

四川省生态环境政策法规研究会团体标准
实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证
技术规范（征求意见稿）

编

制

说

明

《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》编制组

2024 年 5 月

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准的必要性.....	1
2.1 环境监测实验室自动化发展需求.....	1
2.2 环境监测实验室化学需氧量自动化仪器使用需求.....	2
2.3 环境管理工作的需求.....	2
3. 国内外相关情况.....	2
3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准.....	2
3.2 我国相关规范及标准.....	3
4. 技术文件制订的基本原则和技术路线.....	3
4.1 技术文件制订的基本原则.....	3
4.2 技术文件制订的技术路线.....	4
5. 技术文件主要技术内容及说明.....	4
5.1 适用范围.....	4
5.2 规范性引用文件.....	5
5.3 术语和定义.....	5
5.4 方法验证的总体要求.....	6
5.5 机构基本条件.....	7
5.6 方法性能指标验证.....	9
5.7 实际样品和人机比对.....	13
5.8 方法验证报告及记录.....	15
6. 方法验证.....	15
6.1 方法验证方案.....	15
6.2 验证实验室和验证人员.....	16
6.3 方法验证过程.....	17
6.4 方法验证结论.....	17
7. 参考文献.....	18
附件 方法验证报告.....	19

《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范

（征求意见稿）》

编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2023 年 11 月，四川省成都生态环境监测中心站和四川省生态环境监测总站向四川省生态环境政策法制研究会提交了《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》立项申请表，经专家评审，2023 年 1 月，此项团体标准获得批准立项，项目信息在全国团体标准信息平台网站（<https://www.ttbz.org.cn/Home/Show/69880>）予以公示。

《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》标准编制组成员单位于 2022 年向四川省生态环境厅申报并通过了四川省生态环境保护重点科技项目计划课题《实验室常规项目全自动分析系统方法验证与质量控制技术规范研究》（项目计划编号：2023HB41）。该标准立项申请的基础是基于此课题的研究成果。

1.2 工作过程

2024 年 1 月，《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》获得批准立项，并在全国团体标准信息平台网站公示。

2024 年 2 月-5 月，技术规范起草阶段，完成 6 家实验室方法验证，编制标准文本及文本编制说明稿，形成征求意见稿。

2. 标准的必要性

2.1 环境监测实验室自动化发展需求

2019 年生态环境部发布《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》提出“大力推进新技术新方法在生态环境监测领域的应用；监测手段从传统手工监测向天地一体、自动智能、科学精细、集成联动的方向发展；到 2025 年，科学、独立、权威、高效的生态环境监测体系基本建成，统一的生态环境监测网络基本建成”等生态环境监测要求。2020 年和 2022 年，生态环境部发文《关于推进生态环境监测体系与监测能力现代化的若干意见》、《生态环境智慧监测创新应用试点工作方案》，夯实生态环境监测基础，明确提升装备能力，实现监测感知高效化、数据集成化、分析关联化、应用智能化、测管一体化、服务社会化。相关文件都明确了，要将自动智能作为发展的目标之一。

“十四五”期间，国内相关生产厂家相继推出常规项目全自动化设备，包括化学需氧量、高锰酸盐指数、石油类、动植物油、挥发酚、阴离子表面活性剂、氨氮、总氮、总磷等，某一分析项目至少有两个以上厂家生产，其中化学需氧量和高锰酸盐指数生产厂家至少在 5 家

以上。自动分析仪按照相关标准方法进行设计，从基本原理、取样量、过程等都符合现有环境监测行业标准，用仪器设备全部替代了手工操作，解放人力。这一类产品市场上属于较新兴产品，不断有厂家投身其中，产品推陈出新较快，也良莠不齐。更重要的是，国内外缺乏针对此类全自动分析系统的标准技术规范（或要求），难以从法规标准的层面去规范它们。在这种情况下，此类全自动分析系统数据质量难以保证，而且从资质认定的角度分析，也存在方法偏离、不准使用的风险。综上，相关的技术规范（或要求）迫在眉睫，它不单可以保证此类仪器的数据质量，而且规范的前提下打通了使用的限制，能够让其广泛使用，解放人力。

2.2 环境监测实验室化学需氧量自动化仪器使用需求

化学需氧量（ COD_{Cr} ）是地表水环境质量和污染源监督性监测常规指标，也是许多工程项目的总量控制指标，在生态环境保护中十分重要。近年来，地方生态环境监测任务逐年剧增，从“十三五”到“十四五”，国家地表水环境监测网断面由 2050 个调整增加至 3646 个。针对 COD_{Cr} 的监测任务也越来越重，而它的现行有效监测标准方法基本原理为滴定法，全过程都由人工操作，分析过程不仅繁琐，所用化学试剂毒性较大，分析人员存在毒性暴露风险，迫切需要自动化分析仪把人力从低效且存在毒性暴露风险的工作中解放出来。

为了规范生态环境监测机构在使用化学需氧量全自动分析仪，确保方法验证过程科学合理，评价尺度客观一致，制定本技术规范。

2.3 环境管理工作的需求

近年来，随着“两高”司法解释的出台，环境管理要求的逐步加严，监测分析方法标准的准确性和可靠性受到空前关注。生态环境监测数据应具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性，而生态环境监测分析方法的验证过程是否规范将直接影响监测工作开展的规范性与监测结果的代表性。

现有关于水质化学需氧量分析方法针对手工分析而制定，国内暂未出台关于化学需氧量全自动分析仪的分析方法，在实际工作中，机构对该设备在使用前是否该进行方法验证及方法验证参数无所适从。为提高监测数据的代表性和准确性，进一步提高环境监测自动分析仪方法验证的规范性，亟须制定适用于生态环境监测自动分析仪方法验证技术要求。

3. 国内外相关情况

3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准

为了进一步了解国外仪器相关标准制定的现状，标准编制筹备组广泛查阅了国外关于常规项目全自动分析仪的相关标准和资料，并对标准进行了仔细研究，为《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》的制订提供了可靠保障。ISO 标准和 EPA 标准都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

全自动仪器分析方法如 AOAC Official Method 978.01 《Phosphorus (Total) in Fertilizers Automated Method》First Action 1978 Final Action 1980。

美国 EPA 针对自动化仪器的应用，颁布了一系列的技术标准，如《Automated Water

Monitoring Instrument for Phosphorus Content》、《Good Automated Laboratory Practices : Draft : EPA's Recommendations for Ensuring Data Integrity in Automated Laboratory Operations with Implementation Guidance》。在后一个标准中，对自动化实验室提出人员、仪器设备、质量保证、标准操作程序、记录和档案等多方面的要求，尤其在质量保证方面，从仪器的日常使用作业指导书、期间核查等提出了具体要求。

3.2 我国相关规范及标准

我国目前全自动仪器分析方法，少部分以独立的方法形式发布，如《肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》(GB/T 22923-2008)、《橡胶 总硫、总氮含量的测定 自动分析仪法》(GB/T 40723-2021)、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671-2013)、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)等，但针对满足常规分析方法的全自动分析仪，则缺少有力的方法来源支撑。仅个别分析方法，如《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2018)在文中提及自动萃取仪的应用，对能实现全过程自动分析的仪器则没有任何使用前后的要求。

针对全自动分析仪器的生产和出厂验收，我国从 2003 年开始就陆续颁布了《总磷水质自动分析仪》(HJ/T 103)、《高锰酸盐指数水质自动分析仪》(HJ/T 100)等技术要求；地方标准中也颁布了类似的自动分析仪技术要求，如湖南省质量技术监督局《铜水质自动分析仪技术要求》(DB43/T 490-2009)、《镉水质自动分析仪技术要求》(DB43/T 491-2009)等。这些标准规定了全自动仪器的技术性能要求和性能试验方法，适用于该类仪器的研制生产和性能检验，但在全自动分析仪日常使用的方法验证未进行要求，无法为仪器使用方提供全面的仪器使用前验证指导建议。

从检测工作的方法验证要求看，有针对化学分析的《化学分析方法验证确认和内部质控要求》(GB 32465)，有环境监测行业《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168)，以及 2024 年 1 月份由中国环境监测总站发布的《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》、《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定》。这些文件均未对自动化仪器的使用提出针对性的解决办法，导致日常工作中检测机构常在全自动分析仪器使用过程中出现无法可依的情况，因人而异，对同类型的全自动仪器使用情况两级分化。

4.技术文件制修订的基本原则和技术路线

4.1 技术文件制订的基本原则

标准编制筹备组本着科学性、先进性和可操作性为原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善，制定本文件。不仅考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性及前瞻性。为满足化学需氧量全自动分析仪监测的需求，本文件的制定原则是：

- (1) 仪器监测原理必须满足对应监测分析标准方法的要求。
- (2) 监测各项关键指标的设定必须与标准方法一致；
- (3) 使用前，开展全自动分析仪的方法验证。通过方法验证，确保人员熟练操作全自动

分析仪、环境条件满足仪器正常运行要求、标准样品试剂耗材符合使用要求、分析结果准确可靠；

(4) 使用中，开展全自动分析仪的质量控制和质量保证。通过质量控制和质量保证措施的运用，确保日常监测工作的顺利开展，全自动分析仪的运用具有可实施性，能控制仪器各项指标和性能，确保监测数据的真实性和准确性；

