

《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法
（征求意见稿）》
编制说明

《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》

标准编制组

二〇二四年十二月

项目名称：水质 化学需氧量的测定 氯气校正法

项目统一编号：2019-7

承担单位：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

编制组主要成员：王文雷、刘金芝、许艳芳、赵莉、高海鹏、
宋永超、潘光、石敬华、陈周杰、窦筱艳

中国环境监测总站技术管理负责人：许秀艳、刘虎鹏

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	标准修订的必要性分析	4
2.1	化学需氧量的环境危害	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	10
3	国内外相关分析方法研究	11
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	11
3.2	国内相关分析方法研究	12
3.3	文献资料研究	17
3.4	与本方法标准的关系	18
4	标准修订的基本原则和技术路线	18
4.1	标准修订的基本原则	18
4.2	标准修订的技术路线	19
5	方法研究报告	22
5.1	修订后标准删减情况	22
5.2	方法研究的目标	24
5.3	方法原理	24
5.4	试剂和材料	24
5.5	仪器和设备	27
5.6	样品	28
5.7	分析步骤	33
5.8	结果计算	54
5.9	方法特征指标	54
5.10	质量保证和质量控制	62
5.11	注意事项	64
6	方法比对	64
6.1	方法比对方案	64
6.2	方法比对过程及结论	65
7	方法验证	69
7.1	方法验证方案	69
7.2	方法验证过程及结论	71
8	与开题报告的差异说明	744

9 标准征求意见稿技术审查情况	744
10 参考文献	74
附件一 方法验证报告	78

《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2019 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函[2019]461 号）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1 号）的有关要求，山东省生态环境监测中心承担了生态环境部生态环境监测司 2019 年标准制修订任务《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法（修订 HJ/T 70-2001）》标准修订项目任务，项目编号为 2019-7，天津市生态环境监测中心和青海省生态环境监测中心为本项目协作单位。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019 年 7 月，山东省生态环境监测中心联合天津市生态环境监测中心成立《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法（修订 HJ/T 70-2001）》标准修订编制组，编制组根据协作单位情况，对任务进行了分工。2022 年 7 月，根据标准编制工作的需要，青海省生态环境监测中心加入标准修订编制组，成立新的标准修订编制组，对任务进行了进一步分工。

1.2.2 国内外相关资料查询和需求调研

根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，广泛开展文献和相关标准查询以及标准修订需求调研，为制定科学、合理、可行的技术路线提供基础信息。

查询我国颁布的与化学需氧量（COD）有关的各种环境质量和排放标准，汇总标准限值等各类信息。检索国内外与 COD 测定相关的监测方法，研究技术细节和应用情况，特别是针对高浓度氯离子水质 COD 的监测方法，查阅相关文献，分析方法改进和发展方向，研究技术改进条件和结论。

1.2.3 确定技术路线及开展相关条件实验

2019 年 8 月，编制组进一步完善了技术路线，开展了相关条件实验。因本标准是对《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）的修订，且 COD 为条件指标，重铬酸钾法是国内一直沿用测定水中 COD 的经典方法，仍沿用原方法原理，保留了原方法的基本框架，不改变条件参数，如氧化剂种类、氧化消解体系、回流时间等。编制组按照原标准的 20 ml 取样体积进行条件实验，增加重铬酸钾浓度 $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 为 0.0250 mol/L 的氧化消解体系，研究方法的适用范围、检出限、氯离子适用范围、实验装置气密性、加热温度、氯气流量、氯离子掩蔽剂加入量等条件，确定最优测定条件。

1.2.4 完善标准开题论证报告和标准草案

2019年12月，山东省生态环境监测中心召开第一次内部研讨会，根据已完成的国内外相关标准和文献的查询调研，研究确定标准修订的技术路线，结合已完成的实验研究工作，编制形成标准开题论证报告和标准草案。

1.2.5 标准开题论证

2019年12月26日在北京召开《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法（修订 HJ/T 70-2001）》（2019-7）开题论证，经过专家质询，开题最终通过，并提出具体修改意见和建议：

- （1）补充表观 COD、氯气校正值的重现性等实验；
- （2）方法验证选择有代表性的实际样品（地表水、生活污水、不同行业的工业废水等）；
- （3）通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标；
- （4）按照 HJ 168《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》，HJ 565《环境保护标准出版技术指南》的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.6 开展实验研究、组织方法验证

2020年4月，经咨询相关专家和组内讨论，为保持与《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）的 10.0 ml 取样体积一致，建议将取样体积由 20.0 ml 降为 10.0 ml，为确认方法的性能指标有无变化，编制组对相关实验条件重新摸索，确定最优测定条件，确定实验室内方法性能指标，完善标准草案和编制说明。2022年8月~2022年9月，标准编制组与6家实验室商定验证方案，准备验证样品，2022年10月~2023年4月组织推进方法验证工作，完成各实验室验证数据的汇总分析工作，2023年5月~2023年9月汇总并统计分析所有实验数据并编写完成《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》的方法验证报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿及编制说明

2023年10月~2023年12月，编制组进一步完善标准文本和编制说明中有关验证数据统计与方法特性指标内容，编写了《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》征求意见稿和编制说明，2024年1月，编制组组织专家对标准征求意见稿和编制说明函审，2024年2月~2024年4月，根据函审意见修改文本，补充实验数据。按照有关工作程序，标准编制组于2024年8月向技术支持单位中国环境监测总站提交了标准文本征求意见稿和编制说明，标准编制组于2024年9月按照总站初审意见修改标准征求意见稿和编制说明，总站于2024年10月组织3名专家函审，标准编制组于2024年10月~2024年11月根据函审意见补充实验数据，修改标准征求意见稿和编制说明。

表 1.2-1 专家函审主要意见修改情况

序号	专家意见	修改说明	备注
----	------	------	----

1	进一步完善全国典型入海河流断面数据。	2024年2月至4月,经中国环境监测总站协调广西、福建、浙江等地典型入海河流样品,补充相关数据。	见编制说明“5.9”章节
2	标准文本“14 注意事项 14.3 回流吸收装置导管应选用不与氯气发生反应的惰性材料导管”与“7 仪器和设备”已有要求重复。	删除“14 注意事项 14.3”	/
3	编制说明进一步完善国内外文献调研,“3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究”,参照“3.2 国内相关分析方法研究”列出方法对比情况表;“3.3 文献资料研究”给出了多种消除氯离子干扰的方法,应根据各方法优缺点,总结本标准计划采用的方法依据,完善文献调研的结论性表述。	增加“表 3.1-1 国外测定高氯水 COD 的标准方法对比情况”和文献调研结论性表述。	见编制说明“3.1”和“3.3”章节。
4	编制说明“5.7.1.2 碱液端氯气吸收效率”和“5.7.1.5 氮气流量”需增加 $\rho(\text{COD}) \leq 50 \text{ mg/L}$ 的实验结果。	已完善“表 5.7.1-1 氯气吸收效率实验”和“表 5.7.1-5 不同氮气流量下标准样品测定值”数据。	见编制说明“5.7.1.2”和“5.7.1.5”章节。
5	标准文本“12 质量保证和质量控制”章节是否要给出两个空白试验的偏差要求,说明原因。	从试剂纯度和用量方面给出原因说明。	见编制说明“5.10.1”章节。
6	编制说明中无电镀废水的 COD 测定结果,补充电镀废水的实际样品。	采集相关行业废水,配制成“模拟高浓度六价铬电镀废水”,补充相关数据见“表 5.9.1-4(续2)”和“表 5.9.1-8(续1)”。	见编制说明“5.9.2”和“5.9.3”章节。
7	由于该实验一直用氮吹,水样中挥发性有机物监测结果是否有影响,在编制说明中增加相关实验。	采集石化行业废水,补充实验数据见“表 5.7.1-5 石化企业废水测定结果对比情况”	见编制说明“5.7.1.5”章节。
8	完善与 COD 相关的环境质量标准和排放标准。	查新补充相关标准至“表 2.2-1 与 COD 相关的环境质量标准和排放标准”。	见编制说明“2.5”章节。
9	补充氯离子的浓度梯度干扰试验。	查阅文献,制定试验方案,补做试验,梳理数据形成“图 5.6.3-2 高浓度氧化消解体系铵离子干扰实验”。	见编制说明“5.6.3”章节。
10	采用空白加标的方法验证检出限,计算出检出限后未进行检验;补充方法验证实际样品浓度的选择说明	补充检验结论和实际样品浓度的选择依据。	见编制说明“7.2.2.1”和“7.1.2.1”章节。
11	统一标准文本全文用词。	已统一用词。	/
12	标准文本“仪器和设备”章节中完善回流吸收装置各组成的要求描述。	对装置各组成的接口要求进一步描述。	见标准文本“14.2”章节

1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2024年12月6日,生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会,标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征

征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

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

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

- 1、核实标准文本公式（1）、公式（2）和表1的表述方法，补充气密性检验的要求；
- 2、编制说明补充空白样品和铵离子干扰试验相关数据，细化不同氯离子浓度试剂用量的说明；

- 3、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（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。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步修改完善了相应内容，提交修改完善后的《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》（征求意见稿），待公开征求意见。

2 标准修订的必要性分析

2.1 化学需氧量的环境危害

近30年来，大量工业和生活污水的不达标排放加重了水体污染，描述水质中有机污染程度、评价水质好坏和污染治理效果的重要指标是化学需氧量（COD），它是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样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。COD是表示水中还原性物质质量的综合性指标，水中还原性物质包括各种有机物、亚硝酸盐、硫化物和亚铁盐等，但主要是有机物，一定程度上COD值越大，说明水体受有机物污染的程度越严重。有机物主要由碳、氢、氧元素组成，当有机污染物进入水体时，其毒性对水生生物及水生生态系统产生直接影响，进入水体的有机污染物在微生物的作用下分解，消耗水中溶解氧，造成水质腐败，对水生生物和水生生态系统造成间接影响，尤其是一些持久性有机污染物，可在长时间跨度上对环境造成巨大危害。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

标准编制组查阅了现行各类环境质量和排放标准，主要的环境质量标准有：《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中表1（地表水环境质量标准基本项目标准限值），COD限值分五类；《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中表1（地下水质量常规指标及限值），COD_{Mn}限值分五类；《海水水质标准》（GB 3097-1997）中表1（海水水质标准），COD_{Mn}限值分四类；《农田灌溉水质标准》（GB 5084-2021）中表1（农田灌溉水质基本控制项目限值），COD限值分三类；其它标准主要是综合排放标准和行业排放标准。具体见表2.2-1。

表 2.2-1 与 COD 相关的环境质量标准和排放标准

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
1	GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I类≤15 mg/L II类≤15 mg/L III类≤20 mg/L IV类≤30 mg/L V类≤40 mg/L	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017)
2	GB 14848-2017	地下水质量标准	I类≤1 mg/L II类≤2 mg/L III类≤3 mg/L IV类≤10 mg/L V类>10 mg/L	耗氧量 (COD _{Mn})：酸性或碱性高锰酸盐法
3	GB 3097-1997	海水水质标准	第一类≤2 mg/L 第二类≤3 mg/L 第三类≤4 mg/L 第四类≤5 mg/L	《海洋监测规范 第 4 部分 海水分析》(GB 17378.4-2007) 32 化学需氧量-碱性高锰酸钾法
4	GB 5084-2021	农田灌溉水质标准	水作：≤150 mg/L 旱作：≤200 mg/L 蔬菜：≤100 mg/L(加工、烹调及去皮蔬菜)、60 mg/L(生食类蔬菜、瓜果和草本水果)	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017) 《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)
5	GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	一级标准：A 标准 50 mg/L, B 标准 60 mg/L 二级标准：100 mg/L 三级标准：120 mg/L	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017)
6	GB 8978-1996	污水综合排放标准	一级标准：100 mg/L 二级标准：150 mg/L~300 mg/L 三级标准：500 mg/L~1000 mg/L	HJ 828-2017
7	GB 13457-92	肉类加工工业水污染物排放标准	一级标准：70 mg/L~80 mg/L 二级标准：100 mg/L~120 mg/L 三级标准：500 mg/L	HJ 828-2017
8	GB 14374-1993	航天推进剂水污染物排放标准	1993年12月1日前立项：200 mg/L 1993年12月1日起立项：150 mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
9	GB 14470.1-2002	兵器工业水污染物排放标准 火炸药	2003年6月30日前建设：120 mg/L~300 mg/L 2003年7月1日后新建：100 mg/L~150 mg/L	HJ 828-2017
10	GB 14470.2-2002	兵器工业水污	2003年6月30日前建设：150	HJ 828-2017

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
		染料排放标准 火工药剂	mg/L~250 mg/L 2003年7月1日后新建: 150 mg/L	
11	GB19431-2004	味精工业污染物排放标准	2003年12月31日之前: 200 mg/L 2004年1月1日起: 300 mg/L	HJ 828-2017
12	GB 19821-2005	啤酒工业污染物排放标准	预处理标准: 500 mg/L 排放标准: 80 mg/L	HJ 828-2017
13	GB18466-2005	医疗机构水污染物排放标准	60 mg/L	HJ 828-2017
14	GB 20425-2006	皂素工业水污染物排放标准	2007年1月1日-2008年12月31日: 400 mg/L 2009年1月1日起: 300 mg/L	HJ 828-2017
15	GB 3544-2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	现有企业: 120 mg/L~200 mg/L 新建企业: 80mg/L~ 100 mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L~80mg/L	HJ 828-2017
16	GB21900-2008	电镀污染物排放标准	现有企业: 100 mg/L 新建企业: 80mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L	HJ 828-2017
17	GB 21901-2008	羽绒工业水污染物排放标准	现有企业: 100 mg/L 新建企业: 80mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L	HJ 828-2017
18	GB21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	现有企业: 100 mg/L 新建企业: 80mg/L 水污染物特别排放限值: 60mg/L	HJ 828-2017
19	GB 21903-2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	现有企业: 200 (180) mg/L 新建企业: 120(100)mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
20	GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	现有企业: 200 (180) mg/L 新建企业: 120(100)mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007 HJ /T 70-2001 HJ/T 132-2003
21	GB 21905-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	现有企业: 150 mg/L 新建企业: 100mg/L 水污染物特别排放限值: 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
22	GB 21906-2008	中药类制药工	现有企业: 130 mg/L	HJ 828-2017

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
		业水污染物排放标准	新建企业：100mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L	HJ/T 399-2007
23	GB 21907-2008	生物工程类制药工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L 新建企业：80mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
24	GB 21908-2008	混装制剂类制药工业水污染物排放标准	现有企业：80 mg/L 新建企业：60mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
25	GB 21909-2008	制糖工业水污染物排放标准	现有企业：120 mg/L~150 mg/L 新建企业：100mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
26	GB 21523-2008 (2024年12月1日起废止)	杂环类农药工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~150 mg/L 新建企业：100mg/L 水污染物特别排放限值： 80mg/L	HJ 828-2017 《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001） 《高氯废水 化学需氧量的测定 碱性高锰酸钾法》（HJ/T 132-2003）
27	GB 25461-2010	淀粉工业水污染物排放标准	现有企业：150 mg/L~300 mg/L 新建企业：100mg/L~ 300 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~100mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
28	GB 25462-2010	酵母工业水污染物排放标准	现有企业：300 mg/L~400 mg/L 新建企业：150mg/L~ 400 mg/L 水污染物特别排放限值： 60mg/L~150mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
29	GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~300 mg/L 新建企业：80mg/L~ 300 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~120mg/L	HJ 828-2017
30	GB 15580-2011	磷肥工业水污染物排放标准	现有企业：80 mg/L~150 mg/L 新建企业：70mg/L~ 150 mg/L 水污染物特别排放限值：	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
			50mg/L~100mg/L	
31	GB 26877-2011	汽车维修业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~300 mg/L 新建企业：60mg/L~ 300 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~60mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
32	GB 14470.3-2011	弹药装药行业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~200 mg/L 新建企业：60mg/L~ 200 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~60mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
33	GB 27631-2011	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	现有企业：150 mg/L~400 mg/L 新建企业：100mg/L~400 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~100mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
34	GB27632-2011	橡胶制品工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~300 mg/L 新建企业：70mg/L~300 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~70mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
35	GB 28936-2012	缫丝工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~200 mg/L 新建企业：60mg/L~200 mg/L 水污染物特别排放限值： 40mg/L~60mg/L	HJ 828-2017
36	GB 28937-2012	毛纺工业水污染物排放标准	现有企业：120 mg/L~200 mg/L 新建企业：80mg/L~200 mg/L 水污染物特别排放限值： 60mg/L~80mg/L	HJ 828-2017
37	GB 28938-2012	麻纺工业水污染物排放标准	现有企业：150 mg/L~250 mg/L 新建企业：100mg/L~250 mg/L 水污染物特别排放限值： 60mg/L~100mg/L	HJ 828-2017
38	GB 4287-2012	纺织染整工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~200 mg/L 新建企业：80mg/L~ 200 mg/L 水污染物特别排放限值： 60mg/L~80mg/L	HJ 828-2017

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
39	GB 13456-2012	钢铁工业水污染物排放标准	现有企业：60 mg/L~200 mg/L 新建企业：50 mg/L~200 mg/L 水污染物特别排放限值： 30mg/L~200mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
40	GB 19430-2013	柠檬酸工业水污染物排放标准	现有企业：150 mg/L~300 mg/L 新建企业：100mg/L~300 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~100mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
41	GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~150 mg/L 新建企业：70mg/L~150 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~70mg/L	HJ 828-2017
42	GB 30486-2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	现有企业：150 mg/L~300 mg/L 新建企业：100mg/L~300 mg/L 水污染物特别排放限值： 60mg/L~100mg/L	HJ 828-2017
43	GB 13458-2013	合成氨工业水污染物排放标准	现有企业：100 mg/L~200 mg/L 新建企业：80 mg/L~200 mg/L 水污染物特别排放限值： 50mg/L~80mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
44	GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	一般区域内：60 mg/L 水污染物特别排放限值地域内：50 mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007 HJ /T 70-2001 HJ/T 132-2003
45	GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	一般区域内：60 mg/L 水污染物特别排放限值地域内：50 mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007 HJ /T 70-2001 HJ/T 132-2003
46	GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	一般区域内：50 mg/L 水污染物特别排放限值地域内：30 mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
47	GB 3552-2018	船舶水污染物排放控制标准	2012年1月1日及以后安装含更换生活污水处理装置的船舶：125 mg/L 2021年1月1日及以后安装含更换生活污水处理装置的船舶：60 mg/L	HJ 828-2017

序号	标准号	标准名称	限值	指定测试方法
48	GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准	直接排放：100 mg/L 间接排放：500 mg/L	HJ 828-2017 HJ/T 399-2007
49	GB 21523-2024	农药工业水污染物排放标准	生物类农药排污单位： 80mg/L 其他排污单位：100mg/L	HJ/T 70-2001 HJ/T 132-2003 HJ 828-2017

目前我国 4 个环境质量和 45 个排放标准中规定了化学需氧量浓度限值，标准指定的测试方法主要有：《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）、《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》（HJ/T 399-2007）、《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）、《高氯废水 化学需氧量的测定 碱性高锰酸钾法》（HJ/T 132-2003）和《海洋监测规范 第 4 部分 海水分析》（GB 17378.4-2007）。

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 I、II、III、IV、V 类水质的 COD 浓度分别为不得高于 15 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L，所用分析方法为重铬酸盐法；《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中耗氧量指标为 COD_{Mn}，所用分析方法为高锰酸盐法；《海水水质标准》（GB 3097-1997）中化学需氧量为碱性高锰酸钾法。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

原标准《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》从 2001 年发布实施后，在我国环境监测行业发挥了重要作用。然而在实际应用中显现出问题如下：

（1）方法的适用范围

原标准定义了高氯废水概念，即氯离子浓度大于 1000 mg/L 的废水，原标准适用于油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等氯离子浓度小于 20000 mg/L 的高氯废水中化学需氧量的测定，适用范围单一，与近年来所发布的监测方法标准的基本适用范围不匹配，需扩充至氯化物（以氯离子计）浓度大于 1000 mg/L 的地表水、生活污水和工业废水。“十三五”期间，原环境保护部设置了 2050 个国家地表水环境质量监测断面，其中入海控制断面 110 个，“十四五”期间，生态环境部在原基础上设置了 3646 个国家地表水环境质量监测断面，其中入海河流断面 230 个，受地质原因、感潮因素等影响，部分入海断面为高氯水体，现有监测方法无法满足环境监管的需求。

（2）方法检出限与测定下限

原标准方法的检出限为 30 mg/L，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）规定的 4 倍检出限作为测定下限，方法测定下限为 120 mg/L，不能满足地表水环境质量标准 I、II 类 ≤ 15 mg/L、III 类 ≤ 20 mg/L 的要求，无法满足当前水环境管理的需要。

（3）干扰和消除

原标准缺少干扰的相关内容。铵离子是水体中常见离子，在高浓度氧化消解体系中，一定浓度的铵离子对测定结果产生正干扰，原标准未提及干扰和消除方法；一定浓度的常见氯酸盐对测定结果产生负干扰，原标准未研究产生干扰的浓度。

（4）质量保证和质量控制

原标准只提及精密度，且对精密度叙述过于简单，对空白试验和正确度的相关要求均未

阐述，质量保证和质量控制方面薄弱。

此外，现行标准还缺少实验过程中注意事项的描述，因此需对现行标准进行修订，使之进一步完善，符合环境质量标准要求。

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

因《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）适用于氯化物（以氯离子计）浓度不大于 1000 mg/L（稀释后）的水中化学需氧量的测定，本标准定义高氯水质概念，即氯离子质量浓度大于 1000 mg/L 的水，本标准的修订是针对高氯水质中 COD 的测定方法，因此国内外相关分析方法研究以高氯水质中 COD 方法为主。

国外测定高氯水质中 COD 方法有如下两种：

EPA(1978) Method 410.3: Chemical Oxygen Demand (Titrimetric, High Level For Saline Waters) (化学需氧量 高浓度盐水滴定分析)^[1]。

DIN(1980) Method 38409-41: Determination of the Chemical Oxygen Demand(COD) in the Range over 15mg/L (H41) (测定 15 mg/L 以上范围的 COD)^[2]。

(1) EPA(1978) Method 410.3 简介

该方法为美国环境保护署规定的测定高氯废水中化学需氧量(COD)的标准方法，使用洁净塑料瓶或玻璃瓶采样，样品在 pH 小于 2 和温度为 4 °C 的条件下保存至测定，如有沉淀测定前需混合均匀，其中生物活性强的样品需要尽快测定。取 COD 低于 800 mg/L 的水样 50~500 ml 锥形瓶中，根据水样中氯离子浓度，按照 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 10:1$ 的比例加入固体硫酸汞及 5 ml 硫酸使其完全溶于溶液中，加入 0.250 mol/L 重铬酸钾标准溶液 25.0 ml 和 0.5% 的 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液 70 ml 使重铬酸钾在 50% (V/V) 硫酸溶液中反应。使用氯化钠配制不同浓度梯度的氯离子溶液，绘制 COD 与氯离子浓度的相关曲线，其中 $\rho(\text{Cl}^-)$ 在 4000~20000 mg/L 之间，用一定浓度间隔做出氯离子浓度校正曲线，氯气校正值均在校正曲线中查得，实验滴定结果扣除氯离子校正值后，再乘以因溶液有机物含量差异而导致氧化氯离子程度不同的统一校正系数 1.2，得到测定的 COD 值。方法适用于 COD 值不低于 250 mg/L 的高氯水样。

(2) DIN(1980) Method 38409-41 简介

该方法根据水样中氯离子浓度的高低，将 COD 分析方法分为两种：一种为 $\rho(\text{Cl}^-) \leq 1000 \text{ mg/L}$ ，COD 分析采用硫酸汞掩蔽氯离子的方法进行测定（DIN 38409-H41-1），与 HJ 828-2017 不同的是，80 g 硫酸汞溶于重铬酸钾浓度 $c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 为 0.02 mol/L 的 1000 ml 标准溶液中，经计算，10.0 ml 重铬酸钾标准溶液中硫酸汞的含量与 20 ml 水样（氯离子浓度 1000 mg/L）中氯离子的含量的比值为 40:1。

另一种为 $\rho(\text{Cl}^-) > 1000 \text{ mg/L}$ ，则在 COD 分析前对水样进行预处理（DIN 38409-H41-2）使水样中的 $\rho(\text{Cl}^-) \leq 1000 \text{ mg/L}$ ，具体的预处理方法为：20 ml 水样用 5 ml 硫酸使其酸化，生成的氯化氢用碱性吸收剂（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、NaOH 或 Na_2CO_3 等）吸收，整个体系在封闭冷凝回

流的条件下进行，预处理时间长短视水样具体情况而定，氯离子浓度降至要求后，加入浓度为 0.02 mol/L 的重铬酸钾标准溶液 10.0 ml 与浓度为 1% 的 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液 25 ml 进行消解，最终计算得出水样 COD 值。

相关标准方法对比情况见表 3.1-1。

表 3.1-1 国外测定高氯水 COD 的标准方法对比情况

序号	标准号	适用范围	方法原理	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)
1	EPA(1978) Method 410.3	高氯废水	用硫酸汞掩蔽氯离子，在银盐催化剂下，水样在强酸性介质中经重铬酸钾氧化处理，硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾。根据绘制的 COD 与氯离子浓度的相关曲线，滴定结果扣除氯离子校正值后，再乘以统一校正系数，得到测定的 COD 值。	/	≥ 250
2	DIN(1980) Method 38409-41	高氯水	高氯水先经酸化，产生的氯化氢用碱性吸收剂吸收，水样预处理为非高氯水。预处理后水样在强酸性介质中和银盐催化剂下，经重铬酸钾氧化处理，硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾。	/	≤ 300

3.2 国内相关分析方法研究

《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017) 是我国目前广泛使用的标准分析方法，该方法的原理为：在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在强酸性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，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。对于水样中氯离子干扰，按质量比 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) \geq 20:1$ 加入硫酸汞溶液掩蔽氯离子，最大加入量为 2 ml，氯离子浓度超出限值时，对测定结果产生正干扰，不适用氯离子浓度大于 1000 mg/L 的高氯水^[3]。

《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132-2003) 适用于油气田和炼化企业氯离子含量高达几万至十几万毫克每升高氯废水化学需氧量的测定，其原理：在碱性条件下，加一定量高锰酸钾溶液于水样中，在沸水浴上加热反应一段时间，以氧化水中还原性物质。加入过量的碘化钾还原剩余的高锰酸钾，以淀粉做指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，换算成氧的浓度。方法规定了 K 值的计算方法：分别用重铬酸盐法和碘化钾碱性高锰酸钾法测定有代表性的废水样品的需氧量 O_1 、 O_2 ，确定该类废水的 $K=O_1/O_2$ ，附录 A 规定了可通过 K 值换算出废水的 COD。该方法的实质仍是碱性高锰酸钾法，氧化体系、加热温度等条件与重铬酸盐法不同，而 COD 是条件参数，条件不同的方法，其

结果无可比性，该方法换算得出 COD 而非直接测定得出，理论上虽可行，但需先知废水中主要污染物，用主要污染物的标准物质开展实验计算 K 值，进而换算得出 COD，但实际监测工作中通常无法预先准确得知废水中所有主要污染物，且方法适用范围相对单一，该方法实际使用普及度不高^[4]。

《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》（GB/T 31195-2014）适用于炼油催化剂及相应催化材料生产过程产生的高氯高氨废水中 COD 的测定，其原理：在强碱性条件下通入氮气去除水样中的铵离子，加入一定量的浓硫酸，用重铬酸钾浓度 $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 为 0.0250 mol/L 标准溶液氧化水样中的还原性物质包括全部氯离子，过量的重铬酸钾标准溶液以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据硫酸亚铁铵标准溶液的用量计算水样中还原性物质消耗氧的量，即为表观 COD。通过硝酸银滴定法测定水样中氯离子浓度，再根据氯离子浓度从校正曲线上查出氯离子产生的 COD 值，即氯离子校正值，表观 COD 值与氯离子校正值之差，即为所测水样真实 COD。方法在消解回流的前 0.5 h 不加入硫酸银，确保溶液中氯离子完全被重铬酸钾氧化，冷却至室温后再加入硫酸银，继续消解回流 1.5 h。配制成 $\rho(\text{COD})=100 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=200 \text{ mg/L}$ 至 2000 mg/L 的浓度梯度，绘制氯离子校正曲线。标准规定了废水中氯离子浓度不超过 2000 mg/L、铵离子浓度不超过 1000 mg/L，且 COD 大于 50 mg/L^[5]。

《稀土废渣、废水化学分析方法 第 2 部分：化学需氧量(COD)的测定》（GB/T 34500.2-2017）方法 2 适用于氯离子质量浓度小于 35000 mg/L 的采矿、选矿、冶炼产生的稀土废渣浸取液及废水的测定，其原理：稀土废液经硝酸银-硝酸铋沉淀、络合消除大量氯离子干扰，在硫酸介质中未被消除的氯离子及其他还原性物质与重铬酸钾发生反应，过量的重铬酸钾标准溶液用硫酸亚铁铵滴定计算 COD 表观。废液中残留的氯离子参与反应生成氯气，经氮气吹扫氯气被导入氢氧化钠吸收液，加入碘化钾，酸性条件下，用硫代硫酸钠标准溶液滴定计算 COD 离子校正，COD 表观与 COD 离子校正之差即为废液的 COD_{Cr} 。当取样量为 20.0 ml 时，COD 的测定范围为 30 mg/L~500 mg/L，当取样量为 10.0 ml 时，COD 的测定范围为 500 mg/L~1000 mg/L^[6]。

《海洋石油勘探开发生活污水 化学需氧量的测定 硝酸银屏蔽-重铬酸盐氧化法》（HY/T 264-2018）适用于氯离子质量浓度不大于 20000 mg/L 的海洋石油勘探开发过程中产生的含氯生活污水，其原理：水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，通过滴加硝酸银溶液使水样中的氯离子生成氯化银沉淀，然后在强酸介质下以硫酸银作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，根据消耗的硫酸亚铁铵的量换算成水样中还原物质消耗氧的量。当取样量为 20.0 ml 时，方法的测定下限为 15 mg/L^[7]。

《高氯废液化学需氧量的测定方法》（HG/T 5966-2021）适用于氯离子浓度不高于 80000 mg/L 的废液中的化学需氧量的测定，其原理：在废液试样中加入过量的硫酸汞掩蔽剂将氯离子掩蔽，再加入已知量的重铬酸钾溶液，在强酸介质下以银盐作催化剂，密闭加热消解后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，计算化学需氧量。该方法规定 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ ，用低浓度重铬酸钾标准溶液 $\left(c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.05 \text{ mol/L}\right)$ 测定；

COD > 100 mg/L, 用高浓度重铬酸钾标准溶液 ($c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 0.25 \text{ mol/L}$) 测定。当取样量为 3.00 ml 时, 方法的检出限为 6.3 mg/L, 测定下限为 25 mg/L^[8]。

《高氯水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(DB 37/T 3737-2019) 适用于氯离子质量浓度 1000 mg/L~30000 mg/L 的地表水、生活污水及工业废水等水质化学需氧量 (COD) 的测定。其原理类似《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70-2001): 在水样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, 用硫酸亚铁铵滴定水样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。将水样中未络合的氯离子经重铬酸钾氧化以氯气形式导出, 用氢氧化钠溶液吸收后, 用硫代硫酸钠滴定, 得到氯离子校正值。水样真实的 COD 为表观 COD 与氯离子校正值之差。该方法在 HJ/T 70-2001 基础上增加 $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)$ 为 0.0250 mol/L 的氧化消解体系, 拓展了方法的适用范围, 当取样量为 20.0 ml 时, 方法的检出限为 4 mg/L, 测定下限为 16 mg/L^[9]。

