

四川省生态环境政策法制研究会团体标准
《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》（征求意见稿）

编
制
说
明

《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》编制组

二〇二四年五月

目 录

1 任务来源.....	1
2 工作过程.....	1
3 编制的必要性.....	2
4 全自动分析仪相关技术规范现状.....	3
5 技术路线.....	4
6 研究主要内容.....	4
附录（验证报告）	15
参 考 文 献.....	28

《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》（征求意见稿）编制说明

1 任务来源

2024 年 1 月，以四川省生态环境监测总站为责任单位，申报了四川省生态环境政策法规研究会团体标准。经立项论证、公示后，2024 年 2 月，四川省生态环境政策法规研究会与四川省生态环境监测总站签订了团体标准制修订计划项目任务书，项目任务书编号 2024-TBLX-02。

2 工作过程

四川省生态环境监测总站作为项目承担单位，与协作单位四川省成都生态环境监测中心站及有关专家组成技术规范编制组，制定了详细的技术规范编制计划与任务分工。

编制组查阅了国内外全自动分析仪器以及在线自动监测仪的仪器标准及其检定规程、环境保护标准中对各类常规监测指标检测分析的要求，并针对全省各环境监测站对全自动分析仪器的使用情况和需求情况进行了广泛的调研，并进行了分类、归纳和总结。同时在全省范围内选取具有代表性的仪器品牌和实验室开展了实验分析。

前期工作完成进度如下：

2023 年 3 月，技术规范编制组在四川省生态环境监测总站召开了第一次会议，对《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》编制及水质高锰酸盐指数全自动分析仪的使用情况等相关问题做了深入讨论，确定了标准编制组的主要参与人员，制订了标准编制计划及主要的工作内容。

2023 年 4-8 月，技术规范编制组查阅国内外相关仪器标准和文献资料。同时，

对水质高锰酸盐指数全自动分析仪的生产企业、产品类型等进行网上资料调研，收集和掌握仪器的相关性能、现场运行情况及技术水平。

2023 年 9 月，技术规范编制组经内部充分讨论，形成了《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》第一版草案。

2023 年 10 月，技术规范编制组邀请了成都、德阳、宜宾等驻市州环境监测中心站的专家在成都召开了《实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证技术规范》的技术研讨会，对标准第一版草案进行讨论。

2023 年 6 月-2024 年 2 月，分别在四川省成都生态环境监测中心站、四川省凉山生态环境监测中心站、四川省遂宁生态环境监测中心站、成都市污染源监测中心龙泉驿监测站、四川省阿坝生态环境监测中心站、四川省宜宾生态环境监测中心站开展了水质高锰酸盐指数项目分析。

2024 年 3 月-2024 年 4 月，组织六家验证单位（四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省阿坝生态环境监测中心站、四川省广安生态环境监测中心站、四川省达州生态环境监测中心站、成都市青白江生态环境监测站、成都市污染源监测中心龙泉驿监测站）开展了水质高锰酸盐指数方法验证。经多次专家研讨、内部征求意见和修改完善，形成本征求意见稿。

3 编制的必要性

3.1 实验室水质高锰酸盐指数全自动分析仪的使用问题

据不完全统计，目前，全国多个水质高锰酸盐指数全自动分析仪品牌在市场上流通，并应用在水质常规监测中。经调研，我省环境监测系统在用的全自动高锰酸盐指数分析仪 20 余台，仪器方法原理与 GB 11892 一致，我省全自动仪器的购置和使用情况见附表 1，相关省份全自动仪器的使用情况见附表 2。

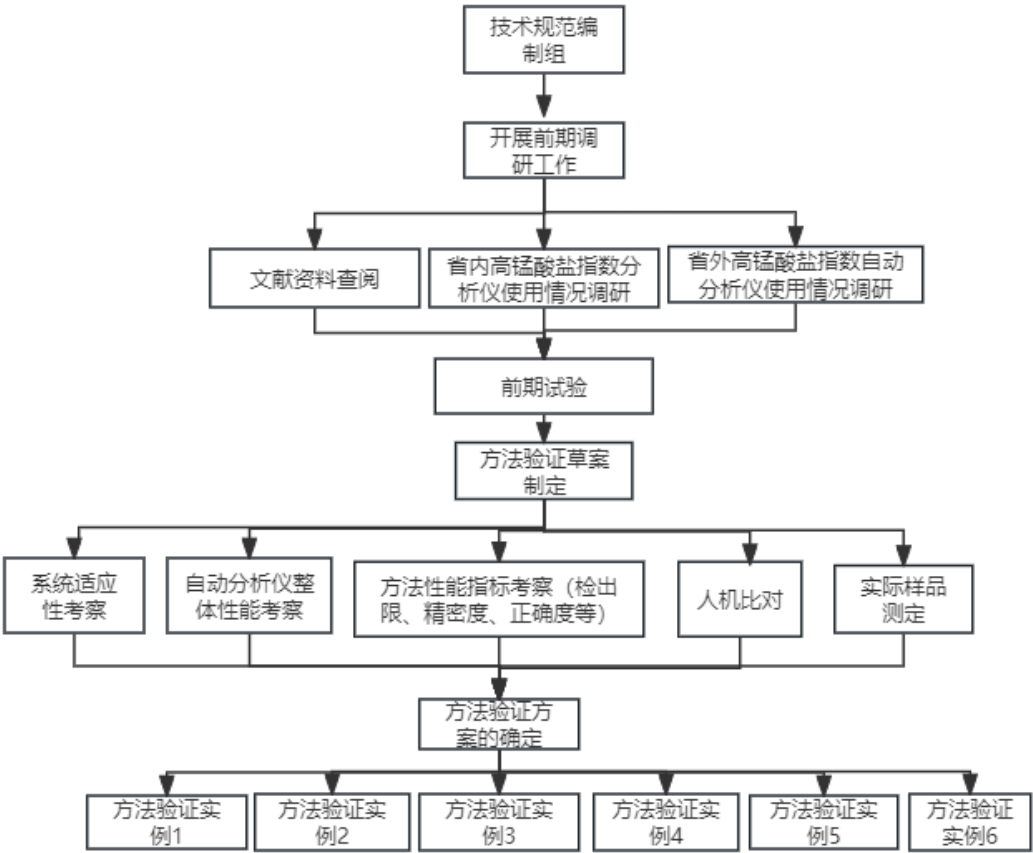
3.2 适应相关环保工作的需要

从调研情况来看，我省多个生态环境监测站配置了水质高锰酸盐指数自动分析仪，因为缺乏标准规范支撑，不同单位全自动仪器在的使用情况差异显著。全省 24 家实验室配备有水质高锰酸盐指数自动分析仪，其中 68%实验室建议使用；据其他省份的不完全调研，8 家实验室配备有水质高锰酸盐指数自动分析仪，其中 7 家实验室建议使用。

4 全自动分析仪相关技术规范现状

近年，针对“自动监测”国家相继出台了一系列“技术要求”，比如：“总磷水质自动分析仪技术要求”“化学需氧量水质在线自动监测技术要求及检测方法”“环境空气中颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）β 射线法自动监测技术指南”等，但主要针对的还是仪器生产商、在线自动仪器的使用规定，目前，国内外缺乏针对实验室常规项目分析此类全自动分析系统的标准技术规范（或要求）。

