A有关规定开展实验，并按照征求意见稿技术审查会意见补充实验室内检出限附近浓度（0.5 mg/L）的测定数据。对低浓度（0.5 mg/L）、高浓度（9 mg/L）标准样品和高锰酸盐指数浓度为2.11 mg/L±0.24 mg/L（2031136）、3.68 mg/L±0.27 mg/L（203141）和4.67 mg/L±0.37 mg/L（203192）的有证标准物质以及地表水、地下水等实际样品（氯离子浓度≤300 mg/L），进行平行测定6次，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。各标准物质样品的相对标准偏差范围在1.1%~3.4%，实际样品的相对标准偏差范围在2.7%~4.1%，测定结果见表29、表30。

表 29 标准样品精密度测定结果

平行号		有证标准物质/标准样品				
		浓度 1 (0.50 mg/L)	浓度 2 (2031136)	浓度 3 (203141)	浓度 4 (203192)	浓度 5 (9.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.49	2.04	3.68	4.73	9.06
	2	0.51	2.04	3.72	4.89	9.11
	3	0.48	2.08	3.68	4.54	8.90
	4	0.49	2.13	3.83	4.70	9.08
	5	0.50	2.17	3.85	4.63	9.14
	6	0.50	1.97	3.62	4.68	9.18
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.50	2.07	3.73	4.70	9.08
标准偏差 S_i (mg/L)		0.010	0.071	0.091	0.12	0.097
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	3.4	2.4	2.5	1.1

表 30 实际样品精密度测定结果

平行号		实际样品		
		样品 1 (地下水)	样品 2 (地表水)	样品 3 (地表水)
测定结果 (mg/L)	1	1.62	2.00	3.65
	2	1.54	1.91	3.50
	3	1.51	1.9	3.45
	4	1.58	2.06	3.42
	5	1.59	2.10	3.52
	6	1.61	1.95	3.63
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.58	1.99	3.53
标准偏差 S_i (mg/L)		0.042	0.081	0.094
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7	4.1	2.7

5.10.2.2 方法正确度

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录A有关规定开展实验,并按照征求意见稿技术审查会意见补充实验室内检出限附近浓度(0.5 mg/L)的测定数据。对低浓度(0.5 mg/L)、高浓度(9 mg/L)标准样品和高锰酸盐指数浓度为2.40 mg/L \pm 0.25 mg/L(203137)、2.97 mg/L \pm 0.28 mg/L(203138)和4.61 mg/L \pm 0.38 mg/L(203139)的有证标准物质以及地表水、地下水等实际样品(氯离子浓度 \leq 300 mg/L),按全程序进行6次平行测定,分别计算不同浓度样品的平均值、相对误差和加标回收率。各标准物质样品的相对误差范围在-1.1%~1.1%,实际样品的加标回收率范围在93.0%~106%,测定结果见表31、32。

表 31 国家有证标准物质/标准样品测定结果

平行号		有证标准物质/标准样品				
		浓度 1 (0.50 mg/L)	浓度 2 (203137)	浓度 3 (203143)	浓度 4 (203142)	浓度 5 (9.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.49	2.40	3.71	5.17	9.06
	2	0.51	2.43	3.70	5.15	9.11
	3	0.48	2.42	3.72	4.99	8.90
	4	0.49	2.43	3.80	5.01	9.08
	5	0.50	2.44	3.90	5.16	9.14
	6	0.50	2.44	3.78	5.24	9.18
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.50	2.43	3.77	5.12	9.08
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.5	2.40 \pm 0.25	3.81 \pm 0.36	5.15 \pm 0.45	9
相对误差 RE_i (%)		-1.0	1.1	-1.1	-0.6	0.9

表 32 实际样品加标测试数据

平行号		实际样品					
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地下水)	
		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	2.65	4.72	3.05	7.38	1.04	3.12
	2	2.84	4.65	3.05	7.25	1.05	3.24
	3	2.75	4.61	3.01	7.35	1.05	3.18
	4	2.74	4.87	3.01	7.20	1.05	2.96
	5	3.04	4.45	3.06	7.29	1.04	3.05
	6	2.76	4.64	3.03	7.32	1.03	2.87
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.80	4.66	3.04	7.30	1.04	3.07
加标量 μ (mg)		0.20		0.40		0.20	
加标回收率 P_i (%)		93.0%		106%		101%	

5.11 结果计算与表示

5.11.1 结果计算

样品中高锰酸盐指数以每升样品消耗氧的质量表示，按照公式 (2) 进行计算。

$$I_{Mn} = \frac{y-a}{b} \times f \quad (2)$$

式中： I_{Mn} ——样品中高锰酸盐指数的质量浓度，mg/L；

y ——样品的吸光度响应值；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

f ——样品的稀释倍数。

5.11.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 实验室空白试验

每 20 个或每批样品 (少于 20 个) 应至少测定 2 个实验室空白试样，测定值不得超过方法检出限。否则，应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

5.12.2 校准

每批样品测试应建立标准曲线，标准曲线应不少于 5 个浓度点 (不包括零浓度点)。6 家验证实验室标准曲线相关系数在 0.9992~0.9998 之间，中间点浓度测定误差范围在 -4.0%~2.0% 之间，见附表 2-6。根据 8 家验证校准数据，考虑各地仪器和实验环境、人员

能力水平的实际情况，本标准规定：标准曲线的相关系数 (r) 应 ≥ 0.999 。每 20 个或每批样品 (少于 20 个) 应至少测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制标准曲线。

5.12.3 精密度控制

每 20 个或每批样品 (少于 20 个) 应至少测定 10% 的平行样，样品数量小于 10 个时应至少测定 1 个平行样，其测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

平行样中测定结果相对偏差控制要求参考 6 个验证实验室所有样品的统计结果确定，详见附表 2-2、2-3。

5.12.3 正确度控制

标准编制组实验室内结果显示，采用有证标准物质作为准确度控制手段时，有证标准样品的测定值均在其给出的不确定度范围内，见表 29。

6 个实验室验证数据统计显示，有证标准物质相对误差范围分别为 $-2.7\% \sim 6.1\%$ 、 $-0.48\% \sim 4.3\%$ 和 $-0.18\% \sim 3.6\%$ ，相对误差最终值为 $1.5\% \pm 5.6\%$ 、 $2.4\% \pm 4.2\%$ 和 $1.1\% \pm 3.2\%$ ，见附表 2-4。

考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，本标准规定：

每 20 个或每批样品 (少于 20 个) 应至少测定一个有证标准样品，其测定值应在其给出的不确定度范围内。

6 方法比对

6.1 测定结果显著性差异检验

采用配对样品 t 检验判定本方法与《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89) 两种方法测定地表水、地下水样品的结果是否具有显著差异。具体方法为通过采集地表水、地下水等不同类型的实际样品，分别采用本方法与比对方法 (GB 11892-89) 进行测定，对每类实际样品分析 7 个浓度水平接近的样品。获得配对差值 (d) 的算术平均值及配对差值的标准差 (S_d)，计算检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1, 0.95)}$$

若双侧检验 $P < \alpha$ (显著性水平) = 0.05，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。

方法比对测定结果见表 33~表 35。

表 33 方法比对测定结果（地表水）

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$ ($n=7$)
1	2.43	2.3	0.13	-0.452	2.447
2	3.38	3.1	0.28		
3	1.49	1.5	-0.01		
4	2.40	2.5	-0.10		
5	2.17	2.3	-0.13		
6	2.38	2.5	-0.12		
7	3.13	3.4	-0.27		

表 34 方法比对测定结果（感潮河水）

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$ ($n=7$)
1	2.31	2.3	0.01	-0.842	2.447
2	1.86	2.0	-0.14		
3	3.13	3.4	-0.27		
4	2.64	2.4	0.24		
5	2.43	2.5	-0.07		
6	2.23	2.2	0.03		
7	3.73	3.9	-0.17		

注：以上实际样品的氯离子浓度 ≤ 300 mg/L

表 35 方法比对测定结果（地下水）

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$ ($n=7$)
1	1.62	1.7	-0.08	0.548	2.447
2	1.54	1.6	-0.06		
3	3.59	3.4	0.19		
4	1.51	1.5	0.01		
5	1.58	1.6	-0.02		
6	1.59	1.6	-0.01		
7	1.61	1.5	0.11		

由比对试验结果可知，三组样品计算得到的 t 的绝对值均小于置信度为 95% 且数据量为 7 时的理论值。因此对于地表水、感潮河水（氯离子浓度 ≤ 300 mg/L）、地下水样品，本方法和《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）没有显著差异。

6.2 葡萄糖氧化率测定结果对比

鉴于葡萄糖是常见还原性有机物的代表，在高锰酸盐指数的测定中，常以葡萄糖溶液作

为高锰酸盐指数方法的检验溶液，考察其氧化率水平，评估分析质量。为比较本方法条件与《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）所测定的葡萄糖氧化率，采用葡萄糖（优质纯）与二级水配制不同浓度的葡萄糖试液，多次测试高锰酸盐指数值，并计算葡萄糖氧化率。具体做法如下：称取 1.676 g 无水葡萄糖，用水溶解后定容至 1000 mL，此葡萄糖溶液的理论需氧量值约为 1786.62 mg/L。再通过逐级稀释，得到不同浓度的葡萄糖溶液，其理论需氧量分别为 1.67 mg/L、5.00 mg/L、8.33 mg/L、11.67 mg/L、15.00 mg/L。结果如表 36。

表 36 按连续流动仪分析方法测定的葡萄糖氧化率

序号	葡萄糖浓度 (mg/L)	理论需氧量 (mg/L)	高锰酸盐指数测定值		葡萄糖氧化率 (%)
			浓度范围 (mg/L)	平均值 (mg/L)	
1	1.56	1.67	0.82~0.86	0.84	50.2
2	4.69	5.00	2.32~2.57	2.37	48.7
3	7.82	8.33	4.04~4.37	4.07	50.0
4	10.94	11.67	6.01~6.16	6.09	52.2
5	14.07	15.00	8.04~8.10	8.07	53.8
葡萄糖氧化率范围 (%)：48.7~53.8				平均氧化率 (%)：51.0	

由表 36 可知，按本标准连续流动仪方法，测定了 5 种浓度水平的葡萄糖溶液，其高锰酸盐指数值分别为 0.84 mg/L~8.07 mg/L，基本覆盖了方法量程，对应的葡萄糖氧化率范围 48.7%~53.8%，平均为 51.0%。这说明在本方法确定的测试条件下，量程范围内不同浓度葡萄糖的氧化效率比较一致，均与 GB 11892-89 条件下葡萄糖的氧化效率相当，保证了本分析高锰酸盐指数结果的可比性、一致性。

