

GB/T 5750.7 《生活饮用水标准检验方法
第7部分：有机物综合指标》

编制说明

（报批稿）

中国疾病预防控制中心
环境与健康相关产品安全所

二〇二一年四月

目 录

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等	1
二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系	3
三、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况	6
四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比	7
五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	31
六、重大分歧意见的处理经过和依据	31
七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议	31
八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）	32
九、废止现行有关标准的建议	32
十、其他应予说明的事项	32

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等

(一) 任务来源

2019年，根据国家卫生健康委员会办公厅《关于下达2019年卫生标准制修订项目计划的通知》（国卫办法制函〔2019〕714号）要求，中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所组织开展对GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的修订工作。立项编号为20190704。

本文件包含4个项目共计12个方法，方法修订及任务情况见表1.1。

表 1.1 方法修订及任务情况

序号	项目名称	方法序号	方法名称	立项编号	修订内容
1	高锰酸盐指数	4.1	酸性高锰酸钾滴定法	20190704	结构调整和编辑性改动
		4.2	碱性高锰酸钾滴定法	20190704	结构调整和编辑性改动
		4.3	分光光度法	20190704	新增方法
		4.4	电位滴定法	20190704	新增方法
2	生化需氧量(BOD ₅)	5.1	容量法	20190704	结构调整和编辑性改动
3	石油	6.1	称量法	20190704	结构调整和编辑性改动
		6.2	紫外分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		6.3	荧光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		6.4	荧光分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		6.5	非分散红外光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
4	总有机碳	7.1	直接测定法	20190704	结构调整和编辑性改动
		7.2	膜电导率测定法	20190704	新增方法

(二) 起草单位和起草人

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、湖北省疾病预防控制中心、无锡市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、赵灿、韩嘉艺、岳银玲、唐琳、朱英、刘文卫、孔芳、罗嵩、周小新。

(三) GB/T 5750.7《生活饮用水标准检验方法》 有机物综合指标修订任务分工

有机物综合指标修订任务分工见表1.2。

表 1.2 修订任务分工

人员（单位）	承担工作
施小明、姚孝元（中国疾病预防控制中心环境所）	项目负责人，负责项目组织的实施、开展、上报、技术材料的审核工作
张岚、赵灿、韩嘉艺、岳银玲（中国疾病预防控制中心环境所）	用TCS和SET软件对GB/T 5750.7文档进行编辑；按GB/T 1.1—2009要求对GB/T 5750.7进行修改与撰写；按专家提出的意见修改标准文本；汇总和撰写编制说明，汇总征求

	意见, 撰写标准解读、上报函等技术资料
唐琳、孔芳 (湖北省疾病预防控制中心);	负责 GB/T 5750.7 中第 4 章“高锰酸盐指数”4.3“分光光度法”的研制工作: 包括研制实验以及方法文本起草、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
张立辉 (江苏省疾病预防控制中心); 杨大鹏 (吉林省疾病预防控制中心); 曾栋 (湖南省疾病预防控制中心); 冯子男 (四川省疾病预防控制中心); 胡迅 (武汉市疾病预防控制中心)	负责 GB/T 5750.7 中第 4 章“高锰酸盐指数”4.3“分光光度法”的验证工作: 包括验证实验、验证报告的撰写工作
朱英、罗嵩 (中国疾病预防控制中心环境所)	负责 GB/T 5750.7 中第 4 章“高锰酸盐指数”4.4“电位滴定法”的研制工作: 包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
裴赛峰 (上海市疾病预防控制中心); 曾栋 (湖南省疾病预防控制中心); 林强 (北京市延庆区疾病预防控制中心); 罗志彬 (广东省疾病预防控制中心); 刘仲 (济南市疾病预防控制中心)	负责 GB/T 5750.7 中第 4 章“高锰酸盐指数”4.4“电位滴定法”的验证工作: 包括验证实验、验证报告的撰写工作
刘文卫、周小新 (无锡市疾病预防控制中心)	负责 GB/T 5750.7 中第 7 章“总有机碳”7.2“膜电导率测定法”的研制工作: 包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
曹云 (上海市黄浦区疾病预防控制中心); 任昀 (湖南省计量检测研究院); 徐荣 (深圳水务集团(有限)公司水质监测站); 蒋昕庆 (湖南水科检验检测有限公司, 原名为长沙供水有限公司); 林显增 (佛山水业集团); 李兵 (国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院); 周雪芬 (金华市千诚机电设备有限公司)	负责 GB/T 5750.7 中第 7 章“总有机碳”7.2“膜电导率测定法”的验证工作: 包括验证实验、验证报告的撰写工作

(四) 标准简要起草过程

1. 2017 年 5 月至 12 月, 开展 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》标准追踪评价。

2. 2018 年 5 月, 《生活饮用水标准检验方法》修订工作专家研讨会, 研讨修订主要工作方向。

3. 2018 年 6 月至 8 月, 在全国范围内组织开展 GB/T 5750 使用情况调查工作, 汇总收集省、地、区县三级疾病预防控制中心, 供水单位、高校和科研机构以及社会第三方实验室等 385 家单位的意见建议。

4. 2018 年 9 月至 12 月, 通过资料查询, 了解国内外 1,2-二溴乙烯、双酚 A、全氟辛酸和全氟辛烷磺酸、五氯丙烷、丙烯酸、戊二醛、环烷酸、苯甲醚、萘酚、多环芳烃、多氯联苯、药品及个人护理品等有机物的标准检验方法, 综合考虑我国经济技术可行性、标准的

先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

5. 2019年1月至3月，购置相关方法研制所需的标准品、试剂、耗材等，进行方法研制的前期准备工作。

6. 2019年4月至9月，进行相关方法研制。从样品采集及保存要求、试剂配制及使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等方面开展实验研究。整理实验结果，形成方法的初稿。

7. 2019年10月至12月，进行相关方法验证。在全国范围内组织不同地区3~5个单位进行方法验证，主要对方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证，形成征求意见稿。

8. 2020年1月至9月，在全国范围内广泛征求意见，标准编制组对照意见对《生活饮用水标准检验方法》进行修改和进一步完善，并起草了编制说明（草稿）；标准编制组组织召开预评审会议对标准、编制说明等相关资料进行审核；标准编制组根据评审专家意见修改相关资料，形成《生活饮用水标准检验方法》（送审稿）、编制说明（送审稿）及相关资料，通过中国疾病预防控制中心协同办公系统将相关资料上报环境健康标准专业委员会秘书处。环境健康标准专业委员会秘书处组织召开会审会议，对《生活饮用水标准检验方法》进行评审，专家一致同意《生活饮用水标准检验方法》通过评审。

9. 2020年10月至2021年2月，标准编制组根据环境健康标准专业委员会的专家意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料，形成了《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）。

10. 2021年4月，标准编制组根据中国疾病预防控制中心标准处组织专家提出的协调性审查意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料，对《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）进行完善。

（五）征求意见和采纳情况

共征求意见118条，81条意见已采纳或部分采纳。37条意见未采纳，不采纳理由详见征求意见稿汇总表。

收到会审意见4条。全部采纳或部分采纳。

收到协调性审查意见20条。全部采纳。

二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本文件为推荐性国家标准，是GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法》有机物综合指标的修订版，本次修订收集了2006年以来国内发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料，包括但不限于我国城镇供水水质标准检验方法CJ/T 141-2018、我国环保行业发布的水质检验标准等。

本文件作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑。

本文件编写格式依据GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则编写。

本次修订新增3个检验方法，与相关规范性文件和其他标准的关系具体内容分述如下：

1. 第4章“高锰酸盐指数” 4.3“分光光度法”

高锰酸盐指数，可反映出水体中有机及无机可氧化物质的污染程度。天然水中无机还原物含量少，而有机物含量多，因此，高锰酸盐指数可作为衡量水中有机物质含量多少的指标。水中高锰酸盐指数浓度增加，说明水中有机物含量增加，提示可能存在更大的微生物危险和化学危险。随着人们生活水平的提高，生活饮用水的安全和质量问题越来越受到人们的关注，

因此，水中高锰酸盐指数的检测具有重要的意义。

目前，我国涉及到水中高锰酸盐指数的检测方法的标准主要有 GB/T 5750.7—2006、GB/T 8538—2016（44）、GB 11892—89、DZ/T 0064.68—1993、DZ/T 0064.69—1993、《水和废水监测分析方法（第四版）》，对水和废水中高锰酸盐指数的检测方法主要是酸性/碱性高锰酸钾滴定法。我国生活饮用水中耗氧量的限值为 3 mg/L，小型集中式供水和分散式供水中耗氧量的限值为 5 mg/L。

水中高锰酸盐指数的检测方法主要有 4 种，高锰酸钾滴定法、重铬酸钾滴定法、电位滴定法和流动注射法，较清洁的水一般采用酸性高锰酸钾法测定，测定范围 0.05 mg/L~5.0 mg/L，若水体含有较为复杂的有机物质，难以氧化，宜用重铬酸钾法测定。

生活饮用水中高锰酸盐指数的检测依据是 GB/T 5750.7—2006，该方法属于氧化还原反应，反应比较复杂，反应速度一般较慢，所以水中高锰酸盐指数的检测准确度难以控制，测定时必须严格遵守规范的操作程序，并要准确控制加热时间，测定结果才具有可靠性。此法全程需要人为控制，工作量大，不能同时测定批量样品，检测效率较低。同时，实验过程中用到的玻璃器皿多，清洗工作量大，带来的废液多，增加二次污染，危害环境。

2. 第 4 章 “高锰酸盐指数” 4.4 “电位滴定法”

与本部分相关的文件和标准有 GB 5749《生活饮用水卫生标准》，该标准规定了生活饮用水水质卫生要求、生活饮用水水源水质卫生要求、集中式供水单位卫生要求、二次供水卫生要求、涉及生活饮用水卫生安全产品卫生要求、水质监测和水质检验方法。本部分是 GB 5749《生活饮用水卫生标准》的配套检验方法之一，规定了生活饮用水水质检验实验室质量控制的原则、要求与方法。本部分为推荐性标准。

3. 第 7 章 “总有机碳” 7.2 “膜电导率测定法”

总有机碳（TOC，total organic carbon）通常指水中存在的溶解性和悬浮性有机碳的碳含量，能客观地反映水体被有机物污染的程度。目前 TOC 检测已广泛地应用于水源水、饮用水、生产生活及工业废水、河流、湖泊、海洋等流动水体污染程度的评价等方面，TOC 是反应水体受有机物污染程度重要、准确、简便的水质参数，TOC 测定已经成为水体有机物污染检测的重要手段。