5 技术路线



6 研究主要内容

6.1 适用范围

适用于实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪开展检测工作前，对自动分析仪系统适应性、自动分析仪的特性、方法特性指标、人机比对结果等进行验证的要求。

适用于实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪使用前开展方法验证。

6.2 主要技术内容

范围、规范性引用文件、术语和定义、原理、自动分析方法验证、附录、参考文献等。

6.2.1 规范性引用文件

在编制过程中参考了相关的标准、规范等，并将其纳入到本文件中，与本文件具有同等的效力。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

6.2.2 术语和定义

为更好理解本文件，对相关术语进行了定义，主要有高锰酸盐指数、自动分析仪、自动分析方法验证、残留警戒值、人机比对、前处理位、重复性、平行性、正确度、空白试验等。

6.2.3 自动分析仪组成及原理

高锰酸盐指数自动分析仪的构成，一般分为移液模块、样品杯架模块、多通道注射进样模块、水浴氧化分析模块、数据采集与处理单元以及其它辅助设备。

原理：（1）酸性法：符合标准 GB 11892，即样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热 30min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量草酸钠，通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。

（2）碱性法：当样品中氯离子浓度高于 300mg/L 时，则采用在碱性介质中，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质。符合 GB 11892 附录 A。

6.2.4 自动分析方法验证

开展方法验证的时机包括但不限于：实验室在首次使用水质高锰酸盐指数自动分析仪之前。当自动分析仪进行较大维修或更换主要零部件，再次投入使用之前，均应重新进行方法验证。

6.3 主要技术指标

6.3.1 全自动分析仪：针对实验室水质项目，能将水样或部分预处理（如过滤、离心等）的水样自动完成前处理和分析操作，并报出最终结果的分析仪器。

6.3.2 自动分析仪方法验证：实验室在首次使用水质高锰酸盐指数自动分析仪之

前、当自动分析仪进行较大维修或更换主要零部件，再次投入使用之前，均应进行方法验证。一般情况下，方法验证的内容应包含（但不限于）自动分析仪的系统适应性、自动分析仪整体性能验证、方法性能指标验证、人机比对、实际样品监测和方法验证报告编制等内容。

6.4 方法验证指标

6.4.1 系统适应性

确定水质高锰酸盐指数自动分析仪分析原理、仪器构成、分析条件、验证人员，试剂耗材和标准物质、环境和技术支撑等方面满足分析方法标准（GB 11892）要求和特定检测过程的要求。

6.4.2 整体效果验证

在进行样品分析测试前，须对每个前处理位（水浴加热位）进行验证，验证影响样品分析结果的所有因素，包含但不限于水浴加热的效果、仪器设定程序、滴定终点的判断方式等。

在分析方法标准的适用范围内，选择至少包括高、低浓度的有证标准样品测定，同一浓度样品覆盖仪器加热位和滴定位。所有测试结果均须在保证值范围。若结果不在保证值范围，对于前处理位无法单独选择的，应维修后再验证。对于可选择前处理位的，无法满足保证值要求的前处理位，应该注明并禁止使用；如果不满足要求的前处理位 $\geq 30\%$ ，应维修后再验证。

技术规范编制组前期调研过程中，随机选择全自动分析仪进行整体效果验证，结果见表 1。

表 1 整体效果验证

单位： mg/L

工位	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 4
----	------	------	------	------

序号	2031121	2031122	2031104	2031124	2031131	2031124	2031112	2031121	2031126
1.	1.04	9.00	6.01	1.16	4.53	1.16	8.53	1.01	4.16
2.	1.24	8.46	6.12	1.15	4.42	1.15	8.54	0.92	4.18
3.	1.05	8.79	6.04	1.04	4.59	1.04	8.42	0.97	4.24
4.	1.12	10.54	6.04	1.16	4.52	1.16	8.40	0.95	4.21
5.	1.08	8.57	6.04	1.12	4.33	1.12	8.47	0.97	4.31
6.	0.97	8.62	6.04	1.12	4.67	1.12	8.75	0.92	4.24
7.	/	/	6.17	1.21	4.56	1.21	8.32	0.95	4.18
8.	/	/	/		4.52	1.29	8.48	1.04	4.23
9.	/	/	/		4.66	1.07	8.47	0.89	4.29
10.	/	/	/		4.50	1.26	8.67	1.04	4.21
11.	/	/	/	/	4.41	1.15	8.39	0.94	4.26
12.	/	/	/	/	4.53	1.04	8.42	1.03	4.27
13.	/	/	/	/	4.53	1.16	8.37	/	/
14.	/	/	/	/	4.50	1.12	8.25	/	/
15.	/	/	/	/	4.60	1.15	8.51	/	/
质控范围	1.03±0.14	9.02±0.58	6.49±0.49	1.21±0.18	4.38±0.32	1.21±0.18	8.37±0.68	1.03±0.14	4.15±0.32
平均值	1.08	9.00	6.07	1.14	4.52	1.16	8.47	0.97	4.23

分析结果表明，部分设备的前处理位考察难以一次性通过，可能是设备分析误差，可能是样品杯、试剂等环节引起的分析结果超出范围，也可能由于该前处理位的温度加热不均匀。因此，在进行样品分析测试前，须对每个前处理位（水浴加热位）进行整体效果验证是有必要的。

6.4.3 残留警戒值确认

具备自动取样，自动稀释功能的分析仪，分析完接近方法标准测定上限浓度样品后，在同一反应杯分析空白样品，其结果应低于测定下限 0.5mg/L；如空白样品结果不满足，逐级降低测试浓度（原则上，浓度不低于上次的 1/2）进行考察。当

空白样品低于测定下限 0.5mg/L 时，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。

表 2 残留考察

单位: mg/L

样品号	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 4		
样品	4.28	4.8	4.67	8.60	8.51	8.42
空白	0.34	0.23	0.25	0.28	0.28	0.23

6.4.4 方法性能指标

全自动分析仪的方法性能指标包括空白检测、检出限、测定范围（测量下限、测定上限）、准确度（精密度、正确度）等。

6.4.4.1 方法检出限

按照 HJ 168-2020 附录 A.1.1（a），取空白样品进行方法验证检出限验证，计算测定下限，测定下限应达到分析方法标准（GB11892）的要求。若新颁布分析方法标准另有要求，可参照开展方法检出限验证和评判。

验证实验中，选取至少 7 个所有前处理位，按照样品分析的全部步骤分析空白样品,将测定结果换算为样品的浓度，按公式（3）计算方法检出限。如前处理位（水浴加热位）数<7，分批次测定，至少满足水浴加热位大于等于 7。技术规范编制组前期试验中，针对 6 台不同的全自动高锰酸盐指数分析仪开展实验，结果见表 3。

表 3 方法检出限

单位: mg/L

平行 样品号	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 4	仪器 5	仪器 6
	空白 (mg/L)					
1	0.36	0.17	0.39	0.29	0.25	0.19
2	0.37	0.27	0.37	0.25	0.23	0.21
3	0.42	0.20	0.36	0.22	0.23	0.16