6.3 实际样品应用对比

编制组在日常工作中对各类实际水样开展了两种方法的应用对比，选取典型地表水断面（包括河流、湖库、感潮河段、内河）与地下水点位，按 HJ 91.2 采样后自然静置 30 分钟取上清液，采用本方法与 GB11892 方法进行分析比对，同时考察浊度、氯化物等对分析结果的影响，数据如表 37 所示。可以看出，对于各类浊度不同（0.5 NTU~504 NTU）、氯化物浓度不同（11 mg/L~108 mg/L）的实际样品，本方法与 GB11892 方法测定结果的相对偏差范围-7.9%~8.9%，均在±10%范围内，一致性良好。

表 37 实际样品应用结果对比

断面类型	浊度 (NTU)	氯化物 (mg/L)	色度	连续流动方法 (mg/L)	GB11892 方法 (mg/L)	相对偏差 (%)
河流 1（感潮河段）	3.3	90	无色	2.43	2.3	5.7%
河流 2（感潮河段）	1.4	58	无色	1.73	1.6	8.1%
河流 3（感潮河段）	76	67	无色	2.31	2.3	0.3%
河流 4（感潮河段）	1.9	31	无色	1.70	1.7	0.0%
河流 5（感潮河段）	1.7	29	无色	1.71	1.7	0.6%

断面类型	浊度 (NTU)	氯化物 (mg/L)	色度	连续流动方 法 (mg/L)	GB11892方 法 (mg/L)	相对偏差 (%)
湖库 1	1.0	28	无色	2.22	2.2	1.1%
湖库 2	0.8	28	无色	2.20	2.1	4.6%
河流 6 (感潮河段)	1.0	31	无色	1.86	2.0	-7.1%
河流 7	1.4	24	无色	1.39	1.4	-0.5%
河流 8	1.7	23	无色	1.49	1.5	-0.7%
湖库 3	0.6	22	无色	2.28	2.1	8.6%
河流 9	0.5	24	无色	1.49	1.6	-6.9%
河流 10	2.4	22	无色	2.75	2.9	-5.3%
河流 11	1.8	21	无色	1.42	1.4	1.4%
河流 12	29	11	无色	2.40	2.5	-3.9%
河流 13	5.0	23	无色	2.21	2.2	0.5%
河流 14	1.4	22	无色	1.62	1.7	-4.7%
河流 15	154	34	无色	3.38	3.1	8.9%
河流 16	504	34	无色	2.94	2.9	1.4%
河流 17	1.5	42	无色	3.36	3.6	-6.7%
湖库 4	0.5	62	无色	2.17	2.3	-5.7%
湖库 5	8.8	65	无色	2.38	2.5	-4.8%
河流 18 (感潮河段)	46	67	无色	3.13	3.4	-7.9%
内河 1	19	83	无色	3.72	3.8	-2.0%
内河 2	55	99	无色	3.90	3.7	5.4%
河流 19	1.0	18	无色	1.13	1.1	2.7%
河流 20 (感潮河段)	13	108	无色	2.23	2.2	-1.4%
地下水 1	2.6	33	无色	1.62	1.7	-4.7%
地下水 2	2.8	33	无色	1.54	1.6	-3.8%

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

组织 8 家有资质的实验室对《水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动-分光光度法》进行方法验证，分别为广州市城市排水监测站、上海市奉贤区水文站、上海市环境监测中心嘉定分中心、苏州市太仓环境监测站、无锡市江阴生态环境监测站、武汉市生态环境监控中心、安徽省生态环境监测中心、宁德市东侨环境监测站。上述验证单位在区域和水平上有代表性，均通过省级以上质量技术监督部门的计量认证，实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，采用仪器为市场上主流品牌，符合方法要求。参与方法验证的实验室及验证人员基本情况见表 38 和表 39。

表 38 参加验证实验室情况

编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	广州市城市排水监测站	连续流动分析仪	荷兰 Skalar SA5000	09722	正常
2	上海市奉贤区水文站	连续流动分析仪	荷兰 Skalar SA5000	07431	正常
3	上海市嘉定区水文站	连续流动分析仪	德国 SEALAutoAnalyzer3	7541966	正常
4	苏州市太仓环境监测站	连续流动分析仪	荷兰 Skalar SA5000	09713	正常
5	无锡市江阴生态环境监测站	连续流动分析仪	荷兰 Skalar SA5000	07517	正常
6	武汉市生态环境监控中心	连续流动分析仪	荷兰 Skalar SAN++	121098	正常
7	安徽省生态环境监测中心	连续流动分析仪	瑞升特 CFA-3000	5202010	正常
8	宁德市东侨环境监测站	连续流动分析仪	海光 HGCF-100	1220080009	正常

表 39 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	广州市城市排水监测站	孙雷	男	38	工程师	分析化学	15 年
		戴永康	男	31	工程师	环境工程	5 年
		祈振	男	25	助理工程师	给水排水工程	4 年
2	上海市奉贤区水文站	沈叶青	女	39	工程师	环境化学	17 年
		王杰	男	51	工程师	染整专业	17 年
		项兵	男	31	工程师	高分子材料与工程	3 年
		袁晓	男	29	助理工程师	资源环境与城乡规划	4 年
3	上海市嘉定区水文站	徐琼	女	37	工程师	环境工程	13 年
4	苏州市太仓环境监测站	叶涣莹	女	28	助理工程师	应用化学	5 年
		陆秀兰	女	33	工程师	化学工程工艺	6 年
		陈丹	女	24	助理工程师	环境工程	2 年
5	无锡市江阴生态环境监测站	黄振荣	男	34	工程师	环境工程	10 年
		颜燕玉	女	27	助理工程师	环境工程	5 年
		周秋霞	女	22	助理工程师	环境工程	1 年
6	武汉市生态环境监控中心	张星星	女	25	助理工程师	应用化学	3 年
		徐海明	男	25	助理工程师	应用化学	1 年
7	安徽省生态环境监测中心	方鹏飞	女	35	工程师	环境工程	12 年
		丁安诺	女	26	/	应用化学	1 年
8	宁德市东侨环境监测站	陆海鹏	男	38	质量负责人	环境科学	10
		周晶晶	女	35	工程师	环境工程	8

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 方法验证方案

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，标准编制组选取

了6家实验室（编号：1~6），统一准备验证需要的标准溶液（验证样品涵盖标准方法的全部适用范围，包括有证标准物质），由标准编制组分发至各个实验室，在规定时间内完成测定，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室开展方法验证前，确认参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备和分析步骤符合方法相关要求。2025年7月，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，增选具有国产仪器的2家实验室（编号：7、8）参加验证工作，补充了国产仪器的测定数据。因使用的有证标准物质与原统一准备的样品浓度不一致，其方法精密度、正确度验证实验结果不参与汇总统计分析。

7.1.2.2 检出限的验证

采用高锰酸盐指数浓度为0.10 mg/L的空白加标样品，按照样品分析的全部步骤，对空白样品进行7次平行测定，参照5.11.1公式（2）计算空白加标样品中高锰酸盐指数浓度。然后按照5.10.1中的公式（1）即《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A有关方法计算方法检出限，以4倍方法检出限确定为该方法被测目标物的测定下限。

7.1.2.3 方法精密度的验证

（1）标准样品的测定：6家验证实验室统一采用高锰酸盐指数浓度为2.63 mg/L±0.25 mg/L（203144）、4.18 mg/L±0.40 mg/L（203143）和5.57 mg/L±0.39 mg/L（203142）的有证标准物质，每个浓度水平平行测定6次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（2）实际样品的测定：各验证实验室分别对地表水和地下水两个类别三个浓度实际样品，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。

标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，提出平行样品测定偏差等精密度控制指标要求。

7.1.2.4 方法正确度的验证

（1）标准样品的测定：6家验证实验室统一采用高锰酸盐指数浓度为2.63 mg/L±0.25 mg/L（203144）、4.18 mg/L±0.40 mg/L（203143）和5.57 mg/L±0.39 mg/L（203142）的有证标准物质，每个浓度水平平行测定6次，根据各浓度水平的测定结果计算相对误差。

（2）实际样品的测定：各验证实验室分别对地表水和地下水两个类别三个浓度的实际样品及加标样品，平行测定6次，分别计算各浓度样品的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对误差和加标回收率最终值。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 主要验证过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。

在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。《方法验证报告》见附件。

7.2.2 验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下。

7.2.2.1 方法检出限及测定下限

8家实验室空白加标样品测定平均值，汇总检出限计算值、仪器检出限、检出限、测定下限等具体结果见表40。

表40 检出限汇总表

编号	检出限计算值 (mg/L)	仪器检出限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.05	0.05	0.05	0.20
2	0.04	0.05	0.05	0.20
3	0.06	0.07	0.07	0.28
4	0.03	0.05	0.05	0.20
5	0.06	0.05	0.06	0.24
6	0.08	0.05	0.08	0.32
7	0.06	0.08	0.08	0.32
8	0.08	0.05	0.08	0.32

结论：根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”综合考虑 8 家实验室方法检出限范围，确定本方法检出限为 0.08 mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

7.2.2.2 方法精密度

6家实验室分别对高锰酸盐指数为 2.63 mg/L ± 0.25 mg/L (203144)、4.18 mg/L ± 0.40 mg/L (203143) 和 5.57 mg/L ± 0.39 mg/L (203142) 的有证标准物质，每个浓度水平平行测定 6 次，各浓度水平的实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~4.9%、0.55%~2.3%和 0.43%~2.3%，实验室间相对标准偏差分别为 2.8%、2.1%和 1.5%，重复性限分别为 0.19 mg/L、0.16 mg/L 和 0.22 mg/L，再现性限分别为 0.27 mg/L、0.29 mg/L 和 0.32 mg/L。

8家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 1.32 mg/L~6.14 mg/L 的地表水实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围为 0.24%~9.8%。

8家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 0.49 mg/L~4.70 mg/L 的地下水实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围为 0.68%~6.3%。

7.2.2.3 方法正确度

标准编制组统一分发高锰酸盐指数为对高锰酸盐指数为 2.63 mg/L ± 0.25 mg/L (203144)、4.18 mg/L ± 0.40 mg/L (203143) 和 5.57 mg/L ± 0.39 mg/L (203142) 的有证标准物质, 6 家实验室按照方法步骤分别对 3 个标准样品重复测定 6 次。经统计, 测试结果的相对误差范围为-2.7%~6.1%、-0.48%~4.3%和-0.18%~3.6%, 实验室间相对误差最终值为 1.5%±5.6%、2.4%±4.2%和 1.1%±3.2%。

8 家实验室分别对地表水、地下水 2 种不同类型的实际样品进行加标回收测定, 加标回收率分别为: 92.7%~114%、91.0%~107%, 加标回收率最终值分别为: 101%±11%、98.2%±9.2%。

7.2.2.4 评估结论

从方法验证结果可以看出, 本方法检出限满足当前相关生态环境标准的要求, 具有较好的重复性和再现性, 方法的各项特性指标能达到预期要求。

验证中 8 家验证实验室未报告异常值的情况。

8 与开题报告的差异说明

本标准方法按照开题报告的要求进行方法研究及验证, 满足开题报告的要求。同时根据专家研讨会的意见进一步开展了相关条件实验和干扰实验, 根据标准征求意见稿技术审查会意见实验室内补充检出限附近浓度的测定数据和国产仪器的测定数据, 完善了本标准。

9 参考文献

- [1] HJ 168-2020, 《环境监测 分析方法标准制订技术导则》[S].
- [2] GB 11892-89, 《水质 高锰酸盐指数的测定》[S].
- [3] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M].北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M].北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [5] ISO 8467: 1993, Water quality -- Determination of permanganate index [S].
- [6] 荣楠, 朱家亮, 王一舒, 吴焯, 陈中颖, 卢文洲. 黑臭水体沉积物致黑臭关键指标控制阈值研究 [C]//2020 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷), 2020.
- [7] 韩梅, 付青, 赵兴茹, 陈艳卿, 熊燕娜. 集中式饮用水源地高锰酸盐指数限值研究[J]. 环境科学研究, 2013, 26(10): 1126-1131.
- [8] 易欣源, 曲鑫璐, 龙昕, 等. 饮用水中典型消毒副产物的化学特性、生成转化及毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(2): 97-110.
- [9] 王占生. 中国饮用水的污染及其控制[J]. 徐州建筑职业技术学院学报, 2001, 1(1): 21-24.
- [10] 金银龙, 鄂学礼, 张岚. GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》释义[M]. 北京: 中国标

准出版社，2006.