(5) 全自动分析仪的应用还能满足监测数据的快速性和新颖性，可推广使用。

4.2 技术文件制订的技术路线

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）^[1]、《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）中的有关规定，有关全自动在线分析仪的方法验证要求是对国内外方法标准、实际使用情况以及使用全自动分析仪的用户意见与需求等充分调研、分析的基础上制定。技术路线如下图所示：

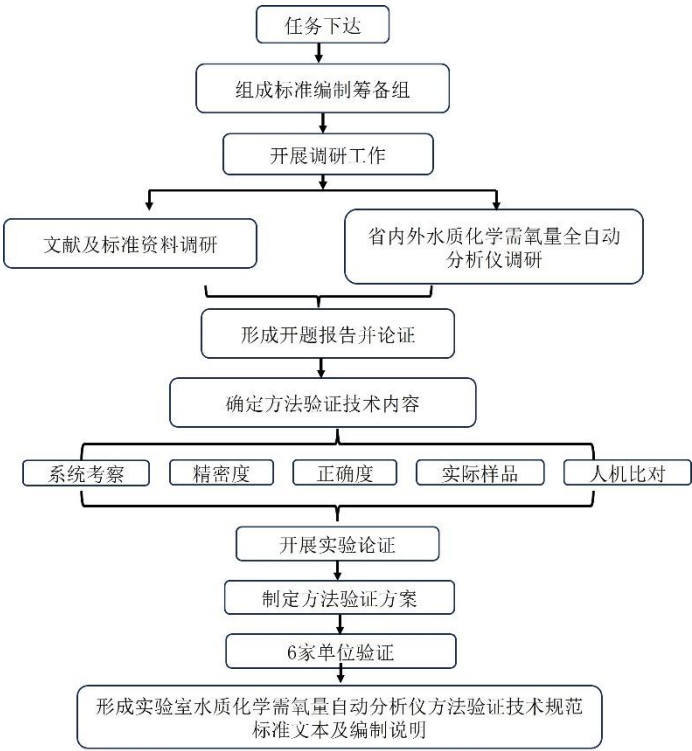


图 1 技术文件制订的技术路线图

5 技术文件主要技术内容及说明

5.1 适用范围

本文件给出了实验室水质化学需氧量自动分析仪开展检测工作前，对自动分析仪系统适用性、自动分析仪的特性、方法特性指标、人机比对等进行验证的要求。

本文件适用于实验室水质化学需氧量自动分析仪使用前开展方法验证。

5.2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水监测技术规范
HJ 168	环境监测分析方法标准制修订技术导则
HJ 354	水污染源在线监测系统验收技术规范
HJ 828	水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法

5.3 术语和定义

本技术规定共给出 9 个术语和定义，其中化学需氧量定义来源于《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》。重复性、正确度以及空白试验定义来源于《环境监测分析方法标准制订技术导则》。人机比对定义参考《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》。化学需氧量全自动分析仪，全自动分析仪方法验证、残留警戒值、前处理位为本文件新界定的。

5.3.1 化学需氧量全自动分析仪

参照 HJ 828，实际样品分析时，水质化学需氧量低于 50mg/L 和高于 50mg/L 的实际样品分析标定浓度不同。分析设备配置包含前处理消解模块、低浓度分析模块（适用于范围：COD_{Cr} 浓度≤50mg/L）和高浓度分析模块（适用于范围：50mg/L<COD_{Cr} 浓度≤700mg/L），高、低浓度分析模块又包含试剂加注单元、分析单元、数据采集与处理单元以及其它辅助设备。因此本文件中化学需氧量自动分析仪定义为能代替实验室手工分析，完成自动消解、滴定、计算过程的分析仪。

5.3.2 全自动分析仪方法验证

引自《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》中 3.2 “方法验证”定义为机构通过核查或试验活动，提供客观有效证据证明满足监测方法规定的要求。因此，本文件规定实验室在首次使用全自动分析仪之前，对其出具的数据质量进行验证，一般情况下，方法验证的内容应包含（但不限于）全自动分析系统的适应性、空白试验、准确度（正确度和精密度）、检出限和定量限、稳定性、检测能力、测量不确定度等。

5.3.3 残留警戒值

参考《化学需氧量(COD_{Cr})水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》中 3.9“记忆效应”定义为指仪器完成某一标准溶液或试样测量后，仪器管路中的残留对下一个测量结果的影响程度。因此本文件中残留警戒值定义为完成某浓度样品分析后，仪器中残留物质对后续测量结果产生不可忽视影响的最低浓度。

5.3.4 人机比对

参考《化学需氧量(COD_{Cr})水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》中 5.5.10 “实际水

样比对”，将在线分析和 HJ 828 对同一实际水样进行 n 次分析，以手工法测定的水样平均值作为真值，计算在线分析仪分析结果的相对误差和绝对误差。本文件中人机比对定义为将人工与自动分析仪测定结果进行比较，衡量自动分析仪测定结果的准确性。

5.3.5 前处理位

指在水质化学需氧量自动分析仪的构成中，实现样品前处理（消解）的部件单元，包括单个或多个前处理的位置。

5.4 方法验证的总体要求

5.4.1 方法验证的时机

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化学需氧量自动分析仪之前。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。

5.4.2 方法验证的内容

5.4.2.1 系统适应性

确定分析方法标准要求的试剂耗材和标准物质、仪器、人员、环境和技术支撑等各方面是否满足特定检测过程的要求。包括试剂耗材和标准物质验收；全自动分析仪部件校准或检定以及溯源确认；对人员开展标准方法、自动仪器操作和日常维护培训，对人员进行使用仪器进行授权和能力确认；将全自动仪器设备正常工作需要的环境条件形成文件，对影响仪器正常使用和检测数据质量的关键环境条件进行监测、控制和记录；编制全自动分析仪操作技术规程，内容包含全自动仪器的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求等；编制全自动分析仪专用分析原始记录，满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性。

5.4.2.2 仪器适应性

确定仪器原理、管理要求、分析条件、自检和性能是否满足分析方法要求。按照全自动分析仪器对应方法标准的具体条款进行原理确认，影响数据结果的关键环节的原理必须严格遵照分析方法标准要求；仪器应张贴仪器管理登记牌，除应有仪器名称、型号、生产单位、出厂编号等基础信息外，还应将仪器构成简图、对应分析方法标准等信息；参考标准方法，根据仪器实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置，仪器条件应与原始记录中实际分析条件一致；检查仪器各部件，调整仪器至正常工作状态；检查仪器各个试剂，保证足量且质量、有效期符合要求；接通电源后，按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的预热时间进行预热运行，以使各部分功能稳定。仪器制造商提供的操作说明中有仪器的校正要求的，按照要求进行校正；仪器的性能验证，包括对全自动仪器前处理效果、干扰和残留等开展验证。

5.4.2.3 方法特性指标验证

指空白检测、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。

5.4.2.4 人机比对

依据标准方法的适用范围，实际样品应包括项目相应标准方法里面所有类型基底，如地表

水、生活污水、工业废水等（其中至少一种实际样品有检出）。样品涵盖低浓度和高浓度。

5.5 机构基本条件

5.5.1 人员

实验室应安排具有资格的人员负责方法验证计划的制定和实施。参加方法验证的人员应接受拟验证方法的相关培训，熟悉和掌握标准方法原理、仪器使用和维护、试验步骤、数据处理方法以及质量控制技术等。并对人员进行授权和能力确认。

5.5.2 仪器设备

提供材料证明水质化学需氧量自动分析仪分析原理、分析条件、数据表征、量值核查等均能满足分析方法标准（HJ 828）的要求。

a) 仪器原理确认

按照分析方法标准（HJ 828）对水质化学需氧量自动分析仪进行原理确认，接受模拟人眼对滴定终点的判断。

b) 量值核查

开展水质化学需氧量自动分析仪整机或计量部件校准或核查。

注射进样模块：试剂（重铬酸钾）加入量精度 $\pm 0.015\text{ mL}$ （参考手工分析移液管的移液精度）。消解模块：温度控制误差（包括温场均匀性误差和消解温度示值误差）；滴定精度 $\pm 0.05\text{ mL}$ （参考手工分析滴定管精度）；由颜色传感器确定滴定终点。

c) 仪器管理要求

除日常管理需要的仪器信息外，还需有仪器构成简图、对应分析方法标准等信息。

仪器结果简图如下图所示：

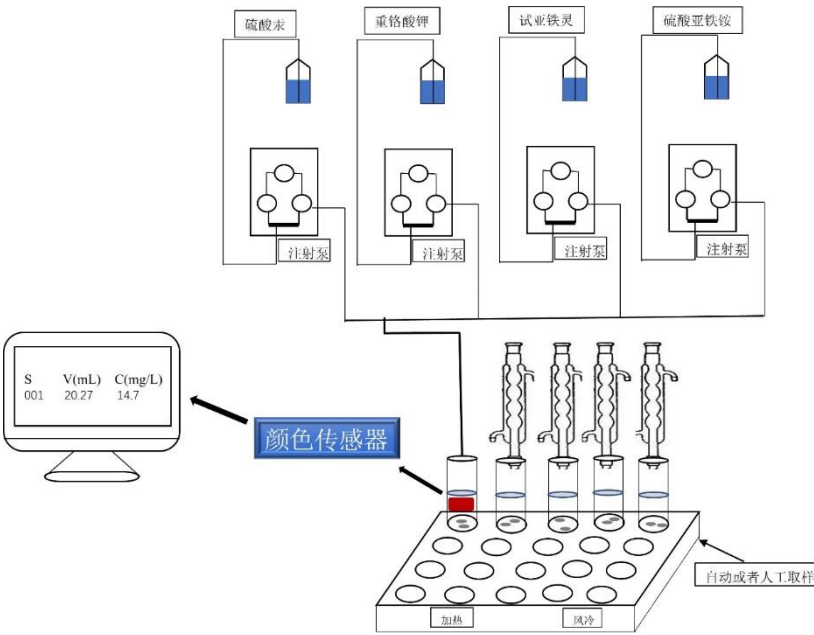


图 2 自动分析仪结构简图

d) 仪器分析条件

根据仪器实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置，仪器关键条件（如取

样量、试剂量等）应与分析方法标准（HJ 828）一致。

e) 检测数据表征

水质化学需氧量自动分析仪应提供分析方法标准计算所需要的数据信息，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，计算出的检测结果与仪器提供的检测结果应一致。