平行样品号	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 4	仪器 5	仪器 6
	空白 (mg/L)					
4	0.43	0.20	0.37	0.30	0.22	0.14
5	0.42	0.20	0.38	0.36	0.20	0.18
6	0.44	0.20	0.40	0.26	0.22	0.16
7	0.42	0.20	0.39	0.30	0.20	0.16
8	/	0.27	/	0.25	/	/
9	/	0.20	/	0.26	/	/
平均值 (mg/L)	0.41	0.21	0.38	0.28	0.22	0.17
标准偏差 (mg/L)	0.034	0.030	0.014	0.045	0.021	0.020
t 值	3.143	2.896	3.143	2.896	3.143	3.14
检出限 (mg/L)	0.11	0.09	0.04	0.13	0.07	0.07
最低检出浓度	0.5	0.5	0.2	0.5	0.4	0.3

实验结果表明, 5 台全自动分析仪的方法检出限范围为 0.04mg/L ~ 0.21mg/L, 均满足且低于《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB11892-1989) 的要求。

6.4.4.2 精密度

在标准方法适用范围内的各种基质类型中, 选择有检出的实际样品进行方法精密度验证。无论使用何种样品, 均应包含前处理(水浴加热)和分析测试全部流程。根据自动分析仪结构的不同和验证位置的不同, 精密度验证包括重复性和平行性。单个前处理位(水浴加热位)的不做平行性验证。在验证时, 应尽可能涵盖时间、人员、检测中使用的试剂和消耗品、环境条件、其他不可控的微小因素的影响。

重复性: 单个前处理位(水浴加热位)的水质高锰酸盐指数自动分析仪, 或多个前处理位(水浴加热)水质高锰酸盐指数自动分析仪固定同一前处理位, 按照分析方法标准要求, 采用实际样品进行 6 次测定, 计算相对标准偏差, 结果应满足方法标准(GB 11892)重复性要求。结果见表 4-1。

平行性: 所有前处理位(水浴加热位), 按照分析方法标准要求, 采用实际样品进行测定, 计算相对标准偏差, 结果应满足方法标准(GB 11892)再现性要求。结果见表 4-2。

表 4-1 精密度结果表(重复性)

单位: mg/L

平行样品号	仪器 1	仪器 2
-------	------	------

1	3.99	0.95
2	3.93	1.04
3	3.91	0.89
4	3.99	1.04
5	4.35	0.94
6	4.07	1.03
平均值 (mg/L)	4.04	0.98
标准偏差 (mg/L)	0.162	0.064
RSD	4.0%	6.5%

表 4-2 精密度结果表（平行性）

单位： mg/L

平行性：浓度水平一							
平行样品号	实际 样品 1	实际 样品 2	实际 样品 3	实际 样品 4	实际 样品 5	实际 样品 6	实际 样品 7
1	1.04	1.70	1.29	1.14	1.16	1.40	1.606
2	0.98	1.77	1.35	1.14	1.15	1.38	1.516
3	0.90	1.61	1.50	1.12	1.04	1.44	1.625
4	0.87	1.54	1.44	1.14	1.16	1.50	1.563
5	0.84	1.74	1.40	1.10	1.12	1.41	1.640
6	0.90	1.61	1.39	1.12	1.12	1.40	1.594
平均值 (mg/L)	0.92	1.66	1.40	1.13	1.13	1.42	1.59
标准偏差 (mg/L)	0.074	0.089	0.072	0.016	0.045	0.043	0.045
RSD	8.1%	5.3%	5.2%	1.4%	4.0%	3.0%	2.8%
平行性：浓度水平二							
平行样品号	实际 样品 1	实际 样品 2	实际 样品 3	实际 样品 4	实际 样品 5	实际 样品 6	实际 样品 7
1	2.31	2.21	2.13	2.29	2.21	2.17	2.22
2	2.29	1.94	2.07	2.18	2.22	2.22	2.16
3	2.38	1.97	2.18	2.14	2.24	2.20	2.20
4	2.35	1.94	2.17	2.08	2.30	2.21	2.21
5	2.66	2.14	2.28	2.12	2.14	2.27	2.27
6	2.35	2.13	2.28	2.11	2.19	2.22	2.22
平均值 (mg/L)	2.39	2.06	2.18	2.15	2.22	2.21	2.21
标准偏差 (mg/L)	0.137	0.119	0.083	0.073	0.052	0.034	0.036
RSD	5.7%	5.8%	3.8%	3.4%	2.4%	1.5%	1.6%
平行性：浓度水平三							
平行样品号	实际 样品 1	实际 样品 2	实际 样品 3	实际 样品 4	实际 样品 5	实际 样品 6	实际 样品 7
1	4.18	4.4	4.67	4.53	4.56	4.53	4.82
2	4.23	4.43	4.75	4.42	4.52	4.50	5.07

3	4.29	4.42	4.69	4.59	4.66	4.60	4.98
4	4.21	4.45	4.73	4.52	4.50	4.49	4.74
5	4.26	4.31	4.73	4.33	4.41	4.60	4.69
6	4.27	4.5	4.71	4.67	4.53	4.49	4.90
平均值 (mg/L)	4.24	4.42	4.71	4.51	4.53	4.54	4.87
标准偏差 (mg/L)	0.041	0.063	0.029	0.121	0.081	0.052	0.14
RSD	1.0%	1.4%	0.6%	2.7%	1.8%	1.2%	3.0%

实验结果表明, 2 台全自动分析仪分别对不同浓度水平实际样品开展重复性测定, 相对标准偏差分别为 4.0%和 6.5%, 满足《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB11892-1989) 规定“重复性: 实验室相对标准偏差 4.2% (4 mg/L 葡萄糖标准溶液)”的要求。

利用全自动分析仪对三个不同浓度水平实际样品开展平行性测定, 相对标准偏差范围分别为 1.4%-8.1%, 1.5%-5.8%, 0.6%-2.7%, 满足《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB11892-1989) 规定“再现性: 实验室总相对标准偏差 5.2% (4 mg/L 葡萄糖标准溶液)”的要求。

6.4.4.3 正确度

采用有证标准物质测定进行正确度的验证, 测定过程应覆盖样品分析的全过程。采用不同浓度的有证标准样品做验证。任三个前处理位 (水浴加热位) (水浴加热位), 重复测定次数 $n \geq 3$, 结果应在有证标准物质保证值范围内 ($K=2$)。

表 5 正确度测定 (有标准样品)

单位: mg/L

平行样品号	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 4	仪器 5
	2031122	2031121	203199	2031121	2031122
1	9.03	0.98	9.40	1.04	9.00
2	8.68	1.14	9.00	1.24	8.46
3	8.90	1.08	9.73	1.05	8.79
平均值	8.87	1.07	9.38	1.11	8.75
质控范围	9.02±0.58	1.03±0.14	9.53±0.71	1.03±0.14	9.02±0.58
平行样品号	仪器 6			仪器 6	
	203199	203192	2031107	2031124	2031131
1	9.09	4.67	1.05	1.16	4.53

2	9.09	4.75	0.97	1.15	4.42
3	9.09	4.69	0.93	1.04	4.59
平均值	9.09	4.70	0.99	1.12	4.51
质控范围	9.53±0.71	4.67±0.37	1.03±0.14	1.21±0.18	4.38±0.32

