

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 70—2025
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

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2025-12-19发布

2026-07-01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	4
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 注意事项	9

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；
- 修订了方法检出限；
- 修订了高氯水质、表观 COD 和氯气校正值的定义；
- 增加了干扰和消除；
- 减少了取样体积和试剂使用量；
- 增加了质量保证和质量控制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 2025年12月19日批准。

本标准自 2026年7月1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 1 000 mg/L~20 000 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 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 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

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

高氯水质 high chlorinated water

指氯离子质量浓度大于 1 000 mg/L 的水。

3.2

表观 COD apparent chemical oxygen demand

指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，高氯水质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。

3.3

氯气校正值 chlorine emendation value

指高氯水质样品中被氧化的游离氯离子生成氯气相对应的氧的质量浓度，以 mg/L 表示。

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。

样品中被重铬酸钾氧化的游离氯离子转化为氯气，导出至氢氧化钠溶液吸收，用硫代硫酸钠滴定吸收液，由硫代硫酸钠滴定体积计算得到氯气校正值。表观 COD 与氯气校正值之差为样品 COD。

5 干扰和消除

5.1 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，实验用水均为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

6.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ，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°C 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°C 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 五水合硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

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，使用前以 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 温度灼烧 40 min \sim 50 min。

6.12 可溶性淀粉。

6.13 氢氧化钠（NaOH）。

6.14 1,10-菲绕啉（商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等）（ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ）。

6.15 硫酸溶液 I。

硫酸（6.1）和水以 1:9 的体积比混合。

6.16 硫酸溶液 II。

硫酸（6.1）和水以 1:5 的体积比混合。

6.17 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。

6.18 硫酸银—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 \sim 2 d 使之溶解，并混匀，使用前小心摇匀。

6.19 硫酸汞溶液。

称取 30 g 硫酸汞 (6.4) 溶于 100 mL 硫酸溶液 I (6.15) 中, 混匀。

6.20 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。

6.21 试亚铁灵指示剂溶液。

1,10-菲绕啉指示剂溶液。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 (6.14), 搅拌至溶解, 稀释至 100 mL。

6.22 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。

6.23 重铬酸钾标准溶液。

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

称取 12.258 0 g 重铬酸钾 (6.2) 溶于水中, 转移至 1 000 mL 容量瓶中, 定容至标线。亦可购买市售有证标准溶液。

6.23.2 重铬酸钾标准溶液 II: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.025\text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾标准溶液 I (6.23.1) 稀释 10 倍。亦可购买市售有证标准溶液。

6.24 硫酸亚铁铵标准溶液。

6.24.1 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 (6.23.1) 标定。标定时应做平行双样。

取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 I (6.23.1) 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) 试亚铁灵指示剂溶液 (6.21), 用硫酸亚铁铵标准溶液 I 滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点, 记录硫酸亚铁铵标准溶液 I 的消耗量 V (mL)。硫酸亚铁铵标准溶液 I 浓度按 (1) 式计算:

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

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。

6.24.2 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 (6.24.1) 用实验用水稀释 10 倍, 用重铬酸钾标准溶液 II (6.23.2) 标定, 标定步骤及浓度计算与 6.24.1 类同。每日临用前标定。

6.25 邻苯二甲酸氢钾标准溶液。

6.25.1 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 I: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.083\text{ mmol/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10\text{ 000 mg/L}$ 。

称取 0.425 1 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.6) 溶于水, 稀释至 1 000 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 4.121 1 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 10 000 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。

6.25.2 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 II: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.249\text{ mmol/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10\text{ 000 mg/L}$ 。

称取 0.510 2 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.6) 溶于水, 并稀释至 1 000 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 4.121 1 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 10 000 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。

6.26 硫代硫酸钠标准溶液。

6.26.1 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 五水合硫代硫酸钠 (6.8) 溶于新煮沸并已冷却的水中, 加入 0.5 g 无水碳酸钠 (6.9), 转移至 1 000 mL 棕色容量瓶, 用水稀释至刻线, 混匀, 贮存于棕色试剂瓶中, 放置一周后标定其浓度, 若溶液呈现浑浊, 必须过滤。

