

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ/T 70—2001

水质 化学需氧量的测定 氯气校正法

Water quality—Determination of chemical oxygen demand

—Chlorine emendation method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	5
8 样品	5
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	7
11 准确度	8
12 质量保证和质量控制	9
13 废物处置	10
14 注意事项	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中化学需氧量的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的氯气校正法。

本标准是对《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）的修订，本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

- 修订了适用范围；
- 规定了回流吸收装置的导管材质；
- 减少了取样体积和试剂使用量；
- 降低了硫酸汞加入比例；
- 修订了方法检出限；
- 增加了干扰和消除、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等条款。

自本标准实施之日起，《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：山东省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心。

本标准验证单位：生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、江苏省环境监测中心、广东省东莞生态环境监测站、西宁市生态环境监测站、山东省东营生态环境监测中心和三益（山东）测试科技有限公司。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 化学需氧量的测定 氯气校正法

警告：试剂硫酸汞剧毒，实验人员应避免直接接触；实验中使用的硫酸具有强氧化性和腐蚀性，样品前处理应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中化学需氧量的氯气校正法。

本标准适用于氯离子浓度 1000 mg/L~20000 mg/L 的地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量（COD）的测定。

当取样体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 5 mg/L，测定下限为 20 mg/L，未经稀释的样品测定上限为 700 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

GB/T 31195 高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 1050 水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

化学需氧量 chemical oxygen demand (COD)

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，样品中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度，以mg/L表示。

3.2

高氯水质 high chlorinated water

指氯离子质量浓度大于1000 mg/L的水。

3.3

表观COD apparent COD

指在一定条件下，由样品消耗重铬酸钾相对应的氧的质量浓度。

3.4

氯气校正值 chlorine emendation value

指样品中被氧化的氯离子生成氯气相对应的氧的质量浓度。

4 方法原理

在样品中加入已知量的重铬酸钾溶液及硫酸汞溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定样品中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度，即为表观COD。

将样品中未络合的氯离子经重铬酸钾氧化以氯气形式导出，被氢氧化钠溶液吸收后，用硫代硫酸钠滴定，得到氯气校正值。表观COD与氯气校正值之差为样品COD。

5 干扰和消除

5.1 COD浓度为200 mg/L、氯离子浓度为10000 mg/L时，铵离子浓度（以N计）大于80 mg/L，用0.250 mol/L重铬酸钾测定，对COD测定产生正干扰，可用适当稀释或加碱氮吹的方法消除铵离子的干扰，加碱氮吹操作步骤详见GB/T 31195。

5.2 ClO_3^- 在试验条件下参与氧化反应，对COD测定产生负干扰，样品中 ClO_3^- 浓度高于5 mg/L时，本方法不适用， ClO_3^- 的测定方法详见HJ 1050。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

- 6.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84$ g/ml，优级纯。
- 6.2 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：基准试剂，使用前在105℃烘箱中干燥2 h。
- 6.3 硫酸银（ Ag_2SO_4 ）。
- 6.4 硫酸汞（ HgSO_4 ）。
- 6.5 硫酸亚铁铵（ $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）。
- 6.6 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ ）：基准试剂，使用前在105℃烘箱中干燥2 h。
- 6.7 七水合硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 6.8 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 6.9 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。
- 6.10 碘化钾（KI）。
- 6.11 氯化钠（NaCl）：基准试剂，使用前在500℃~600℃灼烧40 min~50 min。
- 6.12 可溶性淀粉。
- 6.13 氢氧化钠（NaOH）。
- 6.14 硫酸溶液I。

硫酸（6.1）和水以1:9的体积比混合。

6.15 硫酸溶液II。

硫酸（6.1）和水以1:5的体积比混合。

6.16 硫酸溶液III: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$ 。

取55 ml硫酸（6.1）缓慢倒入少量水中，稀释至1 L。

6.17 硫酸银（ Ag_2SO_4 ）—硫酸溶液。

向500 ml硫酸（6.1）中加入5 g硫酸银（6.3），放置1 d~2 d使之溶解，并混匀，使用前小心摇匀。

6.18 硫酸汞溶液。

称取30 g硫酸汞（6.4）溶于100 ml硫酸溶液I（6.14）中，混匀。

6.19 重铬酸钾标准溶液

6.19.1 重铬酸钾标准溶液 I: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.250\text{ mol/L}$ 。

