

《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》

标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法

项目统一编号：2020-L-14

承担单位：中国环境监测总站、福建省南平环境监测中心站、南通市生态环境监测站

编制组主要成员：陈鑫、刘清旺、张宗可、姚志鹏、陈亚男、刘允、沈嘉豪、
张洪、蔡熹、肖志辉

国家海洋环境监测中心技术管理负责人：赵仕兰

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目管理负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	3
2.1	溶解氧浓度重要性	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	6
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	7
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	12
3.3	文献资料研究	15
3.4	与本标准的关系	15
4	标准制订的基本原则和技术路线	16
4.1	标准制订的基本原则	16
4.2	标准制订的技术路线	17
5	方法研究报告	18
5.1	方法研究的目标	19
5.2	规范性引用文件	19
5.3	方法原理	19
5.4	干扰和消除	20
5.5	试剂和材料	20
5.6	仪器和设备	22
5.7	分析步骤	22
5.8	结果计算与表示	24
5.9	方法检出限和测定下限的确定方法	25
5.10	准确度	27
5.11	质量保证与质量控制	33
6	方法比对	33
6.1	方法比对方案	33
6.2	方法比对过程及结论	34
7	方法验证方案	37
7.1	方法验证实验室和人员情况	37
7.2	方法验证过程	39
7.3	方法验证结论	40
8	标准实施建议	41

9 参考文献	42
附件一 方法验证报告	43

《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020 年 4 月，生态环境部公布了《关于开展<河流水生态环境质量监测与评价技术指南>等 28 项标准规范制订工作的通知》（监测函〔2020〕4 号），中国环境监测总站承担《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》标准制修订任务。项目编号为：2020-L-14。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

本标准绿色通道项目，在生态环境部正式下达任务前，2019 年 3 月，中国环境监测总站成立项目组，开展预先研究。2020 年 4 月，中国环境监测总站接到生态环境部下发的任务后，项目组继续开展相关研究。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2019 年 4 月～10 月，根据《生态环境标准管理办法》（部令〔2020〕第 17 号）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）以及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，全面梳理国内外相关标准方法，对标准的适用范围、溶解氧的测定范围、仪器原理、精确度要求以及质量控制要求进行了比较、研究、归纳和总结。在整理借鉴相关标准方法的基础上，标准编制组内部就本标准的研究内容、原则、技术线路等进行充分讨论，对标准的适用范围和研究方法、溶解氧传感器原理及要求、监测方式、质量保证与质量控制要求等研究内容进行了初步研究和探讨，拟定标准方法制订的基本原则和技术路线。

1.2.3 研究建立标准方法，开展试验研究，编写标准草案

2019 年 10 月～2020 年 2 月，标准编制组结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的技术要求、根据拟定的技术路线，在仪器设备充分调研基础上，开展测定方法、质量保证与质量控制要求等相关实验研究。通过方法测定条件的摸索和优化，各类实际水样精密度和正确度的大量实验测定，确定最佳实验方法，并编写《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》的标准草案和《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》方法验证方案。

1.2.4 方法验证工作、编写标准征求意见稿和编制说明

2020 年 4 月～10 月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的技术要求和方法验证方案，统计分析实验室的数据，编写完成方法验证报告。在总结分

析国内外相关标准的基础上，编写了《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》的征求意见稿及编制说明。

1.2.5 召开征求意见稿专家内审会

2021年9月17日，中国环境监测总站组织召开征求意见稿专家论证会。专家组听取了标准编制组关于征求意见稿的主要技术内容、编制过程等的汇报，经质询、讨论，提出以下修改意见：

- (1) 建议进一步补充完善仪器校准、质量保证和质量控制、方法验证相关内容；
- (2) 根据 HJ 565 和 HJ 168 进一步修改文本和编制说明。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了标准文本和编制说明中的相关内容。

1.2.6 补充完善研究实验与验证实验

2021年10月~12月，标准编制组向生态环境部环境标准研究所提交征求意见稿和征求意见稿编制说明。按照生态环境部环境标准研究所审查意见，组织8家验证单位进一步补充地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的检出限、正确度、精密度验证实验，补充和完善验证报告。同时按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行体例格式等修改。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2025年5月23日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容基本完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、进一步完善标准文本中干扰与消除、仪器设备、温度、压力、电导率补偿的文字表述，增加温度、压力、电导率补偿计算公式的资料性附录，并补充完善编制说明中的相关内容；

2、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565—2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2025年5月23日-6月3日，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，开展了以下工作：

- 1、在12注意事项中增加油污等对传感器探头的干扰和消除干扰的方法；
- 2、增加对溶解氧测量仪及其配套的荧光淬灭传感器、温度、压力、电导率传感器的最小分度值要求；
- 3、考虑到目前大多数仪器设备均具备自动补偿功能，将若仪器不具备温度、压力和电

导率自动补偿功能时溶解氧计算公式调整为规范性附录 A。精简原附录 A 的描述内容，调整为规范性附录 B；

4、在编制说明中，进一步说明采用非统一样品计算各验证实验室对各类型样品的相对误差和加标回收率范围的依据；

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 溶解氧浓度重要性

2.1.1 氧气在水中的溶解

溶解氧作为地球物理学名称是指水中溶解的氧分子；作为化学名词是指溶解于水中的氧气的质量，通常以 $\text{mg}(\text{O}_2)/\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ 计；作为生态学名词是指溶解在水中的分子态氧，其含量与水温、氧分压、盐度、水生生物的活动和耗氧有机物浓度有关。

氧元素（O）是自然界中分布最广和含量最多的元素。它遍及岩石层、水层和大气层。在地壳中的总含量以质量计约占 48.6%。在岩石层中，氧的主要存在形式是二氧化硅、硅酸盐以及其他氧化物和含氧酸盐，其含量以质量计约占岩石层的 47%。在覆盖地球表面四分之三的海水中，以质量计氧占 89%。在大气层中，氧主要以单质状态存在，其含量以质量计约占 23%，以体积计约占 20.95%。氧的稳定同位素有 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 。在天然氧（包括单质和化合物）中， ^{16}O 的相对丰度最大（99.7587%），而 ^{17}O 和 ^{18}O 的含量甚微。氧的不稳定同位素已知有 ^{13}O 、 ^{14}O 、 ^{15}O 、 ^{19}O 和 ^{20}O 。

氧单质有两种同素异型体，即氧气（ O_2 ）和臭氧（ O_3 ）。氧气是光合作用的副产物。在光合作用出现前，地球大气中缺乏氧气，直至 25 亿年前，蓝藻开始利用二氧化碳和水进行光合作用产生氧气。在常温常压下，氧气是无色、无嗅、无味的气体，略重于等体积的空气，具有顺磁性。氧气仅微溶于水，且不与水发生化学反应。在标准状况下测量， 1 cm^3 的水在 293 K 时可溶解 0.0308 cm^3 的氧。光学实验表明：氧气溶于水后，生成有氧的水合物 $\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，后者不稳定。氧气在雷电、静电放电、紫外线等作用下获得能量可产生臭氧。在通常情况下，臭氧是一种具有难闻臭味的、浅蓝色的气体。在热力学上，臭氧不稳定，常温下即逐渐分解。臭氧具有强化学活性，故不存在于水体中^[1]。

水分子（ H_2O ）是由氢和氧两种元素按照 2:1 的比例形成的化合物。在环境温度范围内，水可以为气体、液体或固体形态。在水分子中，两个氢原子位于氧原子的同一边，他们间隔的角度为 104.5° 。氧原子有很大的电负性，氢原子显示很大的电正性。当许多水分子充分接近时，一个分子带正电荷的氢原子吸引一个邻近分子带负电荷的氧原子而生成氢键。水的许多物理性质的“反常”现象是由于氢键造成的。例如，与绝大多数物质凝固时体积缩小、密度增大的情况不同，水结冰时体积变大，密度减小；与绝大多数物质的密度随温度的降低而增大的情况不同，水的密度在 277.14 K 时有一个最大值；水的比热是除氨以外，所有固体和液体中最高的一种；水的分子量虽然不大，但其沸点和蒸发热却相当高；水的表面张力是所有液体中最高的，同时附着力相当强；在众多的物质中，水的介电常数特别

大，因此也是特别优良的极性溶剂。正是由于水是一种优良的溶剂，所以天然水是不纯净的。例如，海水中含有 3.6% 的可溶性盐，其中氯化钠占 2.6%；地表水中除含有泥沙等固体悬浮物外，还含有可溶性的气体、无机盐和有机物；即使是较为纯净的雨水中，也含有尘埃和溶解的气体物质^[1]。

固体或气体物质与液体物质相混合，同时以分子状态均匀分散的过程称为溶解。溶解过程比较复杂，其影响因素很多，一般认为与溶解过程有关的因素大致有以下几个方面：①相同分子或原子间的引力与不同分子或原子间的引力的相互关系（主要是范德华引力）；②分子的极性引起的分子缔合程度；③分子复合物的生成；④溶剂化作用；⑤溶剂、溶质的相对分子质量；⑥溶解活性基团的种类和数目。化学组成类似的物质相互容易溶解，极性溶剂容易溶解极性物质，非极性溶剂容易溶解非极性物质^[2]。两种或两种以上的物质混合形成均匀稳定的分散体系叫做溶液。一般把能溶解其他物质的化合物叫做溶剂，被溶解的物质叫做溶质^[3]。溶剂的溶解能力，简单地说就是指溶解物质的能力，在水溶液中一般用溶解度来衡量。稀溶液中气体的溶解度符合亨利定律（Henry's law），在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度（用摩尔分数表示）和该气体的平衡分压成正比。用公式（1）表示为

$$P_B = K_{x,B} x_B \quad (1)$$

式中 x_B 是挥发性溶质 B（即所溶解的气体）在溶液中的摩尔分数， p_B 是平衡时液面上该气体的压力， $k_{x,B}$ 是一个常数，其数值决定于温度、压力及溶质和溶剂的性质^[4]。水中溶解氧指溶解在水中的分子状态的氧气，即水中的 O_2 。通常记作 DO（dissolved oxygen），用每升水中氧气的毫克数（mg/L）或饱和百分率（%）来表示。氧气是一种微溶于水的气体，且不与水发生化学反应，因此可以使用亨利定律计算任何温度下水体中的氧溶解度。溶解氧随温度、压力、盐度的变化而变化，一般来说，温度越高，溶解的盐分越多，水中的溶解氧越低；压力越高（包括大气压力和静水压力），水中的溶解氧越高^[5]。

2.1.2 环境水体中氧气的来源和消耗

水中溶解氧的来源是多样的，第一种来源是水中溶解氧未饱和时，大气中的氧气向水体的溶解。由于水表面张力大，密度高，对于无风和静止的水面，氧气可以从周围的大气中缓慢地扩散到水面上，或者通过曝气（无论是天然的还是人工的）迅速混合进来。水的天然曝气可由风（产生波浪）、急流、瀑布或其他形式的流水引起。第二种来源是随降雨、降雪、地表径流、地下水排放、污水排放或其他形式而带入氧气。第三种来源是水中植物通过光合作用制造氧气。氧气是浮游植物、藻类、海藻和其他水生植物光合作用产生的副产物。虽然大多数光合作用发生在水面（浅水植物和藻类），但仍有一部分的光合作用发生在水下（主要是海藻、亚表层藻类）。光可以穿透水，穿透深度因水的浊度而有所差异。在清水中，超过 200 m 的地方由于光照不足，光合作用弱，水生植物也不再生长。在浑浊的水中，这个透光区要浅得多。由于水生植物的光合作用依赖光，因此白天的溶解氧达到峰值，夜间有所下降。

水中溶解氧的消耗同样也是多样的，第一种消耗途径是氧气向空气中扩散，当水中溶解氧过饱和时，就会向空气中扩散，但是这种现象一般只发生在水体表面，而且数量较少。

这是因为氧气溶解后要从水中逸出，要求氧气气泡内的压力超过 1 个大气压，这种情况通常发生在氧饱和度 5 倍以上。第二种消耗途径是水生生物呼吸耗氧，水生生物在生长过程中需要消耗一部分的氧气。第三种消耗途径是水中有机物分解和无机物氧化耗氧，水中有机物和底泥中的有机物在化学作用或者微生物的作用下，分解为有机酸、甲烷、二氧化碳、氨、硫化氢等还原性气体，还原性气体在被氧化过程中需要持续消耗水中的溶解氧，还有水中其他还原性无机物，如亚铁离子被氧化也会消耗溶解氧。

另外水体中溶解氧的过饱和，主要是因为水体中强烈的光合作用、快速曝气或者快速温度变化的，这些变化都可能使氧饱和度超过 100%，出现水中溶解氧的过饱和。在光合作用过程中，氧气作为副产物，增加了水中的溶解氧浓度。水与大气的平衡是一个缓慢的过程（除了在高度搅动或充气的情况下）。这意味着氧含量饱和度在白天很容易超过 100%。在水电站大坝和大型瀑布附近，经常会出现快速曝气，快速下落的水流中夹带空气泡，被强制带入水体中，在更大的深度和更大的静水压力下，可能会使氧含量饱和度超过 100%。快速的温度变化也会产生大于 100% 的氧含量饱和度。随着水温升高，氧溶解度降低。如在凉爽的夏夜，湖水的温度可能是 17℃。在 100% 氧含量饱和度的情况下，该湖的溶解氧水平为 9.66 mg/L。当太阳升起并将湖水加热到 22 °C 时，100% 氧含量饱和度的溶解氧水平应为 8.74 mg/L。如果在没有有风推动平衡的情况下，湖水仍将含有最初的 9.66 mg/L 溶解氧，溶解氧饱和度为 111%，出现过饱和。

2.1.3 溶解氧浓度异常的环境影响

溶解氧是许多生命形式所必需的，包括鱼类、无脊椎动物、细菌和植物。这些生物在呼吸中使用氧气，与陆地上的生物相似。鱼类、底栖动物、浮游生物等都需要溶解氧进行呼吸作用，所需的溶解氧量因生物而异。底栖动物，如螃蟹、牡蛎和蠕虫需要最少的氧气（1 mg/L~6 mg/L），而浅水鱼类需要更高水平（4 mg/L~15 mg/L），细菌和真菌等微生物也需要溶解氧，这些生物利用溶解氧分解水体底部的有机物。

水中溶解氧浓度过高或过低都会危害水生生物并影响水质。水体在受到污染（尤其是有机物污染）时，水体自我净化的一个生态学过程称为水体自净化，这个过程中主要由微生物消耗和吸收水中的有机污染物，使得水体向净化的方向转变，这一过程称为生物降解过程。生物降解过程分为好氧生物降解过程和厌氧生物降解过程，好氧生物降解过程是指在溶解氧较为充足的条件下，由好氧微生物完成的生物化学降解反应过程。厌氧生物降解过程是指在氧气不足甚至是完全无氧的条件下，由厌氧微生物完成的生物化学降解反应过程。有的微生物既能在有氧条件下进行生物化学降解反应，也能在缺氧或无氧条件下进行生物化学降解反应，称为兼性微生物。从反应的结果来看，好氧生物降解过程和厌氧生物降解过程的区别在于，前者在溶解氧充足的条件下生成稳定的无机物（二氧化碳和水），产物清洁，对水体环境有着很好的净化作用。后者由于环境缺少溶解氧，对污染有机物的氧化进行得不够彻底，难以生成上述清洁稳定的无机物，而是生成甲烷、乙酸等有机物和氨气等氧化不彻底的无机物，这些物质不仅不利于水体的清洁净化，反而会对水体进行二次污染，破坏水生生物的生存环境。未受污染的水体，都含有一定量的溶解氧。但是，当水体受到有机物污染后，水体中的微生物就会大量繁殖起来。由于好氧生物比厌氧微生物

生长快，因此好氧微生物首先发展壮大起来。当好氧微生物发展到一定程度，达到一定数量之后，它们消耗水中溶解氧的速率将有可能超过大气中氧气向水体中溶解的速率（称为复氧速率）。一旦发生上述现象，水中的溶解氧含量就开始迅速下降，直到浓度趋向于零，这就使得厌氧微生物大量殖起来，水体中有机污染物的降解由好氧生物降解转化为厌氧生物降解。当溶解氧在 2 mg/L 以下时，水体就会发臭。如果进入水体中的有机物污染物消耗溶解氧的速率与水体中溶解氧产生的速率大致平衡，通过水体的自净化作用，水质不会恶化。如果污染物过多，氧来不及补充时，水中溶解氧逐渐降低，甚至趋近于零，此时厌氧细菌繁殖，水质恶化，导致鱼虾死亡。正如低溶解氧会引起问题一样，高浓度也会引起问题。溶解氧过饱和会导致鱼和无脊椎动物得气泡病。当溶解氧维持在 115%-120%的饱和度以上一段时间时，一些鱼类的死亡率会显著升高。在氧饱和度达 120%以上时，幼鲑鱼和鳟鱼在 3 天之内出现大量死亡的情况，无脊椎动物也受到气泡病的影响。

综上，溶解氧是水体的重要组成成分，也是水体自净能力的指标。溶解氧的大小能够反映出水体受到的污染，特别是有机物污染的程度，它是反映水体污染程度的重要指标，也是衡量水质的综合指标。因此，测量水体溶解氧的含量，对于环境监测具有重要意义。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

溶解氧是生态环境部门评价水环境质量、控制水体污染的重要指标。我国已颁布的《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《渔业水质标准》（GB 11607-89）等环境质量标准中均规定了溶解氧的标准限值。《城市污水再生利用 城市杂用水水质》（GB/T 18920-2020）、《城市污水再生利用 农田灌溉用水水质》（GB 20922-2007）、《再生水水质标准》（SL 368-2006）中规定了污水再生利用对溶解氧浓度的要求。相关环境质量标准和再生水利用标准中对溶解氧的限值要求见表 1。

表 1 相关水质标准对溶解氧限值的要求

标准编号	标准名称	限值（mg/L）				
GB 3838-2002	《地表水环境质量标准》	I类	II类	III类	IV类	V类
		饱和率 90% （或 7.5）	6	5	3	2
GB 3097-1997	《海水水质标准》	第一类	第二类	第三类	第四类	
		6	5	4	3	
GB 11607-89	《渔业水质标准》	连续 24 h 中，16 h 以上必须大于 5，其余任何时候不得低于 3，对于鲑科鱼类栖息水域冰封期其余任何时候不得低于 4				
GB/T 18920-2020	《城市污水再生利用 城市杂用水水质》	2.0				
GB 20922-2007	《城市污水再生利用 农田灌溉用水水质》	0.5				
SL 368-2006	《再生水水质标准》	利用于地	利用于	利用于景观用水		

		下水回灌	城市非 饮用水	观赏性景观 环境用水	娱乐性景观 环境用水	湿地环境 用水
		1.0	1.0	1.5	2.0	2.0

上表中,《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)引用了《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)和《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(GB 11913-89)作为溶解氧测定的标准方法。《海水水质标准》(GB 3097-1997)引用了《海洋调查规范 第4部分:海水化学要素调查》(GB 12763.4-91)中规定的碘量滴定法作为溶解氧的测定方法。