水源水中 TOC 主要来自两个方面：一是外界向水体中排放的有机物；二是生长在水体中的生物群体产生的有机物以及水体底泥释放的有机物。地表水中 TOC 受自然因素、未经处理的生活污水和工业废水的排入等因素的影响较大。供水系统管材材质、管内发生腐蚀、沉淀及结垢现象及水中残存的细菌再繁殖等均能使末梢水中 TOC 含量增加。

饮用水卫生标准：随着社会、科学技术的进步与发展，我国生活饮用水水质标准的制定不断演进，由 1976 年 TJ20—76《生活饮用水卫生标准》，到 1986 年的 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》，到现行的 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》，经历了不断修订和完善的过程。《生活饮用水卫生规程》、GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》中均无 TOC 项目，但随着饮用水中有机污染物的种类不断增加，GB 5749—2006 中增加了 TOC 项目，其限值为 5 mg/L。

卫生部 2001 年 6 月颁布了《生活饮用水卫生规范》（2001 版），《生活饮用水卫生规范》是在 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》的基础上修订而成，在生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范中浸泡试验增测项目要求 TOC ≤ 1 mg/L。

城市供水水质标准：CJ/T 206—2005《城市供水水质标准》要求 TOC 数值无异常变化。

污水综合排放标准：GB 8978—1996《污水综合排放标准》中规定了不同行业的 TOC 排放限值，其标准值见表 2.1。

表 2.1 污染物最高允许排放浓度

化合物	行业	一级标准 (mg/L)	二级标准 (mg/L)
总有机碳	合成脂肪酸工业	20	40
	苧麻脱胶工业	20	60
	其他排污单位	20	30

电子级水技术指标：GB/T 11446.1—2013《电子级水》中电子级水分为 4 个等级：I 级、II 级、III 级和 IV 级。4 个级别电子级水 TOC 技术指标需要符合以下要求（表 2.2）：

表 2.2 电子级水技术指标

化合物	EW-I (μg/L)	EW-II (μg/L)	EW-III (μg/L)	EW-IV (μg/L)
总有机碳	20	100	200	1000

制药行业标准：2015 年版《中国药典》要求各制药企业必须检测注射用水的 TOC 含量，注射用水与纯化水的 TOC 标准限值 < 500 μg/L；用于 TOC 检测的质量控制实验用水要求 TOC < 100 μg/L。

TOC 检测基本原理是将水中的有机物氧化为 CO₂，通过对 CO₂ 的测定进而得到 TOC 的值。各种 TOC 检测方法的差异，主要体现在有机物氧化方式和 CO₂ 检测方式两方面。

我国水质标准中总有机碳的分析方法主要有 GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》、HJ 501—2009《水质总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》、GB/T 32116—2015《循环冷却水中总有机碳(TOC)的测定标准》和 GB/T 11446.8—2013《电子级水中总有机碳测定方法》。我国标准中测定 TOC 时检测 CO₂ 的方法主要为非分散红外吸收法，见表 2.3。

表 2.3 总有机碳国内标准检验方法的研究现状

标准检验方法	检测方法	检出限	定量限	线性范围	精密度	回收率
GB/T 5750.7-2006 《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》	仪器分析法	/	0.5 mg/L	1 mg/L~10 mg/L	0.50 mg/L~2.00 mg/L: RSD 为 0.8%~5.5%; 5.00 mg/L~10.0 mg/L: RSD 为 0.6%~1.9%; 20.0 mg/L: RSD 为 0.8%~5.5%	0.50 mg/L~10.0 mg/L: 92.0%~108%; 平均为 102%
HJ 501-2009 《水质总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》	燃烧氧化—非分散红外吸收法	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2.0 mg/L~100.0 mg/L	室内 RSD 为 2.9%; 室间 RSD 为 3.9%; 相对误差在 2.9%~6.3%之间	差减法: 91.0%~109.0%; 直接法: 93.0%~109.0%
GB/T 32116-2015 《循环冷却水中总有机碳(TOC)的测定标准》	燃烧氧化—非分散红外吸收法	/	/	4.0 mg/L~200.0 mg/L	平行测定结果的绝对差值 ≤ 0.05mg/L	/

GB/T 11446.8-2013 《电子级水中总有机碳测定方法》	湿法氧化—非分散红外吸收法	/	/	0.05 mg/L~1.0 mg/L	10 个以上 100 μg/L 碳标准溶液测定：RSD<10%； 一个 100 μg/L 碳标准溶液测定 10 次以上：RSD<10%	10 个以上 100 μg/L 碳标准溶液测定：80%~120%； 一个 100 μg/L 碳标准溶液测定 10 次以上：80%~120%
-----------------------------------	---------------	---	---	--------------------	--	--

三、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本次修订广泛收集了 2006 年以来国外发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料，包括但不限于美国水和废水标准检测方法、国际标准化组织 ISO 发布的水质检验方法、日本水质检验方法以及文献资料中报道或使用的水质检验方法。

本次修订新增 3 个标准检验方法，现将新增方法与国外相关规定和标准的对比情况分述如下：

1. 第 4 章 “高锰酸盐指数” 4.3 “分光光度法”

国外的相关标准有 *USEPA Method 410.4, Revision 2.0: The Determination of Chemical Oxygen Demand by SemiAutomated Colorimetry*; *ISO 8467:1993 Water quality - Determination of permanganate index*; *ANSI/ASTM D1252-2000 Test Methods for Chemical Oxygen Demand(Dichromate Oxygen Demand) of water*; *DS/ISO 15705-2006 Water quality-Determination of the chemical oxygen demand index(ST-COD)-Small-scale sealed-tube method* 等等。欧盟水质标准中规定的水中高锰酸盐指数的限值为 5 mg/L；日本水质标准中规定了高锰酸盐指数的限值为 3 mg/L；美国的水质标准对高锰酸盐指数的限值没有规定。

2. 第 4 章 “高锰酸盐指数” 4.4 “电位滴定法”

欧洲标准学会在 1993 年实施《ISO 8467-1993 水质高锰酸盐指数的测定》。美国《水和废水标准检验方法》第九版及以前使用高锰酸盐指数，第十版后废除此项。日本在《水质试验法》中将高锰酸盐指数表示为 COD_{Mn}。WHO《饮用水水质准则》第四版中没有建立高锰酸盐指数准则值。

3. 第 7 章 “总有机碳” 7.2 “膜电导率测定法”

美国饮水水质标准：美国环保局（USEPA）在国家一级饮用水法规——第二阶段消毒剂 and 消毒副产品规则中提到 TOC 是饮用水中自然有机物与消毒副产物含量的重要参数。

世界卫生组织标准：世界卫生组织饮用水参数合作项目中要求 TOC 数值无异常变化，强调 TOC 是指导水质变化的一个重要参数。

欧盟饮水水质标准：欧盟饮用水水质指令规定对于供水量大于 1 000 m³/d 的水厂需要测定该项目，要求 TOC 数值无异常变化。

日本饮水水质标准：日本饮用水水质基准规定 TOC 限值为 3 mg/L。

韩国饮用水水质标准：

表 3.1 韩国河流环境 TOC 质量标准（以 O₂ 计）

水质等级	很好	好	略好	正常	略差	差	很差
标准值 (mg/L)	≤2	≤3	≤4	≤5	≤6	≤8	>8

国外制药行业标准：《日本药典》、《美国药典》、《欧洲药典》分别在 1991 年、1998 年、1999 年正式将 TOC 作为检测项目。美国药典要求所有的注射用水与纯化水必须检测 TOC，欧洲药典仅对注射用水要求检测 TOC。2011 年实施的第 16 版日本药典中，要求将 TOC 检测扩展至所有的注射用水及纯化水，并按包装规格分别提出要求，包装小于 10 mL，要求 TOC < 1500 µg/L；包装大于 10 mL，要求 TOC < 1000 µg/L。

国际标准化组织 TOC 检测方法（ISO 8245-1999）中提到的碳的氧化方式主要包括燃烧氧化法、氧化剂氧化法、紫外线辐射氧化法和其它高能辐射氧化法；CO₂ 有多种不同的检测方式，例如非色散红外检测法、滴定法、热导法、电导法、库仑法和氢火焰离子检测法（把 CO₂ 还原成甲烷后）等。美国环保总局 TOC 测定的标准方法 EPA Method 415.3，对 ISO 8245-1999 进行了细化。美国材料与试验协会（ASTM）认可的检测方法为非色散红外检测法（ASTM D7573-18a）和膜电导率法（ASTM D5904-2017、ASTM D5997-15、ASTM D6317-15），膜电导率检测法并被列为美国 EPA 标准方法（Method 5310C）。

四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比

本次修订以 2006 年以来国内外发布的相关指标水质标准检验方法、发表的文献资料及水质检验领域的新技术、新方法为基础，确定技术路线，从样品采集和保存要求、试剂配制和使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度、实际水样测定以及干扰去除等方面开展实验研究，建立检验方法。同时在全国范围内选择不同区域的 3~5 个单位开展方法验证，进一步确认方法的有效性和适用性。同时，根据前期开展的对 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》追踪性评价中调查对象反映的问题及修订建议等对原有的国标方法进行重新评估和专家论证，对个别方法进行了补充和完善，同时删除了不能满足 GB5749 评价要求、技术落后或现阶段已不适用的检验方法。

本次修订新增 3 个标准检验方法，现将新增方法技术内容的依据分述如下：

1. 第 4 章“高锰酸盐指数” 4.3 “分光光度法”

1.1 方法原理及适用范围

高锰酸钾在酸性环境中将水样中的还原性物质氧化，剩余的高锰酸钾则被硫酸亚铁铵还原，而过量的硫酸亚铁铵与指示剂邻菲罗啉生成稳定的橙色络合物，颜色的深浅程度与硫酸亚铁铵的剩余量成正比关系，测试波长为 510 nm，高锰酸盐指数的质量浓度与吸光度呈正比。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的高锰酸盐指数的测定。本法最低检测质量浓度 0.50 mg/L（以 O₂ 计），最高可测定高锰酸盐指数为 5.0 mg/L（以 O₂ 计）。水样中余氯大于 3.5 mg/L 时，本方法不适用。

本方法由湖北省疾病预防控制中心负责研制，由江苏省疾病预防控制中心、吉林省疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心对所建方法进行验证，验证实验取得一致性结果，建立的分光光度法适用于生活饮用水中高锰酸盐指数的测定。方法研制和验证单位编号见表 4.1。