利用全自动分析仪对不同浓度有证标准物质进行分析,其结果均在保证值范围内。

6.4.5 人机比对

采用手工方式与自动分析仪进行比对。依据标准方法的适用范围,实际样品应包括标准方法里面所有类型基底,如饮用水、水源水和地面水(其中至少一种实际样品有检出);如实际工作中不涉及的基底类型,可以不考察。浓度要求:低(测定下限以上,不超过第二个浓度点)、中(40%~60%)、高(90%~100%),至少要有两种浓度样品。根据标准方法的浓度范围来定,不一定每种类型都有不同浓度。

表 6 人机比对测定

单位: mg/L

样品号	手工	仪器	相对误差 (%)	样品号	手工	仪器	相对误差 (%)
1	0.93	1.00	7.5	36	1.5	1.41	-3.1
2	0.89	0.95	6.7	37	1.5	1.72	6.8
3	1.06	1.08	1.9	38	1.6	1.33	-9.1
4	4.26	4.29	0.7	39	1.6	1.41	-6.3
5	4.36	4.41	1.1	40	1.6	1.74	4.2
6	4.29	4.32	0.7	41	1.6	1.88	7.9
7	0.95	0.90	-5.5	42	1.9	1.76	-3.7
8	0.96	0.98	2.1	43	1.7	1.49	-6.6
9	1.3	1.32	1.5	44	1.7	1.86	4.4
10	1.27	1.29	1.6	45	1.7	1.90	5.5
11	1.22	1.26	3.3	46	1.8	1.70	-2.8
12	0.34 (<0.5)	0.35 (<0.5)	/	47	2.0	2.21	4.9
13	0.31 (<0.5)	0.28 (<0.5)	/	48	2.2	2.25	1.1

样品号	手工	仪器	相对误差 (%)	样品号	手工	仪器	相对误差 (%)
14	0.27 (<0.5)	0.3 (<0.5)	/	49	2.2	2.31	2.4
15	0.9	0.86	-2.1	50	2.2	1.92	-6.8
16	1.3	1.06	-10.2	51	2.3	2.19	-2.4
17	1.5	1.47	-1	52	2.3	2.35	1.0
18	0.9	0.86	-2.1	53	2.3	2.19	-2.4
19	0.9	0.81	-5.6	54	2.3	2.81	10
20	0.9	1.16	12.4	55	2.6	2.74	2.6
21	1.0	0.92	-4.1	56	2.6	2.74	2.6
22	1.0	0.90	-5.1	57	2.6	2.87	4.9
23	1.0	0.82	-9.6	58	2.7	2.33	-7.4
24	1.0	1.16	7.2	59	2.8	2.85	0.9
25	1.1	0.88	-10.9	60	3.0	3.26	4.1
26	1.1	1.47	14.3	61	3.0	2.93	-1.6
27	1.2	1.02	-8.2	62	3.1	3.01	-1.5
28	1.2	0.92	-13.1	63	3.2	3.32	1.8
29	1.2	1.00	-9.1	64	4.1	3.90	-2.5
30	1.3	1.22	-3.4	65	4.3	4.55	2.5
31	1.3	1.43	4.7	66	4.4	4.60	2.5
32	1.4	1.43	1.1	67	4.4	4.64	2.8
33	1.4	1.64	8	68	4.6	4.62	0
34	1.4	1.51	3.6	69	1.2	1.10	-4.5
35	1.5	1.41	-3.1	/	/	/	/

采用手工方式与自动分析仪进行比对，样品选取了地表水、地下水以及有证标准物质进行比对，分析结果表明其相对误差范围为 0%-14.3%。

6.5 附录（方法验证报告）

本文件共有 1 个资料附录，以便使用者在首次或维修后使用水质高锰酸盐指数自动分析仪前参照使用。

6.5.1 验证方案

本标准适用于水质高锰酸盐指数自动分析仪开展检验检测工作前进行方法确

认，使用过程中为确保数据质量，采取更多的质量控制和质量保证措施。此验证工作由四川省生态环境监测总站组织，分别在四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省阿坝生态环境监测中心站、四川省广安生态环境监测中心站、成都市青白江生态环境监测站、成都市污染源监测中心龙泉驿监测站、四川省达州生态环境监测中心站等实验室通过仪器测试对方法进行方法验证。

本次编制标准验证的方案：使用各品牌全自动分析仪按照编制标准的方法验证要求中的每个性能指标逐一进行相关测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的拟定的技术指标进行比较最终确定标准规定的技术指标，保证标准各项性能指标的科学性和合理性。

6.5.2 验证过程

本次编制标准的方法验证工作主要由验证实验室独立完成，验证过程中各实验室按照标准编制文本中要求的方法验证至少进行了6台(套)以上的仪器的验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据并形成了方法验证报告。具体数据汇总与分析见方法验证报告。

附录（验证报告）

高锰酸盐指数自动分析仪方法验证报告

A.1 方法名称及适用范围

《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）测定饮用水、水源水和地面水中高锰酸盐指数，测定范围 0.5-4.5mg/L。本方法是使用全自动高锰酸盐指数分析仪，原理满足《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）。

A.2 系统适应性

A.2.1 人员

参加方法验证人员通过了单位组织的培训和能力确认，相关验证人员培训、能力确认及持证情况等证明材料见附件 1。

参加方法验证单位及人员一览表

单位名称	姓名	性别	职称	从事环境监测工作年限	参与工作
四川省宜宾生态环境监测中心站	熊春莲	女	高级工程师	12	采样及分析数据验证
	陈娟	女	/	6	
四川省达州生态环境监测中心站	李黎明	男	工程师	8	采样及分析数据验证
	唐文博	男	/	3	
四川省阿坝生态环境监测中心站	王勇	男	副高级工程师	20	分析数据验证
	朱健美	女	副高级工程师	13	分析数据验证
	邓伟	男	副高级工程师	19	分析数据验证
成都市污染源监测中心青白江监测站	吴克琴	女	助理工程师	10	采样及分析数据验证
	王敏	女	工程师	9	
成都市污染源监测中心龙泉驿监测站	沈璐	女	助理工程师	9	采样及分析数据验证
	廖琳静	女	助理工程师	9	
	廖通顺	男	助理工程师	9	

注：附件 1 中包括人员职称、所学专业、参加相关监测工作年限至少 3 年以上、上岗证复印件、培训及能力确认支撑材料等。

A.2.2 仪器设备

本方法验证中，使用仪器设备包括样品采集、样品前处理及自动分析仪共计 5 套。主要仪器设备情况见表 A.1。

A.2.2.1 计量部件量值核查

相关仪器设备的检定/校准证书及溯源结果确认等证明材料见附件 2。

表 A.1 主要仪器设备

序号	过程	仪器名称	仪器规格型号	仪器编号	溯源情况	溯源结果确认	其他*
宜宾	自动分析	全自动高锰酸盐指数分	顺昕 1600 型	BBAABE158035	核查	合格	/
阿坝	自动分析	全自动高锰酸盐指数分	APA-500	ZHB009	核查	合格	/
龙泉	自动分析	全自动高锰酸盐指数分	ST108M	ST108M-C2-20201019-07-1422	/	合格	/
青白江	自动分析	高锰酸盐指数分析仪	206W 型	17100057500212	仪器验收	合格	/
达州	自动分析	全自动高锰酸盐指数分	APA-500	08-01	校准	合格	/
注：*为检测器、仪器等级、采样器加热及冷却条件等信息。							