化学需氧量的质量浓度 ρ (mg/L) 按公式 (1) 计算：

$$\rho = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_1 ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_2 ——加热回流时所取水样的体积，ml；

f——样品稀释倍数；

8000—— $1/4 O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度 C 按公式 (2) 计算：

$$C(\text{mol/L}) = (5.0\text{mL} \times C_0)/V \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_0 ——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，ml。

5.5.3 标准物质及主要试剂耗材

按照分析方法标准（HJ 828）的要求准备试剂、耗材和标准物质。应考虑试剂材料与水质化学需氧量自动分析仪的分析条件的适应，对关键试剂重铬酸钾需要按分析方法标准要求进行验收。

5.5.4 环境条件

根据《检验检测机构资质认定通用要求》（RB/T 214-2017）4.3.1 和 4.3.4 条款，机构应按照标准方法或技术规范的要求设置开展验证方法的监测活动场所，充分识别包括采样及现场监测、样品前处理、分析测试、结果计算等监测工作各个环节的环境影响因素，采取措施防止干扰或者交叉污染。

根据《生态环境监测机构资质认定补充要求》第十一条，如果标准方法或相关技术规范中提出了环境条件的控制要求，应配置相应的设备或设施，监测、控制和记录实际环境条件，确认是否满足标准方法要求。

5.5.5 技术支撑

a) 作业指导书：应编制水质化学需氧量自动分析仪操作技术规程，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。

b) 分析原始记录：应编制水质化学需氧量自动分析仪专用分析原始记录，满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性。如果自动分析仪能提供满足信息要求的原始记录表单，可纳入体系文件受控管理并使用。

5.6 方法性能指标验证

5.6.1 方法性能指标验证要求

5.6.1.1 测试仪器条件

在进行样品分析测试前，每个前处理位均应使用有证标准样品做验证（在方法标准的检测范围内，至少包括低浓度和高浓度有证标准样品），结果均须在保证值范围。若结果不在保证值范围，应进行二次验证。若该前处理位的两次测定结果均无法满足保证值要求，应在维修后再验证。

工位考察：COD 分析仪具有 n 个前处理位（消解位），选择高浓度样品（浓度为 50-700mg/L）和低浓度样品（浓度为 $<50\text{mg/L}$ 左右）分两轮在每个前处理位进行全部消解。

除去标定，空白外，其余前处理位全部放置有证标准样品。上一批放置标定、空白样品的前处理位，下一批实验中全部放置同样浓度的有证标准样品，完成全部前处理位的考察。若某些工位的考察结果不在保证值范围内，应在该工位进行二次验证。

全部消解位低浓度工位考察：2001181 ($28.2\pm 2.7\text{ mg/L}$)，若一次考察不能全部合格，需进行第二次考察；全部消解位高浓度工位考察：2001186 ($242\pm 14\text{ mg/L}$)，若一次考察不能全部合格，需进行第二次考察。两次考察均不能通过，则该工位需停止使用或者维修后确认合格后再使用。

6 台实验室，在高浓度和低浓度工位考察中，部分实验室在两次考察后，所有的工位结果都在测试结果的不确定度范围内。

残留警戒值：分别对低浓度分析模块（适用范围：CODCr 浓度 $\leq 50\text{mg/L}$ ）和高浓度分析模块（适用范围： $50\text{mg/L}<\text{CODCr}$ 浓度 $\leq 700\text{mg/L}$ ）进行考察。连续分析接近分析模块测定上限浓度样品和空白样品，空白样品测定结果应符合方法标准中空白样品的要求（高浓度分析中，700mg/L 样品后的空白样品若高于检出限 4mg/L ，记录其滴定体积和测定浓度）；若空白样品结果不满足要求，逐级降低测试浓度进行考察。当空白样品满足要求时，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。

低浓度残留：测定 2001170 ($48.1\pm 2.8\text{ mg/L}$) 后测定空白样品，测定次数 $n\geq 2$ 组；高浓度残留：测定 700mg/L 后测定空白样品，测定次数 $n\geq 2$ 组。

在 6 家实验室，除了一家仪器工作过程可以自动取样、消解、滴定分析外，其余仪器为人工取样，自动消解滴定分析。两者区别在于前者样品管是独立的，消解杯和滴定杯是循环使用的，容易造成残留影响，因此该类设备的残留警戒值确认非常必要；后者样品管、消解杯、滴定杯对每一个样品是相对独立的，理论上不存在残留影响。在本次验证中，对两种工作方式的设备进行的全面的考察，考察结果为在测定范围内，高浓度样品分析后对后续样品不存在残留影响。

5.6.1.2 检出限和测定下限

按照 HJ 168 附录 A.1.1 (b)，取浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行方法检

出限验证，测定检出限应达到分析方法标准（HJ 828）的要求。以 4 倍检出限作为测定下限。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，按照样品分析的全部步骤，重复至少 7 次平行样品分析。原则上，平行样品需放置在不同前处理位：如前处理位数 ≤ 7 ，则样品平行测定次数 $n=7$ ，覆盖所有前处理位；如果前处理位数 >7 ，所有前处理位都尽量考察， t 值经查阅得到（ n 原则上不大于 21），按公式（3）计算方法检出限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S \quad (3)$$

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， $t_6=3.143$ ；

S — n 次重复测定的标准偏差。

以 4 倍检出限作为测定下限。

6 家实验室考察检出限时，重复分析平行样品数为 8-18 次，检出限和测定下限汇总见表 5-1，都低于 HJ 828 检出限要求。

表 5-1 检出限和测定下限汇总表

实验室号	1	2	3	4	5	6
检出限 (mg/L)	3.4	2.6	2.6	1.3	3.6	1.1
测定下限(mg/L)	13.6	10.4	10.4	5.2	14.4	4.4

5.6.1.3 测定范围确认

低浓度分析模块：测定浓度为 15 mg/L~17mg/L（测定下限）、48 mg/L~50mg/L 的有证标准样品（ $n=3$ ），若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。

高浓度分析模块：测定浓度为 50 mg/L~52mg/L、700mg/L 的有证标准样品（ $n=3$ ），若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。参考有证标准样品统计，15 mg/L ~17 mg/L 自配标液不确定度为理论真值的 $\pm 15\%$ （参考 2001180 和 2001172，取二者均值）；48 mg/L ~52mg/L 自配标液不确定度为理论真值的 $\pm 6\%$ （参考 2001170 和 2001162，取二者均值）。700mg/L 自配标液，不确定度为理论真值的 $\pm 8\%$ （参考 2001186 和 2001178，取二者均值）。（参考有证标样统计值，见表 5-2）

表 5-2 部分化学需氧量有证标准样品统计值（mg/L）

标准样品编号	真值范围	不确定度与理论真值相对误差%
2001180	12.6 $\pm$ 1.6	12.7
2001172	15.2 $\pm$ 2.6	17.1
2001170	48.1 $\pm$ 2.8	5.8
2001162	51.5 $\pm$ 3.2	6.2
2001173	33.6 $\pm$ 2.8	8.3
2001181	28.2 $\pm$ 2.7	9.6

2001186	242±14	5.8
2001178	265±26	9.8

本次方法验证测试标准样品为 2001180 (12.6 mg/L±1.6mg/L)、2001172 (15.2 mg/L±2.6mg/L)、2001170 (48.1 mg/L±2.8mg/L)、2001162 (51.5 mg/L±3.2mg/L)、自配标准溶液 50mg/L 和 700mg/L。6 家实验室仪器测定范围汇总见表 5-3，都满足标准 HJ 828 测定浓度要求。

表 5-3 测定范围汇总表

实验室号	低浓度范围结果 (mg/L)		高浓度范围结果(mg/L)	
1	14.8	47.7	52.8	674
2	14.6	47.3	51.8	703
3	17.4	49.0	49.0	719
4	15.5	48.4	52.5	691
5	16.1	51.7	49.7	707
6	12.6	49.2	52.9	679