- [11] 方锐缨.测定地表水中高锰酸盐指数的方法综述及发展[J].中国资源综合利用，2018，36（5）：76-78.
- [12] 吴丹，王昆，周剑锋.高锰酸盐指数检测方法的现状与进展[J].化学工程，2023，51（1）：1-5.
- [13] 李亚琴，翟世明，范力，等.高锰酸盐指数消解条件的数学模型研究[J].中国测试，2022，48（11）：82-87.
- [14] 梁恒德，牛琼燕，张振渊，等.高锰酸盐指数化学反应原理及影响因素探究[J].实验室检测，2024，2（5）：105-107.
- [15] 宋晓菲，穆秀云.高锰酸盐指数测定中有关问题的探讨[J].吉林化工学院学报，2006，23（3）：25-27.
- [16] 余晓鹏，张付宝.高锰酸盐指数测定的影响因素研究[J].内蒙古环境科学，2008，20（3）：56-58.
- [17] 李向明.高锰酸盐指数测定中若干问题的探讨[J].水利技术监督，2017，（6）：33-35.
- [18] 蒋绍阶，石芙蓉，郑怀礼.紫外-可见光谱法测定高锰酸盐指数的研究[J].光谱学与光谱分析，2009，29（8）：2227-2231.
- [19] 宋保军，孟新立.紫外分光光度法测定水中高锰酸盐指数[J].中国计量，2009，10：82-83.
- [20] 杨根华，王朝旭.分光光度法间接测定高锰酸盐指数[J].河南城建高等专科学校学报，1998，7（2）.
- [21] 齐爱玖，李万海，王红.双波长分光光度法测定高锰酸盐指数[J].吉林化工学院学报，2002，（4）：32-35.
- [22] 薛慧，宫博等.连续流动分析仪器特点及其与同类型产品的比较[J].化学工程与技术，2019，9（5）：421-428.
- [23] Korenaga T, Ikatsu H. Continuous-flow injection analysis of aqueous environmental samples for chemical oxygen demand[J]. Analyst, 1981, 106: 653-662.
- [24] Korenaga T, Ikatsu H, Moriwake T. The Oxidation Behavior of Various Organic Compounds on the Determination of Chemical-oxygen Demand by Means of Flow-injection Analysis with Acidic Permanganate[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982, 55(8): 2622-2627.
- [25] Vallejo-Pecharromán B, Izquierdo-Reina A, Luque de Castro M D. Flow injection determination of chemical oxygen demand in leaching liquid[J]. Analyst, 1999, 124: 1261-1264.
- [26] Miró M, Estela J M, Cerdà V. Application of flowing-stream techniques to water analysis Part II. General quality parameters and anionic compounds: halogenated, sulphur and metalloid species[J]. Talanta, 2004, 62: 1 - 15.
- [27] Tsuboi T, Hirano Y, Kinoshita K, Oshima M, Motomizu S. Rapid and simple determination of chemical oxygen demand (COD) with potassium permanganate as an oxidizing agent by a flow-injection technique using a platinum-tube reactor[J]. Bunseki Kagaku, 2004, 53(4): 309-314.
- [28] Tan L C, Wu S M. Determination of chemical oxygen demand in aqueous environmental

- samples by segmented flow-injection analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 261: 301-305.
- [29] 陈晓青, 张磊. 流动注射停流法快速测定环境水样中 COD[J]. *理化检验-化学分册*, 2001, 37(7): 316-318.
- [30] 洪陵成, 程书萍. 水体中高锰酸盐指数的流动注射分析方法[J]. *环境监测管理与技术*, 2001, 13(1): 20-24.
- [31] 张一, 张新申, 何宇霆, 涂杰, 谢永洪, 罗梦姣. 流动注射法分析江河水中的 COD[J]. *皮革科学与工程*, 2008, 18(5): 56-60.
- [32] Li B X, Zhang Z J, Wang J, Xu C L. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis[J]. *Talanta*, 2003, 61: 651-658.
- [33] 乐琳, 张晓鸣. 流动注射-火焰原子吸收法快速测定水样化学需氧量[J]. *皮革科学与工程*, 2008, 18(5): 56-60.
- [34] 冯丽, 张新申, 冷庚, 李绍波, 但德忠. 紫外光在线催化氧化快速测定高锰酸盐指数[J]. *分析化学*, 2012, 40(4): 630-633.
- [35] 郑倩清, 黄莹偲, 朱晓晴. 连续流动注射-高锰酸钾法测定水中耗氧量[J]. *预防医学*, 2023, 35(4): 365-368.
- [36] 沈叶青, 王杰. 流动注射法测定地表水中的高锰酸盐指数[J]. *黄金*, 2013, 34(10): 76-79.
- [37] 陆野, 王忠喜, 黄振荣. 流动注射法测定水中高锰酸盐指数的研究[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(12): 102-105.
- [38] 张佩, 殷世芳, 韩枫, 张利亚. 连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数的研究[J]. *河南科技*, 2020, 25: 117-120.
- [39] 王亮, 张星星. 连续流动分析法测定地表水中高锰酸盐指数的研究[J]. *分析仪器*, 2015, 4: 41-45.
- [40] 郭虹, 王芳, 王宝旺. 食品包装用聚乙烯和聚丙烯材料浸泡液中高锰酸盐指数的流动注射测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(6): 560-561.
- [41] 张星星. 流动注射法测定地表水中高锰酸盐指数的研究[J]. *中国环境科学学会学术年会论文集*, 2016.
- [42] 何雨曦. 连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数研究[J]. *东北水利水电*, 2017, 6: 26-27.
- [43] 张欣然. 连续流动分析法对高锰酸盐指数精密密度偏性实验研究[J]. *中国水利学会, 学术年会论文集*, 2019.
- [44] 陈丽华. 连续流动分析法在测定地表水水质中高锰酸盐指数的应用[J]. *环境污染与治理*, 2021: 70-73.
- [45] 原晖. 连续流动注射方法在测定大连市地表水水质中的应用[J]. *吉林水利*, 2019, 4: 45-48.
- [46] 周鸿飞. 连续流动分析仪应用于水中高锰酸盐指数测定的优势分析[J]. *吉林水利*, 2022, 1: 49-54.
- [47] 崔腾, 宋文浩, 卢兵, 赵文志. 连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数的方法研究[J]. *化学工程师*, 2023, 2: 25-27.
- [48] 郭靖宜. 连续流动注射法测定浑河水中的高锰酸盐指数[J]. *化学工程师*, 2023, 3: 38-40.
- [49] 张凌, 罗菊霞, 刘智. 连续流动分析测定生活饮用水中高锰酸盐指数[J]. *川庆钻探工程公*

- 司安全环保质量监督检测研究院, 2024, 1: 163-165.
- [50] 张瑶雅, 肖冰冰.连续流动分析法测定生活饮用水中的高锰酸盐指数[J].微量元素与健康研究, 2024, 5: 70-72.
- [51] 张文改, 黄丽, 肖湖, 陈砚朦, 刘志标.连续流动分析测定水质中耗氧量的方法研究[J].中国卫生检验杂志, 2013, 23 (18): 3498-3500.
- [52] 吴海燕, 黄建钦.连续流动分析法测定生活饮用水中的耗氧量[J].中国卫生检验杂志, 2019, 29 (8): 921-924.
- [53] 王晖, 梁柱, 蔡焯, 蒋宝南, 谭丽春.间隔流动分析法测定水中高锰酸盐指数试验[J].江苏农业科学, 2013, 41 (12): 394-395.
- [54] 冯钦文, 涂文子.全自动流动注射分析仪测定地表水中的高锰酸盐指数[J].广东化工, 2018, 45 (1): 176-177.
- [55] 段星春, 邓娜, 陈少泓, 贺瑞芬.水中高锰酸盐指数测定的连续流动分析法[J].安徽农业科学, 2014, 42 (13): 4021-4022.
- [56] 罗霞, 伍剑, 陈杰, 吉华贵, 刘迎春.连续流动分析仪测定饮用水中高锰酸盐指数的方法研究[J].中国卫生检验杂志, 2016, 26 (19): 2754-2755.
- [57] 罗霞, 伍剑, 陈杰, 刘迎春, 黄亚婷.连续流动分析仪测定饮用水中高锰酸盐指数的不确定度评定[J].疾病预防控制通报, 2017, 32 (6): 74-76.
- [58] 唐慧颖, 叶涣莹, 陆秀兰, 陈李君.连续流动分析仪测定地表水中高锰酸盐指数的方法研究[J].环境科学与管理, 2014, 39 (2): 146-148.
- [59] 杨子毅, 陈海东.连续流动分析法和酸性法测定水体中高锰酸盐指数的对比[J].黑龙江环境通报, 2016, 40 (4): 94-96.
- [60] 蔡晔, 林休休, 李月娥.连续流动分析法测定水质中高锰酸盐指数的方法研究[J].环境科技, 2014, 27 (4): 60-65.
- [61] 林志鹏, 杨芳.连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数[J].化学工程与装备, 2014, (6): 175-177.
- [62] 赵镜浩, 孙雷.连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数[J].仪器仪表与分析监测, 2010, (4): 44-46.
- [63] 徐浩, 李晨, 赵新颖.流动注射法测定水中的高锰酸盐指数[J].分析仪器, 2016, 增刊.
- [64] 丁萌萌.流动注射分光光度法测定环境水样中的高锰酸盐指数[J].中国环境科学学会学术年会论文集, 2013.
- [65] 丁欣梅, 李燕, 曾雪珍.高锰酸盐指数标样的实验用水条件控制[J].湘潭师范学院学报(自然科学版), 2008, 30 (4): 27-33.
- [66] 杨力, 王钊, 陈任翔.酸性法高锰酸盐指数准确测定的影响因素探讨[J].环境保护与循环经济, 2020, (6): 68-75.
- [67] 王秋敏, 张功能, 冷喆.不同实验用水对高锰酸盐指数测定的影响[J].绿色科技, 2023, (2): 104-109.
- [68] 陈丽琼, 茹婉红, 胡勇, 余东波, 茹菁宇.影响高锰酸盐指数准确测定的因素探讨[J].安徽农业科学, 2013, 41 (1): 284-287.

