《水质 化学需氧量的测定 氧化还原

自动滴定法》

（☑征求意见稿 □送审稿 □报批稿）

编制说明

|  |  |
| --- | --- |
| 主编单位： | 辽宁省沈阳水文局 |

2025年1月24日

# 编制说明

## 一 、工作简况

### 1.任务来源

根据《辽宁省水利学会团体标准管理办法》的要求，编制单位于2024年1月向辽宁省水利学会提交了《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》标准制修订立项申请书。

2024年3月12日，辽宁省水利学会根据《辽宁省水利学会团体标准管理办法》的相关规定，发布关于召开《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》团体标准立项论证审查会议的通知。2024年3月15日辽宁省水利学会在沈阳召开团体标准立项论证会，对《水质 化学需氧量的测定 氧化还原自动滴定法》进行了立项论证。通过专家论证并公示后，辽宁省水利学会于2024年3月15日以“关于批准《水质五日生化学需氧量的测定稀释与接种全自动分析法》等3项团体标准立项的通知”批复了《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》立项，主要编制单位为辽宁省沈阳水文局。

### 2.工作过程

（1）成立标准编制工作组

2024年3月，标准经立项批准后，编制单位成立了标准编制工作组，工作组成员由具有多年化学需氧量分析经验及仪器开发经验的技术人员组成。

（2）查询相关标准和文献资料

2024年3月，根据《中国水利学会团体标准管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外标准和文献。参照《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《GB/T 20001.4 标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》、《GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》、《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017）、《水质化学需氧量的测定快速消解光光光度法》（HJ/T 399-2007）、《EPA-Method-4104 COD》等国家和行业标准相关要求开展标准编制的前期准备工作。

（3）标准开发研制

2024年3月至10月，标准编制单位开展了标准的研制工作。主要围绕检出限、精密度及准确度等进行方法研制实验，编写了标准文本及编制说明初稿。

（4）组织验证单位开展方法验证

2024年4月至2024年10月，编制单位筛选并邀请了六家方法验证单位，组织各验证单位按照方法验证实施方案开展验证工作，并对各验证单位提交的方法验证报告进行汇总。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

2025年1月至2025年2月，修改完善标准文本及标准编制说明，形成征求意见稿。

征求意见及送审

### 3.主要起草人及其所做的工作

本标准由辽宁省沈阳水文局编制，标准主要起草人为：李长宏、吴迪(女）、由钰婷、王丽佳、吕宝阔、谢志钢、葛秋、温树影、吴迪、白伟桦、李玥、毛玉凤、任彦艳、王佳、孙晓蕾、王颖、周宇、张雨晴、刘珊珊、关明浩、倪皖南、王世界、何雨曦、习丽丽、林树刚、孙忠伦、郭松、王琦、张志斌、曹丹、佟大千、刘丽、靳明。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

任彦艳:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

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

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

王颖:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

周宇：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

张雨晴:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

刘珊珊:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

关明浩:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

倪皖南:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

王世界:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

何雨曦:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

习丽丽:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

林树刚:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

孙忠伦:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

郭松：作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

王琦:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

张志斌:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

曹丹:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

佟大千:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

刘丽:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法验证工作，参与方法编制说明的编写。

靳明:作为标准方法开发的主要负责人，参与标准方法开发工作及方法编制说明的编写。

## 二、主要内容说明及来源依据

### 1.标准编制原则

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

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

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

（4）监测分析方法的验证工作参考HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求开展。

（5）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### 2.标准编制的必要性分析

化学需氧量是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物消耗重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。它反映了水中受还原性物质污染的程度，该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一。化学需氧量是《GB3838-2002 地表水环境质量标准》24项基本项目之一，也是《GB5749-2006 生活饮用水卫生标准》水质常规指标之一，其检测结果直接关系到水污染的防治，国民的身体健康和良好生态系统的保障。

目前国内对化学需氧量的监测主要采用的是经典的手工化学滴定法（重铬酸盐法），其测定结果受到反应体系酸度、标准溶液浓度、加热时间与温度、滴定条件、终点判断、空白值等多种因素的影响，因此会存在方法条件难控制、测定结果的重复性不理想等问题，同时上述标准方法全部采用人工手动操作，且每一步的操作过程耗时较长，对实验员操作要求较高，需要长时间高注意力工作，并且操作过程中部分流程受操作员经验和自身认知判断影响，数据可靠性与一致性较差。

随着国家环保产业发展战略的提出，环境检测数据质量要求不断提高，检测任务不断加重，人员配置不断缩减，势必引发环保检测领域对于自动化分析设备的持续大力投入。基于化学需氧量自动分析仪的氧化还原自动滴定法在测定环境水样中的化学需氧量时，实验人员只需配制好试剂，取好样品，即可自动完成分析以及数据处理，应用简单，节省人力，条件稳定，测定结果准确，已经在环境实验室大规模推广应用。因此编制水质化学需氧量的测定氧化还原滴定法团体标准，是指导目前已经大范围推广的化学需氧量测定的重要的方法标准之一，该标准的制定具有极高的必要性。

### 3.标准主要条文内容说明

本标准条文内容主要参考《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017）等相关标准，根据该方法的操作步骤等需要，编制了本标准条文。标准条文的编制来源及主要情况说明见表2-1。