《高氯地表水 化学需氧量的测定 酸化吹气-重铬酸盐法》(DB 65/T 4366-2021) 适用于氯离子浓度在 1000 mg/L~100000 mg/L 的地表水中化学需氧量的测定。其原理为: 在高氯离子水样中加入适宜浓度的硫酸, 在无冷凝回流装置的 70 °C ± 2 °C 恒温水浴酸化装置中加热, 并以 400 ml/min 流量吹气 50 min, 使氯离子以氯化氢的形式释放出, 达到驱除氯离子干扰的目的, 产生的废气氯化氢用一定浓度体积的氢氧化钠吸收避免外排至环境中。驱除氯离子后, 在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 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, 用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。方法指出, 在酸性吹气条件下, 挥发性有机物易从水样中逸出, 可能造成结果偏低。当取样体积为 10.0 ml 时, 方法的检出限为 4 mg/L, 测定下限为 16 mg/L^[10]。

《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气吸收法》(DB 63/T 2016-2022) 适用于氯离子质量浓度 1000 mg/L~20000 mg/L 的地表水、生活污水及工业废水等水质化学需氧量的测定。其测定原理同《高氯废水 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(DB 37/T 3737-2019), 同样增加了 $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)$ 为 0.0250 mol/L 的氧化消解体系, 取样体积由原来的 20.0 ml 减少至 10.0 ml, 与《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017) 取样量保持一致, 方法的检出限为 4 mg/L, 测定下限为 16 mg/L^[11], 相关标准方法对比情况见表 3.2-1。

表 3.2-1 国内测定高氯 (含氯) 水 COD 的标准方法对比情况表

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法原理	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	特点
1	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828-2017)	地表水、生活污水和工业废水。不适用于氯化物浓度大于	强酸性介质和银盐催化剂下, 水样经重铬酸钾氧化处理, 硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸	4 (取样体积 10.0 ml)	16~700	常用的测定 COD 方法, 一定浓度的高氯水样可通过适当稀释

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法原理	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	特点
		1000 mg/L(稀释后)的水的化学需氧量测定。	钾。			后用该方法测定,但对高氯离子低 COD 的水样因无法适当稀释而不适用。
2	《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70-2001)	油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂废水深海排放等氯离子含量小于 20000 mg/L 的高氯废水中化学需氧量的测定	强酸性介质和银盐催化剂下,水样经重铬酸钾氧化处理,硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾,得到表观COD。水样中部分氯离子被氧化为氯气导出至吸收液,用硫代硫酸钠滴定,得到氯气校正值。水样真实COD为表观COD与氯气校正值之差。	30 (取样体积 20.0 ml)	>30	常用的测定高氯废水 COD 方法,在微沸加热和消解回流吸收装置密闭良好的条件下,测定结果具有较好的精密度和正确度,但方法适用范围较窄。
3	《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132-2003)	油气田和炼化企业氯离子含量高达几万至十几万毫克每升高氯废水	在沸水浴加热和碱性溶液环境条件下,水样经高锰酸钾氧化处理后,用过量碘化钾还原剩余高锰酸钾,再用硫代硫酸钠滴定释放出的碘,换算成氧的浓度。	0.20 (取样体积 100 ml)	0.80~62.5	方法原理为碱性高锰酸钾法,该方法通过换算得到而非直接测定得到 COD,虽理论可行,但实际工作中常无法准确得知废水中所有主要污染物组成而难以计算出换算系数 K;方法适用范围较窄。
4	《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》(GB/T 31195-2014)	炼油催化剂及相应催化材料生产过程产生的高氯高氨废水	强酸无银盐介质下,水样经重铬酸钾加热回流氧化处理 30 min,水样中氯离子被全部氧化,然后加入银盐继续加热回流 90 min,硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾,得到表观 COD。根据氯离子浓度从校正曲线上查出氯离子贡献的 COD 值,即氯离子校正值,表观 COD 值与氯离子校正值之差,	未注明 (取样体积 50.0 ml)	>50	提出消除铵离子干扰方法;通过氯离子校准曲线扣除氯离子干扰,由于前 30 min 消解回流将溶液中氯离子完全氧化,因此适用废水中 $\rho(\text{Cl}^-) \leq 2000 \text{ mg/L}$,且 $\rho(\text{COD}) > 50 \text{ mg/L}$;方法适用范围较窄。

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法原理	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	特点
			即为所测水样真实 COD。			
5	《稀土废渣、废水化学分析方法 第 2 部分：化学需氧量 (COD)的测定》(GB/T 34500.2-2017)	氯离子质量浓度小于 35000 mg/L 的采矿、选矿、冶炼产生的稀土废渣浸取液及废水	稀土废液经硝酸银-硝酸铋沉淀、络合消除大量氯离子干扰，在硫酸介质中未被消除的氯离子及其他还原性物质与重铬酸钾发生反应，硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾得到 COD 表观。废液中残留氯离子被氧化变成氯气导出至碱吸收液，得到 COD 离子校正，COD 表观与 COD 离子校正之差即为废液的 COD。	未注明 (取样体积 20.0 ml)	30~500	除使用银盐-铋盐沉淀、络合大量氯离子外，其余类同 HJ/T 70-2001，方法的适用范围较窄。
6	《海洋石油勘探开发生活污水 化学需氧量的测定 硝酸银屏蔽-重铬酸盐氧化法》(HY/T 264-2018)	氯离子质量浓度不大于 20000 mg/L 的海洋石油勘探开发过程中产生的含氯生活污水	水样先加入硝酸银沉淀氯离子，在强酸银盐介质中重铬酸钾加热回流氧化处理水样，硫酸亚铁铵滴定水样中剩余重铬酸钾，得到水样的 COD。	未注明 (取样体积 20.0 ml)	15~700	先加入银盐屏蔽氯离子，其余类同 HJ 828-2017；适用范围较窄。
7	《高氯废液化学需氧量的测定方法》(HG/T 5966-2021)	氯离子浓度不高于 80000 mg/L 的废液	以硫酸汞掩蔽氯离子，在强酸银盐介质和密闭加热条件下，重铬酸钾氧化处理水样，硫酸亚铁铵滴定剩余重铬酸钾，计算废液 COD。	6.3 (取样体积 3.00 ml)	25~700	密闭消解，取样体积小。
8	《高氯水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(DB 37/T 3737-2019)	氯离子质量浓度 1000 mg/L~30000 mg/L 的地表水、生活污水及工业废水	同 HJ/T 70-2001。	4 (取样体积 20.0 ml)	16~700	方法适用范围宽泛。
9	《高氯地表水化学需氧量的测定 酸化吹气-重铬酸盐法》(DB 65/T 4366-2021)	氯离子浓度在 1000 mg/L~100000 mg/L 的地表水	加入硫酸的水样在恒温水浴酸化装置中加热氮吹，使氯离子以氯化氢的形式释放，除氯后水样中加入重铬酸钾，在强酸银盐介质中加热回流氧化处理水样，硫酸亚铁铵滴定剩余重铬酸	4 (取样体积 10.0 ml)	16~50	酸化氮吹去除氯离子干扰，方法适用范围限于地表水。

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法原理	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	特点
			钾, 得到水样的 COD。			
10	《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气吸收法》(DB 63/T 2016-2022)	氯离子浓度 1000 mg/L~20000 mg/L 的地表水、生活污水及工业废水	同 HJ/T 70-2001。	4 (取样体积 10.0 ml)	16~700	方法适用范围宽泛, 取样体积较 DB37/T 3737-2019 减半。

3.3 文献资料研究

编制组对 COD 的测定受氯离子影响的文献进行了广泛研究,总结了 COD 测定过程中 7 种消除氯离子干扰的方法。

(1) 标准曲线校正法

方法原理: 在不加入掩蔽剂以及完全氧化的条件下, 测得水样的表观 COD 值, 减去氯离子浓度的贡献 COD 值, 得到水样实测 COD 值^[12-16]。首先配制不同氯离子浓度水样, 分别测定对应 COD 值, 绘制贡献 COD 值-氯离子浓度曲线, 即氯离子耗氧曲线。取两份相同水样, 一份测定氯离子浓度, 查氯离子耗氧曲线得到贡献 COD 值, 另一份水样在不加掩蔽剂下测定表观 COD 值, 其差为所测水样的真实 COD。特点: 无需加入硫酸汞掩蔽剂; 受实验人员、酸度、氧化剂浓度、回流时间等影响, 氯离子氧化程度可能有差别, 测定前最好现绘标准曲线, 显得操作繁琐; 重铬酸钾测定高氯样品时, 一部分氧化溶液中有机物, 一部分氧化溶液中氯离子, 两个过程同时进行, 而此方法标准曲线是将氯离子单独在一个氧化体系中绘制的, 该氧化体系中, 氧化剂全部氧化氯离子, 可能出现曲线查出的校正值过度校正的现象。

(2) 低浓度氧化剂法

方法原理: 氧化剂的浓度越大, 其氧化能力越强, 在硫酸汞掩蔽氯离子条件下, 氧化氯离子的量越多, 因此在测定含氯废水 COD 时可采用低浓度氧化剂以减少氯离子的干扰^[17-21]。特点: 在测定结果准确度要求不高的前提下, 该方法对于低浓度有机物、高氯水中的 COD 在一定范围内可用, 但需要预先估算未知水样的 COD, 若估算不准, 测定结果偏差较大, 给实际测定工作带来较大的不确定性。

(3) 银盐沉淀法

方法原理: 银盐沉淀法在消解前向水样中加入适量的硝酸银, 然后取沉淀后的上清液进行测定^[22-23]。特点: 银盐沉淀法使用贵重的银盐, 测量成本较高; 当水中存在悬浮物时, 氯化银沉淀过程中, 发生的共沉淀和絮凝作用导致 COD 测定值偏低。

(4) 吸收校正法

方法原理: 在近乎完全吸收并准确测定体系内氯离子的氧化产物氯气的量的基础上, 从表观 COD 值中减去氯气相当的 COD 值^[24-28]。特点: 该方法适用于 $\rho(\text{Cl}^-) < 20000 \text{ mg/L}$ 、 $\text{COD} > 30 \text{ mg/L}$ 的高氯废水的测定, HJ/T 70-2001 就是基于此方法, 但因检出限较高不适用

于地表水的测定。

(5) 密封消解法

方法原理：在密封的条件下测定高氯水质 COD，加入一定量的掩蔽剂，当液相中的氯离子被氧化成氯气而达到气液平衡后，导致氯离子难以被氧化以减少氯离子干扰，《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）中“快速密闭催化消解法”基于此原理^[29]。特点：该法不能对氯离子消耗的重铬酸钾进行定量，在测定 COD 值较小、氯离子浓度较高的样品时会产生较大偏差；掩蔽剂的用量比例不明确，氯离子浓度高时，过量的掩蔽剂改变反应的酸度进而影响整个反应体系。密封消解法相比于其他方法有加样量少、耗时短、消解方式不同等区别，用于分析不同水样时，不同方法间水样的消解程度难以划定。

(6) 催化剂优化法

方法原理：通过考察硫酸锰、硫酸镍、硫酸铜、硫酸镁等催化剂在 COD 测定中的样品回收率及测定值，确定催化效果最接近硫酸银的催化剂^[29-34]。此外，改变硫酸银催化剂的添加顺序，也可以得到较好的分析效果，即实验中先不加硫酸银，只加重铬酸钾和浓硫酸，使氯离子被氧化为氯气逃逸，消耗的氧从校准曲线中查得，加热 0.5 h 后取出冷却，再加入硫酸银继续回流 1.5 h，差值为水样 COD^[35-36]。

(7) 铋吸收剂除氯法

方法原理：在 COD 测定消解之前让水样中的氯离子在酸性液中以氯化氢气体释放出来，然后被悬放在反应管中的铋吸收剂吸收而预先除去，以此来降低氯离子的存在对测定结果的干扰^[37]。

上述方法除“吸收校正法”外，多为从改变实验条件的某个方面进行了尝试，缺少进一步的系统研究，其中的“吸收校正法”为 HJ/T 70-2001 的方法原理。

3.4 与本方法标准的关系

由于本标准是对《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）的修订，方法仍沿用原方法原理，遵从不改变氧化剂种类、氧化消解体系、回流时间等条件参数，保留了原方法的基本框架，编制组将原标准规定的 20.0 ml 取样体积降至 10.0 ml，与现行 HJ 828-2017 保持一致，在已有 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 为 0.250 mol/L 的氧化消解体系（以下简称高浓度氧化消解体系）基础上进行条件实验，增加 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 为 0.0250 mol/L 的氧化消解体系（以下简称低浓度氧化消解体系），研究方法的适用范围、检出限、氯离子适用范围、加热温度、氮气流量、流量计比对、氯离子掩蔽剂加入量等条件，按照生态环境部下发的标准制修订导则，研究和规范相关的标准文本内容，补充干扰和消除、精密度和正确度数据、完善质量控制和质量保证部分内容。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）、《标

准化工作导则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2015）、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求以及国内同行业已使用的较成熟的同类标准和文献，修订的基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

现行《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 I、II、III、IV、V 类水质的 COD 浓度分别为不得高于 15 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L，一些地方流域排放标准严于国家行业排放标准，如《流域水污染物综合排放标准 第1部分：南四湖东平湖流域》（DB 37/3416.1-2018）规定一般保护区和重点保护区的 COD 排放浓度分别不得高于 50 mg/L 和 40 mg/L，考虑到分析方法应具有超前性，该方法的适用范围将包括地表水、生活污水、工业废水的监测，方法检出限和测定下限应满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 III 类和相关排放标准的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

采用有证标准物质/标准样品、实际样品分别对本标准方法进行分析验证：选取 6 个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进行验证，覆盖全国代表性地理区域和典型环境条件，并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，精密性、正确度等方法特性指标满足要求。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准方法原理上属于化学分析的容量法范畴，不需要特定前处理和分析仪器，实验室手工组装的装置可以满足实验需要，市场上常见的高氯水质 COD 消解仪原理简单，仅是将手工组装的冷却、氮吹、消解回流和碱液吸收装置的功能集成到一台装置上，减少每次测定组装的繁琐程度和不确定性，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，满足实验室仪器设备和技術能力的要求，具有普遍适用性。

4.2 标准修订的技术路线

（1）氧化剂浓度选择

COD 为条件指标，重铬酸钾法是测定水中 COD 是国内一直沿用的经典方法，广泛应用于环境监测和综合评价中。为了保证监测数据的连续性、可比性，遵从不改变氧化剂种类、氧化消解体系、回流时间等条件参数，保留了经典方法的基本框架。《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）与《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》（GB/T 31195-2014）两种现行高氯废水监测方法，氧化剂浓度均为高浓度氧化消解体系，在此基础上引入低浓度氧化消解体系，研究其是否适用于高氯水质化学需氧量的测定。

（2）氯离子掩蔽剂加入量的研究

方法中选用硫酸汞作为氯离子掩蔽剂，硫酸汞为剧毒试剂，易造成二次污染，应尽可能减少硫酸汞的用量。

（3）消解回流吸收装置的优化研究

若实验装置气密性无法保证，实验中氯离子氧化生成的氯气无法被完全吸收，造成氯气校正正值偏小、真实 COD 值偏大，因此需确定实验中检验实验装置气密性的方法。

（4）离子干扰与消除

多种常见离子对高氯水质化学需氧量的测定产生正干扰，分析干扰机理，确定离子产生干扰的浓度范围，提出消除干扰措施。

（5）流量控制器对比实验

改变流量控制器类型，用常见的转子流量控制器和质量流量控制器，开展对比实验效果，确定可选用的流量控制器类型。

（6）取样体积减量化研究

将取样量由 20.0 ml 减少至 10.0 ml，在《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）中已有先例，因此具有一定可行性。为保持与 HJ 828-2017 的一致性，减少实验人员操作的不便，同时减少二次污染和降低成本，是值得深入探索的技术点。

（7）方法检出限

按《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020），根据编制组和 6 家验证实验室的测定结果计算方法的检出限和测定下限。

（8）标准的适用范围

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。本标准适用范围不建议扩展到地下水和海水，原因如下：

①本方法的检出限和测定下限无法满足当前地下水和海水的环境管理需要。《海洋监测规范》（GB 17378.4-2007）、《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）推荐的碱性高锰酸盐法测定的耗氧量检出限为 0.15 mg/L，测定下限为 0.60 mg/L，《海水水质标准》（GB 3097-1997）相应类别限值分别为 2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L，而本方法用重铬酸钾法测定的检出限为 5 mg/L，测定下限为 20 mg/L，无法满足海水环境管理的需要；《地下水质量标准》（GB 14848-2017）推荐的高锰酸盐法测定的耗氧量检出限为 0.5 mg/L，测定下限为 2.0 mg/L，标准相应类别限值分别为 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、10 mg/L、>10 mg/L，本方法也无法满足地下水环境管理的需要。

②本方法从测定原理上无法满足现有评价体系的需求。《海水水质标准》（GB 3097-1997）的推荐方法为《海洋监测规范 第 4 部分 海水分析》（GB 17378.4-2007）32 化学需氧量-碱性高锰酸钾法，碱性条件下加热时间为 10 min，本标准方法原理为重铬酸盐法，强酸性条件下加热 2 h，方法原理不同，测定结果不同，指标限值不适用；《地下水质量标准》（GB 14848-2017）耗氧量（COD_{Mn}）指标推荐方法为酸性或碱性高锰酸盐法，酸/碱性条件下加热时间为 30 min，方法原理不同，测定结果不同，指标限值不适用。

③从全国环境质量的持续改善趋势和中长期环保目标来看，无扩展到海水和地下水的必要。海水中 COD 浓度很低，根据近年来海水监测情况来看，水质持续改善的趋势稳定，以《2023 中国生态环境状况公报》为例：全国管辖海域海水水质总体稳中趋好。一类水质海域面积占管辖海域面积的 97.9%，同比上升 0.5 个百分点。近岸海域水质持续改善，优良（一、二类）水质面积比例为 85.0%，同比上升 3.1 个百分点，“十三五”以来累计上升 12.1 个百分点。2024 年 12 月，国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会联合发布《地下水质量标准》（GB/T 14848-2024）征求意见稿，相比于原标准，新标准主要变化如下：修改了 4 项指标，如将耗氧量（COD_{Mn} 法，以 O₂ 计）名称修改为高锰酸盐指数（以 O₂ 计）；更

改了 30 项指标的限值；增加了水质补充指标 8 项；增加了 48 项地下水有机指标；本方法的目标物 COD 不在增加指标之列，也间接说明了今后较长时间不考虑用 COD 表征地下水质量，加之全国环境质量的持续改善趋势是明确的，无扩展到地下水的必要。

(9) 本标准与原标准的衔接情况

原标准适用于油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等氯离子浓度小于 20000 mg/L 的高氯废水中化学需氧量(COD)的测定；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；HJ 828-2017 适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量(COD)的测定，不适用于氯离子浓度大于 1000 mg/L 的水中化学需氧量的测定。原标准适用的行业废水属工业废水，本标准在修订过程中，编制组选取了相关行业的废水开展了试验研究，在方法验证中选取了化工、石化、制药等三类典型行业的工业废水开展验证，废水行业涵盖原标准的废水行业。为与 HJ 828-2017 衔接，本标准规定氯离子浓度范围为 1000 mg/L~20000 mg/L，与原标准的适用氯离子浓度范围基本一致，由 4.2 章节(8)可知，本标准的适用水体类型为地表水、生活污水和工业废水，与 HJ 828-2017 完全一致。综上，本标准在适用范围方面与原标准、HJ 828-2017 做了很好的衔接。

本标准修订的技术路线见图 4.2-1。

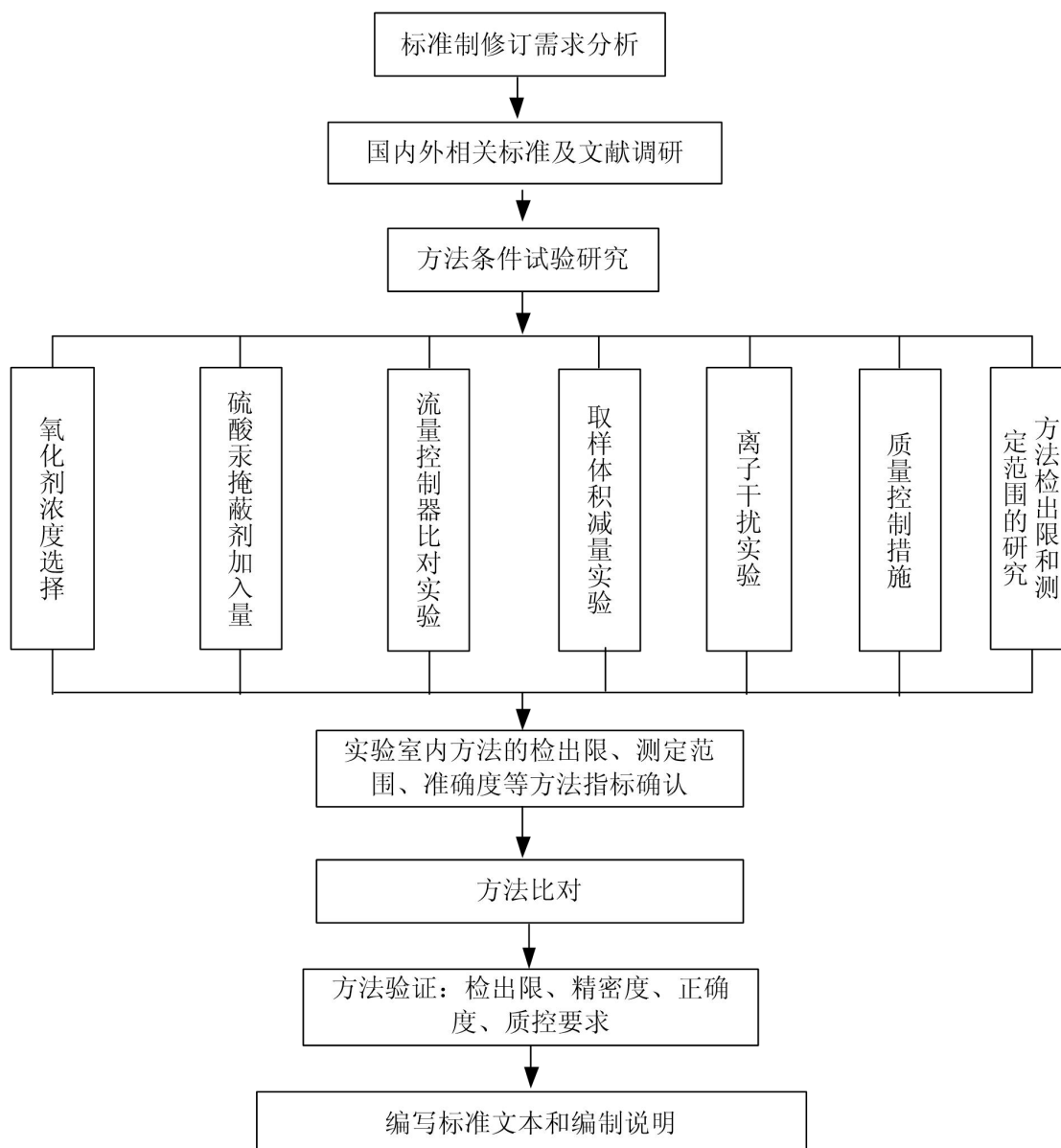


图 4.2-1 技术路线

5 方法研究报告

5.1 修订后标准删减情况

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）的第一次修订，鉴于现行标准的适用范围较窄、取样体积及相应试剂用量偏大、对实验装置的材质未做要求、缺少干扰和消除等条款、质量保证与质量控制内容不够完善、方法检出限和测定下限较高、测定结果的有效数字保留不明确等实际问题，编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）有关要求修订主要内容为：修订了适用范围，涵盖了地表水、工业废水和生活污水；减少了取样体积和试剂使用量；规定了回流吸收装置导管材质，应选用不与氯气发生反应的惰性材料；降低了硫酸汞加入比例；修订了方法检出限，明确测定下限；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；对测定

结果的有效数字保留作了更为明确的规定。具体内容见表5.1-1。

表 5.1-1 标准修订的有关增删内容

序号	增删条款	增删内容	主要原因
1	标准名称的修改	标准名称由“高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法”修改为“水质 化学需氧量的测定 氯气校正法”。	按照规范结合生态环境管理工作需求。
2	增加 1 适用范围	适用范围由“适用于油田，沿海炼油厂，油库，氯碱厂，废水深海排放等氯离子含量小于 20000 mg/L 的高氯废水”扩展为“地表水、生活污水和工业废水”；纳入方法规定的内容；修改方法检出限，增加测定下限。	按照规范结合生态环境管理工作需求。
3	删除 2 引用标准 增加 2 规范性引用文件 删除 3 定义 增加 3 术语与定义	增加“2 规范性引用文件 GB 11896、GB/T 31195、HJ 828、HJ 91.1、HJ 91.2”； 增加“3 术语与定义 高氯水、表观 COD、氯气校正值的中文术语及中文定义”。	按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）相关要求。
4	修改 4 原理	修改4“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，用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真实的COD”。	精练原理部分的语言表述。
5	增加 5 干扰和消除	增加“5 干扰和消除 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。在试验条件下参与氧化反应，ClO ₃ ⁻ 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”。	提高方法的选择性。
6	增删 5 试剂和材料	增加“重铬酸钾溶液 6.17.2、硫酸亚铁铵溶液 6.20.2 和硫代硫酸滴定液 6.24.2 至 2 个浓度，调整重铬酸钾溶液 6.17.1、硫酸亚铁铵溶液 6.20.1 和硫代硫酸滴定液 6.24.1 的浓度，增加高氯基质的邻苯二甲酸氢钾标准溶液 6.21；规范部分试剂的名称表述”。	取样体积减半，减少试剂使用量；降低方法检出限。
7	修改 7 采样	修改为“8 样品、8.1 样品的采集和 8.2 样品的保存”。	规范样品章节的表述。
8	增加 8 步骤	增加“9.1 氯离子浓度测定、9.2 回流吸收装置气密”	取样体积减半，减少试

序号	增删条款	增删内容	主要原因
		性检验、9.3COD 浓度 ≤ 50 mg/L 的样品”，修改“插管三角烧瓶规格”，修改“硫酸汞加入量、水样及相关试剂的用量”，修改“表 1”。	剂使用量；降低方法检出限。
9	增加 9 结果的表示	增加“10.1 计算结果的公式（3）”，增加“10.2 结果表示”。	保证结果有效性。
10	删除 9.2 精密度 增加 11 准确度	删除 9.2 精密度内容；增加修订中 6 家实验室对统一分发的样品测定精密度、正确度结果。	作为方法质量控制条款的可靠依据。
11	增加 12 质量保证和质量控制	增加对空白试验 12.1、平行样 12.2 和质控样（或加标回收率）12.3 的要求。	规范统一质量保证和质量控制。
12	增加 13 废物处置	增加“13 废物处置”内容。	按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）相关要求。
13	增加 14 注意事项	增加“14 注意事项”内容。	按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）相关要求。

5.2 方法研究的目标

（1）制定适用于水质，包括地表水、生活污水和工业废水中 COD 测定的氯气校正法，并通过实际样品的验证实验证明适用性。本方法适用范围明确不包括地下水和海水，《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中耗氧量指标为 COD_{Mn} ，所用分析方法为高锰酸盐法；《海水水质标准》（GB 3097-1997）中化学需氧量 COD 为碱性高锰酸钾法。

（2）本标准测定的化学需氧量是指在规定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样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，与《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）相衔接。

（3）根据《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中 I 类 ≤ 15 mg/L，II 类 ≤ 15 mg/L，III 类 ≤ 20 mg/L 的要求，以及本实验室和 6 个方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，测定下限不高于 III 类限值，同时规范操作步骤、提出注意事项以保证方法的精密度和正确度。

5.3 方法原理

在水样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，用硫酸亚铁铵滴定水样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。

将水样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，得到氯离子校正值。表观 COD 与氯离子校正值之差为水样 COD。

5.4 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分析纯试剂,实验用水为新制备的纯水。

- 5.4.1 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/ml}$, 优级纯。
- 5.4.2 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。
- 5.4.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)。
- 5.4.4 硫酸汞 (HgSO_4)。
- 5.4.5 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)。
- 5.4.6 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$): 基准试剂, 使用前在 105°C 烘箱中干燥 2 h。
- 5.4.7 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.4.8 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.4.9 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 5.4.10 碘化钾 (KI)。
- 5.4.11 氯化钠 (NaCl): 基准试剂, 使用前在 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧 40~50 min。
- 5.4.12 可溶性淀粉。
- 5.4.13 氢氧化钠 (NaOH)。
- 5.4.14 硫酸溶液 I。

硫酸 (5.4.1) 和水以 1:9 的体积比混合。

- 5.4.15 硫酸溶液 II。

硫酸 (5.4.1) 和水以 1:5 的体积比混合。

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

取 55 ml 硫酸 (5.4.1) 缓慢倒入少量水中, 稀释至 1 L。

- 5.4.17 硫酸银 (Ag_2SO_4)—硫酸溶液。

向 500 ml 硫酸 (5.4.1) 中加入 5 g 硫酸银 (5.4.3), 放置 1 d~2 d 使之溶解, 并混匀, 使用前小心摇匀。

- 5.4.18 硫酸汞溶液。

称取 30 g 硫酸汞 (5.4.4) 溶于 100 ml 硫酸溶液 I (5.4.14) 中, 混匀。

- 5.4.19 重铬酸钾标准溶液

- 5.4.19.1 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 (5.4.2) 溶于水中, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 定容至刻度线。

- 5.4.19.2 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 (5.4.19.1) 稀释 10 倍。

- 5.4.20 硫酸亚铁铵标准溶液

- 5.4.20.1 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 (5.4.5) 溶解于水中, 加入 10 ml 硫酸 (5.4.1), 待溶液冷却后稀释至 1000 ml。

每日临用前, 必须用重铬酸钾标准溶液 I (5.4.19.1) 准确标定硫酸亚铁铵溶液 I (5.4.20.1)

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 (5.4.19.1) 置于锥形瓶中，用水稀释至约 50 ml，缓慢加入 15 ml 硫酸 (5.4.1)，混匀，冷却后加 3 滴 (约 0.15 ml) 试亚铁灵指示剂 (5.4.23)，用硫酸亚铁铵 I (5.4.20.1) 滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量 V (ml)。硫酸亚铁铵标准溶液浓度 I 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溶液 I 的体积，ml。

5.4.20.2 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 (5.4.20.1) 稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液 II (5.4.19.2) 标定，其标定步骤及浓度计算与 5.4.20.1 类同。每日临用前标定。

5.4.21 邻苯二甲酸氢钾标准溶液

5.4.21.1 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 (5.4.6) 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 (5.4.11) 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。

5.4.21.2 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 (5.4.6) 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 (5.4.11) 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 COD 标准样品。

5.4.22 硫代硫酸钠标准溶液

5.4.22.1 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 (5.4.8) 溶于新煮沸并已冷却的水中，加 0.5 g 无水碳酸钠 (5.4.9)，移入 1000 ml 棕色容量瓶，用水稀释至标线，摇匀于棕色试剂瓶中保存，若溶液呈现浑浊时，必须过滤。每日临用前标定，标定时应做平行双样。

在 150 ml 碘量瓶中，加 0.5 g 碘化钾 (5.4.10) 和 25 ml 水，加 2.00 ml 重铬酸钾标准溶液 I (5.4.19.1)，振荡至完全溶解后，加 2.5 ml 硫酸溶液 II (5.4.15)，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 (5.4.22.1) 滴定至溶液呈现淡黄色，加 0.5 ml 淀粉溶液 (5.4.24)，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。

5.4.22.2 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(5.4.22.1)溶液稀释 2 倍得到，用重铬酸钾标准溶液 II(5.4.19.2)标定，其滴定步骤及浓度计算与 5.4.22.1 类同。每日临用前标定。

5.4.23 试亚铁灵指示剂。

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（5.4.7）于 50 ml 水中，加入 1.5 g 1,10-菲罗啉，搅拌至溶解，稀释至 100 ml。

5.4.24 淀粉溶液， $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉（5.4.12），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。