《渔业水质标准》引用了《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)作为溶解氧的测定方法。《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920-2020)引用了《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)、《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(GB 11913-89)和《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(HJ 506-2009)作为溶解氧测定的标准方法。《城市污水再生利用 农田灌溉用水水质》(GB 20922-2007)引用了《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)和《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(GB 11913-89)作为溶解氧测定的标准方法。《再生水水质标准》(SL 368-2006)引用了《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)、《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(GB 11913-89)作为溶解氧测定的标准方法。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前水质溶解氧监测的标准方法有《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87)和《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(HJ 506-2009),主要适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和盐水溶解氧的测定,以上两种方法在ISO、EPA、ASTM、日本、俄罗斯等组织或国家者均有该类型的标准方法,以上两种方法主要存在几个问题:

(1) 碘量法需现场采集样品并固定,返回实验室后进行分析,分析过程耗时长,程序繁琐,对人员要求高,滴定过程使用的药剂和产生的废液对人体和环境都会产生危害,且无法满足在线监测的要求。

(2) 电化学探头法虽可原位或现场直接测定,但在测量时需保证一定的流速,在水体较缓地区及非原位监测时,操作较为繁琐,人员随机误差较大。

(3) 目前,在1837个国家水质自动站在线监测中,采用荧光淬灭法测定溶解氧的设备占80%以上。

综上所述,《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》标准的制订是必要和急需的。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外测定水中溶解氧的方法分为碘量法及其改进方法、电化学探头法和光学探头法。标准汇总情况见表2。

表 2 国外测定水中溶解氧的标准分析方法汇总

国家和组织	标准号	标准名称	适用范围	测定范围 (mg/L)
ISO	ISO 5813:1983	Water quality — Determination of dissolved oxygen — Iodometric method	不含干扰物质的所有类型的水样	0.2~20
	ISO 5814:2012	Water quality-Determination of dissolved oxygen -Electrochemical probe method	饮用水、地表水、污水、咸水（需进行盐度校正）	0~20
	ISO 17289:2014	Water quality-Determination of dissolved oxygen-Optical sensor method	饮用水、地表水、污水、咸水（需修正）	0~20
美国 EPA	EPA 360.1:1971	Oxygen Dissolved (Membrane Electrode)	溪流、湖泊、排水口等	0-20
	EPA 360.2:1971	Oxygen Dissolved (Modified Winkler, Full-Bottle Technique)	大多数河水、废水，其中可含有硝酸盐氮或不超过 1 mg/L 亚铁，不含有其他还	未给出
美国 ASTM	ASTM D888-05(A)	Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water Test Method A – Titrimetric Procedure-High Level	河水或污水，溶解氧浓度超过 1.0mg/L	>1.0
	ASTM D888-05(B)	Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water Test Method B –Instrumental Probe Procedure	淡水、半咸水、海水	0.05~20
	ASTM D888-05(C)	Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water Test Method C –Luminescence-	各种类型的水体、污水	0.05~20
美国 APHA	Standard Methods 4500-O C-2016	4500-O C. Azide Modification	大多数河水、废水，其中可含有硝酸盐氮或不超过 1 mg/L 亚铁，不含有其他还原或氧化物质	未给出
	Standard Methods 4500-O G-2016	4500-O G. Membrane-Electrode Method	适合大部分类型的水样	未给出
	Standard Methods 4500-O H-2016	4500-O H. Optical-Probe Method	各种类型的水体	0.05~20

国家和组织	标准号	标准名称	适用范围	测定范围 (mg/L)
美国 μ SGS	μ SGS Techniq μ es and Methods 9- A6.2	National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Chapter 6.2 Dissolved Oxygen	地表水、地下水	0.01~20
欧盟	EN ISO 5814:2012	Water quality - Determination of dissolved oxygen - Electrochemical probe method (ISO 5814:2012)	饮用水、地表水、废水、 海水（需进行盐度校正）	0~20
	EN ISO 17289:2014	Water quality-Determination of dissolved oxygen-Optical sensor method	饮用水、地表水、废水、 咸水（需修正）	0~20
英国	BS EN ISO 5814:2012	Water quality - Determination of dissolved oxygen - Electrochemical probe method	饮用水、地表水、废水、 海水	0~20
	BS ISO 17289:2014	Water quality-Determination of dissolved oxygen-Optical sensor method	饮用水、地表水、废水、 咸水（需修正）	0~20
日本	JIS K 0102-2008 32.1	碘量法	地表水、海水	>0.5
	JIS K 0102-2008 32.3	隔膜电极法	地表水、海水	>0.5
俄罗斯	РД 52.24.410-2005	Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений иодометрическим методом 水中溶解氧浓度测定 碘量法	地表水、净化后污水	1.0~15.0

3.1.1 碘量法及其改进方法

碘量法是测定水中溶解氧的基准方法，属于化学检测方法，是最早用于检测溶解氧的方法。碘量法的原理是样品中溶解氧与刚刚沉淀的二价氢氧化锰（将氢氧化钠或氢氧化钾加入到二价硫酸锰中制得）反应。酸化后，生成的高价锰化合物将碘化物氧化游离出等当量的碘，用硫代硫酸钠滴定法，测定游离碘量。

碘量法一般适用于水源水、地表水等清洁水体。在没有干扰的情况下，此方法适用于各种溶解氧浓度大于 0.2 mg/L 和氧饱浓度小于两倍(约 20 mg/L)的水样。当水中可能含有亚硝酸盐、铁离子、游离氯时，可能会对测定产生干扰，此时应采用碘量法的修正法。

碘量法的缺点是耗时长，程序繁琐，无法满足在线测量的要求。同时，易氧化的有机

物和无机物，如丹宁酸、腐殖酸、木质素，硫化物、硫脲和亚硝酸盐氮等会产生干扰。为消除亚硝酸盐氮的干扰还需使用剧毒试剂叠氮化钠。

国际标准化组织制定的《水质 溶解氧的测定 碘量法》（ISO 5813:1983）适用范围是不含干扰物质的所有类型的水样，溶解氧浓度测量范围是 0.2 mg/L~20 mg/L。干扰因素包括易氧化的有机物质，如单宁、腐殖酸和木质素，硫化物和硫脲等可氧化硫化物也会干扰。在存在干扰物质的情况下，标准建议最好使用 ISO 5814 中规定的电化学探头方法。。

美国环保署发布的《溶解氧（改良温克勒（Winkler）法，满瓶技术）》（EPA 360.2:1 971）（改良温克勒（Winkler）法即碘量法的改良），该方法使用叠氮化合物进行了改进，对于不适合采用叠氮化物改进条件的水样建议采用溶解氧探头法进行测量。

美国材料与试验协会《水中溶解氧标准测定方法，方法 A：滴定法，高浓度》（ASTM D888-05(A)）规定的适用范围是溶解氧浓度超过 1 mg/L 的河水或污水。该方法是温克勒法、叠氮化物改进法、高锰酸盐改进法和 Pomeroy-Kirshman-Alsterberg 改进法的综合运用，因此能够适合不同种类的水样。

日本《河川水质试验方法（案）[2008 年版]》中《JIS K 0102-2008 32.1》规定的适用范围是地表水、海水，方法的测定浓度范围为大于 0.5 mg/L。

俄罗斯《水中溶解氧浓度测定 碘量法》（ПД 52.24.410-2005）规定的适用范围是地表水、净化后污水，测定浓度范围是 1.0 mg/L~15.0 mg/L，方法检出限为 0.2 mg/L。

3.1.2 电化学探头法（覆膜电极）

覆膜电极法根据氧分子透过选择性薄膜的扩散速率来测定水中溶解氧的含量。覆膜电极法溶解氧测定仪探头内有一个用选择性薄膜封闭的小室。室内有两个金属电极并充有电解质，氧和一定数量的其他气体及亲液物质可透过这层薄膜，但水和可溶性物质的离子几乎不能透过这层膜。覆膜电极法可分为电流式和极谱式两种。电流式的原理为将探头浸入水中时，由于电池作用在两个电极间产生电位差，使金属离子在阳极进入溶液，同时氧气通过薄膜扩散在阴极获得电子被还原，产生的电流与穿过薄膜和电解质层的氧的传递速度成正比，即在一定的温度下该电流与水中氧的分压（或浓度）成正比。极谱式的原理为将探头浸入水中时，通过外加电压使两个电极间产生电位差，使得阳极被氧化，同时氧气通过薄膜扩散在阴极获得电子被还原，产生的电流与穿过薄膜和电解质层的氧的传递速度成正比，即在一定的温度下该电流与水中氧的分压（或浓度）成正比。

电化学探头法的测量速度比碘量法快，操作简便，受干扰少（不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响），而且能够现场自动连续检测，但是由于它的透氧膜和电极比较容易老化，当水样中含藻类、硫化物、碳酸盐、油类等物质时，会使透氧膜堵塞或损坏，需要注意保护和及时更换，又由于它是依靠电极本身在氧的作用下发生氧化还原反应来测定氧浓度的特性，测定过程中需要消耗氧气。对于流动样品（例如河水），应有足够的流速（不得小于 0.3 m/s），若水流速低于 0.3 m/s 需在水样中往复移动探头，或者取分散样品进行测定。对于分散样品，容器能密封以隔绝空气并带有搅拌器。将样品充满容器至溢出，密闭后进行测量。在日常维护中，需定期更换电解液和活化。

国际标准化组织制定的《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（ISO 5814:2012）适用范围是饮用水、地表水、污水、咸水（需进行盐度校正），溶解氧浓度测量范围是 0~20 mg/L。方法规定原则上应在现场直接测量待测水体的溶解氧浓度。应每天使用水饱和空气对仪器进行检查，如有必要可进行零溶解氧检查和调整。在附录中给出了盐度和电导率的换算关系、大气压和海拔高度的换算关系、标准大气压下不同温度和盐度与饱和溶解氧的对应关系、不同温度和大气压与饱和溶解氧的对应关系、压力单位换算关系。

美国环保署制定的《溶解氧（覆膜电极法）》（EPA 360.1:1971）适用范围是溪流、湖泊、排水口等，溶解氧浓度测量范围是 0 mg/L~20 mg/L。

美国材料与试验协会《水中溶解氧标准测定方法，方法 B：仪器探头法》（ASTM D888-05(B)）适用范围是淡水、半咸水、海水，测定浓度范围是 0.05 mg/L~20 mg/L。

美国公共卫生协会等发布的《水和废水标准检验方法》第 23 版中《方法-4500-O G 膜电极法》的适用范围广，强调该方法的干扰因素少，特别是对应不适合采用碘量法及其改进方法的水体可采用本方法进行测定。

欧盟《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（EN ISO 5814:2012）和英国《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（BS EN ISO 5814:2012）与国际标准化组织制定的《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（ISO 5814:2012）内容相同。

日本《河川水质试验方法（案）[2008 年版]》中《JIS K 0102-2008 32.3》规定的适用范围是地表水、海水，方法的测定浓度范围为大于 0.5 mg/L。

3.1.3 光学探头法（荧光淬灭法）

光学探头法（荧光淬灭法）根据氧分子对荧光物质的淬灭效应原理来测定水中溶解氧的含量。荧光法溶解氧测定仪探头前端是复合了荧光物质的箔片，表面涂了一层黑色的隔光材料以避免日光和水中其他荧光物质的干扰，探头内部装有激发光源及感光部件。蓝光照射到荧光物质上使荧光物质激发并发出红光，由于氧分子可以带走能量从而降低荧光强度（猝灭效应），在一定的温度下，激发红光的时间和强度与氧分子的浓度成反比。通过测量激发红光与参比光的相位差，并与内部标定值对比，计算氧分子的浓度。

从 20 世纪 80 年代初起人们已开始探索适用氧探头的荧光指示剂。早期人们曾采用四烷基氨基乙烯为化学发光剂，但因为其在 12 h 内逐渐衰减而很快被淘汰，接着发现芘、丁酸、氟等是一类很好的氧指示剂，有一种荧光传感器就是以丁酸为指示剂，对氧气响应速度快（可低于 50 ms）且拥有有很好的稳定性。后来，过渡金属（Ru、Os、Re、Rh 和 Ir）的有机化合物以其特殊的性能受到大家的关注，其对光、热、强酸、强碱和有机溶剂等都非常稳定。一般选用金属钌络合物作为荧光指示剂。金属钌络合物的荧光强度与氧分压存在一一对应的关系，其激发态寿命长，不耗氧，自身的化学成分很稳定，在水中基本不溶解。在钌络合物从基态至激发态的过程中，激发态的性质与配体结构有密切关系，通常随着配体共轭体系的增大，荧光强度增强，荧光寿命增加，如在荧光指示剂中把苯基插入到钌的配位空轨道上，增强络合物的刚性，在这样的刚性结构介质中，钌的荧光寿命延长，而氧分子与钌络合物分子之间的碰撞淬灭概率提高，可增强氧传感对氧的灵敏度。

荧光淬灭法用于溶解氧检测的原理是 Stern-Volmer 的淬灭方程式（2）

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q] \quad (2)$$

其中 F_0 为无氧水的荧光强度， F 为待检测水样的荧光强度， K_{sv} 为方程常数， $[Q]$ 为溶解氧浓度，根据实际测得的荧光强度 F_0 、 F 及已知的 K_{sv} ，可计算出溶解氧的浓度 $[Q]$ 。

实验证明这种检测方法克服了碘量法和电化学方法的不足，具有很好的光化学稳定性、重现性，精度高，寿命长，可对水中溶解氧进行实时在线监测，其测量范围一般为 0 mg/L~20 mg/L，精度一般≤1%，响应时间≤60 s。

国际标准化组织制定的《水质 溶解氧的测定 光学探头法》（ISO 17289:2014）适用范围是饮用水、地表水、污水、咸水（需进行盐度校正），溶解氧浓度测量范围是 0 mg/L~20 mg/L。

美国材料与试验协会发布的《水中溶解氧标准测定方法，方法 C：发光传感器法》（ASTM D888-05(C)）适用范围是各种类型的水体、废水，测定浓度范围是 0.05 mg/L~20 mg/L。

美国公共卫生协会发布的《水和废水标准检验方法》第 23 版中，《方法-4500-O H 光学传感器法》适用于各种类型的水体，测量范围为 0.05 mg/L~20 mg/L。

美国地质调查局发布的《国家水质数据采集现场作业手册》第 6 章第 2 节中，光学探头法被用于地表水、地下水监测，测量范围为 0.01 mg/L~20 mg/L。

欧盟《水质 溶解氧的测定 光化学探头法》（EN ISO 17289:2014）和英国《水质 溶解氧的测定 光学探头法》（BS EN ISO17289:2014）与国际标准化组织制定的《水质 溶解氧的测定 光学探头法》（ISO 17289:2014）内容相同。

3.2 国内相关分析方法研究

国内测定水中溶解氧的方法分为碘量法及其改进方法、电化学探头法和光学探头法。国内涉及水质溶解氧测定方法的国家标准和行业标准见表 3。

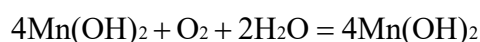
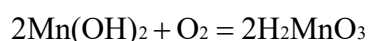
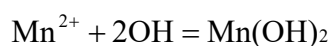
表 3 国内相关方法标准情况

标准名称与编号	适用范围	测定范围	温度范围	校准方式
《水质 溶解氧的测定 碘量法》（GB 7489-87）	地表水、地下水、生活污水及工业废水	0.2 mg/L~20 mg/L	—	—
《工业循环冷却水和锅炉用水中溶解氧的测定》（GB/T 12157-2007）	工业循环冷却水、锅炉给水、凝结水	碘量法：0.2 mg/L~8 mg/L（以 O ₂ 计） 内电解法： 2 μg/L~100 μg/L（以 O ₂ 计）	—	—
《海洋调查规范第四部分：海水化学要素调查》（GB/T 12763.4-2007）	海水	碘量滴定法：5.3 μmol/dm ³ ~1.0×10 ³ μmol/dm ³ 分光光度法： 1.0 μmol/dm ³ ~600 μmol/dm ³	—	—

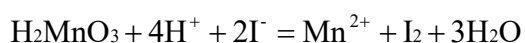
标准名称与编号	适用范围	测定范围	温度范围	校准方式
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）	大洋和近岸海水及河水、河口	碘量滴定法	—	—
《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（HJ 506-2009）	地表水、地下水、生活污水、工业废水和盐水	0 mg/L~20 mg/L	—	单点或两点校准
《便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法》（HJ 925-2007）	—	0 mg/L~20 mg/L	0℃~40℃	单点或两点校准
《城镇污水水质标准检验方法》（CJT 51-2018）	黑臭水体	—	—	电极法按照仪器说明书的方式进行校准
《水和废水监测分析方法》（第四版）	碘量法：清洁水 修正碘量法：污染的地表水、工业废水 膜电极法：天然水、污水和盐水 便携式溶解氧仪：—	碘量法：— 膜电极法：0%~100% 便携式溶解氧仪：—	—	膜电极法：单点或两点校准 便携式溶解氧仪：单点校准
《水质 溶解氧的测定 化学荧光法》（T/QEEMA 2-2021）	地表水、地下水、饮用水、废水，适用于色度、浊度高的水	0 mg/L~20 mg/L	—	视仪器型号而定，单点或两点校准。至少每6个月进行一次两点校准。

3.2.1 碘量法

国内最早描述使用碘量法测定水中溶解氧的方法为《水质 溶解氧的测定 碘量法》（GB 7489-87）。碘量法为测定水中溶解氧的基准方法，在没有干扰的情况下，适用于各种溶解氧大于 0.2 mg/L 和小于氧的饱和浓度两倍（约 20 mg/L）的水样。其方法原理为：在样品中溶解氧与刚刚沉淀的二价氢氧化锰（将氢氧化钠或氢氧化钾加入到二价硫酸锰中制得）反应。



酸化后，生成的高价锰化合物将碘化物游离出等量的碘。





用硫代硫酸钠滴定法，测定游离碘量。

清洁水可直接采用碘量法测定。当水样中有色、含有氧化性及还原型物质、藻类和悬浮物时会影响测定。氧化物可使碘化物游离出碘，产生干扰；某些还原物质可把碘还原成碘化物，产生负干扰；有机物（如腐殖酸、丹宁酸、木质素等）可能被部分氧化产生负干扰；可氧化的硫的化合物，如硫脲，也产生干扰。所以大部分受污染的地表水和工业废水，必须采用修正的碘量法或膜电极法测定。

当水样中亚硝酸盐氮含量高于 0.05 mg/L，而二价铁低于 1 mg/L 时，为防止亚硝酸盐氮对测定的干涉，需采用叠氮化钠修正法，此法适用于多数污水及生化处理水。

该方法在国内应用较为广泛，《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）关于大洋和近岸海水及河水、河口水溶解氧的测定、《工业循环冷却水和锅炉用水中溶解氧的测定》（GB/T 12157-2007）关于工业循环冷却水中溶解氧的测定、《海洋调查规范第四部分：海水化学要素调查》（GB/T 12763.4-2007）关于海水溶解氧的测定、《城镇污水水质标准检验方法》（CJT 51-2018）关于黑臭水体溶解氧的测定以及《水和废水监测分析方法》（第四版）关于水质溶解氧的测定，均根据《水质 溶解氧的测定 碘量法》（GB 7489-87）进行修订。