表 4.1 方法研制和验证单位编号

实验室编号	单位名称	单位类别
1	湖北省疾病预防控制中心	方法研制单位
2	吉林省疾病预防控制中心	方法验证单位

3	四川省疾病预防控制中心	
4	湖南省疾病预防控制中心	
5	江苏省疾病预防控制中心	
6	武汉市疾病预防控制中心	

1.2 方法的最低检测质量浓度

纯水空白独立测试 10 次，以纯水空白平均值加上 3 倍标准差计算最低检测质量浓度。6 家实验室（包括 5 家验证单位）具体结果见表 4.1.1。

表 4.1.1 高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法最低检测质量浓度

实验室编号	最低检测质量浓度 (mg/L)
1	0.50
2	0.50
3	0.50
4	0.50
5	0.40
6	0.40

1.3 方法的线性范围和相关系数

1.3.1 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL 高锰酸盐指数标准使用液 ($\rho=100$ mg/L)，加入到相应的 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度线，摇匀。配制 0.5 mg/L，1.0 mg/L，2.0 mg/L，3.0 mg/L，4.0 mg/L，5.0 mg/L 的标准系列使用液。

取 2 mL 水样于消解管中，加入 0.1 mL 硫酸溶液 (1+3)，另取 7 支消解管，分别加入 0.1 mL 硫酸溶液 (1+3)，准确移取 2 mL 纯水和高锰酸盐指数标准系列使用液，分别加入到以上 7 个消解管中。向水样消解管和以上 7 个消解管中分别加入 0.2 mL 高锰酸钾溶液，混合均匀。

将以上消解管置于已预热至 100 °C 的恒温消解器内开始自动加热，100 °C 加热消解 30 min。加热结束后，立即取出消解管，上下颠倒几次，放置在试管架上并迅速用流动的自来水降至室温，向样品消解管中加入 0.2 mL 硫酸亚铁铵溶液，混匀，再加入 5.0 mL 邻菲罗啉溶液，再混匀，等待反应 3 min。

在分光光度计中选择测量程序，设定波长为 510 nm，以纯水的消解管为参比，测量标准系列使用液消解管的吸光度值。如水样用纯水稀释，以纯水的消解管为参比，读取吸光度值；若水样未经过稀释，直接用纯水作为参比，读取吸光度值。

以吸光度值为纵坐标，高锰酸盐指数质量浓度为横坐标，绘制标准曲线，从曲线上查出样品中高锰酸盐指数的质量浓度。

1.3.2 方法的线性范围

相关系数见表 4.1.2。

表 4.1.2 高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法线性范围

实验室编号	线性范围(mg/L)	相关系数 r
1	0.5~5	0.998 7
2	0.5~5	0.996 7
3	0.5~5	0.996 3
4	0.5~5	0.997 1
5	0.5~5	0.996 0
6	0.5~5	0.997 4

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.4 方法精密度

1.4.1 在工作曲线范围内选择低、中、高三个浓度，用高锰酸盐指数标准物质对水源水进行 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的相对标准偏差。结果见表 4.1.3。

表 4.1.3 水源水 高锰酸盐指数（以 O₂计）分光光度法精密度测定结果（n=6）

实验室编号	本底浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测定值(mg/L)						RSD (%)
			1	2	3	4	5	6	
1	3.52	0.21	3.73	3.74	3.72	3.72	3.72	3.73	0.20
	3.52	0.42	3.93	3.94	3.95	3.92	3.97	3.96	0.47
	3.52	1.05	4.65	4.57	4.65	4.64	4.63	4.64	0.66
2	1.62	1.09	2.55	2.66	2.51	2.52	2.68	2.64	2.90
	1.62	2.17	3.75	3.64	3.78	3.72	3.67	3.79	1.62
	1.08	3.62	4.73	4.75	4.68	4.65	4.79	4.66	1.18
3	2.14	0.21	2.34	2.34	2.34	2.34	2.35	2.34	0.17
	2.14	1.05	3.16	3.16	3.16	3.17	3.17	3.17	0.17
	1.99	2.10	4.04	4.10	4.07	4.10	4.10	4.10	0.61
4	1.67	0.82	2.46	2.47	2.49	2.50	2.46	2.47	0.67
	1.67	1.48	3.12	3.09	3.10	3.09	3.07	3.12	0.63
	1.67	2.98	4.60	4.57	4.56	4.60	4.57	4.55	0.46
5	1.99	0.53	2.53	2.54	2.54	2.50	2.54	2.51	0.69
	1.99	1.05	2.96	2.94	2.99	2.98	3.04	2.97	1.14
	1.99	2.52	4.48	4.41	4.44	4.44	4.45	4.47	0.56
6	2.26	0.53	2.77	2.77	2.75	2.76	2.76	2.77	0.30
	2.26	1.05	3.31	3.39	3.38	3.41	3.36	3.39	1.04
	2.26	2.10	4.27	4.29	4.2	4.2	4.18	4.18	1.31

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.4.2 用高锰酸盐指数标准物质对饮用水分别进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的相对标准偏差。结果见表 4.1.4。

表 4.1.4 饮用水高锰酸盐指数（以 O₂计）分光光度法精密度测定结果（n=6）

实验室编号	本底浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测定值(mg/L)						RSD (%)
			1	2	3	4	5	6	

1	1.94	0.21	2.15	2.14	2.16	2.14	2.15	2.16	0.42
	1.94	1.05	3.08	3.06	3.05	3.04	3.08	3.06	0.52
	1.94	2.10	4.02	4.05	4.08	4.07	4.05	4.07	0.53
2	0.77	1.09	1.85	1.83	1.91	1.87	1.82	1.92	2.32
	0.77	2.17	3.01	2.95	3.08	2.96	2.98	3.06	1.78
	0.77	3.62	4.32	4.24	4.26	4.34	4.45	4.36	1.74
3	1.17	0.21	1.38	1.37	1.39	1.39	1.37	1.38	0.65
	1.17	1.05	2.20	2.21	2.23	2.23	2.22	2.21	0.55
	1.29	3.15	4.41	4.38	4.37	4.41	4.41	4.42	0.45
4	0.84	0.40	1.13	1.15	1.16	1.13	1.16	1.14	1.21
	0.84	0.80	1.38	1.47	1.39	1.44	1.40	1.39	2.52
	0.84	1.60	1.99	1.97	2.00	1.97	2.04	2.05	1.72
5	0.78	0.21	0.99	1.00	1.01	0.97	1.00	0.99	1.38
	0.78	1.26	1.96	1.99	2.00	1.99	1.99	2.01	0.84
	0.78	3.62	4.43	4.60	4.61	4.45	4.46	4.74	2.73
6	1.28	0.53	1.84	1.79	1.8	1.83	1.79	1.79	1.25
	1.28	1.05	2.38	2.26	2.3	2.35	2.37	2.42	2.47
	1.29	3.15	4.29	4.20	4.34	4.46	4.49	4.27	2.60

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.5 方法的准确度实验（加标回收实验）

1.5.1 用高锰酸盐指数标准物质对水源水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的加标回收率，结果见表 4.1.5。

表 4.1.5 水源水高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法加标回收实验结果

实验室 编号	本底浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)						不同加标浓度 回收率范围 (%)
			1	2	3	4	5	6	
1	3.52	0.21	100	105	100	95.2	95.2	100	95.2~108
	3.52	0.42	97.6	100	102	95.2	107	105	
	3.52	1.05	108	100	108	107	106	107	
2	1.62	1.09	94.1	98.2	92.6	93.0	98.9	97.4	92.6~102
	1.62	2.17	99.2	96.3	102	98.4	97.1	101	
	1.08	3.62	101	101	99.6	98.9	102	99.1	
3	2.14	0.21	95.2	95.2	95.2	95.2	100	95.2	95.2~100
	2.14	1.05	97.1	97.1	97.1	98.1	98.1	98.1	
	1.99	2.10	97.6	100	99.0	100	100	100	
4	1.67	0.82	98.6	99.8	102	103	98.6	99.8	96.8~103
	1.67	1.48	100	98.2	98.9	98.2	96.8	100	
	1.67	2.98	101	99.6	99.2	101	99.6	98.9	
5	1.99	0.53	102	104	104	96.2	104	98.1	90.5~104
	1.99	1.05	92.4	90.5	95.2	94.3	100	93.3	
	1.99	2.52	98.8	96.0	97.2	97.2	97.6	98.4	

6	2.26	0.53	96.2	96.2	92.5	94.3	94.3	96.2	91.4~110
	2.26	1.05	100	108	107	110	105	108	
	2.26	2.10	95.7	96.7	92.4	92.4	91.4	91.4	

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.5.2 用高锰酸盐指数标准物质对饮用水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的加标回收率，结果见表 4.1.6。

表 4.1.6 饮用水高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法加标回收实验结果

实验室 编号	本底浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)						不同加标浓度回 收率范围(%)
			1	2	3	4	5	6	
1	1.94	0.21	100	95.2	105	95.2	100	105	95.2~109
	1.94	1.05	109	107	106	105	109	107	
	1.94	2.10	99.0	100	102	101	100	101	
2	0.77	1.09	99.4	98.4	103	101	97.7	103	96.6~105
	0.77	2.17	102	100	105	101	101	104	
	0.77	3.62	98.4	96.6	97.0	98.9	101	99.3	
3	1.17	0.21	100	95.2	105	105	95.2	100	95.2~105
	1.17	1.05	98.1	99.0	101	101	100	99.0	
	1.29	3.15	99.0	98.1	97.8	99.0	99.0	99.4	
4	0.84	0.40	101	106	108	101	108	103	95.6~108
	0.84	0.80	95.6	107	96.9	103	98.1	96.9	
	0.84	1.60	100	98.8	101	98.8	103	104	
5	0.78	0.21	100	105	110	90.5	105	100	93.7~110
	0.78	1.26	93.7	96.0	96.8	96.0	96.0	97.6	
	0.78	3.62	101	102	106	101	102	109	
6	1.28	0.53	106	96.2	98.1	104	96.2	96.2	92.0~109
	1.28	1.05	105	93.0	97.0	102	104	109	
	1.29	3.15	95.0	92.0	97.0	101	102	95.0	

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.6 国家有证标准物质的测定

本方法采用测定环境保护部标准样品研究所提供的水质高锰酸盐指数标准物质，平行测定 6 次，计算均值及相对误差，结果见表 4.1.7。1、3、5、6 号实验室所用标准物质编号为 GSB 07-3162-2014，批号为 203176，浓度为 2.79 mg/L，扩展不确定度为 0.22 mg/L (k=2)；2 号实验室所用标准物质编号 GBW(E) 080201，批号为 090639，浓度为 2.13 mg/L，扩展不确定度为 0.15 mg/L (k=2)；4 号实验室所用标准物质编号为 GSB 07-3162-2014，批号为 203180，浓度为 2.98 mg/L，扩展不确定度为 0.30 mg/L (k=2)。