准确称取12.2580 g重铬酸钾（6.2）溶于水中，转移至1000 ml容量瓶中，定容至标线。

6.19.2 重铬酸钾标准溶液 II: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.0250\text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾标准溶液I（6.19.1）稀释10倍。

6.20 硫酸亚铁铵标准溶液

6.20.1 硫酸亚铁铵标准溶液 I: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]\approx 0.05\text{ mol/L}$ 。

称取19.5 g硫酸亚铁铵（6.5）溶解于水中，加入10 ml硫酸（6.1），待溶液冷却后稀释至1 L。

每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液I（6.19.1）标定硫酸亚铁铵标准溶液I（6.20.1）的浓度。标定时应做平行双样。

取5.00 ml重铬酸钾标准溶液I（6.19.1）置于锥形瓶中，用水稀释至约50 ml，缓慢加入15 ml硫酸（6.1），混匀，冷却后加3滴（约0.15 ml）试亚铁灵指示剂（6.23），用硫酸亚铁铵标准溶液I（6.20.1）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵的消耗量 V （ml）。硫酸亚铁铵标准溶液I浓度按（1）式计算：

$$c_1 = \frac{5.00 \times 0.250}{V} \quad (1)$$

式中： c_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液I的浓度，mol/L；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液I的体积，ml。

6.20.2 硫酸亚铁铵标准溶液 II: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]\approx 0.005\text{ mol/L}$ 。

将硫酸亚铁铵标准溶液I（6.20.1）稀释10倍，用重铬酸钾标准溶液II（6.19.2）标定，其标定步骤及浓度计算与6.20.1类同。每日临用前标定。

6.21 邻苯二甲酸氢钾标准溶液

6.21.1 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 I: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.08326\text{ mmol/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000\text{ mg/L}$ 。

称取0.4251 g邻苯二甲酸氢钾（6.6）溶于水，并稀释至1000 ml，混匀。该标准溶液的理论COD值为500 mg/L。

取10.00 ml上述标准溶液与4.1157 g氯化钠（6.11）溶于水，并稀释至250 ml，混匀，该标准溶液的理论COD值为20.0 mg/L，氯离子浓度为10000 mg/L。也可选用市售有证标准样品配制成高氯水质标准样品。

6.21.2 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 II: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.2498 \text{ mmol/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 。

称取0.5102 g邻苯二甲酸氢钾（6.6）溶于水，并稀释至1000 ml，混匀。该标准溶液的理论COD值为600 mg/L。

取25.00 ml上述标准溶液与4.1157 g氯化钠（6.11）溶于水，并稀释至250 ml，混匀，该标准溶液的理论COD值为60.0 mg/L，氯离子浓度为10000 mg/L。也可选用市售有证标准样品配制成高氯水质标准样品。

6.22 硫代硫酸钠标准溶液

6.22.1 硫代硫酸钠标准溶液 I: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

称取5.0 g硫代硫酸钠（6.8）溶于新煮沸并已冷却的水中，加0.5 g无水碳酸钠（6.9），转移至1000 ml棕色容量瓶，用水稀释至刻线，摇匀，贮存于棕色试剂瓶中，若溶液呈现浑浊时，必须过滤。临用前标定，标定时应做平行双样。

在150 ml碘量瓶中，加0.5 g碘化钾（6.10）和25 ml水，加2.00 ml重铬酸钾标准溶液I（6.19.1），振荡至完全溶解后，加2.5 ml硫酸溶液II（6.15），立即盖好瓶塞摇匀，置于暗处放置5 min后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液I（6.22.1）滴定至溶液呈现淡黄色，加0.5 ml淀粉溶液（6.24），继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠标准溶液I的用量，同时做空白试验。硫代硫酸钠标准溶液I浓度按（2）式计算：

$$c_2 = \frac{2.00 \times 0.250}{V' - V'_0} \quad (2)$$

式中： c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液 I 的浓度，mol/L；

V' ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

V'_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液I的体积，ml。

6.22.2 硫代硫酸钠标准溶液 II: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。

将硫代硫酸钠标准溶液I（6.22.1）稀释2倍得到，临用前用重铬酸钾标准溶液II（6.19.2）标定，其标定步骤及浓度计算与6.22.1类同。

6.23 试亚铁灵指示剂溶液。

1,10-菲绕啉（商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等）指示剂溶液。溶解0.7 g七水合硫酸亚铁（6.7）于50 ml水中，加入1.5 g 1,10-菲绕啉，搅拌至溶解，稀释至100 ml。