- [69] 朱文, 汪小梅, 沈叔平, 刘建萍.葡萄糖溶液用作测定水体高锰酸盐指数的质量控制[J].环境监测管理与技术, 1997, 9(4): 38-39.
- [70] 邵磊, 潘淑, 褚衍龙, 唐小燕.高锰酸盐指数标准物质氧化率研究[J].化学分析计量, 2018, 27(1): 99-102.
- [71] 汪志国, 刘廷良.地表水自动监测站高锰酸盐指数在线监测仪测定误差原因分析及解决办法[J].中国环境监测, 2006, 22(1): 66-69.
- [72] 魏文龙, 奚采亭, 刘京, 张大伟, 陶蕾, 徐谦, 荆红卫.地表水高锰酸盐指数自动监测仪差异性研究[J].中国环境监测, 2016, 32(4): 130-136.
- [73] 任红萍, 王晓岩, 王舒婷, 田渭花.用无水葡萄糖制备高锰酸盐指数标准样品的均匀性和稳定性研究[J].山东化工, 2018, 47(04): 50-51.
- [74] 葛文丽, 王健.水质高锰酸盐指数测定时的葡萄糖质控溶液研究[J].质量与检测, 2022, (9): 42-44.
- [75] 马莹, 杨永, 谭铃, 巢静波, 樊丽妃, 贺岩涛, 陈艳, 杨婧.环境监测用高锰酸盐指数和氨氮标准溶液量值比对研究[J].中国环境监测, 2024, 40(2): 198-204.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动
—分光光度法

项目承担单位：福建省福州环境监测中心站

验证单位：广州市城市排水监测站、上海市奉贤区水文站、上海市嘉定区水文站、苏州市太仓环境监测站、无锡市江阴生态环境监测站、武汉市生态环境监控中心、安徽省生态环境监测中心、宁德市东侨环境监测站

项目负责人及职称：金致凡（高级工程师）

通讯地址及电话：福建省福州环境监测中心站 电话：0591-87331543

报告编写人及职称：黄梅芳（高级工程师）、杨芳（高级工程师）

报告日期：2025 年 9 月 12 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1~附表 1-3。其中实验室编号 1 为广州市城市排水监测站, 编号 2 为上海市奉贤区水文站, 编号 3 为上海市嘉定区水文站, 编号 4 为苏州市太仓环境监测站, 编号 5 为无锡市江阴生态环境监测站, 编号 6 为武汉市生态环境监控中心, 编号 7 为安徽省生态环境监测中心, 编号 8 为宁德市东侨环境监测站。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	广州市城市排水监测站	孙雷	男	38	工程师	分析化学	15 年
		戴永康	男	31	工程师	环境工程	5 年
		祈振	男	25	助理工程师	给水排水工程	4 年
2	上海市奉贤区水文站	沈叶青	女	39	工程师	环境化学	17 年
		王杰	男	51	工程师	染整专业	17 年
		项兵	男	31	工程师	高分子材料与工程	3 年
		袁晓	男	29	助理工程师	资源环境与城乡规划	4 年
3	上海市嘉定区水文站	徐琼	女	37	工程师	环境工程	13 年
4	苏州市太仓环境监测站	叶涣莹	女	28	助理工程师	应用化学	5 年
		陆秀兰	女	33	工程师	化学工程工艺	6 年
		陈丹	女	24	助理工程师	环境工程	2 年
5	无锡市江阴生态环境监测站	黄振荣	男	34	工程师	环境工程	10 年
		颜燕玉	女	27	助理工程师	环境工程	5 年
		周秋霞	女	22	助理工程师	环境工程	1 年
6	武汉市生态环境监控中心	张星星	女	25	助理工程师	应用化学	3 年
		徐海明	男	25	助理工程师	应用化学	1 年
7	安徽省生态环境监测中心	方鹏飞	女	35	工程师	环境工程	12 年
		丁安诺	女	26	/	应用化学	1 年
8	宁德市东侨环境监测站	陆海鹏	男	38	质量负责人	环境科学	10
		周晶晶	女	35	工程师	环境工程	8

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	验证单位
连续流动分析仪	SA5000	09722	正常	广州市城市排水监测站
连续流动分析仪	SA5000	07431	正常	上海市奉贤区水文站
连续流动分析仪	AutoAnalyzer3	7541966	正常	上海市嘉定区水文站
连续流动分析仪	SA5000	09713	正常	苏州市太仓环境监测站
连续流动分析仪	SA5000	07517	正常	无锡市江阴生态环境监测站
连续流动分析仪	SAN++5000	121098	正常	武汉市生态环境监控中心
连续流动分析仪	瑞升特 CFA-3000	5202010	正常	安徽省生态环境监测中心
连续流动分析仪	海光 HGCF-100	1220080009	正常	宁德市东侨环境监测站

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证实验室
高锰酸钾	天津市元立化工有限公司 优级纯	无	广州市城市排水监测站
硫酸	广州市东红化工厂 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司 光谱纯	无	上海市奉贤区水文站
硫酸	上海凌峰化学试剂有限公司 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
COD _{Mn} 标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	
高锰酸钾	上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯	无	上海市嘉定区水文站
硫酸	天津市化学试剂三厂 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
COD _{Mn} 标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	
高锰酸钾	上海永华精细化学品 优级纯	无	苏州市太仓环境监测站
硫酸	上海试剂四厂昆山分厂 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司 优级纯	无	无锡市江阴生态环境监测站
硫酸	上海中试化工总公司 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
COD _{Mn} 标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	
高锰酸钾	成都市科龙化工试剂厂 分析纯	无	武汉市生态环境监控中心
硫酸	开封东大化工有限公司试剂厂 优级纯	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证实验室
COD _{Mn} 标准溶液	中国计量科学研究院	无	
COD _{Mn} 标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	
高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	无	安徽省生态环境 监测中心
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 优级纯	无	
高锰酸盐指数标准样品	坛墨质检科技股份有限公司 1000mg/L	无	
高锰酸钾	广东省精细化学品工程技术研究开发中心 优级纯	无	宁德市东侨环境 监测站
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 优级纯	无	
COD _{Mn} 标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

8家验证实验室分别对浓度为0.10 mg/L~0.35mg/L的空白加标样品，进行7~9次平行测定，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）计算方法检出限和测定下限，测试数据见附表1-4~附表1-11。

附表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广州市城市排水监测站

测试日期：2025年6月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.24
	2	0.22
	3	0.21
	4	0.21
	5	0.21
	6	0.20
	7	0.19
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.21	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.016	
t 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.05	
仪器检出限 (mg/L)	0.05	
方法检出限 (mg/L)	0.05	
测定下限 (mg/L)	0.20	

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 上海市奉贤区水文站

测试日期: 2025 年 6 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.20
	2	0.19
	3	0.18
	4	0.22
	5	0.21
	6	0.20
	7	0.22
	8	0.21
	9	0.21
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.20
标准偏差 S_i (mg/L)		0.014
t 值		2.896
计算的方法检出限 (mg/L)		0.04
仪器检出限 (mg/L)		0.05
方法检出限 (mg/L)		0.05
测定下限 (mg/L)		0.20

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 上海市嘉定区水文站

测试日期: 2025 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.27
	2	0.22
	3	0.22
	4	0.24
	5	0.25
	6	0.26
	7	0.26
	8	0.25
	9	0.25
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.25
标准偏差 S_i (mg/L)		0.017
t 值		2.896
计算的方法检出限 (mg/L)		0.06
仪器检出限 (mg/L)		0.07
方法检出限 (mg/L)		0.07
测定下限 (mg/L)		0.28

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：苏州市太仓环境监测站

测试日期：2013 年 1 月 21 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.11
	2	0.11
	3	0.11
	4	0.10
	5	0.10
	6	0.09
	7	0.11
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.10
标准偏差 S_i (mg/L)		0.008
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.03
仪器检出限 (mg/L)		0.05
方法检出限 (mg/L)		0.05
测定下限 (mg/L)		0.20

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：无锡市江阴生态环境监测站

测试日期：2025 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.26
	2	0.23
	3	0.24
	4	0.23
	5	0.24
	6	0.27
	7	0.22
	8	0.22
	9	0.22
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.24
标准偏差 S_i (mg/L)		0.018
t 值		2.896
计算的方法检出限 (mg/L)		0.06
仪器检出限 (mg/L)		0.05
方法检出限 (mg/L)		0.06
测定下限 (mg/L)		0.24

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：武汉市生态环境监控中心

测试日期：2025 年 6 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.34
	2	0.39
	3	0.33
	4	0.33
	5	0.37
	6	0.33
	7	0.35
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.35
标准偏差 S_i (mg/L)		0.023
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.08
仪器检出限 (mg/L)		0.05
方法检出限 (mg/L)		0.08
测定下限 (mg/L)		0.32

附表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 8 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.23
	2	0.24
	3	0.26
	4	0.22
	5	0.26
	6	0.22
	7	0.22
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.24
标准偏差 S_i (mg/L)		0.018
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.06
仪器检出限 (mg/L)		0.08
方法检出限 (mg/L)		0.08
测定下限 (mg/L)		0.32

附表 1-11 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁德市东侨环境监测站

测试日期：2025 年 8 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.36
	2	0.34
	3	0.30
	4	0.33
	5	0.31
	6	0.37
	7	0.34
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.34
标准偏差 S_i (mg/L)		0.025
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.08
仪器检出限 (mg/L)		0.05
方法检出限 (mg/L)		0.08
测定下限 (mg/L)		0.32

1.3 方法精密度测试数据

8 家验证实验室分别对高锰酸盐指数浓度为低、中、高水平的有证标准物质/标准样品以及地表水、地下水实际样品，按全程序进行 6 次平行测定，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。精密度测试数据分别见附表 1-12~附表 1-19 和附表 1-20~附表 1-27。

验证实验室 1-6 统一采用的有证标准物质浓度分别为：2.63 mg/L±0.25 mg/L (203144)、4.18 mg/L±0.40 mg/L (203143) 和 5.57 mg/L±0.39 mg/L (203142)；验证实验室 7 采用的有证标准物质浓度分别为 3.74 mg/L±0.33 mg/L (2031153)、6.43 mg/L±0.61 mg/L (2031145) 和 7.62 mg/L±0.59 mg/L (2031146)；验证实验室 8 采用的有证标准物质浓度分别为：2.11mg/L±0.24 mg/L (2031136)、3.81 mg/L±0.36 mg/L (2031137) 和 5.15 mg/L±0.45 mg/L (2031132)。