表 4.1.7 高锰酸盐指数（以 O₂ 计）国家有证标准物质的测定

实验室 编号	1	2	3	4	5	6	平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)

1	2.82	2.74	2.67	2.67	2.77	2.79	2.74	2.28	1.79
2	2.17	2.19	2.14	2.09	2.21	2.22	2.17	2.24	1.69
3	2.80	2.81	2.80	2.80	2.80	2.82	2.80	0.30	1.42
4	2.95	2.98	3.01	2.94	2.97	3.01	2.98	0.99	0.00
5	2.91	2.83	2.93	2.95	2.98	2.93	2.92	1.70	4.70
6	2.80	2.74	2.80	2.79	2.75	2.78	2.78	0.93	0.36

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.7 实际样品的测定

1.7.1 按照建立的方法对实际水样（水源水、饮用水）进行测定，结果见表 4.1.8。

表 4.1.8 高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法实际样品的测定

实验室编号	样品类型	样品数量（个）	检出个数（个）	结果范围（mg/L）
1	水源水	2	2	2.40~3.52
	饮用水	8	8	0.84~2.08
2	水源水	3	3	1.58~3.49
	饮用水	7	7	0.57~1.98
3	水源水	2	2	2.14~2.23
	饮用水	8	8	0.89~1.21
4	水源水	3	3	1.26~1.93
	饮用水	7	7	0.77~0.93
5	水源水	3	3	1.99~2.98
	饮用水	7	7	0.65~1.02
6	水源水	2	2	1.52~2.26
	饮用水	6	6	1.25~1.71

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.7.2 分别用本法和国家标准酸性高锰酸钾法测定实际水样 10 份（水源水和饮用水），通过 F 检验和配对 t 检验，比较两种方法测定结果的差异性。经 F 检验，两种方法具有方差齐性（ $p > 0.05$ ），经配对 t 检验，两种方法的测定 10 份水样结果无显著性差异（ $p > 0.05$ ），结果见表 4.1.9。

表 4.1.9 本法与酸性高锰酸钾法实际样品结果比较

实验室编号	样品类型	酸性高锰酸钾法测定结果（以 O ₂ 计） (mg/L)	本法测定结果（以 O ₂ 计） (mg/L)
1	水源水	3.50	3.52
	水源水	2.37	2.40
	出厂水	2.09	2.08
	出厂水	1.29	1.33
	末梢水	0.85	0.84
	末梢水	0.85	0.84
	末梢水	0.89	0.91
	末梢水	0.89	0.92

	末梢水	0.89	0.90
	末梢水	0.89	0.92
2	水源水	1.56	1.58
	水源水	2.42	2.47
	水源水	3.45	3.49
	末梢水	1.29	1.33
	末梢水	0.51	0.57
	末梢水	0.78	0.86
	末梢水	0.95	0.97
	出厂水	1.90	1.98
	出厂水	1.42	1.48
	出厂水	0.99	1.02
	3	水源水	2.21
水源水		2.11	2.14
出厂水		0.91	0.91
出厂水		0.88	0.89
末梢水		1.15	1.17
末梢水		1.20	1.21
末梢水		1.15	1.18
末梢水		1.15	1.18
末梢水		1.13	1.14
末梢水		1.13	1.14
4	水源水	1.31	1.26
	水源水	1.40	1.37
	水源水	1.98	1.93
	末梢水	0.83	0.79
	末梢水	0.88	0.84
	末梢水	0.97	0.92
	末梢水	0.85	0.82
	出厂水	0.95	0.89
	出厂水	0.86	0.77
出厂水	0.98	0.93	
5	水源水	2.01	1.99
	水源水	2.98	2.97
	水源水	3.02	2.98
	末梢水	1.01	1.00
	末梢水	1.05	1.02
	末梢水	0.64	0.65
	末梢水	0.64	0.65
	末梢水	0.68	0.65
	末梢水	0.80	0.77
	末梢水	0.80	0.77
	水源水	1.57	1.52

6	水源水	2.34	2.26
	末梢水	1.49	1.54
	末梢水	1.47	1.53
	末梢水	1.65	1.71
	末梢水	1.68	1.75
	末梢水	1.33	1.35
	末梢水	1.21	1.25
	出厂水	1.05	1.01
	出厂水	1.45	1.46

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.8 余氯的干扰试验

我国标准规定出厂水余氯限值为 4 mg/L，国内外文献表明当余氯 3.5 mg/L 时才会对检测有影响。本次试验中 6 家实验室在末梢水中加入一定量次氯酸钠，使水中余氯达到 3.5 mg/L。结果表明高锰酸盐指数下降率在 10% 以内，余氯低于 3.5 mg/L 时影响更低。高锰酸盐指数下降率见表 4.1.10。

表 4.1.10 高锰酸盐指数（以 O₂ 计）分光光度法余氯干扰试验的测定

实验室编号	高锰酸盐指数下降率 (%)						高锰酸盐指数下降率均值 (%)
	1	2	3	4	5	6	
1	6.6	8.5	10.2	9.8	7.7	8.2	8.5
2	8.7	7.2	7.7	10.3	10.5	9.2	8.9
3	3.7	6.4	5.6	7.3	5.6	5.5	5.7
4	8.4	9.5	8.7	8.4	9.5	10.5	9.2
5	9.2	9.2	9.2	3.1	/	/	7.7
6	8.7	7.8	7.0	3.9	12.2	7.0	7.8

注：1：方法研制单位、2：吉林省疾病预防控制中心、3：四川省疾病预防控制中心、4：湖南省疾病预防控制中心、5：江苏省疾病预防控制中心、6：武汉市疾病预防控制中心

1.9 方法小结

本研究建立了适用于水源水及生活饮用水中高锰酸盐指数的硫酸亚铁铵分光光度法。研制单位所用仪器为哈希 DR3900 光度计，DRB200 消解器。验证单位湖南省疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心使用仪器为哈希 DR3900 光度计，DRB200 消解器；吉林省疾病预防控制中心使用仪器为哈希 DR2800 光度计，DRB200 消解器。

结合 5 个验证单位验证结果，得到方法的最低检测质量浓度为 0.50 mg/L，方法的线性范围为 0.5 mg/L~5 mg/L，本方法线性关系良好 ($r=0.9960\sim0.9987$)。方法精密度和准确度均较高，6 个实验室分别对水源水和生活饮用水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的相对标准偏差，水源水的相对标准偏差 RSD 为 0.17%~2.90%，生活饮用水的相对标准偏差 RSD 为 0.42%~2.73%；6 个实验室分别对水源水和生活饮用水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收实验，并计算不同浓度水样中高锰酸盐指数的加标回收率，水源水的加标回收率为 90.5%~110%，生活饮用水的加标回收率为 92.0%~110%。在对环境保护部标准样品研究所提供的水质高锰酸盐指数标准物质（标准值分别为 2.13 mg/L，2.79 mg/L，2.98 mg/L）进行测定时，6 个实验室测定值均在标称

值范围内，与标准值的相对误差均小于 5%。

6 个实验室分别用本法和国标酸性高锰酸钾法测定实际水样 10 份（水源水、生活饮用水），经 F 检验，两种方法具有方差齐性（ $p>0.05$ ），经配对 t 检验，两种方法的测定结果无显著性差异（ $p>0.05$ ）。

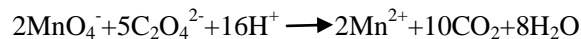
余氯的干扰试验，水中余氯达到 3.5 mg/L 时，6 个实验室高锰酸盐指数的测定值下降率均值介于 5.7%~9.2%。

经 5 家验证单位对方法关键技术指标验证结果表明，本方法操作简单，方便快捷，可同时测定大批量样品，各项技术指标能够满足相关国家标准对生活饮用水中的高锰酸盐指数检测要求。

2. 第 4 章 “高锰酸盐指数” 4.4 “电位滴定法”

2.1 方法原理

高锰酸盐指数是指在酸性或碱性介质中，以高锰酸钾为氧化剂，处理水样时所消耗的氧化剂的量，即所消耗的氧化剂的量换算为分子氧质量浓度的大小来表示（ O_2 ，mg/L），主要应用于掌握饮用水和地表水水质。依据我国 GB/T5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法有机物综合指标》，高锰酸盐指数标准检验方法分为酸性高锰酸钾滴定法与碱性高锰酸钾滴定法。酸性高锰酸钾滴定法适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L（以 Cl⁻计）的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数的测定。碱性高锰酸钾滴定法适用于氯化物质量浓度高于 300 mg/L（以 Cl⁻计）的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数的测定。酸性高锰酸钾法的基本原理是在水样中加入一定量的高锰酸钾作为氧化剂，在强酸性介质中，在沸水浴中加热反应 30 min，使得水样中的还原性物质与高锰酸钾发生反应，然后趁热加入过量的草酸钠溶液还原没有反应完的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠，通过计算得到水样的 COD 值。所用的强酸一般为硫酸，而不是盐酸和硝酸，这主要是因为氯离子有一定的还原性，可能被 MnO_4^- 氧化，而硝酸又有一定的氧化性，能氧化某些被测物质。在通常情况下，水样中的氯化物质量浓度低于 300 mg/L（以 Cl⁻计），所以高锰酸盐指数的测定方法大多使用酸性高锰酸钾滴定法，其反应公式为：



电位滴定法是在滴定过程中通过测量电位变化以确定终点的滴定方法。在滴定过程中，被滴定的溶液中插入连接电位计的氧化还原电极（铂电极），待滴定到达终点前后时，待测离子浓度会发生突变，从而引起电极电位的突跃并被仪器记录，由仪器自动判定滴定终点。

2.2 方法适用范围

本文件规定了用电位滴定法测定生活饮用水及其水源水中的高锰酸盐指数。

本法适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L（以 Cl⁻计）的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数的测定。

本法最低检测质量浓度（取 100 mL 水样时）为 0.09 mg/L（以 O_2 计），最高可测定高锰酸盐指数为 6.0 mg/L（以 O_2 计）。

2.3 确定本方法内容的依据

本方法由中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所负责研制，通过优化消解时间、消解温度、滴定温度等实验条件，建立了电位滴定法测定生活饮用水中的高锰酸盐指数的方法，经过方法精密性、准确性、实际样品的适用和与原国标的比对等方法学考察，并由上海市疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心、北京市延庆区疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、济南市疾病预防控制中心对所建方法进行验证，验证实验取得一致性结