6.24 淀粉溶液: $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取1.0 g可溶性淀粉（6.12），用少量水调成糊状，慢慢倒入100 ml沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中，临用现配。

6.25 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=20 \text{ g/L}$ 。

称取20 g氢氧化钠（6.13）溶于少量水中，稀释至1 L。

6.26 防爆沸玻璃珠。

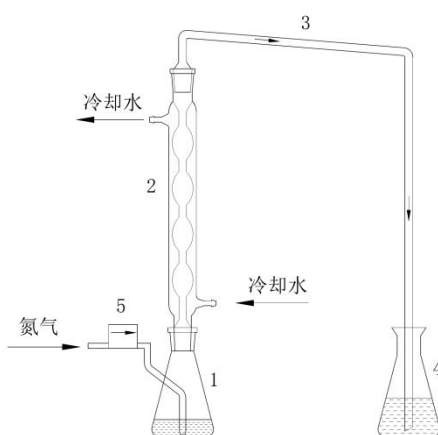
6.27 氮气：纯度大于 99.9%。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：玻璃瓶。

7.2 回流吸收装置

回流吸收装置包括：250 ml插管三角烧瓶，球形冷凝回流管，玻璃或其它不与氯气反应的惰性导管，250 ml吸收瓶，气体流量控制器（流量范围0~40 ml/min），见图1。



1-插管三角烧瓶；2-球形冷凝管；3-导管；4-吸收瓶；5-气体流量控制器。

图 1 回流吸收装置示意图

7.3 加热装置：功率可调的电炉或其他等效消解装置。

7.4 分析天平：分度值为 0.1 mg。

7.5 酸式滴定管：25 ml 或 50 ml。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ 91.2、HJ 91.1 的相关规定进行地表水、生活污水和工业废水的采集。采集样品的体积不少于 100 ml。

8.2 样品的保存

采集的样品置于玻璃瓶（7.1）中，应尽快分析。如果不能立即分析时，应加入硫酸（6.1）至pH<2，在4 °C下保存，保存时间不超过5 d。

9 分析步骤

9.1 氯离子浓度的测定

样品中氯离子的浓度可采用GB 11896或HJ 828附录A进行测定。

9.2 回流吸收装置气密性检验

用少量实验用水浸润回流吸收装置（7.2）各接口的磨口处，连接回流吸收装置，打开加热装置（7.3），低温加热空插管三角烧瓶，见导管末端吸收瓶内有气泡持续冒出，关闭加热装置，导管末端倒吸一段水柱，气密性检验满足实验要求。

9.3 COD 浓度 ≤ 50 mg/L 的样品

9.3.1 样品测定

取10.0 ml样品于250 ml插管三角烧瓶中，根据表1推荐试剂用量，按质量比 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^-)=7.5:1$ 加入硫酸汞溶液（6.18），充分摇匀，加入重铬酸钾标准溶液II（6.19.2）5.00 ml和几粒防爆沸玻璃珠（6.26）。

取20.0 ml氢氧化钠溶液（6.25）于吸收瓶内，加水稀释至200 ml。

按图1安装好回流吸收装置，接通冷却水。根据表1中推荐试剂用量从冷凝管顶端缓缓加入硫酸银—硫酸溶液（6.17）。开启氮气控制阀，控制流速5 ml/min~10 ml/min。加热回流，自溶液微沸开始计时回流2 h后停止加热。然后将氮气流量调至30 ml/min~40 ml/min，继续通氮气30 min~40 min。

取下吸收瓶，冷却至室温，加入1.0 g碘化钾（6.10），然后加入7.0 ml硫酸溶液III（6.16）调节pH约2~3，于暗处静置10 min，用硫代硫酸钠标准溶液II（6.22.2）滴定至淡黄色，加入1 ml淀粉溶液（6.24）继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液II的消耗体积 V_1 。