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

称取 20 g 氢氧化钠（5.4.13）溶于少量水中，稀释至 1000 ml。

5.4.26 防爆沸玻璃珠。

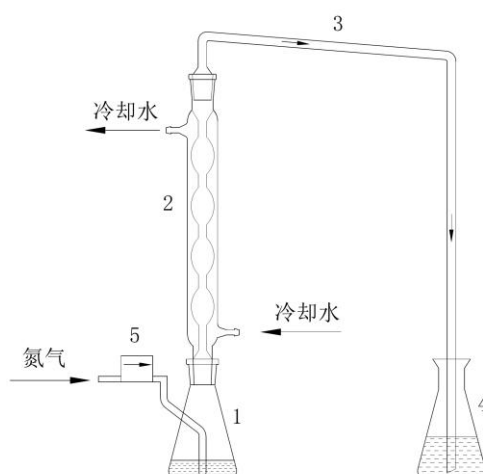
5.4.27 氮气：纯度大于 99.9%。

5.5 仪器和设备

5.5.1 回流吸收装置

5.5.1.1 装置结构

回流吸收装置：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 5.5.1-1。



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 5.5.1-1 回流吸收装置示意图

5.5.1.2 装置气密性保证

回流吸收装置的玻璃器皿之间接口均采用磨口设计,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。

5.5.2 加热装置:功率可调的电炉或其他等效消解装置。

5.5.3 分析天平:分度值为 0.1 mg。

5.5.4 酸式滴定管:25 ml 或 50 ml。

5.5.5 玻璃瓶。

5.5.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 的相关规定进行水样的采集。采集水样的体积不少于 100 ml。

5.6.2 样品的保存

HJ 828-2017 规定:采集的水样应置于玻璃瓶中,并尽快分析。如果不能立即分析时,应加入硫酸(5.4.1)至 pH<2,置于 4℃ 下保存,保存时间不超过 5 d。为对比高氯水样 COD 的保存时间与 HJ 828-2017 规定的一致性,进行了以下样品保存实验:采集地表水、生活污水和工业废水实际样品,用硫酸(5.4.1)调节至溶液 pH<2,摇匀后立即测定 COD,剩余样品密封于玻璃瓶中,并于 4℃ 环境中保存,每天测定样品的 COD,连续测定六天。实验结果见表 5.6.2-1 和图 5.6.2-1。结果表明,在规定的保存条件下,样品 COD 值不随时间发生变化,说明 HJ 828-2017 规定的保存条件适用于本标准。

表 5.6.2-1 样品保存实验数据

样品类型	不同放置时间 COD 测定值 (mg/L)						
	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
地表水 $\rho(\text{Cl}^-)=4300 \text{ mg/L}$	25.1	26.3	24.2	23.8	24.2	24.9	23.6
生活污水 $\rho(\text{Cl}^-)=1300 \text{ mg/L}$	136	128	140	135	123	128	130
工业废水 $\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$	46.9	45.8	46.8	44.7	45.5	44.3	44.8

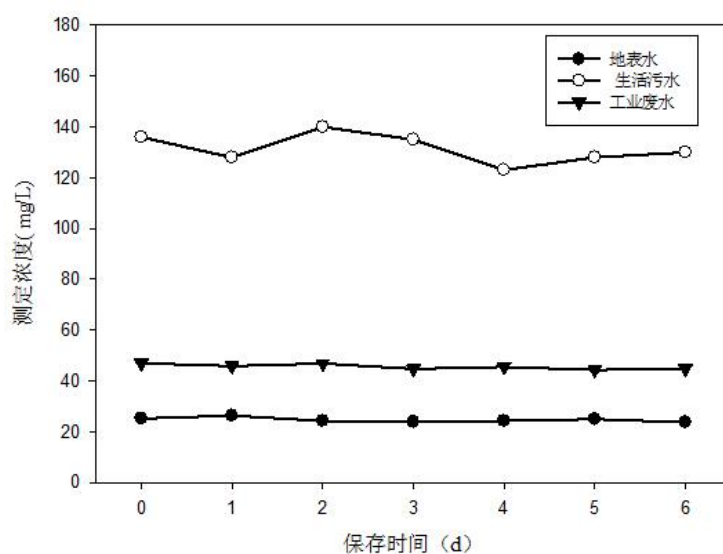


图 5.6.2-1 样品保存时间实验

5.6.3 干扰和消除

COD 为综合性指标, 环境基体复杂, 除氯离子外, 亦可能存在的其它离子/分子的干扰, COD 的测定方法属容量法范畴, 无法像色谱、质谱等技术消除干扰, 加入化学试剂消除可能的离子干扰又常因添加的新试剂贡献 COD 而引入新干扰。从环境中常见离子/分子及其浓度水平来分析, 本标准选取了水体中常见铵离子和环境管理关注的氯酸盐进行了研究。

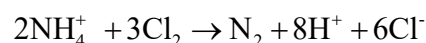
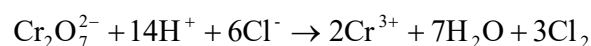
(1) 氯离子

方法的主要干扰为氯离子, 加入硫酸汞络合剂掩蔽绝大部分氯离子, 少量被氧化的氯离子通过碱液吸收后, 滴定得到氯气校正值, 结果计算中减去氯气校正值消除干扰。

(2) 铵离子

GB/T 31195-2014 对干扰的描述为: 当水样中含氯离子不含铵离子时, 氯离子对 COD 的测定产生正干扰; 当水样中不含氯离子, 含有铵离子时, 铵离子对 COD 的测定不产生干扰; 当铵离子和氯离子共存于水样时, 铵离子与氯离子共同对 COD 的测定产生干扰。

通常情况下, 重铬酸钾不能氧化铵离子, 铵离子对 COD 的测定不产生干扰。但氯离子、铵离子共存时, 铵离子对 COD 的测定产生正干扰, 铵离子主要被氧化成一氯胺和多氯胺或氮气, 假设铵离子被完全氧化成氮气, 机理如下:



反应体系内, 氯离子被重铬酸钾氧化生成氯气, 而铵离子可以被生成的氯气氧化, 相当于铵离子在氯离子的存在下被重铬酸钾氧化, 使铵离子消耗了重铬酸盐, 导致 COD 测定值偏高^[38-39]。

据上, 编制组设计两组干扰试验:

干扰试验 1: 配制 COD 浓度为 40 mg/L, 氯离子浓度为 10000 mg/L, 铵离子浓度 (以 N 计) 为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的系列浓度梯度样品, 使用低浓度氧化消解体系, 测定系列样品 COD 值, 以 COD 测定相对误差大于 $\pm 5\%$ 时的认为铵离子浓度对测定产生干扰, 铵离子对 COD 测定的影响见表 5.6.3-1、图 5.6.3-1。

表 5.6.3-1 低浓度氧化消解体系中铵离子对 COD 测定值的影响

铵离子浓度 (mg/L)	50	100	150	200	300
COD 浓度 (mg/L)					
$\rho(\text{COD})=40 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 的 COD 标准样品测定均值 ($n=8$)	39.3	41.0	39.8	39.4	39.2
相对误差 RE (%)	1.8	2.5	0.50	1.5	2.0

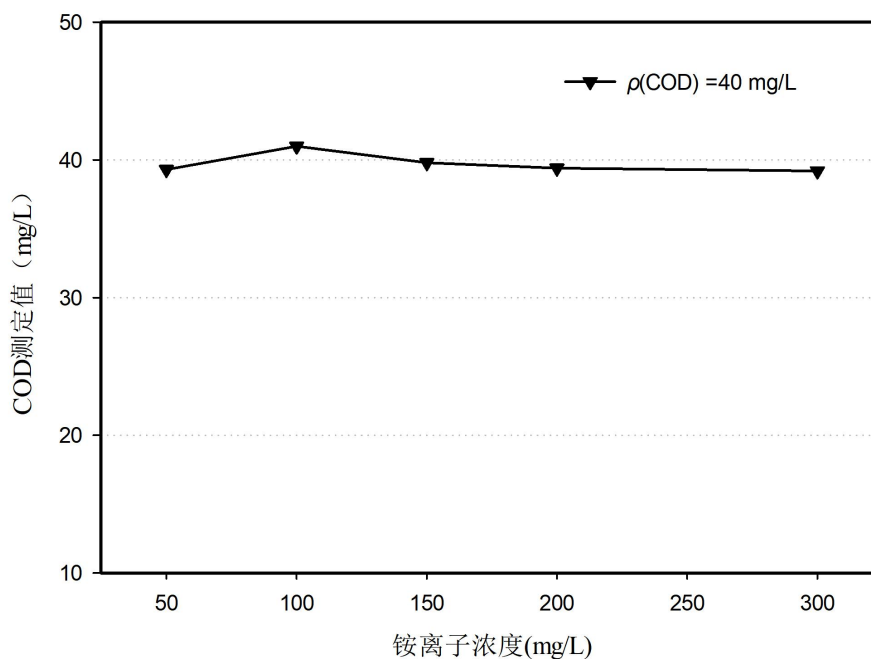


图 5.6.3-1 低浓度氧化消解体系铵离子干扰实验

由表 5.6.3-1、图 5.6.3-1 可知, 低浓度氧化消解体系时, 铵离子对 COD 的测定无影响, 与文献报道一致^[38]。

干扰试验 2: 配制 COD 浓度为 200 mg/L, 氯离子浓度为 10000 mg/L, 对应铵离子浓度 (以 N 计) 为 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 系列浓度样品, 使用高浓度氧化消解体系, 测定系列样品 COD 值, 以 COD 测定相对误差大于 $\pm 5\%$ 时的认为铵离子浓度对测定产生干扰, 铵离子对 COD 测定的影响见表 5.6.3-2、图 5.6.3-2。

表 5.6.3-2 高浓度氧化消解体系中铵离子对 COD 测定值的影响

铵离子浓度 (mg/L)	20	40	60	80	100
COD 浓度 (mg/L)					
$\rho(\text{COD})=200 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 的 COD 标准样品测定均值 ($n=18$)	198	203	208	211	221
相对误差 RE (%)	1.0	1.5	4	5.5	11

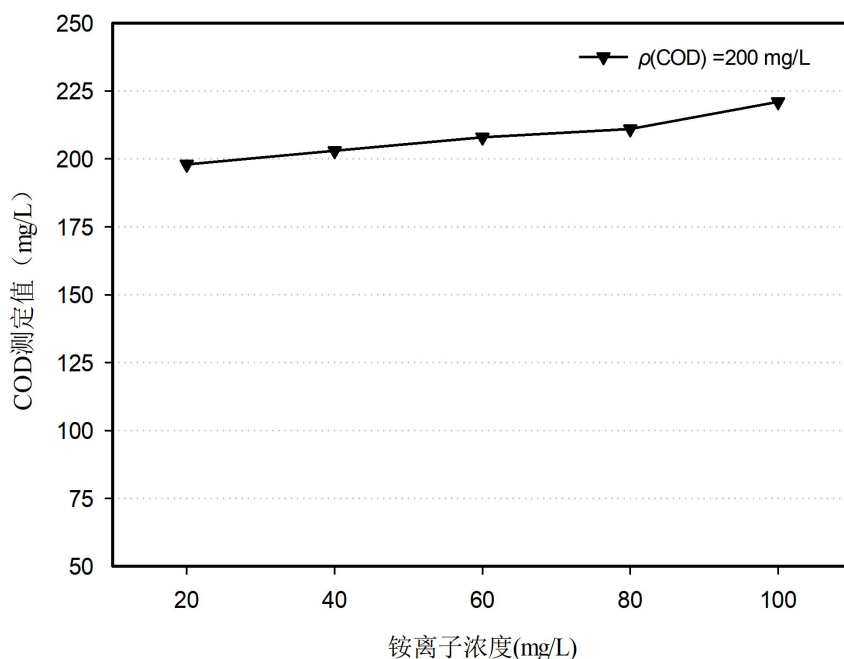


图 5.6.3-2 高浓度氧化消解体系铵离子干扰实验

由表 5.6.3-2、图 5.6.3-2 可知，高浓度氧化消解体系时，不同浓度的氯离子和铵离子共存时，对 COD 的测定产生正干扰。当 COD 浓度为 200 mg/L，氯离子浓度为 10000 mg/L，铵离子浓度大于 80 mg/L 时，对 COD 的测定产生正干扰。

铵离子干扰的消除可通过适当稀释或参照《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》（GB/T 31195-2014）中加碱氮吹的方法。

（3）氯酸盐类氧化剂

近年来，“COD 去除剂”被频繁曝光，其主要成份是氯酸根类氧化剂物质，这类物质并不能真正去除水中的 COD，只是掩蔽了 COD 的测定过程。为研究其干扰情况，编制组开展了以下实验。

配制两组溶液：① $\rho(\text{COD})=50 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=1000 \text{ mg/L}$ 标准溶液；② $\rho(\text{COD})=50 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=1000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{NaClO}_3)=50 \text{ mg/L}$ 标准溶液，将两组溶液按照水样采集保存要求，加入硫酸至 pH<2，4℃ 下保存，连续五天测定两组样品的 TOC 值，测定结果见表 5.6.3-3。

表 5.6.3-3 样品不同放置时间的 TOC 测定值

组别 \ 放置时间	1d	2d	4d	5d
第①组 (mg/L)	24.3	24.5	24.3	24.5
第②组 (mg/L)	24.7	24.2	24.5	24.3

测定结果显示, 各组溶液 TOC 值无变化, 说明氯酸盐氧化剂类物质对 COD 测定结果的负干扰, 并不是发生在样品的采集、运输及储存环节。文献研究表明: 在酸性高温消解条件下, 水中的氧化剂可与有机物发生氧化还原反应, 减少重铬酸根的消耗量, 从而导致 COD 测定值降低, 未完全反应的氧化剂类物质在滴定过程中与滴定液中的硫酸亚铁铵反应, 会导致出现测定值为负值的情况^[40-43]。为测得稳定数值, 编制组选择测定 TOC 指标, 虽然该指标是反映溶解或悬浮在水中有机的含碳量, 无法等同于 COD, 但考虑到编制组配制的两组溶液主要含有机物和无机离子, 不含贡献 COD 的亚硝酸根、硫化物和亚铁等离子, 因此从表征有机物浓度水平的稳定性方面而言, 测定 TOC 与测定 COD 在效果上是等同的。

为消除氯酸盐类物质对 COD 测定带来的负干扰, 编制组试验了振荡放置、酸化后超声、酸化后氮吹等方法, 对含不同浓度氯酸盐类水样进行前处理, 用本方法测定处理后的水样, 均无法完全消除。根据干扰机理, 为摸清氯酸盐类物质对本方法测定产生干扰的浓度范围, 编制组选择 $\rho(\text{COD})=40 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 和 $\rho(\text{COD})=100 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 的标准溶液开展了以下实验:

向 $\rho(\text{COD})=40 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 的溶液中加入不同浓度的氯酸钠配制的氯酸根梯度序列, 用低浓度氧化消解体系测定 COD 值; 向 $\rho(\text{COD})=100 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 的溶液中加入不同浓度的氯酸钠配制的氯酸根梯度序列, 用高浓度氧化消解体系测定 COD 值, 结果见表 5.6.3-4、图 5.6.3-4。

表 5.6.3-4 氯酸根对 COD 测定值的影响

COD 测定值 (mg/L) \ 氯酸根 (mg/L)	2.5	5	10	20	30
$\rho(\text{COD})=40 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 标准样品	38.7	39.2	31.0	25.3	20.2
RE (%)	3.3	2.0	23	37	50
$\rho(\text{COD})=100 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=20000 \text{ mg/L}$ 标准样品	102	97.1	91.6	80.7	71.2
RE (%)	2.0	2.9	8.4	19	29

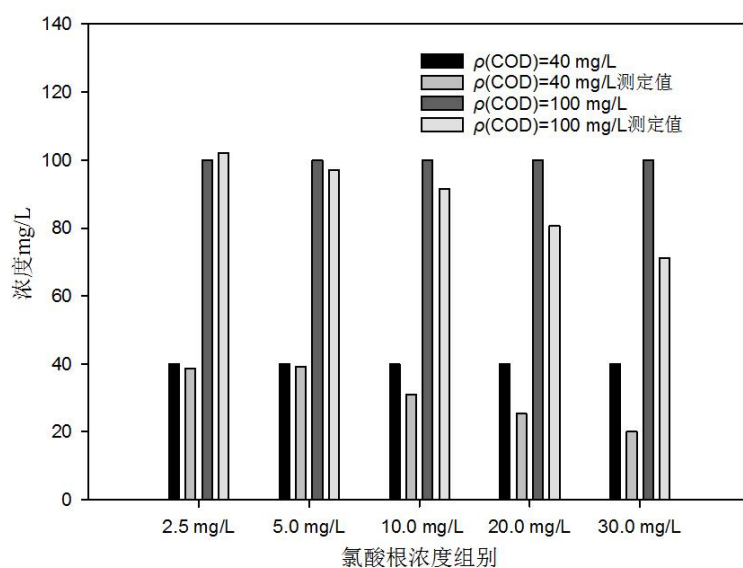


图 5.6.3-4 氯酸根离子干扰实验

实验结果表明：氯酸根浓度不大于 5 mg/L 时，对测定结果不造成明显干扰。高于上述浓度时，尚无有效消除干扰的方法，本方法不适用。

综上所述，本方法的常见干扰物为氯离子、铵离子、氯酸根。氯离子通过加入硫酸汞溶液掩蔽，少量氯离子被氧化为氯气导出至碱性吸收液，得到氯气校正值得去除；低浓度氧化消解体系测定时，铵离子对 COD 测定无干扰；高浓度氧化消解体系测定时，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；氯酸根大于 5 mg/L，使测定结果偏低，本方法不适用。

5.7 分析步骤

5.7.1 实验条件的确定

5.7.1.1 回流吸收装置气密性检验

回流吸收装置有多处磨口连接，连接处的气密性会直接影响生成的氯气能否完全被碱液吸收，影响氯气校正值的大小，进而影响测定结果的准确性，因此应优先选择气密性较好的玻璃器皿，可用以下方法检验装置的气密性：各磨口端先用少量实验用水浸湿，连接回流吸收装置，必要时以标准口连接夹进一步固定各磨口接口处，低温预加热空插管三角烧瓶，导管末端吸收瓶内应有气泡连续冒出，关闭加热开关，吸收瓶内导管末端倒吸一段水柱，可判断该装置的气密性尚可。在近三个小时的消解氮吹过程中，装置内部的高温消解环境，对整个回流吸收装置的密封性是很大的考验，为保证消解氮吹过程中的气密性，必要时可在回流吸收装置各磨口连接处，滴数滴实验用水，受虹吸效应和液体表面张力的作用，会在致密的玻璃磨口间的可能微小缝隙处形成一层极薄的水膜，以达到“水封”连接处，进一步确保回流吸收装置的气密性良好。

5.7.1.2 碱液端氯气吸收效率

氯气能溶于水，并与碱性溶液发生反应，原标准用氢氧化钠碱液吸收法“固定”回流吸收装置产生的氯气。为提高氯气吸收效果，试验了常用的尖嘴吸收管和球形多孔吸收管（图 5.7.1-1），在固定氮气流速下，对比两种吸收导管对氯气的吸收效率。设计了“氯离子氧化实验”：用基准氯化钠试剂配制不同氯离子浓度溶液，不加硫酸汞掩蔽剂和硫酸银催化剂，进行消解和滴定实验。溶液中的氯离子由于未有硫酸汞络合剂的掩蔽作用，氯离子理论上全部被氧化成氯气，转移至碱性吸收液中，因此氯离子被氧化产生的 COD 应与碱性吸收液测定值相同或相近，实验结果见表 5.7.1-1。由表可知，900 mg/L 的氯离子（对应 COD 为 203 mg/L）产生的氯气被吸收液吸收，测定值和理论值一致，尖嘴吸收管和球形多孔吸收管的吸收效果无差异，对氯气校正值 203 mg/L 及以下的样品均能满足正确度的要求，取得较好的吸收效果。根据实验数据统计，高浓度氧化消解体系的氯气校正最大值为 200 mg/L 左右，氯气吸收效率实验配制的氯离子最大浓度为 900 mg/L，对应的理论氯气校正值与高浓度氧化消解体系的氯气校正最大统计值相近。

为进一步验证氯气吸收效率，编制组设计了碱液二次吸收实验，实验装置见图 5.7.1-2，在吸收瓶末端串联二次吸收检验瓶，检验瓶内装淀粉-碘化钾溶液，氯气吸收不完全时，二次吸收检验瓶内溶液变蓝，即指示氯气吸收不完全部分“穿透”，反之说明消解体系内生成的氯气能被完全吸收。在本实验条件下，未发现二次吸收检验瓶变蓝的情况。考虑到实验中氯气校正值一般不超过 200 mg/L，实验中可选用尖嘴吸收管。

为保证吸收效果，建议选用 250 ml 的吸收瓶，此时吸收液高度约为 8 cm，吸收管尖端应尽可能在液面以下，一般不低于 4 cm。

表 5.7.1-1 氯气吸收效率实验

氯离子 浓度 (mg/L)	理论 COD 值 (mg/L)	尖嘴吸收导管		球状多孔吸收导管	
		氮吹流量 5 ml/min	氮吹流量 10 ml/min	氮吹流量 5 ml/min	氮吹流量 10 ml/min
		测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
150	33.9	33.2	32.6	32.8	34.8
		33.0	34.3	34.6	32.3
		33.8	33.0	33.4	32.5
		33.1	32.9	32.8	32.9
	均值 \bar{x}	33.3	33.2	33.4	33.1
	RE(%)	1.8	2.1	1.5	1.1
300	67.8	66.1	66.9	67.5	67.0
		66.8	68.2	68.2	68.6
		68.1	66.7	66.5	68.5
	均值 \bar{x}	67.1	67.6	67.3	68.3
	RE(%)	1.0	0.3	0.7	0.7
500	113	109	108	110	116
		108	110	107	114

		116	113	106	113
		115	109	112	111
	均值 \bar{x}	112	110	109	114
	RE(%)	0.9	2.7	3.5	0.9
800	181	176	173	180	186
		178	176	173	182
		182	179	178	178
		175	177	176	186
	均值 \bar{x}	178	178	177	183
	RE(%)	1.7	1.7	2.2	1.1
900	203	200	206	198	206
		198	201	196	200
		197	204	193	196
		196	198	201	195
	均值 \bar{x}	198	202	197	199
	RE(%)	2.5	0.5	3.0	2.0
注：吸收液 ρ (NaOH) =20 g/L，体积 200 ml。					



图 5.7.1-1 球形多孔吸收导管



图 5.7.1-2 二次吸收装置

5.7.1.3 连接导管材质

HJ/T 70-2001“图 1 回流吸收装置”中规定：导管连接处可用一定长度的硅橡胶管连接。实验中发现硅胶管对测定结果有一定的影响。编制组在吸收导管中连接一段长 3 cm 的硅胶管，分别用高、低浓度氧化消解体系测定，结果见表 5.7.1-2。从表中可以看出，COD 测定值均偏高，原因与硅橡胶接管有关，实验室用橡胶管大部分是由天然橡胶制成，天然橡胶是一种不饱和橡胶，含有大量碳-碳双键，氯气会和橡胶中的双键发生加成反应。

表 5.7.1-2 硅胶管对测定数据的影响实验数据

序号	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	COD 测定值 (mg/L)
----	---------------	--------------	----------------

自配 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 高氯标样: 142 mg/L \pm 8 mg/L	180	19	161
	176	17	159
	181	18	163
	178	20	158
自配 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 高氯标样: 21.4 mg/L \pm 1.2 mg/L	24	0	24
	25	0	25
	26	0	26
	25	0	25
注: $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 7.5:1$			

为避免氯气与导管、连接管发生反应, 可选用聚四氟乙烯管或玻璃管等惰性材质, 考虑到聚四氟乙烯管的弹性不佳, 以其作为连接管不便, 本标准统一规定导管和连接管为玻璃材质或其它不与氯气反应的惰性材质, 连接处以磨口连接, 实验中连接方便, 同时降低了气密性变差的风险。

5.7.1.4 流量控制计

HJ/T 70-2001 规定: 通入氮气 5 ml/min~10 ml/min, 加热, 自溶液沸腾起回流 2 h。停止加热后, 加大氮气流量至 30 ml/min~40 ml/min, 注意不要使溶液倒吸, 继续通氮气 30 min~40 min。氮气作为氯气的载气, 其流量的大小及稳定程度直接影响氯气的吸收效率, 进而影响氯气校正值的大小和测定结果的准确性。

市场上常用的流量控制器有两种: 转子流量控制计和质量流量控制计, 它们的工作方式不同: 转子流量控制计, 又称浮子式流量计, 在一根由下向上扩大的垂直锥管中, 浮子的重量被由下而上的流体所产生的力承受, 用管子中浮子的位置表示流量示值的变面积流量计; 质量流量控制计是一种精确测量气体流量的仪表, 其测量值不因温度或压力的波动而失准, 不需要温度压力补偿, 可根据需要进行流量设定, 自动将流量恒定在设定值上, 即使系统压力有波动或环境温度有变化, 也不会使其偏离设定值。

编制组使用流量动态监控装置, 在吸收末端分别监测消解前、消解过程中两种流量控制计的流量状况。数据显示: 质量流量控制计在消解前比转子流量控制计能更平稳的控制氮气流量, 但在消解过程中, 因消解体系内部的高温环境, 流量控制计提供的气流量对输出总流量的稳定性影响不大, 即两种流量控制计对末端流量的影响不明显。

选用两种流量计控制流量, 对有证标准物质和标准溶液测定, 结果见表 5.7.1-3。由表可看出, 测定的相对误差 (RE) 显示两种流量控制计均能满足要求。

表 5.7.1-3 流量控制计的选择实验

浓度	测定值 (mg/L)	
	转子流量控制器	质量流量控制器
有证标准物质 207006: $\rho(\text{COD})=163 \text{ mg/L} \pm 17 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-)=2000 \text{ mg/L}$	167	169
	160	165
	168	160

	171	170
	170	172
	173	165
	171	166
均值	169	167
<i>RE</i> (%)	3.7	2.5
<i>RSD</i> (%)	2.5	2.4
自配高氯标准溶液: $\rho(\text{COD})=20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-)=15000 \text{ mg/L}$	21.0	20.6
	19.2	21.4
	19.2	20.1
	20.8	20.9
	20.5	21.2
	21.2	20.6
	20.5	21.1
均值	20.3	20.8
<i>RE</i> (%)	1.5	4.0
<i>RSD</i> (%)	4.0	2.1
注: 氮气流量 7.5 ml/min		

选用这两种不同类型的流量计控制流量, 选取地表水和污水厂进水测定, 结果见表 5.7.1-4。由表可看出, 测定的相对偏差 (*RD*) 显示两种流量控制计均能满足要求。

表 5.7.1-4 实际水样精密度测定

浓度	测定值 (mg/L)	
	转子流量控制器	质量流量控制器
地表水水样: $\rho(\text{Cl}^-)\approx 1400 \text{ mg/L}$	32.2	37.3
	33.8	35.2
	36.9	35.8
	34.9	37.1
	35.0	34.6
	36.7	37.8
	35.1	36.6
均值 \bar{x}	34.9	36.3
标准偏差 <i>S</i>	1.6	1.2
<i>RSD</i> (%)	4.6	3.2
<i>RD</i> (%)	2.0	
污水处理厂进水: $\rho(\text{Cl}^-)\approx 5000 \text{ mg/L}$	309	315
	317	306
	336	331
	337	326

	322	321
	331	329
	321	317
均值 \bar{x}	325	321
标准偏差 S	10	8.8
RSD (%)	3.2	2.7
RD (%)	0.62	

在日常实验中，两种流量控制计的区别在于人力的解放程度：即质量流量控制计可实现自动化流量控制，在长达 2 个多小时的消解过程中无需流量修正，进而实现无人值守，通常不会发生倒吸现象；转子流量控制器需不间断调节流量计的控制开关，以保证流量的相对稳定状态，一旦消解完成后加热装置停止加热，随着消解瓶内液体温度和瓶内压力不断降低，需及时增大氮气流量，确保吸收液不倒吸。

5.7.1.5 氮气流量

为进一步验证氮气流量对加热中消解体系末端的流量控制的影响，编制组在直形玻璃吸收导管的基础上，制作了螺旋形玻璃吸收管（见图 5.7.1-3），以增大氮吹气体在碱液吸收前的停留时间，用流量动态监控装置测定末端流量，结果显示：直形玻璃吸收导管和螺旋形玻璃吸收导管对末端流量控制的稳定性无明显区别。由上述实验知，进入消解体系的氮气流量，对加热中的消解体系内部的压力影响较小，两种流量计对加热中消解体系末端的流量控制的影响无明显区别。氮气作为载气，其作用是将氯气缓慢输送至吸收液，从定性分析来看，氮气流量过小，生产的氯气无法及时输送至碱液端吸收，随着消解装置内氯气量增加而增大了玻璃器皿接口处氯气逃逸的可能性，氮气流量过大，氯气在碱液端无法充分吸收逃逸，其流量在一定范围内对测定结果无影响。分别以不同的氮气流量测定 $\rho(\text{Cl}^-)=20000\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{COD}_1)=100\text{ mg/L}$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)=20000\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{COD}_2)=25\text{ mg/L}$ 的标准样品，测定结果见表 5.7.1-5 和图 5.7.1-5。

表 5.7.1-5 不同氮气流量下标准样品测定值

氮气流量 (ml/min)	2	5	8	10	15	20
COD_1 测定值 (mg/L)	91.0	96.1	98.2	97.6	90.6	92.3
RE (%)	9.0	3.9	1.8	2.4	9.4	7.7
COD_2 测定值 (mg/L)	24.0	25.3	23.8	24.5	26.1	25.9
RE (%)	4.0	1.2	4.8	2.0	4.4	3.6



图 5.7.1-3 螺旋形吸收管

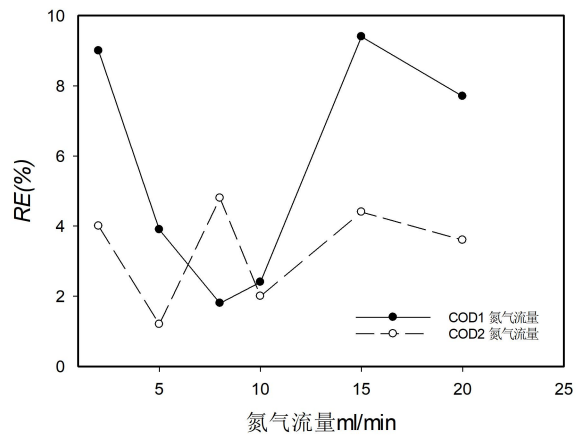


图 5.7.1-4 不同氮气流量测定结果

由上可知，对于高浓度氧化消解体系，氮气流量在 5 ml/min~10 ml/min 范围内，均能满足测定相对偏差小于 5%，对于低浓度氧化消解体系，因氯气产生量相对较小原因，氮气流量的影响不明显。综上，本方法规定氮气流量在 5 ml/min~10 ml/min 范围内。

水样消解过程中，氮气将产生的氯气输送至碱液吸收端，为考察水样中挥发性有机物是否随氮气吹出而对测定结果产生影响，编制组采集有机物气味感官显著的石化企业废水，测定其挥发性有机物主要目标化合物和浓度，分别用本标准方法和 HJ 828-2017 方法测定，测定结果见表 5.7.1-6。

表 5.7.1-6 石化企业废水测定结果对比

序号	本标准方法测定值 (mg/L)	HJ 828-2017 测定值 (mg/L)
1	35.7	34.1
2	34.0	36.6
3	34.6	34.2
4	34.8	34.5
5	33.5	35.7
6	33.4	35.8
均值 \bar{x}	34.3	35.2
RD (%)	1.3	

注：石化废水氯离子浓度为 500 mg/L，向水样中加入氯离子至浓度为 10500 mg/L 后用本标准方法测定。

由上可知，氮气以 5 ml/min~10 ml/min 流量对水样中挥发性有机物的逃逸损失基本无影响，有氮吹的本标准方法和无氮吹的 HJ 828-2017 测定结果可比。在长达 2 h 氧化消解过程中，需保证冷凝管的冷凝效果，《水和废水无机及综合指标监测分析方法》专著指出：手触冷却水不能有温感，否则测定结果偏低，这是因为较好的冷凝效果可有效防止低沸点有机物逃逸。此外，HJ 828-2017 要求：将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢

加入硫酸银—硫酸溶液，以防止低沸点有机物的逸出。

5.7.1.6 低浓度氧化消解体系的可行性研究

HJ/T 70-2001 只规定了一种高浓度氧化剂 ($c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$)，为建立适用于低 COD 高氯离子浓度水质测定方法，同时衔接 HJ 828-2017，编制组引入低浓度氧化剂 ($c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$)。为测试氯离子在重铬酸钾氧化体系中被氧化情况，配制不同浓度氯离子溶液，不加硫酸汞掩蔽剂和硫酸银催化剂，分别在高浓度氧化体系和低浓度氧化消解体系中测定 COD，结果见表 5.7.1-7。

表 5.7.1-7 在高、低浓度氧化体系下不同浓度氯离子的 COD 测定值

氧化剂浓度	氯离子浓度(mg/L)	理论 COD 值 (mg/L)	COD 测定值 (mg/L)	RE (%)
0.0250 mol/L	75	17.0	16.5	2.9
	100	22.6	22.3	1.3
	150	33.9	33.2	2.1
	200	45.2	44.8	0.9
0.250 mol/L	250	56.5	56.8	0.5
	350	79.1	78.6	0.6
	500	113	112	0.9
	800	181	183	1.1

注：1 g 氯离子对应 0.226 g 氧

理论上，氯离子标准氧化电位为 1.36 V，重铬酸根在酸性介质的标准氧化电位为 1.33 V，标准状态下重铬酸根不能氧化氯离子，但在强酸性介质中加热回流条件下，其氧化电位较高，可氧化氯离子，在氧化剂过量的强酸性体系中，高低两种不同浓度氧化剂均能氧化氯离子，测定结果与理论值相近。文献也有类似报道：从完全氧化所需的时间来看，加热 10 min 可氧化 99%，如果不采用回流加热，单靠浓硫酸放热反应，其体系的温度为 106 °C，20 min 后降为 50 °C，在这段时间内氯离子的氧化率为 53%^[44]。由此可见，在测定条件下，氯离子很容易被氧化，因此，低浓度氧化剂 ($c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$)可作为测定高氯水质 COD 氧化剂的一种选择。由于 COD 为条件指标，参照 HJ 828-2017，氧化剂重铬酸钾的浓度仍保持高低两个浓度： $c_H(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$ ， $c_L(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$ ，并对高、低浓度氧化剂的适用范围进行了实验，结果见表 5.7.1-8、5.7.1-9。

表 5.7.1-8 高浓度氧化剂测定结果

COD 理论值 (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)	COD 测定值 (mg/L)	平均值 \bar{x}	RE(%)
----------------	--------------	----------------	---------------	-------

100	10000	102	97.3	98.1	99.1	0.9
80		84.0	84.7	79.2	82.6	3.3
50		54.3	48.1	55.6	52.7	5.4
40		49.1	48.3	45.0	47.5	19
30		40.6	37.8	43.0	40.5	35

表 5.7.1-9 低浓度氧化剂测定结果

COD 理论值 (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)	COD 测定值 (mg/L)			平均值 \bar{x}	RE(%)
60	10000	58.3	59.1	60.9	59.4	1.0
50		50.6	51.5	48.6	50.3	0.6
40		40.9	38.7	41.4	40.3	0.8
30		28.6	29.4	30.2	29.4	2.0
20		19.0	18.8	21.0	19.6	2.0

从上表可得，高浓度氧化剂测定 40 mg/L 的样品的相对误差达 19%，COD 浓度越低，相对误差越大；低浓度氧化剂测定 60 mg/L 以下的样品的均值和相对误差却能满足质控的要求，相对误差更低。

为进一步试验低浓度氧化剂测定的可行性，对 29.4 mg/L±1.9 mg/L 标准样品配制成的不同氯离子浓度的样品进行测定，实验结果见表 5.7.1-10。

表 5.7.1-10 低浓度氧化剂 COD 测定实验

氯离子浓度 (mg/L)	表观 COD 值 (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	COD 值 (mg/L)	RE (%)
1000	35.7	5.6	30.1	2.4
2000	36.2	8.0	28.2	4.1
5000	34.5	4.8	29.7	1.0
10000	40.6	9.4	31.2	6.1
20000	40.8	11.0	29.8	1.4

实验结果表明，低浓度氧化剂结果具有较好的正确度。相关专著指出：当样品取样量过小时，氧化剂量相对比较大，使结果偏高；而样品取样量过大时，消耗了一定量的氧化剂，使其氧化能力减弱，结果偏低，应用方差分析确定合理的样品取样量^[44]。相关方法标准指出：确定水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应是加入量的 1/5~4/5 为宜^[45]。本标准样品取样量与 HJ 828-2017 相同，按此计算，低浓度氧化消解体系的表观 COD 在 80 mg/L 以下，均可获得较好的正确度。为进一步试验低浓度氧化消解体系测定 COD 为 50 mg/L 的样品的正确度，配制 COD 浓度为 50 mg/L，氯离子浓度为 20000 mg/L 标准溶液进行测定，实验结果见表 5.7.1-11，结果具有很好的精密度和正确度。

表 5.7.1-11 低浓度氧化剂测定标样结果

序号	表观 COD 值 (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	COD 值 (mg/L)	RE (%)	RSD (%)
1	53.1	2.6	50.5	1.0	1.5
2	53.4	2.4	51.0	2.0	
3	55.7	3.8	51.9	3.8	
4	53.3	3.0	50.3	0.6	
5	56.3	4.7	51.6	3.2	
6	56.7	6.0	50.7	1.4	

采集废水和地表水实际样品，对其测定并开展加标回收实验，测定结果见表 5.7.1-12，加标回收率分别为 105%和 94%。

表 5.7.1-12 低浓度氧化剂测定实样结果

平行号		测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P (%)	
		1	2	3	4	5	6				
废水实样 $\rho(\text{Cl})=5900$ mg/L	样品	表观 COD	47.4	44.8	51.0	47.8	43.5	45.2	/	20.0	105%
		校正 COD	13.2	8.6	15.1	10.3	6.8	10.8	/		
		真实 COD	34.2	36.2	35.9	37.5	36.7	34.4	35.8		
	加标	表观 COD	57.7	58.2	62.1	64.5	60.1	60.0	/		
		校正 COD	2.3	4.1	3.5	5.5	2.9	3.7	/		
		真实 COD	55.4	54.1	58.6	59.0	57.2	56.3	56.8		
地表水实样 $\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L	样品	表观 COD	37.6	36.0	41.2	35.9	37.5	45.5	/	20.0	94%
		校正 COD	16.3	12.5	18.6	10.3	11.6	21.7	/		
		真实 COD	21.3	23.5	22.6	25.6	25.9	23.8	23.8		
	加标	表观 COD	50.8	43.8	45.1	49.5	45.8	49.4	/		
		校正 COD	6.3	2.8	4.8	5.8	3.9	7.3	/		
		真实 COD	44.5	41.0	40.3	43.7	41.9	42.1	42.6		

综上，用低浓度氧化剂测定结果的精密度和正确度满足要求，引入低浓度氧化剂后该方法有高、低两个氧化剂体系，本方法规定用 0.0250 mol/L 重铬酸钾氧化剂测定 COD 小于 50 mg/L 的样品，与 HJ 828-2017 保持一致。

5.7.1.7 硫酸汞用量的确定

(1) 硫酸汞的掩蔽机理

硫酸汞在常温下与水样中的氯离子发生络合反应： $\text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$ ，常温下此络合反应络合常数 ($K_{\text{稳}}=1.2 \times 10^{15}$) 较大，但在消解液温度超过 150 °C 时，氯离子掩蔽效果

减弱^[46]，少量氯离子氧化成氯气。由溶液化学平衡基础理论可知，增加硫酸汞的用量可以掩蔽一定浓度的氯离子，被氧化的游离氯离子贡献 COD 较小时不影响测定结果的正确度，但氯离子浓度增大到一定程度后，由于溶液中游离氯离子总数增多，继续增加硫酸汞的用量不会进一步提高结果的正确度。因此，无法通过增加硫酸汞用量彻底解决氯离子干扰问题，同时硫酸汞为剧毒试剂，对环境危害较大，应尽量减少硫酸汞用量。

(2) 硫酸汞用量

硫酸汞溶于稀硫酸溶液，配制浓度为 300 g/L 硫酸汞溶液。为确定硫酸汞的用量，在测定了不同硫酸汞加入量的高氯水质样品 ($\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$) 的 COD，测定结果见表 5.7.1-13~表 5.7.1-15。

表 5.7.1-13 质量比 10:1 硫酸汞加入量的 COD 测定结果

	$m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 10:1$			
	表观 COD 值(mg/L)	氯气校正值(mg/L)	COD(mg/L)	RE (%)
高浓度氧化消解体系测定 $\rho(\text{COD})=500 \text{ mg/L}$ 标准溶液	535	34	501	0.2
	545	46	499	0.2
	536	38	498	0.4
	554	50	504	0.8
	538	36	502	0.4
低浓度氧化消解体系测定 $\rho(\text{COD})=25 \text{ mg/L}$ 标准溶液	28.4	4.2	24.2	3.2
	27.2	1.6	25.6	2.4
	27.3	2.4	24.9	0.4
	26.9	1.4	25.5	2.0
	29.8	3.6	26.2	4.8

注：氯离子浓度均为 10000 mg/L

表 5.7.1-14 质量比 7.5:1 硫酸汞加入量的 COD 测定结果

	$m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 7.5:1$			
	表观 COD 值(mg/L)	氯气校正值(mg/L)	COD(mg/L)	RE (%)
高浓度氧化消解体系测定 $\rho(\text{COD})=500 \text{ mg/L}$ 标准溶液	549	44	505	1.0
	598	102	496	0.8
	556	54	502	0.4
	614	120	494	1.2
	582	78	504	0.8
低浓度氧化消解体系测定 $\rho(\text{COD})=25 \text{ mg/L}$ 标准溶液	29.0	3.6	25.4	1.6
	30.4	4.4	26.0	4.0
	29.8	5.2	24.6	1.6
	31.2	5.8	25.4	1.6

	30.6	5.6	25.0	0.0
注：氯离子浓度均为 10000 mg/L				

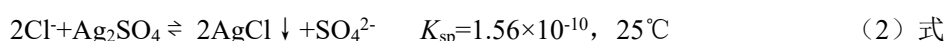
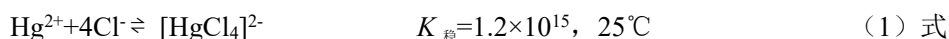
表 5.7.1-15 质量比 5:1 硫酸汞加入量的 COD 测定结果

	$m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 5:1$			
	表观 COD 值(mg/L)	氯气校正值(mg/L)	COD(mg/L)	RE (%)
高浓度氧化消解体系 测定 $\rho(\text{COD})=500$ mg/L 标准溶液	625	110	515	3.0
	640	136	504	0.8
	725	232	493	1.4
	700	210	490	2.0
	613	104	509	1.8
低浓度氧化消解体系 测定 $\rho(\text{COD})=25$ mg/L 标准溶液	37.1	10.8	26.3	5.2
	31.2	7.2	24.0	4.0
	39.7	13.0	26.7	6.8
	32.2	7.4	24.8	0.8
	31.0	6.0	25.0	0
注：氯离子浓度均为 10000 mg/L				

数据表明，当硫酸汞用量由 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 由 10:1 降至 5:1 时，高、低浓度重铬酸钾氧化消解体系的表观 COD 总体呈上升趋势，硫酸汞掩蔽氯离子效果下降。当 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 为 5:1 时，表观 COD 接近于重铬酸盐法的测定上限 700 mg/L， $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 为 10:1 和 7.5:1 时，实验结果均能满足要求。为减少汞的用量和避免表观 COD 超过测定上限，本方法规定 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 为 7.5:1。

(3) 硫酸银浓度

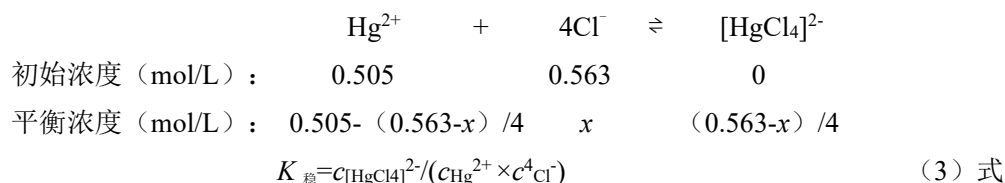
为了促使水中还原性物质的充分氧化，COD 的测定需要加入硫酸银作催化剂，其催化机理为：有机物中含羟基的化合物在强酸性介质中首先被重铬酸钾氧化成羧酸，生成的脂肪酸与硫酸银作用生成脂肪酸银，由于银原子的作用，使羧基易断裂而生成二氧化碳和水，银原子被释放出变成银离子，并进一步生成新的脂肪酸银，其碳原子要较前者少一个，如此循环往复，逐步使有机物全部氧化成二氧化碳和水^[44]。实验证明，催化剂是通过改变反应速率常数而影响反应速率的，随着催化剂浓度增加，反应速率常数增加，半衰期减少，因而反应速率加快^[47]。由上述机理可知，银离子浓度对 COD 测定结果有影响，有文献提及若 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 比值降低，游离氯离子数量增多，氯离子和硫酸银发生沉淀反应，消解液中银离子降低导致催化剂浓度不足，COD 测定结果偏低^[12,48]，但上述结论也仅是定性推理，并无理论计算支撑，为了解 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 为 7.5:1 时银离子浓度值，编制组进行了如下理论计算：



因 $K_{\text{稳}}$ 较大且与 $1/K_{\text{sp}}$ 相差 5 个数量级，因 (2) 式产生的化学平衡移动对 (1) 式影响

较小^[49], 理论计算可近似简化处理: 溶液中氯离子浓度包括两部分, 一是计算出溶液中(1)式化学平衡时游离氯离子浓度, 二是氯化银溶解产生的游离氯离子浓度, 可认为两部分总游离氯离子浓度与结合生产氯化银沉淀的银离子浓度相等。

当 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 20000 mg/L 时, 对应 $c(\text{Cl}^-)$ 为 0.563 mol/L, 按 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$ 为 7.5:1 计算 $c(\text{HgSO}_4)$ 为 0.505 mol/L, 按下式计算初始浓度、平衡浓度:



考虑到温度升高使 $K_{\text{稳}}$ 降低, $K_{\text{稳}}$ 取 1.0×10^{15} , 通过计算软件解一元五次方程得 x 为 1.4×10^{-4} mol/L。相关专著^[44]指出, 消解体系中催化剂是过量的, 在硫酸银为 0.16×10^{-3} mol (对应银离子浓度为 2.67×10^{-3} mol/L) 时已满足反应所需银离子量, 此后再增加银离子量, 溶液中有机的氧化率不再增大。消解液中硫酸银浓度为 5 g/L, 对应银离子浓度为 0.0321 mol/L, 由(3)式解得氯离子浓度为 1.4×10^{-4} mol/L, 认为该部分氯离子与银离子完全反应生成沉淀, 上述两者差值为 3.20×10^{-2} mol/L, 远大于催化反应所需浓度 2.67×10^{-3} mol/L; 此外温度升高至消解回流温度 146 °C, 氯化银溶解度由常温下 2 mg/L 升高至约 40 mg/L^[50], 其溶解的银离子浓度增大。综上两种因素, 消解液中银离子浓度足够且过量, 不会出现因氯离子和硫酸银发生沉淀反应, 而导致催化剂银离子浓度不足的现象, 相关实际样品的测定结果也印证了该结论。

5.7.1.8 取样量

HJ/T 70-2001 规定水样取样量为 20.0 ml, 为减少重铬酸钾、硫酸汞、硫酸银等试剂的用量, 按照 10.0 ml 取样测定, 与 HJ/T 70-2001 测定结果对比, 计算相对偏差或相对误差。

选取有证标准物质和标准溶液, 用 10.0 ml、20.0 ml 两种取样量, 测定结果见表 5.7.1-16。由表可看出, 测定的相对误差 (RE) 表明取样量为 10.0 ml 时的精密度和正确度能够满足质量控制要求, 实验结果与文献报道一致^[51]。

表 5.7.1-16 标准溶液取样量减半测定结果

浓度	取样 20.0 ml			取样 10.0 ml		
	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
有证标准物质 207006: $\rho(\text{COD})=163$ mg/L \pm 17 mg/L, $\rho(\text{Cl}^-)=2000$ mg/L	275	104	171	244	76	168
	243	81	162	322	150	172
	272	112	160	252	85	167
	288	129	159	238	79	159
	266	93	173	271	113	158
	308	141	167	265	96	169
均值 \bar{x}	--	--	165	--	--	166

<i>RE</i> (%)	--	--	1.2	--	--	1.8
<i>RSD</i> (%)	--	--	3.6	--	--	3.4
标准溶液： $\rho(\text{COD})=20 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{Cl}^-)=15000 \text{ mg/L}$	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
	33.7	12.6	21.1	23.7	4.6	19.1
	28.8	9.7	19.1	28.3	7.3	21.0
	30.9	12.0	18.9	30.2	11.2	19.0
	30.4	9.9	20.5	27.6	6.9	20.7
	27.2	6.3	20.9	34.7	13.5	21.2
	28.5	7.8	20.7	29.1	8.2	20.9
均值 \bar{x}	--	--	20.2	--	--	20.4
<i>RE</i> (%)	--	--	1.0	--	--	2.0
<i>RSD</i> (%)	--	--	4.8	--	--	4.9

选取地表水，用低浓度氧化消解体系测定 10.0 ml、20.0 ml 两种取样量，测定结果见表 5.7.1-17。由表可看出，相对偏差 (*RD*) 表明取样量为 10.0 ml 时能满足方法要求。

表 5.7.1-17 实际水样取样量减半测定结果

浓度	取样 20.0 ml			取样 10.0 ml		
	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
地表水 1， $\rho(\text{Cl}^-)=2000 \text{ mg/L}$	26.0	7.9	18.1	28.6	9.1	19.5
	24.9	5.3	19.6	25.0	6.2	18.8
	28.3	9.6	18.7	28.4	7.8	20.6
	26.4	6.6	19.8	28.2	7.4	20.8
	25.1	7.1	18.0	30.0	10.6	19.4
	24.3	6.2	18.1	27.4	8.1	19.3
	24.6	4.6	20.0	23.9	5.3	18.6
均值 \bar{x}	--	--	18.9	--	--	19.6
<i>RSD</i> (%)	--	--	4.7	--	--	4.3
<i>RD</i> (%)	1.8					
地表水 2， $\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
	51.7	13.6	38.1	41.5	4.1	37.4
	45.8	6.2	39.6	42.3	3.8	38.5
	47.6	7.9	39.7	48.3	8.8	39.5
	59.7	17.5	42.2	51.0	12.6	38.4
	47.5	5.7	41.8	43.6	5.4	38.2
	47.5	4.9	42.6	46.5	4.9	41.6
49.4	6.3	43.1	47.8	9.1	38.7	
均值 \bar{x}	--	--	41.0	--	--	38.7

<i>RSD</i> (%)	--	--	4.6	--	--	3.9
<i>RD</i> (%)	2.9					

选取不同行业废水，用 10.0 ml、20.0 ml 两种取样量，测定结果见表 5.7.1-18。由表可以看出，相对偏差 (*RD*) 表明取样量为 10.0 ml 时能满足方法要求。综上：取样量减半法可行。

表 5.7.1-18 不同行业废水取样量减半测定结果

浓度	取样 20.0 ml			取样 10.0 ml		
	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
石化污水厂进水, $\rho(\text{Cl})=2000 \text{ mg/L}$	241	127	114	163	56	107
	185	81	104	221	119	102
	166	57	109	191	79	112
	185	69	116	178	67	111
	203	97	106	208	93	115
	186	75	111	156	50	106
	218	101	117	213	112	101
	均值 \bar{x}	--	--	111	--	--
标准偏差 <i>S</i>	--	--	5.0	--	--	5.2
<i>RSD</i> (%)	--	--	4.5	--	--	4.8
<i>RD</i> (%)	1.4					
石化污水厂出水, $\rho(\text{Cl})=2300 \text{ mg/L}$	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
	33.5	11.7	21.8	26.9	7.1	19.8
	24.8	5.6	19.2	25.9	5.6	20.3
	26.0	6.8	19.2	34.8	12.3	22.5
	27.8	7.0	20.8	30.3	8.5	21.8
	26.9	8.1	18.8	29.8	9.2	20.6
	34.5	13.9	20.6	31.4	8.7	22.7
	28.8	8.6	20.2	27.1	6.9	20.2
均值 \bar{x}	--	--	20.1	--	--	21.1
标准偏差 <i>S</i>	--	--	1.1	--	--	1.2
<i>RSD</i> (%)	--	--	5.4	--	--	5.6
<i>RD</i> (%)	2.4					
石化污水厂出水, $\rho(\text{Cl})=1700 \text{ mg/L}$	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	表观 COD (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
	31.8	5.8	26.0	31.3	5.6	25.7
	42.4	13.1	29.3	35.4	9.1	26.3
	36.1	9.6	26.5	35.8	7.3	28.5

	38.5	10.3	28.2	38.9	11.5	27.4
	35.8	7.2	28.6	32.2	6.8	25.4
	37.0	7.9	29.1	35.5	8.2	27.3
			28.2			27.0
均值 \bar{x}	--	--	28.0	--	--	26.9
标准偏差 S	--	--	1.3	--	--	1.1
RSD (%)	--	--	4.5	--	--	4.1
RD (%)	2.0					

实验数据表明,对同一水样的平行测定,表观 COD 并不一定相同或相近,但表观 COD 扣除氯气校正值后,真实 COD 有很好的重现性,编制组用物理化学方向中经典的碰撞理论对该现象进行了解释。碰撞理论是 20 世纪初建立起来的常用的化学反应动力学反应速率理论之一,该理论引入碰撞概率、化学反应临界阈能和化学反应概率因子等概念,在反应速率理论中起了很大作用,解释了一些实验事实,一些概念至今仍十分有用,该理论为我们描绘了一副虽然粗糙但十分明确的反应图像^[47]。在本标准的消解过程中,体系中的氯离子和汞离子发生络合反应: $\text{Hg}^{2+}+4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$,络合物的稳定常数非常大($K_{稳}=1.2 \times 10^{15}$, 25 °C),但是该络合反应是动态的可逆平衡。随着消解温度升高,络合物稳定性降低,平衡反应向左进行^[44],体系中四氯合汞络合物解离出的氯离子增多。但是溶液中的氯离子仍旧处于大量络合与极少量解离的状态,处于解离的极少量氯离子自由程是随机的,与重铬酸根离子在微观上的“碰撞”具有一定的概率,也就是游离氯离子在体系中的氧化存在随机性,解离状态的氯离子仍会有一定概率未被氧化而重新处于络合状态,体现在宏观上为氯离子在体系中的氧化存在随机性,因此造成表观 COD 的不同。

虽然氯气校正值存在随机性,但其在固定实验条件下,如:保持微沸回流的过程中相对稳定的反应温度、溶液不同组分相对稳定的浓度,络合反应的平衡常数在本次消解回流实验中可以达到一个相对的平衡,随着游离氯离子不断氧化成氯气,溢出反应体系,络合反应平衡稳定向右进行。使得在一定范围稳定条件下,氯离子与其他还原性物质消耗的氧化剂的比例达到一个相对的平衡。编制组统计实验数据显示:在本标准给出的消解实验条件下,低浓度氧化消解体系氯气校正最大值为 25 mg/L 左右,高浓度氧化消解体系氯气校正最大值为 200 mg/L 左右。

5.7.1.9 试剂加入量

HJ/T 70-2001 中规定:移取 20.0 ml 水样,加入 10.0 ml 重铬酸钾溶液,再加入 30 ml 硫酸银—硫酸溶液,回流 2 h 冷却后加水至一定体积(150 ml~200ml),即加入的硫酸银—硫酸溶液体积与加入硫酸银—硫酸溶液之前的溶液总体积之比为 1:1,回流加水后溶液总体积与消解回流时溶液总体积之比为 7:3,即 2.33:1;HJ 828-2017 中规定:取 10.0 ml 水样,依次加入硫酸汞溶液(最大加入量 2 ml)、重铬酸钾标准溶液 5.00 ml,再加入 15 ml 硫酸银—硫酸溶液,回流 2 h 冷却后加水 45 ml 冲洗冷凝管,即加入的硫酸银—硫酸溶液体积与加入硫酸银—硫酸溶液之前的溶液总体积之比为 1:1,回流加水后溶液总体积与消解回流时溶液总体积之比为 5:2,即 2.5:1。两种方法的溶液比例接近,酸度基本一致。

COD 为条件参数，为保证数据的可比性，修订过程中本方法回流加水后溶液总体积与消解回流时溶液总体积之比为 7:3，与 HJ/T 70-2001 中溶液体系的酸度基本一致。氯离子浓度为 20000 mg/L 时，回流后加水量已 92 ml，加上滴定液的后续加入体积，滴定总体积超过 100 ml，对于 250 ml 的插管三角烧瓶而言，若再增大氯离子浓度，滴定操作已显不便。考虑到滴定实验的可操作性，以及实际水样中氯离子浓度范围，20000 mg/L 的氯离子已满足通常工作需要，故本标准规定该方法适用的氯离子浓度上限为 20000 mg/L，与原标准保持一致。

根据水样中氯离子浓度及取样量给出本方法具体各试剂的加入量，具体各试剂的加入量见表 5.7.1-19，其中，氯离子浓度为 1000 mg/L、3000 mg/L 时对应的硫酸汞溶液加入量应分别为 0.25 ml、0.75 ml，统一修约为 0.3 ml、0.8 ml。因该表无法穷举所有氯离子浓度对应的试剂用量，在实际工作中难免遇到实际水样的氯离子浓度在该表所示的两列氯离子浓度值之间的情况，此时可采用“插值法”计算所需试剂用量、或“从高”表中所示氯离子浓度对应所需加入试剂用量。

表 5.7.1-19 不同氯离子浓度时采用的试剂用量

氯离子浓度 (mg/L)	30%HgSO ₄ 溶液 加入量 (ml)	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ 加入量 (ml)	回流后加水量 (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

5.7.1.10 滴定液浓度

滴定液浓度对结果的影响体现在：滴定液浓度太大，无法精准控制滴定终点时滴定液使用量，滴定浓度太小，滴定终点变色不明显，这都会影响测定结果的精密度和正确度，需实验确定合适的滴定液浓度。本方法共用到硫酸亚铁铵和硫代硫酸钠两种滴定溶液。

(1) 硫酸亚铁铵滴定液

本方法取样体积、氧化剂浓度与 HJ 828-2017 一致，高浓度氧化消解体系的硫酸亚铁铵浓度由 HJ/T 70-2001 的 0.1 mol/L 降为 0.05 mol/L，低浓度氧化消解体系的硫酸亚铁铵浓度为 0.005 mol/L，与 HJ 828-2017 保持一致。

(2) 硫代硫酸钠滴定液

高浓度氧化消解体系，HJ/T 70-2001 规定取样量为 20.0 ml 时，硫代硫酸钠滴定溶液浓度为 0.05 mol/L，编制组实验发现此浓度可以满足 20.0 ml 取样量测定时的精密度和正确度。取样量降至 10.0 ml 时，用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠滴定液测定的结果精密度略差，当调整硫代硫酸钠滴定液浓度为 0.02 mol/L 时，精密度满足要求，编制组最终确定高浓度氧化消解体系对应的滴定液浓度为 0.02 mol/L。低浓度氧化消解体系，编制组采样硫代硫酸钠滴定液浓度为 0.005 mol/L 和 0.01 mol/L 进行了实验。结果显示，当滴定液浓度为 0.005 mol/L 时，由于被滴定溶液本身颜色较浅，滴定终点不易观察，测定结果的精密度不满足要求。滴定液浓度为 0.01 mol/L 时测定结果精密度满足要求。本方法规定低浓度氧化消解体系硫代硫酸钠滴定液的浓度为 0.01 mol/L。

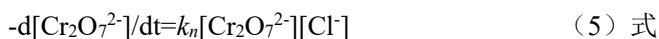
5.7.1.11 氢氧化钠吸收液浓度

HJ/T 70-2001 中氢氧化钠吸收液为：取 20.0 ml 2% 氢氧化钠溶液，加水稀释至 200 ml。氢氧化钠与氯气按 2:1 发生歧化反应，理论计算吸收液可吸收的最大氯气校正值为 400 mg/L，满足实验要求，本标准氢氧化钠吸收液浓度与原标准保持一致。

5.7.1.12 加热温度

HJ 828-2017 规定：消解时应使溶液缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热，会导致测定结果有误。文献报道：在沸腾回流 2 h 条件下，回流消解液硫酸体积浓度 30%~45% 时，不发生重铬酸钾分解；当大于 45% 时，在沸腾回流 2 h 条件下开始分解；50% 时，在沸腾回流 2 h 条件下剩余重铬酸钾百分数为 98%；当大于 55% 时，重铬酸钾分解加剧；当硫酸浓度增加的 80% 时，在测定条件下重铬酸钾全部分解；因此在消解回流过程中硫酸浓度必须严格控制，回流装置接头要紧密，防止水分蒸发使硫酸体积浓度增大，进而导致溶液消解温度升高引发重铬酸钾分解^[52]。文献指出：当硫酸体积浓度为 78.3% 时，在不同温度下加热回流 2 h，重铬酸钾的分解亦不同，130 °C 以下，重铬酸钾分解不明显，高于 130 °C 重铬酸钾分解逐步显著，在 160 °C 以上，重铬酸钾分解加剧，至 240 °C 重铬酸钾完全分解，因此消解温度是 COD 测定的关键指标之一^[53]。本方法和 HJ 828-2017 回流消解液硫酸浓度均为 50% (V/V)，回流加热时反应温度为 146 °C^[44]，根据 Arrhenius 方程 $K=Ae^{-Ea/RT}$ 可知，温度升高，离子运动速度加快，离子间碰撞频率加大，离子运动能量增大，活化离子百分数增大，有效碰撞次数增大，进而使反应速率系数增大，根据 Van't Hoff 规则，温度每升高 10 K，化学反应速率约增加到原来的 2~4 倍^[47]，因此加热温度过高会使氯气产生量大幅增加，对回流吸收装置的密闭性和碱液端氯气吸收效率均提出了更高要求。

根据文献，重铬酸钾与有机物的反应是二级反应，反应见 (4) 式、(5) 式：



上式说明反应速率与重铬酸钾和有机物的浓度有关，当氯离子浓度一定时，有机物的浓度增加会使其跟重铬酸钾的反应速率加快，在一定程度上抑制 (5) 式重铬酸钾与氯离子的反应。同理，一定浓度的有机物存在情况下，适当降低重铬酸钾的浓度能达到抑制其与氯离子的反应，即重铬酸钾氧化有机物与氧化氯离子，在 COD 测定环境下是一个竞争反应，

$\rho(\text{Cl})/\rho(\text{COD})$ 越高,重铬酸钾越容易与氯离子发生反应^[54-58],高、低浓度氧化消解体系的重铬酸钾浓度相差 10 倍,高浓度氧化消解体系的氯离子反应程度要较低浓度氧化消解体系剧烈,因此高浓度氧化消解体系测定 COD 样品,尤其测定低 COD 样品时,是否缓慢升温至微沸的加热温度,对测定结果的精密度和正确度影响更明显。对低 COD 有证标准物质采用不同加热方式测定,测定结果见表 5.7.1-20,结果显示,样品空白和样品均缓慢升温至溶液微沸,测定值基本满足不确定度要求,氯气校正值最大值不超过 200 mg/L;样品空白缓慢升温至微沸,样品加热温度偏高 5 °C,测定值整体偏高,氯气校正值整体偏大,最大值近 300 mg/L,这可能与氯气校正值偏低和重铬酸钾高温分解有关;样品空白加热温度偏高 20 °C,样品缓慢升温至微沸,测定值整体偏低,因样品空白无氯离子,测定值偏低应与重铬酸钾高温分解有关。