果，建立的电位滴定法适用于生活饮用水中高锰酸盐指数的测定。方法研制和验证单位编号见表4.2。

表 4.2 方法研制和验证单位编号

实验室编号	单位名称	单位类别
1	中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所	方法研制单位
2	广东省疾病预防控制中心	方法验证单位
3	济南市疾病预防控制中心	
4	湖南省疾病预防控制中心	
5	北京市延庆区疾病预防控制中心	
6	上海市疾病预防控制中心	

2.3.1 方法的测量范围及最低检测质量浓度

6家实验室的水中高锰酸盐指数的测量范围与最低检测质量浓度结果见表1。如表所示，高锰酸盐指数测量范围在0.09 mg/L~5.68 mg/L内可以保证具有良好的精密度与准确度，又因在GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》对酸性高锰酸钾滴定法测定高锰酸盐指数的限值要求中提到，当原水耗氧量>6 mg/L时，饮水中高锰酸盐指数的标准限值为5mg/L，因此为适应这个要求将最高可测定高锰酸盐指数为6.0 mg/L(以O₂计)。6家实验室中最低检测质量浓度报出最高值为0.09 mg/L(以O₂计)为该方法的最低检测质量浓度。

表 4.2.1 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法最低检测质量浓度测定结果

实验室编号*	测量范围/(mg/L)	最低检测质量浓度/(mg/L)
1	0.05~4.88	0.05
2	0.05~3.91	0.05
3	0.05~4.77	0.05
4	0.05~3.83	0.05
5	0.09~5.68	0.09
6	0.05~5.60	0.05

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

2.3.2 方法的精密度试验

应用水质高锰酸盐指数(GSB 07-3162-2014, 环境保护部标准样品研究所)(批号203176)为加标物质。用饮用水、水源水加标进行低、中、高浓度的精密度试验，重复测定6次，计算结果的相对标准偏差。饮用水加标后浓度范围在0.70 mg/L~5.78 mg/L之间时，相对标准偏差为0.27%~3.6%；水源水加标后浓度范围在1.53 mg/L~5.68 mg/L之间时，相对标准偏差为0.37%~3.6%。六家实验室的水中高锰酸盐指数的精密度测定结果见表4.2.2、4.2.3。

表4.2.2 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法饮用水加标精密度测定结果(n=6)

实验室编号*	本底浓度/(mg/L)	加标浓度/(mg/L)	测定值/(mg/L)						RSD/(%)
			1	2	3	4	5	6	
1	0.52	0.70	1.20	1.24	1.18	1.29	1.25	1.14	4.66
	0.52	1.40	2.15	2.00	2.12	2.11	2.00	1.90	4.83

	0.52	2.79	3.51	3.53	3.46	3.28	3.57	3.57	3.19
2	0.64	0.74	1.33	1.40	1.37	1.37	1.34	1.39	2.0
	0.64	1.49	2.11	2.16	2.18	2.09	2.08	2.16	2.0
	0.64	2.98	3.75	3.72	3.62	3.49	3.74	3.78	3.0
3	0.80	0.12	0.91	0.92	0.94	0.90	0.96	0.89	2.8
	0.80	0.60	1.36	1.37	1.34	1.37	1.37	1.33	1.3
	0.80	2.98	3.54	3.53	3.48	3.51	3.59	3.52	1.0
4	0.71	0.745	1.37	1.38	1.37	1.37	1.36	1.37	0.46
	0.71	1.49	2.12	2.10	2.12	2.12	2.11	2.12	0.40
	0.71	2.98	3.66	3.66	3.64	3.64	3.65	3.66	0.27
5	2.18	0.30	2.31	2.33	2.32	2.37	2.34	2.34	0.89
	2.18	2.25	4.47	4.50	4.41	4.43	4.51	4.53	1.1
	2.18	3.50	5.60	5.70	5.71	5.78	5.74	5.65	1.1
6	1.24	0.698	2.32	2.33	2.30	2.29	2.29	2.32	0.75
	1.24	1.395	4.19	4.11	4.19	4.12	4.13	4.18	0.90
	1.24	2.79	5.49	5.44	5.55	5.48	5.60	5.42	1.2

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

注2：表中样品浓度1 mg/L 以下保留小数点后两位，1 mg/L 以上的数据保留三位有效数字。

表4.2.3 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法水源水加标精密度测定结果(n=6)

实验室编号*	本底浓度 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	测定值/ (mg/L)						RSD / (%)
			1	2	3	4	5	6	
1	2.11	0.70	2.83	2.80	2.80	2.68	3.00	2.83	3.6
	2.11	1.40	3.52	3.57	3.28	3.51	3.51	3.53	3.0
	2.11	2.79	4.88	4.86	4.87	4.84	4.78	4.84	0.73
2	0.88	0.74	1.59	1.53	1.61	1.62	1.62	1.63	2.3
	0.88	1.49	2.35	2.36	2.25	2.36	2.35	2.34	1.8
	0.88	2.98	3.91	3.88	3.69	3.75	3.87	3.84	2.2
3	1.40	0.40	1.75	1.75	1.76	1.75	1.78	1.78	0.84
	1.40	0.82	2.43	2.31	2.32	2.35	2.33	2.37	1.9
	1.40	2.98	4.41	4.45	4.49	4.77	4.50	4.40	3.0
4	1.16	0.745	1.83	1.84	1.82	1.83	1.84	1.84	0.45
	1.17	1.49	2.49	2.51	2.50	2.48	2.52	2.50	0.57
	1.17	2.98	3.80	3.83	3.82	3.81	3.79	3.81	0.37
5	2.56	0.30	2.61	2.67	2.65	2.64	2.66	2.65	0.78
	2.56	2.25	4.85	4.90	4.92	4.96	4.93	4.97	0.88
	2.56	3.00	5.61	5.64	5.63	5.68	5.67	5.60	0.57
6	1.58	0.698	2.32	2.33	2.30	2.29	2.29	2.32	0.75

	2.72	1.395	4.19	4.11	4.19	4.12	4.13	4.18	0.90
	2.72	2.79	5.49	5.44	5.55	5.48	5.60	5.42	1.2

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

注2：表中样品浓度1 mg/L以下保留小数点后两位，1 mg/L以上的数据保留三位有效数字。

2.3.3方法的准确度试验

用饮用水、水源水进行低、中、高浓度的加标回收试验，重复测定6次，计算加标回收率。饮用水的加标浓度在0.12 mg/L~3.50 mg/L时，加标回收率在89.9%~113.3%之间；水源水的加标浓度在0.40 mg/L~3.00 mg/L时，加标回收率在90.2%~117.4%之间，具体结果见表4.2.4、4.2.5。

表4.2.4 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法饮用水加标回收测定结果

实验室 编号*	低浓度			中浓度			高浓度		
	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)
1	0.52	0.70	99.1	0.52	1.40	109.4	0.52	2.79	107.0
2	0.64	0.74	99.6	0.64	1.49	100.7	0.13	2.98	103.1
3	0.80	0.12	101.0	0.80	0.60	93.8	0.80	2.98	92.6
4	0.71	0.74	89.9	0.69	1.49	96.3	0.71	2.98	99.7
5	2.18	0.30	113.3	2.18	2.25	104.0	2.18	3.50	100.9
6	1.24	0.70	107.0	1.26	1.40	109.8	1.26	2.79	102.2

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

注2：加标回收率保留小数点后一位。

表4.2.5 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法水源水加标回收测定结果

实验室 编号*	低浓度			中浓度			高浓度		
	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)	本底值 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	平均回收率 / (%)
1	2.11	0.70	104.6	2.11	1.40	101.8	2.11	2.79	100.8
2	0.88	0.74	98.7	0.88	1.49	99.0	0.88	2.98	100.1
3	1.40	0.40	90.9	1.40	0.82	117.4	1.40	2.98	105.9
4	1.16	0.74	91.7	1.17	1.49	90.6	1.17	2.98	90.2
5	2.56	0.30	103.3	2.56	2.25	96.9	2.56	3.00	100.9
6	1.58	0.698	106.5	2.72	1.395	106.7	2.72	2.79	103.3

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

注2：加标回收率保留小数点后一位。

2.3.4 实际样品的测定

6家实验室共测定饮用水6个、水源水44个，结果见表4.15。饮用水的高锰酸盐指数测定结果范围为0.36 mg/L~3.02 mg/L(以O₂计)，水源水的高锰酸盐指数测定结果范围为0.88 mg/L~5.39 mg/L(以O₂计)。

表4.2.6 高锰酸盐指数（以O₂计）电位滴定法实际样品测定结果

实验室编号*	样品类型	样品数量（个）	结果范围*（mg/L）
1	饮用水	6	0.49~1.40
	水源水	6	1.71~4.85
2	饮用水	5	0.36~1.28
	水源水	1	0.88
3	饮用水	12	0.71~1.05
	水源水	13	1.28~5.39
4	饮用水	3	0.69~0.71
	水源水	3	1.16~1.17
5	饮用水	10	2.20~3.02
	水源水	10	2.79~4.56
6	饮用水	10	1.10~1.67
	水源水	11	1.21~4.42

注1：实验室编号*1-中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所，2-广东省疾病预防控制中心，3-济南市疾病预防控制中心，4-湖南省疾病预防控制中心，5-北京市延庆区疾病预防控制中心，6-上海市疾病预防控制中心。

注2：表中样品浓度1 mg/L 以下保留小数点后两位，1 mg/L 以上的数据保留三位有效数字。

2.4 小结

根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果表明，最低检测质量浓度（取100 mL水样时）为0.09 mg/L，最高可测定高锰酸盐指数为6.0 mg/L(以O₂计)。饮用水加标后高锰酸盐指数浓度范围在0.70 mg/L~5.78 mg/L之间时，相对标准偏差为0.27%~3.6%；水源水加标后浓度范围在1.53 mg/L~5.68 mg/L之间时，相对标准偏差为0.37%~3.6%。饮用水的加标浓度在0.12 mg/L~3.50 mg/L时，加标回收率在89.9%~113.3%之间；水源水的加标浓度在0.40 mg/L~3.00 mg/L时，加标回收率在90.2%~117.4%之间。饮用水实际样品的高锰酸盐指数测定结果范围在0.36 mg/L~3.02 mg/L(以O₂计)之间；水源水实际样品的高锰酸盐指数测定结果范围在0.88 mg/L~5.39 mg/L(以O₂计)之间。结果表明方法的精密度、准确度和适用性能满足标准规定的要求。

经5家验证单位对研制单位建立的电位滴定法测定生活饮用水及水源水中高锰酸盐指数方法的关键技术指标验证结果表明，本方法方法适用性强、准确度高、稳定可靠，满足生活饮用水及水源水对高锰酸盐指数的限值要求，适用于生活饮用水中高锰酸盐指数的测定。