3.2.2 电化学探头法

国内最早涉及电化学探头法测定水中溶解氧的方法是《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（GB 11913-89），它是等同于 ISO 5814-1984 的，适用于天然水、污水和盐水中溶解氧的测定。2009 年，《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（HJ 506-2009）根据 ISO 5814-1990 《Water quality Determination of dissolved oxygen—Electrochemical probe method》进行修订。新的标准给出了溶解氧的定义，增加了压力校正及电导率（盐度）修正的内容，调整适用范围为地表水、地下水、生活污水、工业废水和盐水。在监测过程中，薄膜对气体的渗透性受温度变化的影响较大，要采用数学方法对温度进行手动校正，也可在电路中安装热敏元件对温度变化进行自动补偿。当测定样品的气压与校准仪器时的气压不同时，若仪器在电路中未安装压力传感器，不能对压力进行补偿时，应按规定进行压力校正。若测定海水、港湾水等含盐量高的水，应根据含盐量对测量值进行校正。电极法方法简便、快速、干扰少，可用于现场测定。

《城镇污水水质标准检验方法》（CJ/T 51-2018）对于黑臭水体中溶解氧的测定、《水和废水监测分析方法》（第四版）对于天然水、污水和盐水中溶解氧的测定均涉及到电化学探头法。

3.2.3 荧光法

相对于电极法，荧光法测定溶解氧时不消耗氧气，因此没有流速和搅动的要求，不受样品颜色和浊度的影响，也不受二氧化碳、硫化物等物质的干扰。国内较为成熟的涉及荧光法测量溶解氧的标准为《便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法》（HJ 925-2007），该标准规定了便携式溶解氧测定仪的技术要求、性能指标及检测方法，适用于便携式溶解

氧测定仪的生产和检验。该标准中荧光法的原理为：荧光法根据氧分子对荧光物质的淬灭效应原理来测定水中溶解氧的含量。荧光法溶解氧测定仪探头前端是复合了荧光物质的箔片，表面涂了一层黑色的隔光材料以避免日光和水中其他荧光物质的干扰，探头内部装有激发光源及感光部件。蓝光照射到荧光物质上使荧光物质激发并发出红光，由于氧分子可以带走能量从而降低荧光强度（淬灭效应），在一定的温度下，激发红光的时间和强度与氧分子的浓度成反比。通过测量激发红光与参比光的相位差，并与内部标定值对比，计算氧分子的浓度。该标准较多描述仪器性能相关的内容，国内关于荧光法测定水质的标准仍为缺乏状态。

3.3 文献资料研究

目前，国内外溶解氧的测定方法较多，其中广泛应用的主要有碘量法、电化学法和光学法等。碘量法是国际公认的测定水中溶解氧的基准方法，该方法通过化学反应进行检测，测定准确度高，但测样过程较为繁琐、无法实现连续测定。电化学法是基于发生在电极上的氧化还原反应产生的电流来测定，是一种成熟的溶解氧测定方法，测量效率高，能够实现连续和在线实时监测，但仍存在限制条件，例如电极老化、测定过程中存在 O_2 消耗、透氧膜需定期更换等。荧光淬灭原理的光学溶解氧传感器克服了传统方法的不足，比电化学类传感器有着更好的数据稳定性，可长期用于原位监测、浮标监测和岸基站监测等。

文献资料大部分围绕溶解氧测定过程的影响因素、干扰消除、电极维护、数据处理展开。刘锟^[6]通过分析荧光法与极谱法得出，在低浓度溶解氧水环境下，荧光法测量溶解氧比极谱法更精确，能够将水样中相近化学物质的干扰降到最小。另外，与极谱法溶解氧仪表相比，荧光法溶解氧仪表的响应速度更快、测量更加稳定、实用性更好，且维护量更低，符合电厂水汽监督要求。

云燕等^[7]通过对比不同温度、不同溶解氧浓度下光学溶解氧传感器和 Winkler 法的测定值，发现光学溶解氧传感器和 Winkler 法溶解氧测定值的相关性较好，在 15℃、25℃和 35℃温度条件下，相关系数 R 均大于 0.998；光学传感器测定溶解氧比较稳定，不同传感器之间数值接近，差值小于 0.10 mg/L。实验结果表明，在该浓度范围内，光学溶解氧传感器测定是一种可靠的方法，与 Winkler 法相比，其测定速度快、稳定性好，可实现在线监测，适用于海洋调查和海水养殖区的常规检测。

喻金钱^[8]发现在水产养殖行业中，大量使用的还是原电池法和极谱法的溶氧检测设备，虽然价格相对便宜，但是都无法根本克服在藻类浓度大、有机物污染高的养殖水体环境下，准确测量溶解氧这一基本需求；另外，频繁的清洗、更换膜和电解液，也增加了维护成本，使用起来不方便。光学法测量溶解氧，各项指标都非常好，受到养殖水体污染物和各种干扰因素最少，测量精度高，维护成本低，是理想的溶解氧检测方法。只是目前传感器等设备价格较高，相信未来随着成本逐步降低，也会在水产养殖业中广泛使用。

3.4 与本标准的关系

本标准的样品采集和保存主要参照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）和《近岸海域环境监测

技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）的相关规定，并结合实验结果确定。

本标准主要参考美国地质调查局发布的《美国国家水质数据采集现场作业手册》第 6 章第 2 节中光学探头法相关内容进行编写，同时结合国际标准化组织《水质 溶解氧的测定 光学探头法》（ISO 17289:2014）、美国材料与试验协会《水中溶解氧标准测定方法，方法 C：发光传感器法》（ASTM D888-05(C)）、美国公共卫生协会等《水和废水标准检验方法》第 23 版中《方法-4500-O H 光学传感器法》等标准分析方法以及文献中关于测定过程的优化改进方法，结合实验结果，确定最佳条件。具体异同见表 4。

表 4 本方法与国内外标准的异同

方法	ISO 17289:2014	ASTM D888-05(C)	Standard Methods 4500-O H-2016	uSGS Techniques and Methods 9-A6.2	本标准
适用范围	饮用水、地表水、废水、咸水（需修正）	各种类型的水体、污水	各种类型的水体	地表水、地下水	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水
测量范围	0 mg/L~20 mg/L	0.05 mg/L~20 mg/L	0.05 mg/L~20 mg/L	0.01 mg/L~20 mg/L	0 mg/L~20 mg/L
核查和校准方式	一般进行单点核查，如有必要可进行两点核查和校准	单点核查，一般无需两点校准	单点核查，一般无需两点校准	单点核查，一般无需两点校准，如浓度低于 1.0 mg/L 需进行两点核查	单点核查，一般无需两点校准，如浓度低于 1.0 mg/L 需进行两点核查
读数终点判断	未规定	未规定	未规定	数字显示稳定	数字显示稳定
结果表示	mg/L 或%，测定结果保留小数点后 1 位，并注明样品测定时的温度、大气压和盐度（有必要时）	未规定	仪器示值	报告至 0.1mg/L	mg/L 或%，测定结果保留小数点后 2 位，并注明样品测定时的温度、大气压和盐度（有必要时）

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）的要求开展研究、标准编制和方法验证工作。标准制订的基本原则如下：

- （1）本标准方法的使用范围和测量范围满足生态环境保护工作的要求。
按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求进行方法适用范围研究，满足质量标准和环境管理的要求。

- （2）本标准方法准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。
采用实际样品对本标准方法进行分析验证；选取 8 家通过检验检测机构资质认定、具备验证实验条件的实验室对本标准方法进行验证，验证单位覆盖全国环境监测机构的各类水平，确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠，检出限、精密度、正

确度等方法特性指标满足要求。

(3) 本标准方法具有普遍适用性，易于推广使用。

不仅参考了国内外现有溶解氧的分析技术，又考虑了国内现有监测机构的监测能力和实际情况，能够满足生态环境保护工作的要求。

符合我国目前检测设备仪器、试剂和材料的供应条件。

符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制订的技术路线

本标准研究内容以及采用的研究方法主要有以下几个方面：

(1) 仪器调研。针对目前市面上常见的溶解氧电极的性能情况开展调研，了解其精度级别和使用情况。

(2) 校准方式的确定。参考国内外标准方法的规定，选择合适的校准方法，保证测量数据的正确度和精密度。

本标准的技术路线图，见图 1。

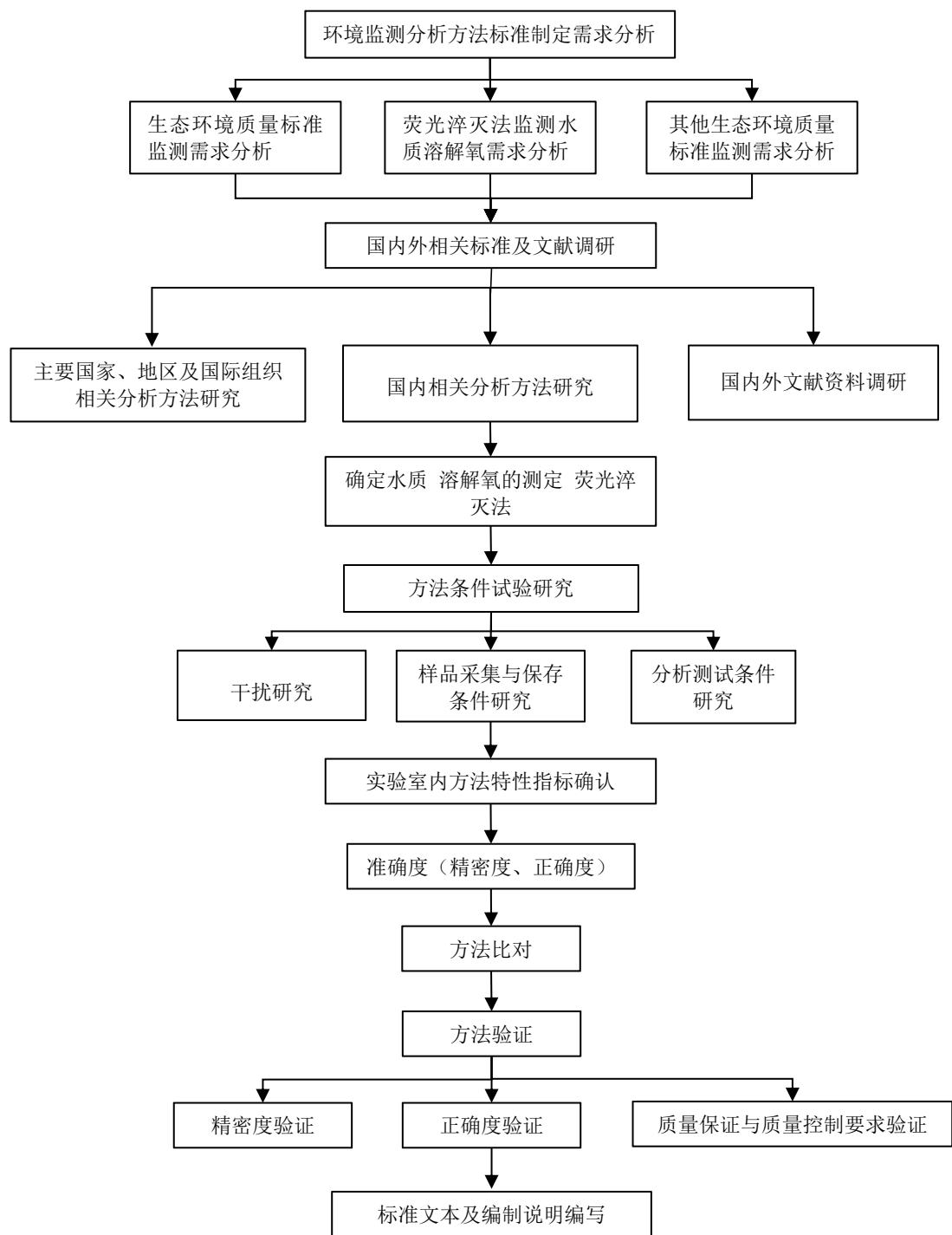


图 1 标准的技术路线图

5 方法研究报告

现行《水质 溶解氧的测定 碘量法》（GB 7489-87）方法检出限为 0.2 mg/L，《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（HJ 506-2009）方法规定测定范围为 0~100%的溶解氧，

还可测量高于 100% (20 mg/L) 的过饱和溶解氧。均可满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 标准要求。但《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489-87) 制订较早, 该方法缺点是耗时长, 程序繁琐, 无法满足原位监测、现场监测以及在线连续监测的要求。同时, 易氧化的有机物和无机物, 如丹宁酸、腐殖酸、木质素, 硫化物、硫脲和亚硝酸盐氮等会产生干扰。为消除亚硝酸盐氮的干扰还需使用剧毒试剂叠氮化钠, 对环境和分析人员造成二次污染。《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(HJ 506-2009) 的测量速度比碘量法要快, 操作简便, 干扰少(不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响), 而且能够现场自动连续检测, 但是由于它的透氧膜和电极比较容易老化, 当水样中含藻类、硫化物、碳酸盐、油类等物质时, 会使透氧膜堵塞或损坏, 需要注意保护和及时更换, 又由于它是依靠电极本身在氧的作用下发生氧化还原反应来测定氧浓度的特性, 测定过程中需要消耗氧气。对于流动样品(例如河水), 应有足够的流速, 或者取分散样品进行测定。在日常维护中, 需定期更换电解液和活化。在某种程度上已不能完成满足最新生态环境管理工作的需要。荧光淬灭法具有很好的光化学稳定性、重现性, 精度高, 寿命长、测定溶解氧时不消耗氧气, 没有流速和搅动的要求, 不受样品颜色和浊度的影响, 也不受二氧化碳、硫化物等物质的干扰, 已在海外得到广泛的应用, ISO、美国 EPA、美国 ASTM、美国 APHA、欧盟、英国等组织和国家均有对应的监测方法。鉴于此, 标准编制组综合参考 GB 7489、HJ 506、ISO 17289:2014、ASTM D888-05(C)、Standard Methods 4500-O H-2 016、EN ISO 17289:2014、BS ISO 17289:2014 等标准, 建立了荧光淬灭法测定水中溶解氧的方法; 并开展方法比对、不同实验室方法验证工作, 明确了方法的检出限、精密度和正确度等参数, 制订了本标准, 使其能够进一步满足相关生态环境管理工作的需要。

5.1 方法研究的目标

为满足溶解氧的监测需求, 本标准拟满足地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的测定。方法拟达到的特性指标: 检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.20 mg/L; 可满足我国现行生态环境管理工作对溶解氧的监测要求。

5.2 规范性引用文件

本标准术语和定义参考《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(HJ 506-2009) 和《水质 词汇 第三部分》(HJ 586.3-2010)。本标准要求溶解氧优先采用原位监测, 受地形影响、水流流速过大、线缆长度不足、恶劣天气等因素影响, 若不具备原位监测条件, 应取样监测。按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关方法采集样品后现场监测。

5.3 方法原理

荧光淬灭法根据氧分子对荧光物质的猝灭效应原理来测定水中溶解氧的含量。荧光淬灭法溶解氧测定仪传感器前端是复合了荧光物质的箔片, 表面涂了一层黑色的隔光材料以避免日光和水中其他荧光物质的干扰, 探头内部装有激发光源及感光部件。蓝光照射到荧光物质上使荧光物质激发并发出红光, 由于氧分子可以带走能量从而降低荧光强度(猝灭

效应），在一定的温度下，激发红光的时间和强度与氧分子的浓度成反比。通过测量激发红光与参比光的相位差，并与内部标定值对比，计算氧分子的浓度。

5.4 干扰和消除

标准编制组分别选取有色金属铸造、医疗、电解铝、造纸、食品、生活垃圾焚烧、纺织印染和热电等 8 种工业废水的水样进行干扰实验研究，采用荧光法和碘量法分别测定并记录，每个水样测定 6 次，通过实验对金属离子、酸碱度、易氧化有机物及还原剂等进行验证，相对标准偏差分别为 2.0%、0.4%、1.5%、0.9%、0.1%、0.3%、1.6%、0.1%；相对误差分别为 1.4%、-2.4%、1.4%、2.8%、3.3%、2.3%、3.7%、4.2%。表明上述物质均不干扰测定，其中相对误差以碘量法测量结果作为真值进行计算。具体结果见表 5。

若探头上有油污等附作物会引起测量误差，须进行清洗。可用温和的清洁剂，比如稀释的中性洗涤剂，注意不能使用有机溶剂或强酸强碱，以免损坏探头。

表 5 干扰实验结果表

测定次数	金属铸造	医疗	电解铝	造纸	食品	生活垃圾焚烧	纺织印染	热电
1	7.32	6.67	6.37	6.86	7.24	7.65	7.19	7.63
2	7.42	6.70	6.41	6.73	7.23	7.65	7.31	7.63
3	7.31	6.71	6.23	6.73	7.24	7.66	7.18	7.63
4	7.51	6.73	6.42	6.86	7.23	7.68	7.03	7.64
5	7.21	6.74	6.51	6.81	7.23	7.69	7.01	7.64
6	7.09	6.75	6.46	6.78	7.22	7.70	7.17	7.64
均值（mg/L）	7.31	6.72	6.40	6.80	7.23	7.67	7.15	7.64
相对标准偏差（%）	2.0	0.4	1.5	0.9	0.1	0.3	1.6	0.1
相对误差（%）	1.4	-2.4	1.4	2.8	3.3	2.3	3.7	4.2
碘量法测量结果（mg/L）	7.2	6.9	6.3	6.6	7.0	7.5	6.9	7.3

5.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 5.5.1 盐酸（HCl）： $\rho = 1.18 \text{ g/ml}$ 。
- 5.5.2 无水亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）。
- 5.5.3 二价钴盐，六水合氯化钴(II)($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.5.4 盐酸溶液：1+99。

盐酸（5.5.1）和水以 1:99 的体积比混合。

5.5.5 二价钴盐溶液

称取 0.1 g 二价钴盐（5.2.3），用盐酸溶液（5.5.4）溶解，溶解后移至 100 ml 容量瓶中，加盐酸溶液（5.5.4）定容至标线，混匀待用。

5.5.6 零氧溶液

在室温条件下将约 25 g 的亚硫酸钠（5.5.2）溶于实验用水，加实验用水至 500 ml，加入少量（约 1~2 滴）二价钴盐溶液（5.5.5）。

5.5.7 水饱和空气

在干净的 250 mL 细口瓶中加入约 10 mL 的实验用水，用瓶塞盖紧，快速摇晃约 30 s，等待 30 min 使细口瓶和内容物平衡至环境温度。

5.5.8 饱和溶解氧水

在指定温度条件下，以 1 L/min 的流量将空气通入蒸馏水曝气 2 h 以上，使其中的溶解氧达到饱和，并静置一段时间使溶解氧达到稳定。

注：通常，200 ml 水需要静置 5 min~10 min，500 ml 水需要静置 10 min~20 min，必要时使用 GB 7489 判断其是否饱和。

5.6 仪器和设备

5.6.1 仪器的名称

本标准中，荧光法溶解氧测量仪是基于荧光淬灭原理的溶解氧测定仪器。

5.6.2 仪器的性能指标

根据《溶解氧测定仪检定规程》（JJG 291-2018），溶解氧测定仪主要有台式及便携式，检定项目包含零值误差、温度示值误差、盐度补偿误差。

荧光法溶解氧测定仪的生产厂家众多，进口品牌有哈希、E+H、赛默飞及 WTW 等，国产品牌有禹山、美控等。同一品牌一般也会有不同的产品系列，以满足不同用户的需求。目前市面上最常见的几款荧光法溶解氧测定仪功能和参数见表 6。