表2-1 标准条文来源对照表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准文本** | **主要来源** | **编写说明** | **备注** |
|  | 警告：浓硫酸具有一定的腐蚀性，实验人员应避免与其直接接触，试剂的配制应在通风橱内进行。 | － |  |  |
| 1 | **适用范围** |  |  |  |
|  | 本标准适用于地表水中化学需氧量的测定。 | HJ 828-2017 | 参照 |  |
|  | 本标准的检出限为3.2mg/L，测定范围为12.2mg/L～700.0mg/L（以O2计）。 | 编制说明 | 检出限、测定下限以及检测上限均源于方法验证报告。 |  |
|  | 样品浓度超过测定范围时，经稀释后测定。 | HJ 828-2017 | 参照 |  |
| 2 | **规范性引用文件** |  |  |  |
|  | 下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改版）适用于本标准。  GB 11896水质氯化物的测定硝酸银滴定法  HJ 84 水质无机阴离子（F-、Cl-、NO2-、Br-、NO3-、PO43-、SO32-、SO42-）的测定离子色谱法  HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范  SL 219 水环境监测规范 | HJ 828-2017 | 参照 |  |
| 3 | **术语和定义** |  |  |  |
|  | 下列定义适用于本标准。 | － |  |  |
| 3.1 | 化学需氧量Chemical Oxygen Demand(CODcr) |  |  |  |
|  | 在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度，以mg/L表示。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 3.2 | 氧化还原滴自动滴定法automatic oxidation-reduction titration method |  |  |  |
|  | 以氧化还原滴定法为基础，全过程加试剂、消解、标定、滴定、稀释、转换高低浓度、计算自动完成的分析方法。 |  |  |  |
| 4 | **方法原理** |  |  |  |
|  | 在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，颜色传感器装置通过接近滴定终点时溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色反射的波长不同，产生信号强弱变化，自动判断滴定颜色终点，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 5 | **干扰和消除** |  |  |  |
|  | 水样含氯离子会干扰化学需氧量的测定，可加入硫酸汞溶液消除干扰。硫酸汞溶液的用量可根据水样中氯离子的含量确定，按质量比m[HgSO4] : m[Cl-]≥20:1的比例加入。水样中氯离子的含量  可采用 GB 11896 或HJ 84进行测定。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6 | **试剂和材料** | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 本标准使用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水均为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.1 | 硫酸：ρ（H2SO4）=1.84g/mL，优级纯。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.2 | 重铬酸钾（K2Cr2O7）：基准试剂，取适量重铬酸钾在 105℃烘箱中干燥至恒重。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.3 | 硫酸银（Ag2SO4）。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.4 | 硫酸汞（HgSO4）。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.5 | 硫酸亚铁铵（[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]）。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.6 | 邻苯二甲酸氢钾（C8H5KO4）：在105 ℃下干燥2h后，保存于干燥器中。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.7 | 七水合硫酸亚铁（FeSO4·7H2O）。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.8 | 硫酸溶液：1+9（V/V）。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.9 | 重铬酸钾标准溶液 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.9.1 | 重铬酸钾标准溶液 c（ K2Cr2O7）=0.250 mol/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 准确称取 12.258 g 重铬酸钾（6.2）溶于水中，定容至 1000 ml。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.9.2 | 重铬酸钾标准溶液 c（ K2Cr2O7）=0.0250 mol/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 将重铬酸钾标准溶液（6.9.1）稀释 10 倍。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.10 | 硫酸银-硫酸溶液。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 称取10g硫酸银（6.3），加到 1 L 硫酸（6.1）中，放置 1～2 d 使之溶解，并摇匀，使用前小心摇动。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.11 | 硫酸汞溶液： | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 称取 10g 硫酸汞（6.4），溶于 100ml 硫酸溶液（6.8）中，混匀。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.12 | 硫酸亚铁铵标准溶液 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.12.1 | 硫酸亚铁铵标准溶液，c（[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]）≈0.05 mol/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 称取 19.5 g 硫酸亚铁铵（6.5）溶解于水中，加入 10 ml 硫酸（6. 1），待溶液冷却后稀释至1000mL。每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（6.9.1）准确标定硫酸亚铁铵溶液（6.12.1）的浓度；标定时应做平行双样。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.12.2 | 硫酸亚铁铵标准溶液，c[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]）≈0.005 mol/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 将 6. 12. 1中的溶液稀释 10倍，用重铬酸钾标准溶液（6.9.2）标定，其滴定步骤及浓度计算同6.12.1。每日临用前标定。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.13 | 邻苯二甲酸氢钾标准溶液，c（KC8H5O4)=2.0824 mmol/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 称取 105℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾（6.6）0.4251 g 溶于水，并稀释至 1000 ml ，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 CODCr值为 1. 176 g 氧/克（即 1 g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1. 176 g），故该标准溶液理论的 CODCr值为 500 mg/L。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6. 14 | 试亚铁灵指示剂。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
|  | 1, 10-菲绕啉（1, 10-phenanathroline monohy drate ，商品名为邻菲罗啉、1, 10-菲罗啉等）指示剂溶液。溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁（6.7）于 50 ml 水中，加入 1.5 g 1, 10-菲绕啉，搅拌至溶解，稀释至 100 ml。 | HJ 828-2017 | 引用 |  |
| 6.15 | 磁子 | 编制说明 |  |  |
| 7 | **仪器和设备** |  |  |  |
| 7.1 | 全自动化学需氧量（重铬酸盐法）分析仪：包括加液系统，消解系统，滴定系统，数据处理系统等。 | 编制说明 |  |  |
| 7.2 | 一般实验室常用仪器和设备。 |  |  |  |
| 8 | **样品** | － |  |  |
| 8.1 | 样品的采集按照 HJ/T 91 的相关规定进行水样的采集和保存。采集水样的体积不得少于 100 ml。采集的水样应置于玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸（6. 1）至 pH＜2 ，置于 4℃下保存，保存时间不超过 5 d。 |  |  |  |
| 9 | **分析步骤** | 编制说明 |  |  |
| 9.1 | 测试准备 | 编制说明 |  |  |
|  | 按照仪器使用说明书设置工作参数，润洗管路。 |  |  |  |
| 9.2 | CODCr浓度≤50 mg/L 的样品 |  |  |  |
| 9.2.1 | 样品测定 |  |  |  |
|  | 将待测样品放在对应的位置上，开启运行，吸取水样10.0 ml 于样品瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6. 11）2.00ml、重铬酸钾标准溶液（6.9.2）5.00 ml 和磁子（6. 15），搅拌摇匀。  冷凝管上端缓慢加入 15ml 硫酸银-硫酸 溶液（6. 10），自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h 。回流冷却后，自冷凝管上端加入 45 ml 水冲洗冷凝管，使溶液体积在 70 ml 左右，溶液冷却至室温后，加入 3滴试亚铁灵指示剂溶液（6. 14），用硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.2） 自动滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，停止滴定，硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积V1。 | 编制说明 |  |  |
| 9.2.2 | 空白测定 |  |  |  |
|  | 按 9.2.1相同步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样进行空白试验，空白样品硫酸亚铁铵标准溶液消耗体积为V0。 |  |  |  |
| 9.3 | CODCr浓度>50 mg/L 的样品 |  |  |  |
| 9.3.1 | 样品测定 | － |  |  |
|  | 将待测样品放在对应的位置上，开启运行，自动吸取水样10.0 ml 于样品瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6. 11）2.00ml、重铬酸钾标准溶液（6.9.1）5.00 ml 和磁子（6. 15），搅拌摇匀。其他操作同9.4.1。  溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液（6. 14），用硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.1） 自动滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，停止滴定，硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积V1。 | － |  |  |
| 9.3.2 | 空白测定 |  |  |  |
|  | 按 9.3.1 相同步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样进行空白试验，空白样品硫酸亚铁铵标准溶液消耗体积为V0。  按9.3.1相同步骤，以重铬酸钾标准溶液（6.9.1）代替重铬酸钾标准溶液（6.9.2）；硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.1）代替硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.2）进行样品测定和空白测定。 |  |  |  |
| 10 | **结果计算与表示** |  |  |  |
| 10.1 | 结果计算 | SL 219-2013 |  |  |
|  | 按公式（1）计算样品中化学需氧量的质量浓度ρ（mg/L）。  式中：  C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；  V0—— 空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；  V1——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；  V2 ——水样的体积，ml；  f——样品稀释倍数；  8000——  O2的摩尔质量以mg/L 为单位的换算值。 | SL 219-2013 |  |  |
| 10.2 | **结果表示** | SL 219-2013 |  |  |
|  | 当 CODCr测定结果小于 100 mg/L 时保留至整数位；当测定结果大于或等于 100 mg/L 时，保留三位有效数字。 |  |  |  |
| 11 | **精密度和准确度** | HJ 828-2017 |  |  |
| 12 | **质量保证和质量控制** | HJ 828-2017 |  |  |
| 12.1 | 空白试验 |  |  |  |
|  | 每批样品应至少做两个空白试验。 |  |  |  |
| 12.2 | 精密度控制 |  |  |  |
|  | 每批样品应做 10%的平行样。若样品数少于 10 个，应至少做一个平行样。平行样的相对偏差不超过±10%。 |  |  |  |
| 12.3 | 准确度控制 |  |  |  |
|  | 每批样品测定时，应分析一个有证标准样品或质控样品，其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求，确保样品测定结果的准确性。 |  |  |  |
| 13 | **废物处理** | HJ 828-2017 |  |  |
|  | 实验产生的废液中含有铬和汞，应集中处理，并进行明显的标识，委托有资质的单位处理。 | HJ 828-2017 |  |  |
| 14 | **注意事项** |  |  |  |
| 14.1 | 消解时应使溶液缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热，会导致测定结果有误。。 | 编制说明 |  |  |
| 14.2 | 每次做完不同浓度的试验后要冲洗冷凝管，冷凝管下端的球形接口处较容易受到污染。（特别是做完高浓度样品后，对后面低浓度样品影响较大）。 | 编制说明 |  |  |
| 14.3 | 实验前将试剂管路清洗干净，其中重铬酸钾管路要多清洗2-3次。 | 编制说明 |  |  |
| 14.4 | 硫酸的纯度对实验结果有较大的影响，纯度低的硫酸会使结果偏低，实验中使用优级纯(AR) | 编制说明 |  |  |
| 14.5 | 在硫酸银-硫酸溶液的配制时，一定要加规定量的硫酸银试剂，不然达不到理想的催化效果，实验结果会偏低。 | 编制说明 |  |  |