1 号、2 号、3 号、4 号和 5 号实验室测试浓度为 2001172 (15.2 mg/L±2.6mg/L)、2001170 (48.1 mg/L±2.8mg/L)、2001162 (51.5 mg/L±3.2mg/L) 和自配标准溶液 700mg/L；6 号实验室测试浓度为 2001180 (12.6 mg/L±1.6mg/L)、自配标准溶液 50mg/L、2001162 (51.5 mg/L±3.2mg/L) 和自配标准溶液 700mg/L。本次方法验证 6 家实验室全自动分析仪在 COD_{Cr} 浓度 ≤50mg/L 时，测定范围为测定下限 < COD_{Cr} 浓度 ≤50mg/L；50mg/L < COD_{Cr} 浓度 ≤700mg/L 时，该范围内测定结果都可靠。

5.6.1.4 精密度

在标准方法适用范围内，选择高、低浓度有检出的实际样品，分别对低浓度分析模块(适用范围: COD_{Cr} 浓度 ≤50mg/L)和高浓度分析模块(适用范围: 50mg/L < COD_{Cr} 浓度 ≤700mg/L)进行精密度考察。若仪器只有一个分析模块或实际工作中只涉及一种浓度范围的样品，可只做该浓度范围内的精密度考察。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。

随机选取 6 个不同的前处理位，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。标准样品为 2001181 (参考值 28.2 mg/L ± 2.7 mg/L) 和 2001186 (参考值 242 mg/L ± 14 mg/L)。

表 5-4.1 标准样品精密度汇总表

实验室号	2001181 (参考值 28.2±2.7 mg/L)			2001186 (参考值 242±14 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	S _i	RSD	$\bar{x}_i$	S _i	RSD
1	27.4	0.34	1.2	242	3.22	1.3
2	28.6	2.55	8.9	239	11.0	4.6
3	29.1	1.14	3.9	253	1.75	0.7

4	28.4	0.50	1.8	247	1.63	0.7
5	26.9	0.67	2.5	236	3.35	1.4
6	28.5	1.69	5.9	245	1.83	0.7
$\bar{x}_i$	28.15			243.67		
S	0.83			6.06		
RSD (%)	2.94			2.49		
重复性限r	3.08			13.72		
再现性限R	3.92			21.56		

六家实验室分别对 2001181(参考值 28.2 mg/L±2.7 mg/L)和 2001186(参考值 242 mg/L±14 mg/L)两种有证标准物质进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~8.9%和 0.7%~4.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.94%和 2.49%; 重复性限分别为 3.08mg/L、13.72mg/L; 再现性限分别为 3.92mg/L、21.56mg/L。

表 5-4.2 实际样品精密度汇总表 (mg/L)

实验室号	地表水			废水		
	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)
1	12.7	1.58	12.4	199	2.16	1.1
2	13.4	0.30	2.2	101	8.83	8.8
3	25.1	1.33	5.3	168	2.58	1.5
4	10.7	0.64	5.9	123	3.36	2.7
5	28.1	0.80	2.9	149	12.0	8.0
6	22.3	0.44	2.0	261	2.56	1.0

六家实验室对多种不同行业、COD_{Cr} 浓度范围为 11 mg/L~260mg/L 的实际样品进行分析测定, 包括地表水、生活污水、工业废水等, 所得的相对标准偏差范围为 1.0%~12.4%。

5.6.1.4 正确度

采用高、低浓度有证标准物质, 分别对低浓度分析模块(适用范围: COD_{Cr} 浓度≤50mg/L)和高浓度分析模块(适用范围: 50mg/L<COD_{Cr} 浓度≤700mg/L)进行正确度考察。若仪器只有一个分析模块或实际工作中只涉及一种浓度范围的样品, 可只做该浓度范围内的正确度考察。随机选取前处理位, 重复测定次数 n≥3, 结果应在有证标准物质保证值范围内(K=2)。

分别对有证标准样品 30 mg/L、250 mg/L 左右浓度的有证标准样品进行测定, 每个样品测试 3 次。

表 5-5 方法准确度数据汇总表

实验 室号	2001181 (参考值 28.2±2.7 mg/L)		2001186 (参考值 242±14 mg/L)	
	$\bar{x}_i$	RE _i	$\bar{x}_i$	RE _i
1	27.2	3.5	241	0.5
2	28.1	0.4	246	1.7

3	29.8	5.6	253	4.7
4	27.9	1.2	247	1.9
5	28.7	1.7	238	1.9
6	27.4	2.9	244	0.8
$\overline{RE}$	2.5		1.9	
$S_{\overline{RE}}$	1.9		1.5	

六家实验室分别对 2001181（参考值： $28.2 \text{ mg/L} \pm 2.7 \text{ mg/L}$ ）和 2001186（参考值： $242 \text{ mg/L} \pm 14 \text{ mg/L}$ ）低、高 2 种不同含量水平的有证标准样品进行测定，相对误差的范围分别为 0.4%~5.6%、0.5%~4.7%。相对误差均值分别为：2.5%和 1.9%，相对误差的标准偏差分别为：1.9%和 1.5%。相对误差最终值分别为： $2.5\% \pm 3.8\%$ 和 $1.9\% \pm 3.0\%$ 。

5.7 实际样品和人机比对

自动分析与手工分析结果进行比对，采用有证标准样品和实际样品比对两种方式。

有证标准样品选用高、低两个不同浓度；实际样品应覆盖自动分析仪适用的所有类别：包括但不限于地表水、生活污水、工业废水，每种样品至少两个不同批样品。实际工作中不涉及的类型，可以不考察。

方法性能指标验证合格后，在机构内部按照自身管理体系要求开展一次完整的监测活动，包括但不限于：样品采集和保存、样品制备、分析测试、质量控制、结果计算和出具监测报告等。

在标准方法适用范围内的每种基质类型中，至少选择一个有检出的实际样品进行测定，应尽量选择与精密度验证不同的样品。实际样品种类为：地表水（2 种）、生活污水（2 种）和工业废水（2 种）。各 3 个平行样。同批次带有证标样分析。实际样品手工分析同时进行（每个样品测定 3 次），带有证标准样品分析(质控样品测定 3 次)。

六家实验室分别对地表水、生活污水和工业废水进行比对分析，样品中 $\text{COD}_{\text{Cr}} < \text{方法测定下限}$ （ 16.0 mg/L ）时，相对误差范围为 1.5%~25.8%； $16.0 \text{ mg/L} \leq \text{COD}_{\text{Cr}} \leq 50.0 \text{ mg/L}$ 时，相对误差范围为 0.0%~5.6%； $\text{COD}_{\text{Cr}} > 50.0 \text{ mg/L}$ 时，相对误差范围为 0.3%~9.1%。

表 5-6 实际样品和人机比对数据汇总表 (mg/L)

实验室号	地表水 1			地表水 2			工业废水 1			工业废水 2			生活污水 1			生活污水 2		
	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i
1	13.3	14.1	5.5	11.9	12.6	5.9	89.5	96.0	6.7	101	97.4	3.7	123	125	1.2	\	\	\
2	2.1	2.7	20.8	13.6	13.0	4.4	206	191	8.2	60.5	60.0	0.9	421	407	3.4	\	\	\
3	7.3	7.7	4.3	23.7	24.7	4.1	433	428	1.3	377	403	6.3	10.7	10.3	3.2	29.0	28.3	2.4
4	4.7	6.3	25.8	17.9	17.7	1.1	102	105	2.4	180	198	9.1	45.0	42.0	7.1	159	159	0.3
5	18.5	19.6	5.6	23.3	24.1	3.1	410	420	2.3	140	138	1.4	12.9	12.7	1.5	229	246	6.8
6	8.0	7.5	6.3	7.8	7.4	6.0	52.3	52.3	0.0	7.0	7.1	1.4	263	260	1.2	22.5	22.5	0.0

注: $A_{\bar{x}_i}$ 为各实验室化学需氧量自动分析仪 3 次测定均值; $B_{\bar{x}_i}$ 为各实验室参与方法验证人员按照 HJ 828 手工测定 3 次均值; RE_i 相对误差。

$$RE_i = \frac{|A_{\bar{x}_i} - B_{\bar{x}_i}|}{B_{\bar{x}_i}} \times 100\%$$

5.8 方法验证报告及记录

方法验证的过程及结果应形成报告，并经技术审核和批准。方法验证报告的内容应至少包括：方法名称、适用范围，系统适应性确认结果，自动分析仪特性验证结果，方法性能指标验证结果，人机比对结果，实际样品监测过程与结果，方法验证结论，报告编制人、审核人、批准人的识别及日期等。方法验证过程中应记录的内容至少包括：验证人员的培训和技术能力确认的相关记录；验证所用仪器设备的相关信息；标准物质及关键试剂耗材的验收记录；环境条件监控的相关记录；自动分析仪特性指标验证的相关记录；方法性能指标验证相关记录；实际样品采集、保存、流转、前处理、分析和质量控制的相关记录；监测报告等。保存方法验证报告和全过程的记录，确保方法验证过程可追溯，验证结果可复现。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

参照 HJ 168-2020 的规定，分别组织 6 家有资质的实验室开展方法验证。根据影响方法的工位、检出限、精密度和准确度、人机比对的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

6.1.1 工位考察和残留限值考察

全部消解位低浓度工位考察：2001181 ($28.2 \text{ mg/L} \pm 2.7 \text{ mg/L}$)，若一次考察不能全部合格，需进行第二次考察；全部消解位高浓度工位考察：2001186 ($242 \text{ mg/L} \pm 14 \text{ mg/L}$)，若一次考察不能全部合格，需进行第二次考察。