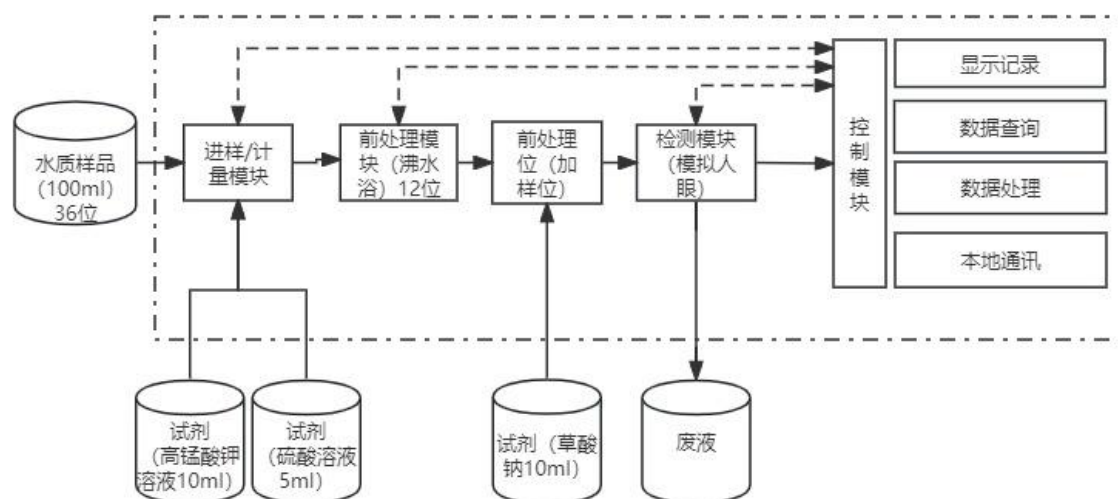
A.2.2.2 仪器原理确认

样品中加入硫酸和高锰酸钾溶液，在沸水浴中加热 30 分钟，高锰酸钾将水中的有机物及无机还原物质氧化，模拟人眼自动判断滴定终点。由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。按照《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）中公式计算高锰酸盐指数。所使用的高锰酸盐指数全自动分析仪符合《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）分析方法的原理。

注：高锰酸盐指数自动分析仪接受模拟人眼对滴定终点的判断，加热方式为水浴加热，可持续沸腾。

A.2.2.3 仪器管理要求

本方法适用的自动分析仪其结构见下图 1。



注：多个前处理位的自动分析仪应将前处理位进行编号，画出示意图。

A.2.2.4 仪器分析条件

参考《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）标准方法，各实验室根据自动分析仪实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置。

A.2.2.5 检测数据表征

提供可以用于计算的一切数据结果信息，包括取样量、加入的试剂量、滴定终点体积等，且提供的数据带入分析方法标准公式，计算出检测结果与仪器提供的检测结果一致（包括样品未经稀释和经稀释两种情况）。

A.2.3 标准物质及关键试剂耗材

表 A.2 标准物质及关键试剂耗材

序号	过程	名称	生产 厂家	技术指标 （规格/浓度/纯度）	证书/批号	标准物质是 否在有效期内（是/否）	关键试剂耗 材验收是否 合格(是/否)
宜宾	采样及 现场监测	硫酸	重庆川东	优级纯	/	/	是
达州		硫酸	国药集团化学 试剂有限公司	规格：500ml/瓶 含量：95.0-98%	20220301	/	是
阿坝		硫酸	成都市科隆化 学品有限公司	500ml/瓶 优级纯	2023031301	是	/
青白江		硫酸	成都市科隆化 学品有限公司	AR，2.5L	2021111603	是	否
宜宾	分析测试	草酸钠 标准溶液	北京海岸鸿蒙 标准物质技术 有限责任公司	C(1/2Na ₂ C ₂ O ₄) 0.1008mol/L	B7H1	是	是
		硫酸	重庆川东	优级纯	/	/	是
		高锰酸 钾	科隆	分析纯	/	/	是
达州		硫酸	国药集团化学 试剂有限公司	500ml/瓶 95.0-98%	批 号 ： 20220301	/	是
		草酸钠	上海安谱实验 科技股份有限 公司	500ml/瓶 0.09999mol/L; k=0.20%	批 号 ： 2362865	/	是
阿坝		硫酸	成都市科隆化 学品有限公司	500ml/瓶 优级纯	2023031301	是	/

序号	过程	名称	生产厂家	技术指标 (规格/浓度/纯度)	证书/批号	标准物质是否在有效期内(是/否)	关键试剂耗材验收是否合格(是/否)
阿坝	分析测试	高锰酸钾标准溶液	上海安谱实验科技股份有限公司	500ml/瓶	2254927	是	/
		草酸钠标准溶液	上海安谱实验科技股份有限公司	500ml/瓶	2252407	是	
青白江	分析测试	草酸钠	上海安谱实验科技股份有限公司	500ml/瓶; 0.09999mol/L	2362865	是	否
		高锰酸钾	成都市科隆化学制品有限公司	GR, 500g	2020092401	是	否
		硫酸		AR, 2.5L	2021111603	是	否
/	分析测试	高锰酸盐指数标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	$1.03 \pm 0.14 \text{ mg/L}$	2031121	是	是
				$4.15 \pm 0.32 \text{ mg/L}$	2031126	是	是
				$1.21 \pm 0.18 \text{ mg/L}$	2031124	是	否
				$3.81 \pm 0.36 \text{ mg/L}$	2031137	是	否

本方法验证中使用的标准物质、关键试剂耗材情况见表 A. 2, 有证标准物质证书、关键试剂耗材验收材料见附件 3。

A. 2.4 环境条件

本方法验证中, 环境条件监控情况见表 A. 3, 相关环境条件监控记录资料见附件 4。

表 A. 3 环境条件监控情况

序号	过程	控制项目	环境条件控制要求	实际环境条件	是否满足标准/使用要求(是/否)
宜宾	自动分析仪	气压	/	975 hPa	是
达州	自动分析仪	气压	/	970.0	是
		气温	20-30℃	24.6	是
		水温	沸腾	97.65	是
		湿度	40-60% RH	54	是
龙泉	自动分析仪	环境温度	10-40℃	20℃	是
		相对湿度	不超过 60%	57-58%	是
		电压波动	不超过 ±	/	是

序号	过程	控制项目	环境条件控制要求	实际环境条件	是否满足标准/使用要求（是/否）
			10 %		
阿坝	自动分析仪	气压	101.3Kpa	71.8Kpa	是
		水温	100℃	94.4℃	是
		消解时间	30min	40min	是
青白江	自动分析仪	温度	15℃-30℃	21.0℃-23.1℃	是
		湿度	不大于 70%	53%-67%	是
		气压	/	95.10-95.85KPa	是

注：对影响水质高锰酸盐指数自动分析仪正常使用和检测数据质量的关键环境条件（气压、水温）进行监测、控制和记录，确认是否满足标准方法要求。

A.2.5 技术支撑

（1）作业指导书：本方法使用自动分析仪，编制自动分析仪操作技术规程（编号 ），内容包含自动分析仪的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求、期间核查规定等，见附件 5。