附表 1-12 标准样品精密度测试数据

验证单位：广州市城市排水监测站

测试日期：2013 年 1 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.59	4.22	5.63
	2	2.55	4.22	5.72
	3	2.69	4.16	5.46
	4	2.70	4.20	5.48
	5	2.68	4.19	5.48
	6	2.68	4.21	5.75
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.65	4.20	5.59
标准偏差 S_i (mg/L)		0.062	0.023	0.13
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	0.55	2.3

附表 1-13 标准样品精密度测试数据

验证单位：上海市奉贤区水文站

测试日期：2013 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.56	4.15	5.63
	2	2.55	4.04	5.58
	3	2.55	4.30	5.55
	4	2.63	4.16	5.57
	5	2.56	4.07	5.61
	6	2.50	4.22	5.60
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.56	4.16	5.59
标准偏差 S_i (mg/L)		0.042	0.096	0.029
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.6	2.3	0.52

附表 1-14 标准样品精密度测试数据

验证单位：上海市嘉定区水文站

测试日期：2013 年 1 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.83	4.37	5.58
	2	2.80	4.37	5.60
	3	2.78	4.36	5.54
	4	2.82	4.35	5.55
	5	2.79	4.34	5.55
	6	2.74	4.30	5.54
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.79	4.35	5.56
标准偏差 S_i (mg/L)		0.032	0.026	0.024
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	0.60	0.43

附表 1-15 标准样品精密度测试数据

验证单位：苏州市太仓环境监测站

测试日期：2013 年 1 月 21 日

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.58	4.14	5.52
	2	2.70	4.30	5.61
	3	2.69	4.26	5.57
	4	2.68	4.28	5.60
	5	2.63	4.28	5.56
	6	2.66	4.24	5.54
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.66	4.25	5.57
标准偏差 S_i (mg/L)		0.045	0.058	0.034
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	1.4	0.61

附表 1-16 标准样品精密度测试数据

验证单位: 无锡市江阴生态环境监测站

测试日期: 2013 年 2 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.71	4.38	5.51
	2	2.75	4.45	5.77
	3	2.62	4.30	5.81
	4	2.65	4.44	5.81
	5	2.69	4.35	5.72
	6	2.65	4.27	5.66
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.68	4.37	5.71
标准偏差 S_i (mg/L)		0.048	0.073	0.12
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	1.7	2.1

附表 1-17 标准样品精密度测试数据

验证单位: 武汉市生态环境监控中心

测试日期: 2013 年 3 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.71	4.31	5.82
	2	2.67	4.39	5.83
	3	2.70	4.37	5.80
	4	2.74	4.30	5.73
	5	2.79	4.36	5.78
	6	2.43	4.34	5.68
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.67	4.35	5.77
标准偏差 S_i (mg/L)		0.13	0.035	0.058
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.9	0.80	1.0

附表 1-18 标准样品精密度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1(2031153)	浓度 2(2031145)	浓度 3(2031146)
测定结果 (mg/L)	1	3.34	6.44	7.31
	2	3.50	6.73	7.43
	3	3.46	6.73	8.07
	4	3.49	6.92	7.43
	5	3.47	7.03	7.87
	6	3.53	6.98	7.82
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		3.46	6.80	7.66
标准偏差 S_i (mg/L)		0.066	0.22	0.31
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.76	3.2	4.0

附表 1-19 标准样品精密度测试数据

验证单位：宁德市东侨环境监测站

测试日期：2025 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品				
		浓度 1 (0.50)	浓度 2 (2031136)	浓度 3 (2031137)	浓度 4 (2031132)	浓度 5 (203199)
测定结果 (mg/L)	1	0.50	2.22	4.08	5.24	9.33
	2	0.47	2.22	3.86	5.14	9.63
	3	0.45	2.19	4.09	5.12	9.64
	4	0.45	2.18	3.83	5.23	9.69
	5	0.48	2.29	3.85	5.32	9.63
	6	0.47	2.15	3.96	5.16	9.67
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.47	2.21	3.95	5.20	9.60
标准偏差 S_i (mg/L)		0.020	0.048	0.12	0.075	0.134
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.3	2.2	3.0	1.5	1.4

附表 1-20 实际样品精密度测试数据

验证单位: 广州市城市排水监测站测试日期: 2013 年 1 月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	2.25	3.42	6.13	1.78	3.20	3.75
	2	2.36	3.45	6.16	1.75	3.12	3.85
	3	2.78	3.20	6.15	1.66	3.12	3.89
	4	2.65	3.58	6.14	1.66	2.96	3.81
	5	2.93	3.54	6.13	1.72	3.03	3.79
	6	2.62	3.39	6.12	1.73	3.01	3.84
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.60	3.43	6.14	1.72	3.07	3.82
标准偏差 S_i (mg/L)		0.25	0.13	0.015	0.048	0.088	0.049
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.8	3.9	0.24	2.8	2.9	1.3

附表 1-21 实际样品精密度测试数据

验证单位: 上海市奉贤区水文站测试日期: 2013 年 8 月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	2.14	3.24	5.32	4.50	1.19	0.86
	2	2.28	3.28	5.47	4.82	1.16	0.85
	3	2.23	3.38	5.41	4.84	1.11	0.76
	4	2.15	3.44	5.36	4.56	1.22	0.79
	5	2.12	3.25	5.48	4.67	1.11	0.88
	6	2.19	3.42	5.42	4.79	1.14	0.89
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.19	3.34	5.41	4.70	1.16	0.84
标准偏差 S_i (mg/L)		0.061	0.089	0.062	0.143	0.044	0.052
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.8	2.7	1.1	3.0	3.8	6.2

附表 1-22 实际样品精密度测试数据

验证单位: 上海市嘉定区水文站

测试日期: 2013 年 1 月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	2.32	3.61	5.31	1.64	0.90	0.74
	2	2.19	3.71	5.72	1.55	0.88	0.78
	3	2.16	3.72	5.64	1.52	0.86	0.77
	4	2.20	3.78	5.62	1.50	0.83	0.68
	5	2.20	3.82	5.63	1.55	0.92	0.74
	6	2.19	3.86	5.66	1.54	0.91	0.82
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.21	3.75	5.60	1.55	0.88	0.76
标准偏差 S_i (mg/L)		0.056	0.089	0.14	0.048	0.034	0.047
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.5	2.4	2.6	3.1	3.8	6.3

附表 1-23 实际样品精密度测试数据

验证单位: 苏州市太仓环境监测站

测试日期: 2013 年 1 月 21 日

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	1.87	1.90	3.20	1.03	0.50	1.15
	2	1.98	1.94	3.27	0.96	0.51	1.24
	3	2.00	1.92	3.46	0.94	0.48	1.17
	4	2.04	1.92	3.48	1.01	0.49	1.18
	5	2.07	1.89	3.47	0.98	0.48	1.24
	6	1.97	1.97	3.40	0.96	0.46	1.32
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.99	1.92	3.38	0.98	0.49	1.22
标准偏差 S_i (mg/L)		0.069	0.029	0.118	0.034	0.018	0.063
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.5	1.5	3.5	3.5	3.6	5.2

附表 1-24 实际样品精密度测试数据

验证单位：无锡市江阴生态环境监测站

测试日期：2013年2月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	2.20	3.65	3.62	0.62	1.13	0.95
	2	2.40	3.72	3.75	0.61	1.10	0.96
	3	2.26	3.75	3.69	0.61	1.15	0.93
	4	2.13	3.59	3.82	0.60	1.13	0.95
	5	2.52	3.61	3.76	0.63	1.12	0.93
	6	2.12	3.69	3.80	0.61	1.11	0.94
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.27	3.67	3.74	0.61	1.12	0.94
标准偏差 S_i (mg/L)		0.16	0.063	0.074	0.010	0.018	0.012
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	1.7	2.0	1.7	1.6	1.3

附表 1-25 实际样品精密度测试数据

验证单位：武汉市生态环境监控中心

测试日期：2013年4月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	1.89	3.56	5.05	4.22	1.74	3.00
	2	1.83	3.56	5.02	4.30	1.72	3.01
	3	1.76	3.56	4.81	4.29	1.76	3.03
	4	1.74	3.60	4.97	4.35	1.70	3.05
	5	1.68	3.62	4.88	4.27	1.78	2.98
	6	1.94	3.51	4.86	4.33	1.74	3.05
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.81	3.57	4.93	4.29	1.74	3.02
标准偏差 S_i (mg/L)		0.098	0.038	0.096	0.046	0.028	0.028
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.4	1.1	1.9	1.1	1.6	0.94

附表 1-26 实际样品精密度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 8 月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	4.98	3.63	1.41	1.24	2.24	3.77
	2	4.97	3.59	1.33	1.20	2.28	3.85
	3	4.94	3.66	1.40	1.19	2.26	3.81
	4	4.99	3.63	1.20	1.19	2.26	3.88
	5	4.98	3.65	1.38	1.19	2.28	3.90
	6	4.97	3.60	1.24	1.20	2.27	3.93
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		4.97	3.63	1.33	1.20	2.26	3.86
标准偏差 S_i (mg/L)		0.017	0.027	0.088	0.019	0.015	0.059
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.35	0.75	6.6	1.6	0.68	1.6

附表 1-27 实际样品精密度测试数据

验证单位：宁德市东侨环境监测站

测试日期：2025 年 8 月

平行号		实际样品					
		地表水			地下水		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	1.34	1.71	2.06	1.53	0.83	3.10
	2	1.38	1.70	2.00	1.45	0.87	3.03
	3	1.31	1.67	1.99	1.49	0.83	3.03
	4	1.29	1.69	2.03	1.49	0.80	3.06
	5	1.29	1.71	1.96	1.50	0.81	3.08
	6	1.30	1.70	1.97	1.50	0.81	3.08
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.32	1.70	2.00	1.49	0.83	3.06
标准偏差 S_i (mg/L)		0.035	0.015	0.038	0.026	0.025	0.029
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7	0.9	1.9	1.7	3.0	0.9

1.4 方法正确度测试数据

8 家验证实验室分别对高锰酸盐指数浓度为低、中、高水平的有证标准物质/标准样品以及地表水、地下水实际加标样品，按全程序进行 6 次平行测定，分别计算不同浓度标准样品的平均值、相对误差，测试数据见附表 1-28~附表 1-35；分别计算地表水、地下水实际加标样品的平均值、加标回收率，测试数据见附表 1-36~附表 1-51。

验证实验室 1-6 统一采用的有证标准物质浓度分别为：2.63 mg/L ± 0.25 mg/L (203144)、4.18 mg/L ± 0.40 mg/L (203143) 和 5.57 mg/L ± 0.39 mg/L (203142)；验证实验室 7 采用的有

证标准物质浓度分别为 3.74 mg/L±0.33 mg/L (2031153)、6.43 mg/L±0.61 mg/L (2031145) 和 7.62 mg/L±0.59 mg/L (2031146)；验证实验室 8 采用的有证标准物质浓度分别为：2.11mg/L±0.24 mg/L (2031136)、3.81 mg/L±0.36 mg/L (2031137) 和 5.15 mg/L±0.45 mg/L (2031132)。