低浓度残留：测定 2001170 ($48.1 \text{ mg/L} \pm 2.8 \text{ mg/L}$) 后测定空白样品，做 3 组；高浓度残留：测定 700 mg/L 后测定空白样品，做 3 组。

6.1.2 检出限

使用 0.025 mol/L 的重铬酸钾溶液对该方法的检出限进行研究。六家验证单位各自对浓度分别为 10 mg/L 左右的样品平行测定 ≥ 7 次，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中规定，根据 n 次测定的标准偏差 S ，计算方法的检出限，并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。最后汇总六家验证单位所得检出限的结果。

6.1.3 测定范围确定

低浓度分析模块：测定浓度为 $15 \text{ mg/L} \sim 17 \text{ mg/L}$ (测定下限)、 $48 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ mg/L}$ 的有证标准样品 ($n=3$)，若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。

高浓度分析模块：测定浓度为 $50 \text{ mg/L} \sim 52 \text{ mg/L}$ 、 700 mg/L 的有证标准样品 ($n=3$)，若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。

参考有证标准样品统计，15 mg/L～17 mg/L 自配标液不确定度为理论真值的±15%；48mg/L～52mg/L 自配标液不确定度为理论真值的±6%；700 mg/L 自配标液，不确定度为理论真值的±8%。

6.1.4 精密度

在标准方法适用范围内，选择高、低浓度有检出的实际样品，分别对低浓度分析模块（适用范围：COD_{Cr} 浓度≤50mg/L）和高浓度分析模块（适用范围：50 mg/L<COD_{Cr} 浓度≤700 mg/L）进行精密度考察。

随机选取 6 个不同的前处理位，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。

6.1.5 正确度

分别对有证标准样品 30 mg/L、250 mg/L 左右浓度的有证标准样品进行测定，每个样品测试 3 次。

6.1.6 实际样品测定和人机比对

在标准方法适用范围内的每种基质类型中，至少选择一个有检出的实际样品进行测定，应尽量选择与精密度验证不同的样品。

实际样品种类为：地表水（2 种）、生活污水（2 种）和工业废水（2 种）。各 3 个平行样。同批次带有证标样分析。实际样品手工分析同时进行（测定平行样 n=3），样品类别及数量与仪器分析一致。分析过程带有证标准样品分析(测定平行样 n=3)。

6.2 验证实验室和验证人员

参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）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，组织 6 家有资质的实验室进行验证。1-四川省凉山生态环境监测中心站、2-四川省阿坝生态环境监测中心站、3-四川省宜宾生态环境监测中心站、4-四川省德阳生态环境监测中心站、5-四川省遂宁生态环境监测中心站、6-成都市污染源中心金牛监测站。验证人员基本情况见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证实验室、验证人员基本情况表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限	验证单位
刘瑶	女	38	副主任/高级工程师	环境监测	15	四川省凉山生态环境监测中心站
胡绍德	男	36	工程师	环境监测	14	
朱健美	女	37	主任/高级工程师	环境监测	13	四川省阿坝生态环境监测中心站
杨敏	女	42	高级工程师	环境监测	17	
陈江	女	40	高级工程师	化学	13	四川省宜宾生态环境监测中心站
余利军	女	47	高级工程师	分析化学	17	
李水秀	女	30	工程师	环境监测	4	四川省德阳生态环境监测中心站

万小超	男	34	工程师	环境监测	7	境监测中心站
田婷婷	女	36	工程师	环境监测	13	四川省遂宁生态环 境监测中心站
胡秀婷	女	30	工程师	环境监测	8	
田羽	男	37	高级工程师	环境保护	14	成都市污染源中心
王冰冰	女	24	\	环境工程	1	金牛监测站

6.3 方法验证过程

(1) 首先, 通过调查省内环境监测系统化学需氧量全自动分析仪现使用情况, 根据调查表, 选择不同厂家的仪器进行方法验证原则, 确定参与方法验证单位。按照验证方案准备实验用品, 与验证单位商定验证时间。在方法验证前, 要求参加验证的人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中使用的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤等等符合方法相关要求。待验证的全自动分析仪状态良好。

(2) 汇总 6 家验证实验室的方法验证试验结果, 编制形成方法验证报告, 详见附件 1。

6.4 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) 的要求, 六家有资质的实验室测定的结果表明:

(1) 检出限:

六家单位分别对浓度为 10 mg/L 和 5 mg/L 左右样品进行分析, 仪器分析方法的检出限均小于 4mg/L。

(2) 精密度:

六家实验室分别对 2001181 (参考值 28.2 mg/L $\pm$ 2.7 mg/L) 和 2001186 (参考值 242 mg/L $\pm$ 14 mg/L) 两种有证标准物质进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~8.9%和 0.7%~4.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.94%和 2.49%; 重复性限分别为 3.08 mg/L、13.72mg/L; 再现性限分别为 3.92 mg/L、21.56 mg/L。

六家实验室对多种不同行业、COD 浓度范围为 11 mg/L~260 mg/L 的实际废水样品进行分析测定, 包括地表水、生活污水、工业废水等, 所得的相对标准偏差范围为 1.0%~12.4%。

(3) 准确度:

六家实验室分别对 2001181 (参考值: 28.2 mg/L $\pm$ 2.7mg/L) 和 2001186 (参考值: 242 mg/L $\pm$ 14mg/L) 低、高 2 种不同含量水平的有证标准样品进行测定, 相对误差的范围分别为-3.5%~5.6%、-1.9%~4.7%。相对误差均值分别为: 2.5%和 1.9%, 相对误差的标准偏差分别为: 1.9%和 1.5%。相对误差最终值分别为: 2.5% $\pm$ 3.8%和 1.9% $\pm$ 3.0%。

(4) 比对结果: 六家实验室分别对辖区内地表水、生活污水和工业废水进行比对分析, 样品中 COD_{Cr}<方法测定下限 (16.0 mg/L) 时, 相对误差范围为 1.5%-25.8%; 16.0 mg/L $\leq$ COD_{Cr} $\leq$ 50.0 mg/L 时, 相对误差范围为 0.0%-5.6%; COD_{Cr}>50.0 mg/L 时, 相对误差范围为 0.3%-9.1%。

(5) 该技术规范能够较好地指导化学需氧量全自动分析仪的实验室方法验证。

7 参考文献

- [1] GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 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 91.1 污水监测技术规范
- [5] HJ 91.2 地表水监测技术规范
- [6] HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则
- [7] HJ 212 污染物 在线监控（监测）系统数据传输标准
- [8] HJ 354 水污染源在线监测系统验收技术规范
- [9] HJ 377 化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法
- [10] HJ 630 环境监测质量管理技术 导则
- [11] HJ 828 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- [12] RB/T 208 化学实验室内 部质量控制 比对试验GB 41616 印刷工业大气污染物排放标准

附件

方法验证报告

方法名称：实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证
技术规范

项目承担单位：四川省成都生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站

验证单位：四川省凉山生态环境监测中心站、四川省阿坝生态环境监测中心
站、四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省德阳生态环境监测中心站、四川省
遂宁生态环境监测中心站、成都市污染源中心金牛监测站

项目负责人及职称：侯晓玲（高级工程师）

通讯地址及电话：成都市锦江区海桐街 69 号 电话：13541172025

报告编写人及职称：李亚琴（工程师）、屈秋（高级工程师）

报告日期：2024 年 4 月 25 日

1.原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-四川省凉山生态环境监测中心站、2-四川省阿坝生态环境监测中心站、3-四川省宜宾生态环境监测中心站、4-四川省德阳生态环境监测中心站、5-四川省遂宁生态环境监测中心站、6-成都市污染源中心金牛监测站。对《实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限	验证单位
刘瑶	女	38	副主任/高级工程师	环境监测	15	四川省凉山生态环境监测中心站
胡绍德	男	36	工程师	环境监测	14	
朱健美	女	37	主任/高级工程师	环境监测	13	四川省阿坝生态环境监测中心站
杨敏	女	42	高级工程师	环境监测	17	
陈江	女	40	高级工程师	化学	13	四川省宜宾生态环境监测中心站
余利军	女	47	高级工程师	分析化学	17	
李水秀	女	30	工程师	环境监测	4	四川省德阳生态环境监测中心站
万小超	男	34	工程师	环境监测	7	
田婷婷	女	36	工程师	环境监测	13	四川省遂宁生态环境监测中心站
胡秀婷	女	30	工程师	环境监测	8	
田羽	男	37	高级工程师	环境保护	14	成都市污染源中心金牛监测站
王冰冰	女	24	\	环境工程	1	

附表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	仪器厂家	型号	出厂编号	前处理位	仪器状态
四川省凉山生态环境监测中心站	上海北裕	182	15100007000302	16	良好
四川省阿坝生态环境监测中心站	青岛顺昕	1500	BAABZA139048	20	良好
四川省宜宾生态环境监测中心站	青岛顺昕	1500	BBAABD16008	20	良好
四川省德阳生态环境监测中心站	宁波然诺	RN6100	016100COD623Cr2	20	良好
四川省遂宁生态环境监测中心站	上海仪乐	TS-7300	703201202057	12	良好
成都市污染源中心金牛监测站	四川晟实	TA2100	TA2100TA524	8	良好