### 4.方法研究与验证

#### 4.1 方法研究报告

主要实验参数

消解时间为2小时；

消解温度为150 ℃，与标准HJ 828-2017一致；

#### 4.2主要试验(或验证)情况的分析

试验依据：《水质 化学需氧量的测定 氧化还原自动滴定法》(征求意见稿)技术要求检验方法。

试验用全自动化学需氧量分析仪

仪器名称：全自动化学需氧量（重铬酸盐法）分析仪

型号：BCODCr-40

厂家：北京宝德仪器有限公司

主要技术参数(标称):

表4-1主要参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检出限 | 4mg/L | 精密度 | RSD≤2.0% |
| 测定范围 | 16～700mg/L | 测定速度 | ≤8.75min/样品  (连续测定) |
| 样品量 | 32个样品位 | 终点智能判断 | 智能颜色传感器 |

#### 4.3 试验内容与要求

##### 4.3.1方法检出限及测定下限

方法检出限：按照样品分析的全部步骤，对空白水样进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按下列公式（2.1）计算方法检出限。具体方法检出限数值见表2-3。

测定下限：以4倍检出限为测定下限。

（2.1）

式中：MDL—方法检出限；

—样品的平行测定次数；

—自由度为-1，置信度为99%时分布(单侧)；

—次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为-1，置信度为99% 时的值可参考下表取值：

**t值表**

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

##### 4.3.2精密度与准确度

利用氧化还原自动滴定法测定低中高三种浓度的标准样品的精密度和准确度数据：测定低中高三种浓度的标准样品的准确度和精密度，测定6次，计算平均值和标准偏差等数据，得到精密度和准确度数据。

##### 4.3.3方法比对

根据RB/T 208《化学实验室内部质量控制比对试验》中的比对方法，对《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》分别进行统计学和方法比对评价，验证两种方法的一致性。我们分别针对标准物质以及实际水样进行试验，比对实验结果。

利用氧化还原自动滴定法测定1.饮用水、2.水源水、3.地表水、4、适量稀释污水与现行国标方法《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017）的比对数据：利用氧化还原自动滴定法与国标法分别测定上述4种水样(1.饮用水、2.水源水、3.地表水、4.适量稀释污水)，每个水样用每种方法分别测定4-6次，计算平均值和相对误差。

##### 4.4方法检出限、测定下限及测定上限

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

表4-2方法检出限、测定下限测试数据表

| 平行样品编号 | | 空白水样测定值 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | -0.1 |  |
| 2 | 0.3 |  |
| 3 | 0.7 |  |
| 4 | 1.5 |  |
| 5 | 2 |  |
| 6 | 2 |  |
| 7 | 1.7 |  |
| 平均值(mg/L） | | 1.16 |  |
| 标准偏差Swb(mg/L） | | 0.852 |  |
| 值 | | 3.143 |  |
| 检出限MDL（mg/L） | | 2.68 |  |
| 测定下限（mg/L） | | 10.7 |  |

测定下限：以4倍检出限为测定下限

由上表可知本实验室内氧化还原自动滴定法的检出限为2.7mg/L，测定下限为10.7mg/L，与现行国标方法相比检出限、测定下限均小于国标法。测定上限

测定上限：本方法的测定上限结合地表水实际监测工作以及验证实验测定的最大浓度值，定为700mg/L，与国标法一致。

#### 4.5氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

##### 4.5.1精密度测定

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

……………………………（3）

……………… …………（4）

……………………………（5）

式中：

—第个实验室内对某一浓度水平样品进行的第次测试结果；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

（1）标准溶液的精密度

分别对浓度为242±14mg/L（2001186）、78.1±6.1mg/L（2001177）、28.2±2.7mg/L（2001181）的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。结果见表4-3。

表4-3标准物质精密度测试数据

| 平行样品编号 | | 精密度1 | 精密度2 | 精密度3 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | 254 | 77.7 | 30.4 |  |
| 2 | 253 | 77.7 | 29.5 |  |
| 3 | 251 | 79.7 | 28.6 |  |
| 4 | 252 | 79.7 | 29.9 |  |
| 5 | 252 | 81.6 | 28.2 |  |
| 6 | 247 | 78.7 | 26.1 |  |
| 平均值(mg/L） | | 251 | 79.2 | 28.8 |  |
| 标准偏差S（mg/L） | | 2.4 | 1.5 | 1.5 |  |
| 相对标准偏差RSD（%） | | 0.9 | 1.9 | 5.4 |  |