附表 1-28 标准样品正确度测试数据

验证单位：广州市城市排水监测站

测试日期：2013 年 1 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.59	4.22	5.63
	2	2.55	4.22	5.72
	3	2.69	4.16	5.46
	4	2.70	4.20	5.48
	5	2.68	4.19	5.48
	6	2.68	4.21	5.75
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.65	4.20	5.59
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63±0.25	4.18±0.40	5.57±0.39
相对误差 RE_i (%)		0.70	0.48	0.30

附表 1-29 标准样品正确度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区水文站

测试日期：2013 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.56	4.15	5.63
	2	2.55	4.04	5.58
	3	2.55	4.30	5.55
	4	2.63	4.16	5.57
	5	2.56	4.07	5.61
	6	2.50	4.22	5.60
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.56	4.16	5.59
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63±0.25	4.18±0.40	5.57±0.39
相对误差 RE_i (%)		-2.7	-0.48	0.36

附表 1-30 标准样品正确度测试数据表

验证单位: 上海市嘉定区水文站

测试日期: 2013 年 1 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.83	4.37	5.58
	2	2.80	4.37	5.60
	3	2.78	4.36	5.54
	4	2.82	4.35	5.55
	5	2.79	4.34	5.55
	6	2.74	4.30	5.54
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.79	4.35	5.56
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63 ± 0.25	4.18 ± 0.40	5.57 ± 0.39
相对误差 RE_i (%)		6.1	4.0	-0.18

附表 1-31 标准样品正确度测试数据表

验证单位: 苏州市太仓环境监测站

测试日期: 2013 年 1 月 21 日

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.58	4.14	5.52
	2	2.70	4.30	5.61
	3	2.69	4.26	5.57
	4	2.68	4.28	5.60
	5	2.63	4.28	5.56
	6	2.66	4.24	5.54
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.66	4.25	5.57
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63 ± 0.25	4.18 ± 0.40	5.57 ± 0.39
相对误差 RE_i (%)		1.1	1.7	0.0

附表 1-32 标准样品正确度测试数据表

验证单位：无锡市江阴生态环境监测站

测试日期：2013 年 2 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.71	4.38	5.51
	2	2.75	4.45	5.77
	3	2.62	4.30	5.81
	4	2.65	4.44	5.81
	5	2.69	4.35	5.72
	6	2.65	4.27	5.66
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.68	4.36	5.71
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63±0.25	4.18±0.40	5.57±0.39
相对误差 RE_i (%)		1.9	4.3	2.5

附表 1-33 标准样品正确度测试数据表

验证单位：武汉市生态环境监控中心

测试日期：2013 年 3 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1 (203144)	浓度 2 (203143)	浓度 3 (203142)
测定结果 (mg/L)	1	2.71	4.31	5.82
	2	2.67	4.39	5.83
	3	2.70	4.37	5.80
	4	2.74	4.30	5.73
	5	2.79	4.36	5.78
	6	2.43	4.34	5.68
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		2.67	4.35	5.77
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		2.63±0.25	4.18±0.40	5.57±0.39
相对误差 RE_i (%)		1.6	4.0	3.6

附表 1-34 标准样品正确度测试数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1(2031153)	浓度 2(2031145)	浓度 3(2031146)
测定结果 (mg/L)	1	3.34	6.44	7.31
	2	3.50	6.73	7.43
	3	3.46	6.73	8.07
	4	3.49	6.92	7.43
	5	3.47	7.03	7.87
	6	3.53	6.98	7.82
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		3.46	6.80	7.66
有证标准物质浓度 μ^s (mg/L)		3.74 ± 0.15	6.43 ± 0.25	7.62 ± 0.30
相对误差 RE_i (%)		-7.5	5.8	0.52

附表 1-35 标准样品正确度测试数据表

验证单位：宁德市东侨环境监测站

测试日期：2025 年 8 月

平行号		有证标准物质/标准样品				
		浓度 1 (0.50)	浓度 2 (2031136)	浓度 3 (2031137)	浓度 4 (2031132)	浓度 5 (203199)
测定结果 (mg/L)	1	0.50	2.22	4.08	5.24	9.33
	2	0.47	2.22	3.86	5.14	9.63
	3	0.45	2.19	4.09	5.12	9.64
	4	0.45	2.18	3.83	5.23	9.69
	5	0.48	2.29	3.85	5.32	9.63
	6	0.47	2.15	3.96	5.16	9.67
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.47	2.21	3.95	5.20	9.60
有证标准物质浓度 μ^s (mg/L)		0.50	2.11±0.24	3.81±0.36	5.15±0.45	9.53±0.71
相对误差 RE_i (%)		-5.8%	4.7%	3.5%	1.0%	0.7%

附表 1-36 实际样品加标测试数据

验证单位: 广州市城市排水监测站

测试日期: 2013 年 1 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	2.25	4.36	3.42	7.22	6.13	9.10	
	2	2.36	4.42	3.45	7.13	6.16	9.09	
	3	2.78	4.63	3.20	7.09	6.15	9.13	
	4	2.65	4.82	3.58	7.19	6.14	9.14	
	5	2.93	4.65	3.54	7.15	6.13	9.15	
	6	2.62	4.57	3.39	7.12	6.12	9.16	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.60	4.58	3.43	7.15	6.14	9.13	
加标量 μ (μg)		200		400		300		
加标回收率 P_i (%)		99.0		93.0		99.7		

注 1: 加标情况说明: 采用 100 mg/L 的 COD_{Mn} 标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 2 mL、4 mL 和 3 mL, 用样品定容至 100 mL。

附表 1-37 实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市奉贤区水文站

测试日期: 2013 年 8 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	2.14	3.95	3.24	5.61	5.32	8.08	
	2	2.28	4.15	3.28	5.76	5.47	8.37	
	3	2.23	4.10	3.38	5.80	5.41	8.22	
	4	2.15	4.05	3.44	5.84	5.36	8.22	
	5	2.12	3.94	3.25	5.70	5.48	8.31	
	6	2.19	4.06	3.42	5.83	5.42	8.24	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.18	4.04	3.34	5.76	5.41	8.24	
加标量 μ (μg)		197		263		329		
加标回收率 P_i (%)		101		101		98.5		

注 1: 加标情况说明: 采用国家环保部 2.63 mg/L \pm 0.25 mg/L 的 203144 标准样品作为加标溶液。分别在定容到 100 mL 的水样中加入 3 mL、4 mL 和 5 mL 安培瓶中未经稀释的标准样品。

附表 1-38 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市嘉定区水文站

测试日期：2013 年 1 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	2.32	2.25	3.61	4.63	5.31	5.56	
	2	2.19	2.26	3.71	4.56	5.72	5.43	
	3	2.16	2.24	3.72	4.51	5.64	5.39	
	4	2.20	2.26	3.78	4.55	5.62	5.39	
	5	2.20	2.24	3.82	4.57	5.63	5.40	
	6	2.19	2.16	3.86	4.45	5.66	5.46	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.21	2.24	3.75	4.55	5.60	5.44	
加标量 μ (μg)		20.0		50.0		50.0		
加标回收率 P_i (%)		114		107		106		

注 1: 加标情况说明: 配制加标溶液 A 为 2.00 mg/L, 加标溶液 B 为 5.00 mg/L。样品 1 采用 2.00 mg/L 的加标溶液 A 进行加标, 量取加标量 10.0 mL, 加入 10.0 mL 样品定容至 20.0 mL。样品 2、样品 3 采用 5.00 mg/L 的加标溶液 B 进行加标, 量取加标量 10.0 mL, 加入 10.0 mL 样品定容至 20.0 mL。

附表 1-39 实际样品加标测试数据

验证单位：苏州市太仓环境监测站

测试日期：2013 年 1 月 21 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	1.87	3.69	1.90	6.02	3.20	6.98	样品 3 为稀 释 2.5 倍之 后的 运河 水样
	2	1.98	3.78	1.94	5.75	3.27	7.13	
	3	2.00	3.78	1.92	5.80	3.46	7.40	
	4	2.04	3.82	1.92	5.89	3.48	7.23	
	5	2.07	3.93	1.89	5.70	3.47	7.26	
	6	1.97	3.92	1.97	5.93	3.40	7.20	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		1.99	3.82	1.92	5.85	3.38	7.20	
加标量 μ (μg)		499.2		998.4		998.4		
加标回收率 P_i (%)		92.7		99.2		97.3		

注 1: 加标情况说明: (采用 208 mg/L 的葡萄糖标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 2.40 mL、4.80 mL 和 4.80 mL, 用样品定容至 250 mL。)

附表 1-40 实际样品加标测试数据

验证单位: 无锡市江阴生态环境监测站

测试日期: 2013 年 2 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	2.20	4.08	3.65	6.98	3.62	6.86	
	2	2.40	4.19	3.72	6.87	3.75	6.74	
	3	2.26	4.12	3.75	6.79	3.69	6.70	
	4	2.13	4.29	3.59	6.89	3.82	6.91	
	5	2.52	4.20	3.61	6.92	3.76	6.79	
	6	2.12	4.37	3.69	6.75	3.80	6.77	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.27	4.21	3.67	6.87	3.74	6.80	
加标量 μ (μg)		200		400		400		
加标回收率 P_i (%)		108		98.4		95.2		

注 1: 加标情况说明: 配制加标溶液为 20.0 mg/L。样品 1、样品 2: 量取样品 90.0 mL, 加入 10.0 mL 加标溶液。样品 3 量取样品 80.0 mL, 加入 20.0 mL 加标溶液。

附表 1-41 实际样品加标测试数据

验证单位: 武汉市生态环境监控中心

测试日期: 2013 年 4 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	1.89	3.81	3.56	8.39	5.05	9.45	
	2	1.83	3.98	3.56	8.43	5.02	9.58	
	3	1.76	4.02	3.56	8.54	4.81	9.53	
	4	1.74	3.91	3.60	8.14	4.97	9.40	
	5	1.68	3.97	3.62	8.62	4.88	9.23	
	6	1.94	4.09	3.51	8.71	4.86	9.69	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		1.81	3.96	3.57	8.47	4.93	9.48	
加标量 μ (μg)		113		226		226		
加标回收率 P_i (%)		95.1		108		101		

注 1: 加标情况说明: 采用 226 mg/L 的 COD_{Mn} 标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 0.5 mL、1.0 mL 和 1.0 mL, 用样品定容至 50 mL。