3. 第7章 “总有机碳” 7.2 “膜电导率测定法”

3.1 方法原理

向水样中加入适当的氧化剂，或紫外催化等方法，使水中有机碳转化为二氧化碳(CO₂)。无机碳经酸化和脱气被除去，或单独测定。生成的CO₂使用选择性薄膜电导检测技术进行测定。

3.2 方法适用范围

本法适用于测定生活饮用水及其水源水、涉水产品浸泡水中总有机碳。

3.3 确定本方法内容的依据

本方法由无锡市疾病预防控制中心负责研制，由上海市黄浦区疾病预防控制中心、湖南省计量检测研究院、深圳水务集团（有限）公司水质监测站、湖南水科检验检测有限公司、佛山水业集团、国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院、金华市千诚机电设备有限公司对所建方法进行验证，验证实验取得一致性结果，建立的膜电导率测定法适用于生活饮用水中总有机碳的测定。方法研制和验证单位编号见表4.3。

表 4.3 方法研制和验证单位编号

实验室编号	单位名称	单位类别
1	上海市黄浦区疾病预防控制中心	方法验证单位
2	湖南省计量检测研究院	
3	深圳水务集团（有限）公司水质监测站	
4	湖南水科检验检测有限公司	
5	佛山水业集团	
6	国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院	
7	金华市千诚机电设备有限公司	
8	无锡市疾病预防控制中心	方法研制单位

3.3.1 试验条件的优化

3.3.1.1 标准试剂的选择

采用原国标中使用的标准试剂，也可使用国家有证标准物质。

3.3.1.2 实验用水的制备

GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》，对 TOC 检测实验用水有以下要求（表 4.3.1），按照稀释水的处理方法，分别采用蒸汽法冷凝、加高锰酸钾重蒸法和加重铬酸钾重蒸法对实验用水进行处理，经处理后的实验用水 TOC 测定值均有不同程度下降（表 4.3.2、表 4.3.3），测定值均低于稀释水中 TOC 的最高容许含量，因此此次研制的膜电导率法测定 TOC 实验用水要求继续参考 GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》。蒸馏水经纯水机处理后也能满足此要求，因此本实验采用实验用水均为纯水机制备的超纯水。

表4.3.1 总有机碳测定稀释水的要求

测定样的总有机碳含量 (C) / (mg/L)	稀释水中总有机碳的最高容许含量 (C) / (mg/L)	稀释水的处理方法
<10	0.1	催化紫外、蒸汽法冷凝
10~100	0.5	加高锰酸钾、重铬酸钾重蒸
>100	1	蒸馏水

表4.3.2 蒸汽冷凝后实验用水TOC测定

制备方式	处理前 (C, $\mu\text{g/L}$)	处理后 (C, $\mu\text{g/L}$)
蒸汽冷凝	76	52

表4.3.3 重蒸后实验用水TOC测定

制备方式	处理前 (C, $\mu\text{g/L}$)	处理后 (C, $\mu\text{g/L}$)
加高锰酸钾重蒸	70	59
加重铬酸钾重蒸	70	52

3.3.1.3 水样的采集与保存

目前国内外现有规范及标准对TOC检测水样保存条件的规定见表4.3.4,影响TOC浓度测定结果的因素主要有保存时间、保存温度、pH值、前处理方法等。GB/T 5750.2—2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》规定检测TOC的水样采集时样品应充满容器至溢流,并需密封、冷藏保存于硬质玻璃瓶中;水样采集后应尽快分析,如不能及时分析,加硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)调节至样品 $\text{pH}\leq 2$,可保存7天。

根据此次研制方法的适用范围,此次试验准备了低、中、高三种浓度的实际水样,按照GB/T 5750.2—2006水样采集与保存方法,采用膜电导率检测法对分别保存1、3、5、7、9和15天后的三种浓度样品测定,TOC质量浓度测定结果见表4.3.5,水样在不同保存条件下TOC浓度测定值变化率见表4.3.6,可见酸化、冷藏保存后的水样浓度测定值变化率要低于原水浓度测定值的变化率,在7 d以内,酸化、冷藏保存后的水样浓度测定值变化率保持在10%以内,而原水测定值变化率可达20%。综上所述,按照GB/T 5750.2—2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》中采样要求和保存方式完全可以满足TOC膜电导率法检测需求。

表4.3.4 不同规范标准对TOC检测保存条件的要求

标准	标准名称	pH 值	保存温度	保存时间	前处理	储存条件
GB/T 5750.2-2006	生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存	≤ 2 (H_2SO_4)	冷藏	7 d	水样经震荡均匀后测定	不留顶空、硬质玻璃瓶
HJ 501—2009	水质总有机碳的测定燃烧氧化—非分散红外吸收法	< 2 (H_2SO_4)	4 °C	7 d	无	棕色玻璃瓶、不留顶空、避光
水和废水监测分析方法(第四版)	/	≤ 2 (H_2SO_4)	常温	7 d	无	硬质玻璃瓶
Standard Methods 5310C	Persulfate-Ultraviolet or Heated-Persulfate Oxidation Method	≤ 2 (H_2SO_4 , H_3PO_4)	4 °C	/	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空、避光
EPA Method 415.1	ORGANIC CARBON, TOTAL	原水	常温	2 h	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空、避光
		< 2 (H_2SO_4)	4 °C	/		

		HCl ₁				
EPA Method 415.2	Organic Carbon, Total (Low Level) (UV Promoted, Persulfate Oxidation)	原水	常温	2 h	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空、避光
		<2 (H ₂ SO ₄)	4 °C	/		
EPA Method 415.3	DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON AND SPECIFIC UV ABSORBANCE AT 254 nm IN SOURCE WATER AND DRINKING WATER	原水	常温	2 h	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空、避光
		<2 (H ₂ SO ₄)	4 °C	/		
EPA Method 9060A	TOTAL ORGANIC CARBON	<2	2 °C ~ 6 °C	28 d	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空
ASTM D7573-18a	Standard Test Method for Total Carbon and Organic Carbon in Water by High Temperature Catalytic Combustion and Infrared Detection	≤2(HCl)	2 °C ~ 6 °C	28 d	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空
ASTM D5904-17	Standard Test Method for Total Carbon, Inorganic Carbon, and Organic Carbon in Water by Ultraviolet, Persulfate Oxidation, and Membrane Conductivity Detection	2	4 °C	/	混匀	硬质玻璃瓶、不留顶空

表4.3.5 不同保存条件下的TOC质量浓度的测定值

保存天数	样品 1 (C) / (mg/L)		样品 2 (C) / (mg/L)		样品 3 (C) / (mg/L)	
	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH <2 、 4 °C 保存	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH <2 、 4 °C 保存	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH <2 、 4 °C 保存
1	0.56	0.58	2.79	2.74	8.04	8.07
3	0.55	0.58	2.66	2.73	8.08	8.02
5	0.52	0.56	2.67	2.74	7.88	8.04
7	0.50	0.55	2.59	2.73	7.67	8.03
9	0.48	0.53	2.55	2.65	7.20	8.02
15	0.45	0.53	2.32	2.72	7.05	8.12

表 4.3.6 不同保存条件下 TOC 质量浓度测定值的变化率 (%)

保存天数	样品 1		样品 2		样品 3	
	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH ≤2 、 4 °C 保存	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH ≤2 、 4 °C 保存	原样	加 H ₂ SO ₄ 调节至 pH ≤2 、 4 °C 保存
3	1.79	0.00	4.66	0.36	0.50	0.62
5	7.14	3.45	4.30	0.00	1.99	0.37

7	10.71	5.17	7.17	0.36	4.60	0.50
9	14.29	8.62	8.60	3.28	10.45	0.62
15	19.64	8.62	16.85	0.73	12.31	0.62

3.3.1.4 样品前处理

本次试验所用的0.45 μm滤膜均放纯水中煮沸30 min，低、中、高三种浓度的水样分别经0.45 μm滤膜过滤后进样，TOC测定值变化率均在5%以内（表4.3.7），表明水样经滤膜过滤对DOC测定结果无显著影响。

表 4.3.7 前处理后的 TOC 质量浓度测定值及检测值变化率

样品名称	过滤前 (C, mg/L)	过滤后 (C, mg/L)	变化率 (%)
样品 1	0.67	0.70	4.48
样品 2	2.80	2.80	0
样品 3	7.42	7.53	1.48

3.3.1.5 氧化剂种类的选择

文献报道 TOC 测定常用的氧化剂有过硫酸盐、过氧化氢、过氧化钾、重铬酸钾、高锰酸钾等，但使用最多的是过硫酸铵和过硫酸钠。本实验选取过硫酸铵和过硫酸钠作为研究对象，测定其氧化能力的强弱。

取低、中、高三种浓度的水样各 30 mL，分成两组，分别加入 0.40 mL 15% 过硫酸铵溶液、0.40 mL 15% 过硫酸钠溶液，混匀后直接上机测定，TOC 质量浓度测定结果见表 4.3.8，结果显示当 TOC 浓度升高时过硫酸铵比过硫酸钠氧化有机物更完全，本法选用过硫酸铵作为氧化剂。

表 4.3.8 不同氧化剂的 TOC 质量浓度测定值

样品名称	过硫酸铵 (C, mg/L)	过硫酸钠 (C, mg/L)
样品 1	1.12	1.12
样品 2	4.98	4.51
样品 3	9.57	6.12

3.3.1.6 氧化剂浓度的选择

取低、中、高三种浓度的加标水样各 30 mL 分别加入不同体积的过硫酸铵溶液 (150 g/L)，其他测定条件一致，进行测定。TOC 质量浓度测定结果见表 4.3.9，结果显示低、中、高三种浓度的水样 TOC 测定值均随着氧化剂加入量的增加而逐渐升高，至一定量后测定值基本稳定（图 4.3.1）。根据本方法适用的实际水样 TOC 浓度值范围，检测过程中每 30 mL 水样加入 1 mL 过硫酸铵溶液 (150 g/L) 作为最终实验条件。

表 4.3.9 不同氧化剂加入量的 TOC 质量浓度测定值

加入量 (mL)	样品 1 (C, mg/L)	样品 2 (C, mg/L)	样品 3 (C, mg/L)
0	1.94	3.92	4.92
0.016	2.00	4.12	/

0.032	2.10	4.37	4.93
0.080	2.12	4.48	5.29
0.16	2.11	4.94	5.74
0.32	2.12	5.41	6.47
0.48	/	5.56	7.12
0.64	/	5.61	7.69
0.80	/	5.73	8.30
0.96	/	5.65	9.08
1.12	/	/	9.30
1.28	/	/	9.38
1.44	/	/	9.28