由表可见，相对标准偏差为0.9～5.4%。

（2）实际样品的精密度

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

表4-4实际样品精密度测试数据

| 平行样品编号 | | 精密度1 | 精密度2 | 精密度3 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | 239 | 180 | 23.7 |  |
| 2 | 240 | 177 | 23.8 |  |
| 3 | 246 | 174 | 23.5 |  |
| 4 | 246 | 176 | 23.7 |  |
| 5 | 243 | 176 | 23.7 |  |
| 6 | 244 | 180 | 23.2 |  |
| 平均值(mg/L） | | 243 | 178 | 23.6 |  |
| 标准偏差S（mg/L） | | 3.1 | 2.4 | 0.2 |  |
| 相对标准偏差RSD（%） | | 1.3 | 1.3 | 0.9 |  |

由表可见，相对标准偏差为0.9～1.3%。

##### 4.5.2方法准确度

（1）标准物质准确度

分别对浓度为242±14mg/L（2001186）、78.1±6.1mg/L（2001177）、28.2±2.7mg/L（2001181）的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值和相对误差。结果见表2-6。

相对误差按如下公式进行计算：

（2.5）

式中：—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的平均值；

—有证标准物质的浓度（含量）；

表4-5国家有证标准物质测试数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | | 试样 | | |
| 准确度1 | 准确度2 | 准确度3 |
| 测定结果（mg/L） | 1 | 254 | 77.7 | 30.4 |
| 2 | 253 | 77.7 | 29.5 |
| 3 | 251 | 79.7 | 28.6 |
| 4 | 252 | 79.7 | 29.9 |
| 5 | 252 | 81.6 | 28.2 |
| 6 | 247 | 78.7 | 26.1 |
| 平均值（mg/L） | | 247 | 79.2 | 28.8 |
| 标准物质浓度μ（mg/L） | | 242±14  （2001186） | 78.1±6.1  （2001177） | 28.2±2.7  （2001181） |
| 相对误差RE% | | 3.9 | 1.4 | 2.1 |

由表可见，相对误差为1.4～3.9%。

#### 4.6方法比对

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

统计学检验

F值检验：

F=S2大/S2小…………………………（8）

式中：

S大—两组数据中标准偏差大的数值；

S小—两组数据中标准偏差小的数值。

t值检验：

………………………（9）

式中：

—第1组测定结果的平均值；

—第2组测定结果的平均值；

S—两组等精度测定结果的合并实际标准偏差；

n1—第1组测定的平均测定次数；

n2—第2组测定的平均测定次数。

其中，两组等精度测定结果的合并实验标准偏差s按式（10）计算：

………………………（10）

##### 4.6.1标准物质一致性检验

1. 对三种已知浓度的标准样品分别采用手工法（HJ 828-2017）和氧化还原自动滴定法进行6次测定，经统计学评价，结果见表4-6。

对三种已知浓度的标准样品分别采用《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》进行6次测定，对两种方法测定结果进行统计并按公式（8）-（10）分别计算F值和t值，经统计学检验，两种标准样品测试结果的F值分别为1.17、1.23、1.13，均小于给定ɑ=0.05，查F值表得：F0.05（5,5）=5.05，表明两种方法的精密度无显著性差异。两种标准样品测试结果的t值分别为0.38、0.58、0.22，均小于给定ɑ=0.05，查t值表得：t0.05（10）=2.23，表明两种方法在正确度上无显著性差异。

表4-6标准样品统计学评价结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 标准样品1 | | 标准样品2 | | 标准样品3 | |
| 自动滴定法 | 手工法 | 自动滴定法 | 手工法 | 自动滴定法 | 手工法 |
| 测试结果 | 1 | 30.4 | 30 | 77.7 | 78 | 254 | 254 |
| /mg·L-1 | 2 | 29.5 | 30 | 77.7 | 78 | 253 | 254 |
|  | 3 | 28.6 | 30 | 79.7 | 78 | 251 | 251 |
|  | 4 | 29.9 | 30 | 79.7 | 81 | 252 | 251 |
|  | 5 | 28.2 | 28 | 81.6 | 81 | 252 | 251 |
|  | 6 | 28.1 | 28 | 78.7 | 81 | 247 | 247 |
| 平均值/mg·L-1 | | 29.1 | 29.3 | 79.2 | 79.5 | 252 | 251 |
| 标准偏差S /mg·L-1 | | 0.95 | 1.03 | 1.48 | 1.64 | 2.43 | 2.58 |
| F值 | | 1.17 | | 1.23 | | 1.13 | |
| t值 | | 0.38 | | 0.58 | | 0.22 | |

对三种已知浓度的标准样品分别采用《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ828-2017）及《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》进行6次测定，对两种方法测定结果进行统计并按公式（8）-（10）分别计算F值和t值，经统计学检验，两种标准样品测试结果的F值分别为1.17、1.23、1.13，均小于给定ɑ=0.05，查F值表得：F0.05（5,5）=5.05，表明两种方法的精密度无显著性差异。两种标准样品测试结果的t值分别为0.38、0.58、0.22，均小于给定ɑ=0.05，查t值表得：t0.05（10）=2.23，表明两种方法在正确度上无显著性差异。

##### 4.6.2实际样品一致性检验

对三种不同浓度梯度的实际水样进行6次测定，对两种方法测定结果进行统计并按公式（8）-（10）分别计算F值和t值，经统计学检验，三种种实际水样测试结果的F值分别为2.28、1.3和3.47，均小于给定ɑ=0.05，查F值表得：F0.05（5,5）=5.05，表明两种方法的精密度无显著性差异。三种实际水样测试结果的t值分别为1.3、0.26和1.23，均小于给定ɑ=0.05，查t值表可得：t0.05（10）=2.23，表明两种方法在正确度上无显著性差异。

表4-7实际样品统计学评价结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 实际样品1 | | 实际样品2 | | 实际样品3 | |
| 自动滴定法 | 手工法 | 自动滴定法 | 手工法 | 自动滴定法 | 手工法 |
| 测试结果 | 1 | 238.6 | 242 | 180.3 | 182 | 23.7 | 23 |
| /mg·L-1 | 2 | 239.6 | 242 | 177.4 | 182 | 23.8 | 24 |
|  | 3 | 246.4 | 246 | 178.4 | 178 | 23.5 | 24 |
|  | 4 | 245.5 | 246 | 179.7 | 178 | 23.7 | 24 |
|  | 5 | 242.5 | 246 | 178.4 | 178 | 23.7 | 24 |
|  | 6 | 243.5 | 246 | 180.3 | 178 | 23.2 | 24 |
| 平均值/mg·L-1 | | 243 | 245 | 179 | 179 | 23.6 | 23.8 |
| 标准偏差S /mg·L-1 | | 3.12 | 2.07 | 1.19 | 2.07 | 0.22 | 0.41 |
| F值 | | 2.28 | | 1.3 | | 3.47 | |
| t值 | | 1.3 | | 0.26 | | 1.23 | |