附表 1-3 使用试剂（溶剂）登记表

验证单位	试剂（溶 剂）名称	生产厂家	规格	纯度	备注
四川省凉山生态环境	重铬酸钾标准溶液	西陇科学股份有限公司	1000mL	99.95~100.05%	2103152

境监测中心站	硫酸亚铁铵标准溶液	广东光华科技股份有限公司	500mL	≥99.5	20201029
	硫酸	四川西陇科学有限公司	500mL	95.0~98.0%	2306021
	硫酸银	天津市光复科技发展有限公司	25g	≥99.5	20231219
	硫酸亚铁铵	国药集团化学试剂有限公司	500g	99.0~101.0%	20150521
	1,10-菲啰啉	广东光华科技股份有限公司	5g	分析纯	20220301
四川省阿坝生态环境监测中心站	重铬酸钾	天津市瑞金特化学品有限公司	500g	优级纯	/
	化学需氧量标准物质 (1000mg/L)	坛墨质检-标准物质中心	20mL	/	/
	硫酸亚铁铵	成都市科龙化工试剂厂	500g	分析纯	/
	硫酸	成都市科隆化学品有限公司	500mL	分析纯	/
	硫酸银	成都市科隆化学品有限公司	25g	分析纯	/
	试亚铁灵指示剂	天津傲然精细化工研究所	100mL	分析纯	/
四川省宜宾生态环境监测中心站	重铬酸钾	天津市光复科技发展有限公司	500g	优级纯	/
	硫酸亚铁铵	天津市大茂化学试剂厂	500g	分析纯	20160325
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司	500g	分析纯	20160316
	硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司	250g	分析纯	20130617
	硫酸	川东化工	500mL, 2500mL	优级纯	20230401, 20231101
	硫酸银	成都市科隆化学品有限公司	100g	分析纯	2022120201
	1,10-菲啰啉	成都市科隆化学品有限公司	5g	分析纯	2022101401

四川省德阳生态环境监测中心站	重铬酸钾	国药集团化学试剂有限公司	500g	优级纯	20160218
	硫酸亚铁铵，六水	成都市科隆化学品有限公司	500g	优级纯	2021112401
	硫酸	成都市科隆化学品有限公司	500mL	优级纯	2022091701
	硫酸银	成都市科隆化学品有限公司	100g	分析纯	2020121801
	硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司	250g	分析纯	20141121
	1,10-菲罗啉，一水	成都市科隆化学品有限公司	5g	分析纯	2019102201
	七水合硫酸亚铁	天津市科密欧化学试剂有限公司	500g	优级纯	Q/12KM 4469-2019
	化学需氧量标准溶液	家有色金属及电子材料分析测试中心 国标（北京）检验认证有限公司	10mg/mL	/	24D10155 2025.01.10
四川省遂宁生态环境监测中心站	重铬酸钾	坛墨质检科技股份有限公司	0.25 和 0.025mol/L	/	B23080264(2025.2.21) B23110261(2025.4.14)
	硫酸亚铁铵	广东光华化学有限公司	0.05mol/L、 0.005mol/L	/	/
	硫酸银	国药集团化学试剂有限公司	100g	分析纯	/
	浓硫酸	重庆川东化工集团有限公司	500mL	优级纯	/
	硫酸汞	泰兴市化学试剂厂	100g/L	/	/
	1,10-菲罗啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	5g	分析纯	/
	七水硫酸亚铁	成都市科隆化学品有限公司	500g	分析纯	/
成都市污染源中心金牛监测站	硫酸	四川西陇科学有限公司	500mL	优级纯	210809
	重铬酸钾标准溶液	成都市科隆化学品有限公司	500mL（0.25 和 0.025mol/L）	分析纯	2024040101 2024040102

	硫酸汞	贵州铜仁银湖化工有限公司化学试剂厂	100g	分析纯	7783-35-9
	硫酸亚铁铵	天津市科密欧化学试剂有限公司	500g	分析纯	/
	1,10-菲啰啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	5g	分析纯	/
	硫酸亚铁	成都市科隆化学有限公司	500g	分析纯	7782-63-0
	邻苯二甲酸氢钾	成都市科隆化学有限公司	100g	基准试剂	20231101
	硫酸银	光复精细化工研究所	100g	分析纯	20201126

1.2 工位考察

每次样品分析按照 HJ 828 分析要求，除去双空白，双标定后，其余样品位进行有证标准样品分析，每个工位测定结果在标准值范围内视为合格。附表 1-3 为 6 家实验室低浓度样品分析工位考察原始测试数据，附表 1-4 为 6 家实验室低浓度样品分析工位考察原始测试数据。

附表 1-3 低浓度样品工位考察结果 (mg/L)

实验室号		1	2	3	4	5	6
工位 (mg/L)	1	/	28.5	35.0	27.3	28.1	11.8
	2	/	28.1	35.0	26.8	29.8	13.7
	3	/	30.0	36.4	29.0*	28.1	11.9
	4	/	28.7	33.5	29.5	28.2	13.2
	5	29.1	30.4	33.7	28.4	26.6	12.8
	6	29.1	29.7*	32.4	28.7	26.4	13.0
	7	28.3	26.8	35.8	27.7	28.2	11.9
	8	29.0	29.0	35.6	28.0	26.5	12.8
	9	29.3	30.7	34.8	29.1	26.6	/
	10	29.0	28.5*	35.5	28.4	26.8	/
	11	28.8	28.1	35.3	28.2	26.6	/
	12	29.3	27.1	33.4	28.6	27.1	/
	13	28.9	29.5	33.9	28.4	/	/
	14	29.2	29.6	34.9	28.2	/	/
	15	28.9	28.3	33.5	29.6	/	/

实验室号		1	2	3	4	5	6
	16	28.9	30.0*	34.9	29.3	/	/
	17	/	30.8	35.9	29.1	/	/
	18	/	29.0	35.9	29.8	/	/
	19	/	29.8*	32.7	30.1	/	/
	20	/	/	33.7	28.6	/	/
有证标样真值范围 (mg/L)		2001164:29.9±2.1	2001181:28.2±2.7	2001173:33.6±2.8	2001181:28.2±2.7	2001181:28.2±2.7	2001180:12.6±1.6

附表 1-4 高浓度样品工位考察结果 (mg/L)

实验室号		1	2	3	4	5	6
工位 (mg/L)	1	/	251	274	244	244	244
	2	/	228	276	245	233	244
	3	/	234*	275	247	231	244
	4	/	232	280	246	231	244
	5	243	229	276	248	236	248
	6	241	250	276	248	239	247
	7	236	252	277	246	241	/
	8	245	236	279	246	233	/
	9	244	230	280	244	233	/

实验室号		1	2	3	4	5	6
	10	243	229*	276	248	234	/
	11	242	233	279	246	233	/
	12	244	242	278	247	239	/
	13	238	232	276	244	/	/
	14	245	241	274	248	/	/
	15	242	246	277	248	/	/
	16	242	238	276	247	/	/
	17	/	239	280	246	/	/
	18	/	244	279	248	/	/
	19	/	235	275	246	/	/
	20	/	/		246	/	/
有证标样真值范围 (mg/L)		2001186:242±14	2001186:242±14	201178:265±26	2001186:242±14	2001186:242±14	2001186:242±14

注：加*工位为二次验证后通过。

1.3 仪器残留警戒值确认

附表 1-5 为 6 家全自动分析仪在低浓度测定范围和高浓度测定范围内仪器残留警戒值原始测试数据。每个浓度和空白测试次数≥2。

附表 1-5 低浓度残留

实验室号	低浓度残留警戒值							高浓度残留警戒值	
	测试结果（mg/L）								
1	残留值	47.3	47.9	46.9	47.6	47.1	48.3	691	689
	空白样	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
2	残留值	46.6	46.3	48.9	/	/	/	676	681
	空白样	2.5	2.6	2.3	/	/	/	<4	<4
3	残留值	49.1	50.6	/	/	/	/	723	715
	空白样	<4	<4	/	/	/	/	<4	<4
4	残留值	47.3	47.3	48.3	48.5	50.2	49.6	704	707
	空白样	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
5	残留值	51.6	52.0	51.6	51.1	52.8	51.2	690	691
	空白样	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
6	残留值	48.8	48.9	48.8	49.1	50.7	49.6	680	681
	空白样	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4

1.4 方法的检出限和测定下限数据

附表 1-6 为 6 家实验室全自动化学需氧量分析仪检出限的原始测试数据。

附表 1-6 检出限原始测试数据

实验室号		1	2	3	4	5	6
	1	10.0	11.3	10.8	4.1	11.7	5.7
	2	9.0	11.6	12.4	4.6	12.4	5.6

实验室号		1	2	3	4	5	6
测定次数 /测定值 (mg/L)	3	9.5	9.1	12.3	4.4	12.7	5.6
	4	11.6	9.7	11.5	4.4	12.5	5.4
	5	11.7	9.5	12.6	5.1	12.1	6.0
	6	12.9	10.6	10.1	4.9	12.1	5.4
	7	9.2	9.2	11.3	5.2	13.1	4.8
	8	10.5	9.4	10.0	5.1	12.7	5.2
	9	9.8	9.2	10.8	4.9	16.8	/
	10	10.4	9.5	11.5	4.2	12.3	/
	11	9.4	/	/	4.6	13.5	/
	12	/	/	/	4.1	13.6	/
	13	/	/	/	5.6	/	/
	14	/	/	/	5.4	/	/
	15	/	/	/	4.9	/	/
	16	/	/	/	5.7	/	/
	17	/	/	/	5.6	/	/
	18	/	/	/	4.6	/	/
标准偏差 (mg/L)		1.24	0.92	0.91	0.52	1.34	0.36
t 值		2.764	2.821	2.821	2.567	2.718	2.998
检出限 (mg/L)		3.4	2.6	2.6	1.3	3.6	1.1
测定下限(mg/L)		13.7	10.3	10.3	5.3	14.5	4.4