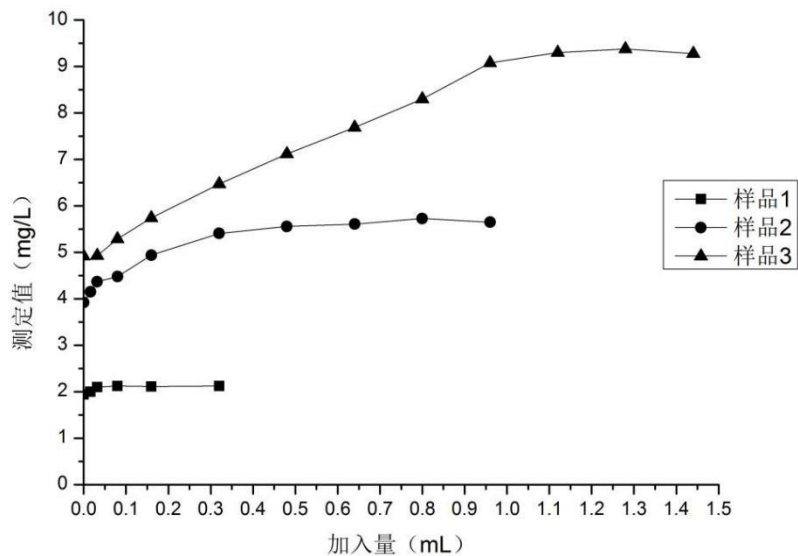


图4.3.1 不同氧化剂加入量的TOC质量浓度测定值

3.3.1.7 干扰及消除

水中常见共存离子在 $Cl^- < 250 \text{ mg/L}$ 、 $NO_3^- < 100 \text{ mg/L}$ 、 $S^{2-} < 100 \text{ mg/L}$ 情况下对结果基本无影响。

3.3.2 使用仪器情况

表4.3.10 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
1	总有机碳分析仪	5310C	09103437	良好	美国 GE
2	总有机碳分析仪	5310C	5454	良好	美国 GE

3	总有机碳分析仪	5310C	ZY-05-288	良好	美国 GE
4	总有机碳分析仪	5310C	GHS2011002	良好	美国 GE
5	总有机碳分析仪	5310C	7163	良好	美国 GE
6	总有机碳分析仪	Sievers 900	10114435	良好	美国 GE
7	总有机碳分析仪	HTY-MC20	01141906	良好	浙江泰林
8	总有机碳分析仪	Sievers 900	07051888	良好	美国 GE

注：实验室编号 1-上海市黄浦区疾病预防控制中心，2-湖南省计量检测研究院，3-深圳水务集团（有限）公司水质监测站，4-湖南水科检验检测有限公司，5-佛山水业集团，6-国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院，7-金华市千诚机电设备有限公司，8-无锡市疾病预防控制中心。

3.3.3 方法的线性范围及最低检测质量浓度

表4.3.11 总有机碳相关系数及方法检出限

实验室编号	浓度范围 (C, mg/L)	相关系数(r)	最低检测质量浓度 (C, mg/L)
1	0.10~10.0	0.999	0.20
2	0.10~10.0	0.999	0.18
3	0.10~10.0	0.999	0.20
4	0.10~10.0	0.999	0.20
5	0.10~10.0	0.999	0.18
6	0.10~10.0	0.999	0.20
7	0.10~10.0	0.999	0.10
8	0.10~10.0	0.999	0.20

注 1：实验室编号 1-上海市黄浦区疾病预防控制中心，2-湖南省计量检测研究院，3-深圳水务集团（有限）公司水质监测站，4-湖南水科检验检测有限公司，5-佛山水业集团，6-国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院，7-金华市千诚机电设备有限公司，8-无锡市疾病预防控制中心。

注 2：前期经研制得此法检出限约为 0.06 mg/L，故制定此法验证方案时把曲线第一点设计为 0.10 mg/L，最终综合考虑各单位实际验证数据于方法文本中此法工作曲线最低点定为 0.20 mg/L。

3.3.4 方法的精密度试验

3.3.4.1 纯水加标的精密度试验

向纯水中加入不同体积的标准溶液，制得不同浓度的加标样品，进行精密度试验，每个样品重复测定6次，计算结果的相对标准偏差。结果见表4.3.12。

表4.3.12 总有机碳纯水精密度试验测定结果 (n=6)

实验室编号	本底浓度 (C, mg/L)	加标浓度 (C, mg/L)	测定结果平均值 (C, mg/L)	标准差 (C, mg/L)	RSD (%)
低浓度	1	0.10	0.14	0.004	2.88
	2	0.10	0.27	0.004	1.52
	3	0.10	0.23	0.005	2.28

	4	0.08	0.10	0.19	0.005	2.77
	5	0.13	0.10	0.23	0.008	3.25
	6	0.07	0.10	0.17	0.008	4.39
	7	0.11	0.05	0.16	0.005	3.16
	8	0.15	0.10	0.26	0.005	2.01
中 浓 度	1	0.05	0.20	0.25	0.004	1.62
	2	0.16	0.20	0.34	0.005	1.50
	3	0.13	0.20	0.34	0.004	1.19
	4	0.08	0.20	0.33	0.005	1.69
	5	0.13	0.20	0.35	0.004	1.16
	6	0.07	0.20	0.26	0.008	3.18
	7	0.11	0.10	0.21	0.008	3.56
	8	0.15	0.20	0.34	0.008	2.50
高 浓 度	1	0.05	0.35	0.44	0.004	0.93
	2	0.16	0.35	0.50	0.008	1.51
	3	0.13	0.35	0.48	0.010	2.14
	4	0.08	0.35	0.48	0.004	0.83
	5	0.13	0.35	0.51	0.008	1.48
	6	0.07	0.35	0.41	0.010	2.41
	7	0.11	0.20	0.31	0.018	5.77
	8	0.15	0.35	0.49	0.004	0.83

注 1: 实验室编号同表 4.3.11;

注 2: 表中本底浓度值是按照实际工作曲线由仪器直接计算得出。表中本底浓度为实际空白（纯水）的浓度，高于不同仪器实际最低检出限。

3.3.4.2 出厂水加标的精密度试验

向出厂水中加入不同体积的标准溶液，制得不同浓度的加标样品，进行精密度试验，每个样品重复测定 6 次，计算结果的相对标准偏差。结果见表 4.3.13。

表4.3.13 总有机碳出厂水精密度试验测定结果 (n=6)

实验室编号	本底浓度 (C, mg/L)	加标浓度 (C, mg/L)	测定结果平均值 (C, mg/L)	标准差 (C, mg/L)	RSD (%)	
低 浓 度	1	0.82	1.20	2.09	0.008	0.39
	2	1.18	1.20	2.40	0.012	0.51
	3	1.32	1.20	2.65	0.008	0.32
	4	1.05	1.20	2.28	0.010	0.46
	5	1.27	1.20	2.48	0.022	0.88
	6	2.46	0.75	3.05	0.082	2.68
	7	1.94	0.90	2.77	0.020	0.74
	8	2.41	1.20	3.69	0.032	0.87
中 浓 度	1	0.82	2.50	3.42	0.010	0.31
	2	1.18	2.50	3.75	0.042	1.13
	3	1.32	2.50	3.88	0.091	2.34

	4	1.05	2.50	3.60	0.015	0.41	
	5	1.27	2.50	3.81	0.039	1.02	
	6	2.46	2.50	5.08	0.074	1.46	
	7	1.94	1.80	3.70	0.026	0.70	
	8	2.41	2.50	5.05	0.012	0.23	
	高浓度	1	0.82	4.50	5.57	0.008	0.15
		2	1.18	4.50	5.95	0.048	0.80
		3	1.32	4.50	6.12	0.088	1.44
4		1.05	4.50	5.62	0.024	0.42	
5		1.27	4.50	4.74	0.044	0.73	
6		2.46	5.50	8.16	0.102	1.25	
7		1.94	3.60	5.44	0.024	0.45	
8		2.41	4.50	6.94	0.037	0.53	

注：实验室编号同表 4.3.11

3.3.4.3 水源水加标的精密度试验

向水源水中加入不同体积的标准溶液，制得不同浓度的加标样品，进行精密度试验，每个样品重复测定 6 次，计算结果的相对标准偏差。结果见表 4.3.14。

表4.3.14 总有机碳水源水精密度试验测定结果 (n=6)

实验室编号		本底浓度 (C, mg/L)	加标浓度 (C, mg/L)	测定结果平均值 (C, mg/L)	标准差 (C, mg/L)	RSD (%)
低浓度	1	2.48	2.50	4.95	0.023	0.46
	2	3.18	2.50	5.79	0.026	0.45
	3	4.65	2.50	7.06	0.080	1.14
	4	1.61	2.50	4.17	0.043	1.04
	5	3.28	2.50	7.94	0.034	0.43
	6	5.06	0.75	5.82	0.009	0.15
	7	3.85	1.90	5.64	0.039	0.69
	8	4.64	2.50	7.26	0.064	0.88
中浓度	1	2.48	4.50	6.94	0.069	0.99
	2	3.18	4.50	7.84	0.034	0.43
	3	4.65	4.50	9.43	0.063	0.66
	4	1.61	4.50	6.19	0.052	0.83
	5	3.28	4.50	7.94	0.034	0.43
	6	5.06	2.50	7.55	0.017	0.23
	7	3.85	3.80	7.57	0.028	0.37
	8	4.64	4.50	9.00	0.013	0.15
高浓度	1	2.48	7.50	10.1	0.16	1.61
	2	3.18	7.50	11.2	0.052	0.46
	3	4.65	7.50	12.2	0.16	1.35
	4	1.61	7.50	8.87	0.072	0.81
	5	3.28	7.50	11.3	0.052	0.46

	6	5.06	5.50	10.6	0	0
	7	3.85	7.60	10.8	0.075	0.70
	8	4.64	7.50	11.6	0.052	0.45

注：实验室编号同表 4.3.11

3.3.5 方法的准确度试验

3.3.5.1 纯水的准确度试验

向纯水中加入不同体积的标准溶液，制得加标浓度为0.05 mg/L~0.35 mg/L的样品，进行加标回收率试验，每个样品重复测定6次，计算加标回收率。结果见表4.3.15。