#### 4.7 方法验证

##### 4.7.1 验证单位及人员

本文件共有六家验证单位参加了方法验证工作，包括：辽宁省水环境监测中心锦州分中心、辽宁省水环境监测中心抚顺分中心、辽宁省水环境监测中心营口分中心、辽宁省水环境监测中心本溪分中心、辽宁省水环境监测中心铁岭分中心，辽宁省水环境监测中心辽阳分中心。

表2-9 验证单位情况表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 分级 | 所在流域 | 所在城市 |
| 1 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁本溪 |
| 2 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁抚顺 |
| 3 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁铁岭 |
| 4 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁辽阳 |
| 5 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁营口 |
| 6 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 | 地市级 | 松辽流域 | 辽宁锦州 |

具体见表2-9。参与验证的人员、使用仪器及试剂情况见附件《方法验证汇总报告》。

##### 4.7.2 方法验证方案

参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度、正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。验证数据主要包括检出限、精密度以及正确度等。验证单位按HJ168-2010的要求，完成了方法验证报告。主编单位根据验证单位提交的方法验证报告，编制了方法验证汇总报告。

###### 4.7.2.1 方法检出限、测定下限测定

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

………………………（12）

式中：—方法检出限；

—样品的平行测定次数；

—自由度为-1，置信度为99%时分布(单侧)；

—次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为-1，置信度为99% 时的值可参考下表取值：

t值表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 自由度 (-1) |  |
| 7 | 6 | 3.143 |
| 8 | 7 | 2.998 |
| 9 | 8 | 2.896 |
| 10 | 9 | 2.821 |
| 11 | 10 | 2.764 |
| 16 | 15 | 2.602 |
| 21 | 20 | 2.528 |

###### 4.7.2.2 方法精密度的测定

六家验证单位分别对28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的有证标准样品进行6次平行测定；各验证单位分别采集本地区不同浓度区间、有代表性的实际样品进行6次平行测定，计算平均值、实验室内和实验室间标准偏差和相对标准偏差、重复性限r和再现性限R。

（1）实验室内相对标准偏差

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

………………………（13）

………………………（14）

………………………（15）

式中：

—第个实验室内对某一浓度水平样品进行的第次测试结果；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

（2）实验室间相对标准偏差

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

……………………（16）

=……………………（17）

…………………（18）

式中：—第个实验室对某一个浓度水平样品测试的平均值；

—个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—实验室间标准偏差；

—实验室间相对标准偏差；

（3）重复性限r和再现性限R

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

…………………（19）

………… （20）

…………………（21）

………………………（22）

………………………（23）

式中：—第个实验室对某一浓度水品样品测试的平均值；

—第个实验室对某一浓度水品样品测试的标准偏差；

—重复性限标准差；

—再现性限标准差；

—实验室间标准差；

—参加验证实验的实验室总数；

—每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数，n=6;

—重复性限；

—再现性限。

###### 4.7.2.3 方法正确度的测定

六家验证单位分别对28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的三种有证标准物质进行6次平行测定，计算平均值和相对误差。

（1）相对误差

计算公式如下：

………………（24）

……………………（25）

……………（26）

（2）相对误差最终值：

式中：—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的平均值；

—有证标准物质的浓度（含量）；

—第个实验室对某一浓度（含量）水平有证标准物质标样测试的相对误差；

—个验证实验室的相对误差均值；

—个验证实验室的相对误差的标准偏差。

##### 4.7.3 方法验证过程

###### 4.7.3.1 筛选方法验证单位

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

###### 4.7.3.2 方法验证前期工作

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

###### 4.7.3.3 方法验证

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

##### 4.7.4 方法验证总结

###### 4.7.4.1 检出限和测定下限

六家验证单位采用水质《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》的检出限为3.2 mg/L，测定下限为12.2 mg/L。

###### 4.7.4.2 精密度

六家验证实验室采用《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对浓度为28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的样品统一进行了6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～6.1%、0.6%～3.0%、0.4%～0.8%；实验室间相对标准偏差为3.4%、3.2%和0.5%；重复性限r为3.4 mg/L、4.0 mg/L和4.3 mg/L；再现性限R为4.1 mg/L、8.0 mg/L和5.2 mg/L。

六家实验室自选三个不同浓度的实际水样，采用《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对地表水实际水样的化学需氧量进行了测定，实验室内相对标准偏差为0.3%～2.2%。

###### 4.7.4.3 正确度

六家实验室采用《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对浓度为28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-5.4%～2.1%，-1.7%～7.1%和2.2%～3.6%，相对误差最终值分别为-0.88% ± 6.8%，2.4% ± 6.4%和3.0% ± 1.0%。

## 三、专利情况说明

无。

## 四、与相关标准的关系分析

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

表4-1 国内外现有标准方法汇总

| 方法名称 | 方法原理 | 适用范围 | 测定下限 | 测定上限 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017） | 容量法 | 地表水、生活污水和工业废水 | 16mg/L | 700mg/L |
| 《水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法》（HJ/T 399-2007 ） | 分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业废水 | 15mg/L | 1000mg/L |
| 《化学需氧量的测定半自动比色法》（EPA-Method-4104 COD） | 分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业废水 | 3mg/L | 900mg/L |
| 《水质.化学需氧量的测定(ST-COD).小型密封管法》（ISO 15705-2002） | 分光光度法/容量法 | 所有水样，包括污水 | 6mg/L（分光光度法）/  15mg/L（容量法） | 1000mg/L |

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

本文件方法的开发制定是在现有的重铬酸钾氧化法测定化学需氧量消解前处理和分光光度法检测的基础上，依托化学需氧量自动分析仪器实现了自动加入反应试剂，自动保持微沸回流2小时。自动滴定，自动识别判断滴定终点，软件自动计算水样的化学需氧量。且仪器实现了高低浓度样品同时并独立测定，无交叉污染，实验自动化程度高、检测分析速度快、分析结果准确稳定等优点。

本标准符合国家《标准化法》等相关法律法规的规定，按GB/T1.1-2009 规定进行编写，与其它相关标准没有矛盾和抵触。与本标准相关的标准包括(1)《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017）, (2) 《水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法》（HJ/T 399-2007 ）,(3)《T/CHES 26-2019水质高锰酸盐指数的 测定气相分子吸收光谱法》,其中第1,2项标准应用的方法是经典 高锰酸钾滴定法，第3项团体标准应用的方法是气相分子吸收光谱法。本标准遵循 HJ 828-2017 标准，工作原理与经典重铬酸钾滴定法完全一致，但将原来国标方法的手动滴定步骤，修改为自动滴定步骤，并规定相应的仪器试剂，并对精密度和准确性进行了规定，标准的方法原理，适用范围均遵循国标。因此，本标准不违背上述相关标准，并且是在上述标准的基础上建立的团体标准，使上述标准具有更大的推广应用价值。