（2）分析原始记录：本方法使用自动分析仪，编制自动分析仪分析原始记录（编号 ），满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性，见附件 5。

A.3 自动分析仪的性能验证

A.3.1 系统效果验证：在进行样品分析测试前，须对水浴氧化分析模块中每个处理位及连续进样滴定模块的序列工作进行效果考察。高、低浓度的有证标准样品，每个浓度样品测定次数 3 次，测定结果表 A4。

表 A.4 系统效果验证（标准样品）

单位：mg/L

单位	前处理位编号	标准样品编号及范围	测定结果	标准样品编号及范围	测定结果	是否满足要求
宜宾	1	2031121 1.03 ± 0.14	1.01	2031126 4.15 ± 0.32	4.16	是
	2		0.92		4.18	是
	3		0.97		4.24	是
	4		0.95		4.21	是
	5		0.97		4.31	是

单位	前处理位编号	标准样品编号及范围	测定结果	标准样品编号及范围	测定结果	是否满足要求
	6		0.92		4.24	是
	7		0.95		4.18	是
	8		1.04		4.23	是
	9		0.89		4.29	是
	10		1.04		4.21	是
宜宾	11	2031121	0.94	2031126	4.26	是
	12	1.03 ± 0.14	1.03	4.15 ± 0.32	4.27	是
阿坝	1	2031124 1.21 ± 0.18	1.2	2031137 3.81 ± 0.36	3.75	是
	2		1.18		3.69	是
	3		1.18		3.71	是
	4		1.3		3.77	是
	5		1.21		3.73	是
	6		1.16		3.87	是
达州	1	2031124 1.21 ± 0.18	1.3	2031137 3.81 ± 0.36	3.7	是
	2		1.2		3.6	是
	3		1.3		3.6	是
龙泉	1	2031124 1.21 ± 0.18	1.25	2031137 3.81 ± 0.36	4.11	是
	2		1.25		4.14	是
	3		1.34		4.05	是
	4		1.33		4.02	是
青 白 江	1	2031124 1.21 ± 0.18	1.19	2031137 3.81 ± 0.36	4.11	是
	2		1.31		4.12	是
	3		1.12		4.04	是
	4		1.08		4.05	是
	5		1.19		4.14	是
	6		1.13		4.14	是
	7		1.14		3.93	是
	8		1.24		4.08	是
	9		1.25		3.88	是
	10		1.18		3.98	是
	11		1.18		4.08	是
	12		1.21		4.04	是
	13		1.12		4.05	是
	14		1.15		3.88	是
	15		1.12		4.12	是

经验证，对有证标准样品（编号为 2031121、2031124、2031126 和 2031137）进行 3 次重复性测定，所有前处理位测定结果均在其保证值范围内，符合标准方法要求，相关验证材料见附件 6。

A.3.2 残留考察（必要时）

分析高浓度标准样品后，在同一前处理位分析空白样品各 5 次。本次验证单位均未配备自动取样及稀释功能，残留考察可不开展。

A.4 方法性能指标验证

A.4.1 空白测定值及标定

按照分析方法标准规定进行至少 2 个实验室空白样品测定和标定。实验室空白测定结果及标定情况见表 A.6，相关验证材料见附件 7。

表 A.6 空白/标定

单位：mg/L

序号	空白样品测定结果	标定结果 (k)	是否符合标准要求 (是/否)
达州	0.5L	0.9823	是
	0.5L	0.9823	是
青白江	0.33	0.992	是
	0.27	0.999	是
阿坝	0.26	0.9911	是
	0.30	0.9930	是
龙泉	0.19	0.989	符合
	0.21	0.988	符合

经验证，实验室空白测定结果及标定结果满足要求，相关验证材料见附件 8。

A.4.2 方法检出限及测定下限

按照 HJ 168 附录 A.1 (a)，按照样品分析的全部步骤，在每个前处理位（水浴加热位）分析空白样品，将测定结果换算为样品的浓度，按公式 (1) 计算方法检出限。以 4 倍的检出限作为测定下限，检出限及测定下限计算结果见表 A.7。

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S$$

式中：MDL—方法检出限；

t(n-1, 0.99)—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）的系数；

S—n 次重复测定的标准偏差。

表 A.7 方法检出限及测定下限

单位：（mg/L）

平行样品号	测定值				
	宜宾	阿坝	达州	龙泉	青白江
1	0.18	0.31	1.5	0.19	0.279
2	0.31	0.28	1.6	0.21	0.295
3	0.21	0.36	1.6	0.23	0.247
4	0.17	0.33	1.6	0.28	0.271
5	0.12	0.4	1.5	0.28	0.279
6	0.31	0.38	1.6	0.28	0.255
7	0.28	/	1.5	0.35	0.279
8	0.25	/	/	/	/
9	0.31	/	/	/	/
10	0.28	/	/	/	/
11	0.32	/	/	/	/
12	0.36	/	/	/	/
平均值	0.258	0.34	1.5571	0.26	0.272
标准偏差（mg/L）	0.073	0.05	0.0535	0.051	0.016
方法检出限（mg/L）	0.3	0.2	0.168	0.15	0.1
测定下限（mg/L）	1.2	0.8	0.672	0.6	0.4
标准中检出限要求（mg/L）	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
标准中测定下限要求（mg/L）	/	/	/	/	/

经验证，高锰酸盐指数自动分析方法检出限和测定下限符合《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）的要求，相关验证材料见附件 8。

A.4.3 精密度

A4.3.1 重复性

固定同一前处理位（水浴加热位），按照自动分析仪全程序操作，选用 2 个实际样品分别进行 6 次测定，计算相对标准偏差，测定情况见表 A.8。

A 4.3.2 平行性

所有前处理位（水浴加热位），按照自动分析仪全程序操作，采用实际样品进行测定，计算相对标准偏差，测定情况见表 A.8。

表 A.8 精密度测定(重复性)

单位：（mg/L）

平行样品号		样品浓度						
		宜宾		阿坝	达州		龙泉	青白江
测 定	1	0.97	0.97	1.3	2.9	2.3	1.38	1.97

结果	2	0.97	0.97	1.26	3.0	2.1	1.46	2.12
	3	0.95	1.0	1.29	3.0	2.0	1.46	2.02
	4	0.97	1.1	1.36	3.0	2.0	1.42	2.02
	5	0.97	0.94	1.36	3.0	1.9	1.38	2.21
	6	1.05	1.0	1.33	3.0	1.9	1.46	1.99
平均值（单位）		0.98	0.997	1.32	2.98	2.03	1.43	2.06
标准偏差（单位）		0.035	0.055	0.040	0.041	0.151	0.039	0.090
相对标准偏差(%)		3.6	5.6	3.0	1.4	7.4	2.8	4.5
标准要求的相对标准偏差(%)		重复性：实验室相对标准偏差 4.2%（4 mg/L 葡萄糖标准溶液）						

表 A.8 精密度测定(平行性)