表 5.7.1-20 不同加热方式 COD 测定结果

	表观 COD 值(mg/L)	氯气校正值(mg/L)	COD(mg/L)	RE (%)
加热方式 1: 样品空白和样品均缓慢升温至溶液微沸	238.4	173.3	65.1	8.9
	177.1	113.2	63.9	6.9
	212.3	150.7	61.6	3.0
	199.0	136.7	62.3	4.2
加热方式 2: 样品空白加热温度同加热方式 1, 样品加热温度较加热方式 1 提高 5°C	330.2	262.6	67.6	13
	363.4	291.5	71.9	20
	297.2	228.6	68.6	15
	325.3	255.7	69.6	16
加热方式 3: 样品空白加热温度较加热方式 1 提高 15°C, 样品加热温度同加热方式 1	147.7	97.6	50.1	16
	163.7	115.4	48.3	19
	210.1	163.2	46.9	22
	198.9	146.3	52.6	12
注: COD 有证标准物质 2001115 标准值 59.8 mg/L±4.5 mg/L, 自配制氯离子浓度为 20000 mg/L, 用高浓度氧化消解体系测定; 采用 6 联共加热消解回流方式, 2 联为样品空白, 其余 4 联为样品。				

综上,加热温度对测定结果有重要影响,体现在温度过高可使重铬酸钾氧化剂分解、过大的氯气产生量及其可能的少量逃逸使氯气校正值偏低,因此本方法加热过程中应更注意缓慢加热至微沸,保证回流吸收装置的密封效果。实验过程中,应注意区分加热装置的加热温度和回流加热时的反应温度,加热装置显示的加热温度和溶液的反应温度未必完全一致,受加热装置供热结构和加热方式的影响,加热温度通常高于反应温度。各实验室在实际工作中,应事先优化回流吸收装置的加热温度,一般由低到高逐渐升高加热装置的加热温度,直至达到微沸状态,必要时可用标准物质验证,得出回流吸收装置的最佳消解温度,为后续操作提供经验设置温度。此外,为保证所有样品加热温度相近,提高实验室样品分析效率,建议手工搭建多联共加热方式的消解装置,例图见 5.7.1-5。



图 5.7.1-5 自组装六联共加热回流消解吸收装置

5.7.2 试样测定

5.7.2.1 氯离子浓度的测定

水样中氯离子的浓度可采用GB 11896或HJ 828附录A进行测定。

5.7.2.2 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（5.5.1）各接口的磨口处，连接回流吸收装置，打开加热装置（5.5.2），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。

5.7.2.3 COD 浓度 ≤ 50 mg/L 的样品

5.7.2.3.1 样品测定

取水样10.0 ml于250 ml插管三角烧瓶中，根据水样中氯离子浓度，按质量比 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^-)=7.5:1$ 的比例加入硫酸汞溶液（5.4.18）（详见表5.7.2-1），充分摇匀后加入重铬酸钾标准溶液II（5.4.19.2）5.00 ml和几粒防爆沸玻璃珠（5.4.26）。取20.0 ml氢氧化钠溶液（5.4.25）于吸收瓶内，加水稀释至200 ml。

将插管三角烧瓶连接到回流装置冷凝管下端，接通冷却水。从冷凝管顶端缓缓加入硫酸银—硫酸溶液（5.4.17）（详见表5.7.2-1）后尽快按图5.5.1-1连接导管和吸收装置，吸收端插入吸收瓶液面以下。开启氮气控制阀，控制流速至5 ml/min~10 ml/min，加热，自溶液开始沸腾起回流2 h。停止加热后，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，然后加入7.0 ml硫酸溶液III（5.4.16）调节pH约2~3，于暗处静置10 min，用硫代硫酸钠标准溶液II（5.4.22.2）滴定至淡黄色，加入1 ml淀粉溶液（5.4.24）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，从冷凝管上端缓缓加入一定量水（详见表5.7.2-1）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（5.4.23），用硫酸亚铁铵标准溶液II（5.4.20.2）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 。

5.7.2.3.2 空白试验

用10.0 ml实验用水代替水样进行空白试验，按5.7.2.3.1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（5.4.20.2）的滴定体积 V_0 。

注：空白试验中硫酸银—硫酸溶液（5.4.17）和硫酸汞溶液（5.4.18）的用量应与样品中的用量保持一致。

表 5.7.2-1 不同氯离子浓度时的试剂用量

氯离子 浓度 (mg/L)	30% HgSO_4 溶液 加入量 (ml)	$\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 加入量 (ml)	回流后加水量 (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	52
20000	5.0	20	54

5.7.2.4 COD 浓度 > 50 mg/L 的样品

5.7.2.4.1 铵离子的去除

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，可通过适当稀释或参照《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》（GB/T 31195-2014）消除铵离子干扰。

5.7.2.4.2 样品测定

取水样 10.0 ml 于 250 ml 插管三角烧瓶中，按表 5.7.2-1 加入硫酸汞溶液（5.4.18），充分摇匀后加入重铬酸钾标准溶液 I（5.4.19.1）5.00 ml 和几粒防爆沸玻璃珠（5.4.26）。取 20.0 ml 氢氧化钠溶液（5.4.25）于吸收瓶内，加水稀释至 200 ml。其他操作与 5.7.2.3.1 相同。

吸收瓶冷却至室温后，加入1.0 g碘化钾，然后加入7.0 ml硫酸溶液III（5.4.16）调节pH约2~3，于暗处静置10 min，用硫代硫酸钠标准溶液I（5.4.22.1）滴定至淡黄色，加入1 ml淀粉溶液（5.4.24）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的消耗体积 V_1 。

插管三角烧瓶冷却后，按表5.7.2-1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（5.4.23），用硫酸亚铁铵标准溶液I（5.4.20.1）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溶液I的消耗体积 V_2 。

5.7.2.4.3 空白试验

用10.0 ml实验用水代替水样进行空白试验，按照5.7.2.4.2相同步骤进行空白试验的测定，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 。

5.8 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—— $\frac{1}{4}$ O₂的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

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。

5.9 方法特征指标

5.9.1 方法检出限

按照样品分析的全部步骤,对浓度值为估算方法检出限 3~5 倍的样品进行重复 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差,按公式(6)计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots(6)$$

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), $n=7$ 时, $t_{(6,0.99)}=3.143$;

S —— n 次平行测定的标准偏差。

配制 COD 浓度为 20 mg/L、氯离子浓度不同的高氯标准样品,测定结果见表 5.9.1-1。单一实验室测得的方法检出限为 4 mg/L。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)中规定以 4 倍检出限作为测定下限,本方法测得的测定下限为 16 mg/L。

表 5.9.1-1 方法检出限测定结果

COD (mg/L)	氯离子浓 度 (mg/L)	表观 COD 值 (mg/L)	氯气校正 值 (mg/L)	COD (mg/L)	平均值 \bar{x} (mg/L)	标准偏差 S (mg/L)	检出限 (mg/L)
20	1000	26.2	4.8	21.4	21.3	1.06	4
		42.2	19.2	23.0			
		26.9	5.1	21.8			
		26.3	5.1	21.2			
		35.2	13.7	21.5			
		27.2	6.9	20.3			
		24.6	4.9	19.7			
	5000	31.0	9.8	21.2	20.5	1.14	4
		26.8	4.7	22.1			
		28.9	7.5	21.4			
		23.6	2.8	20.8			
		27.1	8.1	19.0			
		27.4	7.8	19.6			
		29.3	9.7	19.6			
	10000	27.6	8.9	18.7	20.5	1.26	4
		28.5	8.3	20.2			
		31.1	10.3	20.8			
		31.1	10.1	21.0			
		30.6	9.1	21.5			
		26.4	7.4	19.0			
		30.3	8.2	22.1			
20000	31.9	9.5	22.4	20.7	1.25	4	
	27.9	9.0	18.9				

		30.2	8.9	21.3			
		28.5	9.2	19.3			
		30.2	9.4	20.8			
		31.4	10.4	21.0			
		33.2	11.6	21.6			

相关标准方法指出，剩余的氧化剂量为 1/5~4/5 为宜。对于高浓度氧化消解体系而言，4/5 氧化剂完全消耗时对应的理论 COD 为 800 mg/L。编制组配制 COD 为 700 mg/L、氯离子浓度不同的系列标准溶液，按实验条件测定，结果见表 5.9.1-2。从表可看出，表观 COD 在 750 mg/L 以下，测定结果仍具有较好的精密度和正确度，本方法规定测定上限为 700 mg/L。

表 5.9.1-2 方法测定上限测定结果

COD (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)	表观 COD 值 (mg/L)	氯气校正值 (mg/L)	COD (mg/L)
700	10000	748	48.4	700
		714	21.0	693
		720	30.0	690
		727	29.8	697
		731	35.4	696
		738	40.2	698
	20000	734	34.9	699
		718	24.6	693
		730	34.6	695
		722	29.4	693
		729	34.8	694
		717	20.6	696

5.9.2 精密度

标准样品分析：采用国家有证标准样品（编号为 2001125、2001112、2001111）和 300 mg/L 的自配邻苯二甲酸氢钾标样，均加入一定量基准级氯化钠（经高温烘制）配制成高氯标样进行精密度验证，每个样品重复测定 6 次，6 次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差浓度统计，计算实验室内相对偏差。

实际样品分析：采集本省地表水、典型行业废水进行精密度验证，每种样品平行测定 6 次，6 次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差浓度统计，计算实验室内相对偏差。测定结果见表 5.9.1-3~4。

经统计，4 种标准样品的相对标准偏差范围为 2.3%~4.8%，实验室内相对偏差范围为

2.8%~5.6%，4类实际样品的相对标准偏差范围为2.7%~4.7%，实验室内相对偏差范围为3.2%~6.4%。

表 5.9.1-3 标准样品精密度测试数据

平行号		试样											
		2001125 (87.6±5.1)			2001112 (20.9±1.9)			2001111 (211±8)			300		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	173.2	83.9	89.3	27.4	5.6	21.8	299	86.0	213	371	66.0	305
	2	191.0	99.1	91.9	27.1	7.3	19.8	329	113	216	380	73.2	307
	3	145.7	53.6	92.1	25.8	4.5	21.3	287	79.1	208	343	51.3	292
	4	159.0	76.3	82.7	29.0	8.3	20.7	308	93.2	215	348	45.4	303
	5	181.3	88.7	92.6	33.3	11.7	21.6	285	81.0	204	381	87.0	294
	6	180.2	95.6	84.6	24.1	3.8	20.3	344	125	219	348	39.3	309
平均值 \bar{x} (mg/L)		171.7	82.9	88.9	27.8	6.9	20.9	309	96	213	362	60.4	302
标准偏差 S (mg/L)		17	16	4.2	3.2	2.9	0.78	24	19	5.5	17	18	7.0
相对标准偏差 RSD (%)		9.7	20	4.8	11	42	3.7	7.6	19	2.6	4.8	30	2.3
浓度极差 (mg/L)		/	/	9.9	/	/	1.5	/	/	15	/	/	17
相对偏差 (%)		/	/	5.6	/	/	3.6	/	/	3.5	/	/	2.8
注：标准样品 2001125 氯离子浓度为 10000 mg/L；标准样品 2001112 氯离子浓度为 15000 mg/L；标准样品 2001111 氯离子浓度为 20000 mg/L；自配 300mg/L 标样氯离子浓度为 10000 mg/L。													

表 5.9.1-4 实际样品精密度测试数据

平行号		试样											
		地表水 1			石化废水 2			制药废水 3			生活废水 4		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	43.8	10.2	33.6	180	46.7	133	169.0	91.6	77.4	234	33.7	200
	2	43.8	7.3	36.5	193	63.2	130	131.4	58.2	73.2	247	41.5	205
	3	43.1	9.1	34.0	165	38.6	126	123.4	43.8	79.6	222	26.2	196
	4	45.2	8.2	37.0	210	71.3	139	140.4	68.9	71.5	245	50.3	195
	5	41.0	5.3	35.7	170	41.2	129	179.2	103	76.2	228	21.7	206
	6	44.5	11.5	33.0	198	60.5	137	141.8	60.5	81.3	246	38.4	208
平均值 \bar{x} (mg/L)		43.6	8.6	35.0	186	53.6	132	147.5	71.0	76.5	237	35.3	202
标准偏差 S (mg/L)		1.4	2.2	1.7	17	13	5.0	22	22	3.7	11	10	5.5

相对标准偏差 RSD (%)	3.3	25	4.7	9.3	25	3.8	15	31	4.9	4.5	30	2.7
浓度极差 (mg/L)	/	/	4	/	/	13	/	/	9.8	/	/	13
相对偏差 (%)	/	/	5.7	/	/	4.9	/	/	6.4	/	/	3.2
注：地表水 1 中氯离子浓度为 17500 mg/L；石化废水 2 中氯离子浓度为 13000 mg/L；制药废水 3 中氯离子浓度为 5200 mg/L；生活废水 4 中氯离子浓度为 1500 mg/L。												

根据专家函审意见，为进一步了解方法对低 COD 浓度样品，尤其对 COD 浓度在检出限和测定下限之间的实际样品以及氯离子浓度小于 1000 mg/L 的实际样品测定精密度指标，2024 年 2 月~2024 年 4 月，经中国环境监测总站协调，采集福建省、广西壮族自治区入海河流国控断面和浙江省某断面，每个样品平行测定 6 次，计算实验室内相对标准偏差。测定结果见表 5.9.1-4（续 1）。

表 5.9.1-4（续 1） 实际样品精密度测试数据

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 12000 mg/L)	样品 1	表观 COD	20.8	26.1	17.0	26.4	19.4	23.9	22.3	3.8	14.4
		校正 COD	10.8	19.1	8.5	19.3	12.1	14.6	14.1	4.4	25.6
		真实 COD	10.0	7.0	8.5	7.1	7.3	9.3	8.2	1.3	13.0
	加标样品 1	表观 COD	34.4	32.0	33.9	25.6	29.3	27.6	30.5	3.5	9.7
		校正 COD	15.8	15.5	14.4	9.4	10.3	11.2	12.8	2.8	19.3
		真实 COD	18.6	16.5	19.5	16.2	19.0	16.4	17.7	1.5	7.5
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 5300 mg/L)	样品 2	表观 COD	20.0	21.5	21.0	25.9	17.3	23.2	21.4	2.8	9.5
		校正 COD	10.8	13.3	10.4	15.9	9.2	12.3	11.9	2.4	15.4
		真实 COD	9.2	8.2	10.6	10.0	8.1	10.9	9.5	1.2	10.5
	加标样品 2	表观 COD	25.4	22.4	22.9	27.8	31.4	26.2	26.0	3.3	9.4
		校正 COD	4.0	1.8	3.2	8.5	9.6	7.3	5.7	3.2	47.7
		真实 COD	21.4	20.6	19.7	19.3	21.8	18.9	20.3	1.2	4.8
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 900 mg/L)	样品 3	表观 COD	30.6	31.7	27.2	32.5	30.1	27.2	29.9	2.2	6.0
		校正 COD	3.2	4.3	2.1	3.2	1.6	2.3	2.8	0.97	28
		真实 COD	27.4	27.4	25.1	29.3	28.5	24.9	27.1	1.8	5.2
	加标样品 3	表观 COD	46.3	50.5	48.3	54.6	49.3	54.1	50.5	3.3	5.
		校正 COD	1.6	3.9	2.6	6.6	3.2	10.9	4.8	3.4	55
		真实 COD	44.7	46.6	45.7	48.0	46.1	43.2	45.7	1.6	2.6
注：地表水 1 为福建省某入海河流国控断面、地表水 2 为广西壮族自治区某入海河流国控断面，采样时间为 2024 年 2 月，加标量均为 10 mg/L；地表水 3 为浙江省某断面，采样时间为 2024 年 4 月，加标量为 20 mg/L。											

根据专家函审意见，为了解方法对电镀废水 COD 测定的适用性，摸清电镀废水特征污染物六价铬离子对方法的影响，2024 年 10 月~2024 年 11 月，编制组采集电镀企业生产废水，

因六价铬属于一类污染物，《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）规定其排放浓度限值为 0.2 mg/L，为模拟高浓度六价铬对方法的干扰，编制组向电镀废水中加入六价铬标准溶液，配制成 $\rho(\text{COD})\approx 200 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cr}^{6+})=40 \text{ mg/L}$ 的模拟高浓度六价铬电镀废水用于测定。

理论上，取样体积为 10.0 ml 时，10 mg/L 的六价铬离子会使 COD 测定值产生 4.6 mg/L 的负误差，产生这个误差的原因是 COD 是按水样消耗加入的重铬酸钾浓度计算，而没有考虑水样消耗自身含有的六价铬离子。因水样六价铬离子浓度易于测定，可用“COD 测定值加上‘六价铬离子转化的 COD 值’即为水样真实 COD”的思路开展测定。每个模拟高浓度六价铬电镀废水样品平行测定 6 次，计算实验室内相对标准偏差。测定结果见表 5.9.1-4（续 2）。

表 5.9.1-4（续 2） 实际样品精密度测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
模拟高浓度 六价铬电镀废水	样品 1	186	193	194	188	185	191	190	3.7	2.0
	加标样品 1	290	302	295	299	301	292	296	5.2	1.8

注： $\rho(\text{COD})\approx 200 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cr}^{6+})=40 \text{ mg/L}$ 的模拟高浓度六价铬电镀废水，加标量为 100 mg/L。

除含六价铬的电镀废水，一些其他特殊水样的 COD 测定的改进方法陆续见文献报道，其主流思路主要是通过测定水样中特殊离子/分子的浓度予以定量扣除，扣除方法相对繁琐 [63,64,65]，有些还处于研究阶段，本标准未将其纳入干扰范围内，仅对水体中常见的铵离子和环境管理关注的氯酸盐进行了研究，详见 5.6.3 章节。

5.9.3 正确度

标准样品分析：采用国家有证标准样品（编号为 2001125、2001112、2001111），均加入一定量基准级氯化钠（经高温烘制）配制成高氯标样进行正确度验证，每个样品重复测定 6 次，计算相对误差。

实际样品分析：采集本省地表水、典型行业废水进行正确度验证，每种样品平行测定 6 次，计算相对误差和加标回收率。测定结果见表 5.9.1-5~5.9.1-8。

经统计，3 种标准样品的相对误差范围为 1.4%~1.9%，3 类实际样品的加标回收率范围为 93.0%~102%。

表 5.9.1-5 有证标准物质测试数据

平行号		试样								
		2001125 (87.6 mg/L±5.1 mg/L)			2001112 (20.9 mg/L±1.9 mg/L)			2001111 (211 mg/L±8 mg/L)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定结果	1	156.9	73.6	83.3	33.6	11.6	21.6	314	111	203

(mg/L)	2	135.4	49.8	85.6	24.8	5.8	19.0	331	122	206
	3	183.3	92.3	91.0	28.3	8.2	20.1	296	86.0	210
	4	173.6	81.3	92.3	30.9	10.3	20.6	330	128	202
	5	155.7	72.8	82.9	26.6	4.9	21.7	277	74.2	203
	6	177.8	94.1	83.7	30.1	10.6	19.5	321	106	215
平均值 \bar{x} (mg/L)		163.8	77.3	86.4	29.1	8.6	20.4	312	105	207
相对误差 RE (%)		/	/	1.4	/	/	2.4	/	/	1.9
注：自配有证标准样品氯离子浓度为 20000 mg/L										

表 5.9.1-6 地表水加标测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P (%)	
		1	2	3	4	5	6				
地表水, $\rho(\text{COD})=26.6$ mg/L $\rho(\text{Cl}^-)=11000$ mg/L	加标 1	表观 COD	44.7	50.5	44.8	49.1	44.7	44.1	46.3	15.0	93.0
		校正 COD	6.1	10.2	5.3	7.3	4.1	3.9	6.1		
		真实 COD	38.6	40.3	39.5	41.8	40.6	40.2	40.2		
	加标 2	表观 COD	59.7	53.5	49.8	55.9	56.7	52.7	54.7	25.0	94.4
		校正 COD	5.1	6.3	3.8	4.2	3.1	4.7	4.5		
		真实 COD	54.6	47.2	46	51.7	53.6	48	50.2		

表 5.9.1-7 生活污水加标测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P (%)	
		1	2	3	4	5	6				
生活污水, $\rho(\text{COD})=76$ mg/L $\rho(\text{Cl}^-)=1650$ mg/L	加标 1	表观 COD	247	260	292	229	307	250	264	50	94.0
		校正 COD	126	137	163	107	182	130	141		
		真实 COD	121	123	129	122	125	120	123		
	加标 2	表观 COD	275	243	266	301	291	291	278	100	95.0
		校正 COD	103	76.3	92.6	131	125	112	107		
		真实 COD	172	167	173	170	166	179	171		

表 5.9.1-8 工业废水加标测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P (%)	
		1	2	3	4	5	6				
工业污水, $\rho(\text{COD})=107$ mg/L	加标 1	表观 COD	229	215	246	230	265	245	238	50	102
		校正 COD	73.2	56.8	88.7	68.9	102	93.6	80.4		

平行号		测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P (%)	
		1	2	3	4	5	6				
$\rho(\text{Cl}^-)=8200$ mg/L	真实 COD	156	158	157	161	163	151	158	100	95.0	
	加标 2	表观 COD	240	251	244	257	237	258			247.9
		校正 COD	38.9	52.6	41.3	62.4	31.1	46.9			45.5
		真实 COD	201	198	203	195	206	211			202

根据专家函审意见，为进一步了解方法对低 COD 浓度样品，尤其对 COD 浓度在检出限和测定下限之间的实际样品以及氯离子浓度小于 1000 mg/L 的实际样品测定正确度指标，2024 年 2 月~2024 年 4 月，经中国环境监测总站协调，采集福建省、广西壮族自治区入海河流国控断面和浙江省某断面，每个样品平行测定 6 次，计算实验室内加标回收率。测定结果见表 5.9.1-6（续 1）。

表 5.9.1-6（续 1） 地表水加标测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=$ 12000 mg/L)	样品 1	表观 COD	20.8	26.1	17.0	26.4	19.4	23.9	10.0	95.0
		校正 COD	10.8	19.1	8.5	19.3	12.1	14.6		
		真实 COD	10.0	7.0	8.5	7.1	7.3	9.3		
	加标样品 1	表观 COD	34.4	32.0	33.9	25.6	29.3	27.6		
		校正 COD	15.8	15.5	14.4	9.4	10.3	11.2		
		真实 COD	18.6	16.5	19.5	16.2	19.0	16.4		
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=$ 5300 mg/L)	样品 2	表观 COD	20.0	21.5	21.0	25.9	17.3	23.2	10.0	103
		校正 COD	10.8	13.3	10.4	15.9	9.2	12.3		
		真实 COD	9.2	8.2	10.6	10.0	8.1	10.9		
	加标样品 2	表观 COD	25.4	22.4	22.9	27.8	31.4	26.2		
		校正 COD	4.0	1.8	3.2	8.5	9.6	7.3		
		真实 COD	21.4	20.6	19.7	19.3	21.8	18.9		
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=$ 900 mg/L)	样品 3	表观 COD	30.6	31.7	27.2	32.5	30.1	27.2	20.0	93.0
		校正 COD	3.2	4.3	2.1	3.2	1.6	2.3		
		真实 COD	27.4	27.4	25.1	29.3	28.5	24.9		
	加标样品 3	表观 COD	46.3	50.5	48.3	54.6	49.3	54.1		
		校正 COD	1.6	3.9	2.6	6.6	3.2	10.9		
		真实 COD	44.7	46.6	45.7	48.0	46.1	43.2		

注：地表水 1 为福建省某入海河流国控断面、地表水 2 为广西自治区某入海河流国控断面，采样时间为 2024 年 2 月，加标量均为 10.0 mg/L；地表水 3 为浙江省某断面，采样时间为 2024 年 4 月，加标量为 20.0 mg/L。

根据专家函审意见，为了解方法对电镀废水 COD 测定的适用性，摸清电镀废水特征污染物六价铬离子对方法的影响，2024 年 10 月~2024 年 11 月，编制组采集电镀企业生产废水，因六价铬属于一类污染物，《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）规定其排放浓度限值为 0.2 mg/L，为模拟高浓度六价铬对方法的干扰，编制组向电镀废水中加入六价铬标准溶液，配制成 $\rho(\text{COD})\approx 200 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cr}^{6+})=40 \text{ mg/L}$ 的模拟高浓度六价铬电镀废水用于测定。

理论上，取样体积为 10.0 ml 时，10 mg/L 的六价铬离子会使 COD 测定值产生 4.6 mg/L 的负误差，产生这个误差的原因是 COD 是按水样消耗加入的重铬酸钾浓度计算，而没有考虑水样消耗自身含有的六价铬离子。因水样六价铬离子浓度易于测定，可用“COD 测定值加上‘六价铬离子转化的 COD 值’即为水样真实 COD”的思路开展测定。每个模拟高浓度六价铬电镀废水样品平行测定 6 次，计算实验室内加标回收率。测定结果见表 5.9.1-8（续 1）。

表 5.9.1-8（续 1） 工业废水加标测试数据

平行号		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收 率 P (%)
		1	2	3	4	5	6			
模拟高浓度 六价铬电镀废水	样品 1	186	193	194	188	185	191	190	100	106
	加标样品 1	290	302	295	299	301	292	296		

注： $\rho(\text{COD})\approx 200 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=10000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cr}^{6+})=40 \text{ mg/L}$ 的模拟高浓度六价铬电镀废水，加标量为 100 mg/L。

5.10 质量保证和质量控制

原标准未规定质量保证和质量控制的内容，编制组参考化学需氧量测定方法（HJ 828-2017、HG/T 5966-2021、GB/T 31195-2014 等）^[3,5,8]、《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》、《水和废水无机及综合指标监测分析方法》和相关文献^[59-62]，同时结合编制组实验室内和 6 家实验室方法验证结果，规定以下质量保证与质量控制措施。

5.10.1 实验室空白试验

本标准方法原理需要实验室空白样品消耗的滴定体积参与结果计算，为保证测定结果的准确，本标准规定：每批样品应至少做两个实验室空白试验，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推荐试剂用量加入。规定每批样品氯离子浓度尽可能相近是为了在实际工作中尽可能的节约硫酸汞、硫酸银和硫酸试剂的用量：实际工作常遇到一轮次氯离子浓度差别较大的样品，若不对该轮次样品科学分批，均按轮次样品中最大氯离子浓度的推荐试剂用量加入，会造成上述试剂的浪费，若将氯离子浓度尽可能相近的样品分为一批，则可节约试剂，由于实际工作中各样品的氯离子浓度是不确定的，本标准只能定性给出“每批样品氯离子浓度尽可能相近”的要求。

实验室空白试验与实验用水、所用硫酸汞、硫酸银和硫酸的试剂纯度和用量等有关，本标准方法的上述试剂用量随氯离子浓度不同而不同，不易给出两个实验室空白的偏差要求。编制组统计了各验证实验室的空白消解前硫酸亚铁铵标准溶液滴定体积和空白消解后硫酸

亚铁铵标准溶液滴定体积的体积差：对于低浓度氧化消解体系，体积差在0.16 ml~5.76 ml（硫酸亚铁铵浓度以0.005 mol/L计），对于高浓度氧化消解体系，体积差在0.15 ml~0.83 ml（硫酸亚铁铵浓度以0.05 mol/L计）。

5.10.2 精密度控制

标准编制组6次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差统计，计算实验室内相对偏差，数据统计显示，当样品浓度 ≤ 15 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为18%（表5.9.1-4（续）地表水1）；当 15 mg/L $<$ 样品浓度 ≤ 50 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为6.2%（表5.9.1-4（续）地表水2）；当样品浓度 > 50 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为6.4%，见表5.9.1-3~4（续）。

6个实验室方法验证时，每个实验室6次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差统计，计算实验内相对偏差，数据统计显示，当样品浓度 ≤ 20 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为19%；当 20 mg/L $<$ 样品浓度 ≤ 50 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为7.9%；当 50 mg/L $<$ 样品浓度 ≤ 100 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为8.5%；当样品浓度 > 100 mg/L时，平行双样测定结果的相对偏差最大值为5.2%；见表5.9.1-9~10。

因此本标准规定：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 $\pm 20\%$ 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 $\pm 15\%$ 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 $\pm 10\%$ 以内。

表 5.9.1-9 方法验证单位标准样品实验室内极值的相对偏差

验证单位	试样													
	10 mg/L		20 mg/L		2001169 (20.8 mg/L \pm 1.6 mg/L)		2001165 (46.4 mg/L \pm 3.1 mg/L)		60 mg/L		2001151 (156 mg/L \pm 10 mg/L)		600 mg/L	
	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)
天津海河局	4.1	19	3.6	9.1	1.4	3.2	4.3	4.6	10.3	8.5	11	3.4	27	2.2
江苏	3.5	16	4.0	9.9	1.6	3.7	4.7	5.1	7.6	6.2	5	1.5	22	1.8
东莞	3.9	18	3.5	8.4	1.5	3.7	1.1	1.2	9	7.5	11	3.4	19	1.6
西宁	3.7	18	3.6	9.3	1.4	3.3	1.6	1.7	10.3	8.5	10	3.1	9	0.75
东营	3.6	16	3.6	9.0	1.4	3.5	1.9	2.0	10.1	8.4	11	3.5	14	1.2
山东三益	3.5	18	4.0	9.8	2.1	5.0	3.8	4.0	6.2	5.0	12	3.8	14	1.2

表 5.9.1-10 方法验证单位实际样品实验室内极值的相对偏差

验证单位	试样													
	地表水 1		地表水 2		地表水 3		工业废水 1		工业废水 2		工业废水 3		生活污水 1	
	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)	极差 (mg/L)	相对偏差 (%)
天津海河局	2.7	3.5	2.7	5.2	2.0	4.6	9.0	2.8	5.0	0.79	7.6	4.2	9.0	6.1
江苏	4.0	5.3	2.1	4.3	1.2	2.5	16	5.2	9.0	1.3	4.8	2.8	9.2	6.7
东莞	3.5	4.6	3.8	7.3	3.3	7.4	14	4.4	11	1.7	10	5.8	9.9	6.9
西宁	3.6	4.9	2.5	5.1	2.5	5.5	10	3.3	19	3.0	3.6	2.0	8.3	6.2
东营	2.7	3.5	4.5	7.9	1.7	3.9	6.0	1.9	13	2.1	7.4	4.3	9.6	7.0
山东三益	2.7	3.5	2.2	4.3	2.2	5.4	6.0	1.9	6.0	0.94	6.2	3.4	8.4	5.8

5.10.3 正确度控制

标准编制组实验室内结果显示，有证标准样品的测定值在保证值范围内，自配高氯基体标准样品（实验室控制样）满足专著^[45]中“水质监测实验室质量控制的建议指标”的要求，不同实际样品的加标回收率范围为 93.0%~102%，见表 5.9.1-5~6（续）。

6 个实验室验证数据统计显示，不同实际样品的加标回收率范围为 81.7%~110%。

综合考虑各地实验环境、人员能力水平的实际情况及水质样品加标的实际情况，参考 HJ 828-2017 相关方面的规定，本标准规定：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 5.4.21），其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求。

5.11 注意事项

（1）溶液消解时应缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热情况，则会导致测定结果有误。爆沸的原因可能是加热过于激烈，或是防爆沸玻璃珠的效果不好。

（2）回流吸收装置的玻璃器皿之间接口均采用磨口设计，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。

（3）回流吸收装置导管应选用不与氯气发生反应的惰性材料导管。

（4）消解完成后，及时调整氮气流量，防止碱性吸收液倒吸，吸收液应尽快滴定。

（5）试亚铁灵和淀粉指示剂的加入量虽然不影响临界点，但还是应该尽量保持一致。

（6）水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应是加入量的 1/5~4/5 为宜。

（7）手触冷却水不能有温感，否则测定结果偏低。

（8）清洗后的玻璃仪器应单独存放，避免灰尘落入。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

HJ 168 中 6.6 方法比对要求：新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对，编制组开展如下两种方式比对。

6.1.1 与原标准方法比对

因原标准适用于油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等氯离子浓度小于 20000 mg/L 的高氯废水中化学需氧量的测定，故选石化行业废水与原标准《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T 70-2001）开展比对。