附表 1-42 实际样品加标测试数据

验证单位: 安徽省生态环境监测中心
测试日期: 2025 年 8 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	4.98	9.66	3.63	7.33	1.41	2.27	
	2	4.97	9.84	3.59	7.76	1.33	2.40	
	3	4.94	9.92	3.66	7.79	1.40	2.45	
	4	4.99	9.96	3.63	7.86	1.20	2.47	
	5	4.98	10.07	3.65	7.90	1.38	2.46	
	6	4.97	10.15	3.60	7.98	1.24	2.52	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		4.97	9.93	3.63	7.77	1.33	2.43	
加标量 μ (μg)		250		200		50.0		
加标回收率 P_i (%)		99.2		104		110		
注 1: 加标情况说明: 移取 10.00mL 高锰酸盐指数标准溶液 (1000mg/L, 坛墨质检科技股份有限公司, 产品批号: B24120334, 标准物质编号: BW20004-1000-W-50) 于 100mL 容量瓶中, 定容, 混匀, 配置为 100mg/L 的标准溶液, 作为加标溶液。分别量取加标量 2.50mL、2.00mL 和 0.50mL, 用样品定容至 50 mL。								

附表 1-43 实际样品加标测试数据

验证单位: 宁德市东侨环境监测站
测试日期: 2025 年 8 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地表水)		样品 3 (地表水)		
		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	1.34	2.27	1.71	3.73	2.06	3.66	
	2	1.38	2.27	1.70	3.71	2.00	3.59	
	3	1.31	2.30	1.67	3.71	1.99	3.61	
	4	1.29	2.27	1.69	3.65	2.03	3.48	
	5	1.29	2.26	1.71	3.71	1.96	3.50	
	6	1.30	2.31	1.70	3.80	1.97	3.46	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		1.32	2.28	1.70	3.72	2.00	3.55	
加标量 μ (μg)		50		100		75		
加标回收率 P_i (%)		96.2		101.1		103.2		
注 1: 加标情况说明: 采用 100 mg/L 的 CODMn 标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 0.4 mL、0.8mL 和 0.6 mL, 用样品定容至 50 mL。								

附表 1-44 实际样品加标测试数据

验证单位: 广州市城市排水监测站

测试日期: 2013 年 1 月

平行号	实际样品							备注
	样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)			
	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	1.78	3.33	3.20	6.79	3.75	7.70	
	2	1.75	3.33	3.12	6.64	3.85	7.93	
	3	1.66	3.23	3.12	6.51	3.89	7.84	
	4	1.66	3.26	2.96	6.44	3.81	7.90	
	5	1.72	3.40	3.03	6.53	3.79	7.96	
	6	1.73	3.29	3.01	6.41	3.84	7.71	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)	1.72	3.31	3.07	6.55	3.82	7.84		
加标量 μ (μg)	166		354		416			
加标回收率 P_i (%)	95.6		98.4		96.6			
注 1: 加标情况说明: 全部加标以 100 mL 容量瓶定容, 加标量控制在 0.5~2 倍之间, 标准溶液从中国计量科学研究院购买, 编号 GBW (E) 080274, 浓度 208 mg/L。 注 1: 三个样品均为井水, 样品 1#为小区绿地灌溉井井水, 井深约 6 m, 样品 2#为农用井井水, 井深约 4 m, 样品 3#为农用井井水, 井深约 3.5 m 米。								

附表 1-45 实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市奉贤区水文站

测试日期: 2013 年 8 月

平行号	实际样品							备注
	样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)			
	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	4.50	7.06	1.19	3.17	0.86	2.38	
	2	4.82	7.30	1.16	3.15	0.85	2.34	
	3	4.84	7.31	1.11	3.13	0.76	2.15	
	4	4.56	7.13	1.22	3.28	0.79	2.21	
	5	4.67	7.20	1.11	3.26	0.88	2.39	
	6	4.79	7.24	1.14	3.12	0.89	2.40	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)	4.70	7.21	1.16	3.19	0.84	2.31		
加标量 μ (μg)	291		218		146			
加标回收率 P_i (%)	96.2		97.4		104			
注 1: 加标情况说明: 采用国家环保部 2.91 mg/L \pm 0.26 mg/L 的 203152 标准样品作为加标溶液。分别在定容到 100 mL 的水样中加入 4 mL、3 mL 和 2 mL 安培瓶中未经稀释的标准样品。 注 2: 实际水样的信息: 样品 1 和样品 2 均为浅井水, 井深 2 m, 用于居民日常用水; 样品 3 为深井水, 井深 240 m, 用于啤酒制作原料。								

附表 1-46 实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市嘉定区水文站

测试日期: 2013 年 1 月

平行号	实际样品							备注
	样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)			
	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	1.64	1.58	0.90	1.15	0.74	1.09	
	2	1.55	1.58	0.88	1.18	0.78	1.18	
	3	1.52	1.58	0.86	1.24	0.77	1.23	
	4	1.50	1.61	0.83	1.23	0.68	1.17	
	5	1.55	1.53	0.92	1.30	0.74	1.18	
	6	1.54	1.51	0.91	1.15	0.82	1.17	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)	1.55	1.57	0.88	1.21	0.76	1.17		
加标量 μ (μg)	76.0		76.0		76.0			
加标回收率 P_i (%)	105		101		104			

注 1: 加标情况说明: 加标溶液使用水利部水环境评价中心标准样品 120746, 浓度为 3.04 mg/L。加标方式: 取样品 50.0 mL, 加入加标溶液 25.0 mL, 定容至 100 mL 容量瓶。

注 2: 实际水样的信息: 样品 1、2、3 分别取自上海市嘉定区彭门、大石皮、高家桥三个地方的浅井中, 井深均在 4 m~5 m 左右。井水不作饮用, 日常用于洗衣、清洁等。

附表 1-47 实际样品加标测试数据

验证单位: 苏州市太仓环境监测站

测试日期: 2013 年 1 月 21 日

平行号	实际样品							备注
	样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)			
	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	1.03	1.97	0.50	1.48	1.15	2.60	
	2	0.96	1.92	0.51	1.47	1.24	2.60	
	3	0.94	1.83	0.48	1.42	1.17	2.59	
	4	1.01	1.93	0.49	1.46	1.18	2.62	
	5	0.98	1.84	0.48	1.49	1.24	2.61	
	6	0.96	1.84	0.46	1.51	1.32	2.57	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)	0.98	1.89	0.49	1.47	1.22	2.60		
加标量 μ (μg)	99.4		99.4		149.2			
加标回收率 P_i (%)	91.0		98.0		92.1			

注 1: 加标情况说明: (采用 226 mg/L 的葡萄糖标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 0.44 mL、0.44 mL、0.66 mL, 用样品定容至 100 mL。) 注 2: 实际水样的信息: 地下水都是井深 10 m 左右的浅井水, 井水用途为家用。

附表 1-48 实际样品加标测试数据

验证单位: 无锡市江阴生态环境监测站

测试日期: 2014 年 8 月 21 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)		
		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	0.62	1.54	1.13	2.05	0.95	1.93	
	2	0.61	1.59	1.10	2.07	0.96	1.90	
	3	0.61	1.63	1.15	2.03	0.93	1.89	
	4	0.60	1.51	1.13	2.11	0.95	1.88	
	5	0.63	1.52	1.12	2.04	0.93	1.95	
	6	0.61	1.56	1.11	2.02	0.94	1.90	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.61	1.56	1.12	2.05	0.94	1.91	
加标量 μ (μg)		1.00		1.00		1.00		
加标回收率 P_i (%)		95.0		93.0		97.0		
注: 水样为浅井水, 井深 6 m, 用于地下水调查。								

附表 1-49 实际样品加标测试数据

验证单位: 武汉市生态环境监控中心

测试日期: 2014 年 10 月 20 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)		
		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	4.22	6.35	1.74	2.65	3.00	5.15	
	2	4.30	6.43	1.72	2.57	3.01	5.18	
	3	4.29	6.34	1.76	2.56	3.03	5.13	
	4	4.35	6.36	1.70	2.63	3.05	5.16	
	5	4.27	6.37	1.78	2.64	2.98	5.20	
	6	4.33	6.42	1.74	2.64	3.05	5.15	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		4.29	6.38	1.74	2.62	3.02	5.16	
加标量 μ (μg)		114		45.6		114		
加标回收率 P_i (%)		91.7		96.5		93.9		
注 1: 加标情况说明: 采用国家环保部 2.50 mg/L \pm 0.19 mg/L 的 203140 标准样品作为加标溶液。取安剖瓶中未经稀释的标准样品 3.0 mL、0.5 mL、5 mL 分别用样品 1、样品 2、样品 3 中定容到 50 mL。								
注 2: 实际水样的信息: 样品 1 为浅井水, 井深 3 m~5 m, 为居民日常洗衣、清洁用水; 样品 2、样品 3 为生产用水, 井深 30 m~50 m, 为企业冷却循环用水。								

附表 1-50 实际样品加标测试数据

验证单位: 安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 8 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)		
		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	1.24	2.06	2.24	4.31	3.77	7.76	
	2	1.20	2.33	2.28	4.25	3.85	7.81	
	3	1.19	2.21	2.26	4.24	3.81	7.89	
	4	1.19	2.37	2.26	4.30	3.88	7.91	
	5	1.19	2.26	2.28	4.30	3.90	7.93	
	6	1.20	2.41	2.27	4.37	3.93	7.91	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		1.20	2.27	2.26	4.30	3.86	7.81	
加标量 μ (μg)		50.0		100		200		
加标回收率 P_i (%)		107		102		98.7		
注 1: 加标情况说明: 移取 10.00mL 高锰酸盐指数标准溶液 (1000mg/L, 坛墨质检科技股份有限公司, 产品批号: B24120334, 标准物质编号: BW20004-1000-W-50) 于 100mL 容量瓶中, 定容, 混匀, 配置为 100mg/L 的标准溶液, 作为加标溶液。分别量取加标量 0.50mL、1.00mL 和 2.00mL, 用样品定容至 50mL。								
注 2: 实际水样的信息: 样品为浅井水, 井深 3m~7m, 为省控监测井。								

附表 1-51 实际样品加标测试数据

验证单位: 宁德市东侨环境监测站

测试日期: 2025 年 8 月

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (地下水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (地下水)		
		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	1.53	3.02	0.83	2.42	3.10	4.81	
	2	1.45	2.97	0.87	2.40	3.03	5.04	
	3	1.49	3.00	0.83	2.42	3.03	5.00	
	4	1.49	2.91	0.80	2.39	3.06	5.16	
	5	1.50	2.94	0.81	2.38	3.08	5.21	
	6	1.50	2.90	0.81	2.42	3.08	5.26	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		1.49	2.96	0.83	2.41	3.06	5.08	
加标量 μ (μg)		75		75		100		
加标回收率 P_i (%)		97.6		105.3		100.8		
注 1: 加标情况说明: 采用 100 mg/L 的 COD_{Mn} 标准溶液作为加标溶液。分别量取加标量 0.6mL、0.6mL 和 0.8 mL, 用样品定容至 50 mL。								

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 检出限测试数据汇总表

实验室号	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.05	0.20
2	0.05	0.20
3	0.07	0.28
4	0.05	0.20
5	0.06	0.24
6	0.08	0.32
7	0.08	0.32
8	0.08	0.32

结论：综合 8 家参与验证实验室的数据，本标准的检出限为 0.08mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