表 6 常见荧光法溶解氧测定仪型号参数

国别	品牌	类别	型号	测量精度 (mg/L)	测量范围 (mg/L)	温度 补偿	压力 补偿	盐度 补偿	温度范围 (℃)
美国	哈希	便携式	HQ30D	0.01	0.01~20 0~200%饱和度	自动	自动	自动	0~50
美国	哈希	便携式	HQ40d	0.01	0.1~20 1~200%饱和度	自动	自动	自动	0~50

国别	品牌	类别	型号	测量精度 (mg/L)	测量范围 (mg/L)	温度 补偿	压力 补偿	盐度 补偿	温度范围 (°C)
德国	WTW	便携式	Multi 3630	0.01	0.00~20 0~200%饱和度	自动	自动	自动	-5~60
德国	WTW	便携式	Oxi3310	0.01	0~20 0~200%饱和度	自动	自动	自动	0~45
英国	GreenPr ima	在线	Bsens410	0.01	0~20	自动	手动	手动	-10~60
中国	禹山	在线	Y504-A	0.01	0~20 0~200%饱和	自动	自动	自动	0~60
中国	美控	在线	MIK-DY2900	0.01	0~20	自动	自动	手动	-20~60
中国	北京 时电	便携式	S600-M	0.01	0~20	自动	自动	自动	0~50
中国	上海精 密科学	便携式	JPBJ-610L	± 0.30	0~20	自动	自动	手动	-20~60
瑞士	梅特勒- 托利多	台式	SevenExcellenc e	0.01	0~20	自动	自动	自动	0~50
中国	力合	在线	LFWCS-2008	0.01	0~20	自动	自动	自动	0~50

从上表中可以看出，目前市面上的荧光法溶解氧电极，无论台式还是便携式，测量范围均满足 0 mg/L~20 mg/L（0~200%饱和度），温度测量范围在 0℃~50℃之间，此范围主要取决于电极的性能；一般溶解氧测量仪具备荧光淬灭法溶解氧传感器、温度传感器、压力传感器和电导率传感器，具备自动温度、压力和电导率（盐度）补偿功能；因此，本标准综合当前仪器的发展趋势以及参考《便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法》（HJ 925-2017）的相关规定，对仪器的性能指标提出了如下要求：零值误差≤0.1 mg/L，最小分度值≤0.01 mg/L，测量范围为 0 mg/L~20 mg/L。具备自动温度、压力和电导率(盐度)补偿功能，能直接显示溶解氧的质量浓度或饱和百分率。

5.6.3 本标准用到的仪器设备

荧光淬灭法溶解氧传感器：零值误差≤0.1 mg/L，最小分度值≤0.01 mg/L，测量范围为 0 mg/L~20 mg/L。

温度传感器：最小分度值≤0.1℃。

压力传感器：最小分度值≤0.1 kPa。

电导率传感器：最小分度值≤100 μS/cm。

一般实验室常用器皿和设备

5.7 分析步骤

5.7.1 测定前准备

本标准根据实际工作的需要，作出如下要求：使用测量仪器时，应严格遵照仪器说明

书的规定正确校准和测量。

5.7.2 校准方式比较

现行的国内外相关标准中均注明可依据说明进行单点或两点校准，具体情况见表 7。

表 7 国内外现行标准对仪器校准方式的规定情况

方法来源	校准方式
ISO 17289:2014	一般进行单点核查，如有必要可进行两点核查和校准
ASTM D888-05(C)	单点核查，一般无需两点校准
Standard Methods 4500-O H-2016	单点核查，一般无需两点校准
uSGS Techniques and Methods 9-A6.2	单点核查，一般无需两点校准，如浓度低于 1.0mg/L 需进行两点核查
《便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法》（HJ 925-2017）	单点或两点校准

由于低浓度的溶解氧偏差较大，编制组开展了校准方式的比较试验。对不同浓度的溶解氧样品采用不同的校准方式进行测定，同时也进行碘量法同步测试，具体测试结果见表 8。

表 8 不同校准方式测定溶解氧样品情况

序号	碘量法（mg/L）	单点校准（mg/L）	误差	两点校准（mg/L）	误差
样品 1	0.88	1.02	16%	0.92	5%
样品 2	1.21	1.33	6.6%	1.25	3.0%
样品 3	2.12	2.19	3.3%	2.16	5.0%
样品 4	3.12	3.16	1.3%	3.18	7.0%
样品 5	4.55	4.5	-1.1%	4.52	-3.0%

从实验结果看出，在大多数情况下，采用单点校准和两点校准时对同一样品的测定结果相差不大，但是在低浓度溶解氧测定时，单点校准后仪器测定结果明显高于两点校准后的测定结果，且两点校准后的测定结果与碘量法测定结果更为贴近，所以本标准规定：当测量的溶解氧质量浓度水平低于 1 mg/L（或 10%饱和度）时，还需进行零溶解氧校准。

5.7.3 校准

5.7.3.1 零溶解氧校准

传感器探头浸入零氧溶液（5.5.6）中，待示数稳定后调整到零点。

5.7.4 饱和溶解氧可以采用水饱和空气校准或饱和溶解氧水校准。

5.7.4.1 饱和溶解氧校准

溶解氧测定仪的测定原理是通过测定荧光强度或荧光寿命，根据内置荧光强度或荧光寿命与氧分压的曲线关系转换成氧分压，然后根据温度、压力与氧的理论溶解度的关系换算出氧浓度。在水气两相处于平衡状态，所以空气中氧进入水中的速率和水中氧逃逸出来的速率是相同的，饱和溶解氧水中的氧分压和水饱和空气中的氧分压是相同的，所以在饱和溶解氧点的校准上，无论是在饱和溶解氧水或者水饱和空气都是一样的。由于 Henry 系数受温度的影响，不同温度下 Henry 系数不同，通过调研，市面上流通仪器均有自动温度。本标准规定饱和溶解氧的校准方式分为两种。一种是将传感器探头用干净且质地柔软、表面光洁的清洁布擦干，放入装有水饱和空气的细口瓶中。待显示值稳定后，测定水饱和空气的温度（精确至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ），根据标准文本的附录 B 中的饱和溶解氧浓度值调整显示值，或根据仪器说明书要求进行校准，校准前将电极擦干，且校准过程中不要碰到水；另一种是将探头浸入饱和溶解氧水中，待显示值稳定后，测定饱和溶解氧水的温度（精确至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ），根据标准文本附录 B 中的饱和溶解氧浓度值或根据 GB 7489 规定的方法测定的溶解氧的浓度值调整显示值。从溶解氧瓶中取出探头，检查校准过程中荧光帽上是否有气泡，如果存在气泡，则用实验用水冲洗去除气泡后重新校准。

5.7.5 样品测定

应优先选择原位监测。在监测点位置，将传感器投入水体中，待仪器示值稳定后，记录仪器示值。

若不具备原位监测条件，应取样监测。按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关方法采集样品，随即将传感器插入样品中，待仪器示值稳定后，记录仪器示值。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 溶解氧的质量浓度

溶解氧的质量浓度以每升水中氧毫克数或者饱和百分率表示。用每升水中氧毫克数表示时，测定结果保留小数点后 2 位；用饱和百分率表示时（公式 3），测定结果保留到整数位 并注明样品测定时的温度 t ($^{\circ}\text{C}$)、大气压力 p (kPa) 和电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

注：若仪器不具备温度、压力和电导率自动补偿功能，应按公式（4）、（5）和（6）进行溶解氧浓度计算。

5.8.2 溶解氧的饱和百分率

水中溶解氧的饱和百分率，按照公式（3）计算：

$$S = \frac{\rho'(\text{O})_s}{\rho(\text{O})_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中：S—水中溶解氧的饱和百分率，%；

$\rho'(O)_s$ —实测值, mg/L, 表示在大气压力为 p (kPa), 温度为 t (°C) 时水中溶解氧的质量浓度;

$\rho(O)_s$ —理论值, mg/L, 表示在大气压力为 p (kPa), 温度为 t (°C) 时水中溶解氧的溶解度。

5.8.3 温度补偿

测定温度为 t (°C) 时, 水中溶解氧的质量浓度可由公式 (4) 求出:

$$\rho(O) = \rho'(O) \times \frac{\rho(O)_m}{\rho(O)_c} \quad (4)$$

式中: $\rho(O)$ —校准值, mg/L, 温度为 t (°C) 时, 水中氧的质量浓度;

$\rho'(O)$ —仪器值, mg/L, 温度为 t (°C) 时, 仪器的读数;

$\rho(O)_m$ —温度为 t (°C) 时, 氧的溶解度, mg/L;

$\rho(O)_c$ —校准温度下氧的溶解度, mg/L。

5.8.4 压力补偿

大气压力为 p 时, 水中溶解氧的质量浓度可由式 (5) 求出:

$$\rho(O) = \rho'(O) \times \frac{P - P_w}{101.325 - P} \quad (5)$$

式中: $\rho(O)$ —校准值, mg/L, 大气压力为 p (kPa) 时, 温度为 t (°C) 时, 水中氧的质量浓度;

$\rho'(O)$ —仪器值, mg/L, 仪器默认大气压力为 101.325 kPa, 温度为 t (°C) 时, 仪器的读数;

P_w —温度为 t (°C) 时, 饱和水蒸气的压力, kPa。

5.8.5 电导率 (盐度) 补偿

当水样电导率大于 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时, 水中溶解氧的质量浓度可由式 (6) 求出。

$$\rho(O) = \rho'(O) \times K_{sc} \quad (6)$$

式中: $\rho(O)$ —校准值, mg/L, 大气压力为 p (kPa) 时, 温度为 t (°C) 时, 电导率为 sc 时, 水中溶解氧的质量浓度, mg/L;

$\rho'(O)$ —仪器值, mg/L, 大气压力为 p (kPa) 时, 温度为 t (°C) 时, 盐度修正前仪器的读数, mg/L;

K_{sc} —温度为 t 、电导率 (盐度) 为 sc 时, 水中溶解氧的修正因子。

5.9 方法检出限和测定下限的确定方法

5.9.1 方法检出限的确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 附录 A 中关于空白试验中未检测出目标物的检出限规定: “按照样品分析的全部步骤, 对浓度值或含量为估计方

法检出限值 3~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按照检出限计算公式得出方法检出限。”标准编制组依据前期调研结果，初步估算溶解氧的方法检出限约在 0.03 mg/L~0.05 mg/L。由此，标准编制组对零氧水（5.4.4）曝气的方法，配制 0.20 mg/L 左右的样品，按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照公式（7）计算方法检出限，结果见表 9。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (7)$$

式中： MDL —方法检出限；
 n —样品的平行测定次数；
 t —自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；
 S — n 次平行测定的标准偏差；
 其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的参考值可参考表 9。

表 9 t 值表

平行测定次数	自由度 ($n-1$)	$t(n-1, 0.99)$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

表 10 荧光淬灭法测定水中溶解氧的检出限数据

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.20
	2	0.22
	3	0.19
	4	0.23
	5	0.21
	6	0.21
	7	0.24
平均值 (mg/L)		0.214
标准偏差 S (mg/L)		0.014
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.044
仪器检出限 (mg/L)		0.01
检出限 (mg/L)		0.05

平行样品编号	试样
测定下限 (mg/L)	0.20

5.9.2 方法检出限的合理性判断

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）规定：检出限值计算出来后，应判断其合理性。由表 10 的结果可以得出：本次计算的方法检出限为 0.044 mg/L，样品浓度为 0.214 mg/L，是对应计算的方法检出限 4.9 倍，符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）检出限合理性判别要求。因此，计算的方法检出限合理、有效。

5.9.3 方法检出限确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）规定：“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”由表 10 的结果可以得出：计算出的方法检出限大于仪器检出限，取计算的方法检出限，经修约后得到方法检出限为 0.05 mg/L。

5.9.4 方法测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）测定下限为检出限值 4 倍的规定。由表 9 结果可知：本次试验方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

5.10 准确度

因市面上无溶解氧标准样品，编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）中关于“采用非统一样品的，给出各验证实验室对各类型样品的相对误差和加标回收率范围”的规定，按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关规定采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等 5 种不同类型水样（工业废水选取 2 种不同行业的水样），每种类型水体按 0.5 mg/L~4.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 浓度制备样品。按照初步测量样品溶解氧，并根据要求，调整溶解氧浓度（溶解氧过低的，用曝气装置增氧；溶解氧过高的，用氮气吹扫（使用氮气吹扫，以 25 mL/s 的流速吹扫 20 min~40 min 的氮气可以显著降低溶解氧的浓度至 0.2 mg/L~0.4 mg/L）。

5.10.1 精密度

编制组分别对溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~4.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定：计算精密度，测定结果见表 11-表 16。结果显示，实验室内相对标准偏差分别为地表水：0.4%~3.2%；地下水：0.1%~1.6%；生活污水：0.2%~1.7%；工业污水：0.6%~2.0%；海水：0.1%~1.3%。

表 11 地表水实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.12	8.89	14.0
	2	3.09	8.85	14.0
	3	3.19	8.84	14.1
	4	3.05	8.82	14.1
	5	3.31	8.80	13.9
	6	3.27	8.89	14.1
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.17	8.85	14.0
标准偏差 S (mg/L)		0.101	0.037	0.062
相对标准偏差 RSD (%)		3.2	0.4	0.4

表 12 地下水实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.51	8.44	15.4
	2	3.63	8.46	15.5
	3	3.64	8.44	15.6
	4	3.61	8.44	15.4
	5	3.68	8.45	15.5
	6	3.65	8.45	15.4
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.62	8.45	15.5
标准偏差 S (mg/L)		0.059	0.009	0.075
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	0.1	0.5

表 13 生活污水实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	1.88	6.50	15.2
	2	1.85	6.54	15.1
	3	1.83	6.55	15.2
	4	1.81	6.54	15.2

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
	5	1.80	6.54	15.2
	6	1.80	6.56	15.2
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.83	6.54	15.2
标准偏差 S (mg/L)		0.032	0.018	0.035
相对标准偏差 RSD (%)		1.7	0.3	0.2

表 14 工业废水 1 实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.13	6.79	14.9
	2	3.13	6.75	14.8
	3	3.09	6.72	14.8
	4	3.08	6.69	14.8
	5	3.03	6.70	14.6
	6	3.01	6.78	14.5
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.08	6.74	14.7
标准偏差 S (mg/L)		0.047	0.040	0.148
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	0.6	1.0

表 15 工业废水 2 实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	2.20	8.08	14.0
	2	2.12	7.90	13.9
	3	2.12	8.03	13.7
	4	2.12	8.06	13.7
	5	2.12	8.11	13.8
	6	2.20	8.02	13.8
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		2.14	8.04	13.8
标准偏差 S (mg/L)		0.043	0.072	0.114
相对标准偏差 RSD (%)		2.0	0.9	0.8

表 16 海水实验室内精密度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.99	6.64	13.1
	2	3.92	6.64	13.0
	3	4.02	6.63	12.9
	4	3.94	6.63	12.9
	5	3.89	6.64	13.1
	6	3.89	6.62	13.0
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.94	6.63	13.0
标准偏差 S (mg/L)		0.053	0.008	0.108
相对标准偏差 RSD (%)		1.3	0.1	0.8

5.10.2 正确度

编制组分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~4.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定，并同步使用碘量法测量，并以碘量法测定值作为基准值，计算正确度，测定结果见表 17-表 22。结果显示，实验室内相对误差分别为地表水：-0.2%~7.1%；地下水：-0.4%~3.4%；生活污水：-2.8%~0.3%；工业污水：-1.4%~4.6%；海水：-5.5%~0.4%。

表 17 地表水实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.12	8.89	14.0
	2	3.09	8.85	14.0
	3	3.19	8.84	14.1
	4	3.05	8.82	14.1
	5	3.31	8.80	13.9
	6	3.27	8.89	14.1
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.17	8.85	14.0
碘量法测定结果 (mg/L)		2.96	8.85	14.1
相对误差 RE (%)		7.1	0.0	-0.2

表 18 地下水实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.51	8.44	15.4
	2	3.63	8.46	15.5
	3	3.64	8.44	15.6
	4	3.61	8.44	15.4
	5	3.68	8.45	15.5
	6	3.65	8.45	15.4
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.62	8.45	15.5
碘量法测定结果 (mg/L)		3.50	8.44	15.6
相对误差 RE (%)		3.4	0.1	-0.4

表 19 生活污水实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	1.88	6.50	15.2
	2	1.85	6.54	15.1
	3	1.83	6.55	15.2
	4	1.81	6.54	15.2
	5	1.80	6.54	15.2
	6	1.80	6.56	15.2
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.83	6.54	15.2
碘量法测定结果 (mg/L)		1.88	6.52	15.3
相对误差 RE (%)		-2.8	0.3	-0.9

表 20 工业废水 1 实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.13	6.79	14.9
	2	3.13	6.75	14.8
	3	3.09	6.72	14.8
	4	3.08	6.69	14.8
	5	3.03	6.70	14.6
	6	3.01	6.78	14.5
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.08	6.74	14.7
碘量法测定结果 (mg/L)		2.94	6.73	14.9

样品次数	试样		
	低浓度	中浓度	高浓度
相对误差 RE (%)	4.5	0.1	-1.4

表 21 工业废水 2 实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	2.20	8.08	14.0
	2	2.12	7.90	13.9
	3	2.12	8.03	13.7
	4	2.12	8.06	13.7
	5	2.12	8.11	13.8
	6	2.20	8.02	13.8
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		2.14	8.04	13.8
碘量法测定结果 (mg/L)		2.05	8.00	13.9
相对误差 RE (%)		4.6	0.4	-0.6

表 22 海水实验室内正确度实验

样品次数		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (mg/L)	1	3.99	6.64	13.1
	2	3.92	6.64	13.0
	3	4.02	6.63	12.9
	4	3.94	6.63	12.9
	5	3.89	6.64	13.1
	6	3.89	6.62	13.0
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		3.94	6.63	13.0
碘量法测定结果 (mg/L)		4.04	6.61	13.8
相对误差 RE (%)		-2.5	0.4	-5.5

5.11 质量保证与质量控制

因原位监测或者现场采样监测的样品不可长时间保存，不具备复测的条件，为确保监测结果的可靠性，对质量保证和质量控制提出以下要求：

5.11.1 每月应在实验室进行饱和溶解氧单点校准或进行饱和溶解氧和零点的两点校准。在校准时，应当同步开展温度、压力和电导率的校准，不得使用未校准或未通过核查的仪器进行监测。

5.11.2 到达现场后或在每批样品测定前，应首先进行饱和溶解氧单点核查，核查结果应在当时温度、压力下对应的饱和溶解氧值的 ± 0.2 mg/L 范围内。当测量的溶解氧浓度水平低于 1 mg/L（或 10%饱和度）时，应进行零溶解氧核查，核查结果应在 0 mg/L~0.2 mg/L 范围内。若核查结果超出上述范围，应进行相应的校准，然后重新进行核查，直至核查结果合格。