6.1.2 与国内现行有效经典标准方法比对

本标准的目标物为 COD，已有现行环境监测分析方法标准《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ828-2017）、《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》（GB/T 31195-2014）和《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》（HJ/T 132-2003），由于 GB/T 31195-2014 适用范围较窄（适用范围为炼油催化剂及相应催化材料生产过程中产生的高氯高氨废水）、HJ/T 132-2003 方法原理是高锰酸盐法，因此将本标准与《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）比对，考虑到 HJ 828-2017 不适用于氯离子浓度大于 1000 mg/L 的高氯水样，比对实验采用两种方法：采集非高氯实际水样用 HJ 828-2017 测定，向水样中加入一定量氯离子制成高氯水样，用本标准测定；采集氯离子浓度在 1000 mg/L~2000 mg/L 的实际水样，稀释一倍后用 HJ 828-2017 测定。

6.1.3 开展方法比对的初步方案和工作方法

采集典型的地表水、生活污水、工业废水，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对方法标准进行测定。采用 *t* 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著性差异。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 与原标准方法比对

与原标准比对结果见表 6.2.1-1~2。

表 6.2.1-1 工业废水 1 配对测定记录表

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	原标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	275	279	-4
2	253	246	7
3	312	317	-5
4	209	202	7
5	281	275	6
6	357	349	8
7	311	320	-9

<i>P</i> 值	0.62
是否显著性差异	否
注：石化企业 1 污水厂进口水样，氯离子浓度为 16000 mg/L~17000 mg/L。	

表 6.2.1-2 工业废水 2 配对测定记录表

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	原标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	71	77	-6
2	92	95	-3
3	97	92	5
4	82	76	6
5	89	87	2
6	78	73	5
7	67	74	-7
<i>P</i> 值			0.90
是否显著性差异			否
注：石化企业 2 污水厂出口水样，氯离子浓度为 12000 mg/L~14000 mg/L。			

本标准与原标准测定结果的 *P* 值在 0.62~0.90 之间，均大于 0.05，这表明本标准与原标准无显著性差异，具有良好的可比性。

6.2.2 与国内现行有效经典标准方法比对

与 HJ 828-2017 比对结果见表 6.2.1-3~8。

表 6.2.1-3 地表水配对测定记录表 1

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	21.9	19.8	1.1
2	35.6	36.3	-0.7
3	43.7	45.2	-1.5
4	18.1	16.3	1.8
5	22.6	21.1	1.5
6	39.3	37.3	2.0
7	30.8	28.9	1.9
<i>P</i> 值			0.12
是否显著性差异			否
注：地表水氯离子浓度为 200 mg/L~700 mg/L，向水样中加入氯离子至浓度 17000 mg/L 后用本方法测定。			

表 6.2.1-4 地表水配对测定记录表 2

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	37.3	38.9	-1.6
2	33.7	31.2	2.5
3	45.1	42.8	2.3
4	41.4	43.2	-1.8
5	35.8	37.2	-1.4
6	39.3	37.7	1.6
7	47.2	48.5	-1.3
P 值			0.96
是否显著性差异			否

注：地表水氯离子浓度为 1200 mg/L~1800 mg/L，稀释一倍后用 HJ 828-2017 测定。

表 6.2.1-5 生活污水配对测定记录表 1

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	77.9	70.6	7.3
2	81.4	86.5	-5.1
3	90.1	96.7	-6.6
4	137	126	11
5	78.2	71.3	6.9
6	69.1	63.4	5.7
7	87.2	80.3	6.9
P 值			0.20
是否显著性差异			否

注：生活污水氯离子浓度为 200 mg/L~900 mg/L，向水样中加入氯离子至浓度 19000 mg/L 后用本方法测定。

表 6.2.1-6 生活污水配对测定记录表 2

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	123	129	-6
2	182	175	7
3	211	222	-11
4	147	156	-9
5	246	236	10
6	168	159	9
7	193	199	-6

<i>P</i> 值	0.81
是否显著性差异	否
注：生活污水氯离子浓度为 1100 mg/L~1650 mg/L，稀释一倍后用 HJ 828-2017 测定。	

表 6.2.1-7 工业废水配对测定记录表 1

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	38.2	33.6	4.6
2	26.8	28.1	-1.3
3	48.5	52.6	-4.1
4	44.3	47.2	-2.9
5	31.5	36.7	4.8
6	24.3	22.6	1.7
7	29.3	26.5	-3.2
<i>P</i> 值			0.67
是否显著性差异			否
注：工业废水氯离子浓度为 300 mg/L~600 mg/L，向水样中加入氯离子至浓度为 16000 mg/L 后用本方法测定。			

表 6.2.1-8 工业废水配对测定记录表 2

序号	本标准 COD 测定值 (mg/L)	比对标准 COD 测定值 (mg/L)	配对差值
1	229	217	12
2	182	191	-9
3	338	350	-12
4	232	241	-9
5	307	292	15
6	146	138	8
7	163	173	-10
<i>P</i> 值			0.88
是否显著性差异			否
注：工业废水氯离子浓度为 1400 mg/L~1850 mg/L，稀释一倍后用 HJ 828-2017 测定。			

采用“采集非高氯实际水样用 HJ 828-2017 测定，向水样中加入一定量氯离子制成高氯水样，用本标准测定”和“采集氯离子浓度在 1000 mg/L~2000 mg/L 的实际水样，稀释一倍后用 HJ 828-2017 测定”两种方法对本标准与比对标准 HJ828-2017 开展方法比对，测定结果的 *P* 值在 0.12~0.96 之间，均大于 0.05，这表明本标准与原标准无显著性差异，具有良好的可比性。

6.2.3 方法比对结论

从比对结果看，本标准方法与原标准方法、现行有效经典标准方法测量结果均无显著性差异，标准实施后对数据的延续性、可比性没有影响。与原标准方法相比，本标准方法的适用范围更宽，检出限更低，能更好地满足环境监管需要。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《合格评定化学分析方法确认和验证指南》（GB/T 27417-2017）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》进行方法验证，其中实验室 1 为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、2 为江苏省环境监测中心、3 为广东省东莞生态环境监测站、4 为西宁市生态环境监测站、5 为山东省东营生态环境监测中心、6 为三益（山东）测试科技有限公司。具体情况见表 7.1-1。

表 7.1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参加分析工作年限
1	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	赵军利	女	33	助理工程师	环境监测与评价	10
		刘振环	女	33	助理工程师	环境监测与评价	10
		李晓怡	女	38	助理工程师	应用化学	6
		林金楠	女	26	助理工程师	应用化学	3
2	江苏省环境监测中心	赵敏敏	女	39	高级工程师	生物科学	18
		孙琦	女	38	高级工程师	汉语言文学	15
3	广东省东莞生态环境监测站	陈广辉	男	29	助理工程师	应用化学	5
		莫勇媚	女	32	工程师	食品科学与工程	6
		赵元元	女	33	助理工程师	环境工程	11
		龙晓娟	女	37	工程师	环境科学	12
4	西宁市生态环境监测站	马富明	男	53	工程师	分析化学	25
		祁小青	女	37	工程师	环境工程	16
5	山东省东营生态环境监测中心	张光岩	女	29	助理工程师	农业资源与环境	2
		刘传秋	男	35	工程师	化学	12
		李环环	女	33	工程师	环境科学	5

		陈金鹏	男	37	高级工程师	物理化学	12
6	三益(山东)测试 科技有限公司	杨芬芬	女	39	中级工程师	应用化学	15
		李敏	女	28	助理工程师	环境工程	4
		刘鹏	男	31	中级工程师	食品检测	10
		马振国	男	42	高级工程师	电子信息	15

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 方法验证方案

选取 6 个实验室, 统一准备验证需要的标准溶液和实际样品, 验证样品涵盖本标准方法的全部适用范围, 包括有证标准物质、地表水、生活污水和工业废水, 其中实际样品浓度选择按照《水和废水监测分析方法》(第四版) 专著中“水质监测实验室质量控制指标表”中样品浓度范围划分建议确定, 然后与验证单位确定验证时间。标准编制组按类别统一准备验证样品, 分发至各个实验室, 各验证实验室在接到样品在规定时间内进行分析测定, 并进行加标测定, 加标浓度为实际样品浓度 0.5~3 倍。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的要求, 主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前, 参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.1.2.2 检出限的验证

使用 $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.0250 \text{ mol/L}$ 的重铬酸钾溶液对该方法的检出限进行验证。6 家验证单位配制 $\rho(\text{COD})$ 为 10 mg/L、20 mg/L、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 分别为 1000 mg/L、5000 mg/L、10000 mg/L、20000 mg/L 的标准样品, 每个样品平行测定 7 次, 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) 中规定, 根据 7 次测定的标准偏差 S , 计算方法的检出限, 并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。最后汇总六家验证单位所得检出限的结果, 最终确定出该方法的检出限。

7.1.2.3 精密度的验证

(1) 有证标准物质的测定: 根据 HJ 168-2020 对有证标准物质的低、中、高验证浓度要求, 调研生态环境部标准样品研究所有证标准物质的浓度规格, 结合浓度范围, 选用 2001169 (20.8 mg/L \pm 1.6 mg/L, 自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L)、选用 2001165 (46.4 mg/L \pm 3.1 mg/L, 自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 15000 mg/L)、选用 2001151 (156 mg/L \pm 10 mg/L, 自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L)、选用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液 ($\rho(\text{COD})=60 \text{ mg/L}$, 自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L)、选用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液 ($\rho(\text{COD})=600 \text{ mg/L}$, 自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 20000 mg/L), 按全程序每个样品平行测定 6 次, 分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

(2) 实际样品测定：6 个验证实验室对统一分发的低、中、高浓度典型的地表水（入海河流地表水环境质量监测断面、西部高原湖泊青海湖）、工业废水（化工、石化、制药企业废水）和生活污水的实际样品，在规定时间内完成测定，平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.1.2.4 正确度的验证

(1) 有证标准物质的测定：选用 2001169（20.8 mg/L±1.6 mg/L，自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L）、选用 2001165（46.4 mg/L±3.1 mg/L，自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 15000 mg/L）、选用 2001151（156 mg/L±10 mg/L，自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L）、选用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液（ $\rho(\text{COD})=60$ mg/L，自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 10000 mg/L）、选用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液（ $\rho(\text{COD})=600$ mg/L，自配 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 20000 mg/L），按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的相对误差。

(2) 实际样品测定：6 个验证实验室对统一分发的低、中、高浓度典型的地表水（入海河流地表水环境质量监测断面、西部高原湖泊青海湖）、工业废水（化工、石化、制药企业废水）和生活污水的实际样品及统一浓度加标样品，在规定时间内完成测定，平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对误差均值和加标回收率最终值。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 主要验证过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型，选定方法验证单位。编制验证方案，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、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

《方法验证报告》见附件。

7.2.2 验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。《方法验证报告》详见附件。方法检出限、精密密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下：

7.2.2.1 方法检出限及测定下限

选取不同氯离子浓度的两种空白加标样品（10 mg/L、20 mg/L）开展方法检出限验证，统计 6 家实验室的方法检出限情况见表 7.2-1。

由表 7.2-1 可以看出, 选取不同氯离子浓度的 10 mg/L 空白加标样品开展方法检出限验证时, 6 家实验室根据验证结果计算得出的方法检出限最大值在 4 mg/L~5 mg/L 之间, 对于方法检出限 5mg/L, 加标浓度 10 mg/L 为方法检出限 5 mg/L 的 2 倍, 超出 3~5 倍范围, 不满足《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020) 检出限合理性判别要求, 因此选择 10 mg/L 的空白加标浓度作为方法检出限的验证浓度不合理。

选取不同氯离子浓度的 20 mg/L 空白加标样品开展方法检出限验证, 不同氯离子浓度时 6 家实验室根据验证结果计算得出的方法检出限最大值均为 5 mg/L, 空白加标浓度 (20 mg/L) 在计算出的方法检出限的 3~5 倍范围内, 满足《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020) 检出限合理性判别要求。

表 7.2-1 6 家实验室方法检出限

$\rho(\text{COD})$	$\rho(\text{Cl}^-)$	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	6 家实验室 最大值
10	1000	4	4	4	4	4	4	4
	5000	5	4	5	3	2	4	5
	10000	4	5	5	2	3	5	5
	20000	5	5	5	4	2	3	5
20	1000	3	5	3	4	4	4	5
	5000	4	5	5	4	5	3	5
	10000	5	5	4	3	2	4	5
	20000	4	4	4	4	4	5	5

单位: mg/L

7.2.2.2 方法精密度

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、22mg/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。

7.2.2.3 方法正确度

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%。

7.2.2.4 质控指标

本方法具有较好的重复性和再现性,方法各项特性指标均达到预期要求。根据方法验证有关结论,进一步明确方法质量保证和质量控制要求。

(1) 实验室空白试验:每批样品应至少做两个实验室空白试验,每批样品氯离子浓度尽可能相近,当每批样品氯离子浓度不同时,空白试验的试剂加入量按每批样品中最大氯离子浓度的试剂量加入。

(2) 精密性: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。

(3) 正确度: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5.4.21),其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求。

7.2.2.5 评估结论

从方法验证结果可以看出，本方法检出限满足当前相关生态环境标准的要求，具有较好的重复性和再现性，方法的各项特性指标能达到预期要求。

8 与开题报告的差异说明

开题报告采用与原标准相同的 20.0 ml 取样体积，后经咨询相关专家，为保持与《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）的 10.0 ml 取样体积一致，将取样体积由 20.0 ml 降为 10.0 ml，确定最优测定条件，确认方法的性能指标有无变化。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2024 年 12 月 6 日，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会，标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

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

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

- 1、核实标准文本公式（1）、公式（2）和表 1 的表述方法，补充气密性检验的要求；
- 2、编制说明补充空白样品和铵离子干扰试验相关数据，细化不同氯离子浓度试剂用量的说明；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（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。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步修改完善了相应内容，提交修改完善后的《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》（征求意见稿），待公开征求意见。

10 参考文献

- [1] Chemical Oxygen Demand (Titrimetric, High Level For Saline Waters): EPA(1978) Method 410.3[S].
- [2] Determination of the Chemical Oxygen Demand(COD) in the Range over 15mg/L (H41): DIN(1980) Method 38409-41[S].
- [3] 环境保护部. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法: HJ 828-2017[S]. 北京, 2017.
- [4] 环境保护部. 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法: HJ/T 132-2003[S]. 北京, 2003.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法: GB/T 31195-2014[S]. 北京, 2014.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. 稀土废渣、废水化学分析方法 第 2 部分: 化学需氧量(COD)

- 的测定: GB/T 34500.2-2017[S]. 北京, 2017.
- [7] 自然资源部. 海洋石油勘探开发生活污水 化学需氧量的测定 硝酸银屏蔽-重铬酸盐氧化法: HY/T 264-2018[S]. 北京, 2018.
- [8] 工业和信息化部. 高氯废液化学需氧量的测定方法: HG/T5966-2021[S]. 北京, 2021.
- [9] 山东省市场监督管理局. 高氯废水 化学需氧量的测定 重铬酸盐法: DB 37/T 3737-2019[S]. 济南, 2019.
- [10] 新疆维吾尔自治区市场监督管理局. 高氯地表水 化学需氧量的测定 酸化吹气-重铬酸盐法: DB 65/T 4366—2021[S]. 乌鲁木齐, 2021.
- [11] 青海省市场监督管理局. 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气吸收法: DB 63/T 2016-2022[S]. 西宁, 2022.
- [12] 罗平, 邹家庆. 高浓度含盐废水 COD 测定中 Cl⁻的影响及消除[J]. 南京化工大学学报, 1999,, 21(6): 76-78.
- [13] 林诗敏, 王飞跃, 白书明. 差减法测定高氯废水的 COD 值[J]. 中国给水排水. 2009, 25(24): 79-81.
- [14] 崔娜. 高氯离子废水低浓度 COD 的分析技术[J]. 中国环境监测. 2003, 19(2): 44-45.
- [15] 黄凤珍, 冯锦梅. 氯离子对 COD 测定的干扰及校正方法的研究[J]. 环境研究与监测. 2007, 20(1): 28-30.
- [16] 严莲荷, 王风云. 完全氧化法测定高氯废水的 COD_{Cr}[J]. 中国环境监测. 1999, 15(5): 26-28.
- [17] 桑玉全. 分段重铬酸钾法测定高氯离子废水 COD 方法研究[J]. 油气田环境保护. 2002, 12(2): 20-21.
- [18] 孔繁昌, 钱伯友. 高 Cl⁻/COD 比值条件下 COD_{Cr}的测定方法[J]. 1999, 15(3): 52-53.
- [19] 刘娟, 吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. 工业水处理. 2011, 31(4): 66-69.
- [20] 刘真. 高氯废水中有机物污染指标 COD_{Cr} 测定方法研究[J]. 中国环境监测. 2000, 16(4): 39-40.
- [21] 陶大钧, 张信华等. 高氯离子废水中低浓度化学需氧量分析技术[J]. 环境监测管理. 1999, 11(3): 35-37.
- [22] 张保华, 孔祥军. 用硝酸银屏蔽测定高氯废水中化学需氧量的两种方法[C]. 中国环境科学学会学术年会论文集. 2014: 2136-2139.
- [23] 韩英. COD 快速分析高氯废水的实验研究[J]. 干旱环境监测, 2003, 17(2):127~128.
- [24] 沈敛康, 陈立波. 高浓度含盐废水 COD 的测定[J]. 吉林化工学院学报, 1992. 9(4): 17-20.
- [25] 戴竹青, 申开莲等. 高氯离子废水化学需氧量分析方法的研究[J]. 中国环境监测. 2002, 18(3): 21-24.
- [26] 张海萍, 李春霞, 黄振荣. 关于高氯废水 COD 分析的多种方法的比对[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(12): 120-123.
- [27] 李琪蓉, 徐亚荣, 李伟. 氯离子对 COD 测定的影响及消除方法[J]. 油气田环境保护, 2008, 18(2): 32-35.

- [28] 周婷, 袁毅等. 油气田高氯废水 COD 测定的两种方法比较研究[J]. 当代化工, 43(10): 1974-1976.
- [29] 王志强, 闫毓霞等. 密封消解法测定高氯离子含盐废水 COD_{Cr} 的探讨[J]. 环境工程, 2002, 20(5): 55-57.
- [30] 常志显, 陶莹等. CuSO₄ 做催化剂测定废水中 COD 的探讨[J]. 分析化学, 2009, 37(A01): 272-272.
- [31] 鲁敏, 刘丽丹等. 以 MnSO₄ 作催化剂快速测定水中 COD[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 24-25.
- [32] 杨洋, 金振兴. MnSO₄-CuSO₄ 复合催化剂快速测定 COD 的研究[J]. 辽宁工学院学报, 2007, 27(5).
- [33] 王军等. 用 CuSO₄-KAl(SO₄)₂-Na₂MoO₄ 作催化剂快速测定 COD[J]. 环境科学, 1992, 13(3): 66-69.
- [34] 梁柱. 化学需氧量测定方法研究[D], 南京农业大学, 2006.
- [35] 王俊霞, 王文才. 高氯离子低浓度 COD 水样的分析技术[J]. 中国环境监测, 2006, 22(2): 4-6.
- [36] 王方园, 盛怡林, 郑绍成. 高浓度氯离子化工废水中 COD 测定方法比较[J]. 工业废水处理, 2006, 26(5): 72-74.
- [37] 田冬梅等. 吸附剂除氯微波消解测定化学需氧量[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 522-526.
- [38] 莲花等. 铵离子对 COD 测定的干扰及干扰的消除方法[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 112-116.
- [39] 王琦等. 高氯高氨废水 COD 测定误差及方法适用性分析[J]. 环境研究与监测, 2014, 27(1): 28-30.
- [40] 缪佳, 陈开榜等. 氯酸盐对电镀废水COD检测的掩蔽机理初步分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 80-84.
- [41] 朱丹丹, 黄卫等. 氯酸钠对废水COD测定的干扰研究[J]. 中国环境监测, 2023, 39(4): 206-212.
- [42] 颜薇, 余伟等. 氯酸钠屏蔽废水COD测定的消除策略及反应机制[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 1-10.
- [43] 陈开榜. 氯酸盐对电镀废水COD检测掩蔽机理分析[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- [44] 魏复盛等. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [45] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [46] Hejzlar, J., Kopacek, J., Determination of low chemical oxygen-demand values in water by the dichromate semi-micro method[J]. Analyst, 1990, 115, 1463-1467.
- [47] 傅献彩等. 物理化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [48] 田桂芝, 张颖, 肇薇. 测定化学需氧量(COD)的影响因素及改进方法[J]. 广州化工, 2007, 35(5): 60-62.
- [49] 张淑民等. 基础无机化学(修订版)[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1995.

- [50] 武汉大学主编. 分析化学(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [51] 丁淑琴, 平衡. 对氯气校正法测定高氯废水化学需氧量的方法研究[J]. 污染防治技术, 2020, 33(1): 54-56.
- [52] 赵瑞坤. 介绍一种能使硫酸汞溶解的方法[DB]. 中国知网, 1986.03.018
- [53] 杨国梁. 关于COD分析的若干问题[J]. 环境污染与防治, 1982, 5(7): 25-27.
- [54] Dasgupta, P. K., Petersen, K., Kinetic approach to the measurement of chemical oxygen demand with an automated micro batch analyzer[J]. Analytical. Chemistry., 1990, 62, 395-402.
- [55] 沈璧君等. 快速消解分光光度法测定高氯废水中低浓度化学需氧量[J]. 化学分析计量, 2016, 25(3): 69-72.
- [56] Vyrides, I., Stuckey, D.C., A Modified method for the determination of chemical oxygen demand(COD) for samples with high salinity and low organics[J]. Bioresource Technology, 2009, 100, 979-982.
- [58] 刘鹏, 王强等. 高浓度氯离子废水COD测定方法研究进展[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(4): 8-12.
- [59] 环境保护部环境监测司, 中国环境监测总站. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [60] 中国环境监测总站. 水和废水无机及综合指标监测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [61] 王立前. 关于《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》新标准的商榷[J]. 分析仪器, 2018, NO.02: 196-198.
- [62] 王荟, 赵敏敏等. 化学需氧量现有2种标准分析方法若干问题研究[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(4): 30-32.
- [63] 吕建辉. 快速消解法化学需氧量测定的影响因素及校正方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [64] 李兵, 卢永等. 测定Fenton技术深度处理炼油废水中COD干扰的消除[J]. 污染防治技术, 2016, 29(5): 30-33.
- [65] 曾晓岚, 黄永周等. 过硫酸盐对有机废水COD_{Cr}测定的干扰及消除[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(12): 79-85.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 化学需氧量的测定 氯气校正法

项目承担单位：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

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、三益（山东）测试科技有限公司

项目负责人及职称：王文雷 高级工程师

通讯地址：山东省经十路 3377 号 电话： 0531-51798731

报告编写人及职称：王文雷 高级工程师

报告日期： 2023 年 4 月 18 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订技术导则》（HJ 168-2020）和《合格评定化学分析方法确认和验证指南》（GB/T27417-2017）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《水质 化学需氧量的测定 氯气校正法》进行方法验证，其中实验室 1 为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、2 为江苏省环境监测中心、3 为广东省东莞生态环境监测站、4 为西宁市生态环境监测站、5 为山东省东营生态环境监测中心、6 为三益（山东）测试科技有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参加分析工作年限
1	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	赵军利	女	33	助理工程师	环境监测与评价	10
		刘振环	女	33	助理工程师	环境监测与评价	10
		李晓怡	女	38	助理工程师	应用化学	6
		林金楠	女	26	助理工程师	应用化学	3
2	江苏省环境监测中心	赵敏敏	女	39	高级工程师	生物科学	18
		孙琦	女	38	高级工程师	汉语言文学	15
3	广东省东莞生态环境监测站	陈广辉	男	29	助理工程师	应用化学	5
		莫勇媚	女	32	工程师	食品科学与工程	6
		赵元元	女	33	助理工程师	环境工程	11
		龙晓娟	女	37	工程师	环境科学	12
4	西宁市生态环境监测站	马富明	男	53	工程师	分析化学	25
		祁小青	女	37	工程师	环境工程	16
5	山东省东营生态环境监测中心	张光岩	女	29	助理工程师	农业资源与环境	2
		刘传秋	男	35	工程师	化学	12
		李环环	女	33	工程师	环境科学	5
		陈金鹏	男	37	高级工程师	物理化学	12
6	三益（山东）测试科技有限公司	杨芬芬	女	39	中级工程师	应用化学	15
		李敏	女	28	助理工程师	环境工程	4
		刘鹏	男	31	中级工程师	食品检测	10
		马振国	男	42	高级工程师	电子信息	15

表 1-2 使用仪器设备情况登记表

实验室编号	单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	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	智能 COD 消解仪	SEHCL-100 型	Y3132106043	正常
		电子滴定器	50 mL	20L79174	正常
		电子滴定器	20 mL	21611025	正常
2	江苏省环境监测中心	智能 COD 消解仪	SEHCL-100 型	Y3132106037	正常
		数字滴定仪	Titrette 50ml	21F84014	正常
		数字滴定仪	Titrette 50ml	21D52983	正常
3	广东省东莞生态环境监测站	智能 COD 消解仪	SEHCL-100 型	Y3132205044	正常
		数字瓶口滴定器	Titrette 50mL	19H18099	正常
		数字瓶口滴定器	Titrette 50mL	19H25423	正常
4	西宁市生态环境监测站	智能 COD 消解仪	SEHCL-100 型	Y3131703003	正常
5	山东省东营生态环境监测中心	智能 COD 消解仪	ST106C 型	C2-20200227-04-1316	正常
6	三益（山东）测试科技有限公司	实验室自组装搭建 COD 消解装置	/	/	正常

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	单位	名称	厂家、纯度	纯化处理方法
1	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	重铬酸钾	国药集团化学试剂有限公司、基准试剂	/
		碘化钾	西亚试剂、GR	/
		硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司、GR	/
		硫酸银	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸亚铁铵	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR	/
		硫代硫酸钠	西亚试剂、GR	/
		试亚铁灵	西亚试剂、GR	/
		邻苯二甲酸氢钾	国药集团化学试剂有限公司、基准试剂	105 °C烘箱中干燥 2 h
		氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、基准试剂	550 °C灼烧 45 min
		可溶性淀粉	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
2	江苏省环境监测中心	重铬酸钾标准溶液	上海安谱实验科技有限公司、0.25 mol/L 和 0.025 mol/L	/
		硫代硫酸钠标准溶液	上海安谱实验科技有限公司、0.02 mol/L 和 0.01 mol/L	/
		氯化钠	上海麦克林生化科技有限公司、基准试剂	550 °C灼烧 45 min
		硫酸	南京化学试剂股份有限公司、GR	/
		硫酸银	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
		硫酸汞	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
		硫酸亚铁铵	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
		碘化钾	南京化学试剂股份有限公司、GR	/
		氢氧化钠	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
		可溶性淀粉	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
3	广东省东莞生态环境监测站	重铬酸钾标准溶液	深圳市博林达科技有限公司、0.25 mol/L 和 0.025 mol/L	/
		硫代硫酸钠标准溶液	深圳市博林达科技有限公司、0.02 mol/L 和 0.01 mol/L	/
		邻苯二甲酸氢钾	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、基准试剂	105 °C烘箱中干燥 2 h
		氯化钠	上海麦克林生化科技有限公司、基准试剂	550 °C灼烧 45 min
		硫酸	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
		硫酸银	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
		硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
		硫酸亚铁铵	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
		碘化钾	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
4	西宁市生	重铬酸钾	成都化学试剂厂、基准试剂	105 °C烘箱中干燥 2

实验室编号	单位	名称	厂家、纯度	纯化处理方法
	态环境监 测站			h
		硫酸亚铁铵	天津永晟精细化工有限公司、AR	/
		硫代硫酸钠	北京红星化工厂、AR	/
		硫酸银	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸	西陇科学股份有限公司、GR	/
		氯化钠	西陇科学股份有限公司、基准试剂	550 °C灼烧 45 min
		硫酸汞	西陇科学股份有限公司、AR	/
		氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		邻苯二甲酸氢钾	天津市光复精细化工研究所、GR	105 °C烘箱中干燥 2 h
5	山东省东 营生态环 境监测中 心	重铬酸钾	天津瑞金特化学品有限公司、基准物质	/
		硫代硫酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、当量粉剂	/
		邻苯二甲酸氢钾	天津化学试剂研究所、基准试剂	105 °C烘箱中干燥 2 h
		氯化钠	天津化学试剂研究所、基准试剂	500 °C灼烧 45 min
		硫酸	国药集团化学试剂有限公司、GR	/
		硫酸银	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸亚铁铵	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR	/
		碘化钾	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		氢氧化钠	西陇科学股份有限公司、GR	/
		可溶性淀粉	南京化学试剂股份有限公司、AR	/
6	三益（山 东）测试 科技有限 公司	重铬酸钾	国药集团化学试剂有限公司、基准试剂	/
		硫酸亚铁铵	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR	/
		硫酸汞	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		硫酸银	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR	/
		氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR	/
		邻苯二甲酸氢钾	天津市科密欧化学试剂有限公司、基准试剂	105 °C烘箱中干燥 2 h
		硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		碘化钾	国药集团化学试剂有限公司、AR	/
		氯化钠	天津致远化学试剂有限公司、基准试剂	500 °C灼烧 45 min
		可溶性淀粉	天津市科密欧化学试剂有限公司、AR	/

1.2 检出限和测定下限测试数据

6家实验室对COD浓度为10 mg/L、20 mg/L的空白加标样品（氯离子浓度分别为1000 mg/L、5000 mg/L、10000 mg/L、20000 mg/L），按照样品分析全步骤进行7次平行测定，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）计算方法检出限和测定下限，原始数据见表1-4~表1-15。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：海河北海局监测科研中心

测试日期：2022 年 7 月

平行样品 编号		COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	18.2	8.4	9.8	28.1	19.1	9.0	26.1	14.1	12.0	26.3	17.1	9.2
	2	15.5	6.6	8.9	27.5	17.4	10.1	28.9	17.5	11.4	24.5	15.0	9.5
	3	18.6	8.0	10.6	27.4	14.3	13.1	30.1	19.6	10.5	26.1	14.6	11.5
	4	19.9	9.1	10.8	31.4	19.1	12.3	28.9	16.3	12.6	31.2	20.4	10.8
	5	15.5	5.6	9.9	27.7	16.5	11.2	27.9	16.9	11.0	22.9	10.3	12.6
	6	18.9	6.3	12.6	24.9	15.1	9.8	29.9	20.3	9.6	25.5	15.4	10.1
	7	21.3	10.2	11.1	28.6	19.2	9.4	32.5	22.8	9.7	31.8	19.1	12.7
平均值 (mg/L)		10.5			10.7			11.0			10.9		
标准偏差 (mg/L)		1.2			1.5			1.1			1.4		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		4			5			4			5		
测定下限 (mg/L)		16			20			16			20		

注：COD 保留 3 位有效数字，检出限和测定下限保留至整数位，标准偏差和相对标准偏差保留 2 位有效数字，下同。

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 20 mg/L）

验证单位：海河北海局监测科研中心

测试日期：2022 年 7 月

平行样品 编号		COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	27.7	7.3	20.4	31.4	9.6	21.8	31.1	13.1	18.0	32.2	13.2	19.0
	2	27.5	6.0	21.5	28.4	8.9	19.5	36.3	16.7	19.6	32.3	10.2	22.1
	3	26.0	4.9	21.1	34.7	12.7	22.0	37.2	18.4	18.8	35.0	14.0	21.0
	4	35.1	15.4	19.7	37.0	15.9	21.1	40.7	20.4	20.3	33.0	11.9	21.1
	5	26.9	5.2	21.7	32.4	12.5	19.9	35.9	16.9	19.0	35.3	13.5	21.8
	6	28.5	7.3	21.2	32.8	13.1	19.7	35.1	14.2	20.9	32.3	12.6	19.7
	7	29.2	6.8	22.4	33.0	11.4	21.6	36.1	14.5	21.6	35.8	13.8	22.0
平均值 (mg/L)		21.1			20.8			19.7			21.0		
标准偏差 (mg/L)		0.88			1.1			1.3			1.2		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		3			4			5			4		
测定下限 (mg/L)		12			16			20			16		