1.5 测定范围

附表 1-7 为 6 家实验室全自动化学需氧量分析仪高浓度和低浓度范围确认测定原始数据。

附表 1-7 浓度范围确认测定原始数据

低浓度范围测试 (mg/L)							高浓度范围测试 (mg/L)						
实验室号	低点测试浓度			高点测试浓度			实验室号	低点测试浓度			高点测试浓度		
1	14.9	14.9	14.7	47.6	47.1	48.3	1	52.4	53.2	52.8	677	672	674
2	15.0	13.7	15.1	46.6	46.3	48.9	2	51.8	53.7	49.9	695	706	708
3	17.4	17.4	17.4	49.3	49.1	48.7	3	48.7	49.5	48.9	723	720	715
4	16.0	15.5	15.0	48.5	48.1	48.6	4	52.8	52.8	52.0	691	692	691
5	15.2	16.3	16.7	51.6	52.0	51.6	5	48.3	50.2	50.6	704	707	711
6	11.9	13.2	12.8	49.6	48.3	49.7	6	52.6	53.6	53.6	680	681	677

测试有证标准样品为 2001172 (15.2 ± 2.6 mg/L)、2001162 (51.5 ± 3.2 mg/L)、2001170 (48.1 ± 2.8 mg/L)、2001180 (12.6 ± 1.6 mg/L) 和标准物质配制溶液 (50mg/L、700mg/L)

1.6 精密度

附表 1-8 和附 1-9 为 6 家实验室全自动化学需氧量分析仪实际样品测定精密度原始数据，附表 1-10 为有证标样测定精密度原始数据。

附表 1-8 精密度测试原始数据 (地表水)

实验室号	测定值 (mg/L)						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	11.2	12.5	11.4	12.6	13.1	15.6	12.7	12.4

2	13.7	13.4	12.9	13.2	13.7	13.4	13.4	2.2
3	27.4	25.0	25.3	24.4	24.9	23.4	25.1	5.3
4	10.3	11.0	10.5	11.0	10.0	11.8	10.7	5.9
5	28.8	27.7	29.2	28.3	27.1	27.7	28.1	2.9
6	22.1	21.5	22.5	22.7	22.6	22.3	22.3	2.0

附表 1-9 精密度测试原始数据（废水）

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	201	196	201	197	197	199	199	1.1
2	104	111	92.0	97.0	109	90.0	101	8.8
3	166	167	170	167	172	167	168	1.5
4	121	123	119	129	121	123	123	2.7
5	154	134	157	134	152	162	149	8.0
6	264	262	264	260	259	258	261	1.0

附表 1-10.1 有证标样精密度测试原始数据（2001181（参考值 28.2 ± 2.7 mg/L））

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	27.5	27.5	26.7	27.3	27.7	27.4	27.4	1.2
2	30.4	29.7	26.8	29.0	30.7	28.5	28.6	5.5

3	28.2	27.2	30.1	29.9	29.2	29.8	29.1	3.9
4	28.4	28.7	27.7	28.0	29.1	28.4	28.4	1.8
5	26.6	26.4	28.2	26.5	26.6	26.8	26.9	2.5
6	26.4	30.7	26.6	29.5	28.6	29.1	28.5	5.9

附表 1-10.1 有证标样精密度测试原始数据（2001186（参考值 242±14 mg/L））

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	243	241	236	245	244	243	242	1.3
2	229	250	252	236	230	229	239	4.6
3	252	252	253	255	256	252	253	0.7
4	248	248	246	246	244	248	247	0.7
5	236	239	241	233	233	234	236	1.4
6	244	244	244	244	248	247	245	0.7

1.7 正确度

附表 1-11 为 6 家实验室全自动化学需氧量分析仪实际样品测定精密度原始数据。

附表 1-11 正确度测试原始数据

低浓度	实验室号		1	2	3	4	5	6
	测试次数 (mg/L)	1	27.5	28.5	29.4	27.3	28.1	29.1
		2	27.5	28.1	29.4	26.8	29.8	25.7

		3	26.7	30.0	30.5	29.5	28.1	27.3
	平均值 (mg/L)		27.2	28.1	29.8	27.9	28.7	27.4
	有证标样真值范围 (mg/L)		2001181:28.2±2.7					
高浓度	实验室号		1	2	3	4	5	6
	测试次数 (mg/L)	1	241	250	252	248	239	244
		2	236	252	253	246	241	244
		3	245	236	255	246	233	244
	平均值 (mg/L)		241	246	253	247	238	244
	有证标样真值范围 (mg/L)		2001186:242±14					

1.8 实际样品分析和人机比对测试

附表 1-12 为 6 家实验室全自动化学需氧量分析仪实际样品测定和手工分析原始数据。

附表 1-12 实际样品分析和手工分析原始数据

样品类型	实验室号	自动仪测定 (mg/L)			相对标准 偏差 (RSD) %	均值 (mg/L)	手工分析测定 (mg/L)			相对标准 偏差 (RSD) %	均值 (mg/L)	相对误差%
		1	2	3			1	2	3			
地表水 1	1	12.5	12.8	14.7	9.0	13.3	14.0	15.4	12.8	9.3	14.1	5.3
地表水 2		11.2	12.5	11.9	5.5	11.9	12.8	12.3	12.8	2.1	12.6	6.1

工业废水 1		91.7	82.0	94.8	7.4	89.5	96.6	94.7	96.6	1.1	96.0	6.7
工业废水 2		102	99	101	1.5	101	95.4	99.3	97.4	2.0	97.4	3.6
生活污水		129	120	120	4.1	123	126	124	124	0.9	125	1.2
地表水 1	2	2.0	2.1	2.2	4.8	2.1	2.6	3.1	2.7	2.7	2.7	20.8
地表水 2		13.7	13.4	13.6	1.2	13.6	13.0	12.8	13.2	1.5	13.0	4.4
工业废水 1		212	195	212	4.8	206	198	191	183	3.9	191	8.2
工业废水 2		59.0	62.0	60.5	2.5	60.5	59.0	58.8	62.1	3.1	60.0	0.9
生活污水		406	428	430	3.2	421	398	406	418	2.5	407	3.4
地表水 1	3	7.0	7.0	8.0	7.9	7.3	7.0	8.0	8.0	7.5	7.7	4.3
地表水 2		23.0	24.0	24.0	2.4	23.7	23.0	26.0	25.0	6.2	24.7	4.1
工业废水 1		433	434	433	0.2	433	432	429	422	1.2	428	1.3
工业废水 2		380	370	382	1.7	377	403	399	406	0.9	403	6.3
生活污水 1		10.0	11.0	11.0	5.4	10.7	10.0	10.0	11.0	5.6	10.3	3.2
生活污水 2		29.0	29.0	29.0	0.0	29.0	29.0	29.0	27.0	4.1	28.3	2.4
地表水 1	4	3.8	5.1	5.2	16.6	4.7	6.0	7.0	6.0	9.1	6.3	25.8
地表水 2		18.7	17.4	17.5	4.0	17.9	18.0	17.0	18.0	3.3	17.7	1.1
工业废水 1		101	104	102	1.6	102	101	108	105	3.4	105	2.4
工业废水 2		180	178	181	0.9	180	202	187	204	4.7	198	9.1
生活污水 1		43.9	45.8	45.2	2.2	45.0	43.0	42.0	41.0	2.4	42.0	7.1
生活污水 2		160	160	156	1.2	159	157	162	158	1.7	159	0.3
地表水 1	5	18.0	19.5	18.1	4.3	18.5	18.9	20.3	19.7	3.6	19.6	5.6

地表水 2		24.1	23.0	22.8	3.0	23.3	22.7	24.5	24.9	5.0	24.1	3.1
工业废水 1		415	406	411	1.1	410	424	423	413	1.5	420	2.3
工业废水 2		134	134	152	7.2	140	138	145	131	4.8	138	1.4
生活污水 1		12.0	12.5	14.0	8.0	12.9	12.1	12.5	13.4	5.0	12.7	1.5
生活污水 2		229	229	230	0.2	229	246	242	251	2.0	246	6.8
地表水 1	6	7.2	9.5	7.3	16.7	8.0	7.5	7.6	7.4	1.5	7.5	6.3
地表水 2		7.6	8.3	7.6	5.0	7.8	7.3	7.4	7.3	0.5	7.4	6.0
工业废水 1		49.0	55.0	53.0	5.8	52.3	51.6	52.1	53.2	1.6	52.3	0.0
工业废水 2		7.0	6.7	7.5	5.7	7.0	7.2	7.0	7.2	1.9	7.1	1.4
生活污水 1		264	262	264	0.4	263	260	258	263	0.8	260	0.1
生活污水 2		22.7	22.6	22.3	0.9	22.5	21.8	23.2	22.6	3.1	22.5	1.4