插管三角烧瓶冷却后，根据表1中推荐试剂用量，从冷凝管上端缓缓加入一定量水冲洗冷凝管。取下插管三角烧瓶，待溶液冷却至室温后，加入3滴试亚铁灵指示剂溶液（6.23），用硫酸亚铁铵标准溶液II（6.20.2）滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准溶液II的消耗体积 V_2 。

注1：停止加热后，须及时调整氮气流量防止吸收瓶内溶液倒吸。

注2：加入硫酸银—硫酸溶液（6.17）后须迅速连接导管和回流吸收装置，吸收端插入吸收瓶液面以下。

表 1 不同氯离子浓度时的试剂用量

氯离子浓度 (mg/L)	硫酸汞溶液加入量 (ml)	硫酸银—硫酸溶液加入量 (ml)	回流后水加入量 (ml)
1000	0.3	15	40
2000	0.5	16	41
3000	0.8	16	42
4000	1.0	16	43

6000	1.5	17	44
8000	2.0	17	46
10000	2.5	18	47
12000	3.0	18	48
15000	3.8	19	50
18000	4.5	19	51
20000	5.0	20	52

9.3.2 空白试验

用10.0 ml实验用水代替样品进行空白试验，按9.3.1相同步骤进行测定，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液II的滴定体积 V_0 。

注：空白试验中硫酸银—硫酸溶液（6.17）和硫酸汞溶液（6.18）的用量应与样品中的用量保持一致。

9.4 COD 浓度 > 50 mg/L 的样品

9.4.1 样品测定

取10.0 ml样品于250 ml插管三角烧瓶中，按表1推荐试剂用量加入硫酸汞溶液（6.18），充分摇匀，加入重铬酸钾标准溶液I（6.19.1）5.00 ml和几粒防爆沸玻璃珠（6.26）。

取20.0 ml氢氧化钠溶液（6.25）于吸收瓶内，加水稀释至200 ml。其他操作与9.3.1相同。

吸收瓶冷却至室温后，加入1.0 g碘化钾（6.10），然后加入7.0 ml硫酸溶液III（6.16）调节pH约2~3，于暗处静置10 min，用硫代硫酸钠标准溶液I（6.22.1）滴定至淡黄色，加入1 ml淀粉溶液（6.24）继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠溶液I的消耗体积 V_1 。

插管三角烧瓶冷却后，根据表1中推荐试剂用量用水从上端冲洗冷凝管。取下插管三角烧瓶，待溶液冷却至室温后，加入3滴试亚铁灵指示剂溶液（6.23），用硫酸亚铁铵标准溶液I（6.20.1）滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液I的消耗体积 V_2 。

9.4.2 空白试验

用10.0 ml实验用水代替样品进行空白试验，按照9.4.1相同步骤进行测定，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液I的滴定体积 V_0 。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按公式（3）至（5）计算样品中化学需氧量的质量浓度 ρ （mg/L）。

$$\rho = (\rho_{\text{表观}} - \rho_{\text{校正}}) \times D \quad (3)$$

$$\rho_{\text{表观}} = \frac{c_1(V_0 - V_2) \times 8000}{V_3} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{校正}} = \frac{c_2 V_1 \times 8000}{V_3} \quad (5)$$

式中： $\rho_{\text{表观}}$ ——表观COD，mg/L；

$\rho_{\text{校正}}$ ——氯气校正值，mg/L；

c_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_1 ——试样测定对应的氢氧化钠吸收溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_2 ——试样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_3 ——试样的取样体积，ml；

D ——试样稀释倍数，无量纲；

8000—— $\frac{1}{4} \text{O}_2$ 的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

10.2 结果表示

当COD测定结果小于100 mg/L时保留至整数位；当测定结果大于或等于100 mg/L时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对化学需氧量浓度为20.8 mg/L±1.6 mg/L、46.4 mg/L±3.1 mg/L、156 mg/L±10 mg/L的统一有证标准样品（氯离子浓度范围为10000 mg/L~15000 mg/L）和60 mg/L、600 mg/L的统一标准样品（氯离子浓度范围为10000 mg/L~20000 mg/L）进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.4%~3.9%、1.5%~4.3%、1.2%~3.9%和3.8%~7.3%、0.57%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为3.3%、1.1%、1.0%和2.0%、0.7%；重复性限分别为2 mg/L、4 mg/L、13 mg/L和10 mg/L、20 mg/L；再现性限分别为2 mg/L、4 mg/L、13 mg/L和10 mg/L、22 mg/L。