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 (6.23.1), 振荡至完全溶解后, 加 2.5 mL 硫酸溶液 II (6.16), 立即盖好瓶塞摇匀, 置于暗处放置 5 min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液 I 滴定至淡黄色, 加 0.5 mL 淀粉溶液 (6.22), 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:

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

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。

6.26.2 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 (6.26.1) 用实验用水稀释 2 倍, 临用前用重铬酸钾标准溶液 II (6.23.2) 标定, 其标定步骤及浓度计算与 6.26.1 类同。

6.27 防爆沸玻璃珠。

6.28 氮气: 纯度大于 99.9%。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 玻璃瓶, 容积不小于 100 mL。

7.2 回流吸收装置

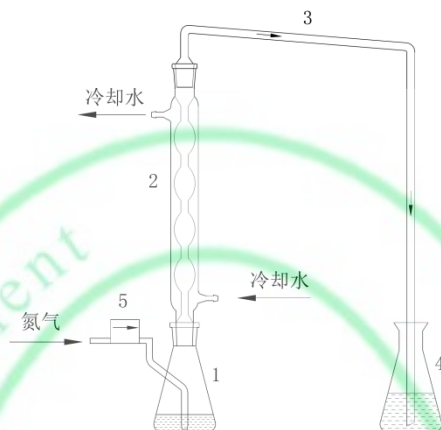
回流吸收装置包括: 250 mL 插管三角烧瓶, 球形冷凝管, 玻璃或其他不与氯气反应的惰性导管, 250 mL 吸收瓶, 气体流量控制器 (流量范围 0 mL/min~40 mL/min), 见图 1。亦可使用其他等效回流吸收装置。

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 或其他等效滴定设备。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。



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

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ 91.2、HJ 91.1 的相关规定进行样品的采集。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，应加入硫酸溶液（如 6.16）至 pH<2，在 4℃以下保存，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—2017 附录 A 进行测定。

9.2 回流吸收装置气密性检查

连接回流吸收装置（7.2），导管末端插入吸收瓶液面以下，用少量实验用水浸润回流吸收装置各接口的磨口处形成水封。封闭插管三角烧瓶的插管端，打开加热装置，低温加热空的插管三角烧瓶，待导管末端吸收瓶内有气泡持续冒出，关闭加热装置，若导管末端倒吸一段水柱，则气密性检查满足实验要求。

9.3 COD 浓度≤50 mg/L 的样品测定

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（6.19），充分摇匀，加入重铬酸钾标准溶液 II（6.23.2）5.00 mL 和几粒防爆沸玻璃珠（6.27）。

取 20.0 mL 氢氧化钠溶液（6.20）于吸收瓶内，加水稀释至 200 mL。

连接回流吸收装置（7.2），接通冷却水。根据表 1 中推荐试剂用量从球形冷凝管上端缓缓加入硫酸银—硫酸溶液（6.18）。连接导管后，用少量实验用水浸润回流吸收装置各接口的磨口处形成水封。开启氮气控制阀，调整气体流量控制器流量至 5 mL/min~10 mL/min。打开加热装置，自溶液开始微沸起回流 2 h。停止加热，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），加入 7.0 mL 硫酸溶液Ⅲ（6.17），于暗处静置 10 min 后用硫代硫酸钠标准溶液Ⅱ（6.26.2）滴定至淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22）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 。

待插管三角烧瓶冷却后，根据表 1 中推荐试剂用量，从球形冷凝管上端缓缓加入一定量水冲洗球形冷凝管。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（6.21），用硫酸亚铁铵标准溶液Ⅱ（6.24.2）滴定至溶液颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液Ⅱ的消耗体积 V_2 。

注 1：样品须充分摇匀后立即取样。

注 2：加入硫酸银—硫酸溶液（6.18）后须迅速连接导管，将吸收端插入吸收瓶液面以下。

注 3：停止加热后，须及时调大氮气流量至 30 mL/min~40 mL/min，防止吸收瓶内溶液倒吸。

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，记录空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液Ⅱ的体积 V_0 。

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）
1 000	0.3	15	40
2 000	0.5	16	41
3 000	0.8	16	42
4 000	1.0	16	43
6 000	1.5	17	44
8 000	2.0	17	46
10 000	2.5	18	47
12 000	3.0	18	48
15 000	3.8	19	50
18 000	4.5	19	51
20 000	5.0	20	52