2.2 方法精密度汇总

附表 2-2 标准样品精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (203144)			浓度 2 (203143)			浓度 3 (203142)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	2.65	0.062	2.3	4.20	0.023	0.55	5.59	0.13	2.3
2	2.56	0.042	1.6	4.16	0.096	2.3	5.59	0.029	0.52
3	2.79	0.032	1.1	4.35	0.026	0.60	5.56	0.024	0.43
4	2.66	0.045	1.7	4.25	0.058	1.4	5.57	0.034	0.61
5	2.68	0.048	1.8	4.37	0.073	1.7	5.71	0.12	2.1
6	2.67	0.13	4.9	4.35	0.035	0.80	5.77	0.058	1.0
\bar{x} (mg/L)	2.67			4.28			5.63		
S' (mg/L)	0.074			0.089			0.087		
RSD' (%)	2.8			2.1			1.5		
重复性限 r (mg/L)	0.19			0.16			0.22		
再现性限 R (mg/L)	0.27			0.29			0.32		

结论：6 家验证实验室的数据表明，分别对 3 个有证标准物质 203144 保证值为 2.63 mg/L \pm 0.25 mg/L，203143 保证值为 4.18 mg/L \pm 0.40 mg/L，203142 保证值为 5.57 mg/L \pm 0.39 mg/L 进行重复性分析试验，实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~4.9%、0.55%~2.3%、0.43%~2.3%，实验室间相对标准偏差分别为 2.8%、2.1%和 1.5%，重复性限分别为 0.19 mg/L、0.16 mg/L 和 0.22 mg/L，再现性限分别为 0.27 mg/L、0.29 mg/L 和 0.32 mg/L。

附表 2-3 实际水样精密度测试数据汇总表

实验室 编号	测定值 (mg/L)						\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	水质 类型
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				
1	2.25	2.36	2.78	2.65	2.93	2.62	2.60	0.25	9.8	地表水
	3.42	3.45	3.2	3.58	3.54	3.39	3.43	0.13	3.9	地表水
	6.13	6.16	6.15	6.14	6.13	6.12	6.14	0.015	0.24	地表水
	1.78	1.75	1.66	1.66	1.72	1.73	1.72	0.048	2.8	地下水
	3.20	3.12	3.12	2.96	3.03	3.01	3.07	0.088	2.9	地下水
	3.75	3.85	3.89	3.81	3.79	3.84	3.82	0.049	1.3	地下水
2	2.14	2.28	2.23	2.15	2.12	2.19	2.19	0.061	2.8	地表水
	3.24	3.28	3.38	3.44	3.25	3.42	3.34	0.089	2.7	地表水
	5.32	5.47	5.41	5.36	5.48	5.42	5.41	0.062	1.1	地表水
	4.50	4.82	4.84	4.56	4.67	4.79	4.70	0.143	3.0	地下水
	1.19	1.16	1.11	1.22	1.11	1.14	1.16	0.044	3.8	地下水
	0.86	0.85	0.76	0.79	0.88	0.89	0.84	0.052	6.2	地下水
3	2.32	2.19	2.16	2.20	2.20	2.19	2.21	0.056	2.5	地表水
	3.61	3.71	3.72	3.78	3.82	3.86	3.75	0.089	2.4	地表水
	5.31	5.72	5.64	5.62	5.63	5.66	5.60	0.14	2.6	地表水
	1.64	1.55	1.52	1.50	1.55	1.54	1.55	0.048	3.1	地下水
	0.90	0.88	0.86	0.83	0.92	0.91	0.88	0.034	3.8	地下水
	0.74	0.78	0.77	0.68	0.74	0.82	0.76	0.047	6.3	地下水
4	1.87	1.98	2.00	2.04	2.07	1.97	1.99	0.069	3.5	地表水
	1.90	1.94	1.92	1.92	1.89	1.97	1.92	0.029	1.5	地表水
	3.20	3.27	3.46	3.48	3.47	3.40	3.38	0.118	3.5	地表水
	1.03	0.96	0.94	1.01	0.98	0.96	0.98	0.034	3.5	地下水
	0.50	0.51	0.48	0.49	0.48	0.46	0.49	0.018	3.6	地下水
	1.15	1.24	1.17	1.18	1.24	1.32	1.22	0.063	5.2	地下水
5	2.20	2.40	2.26	2.13	2.52	2.12	2.27	0.16	7.0	地表水
	3.65	3.72	3.75	3.59	3.61	3.69	3.67	0.063	1.7	地表水
	3.62	3.75	3.69	3.82	3.76	3.80	3.74	0.074	2.0	地表水
	0.62	0.61	0.61	0.60	0.63	0.61	0.61	0.010	1.7	地下水
	1.13	1.10	1.15	1.13	1.12	1.11	1.12	0.018	1.6	地下水
	0.95	0.96	0.93	0.95	0.93	0.94	0.94	0.012	1.3	地下水
6	1.89	1.83	1.76	1.74	1.68	1.94	1.81	0.098	5.4	地表水
	3.56	3.56	3.56	3.60	3.62	3.51	3.57	0.038	1.1	地表水
	5.05	5.02	4.81	4.97	4.88	4.86	4.93	0.096	1.9	地表水
	4.22	4.30	4.29	4.35	4.27	4.33	4.29	0.046	1.1	地下水
	1.74	1.72	1.76	1.70	1.78	1.74	1.74	0.028	1.6	地下水
	3.00	3.01	3.03	3.05	2.98	3.05	3.02	0.028	0.94	地下水

实验室 编号	测定值 (mg/L)						\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	水质 类型
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				
7	4.98	4.97	4.94	4.99	4.98	4.97	4.97	0.017	0.35	地表水
	3.63	3.59	3.66	3.63	3.65	3.6	3.63	0.027	0.75	地表水
	1.41	1.33	1.4	1.2	1.38	1.24	1.33	0.088	6.6	地表水
	1.24	1.2	1.19	1.19	1.19	1.2	1.2	0.019	1.6	地下水
	2.24	2.28	2.26	2.26	2.28	2.27	2.26	0.015	0.68	地下水
	3.77	3.85	3.81	3.88	3.9	3.93	3.86	0.059	1.6	地下水
8	1.34	1.38	1.31	1.29	1.29	1.3	1.32	0.035	2.7	地表水
	1.71	1.7	1.67	1.69	1.71	1.7	1.7	0.015	0.9	地表水
	2.06	2	1.99	2.03	1.96	1.97	2	0.038	1.9	地表水
	1.53	1.45	1.49	1.49	1.5	1.5	1.49	0.026	1.7	地下水
	0.83	0.87	0.83	0.8	0.81	0.81	0.83	0.025	3	地下水
	3.1	3.03	3.03	3.06	3.08	3.08	3.06	0.029	0.9	地下水

结论：验证实验室的数据表明，地表水实际样品重复测定的相对标准偏差范围为 0.24%~9.8%。地下水实际样品重复测定的相对标准偏差范围为 0.68%~6.3%。方法具有较好的重复性和再现性。

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-4 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1 2.63±0.25 (编号: 203144)		标准物质 2 4.18±0.40 (编号: 203143)		标准物质 3 5.57±0.39 (编号: 203142)	
	\bar{x}_i (mg/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE_i (%)
1	2.65	0.76	4.20	0.48	5.59	0.36
2	2.56	-2.7	4.16	-0.48	5.59	0.36
3	2.79	6.1	4.35	4.1	5.56	-0.18
4	2.66	1.1	4.25	1.7	5.57	0.00
5	2.68	1.9	4.36	4.3	5.71	2.5
6	2.67	1.5	4.35	4.1	5.77	3.6
\overline{RE} (%)	1.5		2.4		1.1	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.8		2.1		1.6	

结论：6家实验室分别对3个有证标准物质 203144 (2.63 mg/L±0.25 mg/L)，203143 (4.18 mg/L±0.40 mg/L)，203142 (5.57 mg/L±0.39 mg/L) 进行测定，相对误差分别为-2.7%~6.1%、-0.48%~4.3%、-0.18%~3.6%，相对误差最终值为 1.5%±5.6%、2.4%±4.2%、1.1%±3.2%。

附表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1 (地表水)	样品 2 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	99.0	95.6
2	101	96.2
3	114	105
4	92.7	91.0
5	108	95.0
6	95.1	91.7
7	99.2	107
8	96.2	97.6
1	93.0	98.4
2	101	97.4
3	107	101
4	99.2	98.0
5	98.4	93.0
6	108	96.5
7	104	102
8	101.1	105.3
1	99.7	96.6
2	98.5	104
3	106	104
4	97.3	92.1
5	95.2	97.0
6	101	93.9
7	110	98.7
8	103.2	100.8
\bar{P} (%)	101	98.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.5	4.6

结论：8 家实验室分别对地表水、地下水 2 种不同类型的实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：92.7%~114%、91.0%~107%，加标回收率最终值：101%±11%、98.2%±9.2%。

附表 2-6 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差 (%)
1	0.9995	0.23
2	0.9993	0.17
3	0.9995	1.5
4	0.9992	1.6
5	0.9994	0.73
6	0.9998	-3.3
7	0.9992	-4.0
8	0.9995	2.0

结论：8 家实验室标准曲线相关系数在 0.9992~0.9998 之间，中间点浓度测定偏差在 -4.0%~2.0%之间。

3 方法验证结论

8 家实验室验证结果表明，方法的检出限为 0.08 mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

6 家验证实验室对浓度为 2.63 mg/L±0.25 mg/L、4.18 mg/L±0.40 mg/L、5.57 mg/L±0.39 mg/L 的有证标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~4.9%、0.55%~2.3%、0.43%~2.3%，实验室间相对标准偏差分别为 2.8%、2.1%和 1.5%，重复性限分别为 0.19 mg/L、0.16 mg/L 和 0.22 mg/L，再现性限分别为 0.27 mg/L、0.29 mg/L 和 0.32 mg/L。8 家实验室对高锰酸盐指数浓度为 1.32 mg/L~6.14 mg/L 的地表水实际样品进行重复性测定，其相对标准偏差范围为 0.24%~9.8%。对高锰酸盐指数浓度为 0.49 mg/L~4.70 mg/L 的地下水实际样品进行重复性测定，其相对标准偏差范围为 0.68%~6.3%。

6 家实验室分别对浓度为 2.63 mg/L±0.25 mg/L、4.18 mg/L±0.40 mg/L、5.57 mg/L±0.39 mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差分别为-2.7%~6.1%、-0.48%~4.3%、-0.18%~3.6%，相对误差最终值为 1.5%±5.6%、2.4%±4.2%、1.1%±3.2%。8 家实验室分别对地表水、地下水 2 种不同类型的实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：92.7%~114%、91.0%~107%，加标回收率最终值分别为：101%±11%、98.2%±9.2%。

8 家实验室标准曲线相关系数在 0.9992~0.9998 之间，中间点浓度测定偏差在 -4.0%~2.0%之间。

方法检出限、测定下限、精密度和正确度结果满足方法特性指标要求，校准控制指标满足预期目标。