5.12 注意事项

5.12.1 传感器荧光帽应避免太阳光照射。

5.12.2 传感器荧光帽上的气泡会干扰测量，应轻微摇动使气泡消失后测量。

5.12.3 传感器荧光帽切忌磕碰硬物或者用力擦拭，可以用柔软的纸或者棉花轻轻的清洁。若荧光帽损坏，应及时更换。

5.12.4 测量前需检查传感器探头，如果有油污等附作物，可用温和的清洁剂，比如稀释的中性洗涤剂，注意不能使用有机溶剂或强酸强碱，以免损坏探头。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 国内现行与溶解氧相关的标准的基本情况

国内现行与本标准相关的分析方法标准主要为《水质 溶解氧的测定 碘量法》（GB 7489-89）和《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》（HJ 506-2009），适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和盐水。

6.1.2 方法比对原则

方法比对原则参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，见表 23。

表 23 方法比对原则

编号	方法比对原则内容
原则 1	新方法应与现行标准进行比对。具有多个现行标准的，综合考虑以下原则选择 1 个标准作为比对方法标准：a) 公认的经典方法标准；b) 相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准已引用的方法标准；c) 正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准；d) 技术原理相近的方法标准。
原则 2	新方法标准试用的环境介质对于比方法标准的，还应再选择 1 个包含该试用环境介质的方法标准进行比对。
原则 3	应对适用的每类环境介质各至少采集 1 种实际样品开展方法比对，适用于工业废水和固定污染源废气监测的方法应至少采集 2 种不同污染源的样品开展方法比对。若实际样未检出目标物的，可通过实际样品基体加标的方式获得样品。
原则 4	对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品，分别采用新方法与比方法标准进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。当无法获得足够的实际样品量时，可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据。可采用配对样本 t 检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，具体方法见附录 B；也可根据具体情况采用其他适用的统计检验方法。

6.2 方法比对过程及结论

编制组按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关规定采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等 5 种不同类型水样（工业废水选取 2 种不同行业的水样）。每种类型水体采集 7 个浓度水平接近的样品，在实验室同步使用荧光淬灭法、电化学探头法（HJ 506-2009）、碘量法（GB 7489-87）测定，按照与标准相对应的分析方法进行测定。比对结果见表 24～表 29。

表 24 地表水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
1	8.91	8.92	8.81	-0.01	0.10
2	8.89	8.75	8.89	0.14	0.00
3	8.85	8.85	8.88	0.00	-0.03
4	8.84	8.88	8.88	-0.04	-0.04
5	8.82	8.96	8.83	-0.14	-0.01
6	8.80	8.72	8.75	0.08	0.05
7	8.89	8.87	8.81	0.02	0.09
配对差值算术平均值 d (mg/L)				0.007	0.024
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.088	0.053
检验统计量 t				0.222	1.175

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.839	0.344

表 25 地下水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
1	8.44	8.44	8.48	0.00	-0.04
2	8.46	8.48	8.47	-0.02	-0.01
3	8.44	8.45	8.46	-0.01	-0.02
4	8.44	8.43	8.43	0.01	0.01
5	8.45	8.40	8.43	0.05	0.03
6	8.45	8.45	8.43	0.00	0.02
7	8.45	8.46	8.43	-0.01	0.02
配对差值算术平均值 d (mg/L)				0.003	0.002
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.023	0.024
检验统计量 t				0.355	0.220
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.752	1.000

表 26 生活污水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
1	6.50	6.52	6.56	-0.02	-0.06
2	6.54	6.52	6.58	0.02	-0.04
3	6.55	6.54	6.54	0.00	0.01
4	6.50	6.59	6.51	-0.09	-0.01
5	6.54	6.54	6.51	0.00	0.04
6	6.54	6.52	6.56	0.02	-0.02
7	6.56	6.52	6.58	0.04	-0.02
配对差值算术平均值 d (mg/L)				-0.005	-0.014
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.042	0.031
检验统计量 t				-0.326	1.199

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.865	0.241

表 27 工业废水 1 方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	3.09	3.04	2.98	0.05	0.11
2	3.08	3.15	2.97	-0.07	0.11
3	3.03	3.00	2.98	0.03	0.05
4	3.01	2.83	3.04	0.18	-0.03
5	3.13	2.88	3.07	0.25	0.06
6	3.13	2.82	3.09	0.31	0.03
7	2.94	2.88	2.97	0.06	-0.04
配对差值算术平均值 d (mg/L)				0.113	0.043
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.134	0.058
检验统计量 t				2.238	1.939
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.064	0.089

表 28 工业废水 2 方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	13.99	14.18	14.01	-0.19	-0.02
2	13.92	13.60	13.99	0.32	-0.07
3	13.70	13.44	13.99	0.26	-0.29
4	13.72	14.19	13.77	-0.47	-0.05
5	13.81	13.78	13.81	0.03	0.00
6	13.56	13.82	13.56	-0.26	0.00
7	13.78	14.30	13.78	-0.52	0.00
配对差值算术平均值 d (mg/L)				-0.119	-0.062
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.334	0.104
检验统计量 t				-0.941	-1.578

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.383	0.171

表 29 海水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 7489-87 测定值 B (mg/L)	HJ 506-2009 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1 = A - B$	配对差值 $d_2 = A - C$
1	6.64	6.59	6.64	0.05	0.00
2	6.64	6.57	6.63	0.07	0.01
3	6.63	6.71	6.64	-0.08	-0.01
4	6.63	6.59	6.64	0.04	0.00
5	6.64	6.70	6.63	-0.06	0.01
6	6.62	6.65	6.63	-0.03	-0.01
7	6.64	6.44	6.64	0.194	0.001
配对差值算术平均值 d (mg/L)				0.072	-0.002
配对差值标准差 S_d (mg/L)				0.095	0.007
检验统计量 t				2.006	-0.646
$t(n-1, 0.95)$				2.447	2.447
P				0.481	0.686

结论：由表 24～表 29 结果可知，采用本标准方法与现行有效标准方法 GB 7498-87 和 HJ 506-2009 分别测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水，本标准方法测定结果与上述两种现行有效标准方法测定结果的双侧检验 P 在 0.064～1 之间，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明两种方法测定结果之间无显著差异。

7 方法验证方案

7.1 方法验证实验室和人员情况

（1）标准编制组选取了有资质方法协作和验证单位：安徽省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、云南省生态环境监测中心、河北省沧州生态环境监测中心、福建省福州环境监测中心站、山东省德州生态环境监测中心、河南省郑州生态环境监测中心、湖南力合检测技术服务有限公司八家实验室进行了方法编制过程的协作和方法验证。参与协助与验证验证的实验室及其人员的基本情况见表 30。参加协助与验证的实验室及其仪器使用情况，见表 31。

表 30 参与验证单位及其人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析 工作年限 (年)
1	安徽省生态 环境监测中 心	戚明慧	女	28	助理工程师	分析化学	2
		杨晓冉	女	43	高级工程师	生物物理学	18
		方鹏飞	女	33	工程师	环境监测技术	12
2	重庆市生态 环境监测中 心	张国贤	女	35	助理工程师	环境工程	5
		邹家素	女	39	高级工程师	海洋化学	12
		秦容	女	38	工程师	环境工程	14
3	云南省生态 环境监测中 心	王雅璇	女	35	工程师	生态学	9
		张妍	女	42	高级工程师	环境科学	20
		黄云	男	43	高级工程师	分析化学	16
4	河北省沧州 生态环境监 测中心	孙志洪	男	40	高级工程师	应用化学	16
		孙姝娴	女	29	工程师	资源环境与 城市管理	8
		陈祥义	男	34	工程师	资源环境与城乡 规划管理	9
5	福建省福州 环境监测中 心站	刘海术	女	42	工程师	环境工程	15
		余阿治	男	39	工程师	材料科学与工程	17
		朱汉权	男	29	助理工程师	环境工程	1
6	山东省德州 生态环境监 测中心	庞阿倩	女	35	工程师	应用化学	10
		吴庆东	男	54	高级工程师	环境工程	32
		孙子涵	女	35	工程师	环境科学	12
7	河南省郑州 生态环境监 测中心	李和通	男	49	高级工程师	环境工程	14
		马振芳	女	42	高级工程师	环境工程	15
		朱靓	女	36	工程师	环境工程	15
8	湖南力合检 测技术服务 有限公司	谭烁	男	33	工程师	分析化学	8
		张书苗	男	26	助理工程师	环境工程	5
		范理	男	26	实验分析员	资源与环境	1

表 31 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
便携式溶解氧仪	美国 YSI 维赛 PRO ODO	13A100465	正常	安徽省生态环境监测中心
便携式溶解氧仪	上海雷磁 JPBJ-610L	630900N002 0110018	正常	安徽省生态环境监测中心
便携式溶解氧仪	美国哈希 HQ30D	120600072742	正常	重庆市生态环境监测中心
便携式溶解氧/pH 测定仪	德国 WTW Muulti 3620 IDS	17191726	正常	云南省生态环境监测中心
荧光法 溶解氧测定仪	北京时电 S600-M	C201A1114	正常	河北省沧州生态 环境监测中心
便携式水质 多参数测定仪	美国哈希 HQ40D	191000026388	正常	福建省福州环境 监测中心站
溶解氧测定仪	瑞士 S9-Field Kit	B734552518	正常	山东省德州生态 环境监测中心
便携式 水质分析仪	法国 PONSEL Multy 8340	SN-00EOA-4270	正常	河南省郑州生态 环境监测中心
五参数 水质分析仪	力合科技 LFWCS-2008	L22080032	正常	湖南力合检测技术 服务有限公司

（2）方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 8 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括方法检出限、精密度、正确度等。

7.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.2.1 方法检出限、测定下限验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 确认方法检出限，考虑到不同厂家的仪器在空白实验是否检出目标物表现不一致，各验证实验室可根据自身仪器情况选择附录 A.1.1 合适的检出限确认方法。按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按照检出限计算公式得出方法检出限。

7.2.2 准确度验证

因市面上无溶解氧标准样品，且无明确方法制备统一浓度的样品，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）中 8.16 章节要求，采取非统一样品。各比对实验室按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关规定采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等 5 种不同类型水样（工业废水选取 2 种不同行业的水样），每种类型水体按 0.5 mg/L~4.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 浓度制备样品，并以碘量法测定值作为基准值，给出实验室内的相对偏差和相对误差。

7.2.2.1 精密度验证

8 家验证单位分别对溶解氧测定浓度范围为 0.5 mg/L~2 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定，计算实验室内相对标准偏差。

7.2.2.2 正确度验证

8 家验证单位分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定，并同步使用碘量法测量，并以碘量法测定值作为基准值，计算正确度。

7.3 方法验证结论

7.3.1 方法的检出限、方法测定下限确定

8 家实验室计算的荧光淬灭法方法检出限在 0.02 mg/L~0.05 mg/L 之间。8 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.001 mg/L~0.01 mg/L。在没有离群值的情况下，实验室计算的方法检出限和仪器检出限相比选取检出限较大值为各实验室确定方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限的 4 倍。确定本标准方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

7.3.2 方法精密度

8 家验证单位分别对溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的非统一样品进行了 6 次重复测定，计算精密度。实验室内低、中、高浓度相对标准偏差分别为：

地表水：0.4%~6.0%、0.1%~0.8%、0.0%~0.8%；

地下水：0.5%~8.7%、0.1%~1.1%、0.1%~1.2%；

生活污水：0.4%~4.2%、0.1%~1.1%、0.1%~3.4%；

工业污水：0.7%~7.2%、0.1%~1.3%、0.1%~2.0%；

海水：0.5%~8.4%、0.0%~1.3%、0.0%~1.6%。

7.3.3 方法正确度

8家验证单位分别对含溶解氧浓度范围为0.5 mg/L~2.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的非统一样品进行了6次重复测定，并同步使用碘量法测量，并以碘量法测定值作为基准值，计算相对误差。实验室内低、中、高浓度相对误差分别为：

地表水：-9.1%~13%、0.4%~7.5%、-8.9%~6.5%；

地下水：-6.5%~10%、-3.6%~9.7%、-8.5%~10%；

生活污水：-12%~9.1%、-4.5%~10%、-9.0%~11%；

工业废水：-7.8%~12%、-2.6%~9.4%、-0.5%~7.1%；

海水：-5.3%~8.0%、-2.1%~8.3%、-3.3%~8.3%。

本标准制定的具体方法验证报告见附件一。

8 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中溶解氧的测定。

在实际样品分析过程中，应尽可能采取原位监测，对不能原位监测的，应现场监测。

建议标准发布后及时进行宣贯，便于管理部门、检测机构等各方主体准确理解和使用标准。

9 参考文献

- [1] 姚凤仪等. 无机化学丛书: 第五卷, 氧、硫、硒分族[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 3-36.
- [2] 程林能. 溶剂手册 (第 4 版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 1-3.
- [3] 华彤文等. 普通化学原理 (第 4 版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 2013: 48-65.
- [4] 傅献彩等. 物理化学 (第 5 版) 上册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 225-226.
- [5] 宋金明等. 海洋生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 325-367.
- uS Geological Survey. National field manual for the collection of water-quality data [S] .
Virginia: uS Geological Survey, 2020.
- [6] 刘锟. 荧光法溶解氧表测溶解氧方法及低浓度测量优势[J]. 云南化工. 2018 (10) : 132-133.
- [7] 张云燕等. 光学溶解氧传感器和 Winkler 法测定溶解氧的对比研究[J]. 山东科学, 2019(2):1-6.
- [8] 喻金钱. 三种水体中溶解氧的检测方法介绍[J]. 当代水产. 2017.2: 78-79.
- [9] Enrique Sánchez. use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution[J]. Ecological Indicators. April 2006: 315-328.
- [10] 孙秉军. 谈谈 溶解氧测量技术[J]. 仪器仪表与分析监测. 1993 (4):65-66.
- [11] 薛丽娜等. 光纤溶解氧传感器用荧光探针分子研究近况 [J]. 分析仪器, 2010, (5):11-17.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法

项目承担单位： 中国环境监测总站

验证单位： 安徽省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、云
南省生态环境监测中心、河北省沧州生态环境监测中心、
福建省福州环境监测中心站、山东省德州生态环境监测中
心、河南省郑州生态环境监测中心、湖南力合检测技术服
务有限公司

项目负责人及职称： 陈鑫（正高级工程师）

通讯地址及电话： 北京市朝阳区大羊坊 8 号乙 电话： 18611696797

报告编写人及职称： 刘清旺（工程师）

报告日期： 2025 年 5 月 28 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织八家有资质的实验室进行方法验证。因市面上无溶解氧标准样品，编制组按照按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 和 HJ 1405 等相关规定采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等 5 种不同类型水样（工业废水选取 2 种不同行业的水样），每种类型水体按 0.5 mg/L~4.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 浓度制备样品。按照初步测量样品溶解氧，并根据要求，调整溶解氧浓度（溶解氧过低的，用曝气装置增氧；溶解氧过高的，用氮气吹扫（使用氮气吹扫，以 25 mL/s 的流速吹扫 20 min~40 min 的氮气可以显著降低溶解氧的浓度至 0.2 mg/L~0.4 mg/L））。

附表 1-1 参与验证单位及其人员情况登记表

编号	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析 工作年限 (年)	单位
1	戚明慧	女	28	助理工程师	分析化学	2	安徽省生态环境监测中心
	杨晓冉	女	43	高级工程师	生物物理学	18	
	方鹏飞	女	33	工程师	环境监测技术	12	
2	张国贤	女	35	助理工程师	环境工程	5	重庆市生态环境监测中心
	邹家素	女	39	高级工程师	海洋化学	12	
	秦容	女	38	工程师	环境工程	14	
3	王雅璇	女	35	工程师	生态学	9	云南省生态环境监测中心
	张妍	女	42	高工	环境科学	20	
	黄云	男	43	高工	分析化学	16	
4	孙志洪	男	40	高级工程师	应用化学	16	河北省沧州市生态环境监测中心
	孙姝娴	女	29	工程师	资源环境与城市管理	8	
	陈祥义	男	34	工程师	资源环境与城乡规划管理	9	
5	刘海术	女	42	工程师	环境工程	15	福建省福州环境监测中心站
	余阿治	男	39	工程师	材料科学与工程	17	
	朱汉权	男	29	助理工程师	环境工程	1	

编号	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析 工作年限 (年)	单位
6	庞阿倩	女	35	工程师	应用化学	10	山东省德州生态环境监测中心
	吴庆东	男	54	正高工	环境工程	32	
	孙子涵	女	35	工程师	环境科学	12	
7	李和通	男	49	高级工程师	环境工程	14	河南省郑州生态环境监测中心
	马振芳	女	42	高级工程师	环境工程	15	
	朱靓	女	36	工程师	环境工程	15	
8	谭烁	男	33	中级工程师	分析化学	8	湖南力合检测技术服务有限公司
	张书苗	男	26	初级工程师	环境工程	5	
	范理	男	26	实验分析员	资源与环境	1	

附表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
便携式溶解氧仪	美国 YSI 维赛 PRO ODO	13A100465	正常	安徽省生态环境监测中心
便携式溶解氧仪	上海雷磁 JPBJ-610L	630900N002 0110018	正常	安徽省生态环境监测中心
便携式溶解氧仪	美国哈希 HQ30D	120600072742	正常	重庆市生态环境监测中心
便携式溶解氧/pH 测定仪	德国 WTW Multi 3620 IDS	17191726	正常	云南省生态环境监测中心
荧光法 溶解氧测定仪	北京时电 S600-M	C201A1114	正常	河北省沧州生态环境监测中心
便携式水质 多参数测定仪	美国哈希 HQ40D	191000026388	正常	福建省福州 环境监测中心站
溶解氧测定仪	瑞士 S9-Field Kit	B734552518	正常	山东省德州生态环境监测中心
便携式 水质分析仪	法国 PONSEL Multy 8340	SN-00EOA-4270	正常	河南省郑州生态环境监测中心
五参数 水质分析仪	力合科技 LFWCS-2008	L22080032	正常	湖南力合检测技术服务有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试

附表 1-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2024.8

平行样品编号		试样 (维赛 PRO ODO)	试样 (雷磁 JPBj-610L)
测定结果 (mg/L)	1	0.02	0.03
	2	0.01	0.02
	3	0.01	0.01
	4	0.02	0.02
	5	0.01	0.01
	6	0.02	0.02
	7	0.01	0.01
平均值 x_i (mg/L)		0.014	0.017
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0053	0.0076
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.017	0.024
仪器检出限 (mg/L)		0.01	0.01
检出限 (mg/L)		0.02	0.03
测定下限 (mg/L)		0.08	0.12
注 1：下标 1 为实验室编号。			

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024.8

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.16
	2	0.17
	3	0.16
	4	0.16

平行样品编号		试样
	5	0.19
	6	0.15
	7	0.18
平均值 $\bar{x}_2(\text{mg/L})$		0.167
标准偏差 $S_2(\text{mg/L})$		0.014
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.043
仪器检出限 (mg/L)		0.01
检出限 (mg/L)		0.05
测定下限 (mg/L)		0.20
注 1：下标 2 为实验室编号。		