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2022 年 7 月至 2022 年 8 月

平行样品 编号		COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	31.2	19.9	11.3	27.4	15.6	11.8	36.3	24.0	12.3	22.4	11.4	11.0
	2	32.3	22.6	9.7	32.6	21.0	11.6	33.2	23.9	9.3	34.1	21.9	12.2
	3	31.6	21.0	10.6	23.8	11.8	12.0	37.5	25.4	12.1	38.1	25.6	12.5
	4	38.9	27.2	11.7	21.1	11.8	9.3	37.5	26.8	10.7	22.8	11.2	11.6
	5	33.4	21.6	11.8	33	21.8	11.2	43.9	32.0	11.9	27.1	15.2	11.9
	6	34.1	24.8	9.3	30.2	19.6	10.6	40.8	28.0	12.8	30.0	16.8	13.2
	7	35.5	25.9	9.6	31	21.4	9.6	41.5	28.0	13.5	28.2	17.0	11.2
平均值 (mg/L)		10.6			10.9			11.8			11.9		
标准偏差 (mg/L)		1.0			1.1			1.4			0.8		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		4			4			5			3		
测定下限 (mg/L)		16			16			20			12		

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 20 mg/L）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2022 年 7 月至 2022 年 8 月

平行样品 编号		COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	34.0	12.8	21.2	49.0	27.9	21.1	34.6	12.7	21.9	38.2	17.5	20.7
	2	35.2	16.0	19.2	27.1	8.48	18.6	33.8	12.4	21.4	34.9	11.8	23.1
	3	41.6	22.8	18.8	30.9	8.96	21.9	33.0	12.1	20.9	39.6	17.6	22.0
	4	27.2	8.8	18.4	37.5	19.4	18.1	34.1	11.8	22.3	35.2	13.5	21.7
	5	31.6	10.4	21.2	39.1	20.3	19.2	30.8	9.84	21.0	36.0	13.6	22.4
	6	42.3	21.4	20.9	48.8	29.5	19.3	31.0	12.7	18.3	34.0	12.0	22.0
	7	39.5	21.0	18.5	35.1	13.5	21.6	31.8	13.0	18.8	35.6	16.3	19.3
平均值 (mg/L)		19.7			20.0			20.7			21.6		
标准偏差 (mg/L)		1.3			1.5			1.5			1.2		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		5			5			5			4		
测定下限 (mg/L)		20			20			20			16		

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 8 月

平行样品 编号		COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	11.9	3.5	8.4	24.2	15.5	8.7	20.5	10.5	10.0	34.1	22.3	11.9
	2	15.1	6.7	8.4	29.7	19.4	10.3	19.0	7.8	11.2	26.7	15.8	10.9
	3	10.9	1.7	9.3	29.1	18.7	10.3	26.7	14.7	11.9	20.0	10.9	9.0
	4	12.1	3.5	8.5	26.1	14.4	11.7	21.1	10.0	11.2	17.4	7.3	10.1
	5	15.3	4.4	10.9	22.0	10.3	11.7	22.8	12.6	10.2	22.1	10.1	12.0
	6	13.0	4.0	9.0	19.9	7.3	12.6	28.7	15.0	13.7	24.5	12.3	12.2
	7	11.9	3.5	8.4	21.3	8.9	12.4	27.1	13.9	13.1	21.7	12.3	9.4
平均值 (mg/L)		9.1			11.1			11.6			10.8		
标准偏差 (mg/L)		1.0			1.4			1.3			1.3		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		4			5			5			5		
测定下限 (mg/L)		16			20			20			20		

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 20 mg/L）

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 8 月

平行样品 编号		COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	24.4	5.1	19.3	39.6	17.2	22.5	26.1	7.1	19.0	27.7	6.2	21.6
	2	21.2	1.0	20.2	39.8	18.0	21.9	32.7	11.7	21.0	26.4	6.2	20.2
	3	21.2	1.5	19.8	44.2	23.3	20.9	26.7	7.9	18.8	27.5	5.7	21.8
	4	20.8	1.8	19.0	26.4	7.5	19.0	27.4	7.4	20.0	32.0	10.7	21.3
	5	22.7	2.0	20.6	31.1	10.5	20.6	29.1	11.3	17.8	27.7	7.5	20.2
	6	21.6	0.7	20.9	33.5	10.9	22.5	33.8	15.1	18.6	27.3	4.8	22.5
	7	21.9	1.6	20.3	33.6	12.2	21.4	34.3	15.6	18.8	24.4	5.3	19.1
平均值 (mg/L)		20.0			21.2			19.2			21.0		
标准偏差 (mg/L)		0.70			1.3			1.1			1.2		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		3			5			4			4		
测定下限 (mg/L)		12			20			16			16		

表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022年8月至2022年9月

平行样品 编号	COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$			
	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	15.9	3.5	12.4	14.4	4.0	10.4	13.6	2.5	11.1	16.5	6.8	9.7
	2	13.6	2.3	11.3	16.2	7.2	9.0	16.5	5.5	11.0	14.2	4.0	10.2
	3	15.2	5.3	9.9	15.1	3.4	11.7	14.9	4.1	10.8	16.5	5.8	10.7
	4	15.2	5.3	9.9	14.3	4.7	9.6	14.5	4.5	10.0	11.6	3.3	8.3
	5	12.5	3.8	8.7	19.6	8.8	10.8	19.0	8.4	10.6	18.6	7.1	11.5
	6	16.2	6.0	10.2	12.5	2.4	10.1	15.3	5.8	9.5	18.3	6.1	11.2
	7	15.6	5.1	10.5	16.5	6.4	10.1	14.4	4.0	10.0	15.3	6.0	9.3
平均值 (mg/L)	10.4			10.2			10.4			10.1			
标准偏差 (mg/L)	1.2			0.86			0.60			1.1			
<i>t</i> 值	3.143												
方法检出限 (mg/L)	4			3			2			4			
测定下限 (mg/L)	16			12			8			16			

表 1-11 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 20 mg/L）

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022年8月至2022年9月

平行样品 编号	COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$			
	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	26.1	5.0	21.1	25.7	6.6	19.1	27.2	6.7	20.5	25.0	5.1	19.9
	2	23.3	5.8	17.5	23.4	2.7	20.7	26.4	5.6	20.8	26.6	5.0	21.6
	3	26.5	5.8	20.7	26.0	5.1	20.9	28.9	10.0	18.9	28.5	6.4	22.1
	4	26.5	5.8	20.7	26.5	8.0	18.5	28.3	6.7	21.6	25.7	5.0	20.7
	5	24.6	5.8	18.8	29.4	8.4	21.0	29.8	8.9	20.9	28.1	5.3	22.8
	6	25.8	6.2	19.6	28.0	7.1	20.9	30.0	10.6	19.4	24.5	3.5	21.0
	7	24.4	4.6	19.8	26.0	6.5	19.5	26.4	6.6	19.8	23.3	3.8	19.5
平均值 (mg/L)	19.7			20.1			20.3			21.1			
标准偏差 (mg/L)	1.3			1.0			0.94			1.2			
<i>t</i> 值	3.143												
方法检出限 (mg/L)	4			4			3			4			
测定下限 (mg/L)	16			16			12			16			

表 1-12 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022年9月至2022年10月

平行样品 编号	COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$			
	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	12.4	3.2	9.2	19.1	7.9	11.2	18.6	7.8	10.8	33.2	22.1	11.1
	2	15.2	5.5	9.7	24.7	14.0	10.7	19.5	7.6	11.9	26.5	15.6	10.9
	3	13.4	3.3	10.1	22.8	12.4	10.4	25.8	14.6	11.2	22.7	12.2	10.5
	4	16.1	3.3	12.8	21.7	10.5	11.2	23.8	12.9	10.9	29.4	19.7	9.7
	5	15.7	4.5	11.2	23.1	12.8	10.3	20.0	9.4	10.6	24.9	13.6	11.3
	6	14.6	3.8	10.8	25.0	14.6	10.4	17.7	7.8	9.9	22.8	11.2	11.6
	7	13.7	2.1	11.6	24.2	13.3	10.9	19.7	9.5	10.2	21.6	10.9	10.7
平均值 (mg/L)	10.8			10.7			10.8			10.8			
标准偏差 (mg/L)	1.2			0.38			0.66			0.62			
<i>t</i> 值	3.143												
方法检出限 (mg/L)	4			2			3			2			
测定下限 (mg/L)	16			8			12			8			

表 1-13 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 20 mg/L）

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022年9月至2022年10月

平行样品 编号	COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$			
	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	26.0	4.9	21.1	34.3	13.5	20.8	25.4	4.6	20.8	21.9	1.4	20.5
	2	25.2	5.4	19.8	31.8	10.1	21.7	23.5	3.4	20.1	19.9	0.8	19.1
	3	22.9	3.6	19.3	23.6	4.2	19.4	23.6	3.0	20.6	20.6	1.3	19.3
	4	23.0	4.1	18.9	33.5	12.2	21.3	26.0	5.2	20.8	25.1	3.3	21.8
	5	26.1	4.6	21.5	30.4	8.6	21.8	24.2	4.2	20.0	24.2	2.5	21.7
	6	25.7	4.6	21.1	26.4	6.9	19.5	23.5	3.1	20.4	22.9	2.3	20.6
	7	21.7	1.6	20.1	22.8	4.6	18.2	25.8	4.3	21.5	24.3	2.4	21.9
平均值 (mg/L)	20.3			20.4			20.6			20.7			
标准偏差 (mg/L)	1.0			1.4			0.51			1.2			
<i>t</i> 值	3.143												
方法检出限 (mg/L)	4			5			2			4			
测定下限 (mg/L)	16			20			8			16			

表 1-14 方法检出限、测定下限测试数据表（样品浓度 10 mg/L）

验证单位：三益（山东）测试科技有限公司

测试日期：2022年9月至2022年10月

平行样品 编号		COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=10.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	10.8	0.7	10.1	14.5	4.0	10.5	12.4	2.2	10.2	12.2	2.2	10.0
	2	12.0	0.9	11.1	12.1	1.5	10.6	12.9	1.6	11.3	12.7	1.6	11.1
	3	12.0	0.8	11.2	13.0	3.9	9.1	11.3	1.3	10.0	11.0	1.3	9.7
	4	11.3	1.0	10.3	11.0	2.6	8.4	9.8	1.6	8.2	10.1	1.6	8.5
	5	11.7	0.7	11.0	12.3	1.1	11.2	18.8	7.1	11.7	9.6	0.7	8.9
	6	8.8	0.6	8.2	13.2	1.9	11.3	10.2	0.9	9.3	10.8	1.6	9.2
	7	9.9	1.2	8.7	13.3	2.4	10.9	12.3	3.9	8.4	12.9	3.9	9.0
平均值 (mg/L)		10.1			10.3			9.9			9.5		
标准偏差 (mg/L)		1.2			1.1			1.3			0.87		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		4			4			5			3		
测定下限 (mg/L)		16			16			20			12		

表 1-15 方法检出限、测定下限测试数据表 (样品浓度 20 mg/L)

验证单位: 三益 (山东) 测试科技有限公司

测试日期: 2022 年 9 月至 2022 年 10 月

平行样品 编号		COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=1000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$			COD=20.0 mg/L $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	23.1	2.7	20.4	22.8	0.9	21.9	23.4	2.9	20.5	24.1	1.6	22.5
	2	22.4	0.9	21.5	21.4	1.1	20.3	23.7	4.0	19.7	29.4	10.1	19.3
	3	19.8	1.2	18.6	26.2	4.9	21.3	25.7	4.6	21.1	32.5	13.7	18.8
	4	23.9	4.6	19.3	22.2	2.5	19.7	28.5	6.0	22.5	24.2	2.6	21.6
	5	22.7	1.8	20.9	24.1	3.0	21.1	23.1	1.6	21.5	36	16.2	19.8
	6	19.9	0.8	19.1	25.5	4.7	20.8	21.3	1.4	19.9	29.9	11.4	18.5
	7	23.2	1.4	21.8	23.0	3.8	19.2	24.4	2.0	22.4	26.5	7.6	18.9
平均值 (mg/L)		20.2			20.6			21.1			19.9		
标准偏差 (mg/L)		1.2			0.94			1.1			1.5		
<i>t</i> 值		3.143											
方法检出限 (mg/L)		4			3			4			5		
测定下限 (mg/L)		16			12			16			20		

1.3 精密度测试数据

各验证实验室分别对化学需氧量浓度为 $20.8 \pm 1.6 \text{ mg/L}$ 、 $46.4 \pm 3.1 \text{ mg/L}$ 、 $156 \pm 10 \text{ mg/L}$ 的统一有证标准样品(氯离子浓度范围为 $10000 \text{ mg/L} \sim 15000 \text{ mg/L}$)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)按全程序进行 6 次平行测定, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。选取典型区域地表水、典型行业工业废水和生活污水统一样品按全程序进行 6 次平行测定, 分别计算不同类型样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。各实验室精密度数据结果见表 1-16~表 1-27。

表 1-16 标准样品精密度测试数据

验证单位：海河北海局监测科研中心
测试日期：2022年9月

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值: 60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值: 600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	33.0	10.7	22.3	52.9	4.0	48.9	218.3	155.7	62.6	279	114	165	659	40.0	619	
	2	34.4	13.3	21.1	52.3	4.8	47.5	242.9	186.3	56.6	304	151	153	663	47.2	616	
	3	35.3	14.4	20.9	53.1	5.7	47.4	249.2	184.7	64.5	328	164	164	655	35.0	620	
	4	30.3	8.9	21.4	50.9	3.4	47.5	254.4	188.6	65.8	275	112	163	653	61.4	592	
	5	30.6	8.5	22.1	49.1	4.5	44.6	183.4	125.5	57.9	283	122	161	647	41.1	606	
	6	32.7	11.0	21.7	51.9	4.4	47.5	179.9	124.4	55.5	278	124	154	633	28.6	604	
平均值 (mg/L)		32.7	11.1	21.6	51.7	4.5	47.2	221.4	160.9	60.5	291	131	160	652	42.2	610	
标准偏差 (mg/L)		2.0	2.4	0.55	1.5	0.8	1.4	33.2	30.4	4.4	20.8	21	5.2	10.7	11	11	
相对标准偏差 (%)		6.2	21.7	2.6	3.0	17.8	3.0	15.0	18.9	7.3	7.2	16	3.3	1.7	27	1.8	
注：测定前自配上述标准样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-17 标准样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2022 年 9 月 _____

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值: 60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值: 600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	41.5	20.0	21.5	70.3	22.4	47.9	161.0	97.6	63.4	267	104	163	629	10.4	619	
	2	35.1	12.8	22.3	60.1	11.8	48.3	168.0	104.0	64.0	259	96.0	163	654	56.8	597	
	3	34.7	13.6	21.1	69.4	24.0	45.4	159.4	102.0	57.4	212	51.2	161	631	14.4	617	
	4	37.1	15.2	21.9	68.0	23.2	44.8	160.0	96.0	64.0	224	57.6	166	650	38.4	612	
	5	34.3	13.6	20.7	63.3	15.4	47.9	145.0	80.0	65.0	235	73.6	161	628	22.4	606	
	6	41.5	20.0	21.5	66.6	24.0	43.6	141.0	81.1	59.9	263	97.6	165	658	52.8	605	
平均值 \bar{x} (mg/L)		37.4	15.9	21.5	66.3	20.1	46.3	155.7	93.5	62.3	243	80.0	163	642	32.5	609	
标准偏差 S (mg/L)		3.3	3.3	0.56	3.9	5.2	2.0	10.4	10	3.0	23	22	2.0	14	20	8.0	
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.9	21	2.6	5.9	26	4.3	6.7	11	4.8	9.4	28	1.2	2.1	61	1.3	
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-18 标准样品精密度测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 8 月至 2022 年 9 月

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值: 60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值: 600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	28.3	8.6	19.7	48.7	2.5	46.2	192.1	131.4	60.7	248	83.3	165	646	30.9	615	
	2	31.3	10.8	20.5	48.4	3.1	45.3	173.6	109.0	64.6	218	62.1	156	647	39.7	607	
	3	30.3	11.0	19.3	51.6	5.6	46.0	240.5	175.2	65.3	208	53.6	154	616	15.0	601	
	4	30.1	10.6	19.5	50.0	4.3	45.7	256.2	195.3	60.9	217	60.1	157	618	22.0	596	
	5	27.7	6.9	20.8	54.0	6.4	47.7	172.0	115.7	56.2	199	34.0	165	604	7.0	597	
	6	25.4	5.6	19.9	51.4	4.8	46.4	134.4	78.8	55.6	230	68.3	162	608	11.7	596	
平均值 (mg/L)		28.9	8.9	20.0	50.7	4.5	46.2	194.8	134.2	60.6	220	60.2	160	623	21.0	602	
标准偏差 (mg/L)		2.2	2.3	0.59	2.1	1.5	0.82	46	44	4.1	17	16	4.8	19	12.4	7.6	
相对标准偏差 (%)		7.5	26	2.9	4.2	33	1.8	24	32	6.7	7.8	27	3.0	3.0	59	1.3	
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-19 标准样品精密度测试数据

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022 年 9 月 _____

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值：60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值：600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	31.0	9.9	21.1	49.8	4.1	45.7	194.8	135.1	59.7	322	167	155	651	45.8	605	
	2	30.8	9.1	21.7	49.9	2.6	47.3	234.5	179.3	55.2	278	118	160	640	43.9	596	
	3	30.3	9.6	20.7	51.2	5.4	45.8	321.2	255.7	65.5	303	143	160	640	34.7	605	
	4	29.2	8.9	20.3	50.8	4.1	46.7	271.1	211.9	59.2	320	155	165	649	44.7	604	
	5	30.5	9.9	20.6	51.5	5.8	45.7	203.5	147.6	55.9	256	104	152	633	31.8	601	
	6	29.4	8.8	20.6	50.4	3.5	46.9	256.6	197.4	59.2	276	116	160	642	40.3	602	
平均值 (mg/L)		30.2	9.4	20.8	50.6	4.3	46.4	247.0	187.8	59.1	293	134	159	643	40.2	602	
标准偏差 (mg/L)		0.74	0.50	0.50	0.69	1.2	0.70	47	44	3.7	27	25	4.5	6.6	5.8	3.4	
相对标准偏差 (%)		2.5	5.3	2.4	1.4	28	1.5	19.0	24	6.2	9.1	19	2.9	1.0	14	0.57	
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-20 标准样品精密度测试数据

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022 年 10 月

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值: 60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值: 600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	28.9	8.8	20.1	49.7	2.8	46.9	247.8	182.6	65.2	268	105	163	648	47.2	601	
	2	33.6	12.7	20.9	48.7	3.3	45.4	254.2	191.5	62.7	315	162	153	654	57.4	597	
	3	32.3	12.6	19.7	50.6	4.7	45.9	232.3	168.6	63.7	276	112	164	632	23.0	609	
	4	30.7	10.3	20.4	51.4	4.3	47.1	178.4	123.4	55.1	257	97.5	160	618	20.5	598	
	5	29.1	9.2	19.9	55.7	8.4	47.3	273.7	209.7	64.0	350	196	154	610	7.0	603	
	6	30.4	10.9	19.5	53.4	7.7	45.7	203.3	144.0	59.3	324	161	163	624	29.1	595	
平均值 (mg/L)		30.8	10.8	20.1	51.6	5.2	46.4	231.6	170.0	61.7	298	139	160	631	30.7	601	
标准偏差 (mg/L)		1.8	1.7	0.51	2.6	2.3	0.81	35	32	3.8	37	40	4.8	17	19	5.0	
相对标准偏差 (%)		5.9	15.4	2.5	5.0	44.6	1.7	15	19	6.1	12	29	3.0	2.7	60	0.84	
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-21 标准样品精密度测试数据

验证单位：三益（山东）测试科技有限公司
 测试日期：2022 年 10 月 _____

平行号		试样															备注
		2001169 (20.8 mg/L±1.6 mg/L)			2001165 (46.4 mg/L±3.1 mg/L)			60 mg/L (参考值：60 mg/L±6 mg/L)			2001151 (156 mg/L±10 mg/L)			600 mg/L (参考值：600 mg/L±30 mg/L)			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	22.8	1.6	21.2	48.6	3.0	45.6	98.1	36.4	61.7	173	23.4	150	611	15.8	595	
	2	23.9	1.8	22.1	55.1	6.6	48.5	77.3	18.4	58.9	176	11.9	164	605	10.6	594	
	3	23.4	3.4	20.0	49.0	1.8	47.3	76.0	17.5	58.5	169	15.6	153	609	4.4	605	
	4	23.5	2.2	21.3	53.5	4.1	49.4	126.8	62.1	64.7	171	10.1	161	613	5.8	607	
	5	24.7	2.4	22.3	48.9	1.5	47.4	94.2	33.9	60.3	175	11.9	163	614	7.4	607	
	6	22.0	1.1	20.9	47.8	1.7	46.1	81.5	19.0	62.5	171	6.4	165	623	14.7	608	
平均值 (mg/L)		23.4	2.1	21.3	50.5	3.1	47.4	92.3	31.2	61.1	173	13.2	159	613	9.8	603	
标准偏差 (mg/L)		0.92	0.79	0.84	3.0	2.0	1.4	19	17	2.3	2.7	5.8	6.3	6.1	4.7	6.4	
相对标准偏差 (%)		4.0	38	3.9	6.0	63	3.0	21	55	3.8	1.5	44	3.9	0.99	48	1.1	
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-22 实际样品精密度测试数据

验证单位：海河北海局监测科研中心

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=3000 \text{ mg/L}$)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5000 \text{ mg/L}$)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=18000 \text{ mg/L}$)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5200 \text{ mg/L}$)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=1400 \text{ mg/L}$)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	48.7	8.3	40.4	39.0	12.3	26.7	26.8	4.3	22.5	228	72.0	156	358	37.5	321	171.3	84.6	86.7	137.5	67.3	70.2
	2	49.1	9.8	39.3	38.8	12.9	25.9	28.6	5.8	22.8	257	100	157	387	66.4	321	193.1	102.6	90.5	107.8	38.9	68.9
	3	49.8	11.3	38.5	39.1	14.6	24.5	29.7	8.1	21.6	256	100	156	388	72.3	316	209.3	118.9	90.4	181.7	108.1	73.6
	4	53.1	13.3	39.8	42.6	15.4	27.2	28.3	5.5	22.8	253	88.6	164	358	37.1	321	170.6	76.3	94.3	121.8	46.5	75.3
	5	46.4	7.5	38.9	38.0	12.6	25.4	24.3	3.5	20.8	220	64.6	155	360	41.3	319	158.8	65.8	93.0	136.0	58.1	77.9
	6	48.6	10.9	37.7	38.9	13.0	25.9	28.1	6.4	21.7	235	79.7	155	374	58.0	316	195.9	102.8	93.1	159.5	82.8	76.7
平均值 (mg/L)		49.3	10.2	39.1	39.4	13.5	25.9	27.6	5.6	22.0	242	84.2	157	371	52.1	319	183.2	91.8	91.3	140.7	66.9	73.8
标准偏差 (mg/L)		2.2	2.1	1.0	1.6	1.2	1.0	1.9	1.6	0.8	16	15	3.4	14	15.5	2.4	19	20	2.7	26	25	3.6
相对标准偏差 (%)		4.5	20.8	2.5	4.1	9.2	3.7	6.9	29	3.6	6.6	17	2.2	3.8	30.0	0.77	11	22	3.0	19	38	4.9
注：地表水 1、地表水 2 是入海河流地表水环境质量监测断面，地表水 3 是西部高原湖泊；工业废水 1、工业废水 2、工业废水 3 分别是化工、石化、制药企业废水；下同。																						

表 1-23 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心
 测试日期：2022 年 10 月至 2023 年 1 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)$ =3000 mg/L)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 12000 mg/L)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)$ =5000 mg/L)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)$ =11000 mg/L)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)$ =18000 mg/L)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 5200 mg/L)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)$ = 1400 mg/L)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	39.0	1.6	37.4	27.4	4.0	23.4	25.4	2.4	23.0	179	33.6	145	378	40.0	338	116	35.2	80.8	141.0	77.2	63.8
	2	39.8	4.0	35.8	27.4	3.2	24.2	31.2	7.4	23.8	187	35.2	152	382	42.0	340	108	19.2	88.8	103.5	36.8	66.7
	3	40.6	1.6	39.0	27.1	1.6	25.5	25.8	1.6	24.2	195	34.4	161	386	42.0	344	127	38.4	88.6	126.9	53.9	73.0
	4	41.4	1.6	39.8	25.9	2.4	23.5	29.6	5.6	24.0	167	14.4	153	367	26.0	341	124	36.8	87.2	156.1	84.3	71.8
	5	41.8	4.8	37.0	25.1	0.8	24.3	25.3	1.6	23.7	199	51.2	148	369	30.0	339	100	16.0	84.0	115.9	46.2	69.7
	6	42.6	4.0	38.6	26.7	3.2	23.5	27.6	3.6	24.0	207	48.0	159	367	32.0	335	120	33.6	86.4	134.1	69.5	64.6
平均值 (mg/L)		40.9	2.9	37.9	26.6	2.5	24.1	27.5	3.7	23.8	189	36.1	153	375	35.3	340	116	29.9	86.0	129.6	61.3	68.3
标准偏差 (mg/L)		1.3	1.5	1.5	0.93	1.2	0.80	2.5	2.4	0.42	14	13	6.2	8.3	6.9	3.0	10	9.7	3.1	18	19	3.8
相对标准偏差 (%)		3.3	51	3.9	3.5	46	3.3	8.9	64	1.8	7.7	36	4.0	2.2	19	0.89	8.8	32	3.6	14	30	5.6

表 1-24 实际样品精密度测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=3000 \text{ mg/L}$)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5000 \text{ mg/L}$)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=18000 \text{ mg/L}$)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5200 \text{ mg/L}$)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=1400 \text{ mg/L}$)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	51.4	11.6	39.9	41.9	17.2	24.7	33.6	10.3	23.3	212	46.8	165	340	21.6	318	177.6	88.3	89.3	147.7	72.6	75.1
	2	50.9	13.7	37.2	34.8	10.6	24.2	34.5	10.7	23.9	179	28.2	151	379	58.9	320	225.8	137.3	88.5	151.9	83.9	68.0
	3	46.5	8.4	38.1	47.9	21.5	26.4	33.4	11.3	22.1	249	88.3	161	355	34.3	321	185.6	94.5	91.1	221.3	146.5	74.8
	4	49.0	12.4	36.6	42.6	14.6	28.0	33.1	11.9	21.2	262	102	160	351	30.7	320	145.4	57.5	87.9	123.3	56.3	67.0
	5	54.0	17.4	36.6	35.2	7.5	27.7	31.2	10.2	21.0	214	55.6	158	349	31.1	318	146.2	65.0	81.1	242.2	165.3	76.9
	6	43.0	6.6	36.4	34.1	7.7	26.4	30.5	10.0	20.6	220	58.4	162	351	21.6	329	125.3	42.5	82.8	183.1	112.5	70.6
平均值 (mg/L)		49.1	11.7	37.5	39.4	13.2	26.2	32.7	10.7	22.0	223	63.3	160	354	33.0	321	167.6	80.8	86.8	178.3	106.2	72.1
标准偏差 (mg/L)		3.9	3.8	1.3	5.6	5.6	1.5	1.5	0.8	1.3	30	27	4.8	13	14	4.1	36	34	3.9	46	43	4.1
相对标准偏差 (%)		8.0	33	3.6	14	42	5.9	4.7	7.0	6.0	13	43	3.0	3.7	42	1.3	22	42	4.5	26	41	5.7

表 1-25 实际样品精密度测试数据

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022 年 10 至 2023 年 1 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=3000 \text{ mg/L}$)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5000 \text{ mg/L}$)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=18000 \text{ mg/L}$)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5200 \text{ mg/L}$)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=1400 \text{ mg/L}$)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	45.6	9.3	36.3	43.0	18.8	24.2	29.9	8.3	21.6	251	102	149	409	97.8	311	140.6	50.6	90.0	175.7	106.0	69.7
	2	46.6	8.1	38.5	41.2	15.2	26.0	34.9	11.2	23.7	269	123	146	378	60.1	318	146.2	58.4	87.8	103.3	38.3	65.0
	3	42.6	7.4	35.2	39.8	14.5	25.3	31.3	6.4	24.9	270	116	154	398	77.5	320	150.4	62.4	88.0	132.4	69.1	63.3
	4	39.5	4.5	35.0	42.3	15.7	26.6	26.7	5.1	21.6	260	104	156	380	60.8	319	136.5	46.8	89.7	146.8	77.5	69.3
	5	39.4	4.5	34.9	33.8	9.8	24.0	29.1	6.2	22.9	261	110	151	399	69.1	330	142.7	51.8	90.9	113.8	46.8	67.0
	6	43.3	6.6	36.7	38.0	14.5	23.5	31.8	7.7	24.1	268	116	152	401	81.6	319	160.8	73.5	87.3	131.0	59.4	71.6
平均值 (mg/L)		42.8	6.7	36.1	39.7	14.8	24.9	30.6	7.5	23.1	263	112	151	394	74.5	320	146.2	57.3	89.0	133.8	66.2	67.6
标准偏差 (mg/L)		3.0	1.9	1.4	3.4	2.9	1.2	2.8	2.1	1.4	7.3	8.0	3.6	12	14	6.1	8.6	9.7	1.4	26	24	3.1
相对标准偏差 (%)		7.0	29	3.8	8.6	20	4.9	9.0	29	5.8	2.8	7.2	2.4	3.1	19	1.9	5.9	17	1.6	19	37	4.6

表 1-26 实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=3000 \text{ mg/L}$)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5000 \text{ mg/L}$)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=18000 \text{ mg/L}$)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5200 \text{ mg/L}$)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=1400 \text{ mg/L}$)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	53.4	13.5	39.9	53.6	22.8	30.8	32.9	10.3	22.6	271	113	158	358	35.1	323	132.2	44.8	87.4	101.0	37.6	63.4
	2	50.9	13.7	37.2	45.0	16.8	28.2	33.7	10.6	23.1	272	115	157	350	28.8	321	197.3	108.3	89.0	206.3	136.7	69.6
	3	46.4	9.1	37.3	41.6	15.3	26.3	31.8	10.5	21.3	278	125	153	359	42.5	317	151.9	70.3	81.6	158.3	85.3	73.0
	4	47.0	9.8	37.2	49.4	20.3	29.1	33.4	12.5	20.9	308	150	158	346	35.5	310	145.1	61.4	83.7	131.2	66.4	64.8
	5	51.2	12.4	38.8	47.6	20.4	27.2	30.9	9.4	21.5	290	135	155	351	40.1	311	156.3	73.9	82.4	172.3	107.2	65.1
	6	49.9	10.9	39.0	45.9	18.0	27.9	34.2	12.1	22.1	299	140	159	349	29.2	320	149.7	64.5	85.2	120.8	49.1	71.7
平均值 (mg/L)		49.8	11.6	38.2	47.2	18.9	28.2	32.8	10.9	21.9	286	129	157	352	35.2	317	155.4	70.5	84.8	148.3	80.4	67.9
标准偏差 (mg/L)		2.7	1.9	1.2	4.1	2.7	1.6	1.2	1.2	0.8	15	14	2.3	5.2	5.6	5.4	22	21	2.9	38	37	4.0
相对标准偏差 (%)		5.4	17	3.0	8.7	15	5.5	3.8	11	3.8	5.3	11	1.4	1.5	16	1.7	14	30	3.4	26	46	5.9