## 五、重大分歧或重难点的处理经过和依据

本标准在起草过程中未出现重大分歧意见。

## 六、预期效益（报批阶段填写）

包括预期的经济效益、社会效益和生态环境效益。

## 七、其他说明事项

无。

## 八、贯彻标准的要求和措施建议

建议在本标准发布后两年内进行宣贯，宣贯对象是全自动化学需氧量 分析仪生产企业、各级环境监测站、水利水文机构、石油化工 等行业大型企业、海洋监测部门、疾控部门、第三方检测机构、农林单位、高校、科研院所等相关单位。

### 8.1 贯彻措施

（1）宣传推广

本标准发布后，在水利学会团体成员内部加强宜传推广。借助水利学会及水利部水文司平台，在相关网站进行宣传，在水利学会年会、水利质检机构资质认定、标准化工作、水质监测质量管理监督检查等的相关会议或培训交流中，对该标准进行宣传和推广。

（2）技术培训

组织召开新标准推广的技术培训，使水利学会团体成员中的一线检测技术人员能够尽快掌握该方法原理、操作步骤、维护注意事项等。对暂未配备该仪器的团体成员，可经协商由编制单位提供试用设备及相关技术支持。

（3）扩项认证

在得到水利部资质认定主管部门认可后，可建议团体成员通过资质认定扩项评审或复查换证评审，将该标准纳入计量认证管理范围，使团体成员可以合法采用该标准从事检测工作。

（4）管理采纳

由于化学需氧量是一项重要的考核指标，本标准与现行国标方法的一致性较好，数据具有可比性。建议相关管理部门采用该标准的检测数据进行水质评价，应用于水资源保护的管理工作中。

### 8.2 预期效果

标准发布后，经积极的宜传推广及技术培训，逐步使水利学会团体成员的检测人员熟悉和掌握该标准。经资质认定扩项评审或复查换证评审，将该标准纳入计量认证管理范围，使团体成员可以合法采用该标准从事检测工作。

该标准逐步被水利学会团体成员所采用后，将大大提高水质化学需氧量检测的工作效率，减轻检测人员的劳动强度。提高检测数据的准确性与一致性，减少人为操作误差，更加真实地反映河流水质状况。该标准出具的检测数据被水资源保护管理部门采纳，为相关管理及决策起到较好的技术支撑作用。

附件：

# 方法验证汇总报告

方法名称：《水质 化学需氧量的测定 氧化还原自动滴定法》

项目主编单位： 辽宁省沈阳水文局

项目负责人及职称： 李长宏（高级工程师）

通讯地址： 沈阳市和平区南京南街218号

电话： 024-62181893

报告编写人及职称： 李长宏（高级工程师）、吴迪（高级工程师）、

由钰婷（高级工程师）、王丽佳（工程师）

报告日期： 2024年 10 月 27日

## 一、原始测试数据

### 1.实验室基本情况

本文件共有六家验证单位参加了方法验证工作，包括：辽宁省水环境监测中心锦州分中心、辽宁省水环境监测中心抚顺分中心、辽宁省水环境监测中心营口分中心、辽宁省水环境监测中心本溪分中心、辽宁省水环境监测中心铁岭分中心，辽宁省水环境监测中心辽阳分中心。

参与验证的人员请见附表1参加验证的人员情况登记表，使用试剂情况见附表2使用试剂及溶剂登记表。

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 附表1参加验证的人员情况登记表 | | | | | | | |
| 实验室号 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或 | 所学专业 | 工作 | 验证实验室 |
| 职称 | 年限 |
| 1 | 毛玉凤 | 女 | 44 | 高级工程师 | 化学工程与工艺 | 20 | 辽辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 任彦艳 | 女 | 38 | 高级工程师 | 水利水电工程 | 16 |
| 2 | 周鸿飞 | 男 | 38 | 高级工程师 | 化学工程与工艺 | 12 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 周寒 | 女 | 38 | 工程师 | 环境科学 | 13 |
| 3 | 杨金尉 | 女 | 45 | 高级工程师 | 水水电工程 | 16 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 滕飞飞 | 女 | 38 | 助理工程师 | 动物医学 | 3 |
| 4 | 李芳雨 | 女 | 30 | 工程师 | 水文与水资源工程 | 8 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 李耀伟 | 男 | 45 | 高级工程师 | 环境工程 | 21 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 李莹莹 | 女 | 39 | 高级工程师 | 分析化学 | 13 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 孙阳 | 女 | 35 | 工程师 | 食品科学与工程 | 8 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 附表2使用试剂及溶剂登记表 | | | | |
| 序号 | 名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 | 验证单位 |
| 1 | 重铬酸钾 | 国药集团化学试剂有限公司优级纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 2 | 沈阳试剂一厂500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司优级纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 4 | 天津市北联精细化学品开发有限公司100g | 无 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 国药集团化学试剂有限公司优级纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司优级纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 1 | 硫酸汞 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯250g | 无 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 2 | 北京化工厂500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 4 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯250g | 无 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 上海天凯生物技术有限公司500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯250g | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 1 | 硫酸银 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯25g | 无 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 2 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯25g | 无 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 4 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯25g | 无 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 天津市科密欧化学试剂有限公司25g | 无 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯25g | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 1 | 邻苯二甲酸氢钾 | 沈阳市新华化工厂500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 2 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯 | 无 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 4 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500g | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |
| 1 | 硫酸 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心本溪分中心 |
| 2 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心抚顺分中心 |
| 3 | 国药集团化学试剂有限公司分析纯500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心铁岭分中心 |
| 4 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心辽阳分中心 |
| 5 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心营口分中心 |
| 6 | 天津科密欧化学试剂有限公司500mL | 无 | 辽宁省水环境监测中心锦州分中心 |

### 2.方法检出限、测定下限测试数据

六家验证单位采用《水质 化学需氧量的测定 氧化还原自动滴定法》测定方法检出限，数据汇总分别见附表3。

附表3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室号 | 测定值 | | | | | | |  |  | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1.2 | 2.3 | 2.4 | 3.2 | 3.1 | 3.9 | 4.0 | 2.9 | 1.0 | 3.1 | 12.2 |
| 2 | 0.1 | -1.5 | -0.8 | -0.6 | -1.5 | -0.5 | -0.6 | -0.8 | 0.6 | 1.8 | 7.2 |
| 3 | 1.1 | 1.9 | 2.3 | 1.2 | 1.3 | 0.6 | 1.2 | 1.4 | 0.6 | 1.7 | 7.0 |
| 4 | 0.4 | 2.0 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 1.7 | 1.0 | 0.6 | 1.9 | 7.5 |
| 5 | 0.1 | -0.1 | 0.3 | 0.2 | -0.1 | -0.4 | 1.0 | 0.1 | 0.4 | 1.4 | 5.6 |
| 6 | -0.6 | 0.3 | -1.6 | -2.3 | -1.9 | -2.6 | -1.6 | -1.5 | 1.0 | 3.2 | 12.8 |