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 云南省生态环境监测中心
 测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.15
	2	0.17
	3	0.19
	4	0.19
	5	0.18
	6	0.18
	7	0.17
平均值 $\bar{x}_3(\text{mg/L})$		0.214
标准偏差 $S_3(\text{mg/L})$		0.014
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.044
仪器检出限 (mg/L)		0.01
检出限 (mg/L)		0.05
测定下限 (mg/L)		0.20
注 1：下标 3 为实验室编号。		

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 河北省沧州生态环境监测中心

测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果（mg/L）	1	0.04
	2	0.04
	3	0.02
	4	0.03
	5	0.02
	6	0.03
	7	0.02
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		0.03
标准偏差 S_4 （mg/L）		0.009
t 值		3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.03
仪器检出限（mg/L）		0.01
检出限（mg/L）		0.03
测定下限（mg/L）		0.12
注 1：下标 4 为实验室编号。		

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 福建省福州环境监测中心站

测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果（mg/L）	1	0.04
	2	0.03
	3	0.03
	4	0.02
	5	0.02
	6	0.02
	7	0.02
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.0257
标准偏差 S_5 （mg/L）		0.0079
t 值		3.143

平行样品编号	试样
计算的方法检出限（mg/L）	0.021
仪器检出限（mg/L）	0.001
检出限（mg/L）	0.03
测定下限（mg/L）	0.12
注 1：下标 5 为实验室编号。	

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 山东省德州生态环境监测中心
测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果（mg/L）	1	0.01
	2	0.02
	3	0.01
	4	0.02
	5	0.01
	6	0.02
	7	0.01
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		0.014
标准偏差 S_6 （mg/L）		0.0053
t 值		3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.017
仪器检出限（mg/L）		0.00
检出限（mg/L）		0.02
测定下限（mg/L）		0.08
注 1：下标 6 为实验室编号。		

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 河南省郑州生态环境监测中心
测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果（mg/L）	1	0.13
	2	0.13
	3	0.12
	4	0.12

平行样品编号		试样
	5	0.11
	6	0.12
	7	0.14
平均值 $x_7(\text{mg/L})$		0.125
标准偏差 $S_7(\text{mg/L})$		0.0078
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.025
仪器检出限 (mg/L)		0.00
检出限 (mg/L)		0.03
测定下限 (mg/L)		0.12
注 1：下标 7 为实验室编号。		

附表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 湖南力合检测技术服务有限公司

测试日期： 2024.8

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.02
	2	0.02
	3	0.02
	4	0.02
	5	0.01
	6	0.00
	7	0.01
平均值 $x_8(\text{mg/L})$		0.0143
标准偏差 $S_8(\text{mg/L})$		0.0079
t 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.02
仪器检出限 (mg/L)		0.0200
检出限 (mg/L)		0.03
测定下限 (mg/L)		0.12
注 1：下标 8 为实验室编号。		

1.3 方法精密度与正确度

1.3.1 方法精密度测试数据

按照《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》中的分析步骤对低、中、高浓度的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行测定，每个样品 6 次，分别计算三个不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附表 1-11 至 1-19

附表 1-11 实验室内精密度实验

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2024.8

样品类型	样品次数	试样（维赛 PRO ODO）		
		低浓度 (mg/L)	中浓度 (mg/L)	高浓度 (mg/L)
地表水	1	1.10	7.58	15.44
	2	1.10	7.58	15.44
	3	1.11	7.59	15.43
	4	1.12	7.59	15.43
	5	1.13	7.59	15.43
	6	1.14	7.60	15.42
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.12	7.59	15.43
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.02	0.01	0.01
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.5	0.1	0.1
地下水	1	1.11	7.64	15.16
	2	1.12	7.64	15.14
	3	1.12	7.64	15.14
	4	1.12	7.65	15.13
	5	1.13	7.64	15.12
	6	1.13	7.65	15.12
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.12	7.64	15.14
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.01	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 (%)		0.7	0.1	0.1
生活污水	1	1.09	7.73	15.23
	2	1.10	7.73	15.22
	3	1.11	7.73	15.21
	4	1.11	7.73	15.20
	5	1.11	7.73	15.20
	6	1.12	7.74	15.19

样品类型	样品次数	试样（维赛 PRO ODO）		
		低浓度 （mg/L）	中浓度 （mg/L）	高浓度 （mg/L）
平均值 x_1 （mg/L）		1.11	7.73	15.21
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.01	0.00	0.01
相对标准偏差 RSD_1 （%）		0.9	0.1	0.1
工业污水 1	1	1.07	7.63	14.98
	2	1.07	7.63	14.97
	3	1.08	7.63	14.97
	4	1.08	7.64	14.96
	5	1.08	7.64	14.95
	6	1.09	7.64	14.93
平均值 x_1 （mg/L）		1.08	7.64	14.96
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.01	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 （%）		0.7	0.1	0.1
工业污水 2	1	1.13	7.84	15.37
	2	1.13	7.84	15.36
	3	1.13	7.85	15.36
	4	1.14	7.85	15.35
	5	1.14	7.85	15.34
	6	1.15	7.86	15.34
平均值 x_1 （mg/L）		1.14	7.85	15.35
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.01	0.01	0.01
相对标准偏差 RSD_1 （%）		0.7	0.1	0.1
海水	1	1.02	7.16	13.23
	2	1.03	7.16	13.21
	3	1.04	7.13	13.20
	4	1.05	7.14	13.19
	5	1.05	7.13	13.18
	6	1.06	7.14	13.16
平均值 x_1 （mg/L）		1.04	7.14	13.20
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.01	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 （%）		1.4	0.2	0.2
注 1：下标 1 为实验室编号。				

附表 1-12 实验室内精密度实验

验证单位： 安徽省生态环境监测中心

测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样（雷磁 JPBJ-610L）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.12	7.55	15.56
	2	1.14	7.54	15.51
	3	1.14	7.54	15.48
	4	1.15	7.55	15.49
	5	1.16	7.56	15.52
	6	1.17	7.56	15.48
平均值 $\bar{x}_1$ （mg/L）		1.15	7.55	15.51
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.02	0.01	0.03
相对标准偏差 RSD_1 （%）		1.5	0.1	0.2
地下水	1	1.14	7.67	15.27
	2	1.15	7.65	15.29
	3	1.14	7.67	15.26
	4	1.16	7.68	15.28
	5	1.16	7.69	15.27
	6	1.18	7.71	15.24
平均值 $\bar{x}_1$ （mg/L）		1.16	7.68	15.27
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.02	0.02	0.02
相对标准偏差 RSD_1 （%）		1.3	0.3	0.1
生活污水	1	1.12	7.75	15.32
	2	1.13	7.75	15.28
	3	1.14	7.76	15.33
	4	1.15	7.75	15.32
	5	1.16	7.76	15.29
	6	1.16	7.75	15.26
平均值 $\bar{x}_1$ （mg/L）		1.14	7.75	15.30
标准偏差 S_1 （mg/L）		0.02	0.01	0.03
相对标准偏差 RSD_1 （%）		1.4	0.1	0.2
工业污水 1	1	1.11	7.52	15.03
	2	1.11	7.53	14.98
	3	1.12	7.53	15.01

样品类型	样品次数	试样（雷磁 JPBJ-610L）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	4	1.13	7.54	15.05
	5	1.14	7.52	15.02
	6	1.14	7.53	15.01
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.13	7.53	15.02
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.01	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.2	0.1	0.2
工业污水 2	1	1.15	7.85	15.44
	2	1.15	7.85	15.42
	3	1.16	7.86	15.45
	4	1.17	7.86	15.43
	5	1.18	7.85	15.40
	6	1.19	7.86	15.42
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.17	7.86	15.43
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.02	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.4	0.1	0.1
海水	1	1.02	7.16	13.32
	2	1.03	7.16	13.28
	3	1.04	7.13	13.30
	4	1.05	7.14	13.29
	5	1.05	7.13	13.26
	6	1.06	7.14	13.27
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.04	7.14	13.29
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.01	0.01	0.02
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.4	0.2	0.2
注 1：下标 1 为实验室编号。				

附表 1-13 实验室内精密度实验

验证单位： 重庆市生态环境监测中心
测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	0.94	8.18	14.24

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	2	0.94	8.19	14.26
	3	0.95	8.18	14.26
	4	0.96	8.16	14.25
	5	0.98	8.16	14.24
	6	0.97	8.13	14.23
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		0.96	8.17	14.25
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.016	0.022	0.010
相对标准偏差 RSD_2 (%)		1.7	0.3	0.1
地下水	1	1.23	6.72	16.18
	2	1.23	6.71	16.18
	3	1.22	6.70	16.22
	4	1.23	6.70	16.25
	5	1.21	6.70	16.24
	6	1.21	6.75	16.25
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		1.22	6.71	16.22
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.0098	0.020	0.030
相对标准偏差 RSD_2 (%)		0.8	0.3	0.2
生活污水	1	1.29	7.48	14.57
	2	1.28	7.47	14.59
	3	1.28	7.45	14.59
	4	1.27	7.46	14.58
	5	1.28	7.48	14.56
	6	1.26	7.49	14.57
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		1.28	7.47	14.58
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.010	0.015	0.010
相对标准偏差 RSD_2 (%)		0.8	0.2	0.1
工业污水 1	1	1.57	7.26	14.19
	2	1.57	7.24	14.18
	3	1.55	7.21	14.22
	4	1.58	7.19	14.21
	5	1.55	7.19	14.24
	6	1.56	7.17	14.23
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		1.56	7.21	14.21
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.012	0.034	0.020

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
相对标准偏差 RSD_2 (%)		0.8	0.5	0.2
工业污水 2	1	0.89	6.67	13.83
	2	0.88	6.70	13.78
	3	0.87	6.71	13.77
	4	0.95	6.73	13.76
	5	0.94	6.74	13.72
	6	0.92	6.75	13.71
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		0.91	6.72	13.76
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.033	0.029	0.040
相对标准偏差 RSD_2 (%)		3.6	0.4	0.3
海水	1	0.85	5.59	13.45
	2	0.86	5.53	13.52
	3	0.86	5.50	13.56
	4	0.86	5.48	13.57
	5	0.85	5.47	13.58
	6	0.86	5.47	13.56
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		0.86	5.51	13.54
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.0084	0.043	0.050
相对标准偏差 RSD_2 (%)		1.0	0.8	0.4
注 1：下标 2 为实验室编号。				

附表 1-14 实验室内精密度实验

验证单位： 云南省生态环境监测中心

测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.29	7.33	16.98
	2	1.29	7.34	17.00
	3	1.30	7.33	16.99
	4	1.29	7.34	17.00
	5	1.30	7.34	16.99
	6	1.30	7.35	16.99
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/L)		1.30	7.34	16.99

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.005	0.008	0.000
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.4	0.1	0.0
地下水	1	0.85	8.21	15.28
	2	0.85	8.20	15.29
	3	0.86	8.21	15.29
	4	0.85	8.20	15.30
	5	0.87	8.19	15.30
	6	0.85	8.20	15.31
平均值 x_3 (mg/L)		0.86	8.20	15.30
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.008	0.008	0.010
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.0	0.1	0.1
生活污水	1	1.44	6.78	15.44
	2	1.44	6.77	15.43
	3	1.44	6.78	15.44
	4	1.45	6.77	15.42
	5	1.45	6.77	15.42
	6	1.44	6.79	15.41
平均值 x_3 (mg/L)		1.44	6.78	15.43
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.005	0.008	0.012
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.4	0.1	0.1
工业污水 1	1	1.19	5.62	14.41
	2	1.18	5.63	14.43
	3	1.16	5.62	14.41
	4	1.19	5.62	14.42
	5	1.18	5.63	14.42
	6	1.17	5.62	14.42
平均值 x_3 (mg/L)		1.18	5.62	14.42
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.012	0.005	0.008
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.0	0.1	0.1
工业污水 2	1	0.95	6.61	16.20
	2	0.95	6.61	16.19
	3	0.96	6.61	16.17
	4	0.97	6.60	16.19
	5	0.97	6.61	16.20

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	6	0.98	6.60	16.20
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/L)		0.96	6.61	16.19
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.012	0.005	0.012
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.3	0.1	0.1
海水	1	1.04	6.87	15.83
	2	1.04	6.87	15.82
	3	1.04	6.87	15.83
	4	1.03	6.88	15.83
	5	1.03	6.86	15.84
	6	1.04	6.87	15.83
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/L)		1.04	6.87	15.83
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.005	0.006	0.006
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.5	0.1	0.1
注 1：下标 3 为实验室编号。				

附表 1-15 实验室内精密度实验

验证单位： 河北省沧州生态环境监测中心
测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.75	7.95	16.5
	2	1.73	7.96	16.7
	3	1.71	7.96	16.5
	4	1.69	7.97	16.6
	5	1.73	7.98	16.6
	6	1.72	7.98	16.5
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.72	7.97	16.6
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.02	0.012	0.082
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.2	0.2	0.5
地下水	1	1.45	7.6	17.7
	2	1.46	7.6	17.6
	3	1.48	7.59	17.7
	4	1.51	7.6	17.6

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	5	1.49	7.61	17.5
	6	1.46	7.59	17.8
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.48	7.6	17.6
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.023	0.0075	0.1
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.6	0.1	0.6
生活污水	1	1.57	9.32	15.9
	2	1.56	9.34	15.8
	3	1.56	9.35	15.9
	4	1.54	9.33	15.7
	5	1.53	9.33	16
	6	1.52	9.34	15.9
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.55	9.34	15.9
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.02	0.01	0.1
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.3	0.1	0.6
工业污水 1	1	1.35	6.85	14.6
	2	1.32	6.85	14.4
	3	1.34	6.83	14.6
	4	1.33	6.82	14.5
	5	1.31	6.83	14.7
	6	1.35	6.81	14.5
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.33	6.83	14.6
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.016	0.016	0.10
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.2	0.2	0.7
工业污水 2	1	1.39	7.25	17.3
	2	1.39	7.27	17.4
	3	1.42	7.28	17.5
	4	1.40	7.26	17.3
	5	1.39	7.29	17.4
	6	1.38	7.28	17.6
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.40	7.27	17.4
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.014	0.015	0.12
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.0	0.2	0.7
海水	1	1.79	6.72	16.0
	2	1.77	6.73	16.0

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	3	1.75	6.71	16.2
	4	1.74	6.72	16.3
	5	1.74	6.72	16.1
	6	1.73	6.73	16.0
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.75	6.72	16.1
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.023	0.0075	0.13
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.3	0.1	0.8
注 1: 下标 4 为实验室编号。				

附表 1-16 实验室内精密度实验

验证单位： 福建省福州环境监测中心站
测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.42	5.5	15.78
	2	1.41	5.48	15.76
	3	1.41	5.46	15.75
	4	1.40	5.45	15.73
	5	1.40	5.45	15.72
	6	1.38	5.43	15.72
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		1.4	5.46	15.74
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.014	0.025	0.024
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.0	0.4	0.2
地下水	1	1.00	7.66	17.25
	2	0.99	7.65	17.22
	3	0.98	7.65	17.19
	4	0.98	7.64	17.18
	5	0.97	7.63	17.16
	6	0.96	7.63	17.16
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.98	7.64	17.19
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.014	0.012	0.036
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.4	0.2	0.2
生活污水	1	0.75	6.88	15.89

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	2	0.73	6.86	15.86
	3	0.72	6.85	15.85
	4	0.72	6.85	15.85
	5	0.71	6.83	15.83
	6	0.71	6.83	15.83
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.72	6.85	15.85
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.015	0.019	0.022
相对标准偏差 RSD_5 (%)		2.1	0.3	0.1
工业污水 1	1	0.93	7.2	16.25
	2	0.91	7.2	16.22
	3	0.9	7.18	16.2
	4	0.89	7.17	16.18
	5	0.89	7.17	16.17
	6	0.88	7.17	16.17
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.9	7.18	16.2
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.018	0.015	0.032
相对标准偏差 RSD_5 (%)		2.0	0.2	0.2
工业污水 2	1	1.06	7.65	16.13
	2	1.07	7.65	16.12
	3	1.07	7.66	16.12
	4	1.08	7.68	16.10
	5	1.09	7.69	16.08
	6	1.09	7.7	16.08
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		1.08	7.67	16.10
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.012	0.021	0.022
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.1	0.3	0.1
海水	1	0.73	7.06	16.53
	2	0.75	7.06	16.51
	3	0.75	7.07	16.51
	4	0.76	7.08	16.51
	5	0.78	7.08	16.5
	6	0.78	7.09	16.49
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.76	7.07	16.51
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.018	0.012	0.013

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
相对标准偏差 RSD_5 (%)		2.5	0.2	0.1
注 1：下标 5 为实验室编号。				

附表 1-17 实验室内精密度实验

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.3	7.2	15.8
	2	1.4	7.2	15.8
	3	1.3	7.2	15.8
	4	1.3	7.2	15.7
	5	1.5	7.1	15.7
	6	1.4	7.2	15.6
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.4	7.2	15.7
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.082	0.041	0.082
相对标准偏差 RSD_6 (%)		6.0	0.6	0.5
地下水	1	1.4	5.1	16.7
	2	1.5	5.0	16.7
	3	1.4	5.0	16.9
	4	1.3	5.1	17.0
	5	1.3	5.1	17.1
	6	1.5	5.0	16.6
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.4	5.1	16.8
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.090	0.055	0.197
相对标准偏差 RSD_6 (%)		6.4	1.1	1.2
生活污水	1	1.2	7.6	16.2
	2	1.3	7.8	16.0
	3	1.2	7.7	15.2
	4	1.2	7.7	15.4
	5	1.3	7.6	16.3
	6	1.2	7.6	16.6
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.2	7.7	16.0

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.052	0.082	0.543
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.2	1.1	3.4
工业污水 1	1	1.2	7.4	14.9
	2	1.1	7.4	14.8
	3	1.1	7.5	15.2
	4	1.2	7.4	15.0
	5	1.1	7.4	14.8
	6	1.3	7.4	15.2
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.2	7.4	15.0
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.082	0.041	0.184
相对标准偏差 RSD_6 (%)		7.0	0.6	1.2
工业污水 2	1	1.5	6.8	14.5
	2	1.5	6.7	14.5
	3	1.4	6.7	14.6
	4	1.5	6.8	14.5
	5	1.4	6.8	14.6
	6	1.5	6.7	14.5
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.5	6.8	14.5
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.052	0.055	0.052
相对标准偏差 RSD_6 (%)		3.5	0.8	0.4
海水	1	0.9	7.2	13.8
	2	1.0	7.2	14.1
	3	0.9	7.2	14.2
	4	1.1	7.2	14.0
	5	1.0	7.2	13.8
	6	0.9	7.2	14.2
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.0	7.2	14.0
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.082	0.000	0.184
相对标准偏差 RSD_6 (%)		8.4	0.0	1.3
注 1：下标 6 为实验室编号。				