单位：（mg/L）

平行样品号		样品浓度					
		宜宾	阿坝	达州		龙泉	青白江
测定结果	1	1.27	0.99	3.1	2.1	1.43	1.89
	2	1.3	1.07	3.1	2.4	1.3	1.95
	3	1.32	1.0	3.4	2.2	1.44	1.97
	4	1.26	1.0	3.4	2.3	1.47	1.95
	5	1.29	1.02	3.5	2.5	/	2.05
	6	1.3	1.01	3.9	2.3	/	1.95
平均值（单位）		1.29	1.02	3.4	2.3	1.41	1.96
标准偏差（单位）		0.022	0.03	0.2966	0.1414	0.075	0.05
相对标准偏差(%)		1.7	2.9	8.7	6.1	5.3	2.6
标准要求的相对标准偏差(%)		再现性：实验室总相对标准偏差 5.2%（4 mg/L 葡萄糖标准溶液）					

经验证，对不同浓度的地表水实际样品样品分别进行 6 次重复性测定，相对标准偏差符合《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）重复性要求。对浓度对不同浓度的地表水实际样品样品分别进行 6 次再现性测定，相对标准偏差符合《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）再现性（平行性）要求。相关验证材料见附

件 9。

A.4.4 正确度

采用低、高不同浓度有证标准物质任选三个前处理位，重复测定 3 次。标准样品的正确度测定结果见表 A.9。

表 A.9 正确度测定（有标准样品）

单位：（mg/L）

平行 样品号	宜宾		阿坝		达州		龙泉		青白江	
	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203
	1121	1126	1137	1124	1137	1124	1137	1124	1137	1124
1	1.01	4.16	3.95	1.28	3.7	1.3	4.11	1.25	4.02	1.25
2	0.92	4.18	3.93	1.21	3.6	1.2	4.05	1.25	4.02	1.26
3	0.97	4.24	3.89	1.26	3.6	1.3	4.02	1.33	4.01	1.28
平均	0.967	4.193	3.92	1.25	3.6	1.3	4.06	1.28	4.02	1.26
标准样品 浓度 μ^*	1.03 $\pm$ 0.14	4.15 $\pm$ 0.32	3.81 $\pm$ 0.36	1.21 $\pm$ 0.18	3.81 $\pm$ 0.36	1.21 $\pm$ 0.18	3.81 $\pm$ 0.36	1.21 $\pm$ 0.18	3.81 $\pm$ 0.36	1.21 $\pm$ 0.18

注：*为标准样品的标准值 $\pm$ 不确定度（K=2）。

经验证，对以上标准样品进行 3 次重复测定，测定结果均在给定浓度范围内，符合《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）的要求，相关验证材料见附件 10。

A.5 人机比对

选用高、低两个不同浓度有证标准样品，饮用水、水源水、地表水和地下水四种实际样品各两个不同批样品做人机比对，以手工分析结果做为真值计算相对误差，测定结果见表 A.10。

表 A.10 人机比对结果

结果 单位	样品来源/名称	手工测定结果 (mg/L)	仪器测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
宜宾	有证标准样品 1	0.93	1	7.5
		0.89	0.95	6.7
		1.06	1.08	1.9
	有证标准样品 2	4.26	4.29	0.7
		4.36	4.41	1.1

结果 单位	样品来源/名称	手 工 测 定 结 果 (mg/L)	仪 器 测 定 结 果 (mg/L)	相对误差 (%)
	地表水	4.29	4.32	0.7
		1.3	1.32	1.5
		1.27	1.29	1.6
		1.22	1.26	3.3
	地下水	0.34	0.35	2.9
		0.31	0.28	-9.7
		0.27	0.3	11.1
阿坝	有证标准样品 1	1.21	1.26	4.1
	有证标准样品 2	3.87	3.73	3.6
	饮用水	0.78	0.76	2.6
	水源水	1.18	1.22	3.4
	地表水	1.18	1.14	3.4
	地下水	3.28	3.1	5.5
达州	有证标准样品 1	3.7	3.6	1.4
	有证标准样品 2	1.2	1.3	4.0
	地表水	3.2	3.2	0
	地下水	2	2.2	4.8
龙泉	有证标准样品 1	1.28	1.25	-2.3
	有证标准样品 2	4.16	4.11	-1.2
	地表水	2.19	2.17	-0.9
		1.32	1.3	-1.5
	地下水	0.47 (< 0.5)	0.4 (< 0.5)	0
青白江	有证标准样品 1	1.22	1.24	1.6
	有证标准样品 2	3.98	4	0.5
	地表水	2.08	2.12	1.9
	地下水	0.5L	0.5L	0

经验证，对不同浓度有证标准样品，饮用水、水源水、地表水和地下水四种实际样品各两个不同批样品做人机比对，以手工分析结果做为真值计算相对误差，测定结果要求，相关验证材料见附件 11。

A.6 实际样品测定

A.6.1 样品采集和保存

分别按照 GB11892、HJ91.2 和 HJ 164 的要求进行地表水和地下水样品的采集和保存，样品采集和保存情况见表 A.11。

表 A.11 样品采集和保存

序号	样品类型	采样依据	样品保存方式
1	地表水	HJ91.2; GB 11892	加硫酸至 pH1-2; 0-5℃
2	地下水	HJ 164; GB 11892	加硫酸至 pH1-2; 0-5℃

经验证，地表水、地下水样品采集和保存能力满足《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）要求，样品采集、保存和流转相关证明材料见附件 12。

A.6.2 样品测定结果

对采集的地表水样品测定结果见表 A.12，相关原始记录见附件 12。

表 A.12 实际样品测定

单位：（mg/L）

结果 单位	样品类型	测定结果	样品类型	测定结果
宜宾	地表水	1.27	地下水	0.52
		1.3		0.28
		1.32		0.31
		1.26		0.46
		1.29		0.28
		1.30		0.33
		1.24		0.33
		1.32		0.35
		1.27		0.35
		1.34		0.39
		1.37		0.3
		1.35		0.42
阿坝	地表水	1.22	/	/
达州	地表水	3.2	地下水	2.2
龙泉	地表水 1	2.17	地表水 2	1.3
青白江	地表水	2.12	/	/

A.7 验证结论

综上所述，本实验室人员通过培训，依据《水质高锰酸盐指数的测定》（GB 11892）进行自动分析方法验证和实际样品测试，所用自动分析仪器设备、标准物质、关键试剂耗材、采取的质量保证和质量控制措施，以及经验证测试得出的方法检出限、测定下限、精密度和正确度，均满足标准方法相关要求，验证合格。

- 附件 1 验证人员培训、能力确认及持证情况等证明材料
- 附件 2 仪器设备的溯源证书及结果确认等证明材料
- 附件 3 有证标准物质证书及关键试剂耗材验收材料
- 附件 4 环境条件监控原始记录
- 附件 5 作业指导书及分析原始记录
- 附件 6 系统效果验证（标准样品）和残留考察记录
- 附件 7 实验室空白样品测定和标定记录
- 附件 8 检出限和测定下限验证原始记录
- 附件 9 精密度验证原始记录
- 附件 10 正确度验证原始记录
- 附件 11 人机比对验证原始记录
- 附件 12 实际样品分析等相关原始记录和监测报告

参 考 文 献

- [1]GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制
- [2]GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
- [3]GB/T 35655 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 色谱分析
- [4]HJ/T 100 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
- [5]HJ 164 地下水环境监测技术规范
- [6]HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- [7]RB/T 208 化学实验室内部质量控制 比对试验