### 3.方法精密度测试数据

六家验证单位对不同浓度标准样品进行测定，精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。对不同浓度地表水实际样品进行测定，得到精密度数据见附表7。

附表4精密度测试数据汇总表（28.2±2.7 mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 25.6 | 27.5 | 27.4 | 26.7 | 27.1 | 25.7 | 26.7 | 0.8 | 3.1 |
| 2 | 30.8 | 30.2 | 28.3 | 26.5 | 26.9 | 29.1 | 28.6 | 1.7 | 6.1 |
| 3 | 28.5 | 28.5 | 29.7 | 28.6 | 29.1 | 28.0 | 28.7 | 0.6 | 2.0 |
| 4 | 30.4 | 30.9 | 29.2 | 27.9 | 27.1 | 27.2 | 28.8 | 1.6 | 5.7 |
| 5 | 27.8 | 26.9 | 30.4 | 29.1 | 27.6 | 26.2 | 28.0 | 1.5 | 5.4 |
| 6 | 26.7 | 27.2 | 27.5 | 26.8 | 26.9 | 26.1 | 26.9 | 0.5 | 1.8 |

附表5精密度测试数据汇总表（78.1±6.1 mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 77.7 | 77.7 | 77.7 | 74.8 | 76.8 | 75.8 | 76.8 | 1.2 | 1.6 |
| 2 | 75.8 | 76.8 | 78.7 | 77.7 | 77.7 | 77.7 | 77.4 | 1.0 | 1.3 |
| 3 | 80.1 | 79.1 | 82.0 | 81.1 | 81.1 | 83.0 | 81.1 | 1.4 | 1.7 |
| 4 | 84.0 | 84.0 | 84.0 | 83.0 | 84.0 | 83.0 | 83.7 | 0.5 | 0.6 |
| 5 | 78.1 | 77.1 | 80.1 | 82.0 | 82.0 | 83.0 | 80.4 | 2.4 | 3.0 |
| 6 | 81.1 | 80.1 | 80.1 | 80.1 | 79.1 | 83.0 | 80.6 | 1.3 | 1.7 |

附表6精密度测试数据汇总表（242±14 mg/L）

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 245 | 247 | 246 | 249 | 250 | 247 | 247 | 1.9 | 0.8 |
| 2 | 252 | 249 | 249 | 249 | 247 | 250 | 249 | 1.6 | 0.6 |
| 3 | 251 | 249 | 250 | 249 | 248 | 251 | 249 | 1.2 | 0.5 |
| 4 | 251 | 251 | 247 | 250 | 249 | 248 | 249 | 1.6 | 0.6 |
| 5 | 249 | 252 | 249 | 252 | 252 | 250 | 250 | 1.5 | 0.6 |
| 6 | 251 | 250 | 251 | 253 | 250 | 251 | 251 | 1.1 | 0.4 |

附表7地表水实际样品精密度测试数据汇总表

单位：mg/L

| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  | *RSDi*(%) |
| 1 | 239 | 240 | 246 | 246 | 243 | 244 | 243 | 3.1 | 1.3 |
| 180 | 177 | 174 | 176 | 176 | 180 | 178 | 2.4 | 1.3 |
| 23.7 | 23.8 | 23.5 | 23.7 | 23.7 | 23.2 | 23.6 | 0.2 | 0.9 |
| 2 | 236 | 235 | 237 | 234 | 237 | 235 | 236 | 1.2 | 0.5 |
| 181 | 181 | 181 | 178 | 178 | 175 | 179 | 2.4 | 1.3 |
| 24.0 | 23.9 | 23.4 | 23.3 | 24.0 | 23.5 | 23.7 | 0.3 | 1.3 |
| 3 | 237 | 238 | 236 | 239 | 238 | 241 | 238 | 1.7 | 0.7 |
| 180 | 181 | 178 | 177 | 182 | 180 | 180 | 1.8 | 1.0 |
| 24.1 | 23.5 | 24.0 | 23.7 | 24.0 | 23.5 | 23.8 | 0.3 | 1.1 |
| 4 | 233 | 234 | 234 | 235 | 232 | 235 | 234 | 1.1 | 0.5 |
| 184 | 184 | 183 | 185 | 183 | 185 | 184 | 0.9 | 0.5 |
| 24.7 | 24.4 | 24.8 | 24.4 | 24.0 | 24.5 | 24.5 | 0.3 | 1.1 |
| 5 | 230 | 230 | 231 | 229 | 230 | 231 | 230 | 0.7 | 0.3 |
| 183 | 184 | 181 | 183 | 182 | 183 | 183 | 1.0 | 0.6 |
| 24.6 | 24.8 | 25.1 | 25.1 | 24.7 | 24.6 | 24.8 | 0.2 | 0.9 |
| 6 | 241 | 225 | 237 | 233 | 230 | 231 | 233 | 5.4 | 2.3 |
| 183 | 184 | 186 | 183 | 185 | 185 | 184 | 1.2 | 0.6 |
| 24.8 | 24.8 | 25.2 | 24.8 | 24.4 | 24.3 | 24.7 | 0.3 | 1.3 |

### 4.方法正确度测试数据

六家验证单位对3个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据分别见附表8、附表9和附表10。

附表8有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 25.6 | 27.5 | 27.4 | 26.7 | 27.1 | 25.7 | 26.7 | -5.4 | 28.2±2.7  （编号2001181） |
| 2 | 30.8 | 30.2 | 28.3 | 26.5 | 26.9 | 29.1 | 28.6 | 1.5 |
| 3 | 28.5 | 28.5 | 29.7 | 28.6 | 29.1 | 28.0 | 28.7 | 1.9 |
| 4 | 30.4 | 30.9 | 29.2 | 27.9 | 27.1 | 27.2 | 28.8 | 2.1 |
| 5 | 27.8 | 26.9 | 30.4 | 29.1 | 27.6 | 26.2 | 28.0 | -0.7 |
| 6 | 26.7 | 27.2 | 27.5 | 26.8 | 26.9 | 26.1 | 26.9 | -4.7 |

附表9有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 77.7 | 77.7 | 77.7 | 74.8 | 76.8 | 75.8 | 76.8 | -1.7 | 78.1±6.1  （编号2001177） |
| 2 | 75.8 | 76.8 | 78.7 | 77.7 | 77.7 | 77.7 | 77.4 | -0.9 |
| 3 | 80.1 | 79.1 | 82.0 | 81.1 | 81.1 | 83.0 | 81.1 | 3.8 |
| 4 | 84.0 | 84.0 | 84.0 | 83.0 | 84.0 | 83.0 | 83.7 | 7.1 |
| 5 | 78.1 | 77.1 | 80.1 | 82.0 | 82.0 | 83.0 | 80.4 | 2.9 |
| 6 | 81.1 | 80.1 | 80.1 | 80.1 | 79.1 | 83.0 | 80.6 | 3.2 |