附表 1-18 实验室内精密度实验

验证单位: 河南省郑州生态环境监测中心
 测试日期: 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.51	6.79	14.66
	2	1.50	6.79	14.69
	3	1.50	6.78	14.73
	4	1.51	6.79	14.64
	5	1.52	6.78	14.74
	6	1.51	6.82	14.75
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.51	6.79	14.70
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.008	0.014	0.046
相对标准偏差 RSD_7 (%)		0.5	0.2	0.3
地下水	1	1.19	7.55	14.24
	2	1.19	7.55	14.37
	3	1.18	7.54	14.45
	4	1.19	7.55	14.50
	5	1.19	7.55	14.68
	6	1.20	7.57	14.67
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.19	7.55	14.48
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.007	0.009	0.170
相对标准偏差 RSD_7 (%)		0.5	0.1	1.2
生活污水	1	1.37	7.30	14.60
	2	1.37	7.29	14.62
	3	1.38	7.28	14.64
	4	1.39	7.21	14.65
	5	1.38	7.21	14.64
	6	1.38	7.21	14.63
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.38	7.25	14.63
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.007	0.045	0.016
相对标准偏差 RSD_7 (%)		0.5	0.6	0.1
工业污水 1	1	1.04	6.453	15.06
	2	1.04	6.45	15.18
	3	1.04	6.46	15.32
	4	1.06	6.45	15.38
	5	1.08	6.45	15.27
	6	1.08	6.48	15.34
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.06	6.46	15.26

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.02	0.01	0.12
相对标准偏差 RSD_7 (%)		1.9	0.2	0.8
工业污水 2	1	1.18	7.24	14.16
	2	1.19	7.24	14.36
	3	1.19	7.24	14.40
	4	1.17	7.23	14.46
	5	1.17	7.23	14.26
	6	1.18	7.23	14.64
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.18	7.24	14.38
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.009	0.006	0.17
相对标准偏差 RSD_7 (%)		0.7	0.1	1.2
海水	1	1.65	7.20	13.80
	2	1.66	7.26	13.54
	3	1.67	7.42	13.73
	4	1.58	7.33	13.86
	5	1.57	7.22	13.37
	6	1.60	7.19	13.53
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.62	7.27	13.64
标准偏差 S_7 (mg/L)		0.045	0.092	0.19
相对标准偏差 RSD_7 (%)		2.8	1.3	1.4
注 1：下标 7 为实验室编号。				

附表 1-19 实验室内精密度实验

验证单位： 湖南力合检测技术服务有限公司

测试日期： 2024.8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.28	6.80	16.72
	2	1.18	6.64	16.66
	3	1.18	6.71	16.56
	4	1.20	6.66	16.49
	5	1.14	6.73	16.47

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	6	1.23	6.69	16.35
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.20	6.71	16.54
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.048	0.057	0.135
相对标准偏差 RSD_8 (%)		4.0	0.8	0.8
地下水	1	1.10	7.75	17.83
	2	1.25	7.74	17.75
	3	1.37	7.75	18.21
	4	1.26	7.76	18.15
	5	1.27	7.77	18.07
	6	1.10	7.77	18.23
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.23	7.76	18.04
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.106	0.012	0.203
相对标准偏差 RSD_8 (%)		8.7	0.2	1.1
生活污水	1	1.36	7.49	13.10
	2	1.33	7.48	13.08
	3	1.41	7.49	13.13
	4	1.45	7.43	13.13
	5	1.45	7.41	13.13
	6	1.47	7.42	13.16
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.41	7.45	13.12
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.056	0.037	0.028
相对标准偏差 RSD_8 (%)		4.0	0.5	0.2
工业污水 1	1	1.55	8.09	14.65
	2	1.33	7.96	14.92
	3	1.66	7.88	15.30
	4	1.47	7.92	14.73
	5	1.52	7.91	14.84
	6	1.51	7.94	14.87
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.51	7.95	14.89
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.108	0.074	0.226
相对标准偏差 RSD_8 (%)		7.2	0.9	1.5
工业污水 2	1	1.73	7.81	13.86
	2	1.89	7.89	13.35
	3	1.87	7.84	13.40

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	4	1.76	7.77	13.57
	5	1.65	7.63	14.05
	6	1.67	7.66	13.83
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.76	7.77	13.68
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.100	0.103	0.280
相对标准偏差 RSD_8 (%)		5.7	1.3	2.0
海水	1	1.95	7.46	13.76
	2	1.90	7.65	13.28
	3	1.99	7.57	13.39
	4	1.86	7.57	13.33
	5	1.93	7.53	13.43
	6	1.88	7.55	13.78
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.92	7.56	13.50
标准偏差 S_8 (mg/L)		0.048	0.062	0.219
相对标准偏差 RSD_8 (%)		2.5	0.8	1.6
注 1：下标 8 为实验室编号。				

1.3.2 方法正确度测试数据

按照《水质 溶解氧的测定 荧光淬灭法》中的分析步骤对低、中、高浓度的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行测定，每个样品测试 6 次，并同步使用碘量法测量，并以碘量法测定值作为基准值，计算相对误差。测试数据监附表 1-20 至附表 1-28。

附表 1-20 正确度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样（维赛 PRO ODO）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.10	7.58	15.44
	2	1.10	7.58	15.44
	3	1.11	7.59	15.43
	4	1.12	7.59	15.43

样品类型	样品次数	试样（维赛 PRO ODO）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	5	1.13	7.59	15.43
	6	1.14	7.60	15.42
平均值 x_1 (mg/L)		1.12	7.59	15.43
碘量法测定结果 (mg/L)		1.05	7.22	14.56
相对误差 RE_1 (%)		6.3	5.1	6.0
地下水	1	1.11	7.64	15.16
	2	1.12	7.64	15.14
	3	1.12	7.64	15.14
	4	1.12	7.65	15.13
	5	1.13	7.64	15.12
	6	1.13	7.65	15.12
平均值 x_1 (mg/L)		1.12	7.64	15.14
碘量法测定结果 (mg/L)		1.14	7.44	14.28
相对误差 RE_1 (%)		-1.6	2.7	6.0
生活污水	1	1.09	7.73	15.23
	2	1.10	7.73	15.22
	3	1.11	7.73	15.21
	4	1.11	7.73	15.20
	5	1.11	7.73	15.20
	6	1.12	7.74	15.19
平均值 x_1 (mg/L)		1.11	7.73	15.21
碘量法测定结果 (mg/L)		1.16	7.36	14.86
相对误差 RE_1 (%)		-4.6	5.0	2.3
工业污水 1	1	1.07	7.63	14.98
	2	1.07	7.63	14.97
	3	1.08	7.63	14.97
	4	1.08	7.64	14.96
	5	1.08	7.64	14.95
	6	1.09	7.64	14.93
平均值 x_1 (mg/L)		1.08	7.64	14.96
碘量法测定结果 (mg/L)		1.06	7.33	14.14
相对误差 RE_1 (%)		1.7	4.2	5.8
工业污水 2	1	1.13	7.84	15.37
	2	1.13	7.84	15.36

样品类型	样品次数	试样（维赛 PRO ODO）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	3	1.13	7.85	15.36
	4	1.14	7.85	15.35
	5	1.14	7.85	15.34
	6	1.15	7.86	15.34
平均值 x_1 (mg/L)		1.14	7.85	15.35
碘量法测定结果 (mg/L)		1.12	7.52	14.74
相对误差 RE_1 (%)		1.5	4.4	4.2
海水	1	0.98	7.19	13.23
	2	0.99	7.19	13.21
	3	0.99	7.18	13.20
	4	1.00	7.18	13.19
	5	1.01	7.18	13.18
	6	1.02	7.17	13.16
平均值 x_1 (mg/L)		1.00	7.18	13.20
碘量法测定结果 (mg/L)		1.05	6.89	13.05
相对误差 RE_1 (%)		-5.0	4.2	1.1
注 1：下标 1 为实验室编号。				

附表 1-21 正确度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心
测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样（雷磁 JPBJ-610L）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.12	7.55	15.56
	2	1.14	7.54	15.51
	3	1.14	7.54	15.48
	4	1.15	7.55	15.49
	5	1.16	7.56	15.52
	6	1.17	7.56	15.48
平均值 x_1 (mg/L)		1.15	7.55	15.51
碘量法测定结果 (mg/L)		1.05	7.22	14.56
相对误差 RE_1 (%)		9.2	4.6	6.5
地下水	1	1.14	7.67	15.27

样品类型	样品次数	试样（雷磁 JPBJ-610L）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	2	1.15	7.65	15.29
	3	1.14	7.67	15.26
	4	1.16	7.68	15.28
	5	1.16	7.69	15.27
	6	1.18	7.71	15.24
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.16	7.68	15.27
碘量法测定结果 (mg/L)		1.14	7.44	14.28
相对误差 RE_1 (%)		1.3	3.2	6.9
生活污水	1	1.12	7.75	15.32
	2	1.13	7.75	15.28
	3	1.14	7.76	15.33
	4	1.15	7.75	15.32
	5	1.16	7.76	15.29
	6	1.16	7.75	15.26
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.14	7.75	15.30
碘量法测定结果 (mg/L)		1.16	7.36	14.86
相对误差 RE_1 (%)		-1.4	5.3	3.0
工业污水 1	1	1.11	7.52	15.03
	2	1.11	7.53	14.98
	3	1.12	7.53	15.01
	4	1.13	7.54	15.05
	5	1.14	7.52	15.02
	6	1.14	7.53	15.01
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.13	7.53	15.02
碘量法测定结果 (mg/L)		1.06	7.33	14.14
相对误差 RE_1 (%)		6.1	2.7	6.2
工业污水 2	1	1.15	7.85	15.44
	2	1.15	7.85	15.42
	3	1.16	7.86	15.45
	4	1.17	7.86	15.43
	5	1.18	7.85	15.40
	6	1.19	7.86	15.42
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		1.17	7.86	15.43
碘量法测定结果 (mg/L)		1.12	7.52	14.74

样品类型	样品次数	试样（雷磁 JPBJ-610L）		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
相对误差 RE_1 （%）		4.2	4.5	4.7
海水	1	1.02	7.16	13.32
	2	1.03	7.16	13.28
	3	1.04	7.13	13.30
	4	1.05	7.14	13.29
	5	1.05	7.13	13.26
	6	1.06	7.14	13.27
平均值 x_1 （mg/L）		1.04	7.14	13.29
碘量法测定结果（mg/L）		1.05	6.89	13.05
相对误差 RE_1 （%）		-0.9	3.7	1.8
注 1：下标 1 为实验室编号。				

附表 1-22 正确度测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心
测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	0.94	8.18	14.24
	2	0.94	8.19	14.26
	3	0.95	8.18	14.26
	4	0.96	8.16	14.25
	5	0.98	8.16	14.24
	6	0.97	8.13	14.23
平均值 x_2 （mg/L）		0.96	8.17	14.25
碘量法测定结果（mg/L）		0.91	8.09	14.11
相对误差 RE_2 （%）		5.4	0.9	1.0
地下水	1	1.23	6.72	16.18
	2	1.23	6.71	16.18
	3	1.22	6.70	16.22
	4	1.23	6.70	16.25
	5	1.21	6.70	16.24
	6	1.21	6.75	16.25
平均值 x_2 （mg/L）		1.22	6.71	16.22

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
碘量法测定结果（mg/L）		1.22	6.72	15.46
相对误差 RE_2 （%）		0.3	-0.2	4.9
生活污水	1	1.29	7.48	14.57
	2	1.28	7.47	14.59
	3	1.28	7.45	14.59
	4	1.27	7.46	14.58
	5	1.28	7.48	14.56
	6	1.26	7.49	14.57
平均值 $\bar{x}_2$ （mg/L）		1.28	7.47	14.58
碘量法测定结果（mg/L）		1.22	7.59	13.89
相对误差 RE_2 （%）		4.7	-1.6	5.0
工业污水 1	1	1.57	7.26	14.19
	2	1.57	7.24	14.18
	3	1.55	7.21	14.22
	4	1.58	7.19	14.21
	5	1.55	7.19	14.24
	6	1.56	7.17	14.23
平均值 $\bar{x}_2$ （mg/L）		1.56	7.21	14.21
碘量法测定结果（mg/L）		1.53	6.61	13.27
相对误差 RE_2 （%）		1.9	9.1	7.1
工业污水 2	1	0.89	6.67	13.83
	2	0.88	6.70	13.78
	3	0.87	6.71	13.77
	4	0.95	6.73	13.76
	5	0.94	6.74	13.72
	6	0.92	6.75	13.71
平均值 $\bar{x}_2$ （mg/L）		0.91	6.72	13.76
碘量法测定结果（mg/L）		0.89	6.89	12.95
相对误差 RE_2 （%）		1.8	-2.6	6.2
海水	1	0.85	5.59	13.45
	2	0.86	5.53	13.52
	3	0.86	5.50	13.56
	4	0.86	5.48	13.57
	5	0.85	5.47	13.58

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	6	0.86	5.47	13.56
平均值 x_2 (mg/L)		0.86	5.51	13.50
碘量法测定结果 (mg/L)		0.88	5.63	13.85
相对误差 RE_2 (%)		-2.2	-2.1	-2.5
注 1：下标 2 为实验室编号。				

附表 1-23 正确度测试数据

验证单位：云南省生态环境监测中心

测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.29	7.33	16.98
	2	1.29	7.34	17.00
	3	1.30	7.33	16.99
	4	1.29	7.34	17.00
	5	1.30	7.34	16.99
	6	1.30	7.35	16.99
平均值 x_3 (mg/L)		1.30	7.34	16.99
碘量法测定结果 (mg/L)		1.34	7.14	16.63
相对误差 RE_3 (%)		-3.0	2.8	2.2
地下水	1	0.85	8.21	15.28
	2	0.85	8.20	15.29
	3	0.86	8.21	15.29
	4	0.85	8.20	15.30
	5	0.87	8.19	15.30
	6	0.85	8.20	15.31
平均值 x_3 (mg/L)		0.86	8.20	15.30
碘量法测定结果 (mg/L)		0.92	7.98	14.85
相对误差 RE_3 (%)		-6.5	2.8	3.0
生活污水	1	1.44	6.78	15.44
	2	1.44	6.77	15.43
	3	1.44	6.78	15.44
	4	1.45	6.77	15.42

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	5	1.45	6.77	15.42
	6	1.44	6.79	15.41
平均值 x_3 (mg/L)		1.44	6.78	15.43
碘量法测定结果 (mg/L)		1.58	6.16	13.94
相对误差 RE_3 (%)		-8.9	10.1	10.7
工业污水 1	1	1.19	5.62	14.41
	2	1.18	5.63	14.43
	3	1.16	5.62	14.41
	4	1.19	5.62	14.42
	5	1.18	5.63	14.42
	6	1.17	5.62	14.42
平均值 x_3 (mg/L)		1.18	5.62	14.42
碘量法测定结果 (mg/L)		1.28	5.29	13.65
相对误差 RE_3 (%)		-7.8	6.2	5.6
工业污水 2	1	0.95	6.61	16.20
	2	0.95	6.61	16.19
	3	0.96	6.61	16.17
	4	0.97	6.60	16.19
	5	0.97	6.61	16.20
	6	0.98	6.60	16.20
平均值 x_3 (mg/L)		0.96	6.61	16.19
碘量法测定结果 (mg/L)		0.86	6.11	15.16
相对误差 RE_3 (%)		11.6	8.2	6.8
海水	1	1.04	6.87	15.83
	2	1.04	6.87	15.82
	3	1.04	6.87	15.83
	4	1.03	6.88	15.83
	5	1.03	6.86	15.84
	6	1.04	6.87	15.83
平均值 x_3 (mg/L)		1.04	6.87	15.83
碘量法测定结果 (mg/L)		1.01	6.59	16.13
相对误差 RE_3 (%)		3.0	4.2	-1.9
注 1: 下标 3 为实验室编号。				

附表 1-24 正确度测试数据

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

验证时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.75	7.95	16.5
	2	1.73	7.96	16.7
	3	1.71	7.96	16.5
	4	1.69	7.97	16.6
	5	1.73	7.98	16.6
	6	1.72	7.98	16.5
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.72	7.97	16.6
碘量法测定结果 (mg/L)		1.90	8.62	17.5
相对误差 RE_4 (%)		9.5	7.5	5.1
地下水	1	1.45	7.6	17.7
	2	1.46	7.6	17.6
	3	1.48	7.59	17.7
	4	1.51	7.6	17.6
	5	1.49	7.61	17.5
	6	1.46	7.59	17.8
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.48	7.6	17.6
碘量法测定结果 (mg/L)		1.62	8.42	18.2
相对误差 RE_4 (%)		8.6	9.7	3.3
生活污水	1	1.57	9.32	15.9
	2	1.56	9.34	15.8
	3	1.56	9.35	15.9
	4	1.54	9.33	15.7
	5	1.53	9.33	16.0
	6	1.52	9.34	15.9
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.55	9.34	15.9
碘量法测定结果 (mg/L)		1.70	10.10	16.5
相对误差 RE_4 (%)		8.8	7.5	3.6
工业污水 1	1	1.35	6.85	14.6
	2	1.32	6.85	14.4
	3	1.34	6.83	14.6

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	4	1.33	6.82	14.5
	5	1.31	6.83	14.7
	6	1.35	6.81	14.5
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.33	6.83	14.6
碘量法测定结果 (mg/L)		1.45	7.52	14.5
相对误差 RE_4 (%)		8.3	9.2	0.7
工业污水 2	1	1.39	7.25	17.3
	2	1.39	7.27	17.4
	3	1.42	7.28	17.5
	4	1.4	7.26	17.3
	5	1.39	7.29	17.4
	6	1.38	7.28	17.6
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.4	7.27	17.4
碘量法测定结果 (mg/L)		1.52	8.02	17.9
相对误差 RE_4 (%)		7.9	9.4	2.8
海水	1	1.79	6.72	16.0
	2	1.77	6.73	16.0
	3	1.75	6.71	16.2
	4	1.74	6.72	16.3
	5	1.74	6.72	16.1
	6	1.73	6.73	16.0
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/L)		1.75	6.72	16.1
碘量法测定结果 (mg/L)		1.65	7.22	17.2
相对误差 RE_4 (%)		6.1	6.9	6.4
注 1：下标 4 为实验室编号。				

附表 1-25 正确度测试数据

验证单位：福建省福州环境监测中心站

测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.42	5.50	15.78
	2	1.41	5.48	15.76

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	3	1.41	5.46	15.75
	4	1.40	5.45	15.73
	5	1.40	5.45	15.72
	6	1.38	5.43	15.72
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		1.40	5.46	15.74
碘量法测定结果 (mg/L)		1.61	5.48	14.23
相对误差 RE_5 (%)		13.0	0.4	3.6
地下水	1	1.00	7.66	17.25
	2	0.99	7.65	17.22
	3	0.98	7.65	17.19
	4	0.98	7.64	17.18
	5	0.97	7.63	17.16
	6	0.96	7.63	17.16
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.98	7.64	17.19
碘量法测定结果 (mg/L)		0.89	7.46	15.60
相对误差 RE_5 (%)		10.1	2.4	10.2
生活污水	1	0.85	6.88	15.89
	2	0.83	6.86	15.86
	3	0.82	6.85	15.85
	4	0.82	6.85	15.85
	5	0.81	6.83	15.83
	6	0.81	6.83	15.83
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.82	6.90	15.90
碘量法测定结果 (mg/L)		0.93	6.85	15.04
相对误差 RE_5 (%)		-11.5	0.0	5.4
工业污水 1	1	0.93	7.20	16.25
	2	0.91	7.20	16.22
	3	0.90	7.18	16.2
	4	0.89	7.17	16.18
	5	0.89	7.17	16.17
	6	0.88	7.17	16.17
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.90	7.18	16.20
碘量法测定结果 (mg/L)		0.93	7.03	15.12
相对误差 RE_5 (%)		3.2	1.1	7.1