表4.3.15 总有机碳纯水加标回收率试验测定结果

实验室编号	本底值 (C, mg/L)	低浓度			中浓度			高浓度		
		加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)
1	0.05	0.10	0.09	90.0	0.20	0.20	100	0.35	0.39	111
2	0.16	0.10	0.11	110	0.20	0.18	90.0	0.35	0.34	97.1
3	0.13	0.10	0.10	100	0.20	0.21	105	0.35	0.35	100
4	0.08	0.10	0.11	110	0.20	0.25	122	0.35	0.40	114
5	0.13	0.10	0.10	100	0.20	0.22	110	0.35	0.38	109
6	0.07	0.10	0.10	100	0.20	0.19	95.0	0.35	0.34	97.1
7	0.11	0.05	0.05	100	0.10	0.10	100	0.20	0.20	100
8	0.15	0.10	0.11	110	0.20	0.18	90.0	0.35	0.34	97.1

注 1：实验室编号同表 4.3.11

注 2：本底值同表 4.3.12

3.3.5.2 出厂水的准确度试验

向出厂水中加入不同体积的标准溶液，制得加标浓度为0.50 mg/L~5.00 mg/L的样品，进行加标回收率试验，每个样品重复测定6次，计算加标回收率。结果见表4.3.16。

表4.3.16 总有机碳出厂水加标回收率试验测定结果

实验室编号	本底值 (C, mg/L)	低浓度			中浓度			高浓度		
		加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)
1	0.82	1.20	1.27	106	2.50	2.60	104	4.50	4.75	105
2	1.18	1.20	1.22	102	2.50	2.57	103	4.50	4.77	106
3	1.32	1.20	1.32	110	2.50	2.56	102	4.50	4.80	107
4	1.05	1.20	1.22	102	2.50	2.55	102	4.50	4.57	102
5	1.27	1.20	1.18	98.3	2.50	2.54	102	4.50	4.35	105

6	1.87	0.50	0.49	98.0	2.00	1.97	98.5	5.00	4.92	98.4
7	1.94	0.90	0.83	92.2	1.80	1.76	97.8	3.60	3.50	97.2
8	2.41	1.20	1.28	107	2.50	2.64	106	4.50	4.53	101

注：实验室编号同表 4.3.11

3.3.5.3 水源水的准确度试验

向水源水中加入不同体积的标准溶液，制得加标浓度为0.50 mg/L~7.60 mg/L的样品，进行加标回收率试验，每个样品重复测定6次，计算加标回收率。结果见表4.3.17。

表4.3.17 总有机碳水源水加标回收率试验测定结果

实验室编号	本底值 (C, mg/L)	低浓度			中浓度			高浓度		
		加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)	加标量 (C, mg/L)	实测值 (C, mg/L)	平均回收率 (%)
1	2.48	2.50	2.46	98.4	4.50	4.46	99.1	7.50	7.65	102
2	3.18	2.50	2.61	104	4.50	4.66	104	7.50	8.05	107
3	4.65	2.50	2.41	96.4	4.50	4.78	106	7.50	7.50	100
4	1.61	2.50	2.56	102	4.50	4.58	102	7.50	7.26	96.8
5	3.28	2.50	2.61	104	4.50	4.66	104	7.50	8.05	107
6	5.06	0.50	0.51	102	2.00	2.00	100	5.00	4.88	97.6
7	3.85	1.90	1.79	94.2	3.80	3.72	97.9	7.60	6.93	91.2
8	4.64	2.50	2.62	105	4.50	4.36	96.9	7.50	6.93	92.4

注：实验室编号同表 4.3.11

3.3.6 国家有证标准物质的测定

采用国家有证标准物质水中有机碳溶液，按标准物质证书说明稀释，取稀释后的水样直接上机测量。结果见表4.3.18。

表 4.3.18 总有机碳有证标准物质的测定结果

实验室编号	标准值 (C, mg/L)	测定值(C, mg/L)		测定值均值 (C, mg/L)	相对误差(%) [(均值-标准值)/标准值](100%)
		1	2		
1	8.09	8.21	8.17	8.19	1.24
2	11.5	11.9	11.8	11.8	2.61
3	8.09	8.38	8.37	8.38	3.58
4	8.09	8.44	8.46	8.45	4.44
5	11.5	12.3	12.3	12.3	6.95

6	17.4	17.3	17.3	17.3	-0.57
7	17.4	17.7	17.8	17.8	2.30
8	1 000	1 007	1 009	1 008	0.08

注：实验室编号同表 4.3.11

3.3.7 实际样品的测定

8家实验室共采集了水源水（138个）、出厂水（132个）、末梢水（134个）和涉水产品浸泡水（30个）进行TOC测定，结果见表4.3.19水源水检出浓度为0.99 mg/L~7.36 mg/L；出厂水检出浓度为0.67 mg/L~2.68 mg/L；末梢水检出浓度为0.94 mg/L~4.94 mg/L；涉水产品浸泡水检出浓度为0.14 mg/L~1.76 mg/L。

表4.3.19 实际样品总有机碳的测定

实验室编号	样品类型	样品数量（个）	检出个数（个）	结果(C, mg/L)	结果范围(C, mg/L)
1	水源水	10	10	2.05~5.34	1.21~5.34
	出厂水	10	10	1.21~2.45	
	末梢水	15	15	1.23~3.33	
2	水源水	15	15	2.36~2.40	1.69~4.94
	出厂水	15	15	1.69~1.76	
	末梢水	15	15	1.73~4.94	
3	水源水	28	28	0.99~1.99	0.67~1.99
	出厂水	22	22	0.67~1.32	
	末梢水	14	14	0.94~1.35	
4	水源水	10	10	2.02~3.15	0.85~3.15
	出厂水	10	10	0.85~2.08	
	末梢水	10	10	1.72~2.43	
5	水源水	25	25	2.18~2.96	1.25~2.96
	出厂水	25	25	1.25~1.98	
	末梢水	25	25	1.35~2.85	
6	水源水	10	10	2.19~5.22	1.11~5.22
	出厂水	10	10	1.11~1.89	
	末梢水	10	10	1.52~2.12	
7	水源水	10	10	3.61~3.90	1.79~3.90
	出厂水	10	10	1.79~1.93	

	末梢水	15	15	2.53~2.73	
8	水源水	30	30	4.43~7.36	0.14~7.36
	出厂水	30	30	1.57~2.68	
	末梢水	30	30	1.89~2.98	
	涉水产品浸泡水	30	30	0.14~1.76	

注：实验室编号同表 4.3.11

3.4 小结

8家实验室采用仪器分析—膜电导率法对各类型水样TOC进行测定，方法线性范围为0.20 mg/L~10.0 mg/L，线性相关系数 r 均 >0.999 ，最低检测质量浓度均为0.20 mg/L。

8家实验室精密度试验结果：纯水：低、中、高三种浓度的相对标准偏差均 $<5.8\%$ ，低浓度加标回收率90.0%~110%，中浓度加标回收率90.0%~122%，高浓度加标回收率97.1%~114%；出厂水：低、中、高三种浓度的相对标准偏差均 $<2.7\%$ ，低浓度加标回收率 92.2%~110%，中浓度加标回收率97.8%~106%，高浓度加标回收率97.2%~107%；水源水：低、中、高三种浓度的相对标准偏差均 $<1.7\%$ ，低浓度加标回收率 94.2%~105%，中浓度加标回收率96.9%~106%，高浓度加标回收率91.2%~107%。

8家实验室分别对不同浓度的有证标准物质进行测定，测得数值相对误差范围均 $<10\%$ 。

8家实验室分别对水源水、出厂水和末梢水进行检测，水源水检出浓度（以C表示）为0.99 mg/L~7.36 mg/L；出厂水检出浓度（以C表示）为0.67 mg/L~2.68 mg/L；末梢水检出浓度（以C表示）为0.94 mg/L~4.94 mg/L。

美国EPA和ASTM均有采用仪器分析—膜电导率法测定水中总有机碳。目前我国的水质标准中TOC的检测主要采用非色散红外检测法，通过本研究建立的仪器分析—膜电导率法具有灵敏度高、准确度好、检出限低等优点，且此法无需载气，免除了使用气瓶等的潜在危险，更容易实现在线监测，将此检测方法增补进入现有国标方法，可以增加检测TOC的手段，用户可根据实际情况选择合适的方法用于TOC的测定。

五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本次修订新增方法主要验证数据及报告见验证报告附件。

我国地域广大，水质类型复杂，本次制修订的过程中，每个方法均在在不同地区选择3~5个单位进行了方法验证。近年来水污染事件频发，在水污染事件应急处置过程中急需大量高效、灵敏、准确且能同时测定水中多种化合物的分析方法，提高检测效率，缩短应急响应时间。同时，水环境日益复杂，一些新发污染物逐渐在水体出现，部分新发污染物的分析方法紧缺。为此，本次修订重点开展了多组分同时测定、现场检测方法以及新的水质指标分析方法的研制工作。对于部分方法存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有毒有害有机溶剂等问题，进行修改、删除和补充。同时，考虑我国目前国情，部分地区经济条件以及技术条件有所差异，对方法的可行性和适用性均进行了充分考虑。通过本次修订，希望能够更好地满足各级检验机构的实际应用需求，切实保障新版 GB 5749《生活饮用水卫生标准》的实施。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑，为贯彻实施《生活饮用水卫生标准》、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法支持。近年来，国内外水质检验技术得到快速发展，卫生、建设、水务等相关部门的各级检测机构水质检验仪器设备配置亦得到一定提升。为满足《生活饮用水卫生标准》中水质指标的检验需求，高效、准确开展饮用水水质检验工作，急需对生活饮用水标准检验方法进行滚动修订，对检验方法进行补充和完善，一是将近年来发展成熟的先进检验技术和样品前处理技术纳入到标准中，提高检验技术水平；二是根据检验项目的化学性质和化学机构对其进行合理归类，力求在一个水质检验方法中同时完成多组分的检验要求，提高检验工作效率；三是有针对性的解决当前标准中部分指标存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有机溶剂等问题，提高检验方法适用性；四是针对水源水中存在的，可能对饮用水造成威胁的新污染物质开展检验方法研究，做好检验技术储备。因此，标准的修订工作势在必行，建议本标准通过审定后尽快发布。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本文件建议发布后六个月实施，届时，应对相关人员进行标准解读、宣贯培训。（本文件需要使用单位有充分的过渡期，建议发布后 6 个月实施，过渡期间，应当按照 GB/T 5750.7—2006 标准实施。）

九、废止现行有关标准的建议

本文件与 GB/T 5750.7—2006 标准不一致，建议自本文件实施之日起，GB/T 5750.7—2006 标准中相应的内容废止。

十、其他应予说明的事项

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，共分为 13 个部分，本文件为“生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标”，对应的英文名称为“Standard examination methods for drinking water—Part 7: Aggregate organic indices”。