附表 10有证标准物质测试数据

单位：mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  | *REi %* | 有证标准物质范围 |
| 1 | 245 | 247 | 246 | 249 | 250 | 247 | 247 | 2.2 | 242±14  （编号2001186） |
| 2 | 252 | 249 | 249 | 249 | 247 | 250 | 249 | 2.8 |
| 3 | 251 | 249 | 250 | 249 | 248 | 251 | 249 | 3.0 |
| 4 | 251 | 251 | 247 | 250 | 249 | 248 | 249 | 2.9 |
| 5 | 249 | 252 | 249 | 252 | 252 | 250 | 250 | 3.4 |
| 6 | 251 | 250 | 251 | 253 | 250 | 251 | 251 | 3.6 |

## 二、方法验证数据汇总

### 1.方法检出限、测定下限汇总

对六家实验室验证《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》中水中化学需氧量的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表11。

附表11方法检出限、测定下限汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室号 | 测定值（mg/L） | |
| 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 3.1 | 12.2 |
| 2 | 1.8 | 7.2 |
| 3 | 1.7 | 7.0 |
| 4 | 1.9 | 7.5 |
| 5 | 1.4 | 5.6 |
| 6 | 3.2 | 12.8 |

结论：六家实验室验证结果表明，《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》的检出限为1.4~3.2 mg/L，测定下限为5.6~12.8 mg/L。

综上：《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》的方法检出限为 3.2 mg/L，测定下限为12.8 mg/L。

### 2.方法精密度数据汇总

#### 2.1标准物质精密度测试

六家实验室分别对水中化学需氧量质量浓度为28.2 mg/L、78.1 mg/L和242 mg/L的统一标准物质进行了精密度测定。对六家实验室验证《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》中水中化学需氧量的精密度数据进行汇总，见附表12。

附表12精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 测定值（mg/L） | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 精密度1 | | | 精密度2 | | | 精密度3 | | |
| *i* | S*i* | RSD*i* | *i* | S*i* | RSD*i* | *i* | S*i* | RSD*i* |
| (mg/L) | (mg/L) | (%) | (mg/L) | (mg/L) | (%) | (mg/L) | (mg/L) | (%) |
| 1 | 26.7 | 0.8 | 3.1 | 76.8 | 1.2 | 1.6 | 247 | 1.9 | 0.8 |
| 2 | 28.6 | 1.7 | 6.1 | 77.4 | 1.0 | 1.3 | 249 | 1.6 | 0.6 |
| 3 | 28.7 | 0.6 | 2.0 | 81.1 | 1.4 | 1.7 | 249 | 1.2 | 0.5 |
| 4 | 28.8 | 1.6 | 5.7 | 83.7 | 0.5 | 0.6 | 249 | 1.6 | 0.6 |
| 5 | 28.0 | 1.5 | 5.4 | 80.4 | 2.4 | 3.0 | 249 | 1.6 | 0.6 |
| 6 | 26.9 | 0.5 | 1.8 | 80.6 | 1.3 | 1.7 | 251 | 1.1 | 0.4 |
| （mg/L） | 27.9 | | | 80.0 | | | 249 | | |
| S’（mg/L） | 1.0 | | | 2.5 | | | 1.2 | | |
| RSD’(%) | 3.4 | | | 3.2 | | | 0.5 | | |
| 重复性限r  （mg/L） | 3.4 | | | 4.0 | | | 4.3 | | |
| 再现性限R（mg/L） | 4.1 | | | 8.0 | | | 5.2 | | |

结论：六家实验室采用《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对化学需氧量含量分别为28.2 mg/L、78.1 mg/L和242 mg/L的统一标准溶液进行测定，实验室内相对标准偏差为1.8%～6.1%、0.6%～3.0%、0.4%～0.8%，实验室间相对标准偏差为3.4%、3.2%和0.5%；重复性限r为3.4 mg/L、4.0 mg/L和4.3 mg/L；再现性限R为4.1 mg/L、8.0 mg/L和5.2 mg/L。

#### 2.2实际样品精密度测试

六家实验室对自选的3个实际样品进行测定，数据汇总见附表13。

附表13实际样品精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 地表水 | | 实验室号 | 地表水 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| （mg/L） | *RSD*i(%) | （mg/L） | *RSD*i(%) |
| 1 | 23.7 | 1.3 | 4 | 24.8 | 0.9 |
| 179 | 1.3 | 182 | 0.6 |
| 236 | 0.5 | 230 | 0.3 |
| 2 | 23.8 | 1.1 | 5 | 24.7 | 1.3 |
| 180 | 1.0 | 184 | 0.6 |
| 238 | 0.7 | 233 | 2.3 |
| 3 | 24.5 | 1.1 | 6 | 25.2 | 2.2 |
| 184 | 0.5 | 182 | 1.9 |
| 234 | 0.5 | 240 | 1.2 |

结论：六家实验室自选3个不同浓度的实际水样，采用《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对地表水实际水样的化学需氧量分别进行了测定，实验室内相对标准偏差为0.5%～1.3%、0.7%～1.1%、0.5%～1.1%、0.3%～0.9%、0.6%～2.3%、1.2%～2.2%。

### 3.方法正确度数据汇总

#### 3.3.1有证标准物质正确度测试

六家实验室对浓度为28.2±2.7 mg/L，78.1±6.1 mg/L和242±14 mg/L的有证标准物质进行测试，测试结果见附表14。

附表14有证标准物质测试数据汇总表

| 实验室号 | （28.2±2.7）mg/L | | （78.1±6.1）mg/L | | （242±14）mg/L | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *i* | RE*i* | *i* | RE*i* | *i* | RE*i* |
| 1 | 26.7 | -5.4 | 76.8 | -1.7 | 247 | 2.2 |
| 2 | 28.6 | 1.5 | 77.4 | -0.9 | 249 | 2.8 |
| 3 | 28.7 | 1.9 | 81.1 | 3.8 | 249 | 3.0 |
| 4 | 28.8 | 2.1 | 83.7 | 7.1 | 249 | 2.9 |
| 5 | 28.0 | -0.7 | 80.4 | 2.9 | 250 | 3.4 |
| 6 | 26.9 | -4.7 | 80.6 | 3.2 | 251 | 3.6 |
| (%) | -0.88 | | 2.4 | | 3.0 | |
| S(%) | 3.4 | | 3.2 | | 0.5 | |

结论：六家实验室采用《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对浓度为28.2±2.7mg/L，78.1±6.1mg/L和242±14 mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-5.4%～2.1%，-1.7%～7.1%和2.2%～3.6%，相对误差最终值分别为-0.88%±6.8%，2.4%±6.4%和3.0%±1.0%。