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
工业污水 2	1	1.06	7.65	16.13
	2	1.07	7.65	16.12
	3	1.07	7.66	16.12
	4	1.08	7.68	16.1
	5	1.09	7.69	16.08
	6	1.09	7.70	16.08
平均值 x_5 (mg/L)		1.08	7.67	16.10
碘量法测定结果 (mg/L)		1.09	7.50	15.72
相对误差 RE_5 (%)		0.9	2.3	2.4
海水	1	0.73	7.06	16.53
	2	0.75	7.06	16.51
	3	0.75	7.07	16.51
	4	0.76	7.08	16.51
	5	0.78	7.08	16.50
	6	0.78	7.09	16.49
平均值 x_5 (mg/L)		0.76	7.07	16.51
碘量法测定结果 (mg/L)		0.72	6.53	15.24
相对误差 RE_5 (%)		5.6	8.3	8.3
注 1：下标 5 为实验室编号。				

附表 1-26 正确度测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.3	7.2	15.8
	2	1.4	7.2	15.8
	3	1.3	7.2	15.8
	4	1.3	7.2	15.7
	5	1.5	7.1	15.7
	6	1.4	7.2	15.6
平均值 x_6 (mg/L)		1.4	7.2	15.7
碘量法测定结果 (mg/L)		1.3	6.8	15.5

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
相对误差 RE_6 (%)		5.1	5.6	1.5
地下水	1	1.4	5.1	16.7
	2	1.5	5.0	16.7
	3	1.4	5.0	16.9
	4	1.3	5.1	17.0
	5	1.3	5.1	17.1
	6	1.5	5.0	16.6
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.4	5.1	16.8
碘量法测定结果 (mg/L)		1.3	4.8	16.5
相对误差 RE_6 (%)		7.7	5.2	2.0
生活污水	1	1.2	7.6	16.2
	2	1.1	7.8	16.0
	3	1.2	7.7	15.2
	4	1.2	7.7	15.4
	5	1.3	7.6	16.3
	6	1.2	7.6	16.6
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.2	7.7	16.0
碘量法测定结果 (mg/L)		1.1	7.3	15.5
相对误差 RE_6 (%)		9.1	5.0	2.9
工业污水 1	1	1.5	6.8	14.5
	2	1.5	6.7	14.5
	3	1.4	6.7	14.6
	4	1.5	6.8	14.5
	5	1.4	6.8	14.6
	6	1.5	6.7	14.5
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/L)		1.5	6.8	14.5
碘量法测定结果 (mg/L)		1.4	6.3	14.2
相对误差 RE_6 (%)		4.8	7.1	2.3
工业污水 2	1	0.9	7.2	13.8
	2	1.0	7.2	14.1
	3	0.9	7.2	14.2
	4	1.1	7.2	14.0
	5	1.0	7.2	13.8
	6	0.9	7.2	14.2

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
平均值 x_6 (mg/L)		1.0	7.2	14.0
碘量法测定结果 (mg/L)		0.9	6.8	13.7
相对误差 RE_6 (%)		7.4	5.9	2.3
海水	1	1.3	7.2	15.8
	2	1.4	7.2	15.8
	3	1.3	7.2	15.8
	4	1.3	7.2	15.7
	5	1.5	7.1	15.7
	6	1.4	7.2	15.6
平均值 x_6 (mg/L)		1.4	7.2	15.7
碘量法测定结果 (mg/L)		1.3	6.8	15.5
相对误差 RE_6 (%)		5.1	5.6	1.5
注 1：下标 6 为实验室编号。				

附表 1-27 正确度测试数据

验证单位：河南省郑州生态环境监测中心

测试时间：2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.51	6.79	14.66
	2	1.50	6.79	14.69
	3	1.50	6.78	14.73
	4	1.51	6.79	14.64
	5	1.52	6.78	14.74
	6	1.51	6.82	14.75
平均值 x_7 (mg/L)		1.51	6.79	14.70
碘量法测定结果 (mg/L)		1.4	6.7	14.2
相对误差 RE_7 (%)		7.7	1.4	3.5
地下水	1	1.19	7.55	14.24
	2	1.19	7.55	14.37
	3	1.18	7.54	14.45
	4	1.19	7.55	14.50
	5	1.19	7.55	14.68

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	6	1.20	7.57	14.67
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.19	7.55	14.48
碘量法测定结果 (mg/L)		1.1	7.7	13.9
相对误差 RE_7 (%)		8.1	-1.9	4.2
生活污水	1	1.37	7.30	14.60
	2	1.37	7.29	14.62
	3	1.38	7.28	14.64
	4	1.39	7.21	14.65
	5	1.38	7.21	14.64
	6	1.38	7.21	14.63
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.38	7.25	14.63
碘量法测定结果 (mg/L)		1.3	6.9	14.1
相对误差 RE_7 (%)		5.9	5.1	3.8
工业污水 1	1	1.04	6.45	15.06
	2	1.04	6.45	15.18
	3	1.04	6.46	15.32
	4	1.06	6.45	15.38
	5	1.08	6.45	15.27
	6	1.08	6.48	15.34
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.06	6.46	15.26
碘量法测定结果 (mg/L)		1.0	6.0	14.7
相对误差 RE_7 (%)		5.6	7.6	3.8
工业污水 2	1	1.18	7.24	14.16
	2	1.19	7.24	14.36
	3	1.19	7.24	14.40
	4	1.17	7.23	14.46
	5	1.17	7.23	14.26
	6	1.18	7.23	14.64
平均值 $\bar{x}_7$ (mg/L)		1.18	7.24	14.38
碘量法测定结果 (mg/L)		1.1	6.7	13.8
相对误差 RE_7 (%)		7.4	8.0	4.2
海水	1	1.65	7.20	13.80
	2	1.66	7.26	13.54
	3	1.67	7.42	13.73

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	4	1.58	7.33	13.86
	5	1.57	7.22	13.37
	6	1.60	7.19	13.53
平均值 x_7 (mg/L)		1.62	7.27	13.64
碘量法测定结果 (mg/L)		1.5	7.0	13.3
相对误差 RE_7 (%)		8.0	3.8	2.5
注 1: 下标 7 为实验室编号。				

附表 1-28 正确度测试数据

验证单位: 湖南力合检测技术服务有限公司
测试时间: 2024..8

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
地表水	1	1.28	6.80	16.72
	2	1.18	6.64	16.66
	3	1.18	6.71	16.56
	4	1.20	6.66	16.49
	5	1.14	6.73	16.47
	6	1.23	6.69	16.35
平均值 x_8 (mg/L)		1.20	6.71	16.54
碘量法测定结果 (mg/L)		1.32	6.35	18.16
相对误差 RE_8 (%)		-9.1	5.6	-8.9
地下水	1	1.10	7.75	17.83
	2	1.25	7.74	17.75
	3	1.37	7.75	18.21
	4	1.26	7.76	18.15
	5	1.27	7.77	18.07
	6	1.10	7.77	18.23
平均值 x_8 (mg/L)		1.23	7.76	18.04
碘量法测定结果 (mg/L)		1.24	8.05	19.72
相对误差 RE_8 (%)		-0.9	-3.6	-8.5
生活污水	1	1.36	7.49	13.10
	2	1.33	7.48	13.08

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
	3	1.41	7.49	13.13
	4	1.45	7.43	13.13
	5	1.45	7.41	13.13
	6	1.47	7.42	13.16
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.41	7.45	13.12
碘量法测定结果 (mg/L)		1.49	7.80	14.41
相对误差 RE_8 (%)		-5.4	-4.5	-9.0
工业污水 1	1	1.55	8.09	14.65
	2	1.33	7.96	14.92
	3	1.66	7.88	15.30
	4	1.47	7.92	14.73
	5	1.52	7.91	14.84
	6	1.51	7.94	14.87
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.51	7.95	14.89
碘量法测定结果 (mg/L)		1.52	7.36	14.31
相对误差 RE_8 (%)		-1.2	8.0	4.0
工业污水 2	1	1.73	7.81	13.86
	2	1.89	7.89	13.35
	3	1.87	7.84	13.40
	4	1.76	7.77	13.57
	5	1.65	7.63	14.05
	6	1.67	7.66	13.83
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.76	7.77	13.68
碘量法测定结果 (mg/L)		1.88	7.75	13.75
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		-6.1	0.3	-0.5
海水	1	1.95	7.46	13.76
	2	1.90	7.65	13.28
	3	1.99	7.57	13.39
	4	1.86	7.57	13.33
	5	1.93	7.53	13.43
	6	1.88	7.55	13.78
平均值 $\bar{x}_8$ (mg/L)		1.92	7.56	13.50
碘量法测定结果 (mg/L)		2.03	7.15	13.96
相对误差 RE_8 (%)		-5.3	5.6	-3.3

样品类型	样品次数	试样		
		低浓度 mg/L	中浓度 mg/L	高浓度 mg/L
注 1：下标 8 为实验室编号。				

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.02	0.08
	0.03	0.12
2	0.05	0.20
3	0.05	0.20
4	0.03	0.12
5	0.03	0.12
6	0.02	0.08
7	0.03	0.12
8	0.03	0.12
注 1: 1 号实验室采用两台不同的设备, 验证检出限		

结论：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 判断规定可知：8 家实验室计算的荧光淬灭法方法检出限在 0.02 mg/L~0.05 mg/L 之间；最终方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。确定本标准方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据汇

样品类型	实验室号	实验室内相对标准偏差		
		低浓度 RSD%	中浓度 RSD%	高浓度 RSD%
地表水	1	1.5	0.1	0.1
		1.5	0.1	0.2
	2	1.7	0.3	0.1
	3	0.4	0.1	0.0

样品类型	实验室号	实验室内相对标准偏差		
		低浓度 <i>RSD</i> %	中浓度 <i>RSD</i> %	高浓度 <i>RSD</i> %
	4	1.2	0.2	0.5
	5	1.0	0.4	0.2
	6	6.0	0.6	0.5
	7	0.5	0.2	0.3
	8	4.0	0.8	0.8
<i>RSD</i> (%) 范围		0.4 ~ 6.0	0.1 ~ 0.8	0.0 ~ 0.8
地下水	1	0.7	0.1	0.1
		1.3	0.3	0.1
	2	0.8	0.3	0.2
	3	1.0	0.1	0.1
	4	1.6	0.1	0.2
	5	1.4	0.2	0.2
	6	6.4	1.1	1.2
	7	0.5	0.1	1.2
	8	8.7	0.2	1.1
<i>RSD</i> (%) 范围		0.5 ~ 8.7	0.1 ~ 1.1	0.1 ~ 1.2
生活污水	1	0.9	0.1	0.1
		1.4	0.1	0.2
	2	0.8	0.2	0.1
	3	0.4	0.1	0.1
	4	1.3	0.1	0.6
	5	2.1	0.3	0.1
	6	4.2	1.1	3.4
	7	0.5	0.6	0.1
	8	4.0	0.5	0.2
<i>RSD</i> (%) 范围		0.4 ~ 4.2	0.1 ~ 1.1	0.1 ~ 3.4
工业污水 1	1	0.7	0.1	0.1
		1.2	0.1	0.2
	2	0.8	0.5	0.2
	3	1.0	0.1	0.1
	4	1.2	0.2	0.7
	5	2.0	0.2	0.2
	6	7.0	0.6	1.2
	7	1.9	0.2	0.8

样品类型	实验室号	实验室内相对标准偏差		
		低浓度 <i>RSD</i> %	中浓度 <i>RSD</i> %	高浓度 <i>RSD</i> %
	8	7.2	0.9	1.5
工业污水 2	1	0.7	0.1	0.1
		1.4	0.1	0.1
	2	3.6	0.4	0.3
	3	1.3	0.1	0.1
	4	1.0	0.2	0.7
	5	1.1	0.3	0.1
	6	3.5	0.8	0.4
	7	0.7	0.1	1.2
	8	5.7	1.3	2.0
<i>RSD</i> (%) 范围		0.7 ~ 7.2	0.1 ~ 1.3	0.1 ~ 2.0
海水	1	1.4	0.2	0.2
		1.4	0.2	0.2
	2	1.0	0.8	0.4
	3	0.5	0.1	0.1
	4	1.3	0.1	0.8
	5	2.5	0.2	0.1
	5	8.4	0.0	1.3
	6	2.8	1.3	1.4
	7	2.5	0.8	1.6
	8	1.4	0.2	0.2
<i>RSD</i> (%) 范围		0.5 ~ 8.4	0.1 ~ 1.3	0.1 ~ 1.6
注 1: 1 号实验室采用两台不同的设备, 验证精密度。				

结论: 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 要求, 8 家实验室分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定, 计算精密度。实验室内低、中、高浓度相对标准偏差分别为: 地表水: 0.4%~6.0%、0.1%~0.8%、0.0%~0.8%; 地下水: 0.5%~8.7%、0.1%~1.1%、0.1%~1.2%; 生活污水: 0.4%~4.2%、0.1%~1.1%、0.1%~3.4%; 工业污水: 0.7%~7.2%、0.1%~1.3%、0.1%~2.0%; 海水: 0.5%~8.4%、0.0%~1.3%、0.0%~1.6%;

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-3 正确度测试数据汇

样品类型	实验室号	实验室内相对误差差
------	------	-----------

		低浓度 <i>RSD</i> %	中浓度 <i>RSD</i> %	高浓度 <i>RSD</i> %
地表水	1	6.3	5.1	6.0
		9.2	4.6	6.5
	2	5.4	0.9	1.0
	3	-3.0	2.8	2.2
	4	9.5	7.5	5.1
	5	13.0	0.4	3.6
	6	5.1	5.6	1.5
	7	7.7	1.4	3.5
	8	-9.1	5.6	-8.9
<i>RE</i> (%) 范围		-9.1 ~ 13.0	0.4 ~ 7.5	-8.9 ~ 6.5
地下水	1	-1.6	2.7	6.0
		1.3	3.2	6.9
	2	0.3	-0.2	4.9
	3	-6.5	2.8	3.0
	4	8.6	9.7	3.3
	5	10.1	2.4	10.2
	6	7.7	5.2	2.0
	7	8.1	-1.9	4.2
	8	-0.9	-3.6	-8.5
<i>RE</i> (%) 范围		-6.5 ~ 10.1	-3.6 ~ 9.7	-8.5 ~ 10.2
生活污水	1	-4.6	5.0	2.3
		-1.4	5.3	3.0
	2	4.7	-1.6	5.0
	3	-8.9	10.1	10.7
	4	8.8	7.5	3.6
	5	-11.5	0.0	5.4
	6	9.1	5.0	2.9
	7	5.9	5.1	3.8
	8	-5.4	-4.5	-9.0
<i>RE</i> (%) 范围		-11.5 ~ 9.1	-4.5 ~ 10.1	-9.0 ~ 10.7
工业污水 1	1	1.7	4.2	5.8
		6.1	2.7	6.2
	2	1.9	9.1	7.1
	3	-7.8	6.2	5.6
	4	8.3	9.2	0.7

样品类型	实验室号	实验室内相对误差差		
		低浓度 <i>RSD</i> %	中浓度 <i>RSD</i> %	高浓度 <i>RSD</i> %
	5	3.2	1.1	7.1
	6	4.8	7.1	2.3
	7	5.6	7.6	3.8
	8	-1.2	8.0	4.0
工业污水 2	1	1.5	4.4	4.2
		4.2	4.5	4.7
	2	1.8	-2.6	6.2
	3	11.6	8.2	6.8
	4	7.9	9.4	2.8
	5	0.9	2.3	2.4
	6	7.4	5.9	2.3
	7	7.4	8.0	4.2
	8	-6.1	0.3	-0.5
<i>RE</i> (%) 范围		-7.8 ~ 11.6	-2.6 ~ 9.4	-0.5 ~ 7.1
海水	1	-5.0	4.2	1.1
		-0.9	3.7	1.8
	2	-2.2	-2.1	-2.5
	3	3.0	4.2	-1.9
	4	6.1	6.9	6.4
	5	5.6	8.3	8.3
	5	5.1	5.6	1.5
	6	8.0	3.8	2.5
	7	-5.3	5.6	-3.3
	8	-5.0	4.2	1.1
<i>RE</i> (%) 范围		-5.3 ~ 8.0	-2.1 ~ 8.3	-3.3 ~ 8.3
注 1: 1 号实验室采用两台不同的设备, 验证正确度。				

结论: 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 要求, 8 家验证单位分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的非统一样品进行了 6 次重复测定, 并同步使用碘量法测量, 并以碘量法测定值作为基准值, 计算相对误差。实验室内低、中、高浓度相对误差分别为: 地表水: -9.1%~13.0%、0.4%~7.5%、-8.9%~6.5%; 地下水: -6.5%~10.1%、-3.6%~9.7%、-8.5%~10.2%; 生活污水: -11.5%~9.1%、-4.5%~10.1%、-9.0%~10.7%; 工业污水: -7.8%~11.6%、-2.6%~9.4%、-0.5%~7.1%; 海水: -5.3%~

8.0%、-2.1%~8.3%、-3.3%~8.3%;

3 方法验证结论

3.1 验证过程种异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行, 在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法特性指标的描述

3.2.1 方法检出限、测定下限

8 家验证单位计算的荧光淬灭法方法检出限在 0.02 mg/L~0.05 mg/L 之间; 最终方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值, 测定下限为方法检出限值的 4 倍。确定本标准方法检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.20 mg/L。

3.2.2 方法精密度

8 家验证单位分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品进行了 6 次重复测定, 计算精密度。实验室内低、中、高浓度相对标准偏差分别为: 地表水: 0.4%~6.0%、0.1%~0.8%、0.0%~0.8%; 地下水: 0.5%~8.7%、0.1%~1.1%、0.1%~1.2%; 生活污水: 0.4%~4.2%、0.1%~1.1%、0.1%~3.4%; 工业污水: 0.7%~7.2%、0.1%~1.3%、0.1%~2.0%; 海水: 0.5%~8.4%、0.0%~1.3%、0.0%~1.6%;

3.2.3 方法正确度

8 家验证单位分别对含溶解氧浓度范围为 0.5 mg/L~2.0 mg/L、5 mg/L~10 mg/L、13 mg/L~18 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的非统一样品进行了 6 次重复测定, 并同步使用碘量法测量, 并以碘量法测定值作为基准值, 计算相对误差。实验室内低、中、高浓度相对误差分别为: 地表水: -9.1%~13.0%、0.4%~7.5%、-8.9%~6.5%; 地下水: -6.5%~10.1%、-3.6%~9.7%、-8.5%~10.2%; 生活污水: -11.5%~9.1%、-4.5%~10.1%、-9.0%~10.7%; 工业污水: -7.8%~11.6%、-2.6%~9.4%、-0.5%~7.1%; 海水: -5.3%~8.0%、-2.1%~8.3%、-3.3%~8.3%;

验证结果表明: 本方法方法检出限、精密度和正确度各项特性指标均达到预期要求。