附表 1

四川省生态环境监测系统水质高锰酸盐指数自动分析仪配备及使用情况调研表

序号	测站名称	省份	分析项目	仪器生产厂家	型号	与仪器对应的标准分析方法	是否进行手工比对	比对结果相对误差%	备注
1	四川省广安生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	201W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	$\leq \pm 5\%$	颜色判断终点
2	武胜县环境监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM206W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-10%	颜色判断终点
3	乐山市峨眉山生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	上海净信	JX-G7063	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否		颜色判断终点
4	四川省成都生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM 201W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	$\leq 15\%$	颜色判断终点
5	成都市污染源监测中心青白江监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM206W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	10%以内	颜色判断终点
6	成都市污染源监测中心龙泉驿监测站	四川	高锰酸盐指数	济南盛泰	ST108M	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否		颜色判断终点
7	成都市污染源监测中心双流监测站	四川	高锰酸盐指数	力合科技	ART700	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-10%	颜色判断终点
8	成都市污染源监测中心郫都监测站	四川	高锰酸盐指数	上海安杰	APA-500	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	2.4%-5.9%	颜色判断终点
9	成都市污染源监测中心武侯监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM200W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5-10%	颜色判断终点
10	成都市污染源监测中心成华监测站	四川	高锰酸盐指数	德合创睿	iCR3000	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-10%	颜色判断终点

序号	测站名称	省份	分析项目	仪器生产厂家	型号	与仪器对应的标准分析方法	是否进行手工比对	比对结果相对误差%	备注
11	成都市污染源监测中心彭州监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM202W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	3%	颜色判断终点
12	成都市污染源监测中心都江堰监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	201W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否		颜色判断终点
13	眉山市青神生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	北京瑞升特	CFA-3000	无	否	/	电位判断终点
14	眉山市东坡生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	202W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否	/	颜色判断终点
15	四川省宜宾生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	青岛顺昕	顺昕 1600 型	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	≤5%	颜色终点判断
16	四川省凉山生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	上海安杰	APA-500	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	3%-6%	颜色判断终点
17	四川省遂宁生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	宁波然诺	RN6001	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-15%	颜色判断终点
18	巴中市平昌生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	青岛顺昕	顺昕 1600 型	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-10%	颜色判断终点
19	四川省阿坝生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	上海安杰	安杰 APA-500	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否		颜色判断终点
20	阿坝州金川生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	德合创睿	ICR3000	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否	/	颜色判断终点
21	阿坝州汶川生态环境监测站	四川	高锰酸盐指数	吉天仪器	FIA-6000+	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	否		电位判断终点
22	四川省达州生态环境监测中	四川	高锰酸盐指数	上海安杰环	APA-500	水质 高锰酸盐指数的测定	是	4%-8%	颜色判断

序号	测站名称	省份	分析项目	仪器生产厂家	型号	与仪器对应的标准分析方法	是否进行手工比对	比对结果相对误差%	备注
	心站			保科技		(GB 11892-89)			终点
23	内江市资中生态环境监测中心站	四川	高锰酸盐指数	青岛顺昕	1600L	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	3%-6%	颜色判断 终点
24	四川省生态环境监测总站	四川	高锰酸盐指数	上海北裕	CGM206W	水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	是	5%-10%	颜色判断 终点

附表 2

水质高锰酸盐指数自动分析仪配备及使用情况调研表

单位名称	类别	测试项目	标准方法	生产厂家	型号	是否实际使用	数据量	使用过程中发现问题	使用意愿
江西省生态环境监测中心	水和废水(含降水)	高锰酸盐指数	水质 高锰酸盐指数的测定 GB 11892-89	青岛顺昕	顺昕 1600 型智能机器人分析系统(高锰酸盐指数)	是	50	无	非常建议使用
江西省南昌生态环境监测中心	水和废水(含降水)	高锰酸盐指数	水质 高锰酸盐指数的测定 GB 11892-89	上海安杰		是	100 个/月	机械小故障	非常建议使用
江西省赣州生态环境监测中心	水和废水(含降水)	高锰酸盐指数	水质 高锰酸盐指数的测定 GB 11892-89	青岛顺昕	顺昕 1600	是	1	无	好
上海市环境监测中心	水和废水(含降水)	高锰酸盐指数	水质 高锰酸盐指数的测定 GB 11892-89	上海北裕	CGM400	是	1	1. 前期使用比较好, 测量准确, 后期监测数据不太稳定。2. 对浑浊样品测定有一定的约束性	愿意使用

附表 3

水质高锰酸盐指数自动分析仪品牌调研表

品牌	顺昕	安杰	北裕	济南盛泰		普洛斯	盛奥华	天尔	睿科	埃仑通用	然诺科仪	谱育科技
原理	颜色移动判断滴定终点	/	依据颜色变化判断滴定终点	高锰酸钾氧化-ORP 终点判定法		/	其它原理	其他原理	仿生颜色识别原理	人眼视觉模拟	/	模拟人眼视觉识别
型号	1600 型	AJ-5100	CGM205W	ST108M1	ST1900	NovaPA60	6B-200 (M)	/	AT 100	AL-GM100 型	RN6002	SUPEC 5000
量程	/	0-4.5mg/L	0-5mg/l	0.05-5.0 mg/L	0.05-5mg /L	0.2 ~ 8.0mg/L	0.05-10mg/L (分段)		0.5-4.5	0-5mg/l	0-100mg/L	/
重现性	/	RSD ≤ 5.0%	3%	± 3%	4%	≤ 3%	± 3%	≤ ± 2%	/	2%	RSD < 2%	/
准确度	/	10%	3%	± 2%	± 5%	± 3%	± 10%	≤ ± 5%	/	± 3%	≤ 2%	/
最低检出限	/	<0.07mg/L	0.05mg/l	0.01mg/L	0.05mg/L	0.01mg/L	0.05mg/L	/	/	0.05mg/L	0.05mg/L	/
分辨率	/	1ul	0.05mg/l	0.01mg/L	0.02mg/L	1 μ L	0.01mg/L	/	/	1uL	0.001mg/L	/
单次检测时间	/	3 min50s/样品	6min	5min	7.5min	≤ 3 分 40 秒/样品 (连续测定)	20 分钟	/	1min	4min	< 5min	/
样品盘位	/	48 位	54 位	54 位	29 个	36 孔位	/	/	54 位	/	/	/
加热位	12 位	3 位	7 位	/	6 个	9 孔	/	/	16 位	/	/	/
加热方式	水浴	红外加热	水浴	水浴		多功能水浴	/	/	水浴消解位	微沸水浴氧化设计	/	沸水浴
恒温滴定温控范围	可调	40-210℃	可调	60℃-80℃		60℃-100℃可调	室温 - 200℃	/	/	/	/	70℃-80℃
温控精度	/	0.1℃	/	/	/	± 0.1℃	/	/	/	/	/	/
其他	独立的试剂添加位、滴定分析位；滴定最小体积：< 0.02ml	独立的试剂添加位、滴定分析位以及废液排放位	最小滴定 0.02-0.07 ml (可调节)	加样精度达到 5‰，双滴定位	滴定精度 ≤ 0.03ml	自适应当地大气压调整沸点；采用独特的双滴定系统；酸法和碱法	12 个/批；波长范围：520nm ± 1nm	340-900nm；4 个检测位	4 通路滴定位	滴定及加样精度达到 6‰	/	/