注：样品的氯离子浓度在两氯离子浓度值之间时，按较大氯离子浓度对应的试剂用量加入。

9.4 COD 浓度 > 50 mg/L 的样品测定

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（6.19），充分摇匀，加入重铬酸钾标准溶液Ⅰ（6.23.1）5.00 mL 和几粒防爆沸玻璃珠（6.27）。

取 20.0 mL 氢氧化钠溶液（6.20）于吸收瓶内，加水稀释至 200 mL。其他操作与 9.3.1 相同。

取下吸收瓶，冷却至室温，加入 1.0 g 碘化钾（6.10），加入 7.0 mL 硫酸溶液Ⅲ（6.17），于暗处静置 10 min 后用硫代硫酸钠标准溶液Ⅰ（6.26.1）滴定至淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22）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的消耗体积 V_1 。

待插管三角烧瓶冷却后,根据表 1 中推荐试剂用量用水从球形冷凝管上端冲洗球形冷凝管。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(6.21),用硫酸亚铁铵标准溶液 I (6.24.1) 滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液 I 的消耗体积 V_2 。

注 1: 样品须充分摇匀后立即取样。若测定结果超过方法的测定上限,则应取适量试样用实验用水稀释后重新测定,记录稀释倍数 D 。

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,记录空白试验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

样品中化学需氧量的质量浓度,按公式(3)至(5)计算。

$$\rho_{\text{表观}} = \frac{c_1(V_0 - V_2) \times 8000}{V_3} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$\rho_{\text{表观}}$ ——表观 COD, mg/L;

c_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;

V_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;

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

$$\rho_{\text{校正}} = \frac{c_2 V_1 \times 8000}{V_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\rho_{\text{校正}}$ ——氯气校正值, mg/L;

c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——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_3 ——试样的取样体积, mL;

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

$$\rho = (\rho_{\text{表观}} - \rho_{\text{校正}}) \times D \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ ——样品中化学需氧量的质量浓度, mg/L;

$\rho_{\text{表观}}$ ——表观 COD, mg/L;

$\rho_{\text{校正}}$ ——氯气校正值, mg/L;

D ——试样稀释倍数, 无量纲。

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 COD 浓度为 20.8 mg/L、46.4 mg/L、156 mg/L 的统一有证标准样品（氯离子浓度范围为 10 000 mg/L~15 000 mg/L）和 60 mg/L、600 mg/L 的统一标准样品（氯离子浓度范围为 10 000 mg/L~20 000 mg/L）重复测定 6 次：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 COD 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 3 000 mg/L~12 000 mg/L）重复测定 6 次：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 COD 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 1 400 mg/L）重复测定 6 次：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 COD 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 5 200 mg/L~18 000 mg/L）重复测定 6 次：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 COD 浓度为 20.8 mg/L、46.4 mg/L、156 mg/L 的统一有证标准样品（氯离子浓度范围为 10 000 mg/L~15 000 mg/L）和 60 mg/L、600 mg/L 的统一标准样品（氯离子浓度范围为 10 000 mg/L~20 000 mg/L）重复测定 6 次：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 $2.7\% \pm 3.0\%$ 、 $0.75\% \pm 1.9\%$ 、 $2.9\% \pm 1.8\%$ 和 $1.9\% \pm 2.4\%$ 、 $0.76\% \pm 1.3\%$ 。

6 家实验室分别对 COD 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 3 000 mg/L~12 000 mg/L）重复测定 6 次：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 $97.4\% \pm 15.8\%$ 、 $97.3\% \pm 12.6\%$ 、 $95.4\% \pm 11.6\%$ 。

6 家实验室分别对 COD 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 1 400 mg/L）重复测定 6 次：加标回收率范围为 81.7%~109%；加标回收率最终值为 $98.5\% \pm 19.0\%$ 。

6 家实验室分别对 COD 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 5 200 mg/L~18 000 mg/L）重复测定 6 次：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 $98.8\% \pm 4.74\%$ 、

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（≤20 个）应至少做两个实验室空白。实验室空白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 20 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 6.25），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 注意事项

13.1 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。

13.2 回流吸收装置的玻璃器皿之间接口均应采用磨口设计，用少量实验用水浸润回流吸收装置各接口的磨口处形成水封，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。