2.方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室号	1	2	3	4	5	6
检出限 (mg/L)	3.4	2.6	2.6	1.3	3.6	1.1
测定下限(mg/L)	13.6	10.4	10.4	5.2	14.4	4.4

结论: 最大检出限 3.6 mg/L, 全自动分析仪方法检出限和测定下限都满足 HJ 828 要求。

2.2 方法测定范围汇总

附表 2-2 测定范围汇总表

实验室号	低浓度范围结果 (mg/L)		高浓度范围结果(mg/L)	
1	14.8	47.7	52.8	674
2	14.6	47.3	51.8	703
3	17.4	49.0	49.0	719
4	15.5	48.4	52.5	691
5	16.1	51.7	49.7	707
6	12.6	49.2	52.9	679

结论: 1 号、2 号、3 号、4 号和 5 号实验室测试浓度为 2001172 (15.2 mg/L $\pm$ 2.6mg/L)、2001170 (48.1 mg/L $\pm$ 2.8mg/L)、2001162 (51.5 mg/L $\pm$ 3.2mg/L) 和自配标准溶液 700mg/L; 6 号实验室测试浓度为 2001180 (12.6 mg/L $\pm$ 1.6mg/L)、自配标准溶液 50mg/L、2001162 (51.5 mg/L $\pm$ 3.2mg/L) 和自配标准溶液 700mg/L。本次方法验证 6 家实验室全自动分析仪在 COD_{Cr} 浓度 $\leq$ 50mg/L 时, 测定范围为测定下限<COD_{Cr} 浓度 $\leq$ 50mg/L; 50mg/L<COD_{Cr} 浓度 $\leq$ 700mg/L 时, 该范围内测定结果都可靠。

2.3 方法精密度数据汇总

附表 2-3-1 标准样品精密度数据汇总表 (mg/L)

实验室号	2001181 (参考值28.2 $\pm$ 2.7 mg/L)			2001186 (参考值242 $\pm$ 14 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)
1	27.4	0.34	1.2	242	3.22	1.3
2	28.6	2.55	8.9	239	11.0	4.6
3	29.1	1.14	3.9	253	1.75	0.7
4	28.4	0.50	1.8	247	1.63	0.7
5	26.9	0.67	2.5	236	3.35	1.4
6	28.5	1.69	5.9	245	1.83	0.7
$\bar{\bar{x}}_i$	28.15			243.67		

S	0.83	6.06
RSD (%)	2.94	2.49
重复性限r	3.08	13.72
再现性限R	3.92	21.56

六家实验室分别对 2001181(参考值 28.2 mg/L $\pm$ 2.7 mg/L)和 2001186(参考值 242 mg/L $\pm$ 14 mg/L)两种有证标准物质进行测定,实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~8.9%和 0.7%~4.6%;实验室间相对标准偏差分别为 2.94%和 2.49%;重复性限分别为 3.08mg/L、13.72mg/L;再现性限分别为 3.92mg/L、21.56mg/L。

附表 2-3-2 实际样品精密度数据汇总表 (mg/L)

实验室号	地表水			废水		
	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)	$\bar{x}_i$	S _i	RSD (%)
1	12.7	1.58	12.4	199	2.16	1.1
2	13.4	0.30	2.2	101	8.83	8.8
3	25.1	1.33	5.3	168	2.58	1.5
4	10.7	0.64	5.9	123	3.36	2.7
5	28.1	0.80	2.9	149	12.0	8.0
6	22.3	0.44	2.0	261	2.56	1.0

六家实验室对多种不同行业、COD_{Cr} 浓度范围为 11 mg/L~260mg/L 的实际废水样品进行分析测定,包括地表水、生活污水、工业废水等,所得的相对标准偏差范围为 1.0%~12.4%。

2.4 正确度数据汇总

附表 2-4 方法准确度数据汇总表

实验 室号	2001181 (参考值 28.2 $\pm$ 2.7 mg/L)		2001186 (参考值 242 $\pm$ 14 mg/L)	
	$\bar{x}_i$	RE _i	$\bar{x}_i$	RE _i
1	27.2	3.5	241	0.5
2	28.1	0.4	246	1.7
3	29.8	5.6	253	4.7
4	27.9	1.2	247	1.9
5	28.7	1.7	238	1.9
6	27.4	2.9	244	0.8
$\overline{RE}$	2.5		1.9	
$S_{\overline{RE}}$	1.9		1.5	

六家实验室分别对 2001181(参考值: 28.2 mg/L $\pm$ 2.7mg/L)和 2001186(参考值: 242 mg/L $\pm$ 14mg/L)低、高 2 种不同含量水平的有证标准样品进行测定,相对误差的范围分别为 0.4%~5.6%、0.5%~4.7%。相对误差均值分别为: 2.5%和 1.9%,相对误差的标准偏差分别

为：1.9%和 1.5%。相对误差最终值分别为：2.5%±3.8%和 1.9%±3.0%。

2.5 实际样品和人机比对数据汇总

附表 2-5 实际样品和人机比对测试结果汇总表

实验室号	地表水 1			地表水 2			工业废水 1			工业废水 2			生活污水 1			生活污水 2		
	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	RE_i
1	13.3	14.1	5.5	11.9	12.6	5.9	89.5	96.0	6.7	101	97.4	3.7	123	125	1.2	\	\	\
2	2.1	2.7	20.8	13.6	13.0	4.4	206	191	8.2	60.5	60.0	0.9	421	407	3.4	\	\	\
3	7.3	7.7	4.3	23.7	24.7	4.1	433	428	1.3	377	403	6.3	10.7	10.3	3.2	29.0	28.3	2.4
4	4.7	6.3	25.8	17.9	17.7	1.1	102	105	2.4	180	198	9.1	45.0	42.0	7.1	159	159	0.3
5	18.5	19.6	5.6	23.3	24.1	3.1	410	420	2.3	140	138	1.4	12.9	12.7	1.5	229	246	6.8
6	8.0	7.5	6.3	7.8	7.4	6.0	52.3	52.3	0.0	7.0	7.1	1.4	263	260	1.2	22.5	22.5	0.0

注： $A_{\bar{x}_i}$ 为各实验室化学需氧量自动分析仪 3 次测定均值，单位 mg/L； $B_{\bar{x}_i}$ 为各实验室参与方法验证人员按照 HJ 828 手工测定 3 次均值，单位 mg/L； RE_i 相对误差。

$$RE_i = \frac{|A_{\bar{x}_i} - B_{\bar{x}_i}|}{B_{\bar{x}_i}} \times 100\%$$

六家实验室分别对地表水、生活污水和工业废水进行比对分析，样品中 $\text{COD}_{\text{Cr}} < \text{方法测定下限}$ （16.0 mg/L）时，相对误差范围为 1.5%~25.8%；16.0 mg/L $\leq \text{COD}_{\text{Cr}} \leq 50.0$ mg/L 时，相对误差范围为 0.0%~5.6%； $\text{COD}_{\text{Cr}} > 50.0$ mg/L 时，相对误差范围为 0.3%~9.1%。

3.方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,六家有资质的实验室测定的结果表明:

(1) 检出限:

六家单位分别对浓度为 10mg/L 和 5mg/L 左右样品进行分析,仪器分析方法的检出限均小于 4mg/L。

(2) 精密度:

六家实验室分别对 2001181(参考值 28.2 mg/L $\pm$ 2.7 mg/L)和 2001186(参考值 242 mg/L $\pm$ 14 mg/L)两种有证标准物质进行测定,实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~8.9%和 0.7%~4.6%;实验室间相对标准偏差分别为 2.94%和 2.49%;重复性限分别为 3.08mg/L、13.72mg/L;再现性限分别为 3.92mg/L、21.56mg/L。

六家实验室对多种不同行业、COD 浓度范围为 11 mg/L~260mg/L 的实际样品进行分析测定,包括地表水、生活污水、工业废水等,所得的相对标准偏差范围为 1.0%~12.4%。

(3) 准确度:

六家实验室分别对 2001181(参考值: 28.2 mg/L $\pm$ 2.7mg/L)和 2001186(参考值: 242 mg/L $\pm$ 14mg/L)低、高 2 种不同含量水平的有证标准样品进行测定,相对误差的范围分别为-3.5%~5.6%、-1.9%~4.7%。相对误差均值分别为: 2.5%和 1.9%,相对误差的标准偏差分别为: 1.9%和 1.5%。相对误差最终值分别为: 2.5% $\pm$ 3.8%和 1.9% $\pm$ 3.0%。

(4) 比对结果: 六家实验室分别对辖区内地表水、生活污水和工业废水进行比对分析,样品中 COD_{Cr}<方法测定下限(16.0 mg/L)时,相对误差范围为 1.5%~25.8%; 16.0 mg/L $\leq$ COD_{Cr} $\leq$ 50.0 mg/L 时,相对误差范围为 0.0%~5.6%; COD_{Cr}>50.0 mg/L 时,相对误差范围为 0.3%~9.1%。

(5) 该技术规范能够较好地指导化学需氧量全自动分析仪的实验室方法验证。