6家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为22.2 mg/L、25.8 mg/L、37.9 mg/L的统一地表水实际样品（氯离子浓度范围为3000 mg/L~12000 mg/L）进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.8%~5.8%、3.0%~5.9%、2.5%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为5.2%、5.4%、2.7%；重复性限分别为3 mg/L、3 mg/L、4 mg/L；再现性限分别为4 mg/L、5 mg/L、5 mg/L。

6家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为70.5 mg/L的统一生活污水实际样品（氯

离子浓度为 1400 mg/L) 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差为 4.6%~5.9%; 实验室间相对标准偏差为 4.0%; 重复性限分别为 10 mg/L; 再现性限分别为 12 mg/L。

6 家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为 88.2 mg/L、155 mg/L、323 mg/L 的统一工业废水实际样品 (氯离子浓度范围为 5200 mg/L~18000 mg/L) 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~4.5%、1.4%~3.0%、0.68%~1.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.7%、3.3%、8.6%; 重复性限分别为 8 mg/L、11 mg/L、12 mg/L; 再现性限分别为 11 mg/L、14 mg/L、26 mg/L。

11.2 正确度

6 家实验室分别对化学需氧量浓度为 20.8 mg/L±1.6 mg/L、46.4 mg/L±3.1 mg/L、156 mg/L±10 mg/L 的统一有证标准样品 (氯离子浓度范围为 10000 mg/L~15000 mg/L) 和 60 mg/L、600 mg/L 的统一标准样品 (氯离子浓度范围为 10000 mg/L~20000 mg/L) 进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为 0%~4.1%、0%~2.2%、1.9%~4.5%和 0.83%~3.8%、0.17%~1.7%; 相对误差最终值分别为 2.7%±3.0%、0.75%±1.9%、2.9%±1.8%和 1.9%±2.4%、0.76%±1.3%。

6 家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为 22.2 mg/L、25.8 mg/L、37.9 mg/L, 加标浓度均为 20 mg/L 的统一地表水实际样品 (氯离子浓度范围为 3000 mg/L~12000 mg/L) 进行了 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 86.0%~107%、91.5%~102%、88%~103%; 加标回收率最终值分别为 97.4%±15.8%、97.3%±12.6%、95.4%±11.6%。

6 家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为 70.5 mg/L, 加标浓度为 100 mg/L 的统一生活污水实际样品 (氯离子浓度为 1400 mg/L) 进行了 6 次重复测定: 加标回收率范围为 81.7%~109%; 加标回收率最终值为 98.5%±19.0%。

6家实验室分别对化学需氧量平均测定浓度为88.2 mg/L、155 mg/L、323 mg/L, 加标浓度均为200 mg/L的统一工业废水实际样品 (氯离子浓度范围为5200 mg/L~18000 mg/L) 进行了6次重复测定: 加标回收率范围分别为95.6%~102%、93.0%~110%、95.0%~106%; 加标回收率最终值分别为98.8%±4.74%、99.4%±12.4%、99.5%±8.8%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验。每批样品氯离子浓度尽可能相近, 空白试验的试剂加入量按该批样品中最大氯离子浓度的表 1 推荐试剂用量加入。

12.2 精密度控制

每批样品 (≤20 个) 至少测定 10%的平行样。样品数量≤10 个时, 应至少测定一个平行样。当样品浓度≤15 mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应在±20%以内; 当 15 mg/L<样品浓度≤100 mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应在±15%以内; 当样品浓度>100 mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应在±10%以内。

12.3 正确度控制

每批样品（≤20 个）至少测定一个高氯水质有证标准样品或实验室控制样（如 6.21），其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求。

13 废物处置

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置。

14 注意事项

14.1 溶液消解时应保证消解装置均匀加热，使溶液缓慢沸腾并保持微沸状态，爆沸或未出现沸腾均会影响测定结果。

14.2 回流吸收装置的玻璃器皿之间接口均应采用磨口设计，实验过程需保证装置连接处气密性良好，否则会导致测定结果偏高。