表 1-27 实际样品精密度测试数据

验证单位：三益（山东）测试科技有限公司

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号		试样																				
		地表水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=3000 \text{ mg/L}$)			地表水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=12000 \text{ mg/L}$)			地表水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5000 \text{ mg/L}$)			工业废水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=11000 \text{ mg/L}$)			工业废水 2 ($\rho(\text{Cl}^-)=18000 \text{ mg/L}$)			工业废水 3 ($\rho(\text{Cl}^-)=5200 \text{ mg/L}$)			生活污水 1 ($\rho(\text{Cl}^-)=1400 \text{ mg/L}$)		
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD
测定 结果 (mg/L)	1	39.5	1.6	37.9	27.4	2.7	24.7	24.9	5.7	19.2	209	52.8	156	338	18.1	319	95.9	2.8	93.1	117.1	41.5	75.6
	2	40.6	2.0	38.6	32.0	6.0	26.0	20.4	0.8	19.6	195	43.6	151	326	5.1	321	105.2	11.7	93.5	90.7	22.3	68.4
	3	42.5	2.7	39.8	30.1	3.7	26.4	24.1	2.9	21.2	182	25.3	157	333	10.6	322	127.4	37.2	90.2	92.2	16.9	75.3
	4	43.6	4.2	39.4	27.7	0.8	26.9	25.9	4.7	21.2	179	27.8	151	331	13.3	318	115.9	23.4	92.5	114.6	37.8	76.8
	5	37.9	0.8	37.1	28.0	2.3	25.7	22.3	2.5	19.8	167	14.1	153	327	7.3	320	110.6	20.2	90.4	97.9	25.3	72.6
	6	39.5	1.4	38.1	30.4	5.0	25.4	25.1	3.7	21.4	167	11.7	155	328	11.7	316	112.8	25.5	87.3	122.4	52.6	69.8
平均值 (mg/L)		40.6	2.1	38.5	29.3	3.4	25.9	23.8	3.4	20.4	183	29.2	154	330	11.0	319	111.3	20.1	91.2	105.8	32.7	73.1
标准偏差 (mg/L)		2.1	1.2	1.0	1.8	1.9	0.77	2.1	1.7	0.97	16	16	2.6	4.5	4.6	2.2	11	12	2.3	14	14	3.4
相对标准偏差 (%)		5.2	57	2.6	6.3	55	3.0	8.7	51	4.8	9.0	56	1.7	1.4	42	0.68	9.5	59	2.6	13	41	4.7

1.4 正确度测试数据

各验证实验室分别对化学需氧量浓度为 20.8 mg/L \pm 1.6 mg/L、46.4 mg/L \pm 3.1 mg/L、156 mg/L \pm 10 mg/L 的统一有证标准样品(氯离子浓度范围为 10000 mg/L \sim 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 \sim 20000 mg/L)按全程序进行 6 次平行测定, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。选取典型区域地表水、典型行业工业废水和生活污水统一样品, 每种类型的样品按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 加标后测试, 分别计算不同类型样品的平均值、加标回收率等各项参数。各实验室精密度数据结果见表 1-28 \sim 表 1-39。

表 1-28 标准样品正确度测试数据

验证单位：海河北海局监测科研中心

测试日期：2022 年 9 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	33.0	10.7	22.3	52.9	4.0	48.9	218.3	155.7	62.6	279	114	165	659	40.0	619	
	2	34.4	13.3	21.1	52.3	4.8	47.5	242.9	186.3	56.6	304	151	153	663	47.2	616	
	3	35.3	14.4	20.9	53.1	5.7	47.4	249.2	184.7	64.5	328	164	164	655	35.0	620	
	4	30.3	8.9	21.4	50.9	3.4	47.5	254.4	188.6	65.8	275	112	163	653	61.4	592	
	5	30.6	8.5	22.1	49.1	4.5	44.6	183.4	125.5	57.9	283	122	161	647	41.1	606	
	6	32.7	11.0	21.7	51.9	4.4	47.5	179.9	124.4	55.5	278	124	154	633	28.6	604	
平均值 (mg/L)		32.7	11.1	21.6	51.7	4.5	47.2	221.4	160.9	60.5	291	131	160	652	42.2	610	
有证标准物质/标准 溶液浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600±30			
相对误差 (%)		3.8			1.7			0.83			2.6			1.7			
注：测定前自配上述样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-29 标准样品正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2022 年 9 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	41.5	20.0	21.5	70.3	22.4	47.9	161.0	97.6	63.4	267	104	163	629	10.4	619	
	2	35.1	12.8	22.3	60.1	11.8	48.3	168.0	104.0	64.0	259	96.0	163	654	56.8	597	
	3	34.7	13.6	21.1	69.4	24.0	45.4	159.4	102.0	57.4	212	51.2	161	631	14.4	617	
	4	37.1	15.2	21.9	68.0	23.2	44.8	160.0	96.0	64.0	224	57.6	166	650	38.4	612	
	5	34.3	13.6	20.7	63.3	15.4	47.9	145.0	80.0	65.0	235	73.6	161	628	22.4	606	
	6	41.5	20.0	21.5	66.6	24.0	43.6	141.0	81.1	59.9	263	97.6	165	658	52.8	605	
平均值 (mg/L)		37.4	15.9	21.4	66.3	20.1	46.3	155.7	93.5	62.3	243	80.0	163	642	32.5	609	
有证标准物质/标准 溶液浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600±30			
相对误差 (%)		2.9			0.22			3.8			4.5			1.5			
注：测定前自配上述标样的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-30 标准样品正确度测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 8 月至 2022 年 9 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	28.3	8.6	19.7	48.7	2.5	46.2	192.1	131.4	60.7	248	83.3	165	646	30.9	615	
	2	31.3	10.8	20.5	48.4	3.1	45.3	173.6	109.0	64.6	218	62.1	156	647	39.7	607	
	3	30.3	11.0	19.3	51.6	5.6	46.0	240.5	175.2	65.3	208	53.6	154	616	15.0	601	
	4	30.1	10.6	19.5	50.0	4.3	45.7	256.2	195.3	60.9	217	60.1	157	618	22.0	596	
	5	27.7	6.9	20.8	54.0	6.4	47.7	172.0	115.7	56.2	199	34.0	165	604	7.0	597	
	6	25.4	5.6	19.9	51.4	4.8	46.4	134.4	78.8	55.6	230	68.3	162	608	11.7	596	
平均值 (mg/L)		28.9	8.9	20.0	50.7	4.5	46.2	194.8	134.2	60.6	220	60.2	160	623	21.0	602	
有证标准物质/标准 溶液浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600±30			
相对误差 (%)		4.1			0.37			0.92			2.5			0.38			
注：测定前自配上述样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-31 标准样品正确度测试数据

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022 年 9 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	31.0	9.9	21.1	49.8	4.1	45.7	194.8	135.1	59.7	322	167	155	651	45.8	605	
	2	30.8	9.1	21.7	49.9	2.6	47.3	234.5	179.3	55.2	278	118	160	640	43.9	596	
	3	30.3	9.6	20.7	51.2	5.4	45.8	321.2	255.7	65.5	303	143	160	640	34.7	605	
	4	29.2	8.9	20.3	50.8	4.1	46.7	271.1	211.9	59.2	320	155	165	649	44.7	604	
	5	30.5	9.9	20.6	51.5	5.8	45.7	203.5	147.6	55.9	256	104	152	633	31.8	601	
	6	29.4	8.8	20.6	50.4	3.5	46.9	256.6	197.4	59.2	276	116	160	642	40.3	602	
平均值 (mg/L)		30.2	9.4	20.8	50.6	4.3	46.4	247.0	187.8	59.1	293	134	159	643	40.2	602	
有证标准物质/标准 样品浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600±30			
相对误差 (%)		0			0			1.5			1.9			0.30			
注：测定前自配上述样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-32 标准样品正确度测试数据

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022 年 10 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果 (mg/L)	1	28.9	8.8	20.1	49.7	2.8	46.9	247.8	182.6	65.2	268	105	163	648	47.2	601	
	2	33.6	12.7	20.9	48.7	3.3	45.4	254.2	191.5	62.7	315	162	153	654	57.4	597	
	3	32.3	12.6	19.7	50.6	4.7	45.9	232.3	168.6	63.7	276	112	164	632	23.0	609	
	4	30.7	10.3	20.4	51.4	4.3	47.1	178.4	123.4	55.1	257	97.5	160	618	20.5	598	
	5	29.1	9.2	19.9	55.7	8.4	47.3	273.7	209.7	64.0	350	196	154	610	7.0	603	
	6	30.4	10.9	19.5	53.4	7.7	45.7	203.3	144.0	59.3	324	161	163	624	29.1	595	
平均值 (mg/L)		30.8	10.8	20.1	51.6	5.2	46.4	231.6	170.0	61.7	298	139	160	631	30.7	601	
有证标准物质/标准 溶液浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600±30			
相对误差 (%)		3.4			0			2.8			2.6			0.17			
注：测定前自配上述样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-33 标准样品正确度测试数据

验证单位：三益（山东）测试科技有限公司

测试日期：2022 年 10 月

平行号		试样															备注
		2001169			2001165			60 mg/L			2001151			600 mg/L			
		表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	表观 COD	校正 COD	真实 COD	
测定 结果(mg/L)	1	22.8	1.6	21.2	48.6	3.0	45.6	98.1	36.4	61.7	173	11.4	162	611	15.8	595	
	2	23.9	1.8	22.1	55.1	6.6	48.5	77.3	18.4	58.9	176	11.9	164	605	10.6	594	
	3	23.4	3.4	20.0	49.0	1.8	47.3	76.0	17.5	58.5	169	15.6	153	609	4.4	605	
	4	23.5	2.2	21.3	53.5	4.1	49.4	126.8	62.1	64.7	171	10.1	161	613	5.8	607	
	5	24.7	2.4	22.3	48.9	1.5	47.4	94.2	33.9	60.3	175	11.9	163	614	7.4	607	
	6	22.0	1.1	20.9	47.8	1.7	46.1	81.5	19.0	62.5	171	6.4	165	623	14.7	608	
平均值 (mg/L)		23.4	2.1	21.3	50.5	3.1	47.4	92.3	31.2	61.1	173	11.2	161	613	9.8	603	
有证标准物质/标准 样品浓度 (mg/L)		20.8±1.6			46.4±3.1			60±6			156±10			600			
相对误差 (%)		2.4			2.2			1.8			3.2			0.5			
注：测定前自配上述样品的氯离子浓度依次为 10000 mg/L、15000 mg/L、10000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L。																	

表 1-34 实际样品加标测试数据

验证单位：海河北海局监测科研中心

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	样品 1	表观 COD	48.7	49.1	49.8	53.1	46.4	48.6	20.0	99.0	
		校正 COD	8.3	9.8	11.3	13.3	7.5	10.9			
		真实 COD	40.4	39.3	38.5	39.8	38.9	37.7			
	加标样品 1	表观 COD	68.7	63.7	65.5	66.6	68.9	70.6			
		校正 COD	8.6	4.9	7.6	9.7	8.6	11.5			
		真实 COD	60.1	58.8	57.9	56.9	60.3	59.1			
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	样品 2	表观 COD	39.0	38.8	39.1	42.6	38.0	38.9	20.0	95.0	
		校正 COD	12.3	12.9	14.6	15.4	12.6	13.0			
		真实 COD	26.7	25.9	24.5	27.2	25.4	25.9			
	加标样品 2	表观 COD	54.7	49.9	50.0	51.6	54.0	55.6			
		校正 COD	8.7	6.5	7.1	7.4	7.4	9.3			
		真实 COD	46.0	43.4	42.9	44.2	46.6	46.3			
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	样品 3	表观 COD	26.8	28.6	29.7	28.3	24.3	28.1	20.0	95.0	
		校正 COD	4.3	5.8	8.1	5.5	3.5	6.4			
		真实 COD	22.5	22.8	21.6	22.8	20.8	21.7			
	加标样品 3	表观 COD	44.2	43.6	44.6	43.2	42.9	46.0			
		校正 COD	2.6	2.3	4.0	2.5	2.1	5.3			
		真实 COD	41.6	41.3	40.6	40.7	40.8	40.7			
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$)	样品 4	表观 COD	228	257	256	253	220	235	200	96.0	
		校正 COD	72.0	100	100	88.6	64.6	79.7			
		真实 COD	156	157	156	164	155	155			

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
mg/L)	加标样品 4	表观 COD	416	391	402	375	394	412	398		
		校正 COD	64.0	43.0	57.5	32.7	39.8	60.5	49.6		
		真实 COD	352	348	345	342	354	352	348		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	358	387	388	358	360	374	371	200	97.5
		校正 COD	37.5	66.4	72.3	37.1	41.3	58.0	52.1		
		真实 COD	321	321	316	321	319	316	319		
	加标样品 5	表观 COD	554	539	541	534	540	552	543		
		校正 COD	34.0	26.1	33.2	20.6	24.0	39.7	29.6		
		真实 COD	520	513	508	513	516	512	514		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	171.3	193.1	209.3	170.6	158.8	195.9	183.2	200	97.9
		校正 COD	84.6	102.6	118.9	76.3	65.8	102.8	91.8		
		真实 COD	86.7	90.5	90.4	94.3	93.0	93.1	91.3		
	加标样品 6	表观 COD	336	331	334	326	325	352	334		
		校正 COD	46.5	43.2	47.3	41.6	37.7	65.6	47.0		
		真实 COD	290	288	287	284	287	286	287		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	137.5	107.8	181.7	121.8	136	159.5	140.7	100	102
		校正 COD	67.3	38.9	108.1	46.5	58.1	82.8	66.9		
		真实 COD	70.2	68.9	73.6	75.3	77.9	76.7	73.8		
	加标样品 7	表观 COD	212	223	260	299	245	256	249		
		校正 COD	38.6	53.1	83.3	121	63.7	80.5	73.4		
		真实 COD	173	170	177	178	181	176	176		

注：地表水 1、地表水 2 是入海河流地表水环境质量监测断面，地表水 3 是西部高原湖泊；工业废水 1、工业废水 2、工业废水 3 分别是化工、石化、制药企业废水；下同。

表 1-35 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2022 年 10 月至 2023 年 1 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	样品 1	表观 COD	39.0	39.8	40.6	41.4	41.8	42.6	20.0	92.5	
		校正 COD	1.6	4.0	1.6	1.6	4.8	4.0			
		真实 COD	37.4	35.8	39.0	39.8	37.0	38.6			
	加标样品 1	表观 COD	58.4	57.6	58.0	56.7	58.7	58.4			
		校正 COD	2.0	0.8	0.8	0.8	3.2	1.6			
		真实 COD	56.4	56.8	57.2	55.9	55.5	56.8			
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	样品 2	表观 COD	27.4	27.4	27.1	25.9	25.1	26.7	20.0	93.5	
		校正 COD	4.0	3.2	1.6	2.4	0.8	3.2			
		真实 COD	23.4	24.2	25.5	23.5	24.3	23.5			
	加标样品 2	表观 COD	48.3	47.6	48.7	48.2	47.2	46.3			
		校正 COD	4.8	3.2	7.2	8.0	3.2	3.2			
		真实 COD	43.5	44.4	41.5	40.2	44.0	43.1			
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	样品 3	表观 COD	25.4	31.2	25.8	29.6	25.3	27.6	20.0	86.0	
		校正 COD	2.4	7.4	1.6	5.6	1.6	3.6			
		真实 COD	23.0	23.8	24.2	24.0	23.7	24.0			
	加标样品 3	表观 COD	43.1	44.0	45.1	41.9	42.7	43.5			
		校正 COD	2.1	2.4	4.8	0.8	1.6	2.4			
		真实 COD	41.0	41.6	40.3	41.1	41.1	41.1			
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$)	样品 4	表观 COD	179	187	195	167	199	207	200	110	
		校正 COD	33.6	35.2	34.4	14.4	51.2	48.0			
		真实 COD	145	152	161	153	148	159			

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
mg/L)	加标样品 4	表观 COD	425	457	441	417	411	411	427		
		校正 COD	56.0	76.8	65.6	51.2	46.4	30.4	54.4		
		真实 COD	369	380	375	366	365	381	373		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	378	382	386	367	369	367	375	200	96.5
		校正 COD	40.0	42.0	42.0	26.0	30.0	32.0	35.3		
		真实 COD	338	340	344	341	339	335	340		
	加标样品 5	表观 COD	592	585	579	600	611	607	594		
		校正 COD	54.0	58.0	48.0	56.0	80.0	78.0	62.3		
		真实 COD	538	527	531	544	531	529	531		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	116	108	127	124	100	120	116	200	99.0
		校正 COD	35.2	19.2	38.4	36.8	16.0	33.6	29.9		
		真实 COD	80.8	88.8	88.6	87.2	84.0	86.4	86.0		
	加标样品 6	表观 COD	344	360	345	378	367	364	360		
		校正 COD	54.4	76.8	65.6	96.0	80.0	83.2	76		
		真实 COD	290	283	279	282	287	281	284		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	141	103.5	126.9	156.1	115.9	134.1	129.6	100	81.7
		校正 COD	77.2	36.8	53.9	84.3	46.2	69.5	61.3		
		真实 COD	63.8	66.7	73	71.8	69.7	64.6	68.3		
	加标样品 7	表观 COD	199	196	187	230	199	230	207		
		校正 COD	43.1	52.4	36.5	77.3	46.7	83.7	56.6		
		真实 COD	156	144	150	154	152	146	150		

表 1-36 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	样品 1	表观 COD	51.4	50.9	46.5	49.0	54.0	43.0	20.0	99.0	
		校正 COD	11.6	13.7	8.4	12.4	17.4	6.6			
		真实 COD	39.9	37.2	38.1	36.6	36.6	36.4			
	加标样品 1	表观 COD	57.9	60.1	63.6	60.0	61.4	64.4			61.2
		校正 COD	1.5	3.4	5.7	3.2	3.9	5.5			3.9
		真实 COD	56.4	56.7	57.9	56.8	57.5	58.9			57.3
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	样品 2	表观 COD	41.9	34.8	47.9	42.6	35.2	34.1	20.0	94.0	
		校正 COD	17.2	10.6	21.5	14.6	7.5	7.7			13.2
		真实 COD	24.7	24.2	26.4	28.0	27.7	26.4			26.2
	加标样品 2	表观 COD	49.2	51.2	48.5	49.6	49.0	48.0			49.3
		校正 COD	3.6	6.6	3.2	4.2	4.6	3.6			4.3
		真实 COD	45.6	44.6	45.3	45.4	44.4	44.4			45.0
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	样品 3	表观 COD	33.6	34.5	33.4	33.1	31.2	30.5	20.0	96.5	
		校正 COD	10.3	10.7	11.3	11.9	10.2	10.0			10.7
		真实 COD	23.3	23.9	22.1	21.2	21.0	20.6			22.0
	加标样品 3	表观 COD	58.9	45.2	56.2	49.1	46.8	49.9			51.0
		校正 COD	14.5	5.0	13.8	8.7	6.6	9.6			9.7
		真实 COD	44.4	40.2	42.4	40.4	40.2	40.2			41.3
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$ mg/L)	样品 4	表观 COD	212	179	249	262	214	220	200	96.0	
		校正 COD	46.8	28.2	88.3	102.1	55.6	58.4			63.3
		真实 COD	165	151	161	160	158	162			160

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
	加标样品 4	表观 COD	375	370	374	360	370	371	370		
		校正 COD	16.6	20.8	8.0	9.6	14.1	22.9	15.3		
		真实 COD	358	349	366	350	356	348	352		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	340	379	355	351	349	351	354	200	106
		校正 COD	21.6	58.9	34.3	30.7	31.1	21.6	33.0		
		真实 COD	318	320	321	320	318	329	321		
	加标样品 5	表观 COD	543	557	556	557	545	544	550		
		校正 COD	16.1	23.8	23.8	14.0	18.9	9.0	17.6		
		真实 COD	527	533	532	543	526	535	533		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	177.6	225.8	185.6	145.4	146.2	125.3	167.6	200	102
		校正 COD	88.3	137.3	94.5	57.5	65.0	42.8	80.8		
		真实 COD	89.3	88.5	91.1	87.9	81.1	82.8	86.8		
	加标样品 6	表观 COD	331	333	351	361	343	337	343		
		校正 COD	44.1	45.8	52.0	69.6	50.8	46.5	51.5		
		真实 COD	287	287	299	291	292	290	291		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	147.7	151.9	221.3	123.3	242.2	183.1	178.3	100	96.9
		校正 COD	72.6	83.9	146.5	56.3	165.3	112.5	106.2		
		真实 COD	75.1	68.0	74.8	67	76.9	70.6	72.1		
	加标样品 7	表观 COD	218	259	202	244	263	217	234		
		校正 COD	56.2	87.3	37.6	68.5	96.3	46.6	65.4		
		真实 COD	162	172	164	175	167	170	169		

表 1-37 实际样品加标测试数据

验证单位：西宁市生态环境监测站

测试日期：2022 年 10 至 2023 年 1 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 1 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	样品 1	表观 COD	45.6	46.6	42.6	39.5	39.4	43.3	20	103	
		校正 COD	9.3	8.1	7.4	4.5	4.5	6.6			
		真实 COD	36.3	38.5	35.2	35.0	34.9	36.7			
	加标样品 1	表观 COD	62.6	63.8	60.8	62.4	61.4	60.9			
		校正 COD	6.0	6.5	3.8	5.7	6.0	3.7			
		真实 COD	56.6	57.3	57.0	56.7	55.4	57.2			
实际样品 2 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	样品 2	表观 COD	43.0	41.2	39.8	42.3	33.8	38.0	20	108	
		校正 COD	18.8	15.2	14.5	15.7	9.8	14.5			
		真实 COD	24.2	26.0	25.3	26.6	24.0	23.5			
	加标样品 2	表观 COD	62.6	53.9	57.8	62.4	62.0	58.2			
		校正 COD	10.0	4.5	5.1	9.1	10.7	8.6			
		真实 COD	52.6	49.4	52.7	53.3	51.3	49.6			
实际样品 3 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	样品 3	表观 COD	29.9	34.9	31.3	26.7	29.1	31.8	20	94.0	
		校正 COD	8.3	11.2	6.4	5.1	6.2	7.7			
		真实 COD	21.6	23.7	24.9	21.6	22.9	24.1			
	加标样品 3	表观 COD	47.8	47.9	46.5	45.1	45.2	43.7			
		校正 COD	5.1	3.6	4.5	5.0	4.3	2.6			
		真实 COD	42.7	44.3	42.0	40.1	40.9	41.1			
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$ mg/L)	样品 4	表观 COD	251	269	270	260	261	268	200	103	
		校正 COD	102	123	116	104	110	116			
		真实 COD	149	146	154	156	151	152			

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
	加标样品 4	表观 COD	410	421	431	429	435	420	424		
		校正 COD	64.5	70.1	74.0	68.2	77.1	60.4	69.1		
		真实 COD	346	351	357	361	358	360	356		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	409	378	398	380	399	401	394	200	104
		校正 COD	97.8	60.1	77.5	60.8	69.1	81.6	74.5		
		真实 COD	311	318	320	319	330	319	320		
	加标样品 5	表观 COD	577	575	562	577	574	580	574		
		校正 COD	46.8	51.4	30.7	47.2	50.4	57.2	47.3		
		真实 COD	530	524	531	530	524	523	527		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	140.6	146.2	150.4	136.5	142.7	160.8	146.2	200	101
		校正 COD	50.6	58.4	62.4	46.8	51.8	73.5	57.3		
		真实 COD	90.0	87.8	88.0	89.7	90.9	87.3	89.0		
	加标样品 6	表观 COD	371	365	369	356	342	350	359		
		校正 COD	87.6	74.3	76.8	62.0	50.4	58.2	68.2		
		真实 COD	283	291	292	294	292	292	291		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	175.7	103.3	132.4	146.8	113.8	131	133.8	100	96.4
		校正 COD	106.0	38.3	69.1	77.5	46.8	59.4	66.2		
		真实 COD	69.7	65	63.3	69.3	67	71.6	67.6		
	加标样品 7	表观 COD	303	342	281	347	301	289	311		
		校正 COD	141	172	116	189	135	129	147		
		真实 COD	162	170	165	158	166	160	164		

表 1-38 实际样品加标测试数据

验证单位：山东省东营生态环境监测中心

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 1 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	样品 1	表观 COD	53.4	50.9	46.4	47.0	51.2	49.9	20.0	91.0	
		校正 COD	13.5	13.7	9.1	9.8	12.4	10.9			
		真实 COD	39.9	37.2	37.3	37.2	38.8	39.0			
	加标样品 1	表观 COD	65.8	68.0	67.8	64.0	66.8	68.2			
		校正 COD	8.9	12.0	11.8	8.3	10.4	11.0			
		真实 COD	56.9	56.0	56.0	55.7	56.4	57.2			
实际样品 2 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	样品 2	表观 COD	53.6	45.0	41.6	49.4	47.6	45.9	20.0	102	
		校正 COD	22.8	16.8	15.3	20.3	20.4	18.0			
		真实 COD	30.8	28.2	26.3	29.1	27.2	27.9			
	加标样品 2	表观 COD	57.7	60.8	55.9	58.2	58.6	59.7			
		校正 COD	9.0	12.9	8.1	9.7	9.8	10.5			
		真实 COD	48.7	47.9	47.8	48.5	48.8	49.2			
实际样品 3 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	样品 3	表观 COD	32.9	33.7	31.8	33.4	30.9	34.2	20.0	107	
		校正 COD	10.3	10.6	10.5	12.5	9.4	12.1			
		真实 COD	22.6	23.1	21.3	20.9	21.5	22.1			
	加标样品 3	表观 COD	58.4	59.7	49.9	51.4	49.2	53.6			
		校正 COD	13.6	14.3	7.7	9.4	7.3	10.5			
		真实 COD	44.8	45.4	42.2	42.0	41.9	43.1			
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$)	样品 4	表观 COD	271	272	278	308	290	299	200	93.0	
		校正 COD	113	115	125	150	135	140			
		真实 COD	158	157	153	158	155	159			

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
mg/L)	加标样品 4	表观 COD	405	430	390	378	408	386	400		
		校正 COD	54.4	83.8	47.8	46.8	67.0	38.7	56.4		
		真实 COD	351	346	342	331	341	347	343		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	358	350	359	346	351	349	352	200	98.0
		校正 COD	35.1	28.8	42.5	35.5	40.1	29.2	35.2		
		真实 COD	323	321	317	310	311	320	317		
	加标样品 5	表观 COD	543	542	531	508	533	540	533		
		校正 COD	21.7	28.0	17.5	6.9	19.1	28.4	20.3		
		真实 COD	521	514	513	501	514	512	513		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	132.2	197.3	151.9	145.1	156.3	149.7	155.4	200	95.6
		校正 COD	44.8	108.3	70.3	61.4	73.9	64.5	70.5		
		真实 COD	87.4	89.0	81.6	83.7	82.4	85.2	84.8		
	加标样品 6	表观 COD	330	329	349	393	366	374	357		
		校正 COD	48.2	53.2	72.5	121	87.1	106	81.3		
		真实 COD	282	276	277	272	279	268	276		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	101.0	206.3	158.3	131.2	172.3	120.8	148.3	100	109
		校正 COD	37.6	136.7	85.3	66.4	107.2	49.1	80.4		
		真实 COD	63.4	69.6	73	64.8	65.1	71.7	67.9		
	加标样品 7	表观 COD	228	296	222	244	228	259	246		
		校正 COD	52.3	116	36.5	71.8	49.3	87.6	68.9		
		真实 COD	176	180	185	172	179	171	177		

表 1-39 实际样品加标测试数据

验证单位：三益（山东）测试科技有限公司

测试日期：2022 年 10 月至 2022 年 12 月

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P _i (%)
			1	2	3	4	5	6			
实际样品 1 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000\text{mg/L}$)	样品 1	表观 COD	39.5	40.6	42.5	43.6	37.9	39.5	20	88.0	
		校正 COD	1.6	2.0	2.7	4.2	0.8	1.4			
		真实 COD	37.9	38.6	39.8	39.4	37.1	38.1			
	加标样品 1	表观 COD	55.3	58.1	56.4	58.1	56.1	58.2			
		校正 COD	0.9	1.4	0.7	0.6	0.8	1.1			
		真实 COD	54.4	56.7	55.7	57.5	55.3	57.1			
实际样品 2 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000\text{mg/L}$)	样品 2	表观 COD	27.4	32.0	30.1	27.7	28.0	30.4	20	91.5	
		校正 COD	2.7	6.0	3.7	0.8	2.3	5.0			
		真实 COD	24.7	26.0	26.4	26.9	25.7	25.4			
	加标样品 2	表观 COD	44.7	48.7	45.6	44.4	46.2	45.0			
		校正 COD	1.0	3.5	1.2	1.3	1.5	1.2			
		真实 COD	43.7	45.2	44.0	43.1	44.7	43.8			
实际样品 3 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000\text{mg/L}$)	样品 3	表观 COD	24.9	20.4	24.1	25.9	22.3	25.1	20	106	
		校正 COD	5.7	0.8	2.9	4.7	2.5	3.7			
		真实 COD	19.2	19.6	21.2	21.2	19.8	21.4			
	加标样品 3	表观 COD	45.6	43.6	44.3	44.4	43.9	46.4			
		校正 COD	3.5	3.7	1.7	2.0	3.1	4.9			
		真实 COD	42.0	39.9	42.6	42.4	40.8	41.5			
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$)	样品 4	表观 COD	209	195	182	179	167	167	200	98.5	
		校正 COD	52.8	43.6	25.3	27.8	14.1	11.7			
		真实 COD	156	151	157	151	153	155			

平行号			测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
mg/L)	加标样品 4	表观 COD	359	373	382	364	362	365	368		
		校正 COD	10.1	22.0	28.5	14.2	13.8	12.6	16.9		
		真实 COD	349	351	354	350	348	352	351		
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	样品 5	表观 COD	338	326	333	331	327	328	330	200	95.0
		校正 COD	18.1	5.1	10.6	13.3	7.3	11.7	11.0		
		真实 COD	319	321	322	318	320	316	319		
	加标样品 5	表观 COD	509	522	521	513	514	524	517		
		校正 COD	2.3	11.5	11.0	7.3	4.8	14.9	8.6		
		真实 COD	507	511	510	506	509	509	509		
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	样品 6	表观 COD	95.9	105.2	127.4	115.9	110.6	112.8	111.3	200	97.4
		校正 COD	2.8	11.7	37.2	23.4	20.2	25.5	20.1		
		真实 COD	93.1	93.5	90.2	92.5	90.4	87.3	91.2		
	加标样品 6	表观 COD	307	319	318	306	311	307	311		
		校正 COD	20.7	32.1	27.6	20.7	24.1	24.3	24.9		
		真实 COD	286	287	290	285	287	283	286		
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	样品 7	表观 COD	117.1	90.7	92.2	114.6	97.9	122.4	105.8	100	105
		校正 COD	41.5	22.3	16.9	37.8	25.3	52.6	32.7		
		真实 COD	75.6	68.4	75.3	76.8	72.6	69.8	73.1		
	加标样品 7	表观 COD	212	210	233	199	198	224	212		
		校正 COD	37.2	28.9	51.3	26.7	18.6	43.9	34.4		
		真实 COD	175	181	182	172	179	180	178		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家验证实验室对空白加标浓度为10 mg/L、20 mg/L的样品测定,方法的检出限和测定下限见表2-1。

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	10 mg/L			20 mg/L		
	氯离子浓度 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	1000	4	16	1000	3	12
	5000	5	20	5000	4	16
	10000	4	16	10000	5	20
	20000	5	20	20000	4	16
2	1000	4	16	1000	5	20
	5000	4	16	5000	5	20
	10000	5	20	10000	5	20
	20000	3	12	20000	4	16
3	1000	4	16	1000	3	12
	5000	5	20	5000	5	20
	10000	5	20	10000	4	16
	20000	5	20	20000	4	16
4	1000	4	16	1000	4	16
	5000	3	12	5000	4	16
	10000	2	8	10000	3	12
	20000	4	16	20000	4	16
5	1000	4	16	1000	4	16
	5000	2	8	5000	5	20
	10000	3	12	10000	2	8
	20000	2	8	20000	4	16
6	1000	4	16	1000	4	16
	5000	4	16	5000	3	12
	10000	5	20	10000	4	16
	20000	3	12	20000	5	20

结论:6家验证实验室取样体积为10.0 mL,空白加标浓度为10 mg/L、氯离子浓度分别为1000 mg/L~20000 mg/L时,方法的检出限为2 mg/L~5 mg/L,测定下限为8 mg/L~20 mg/L;空白加标浓度为20 mg/L、氯离子浓度分别为1000 mg/L~20000 mg/L时,方法的检出限为2 mg/L~5 mg/L,测定下限为8 mg/L~20 mg/L。在没有离群值的情况下,选取检出限最大值为方法检出限,检出限的4倍为测定下限,故本标准的检出限为5 mg/L,测定下限为20 mg/L。

2.2 方法精密度测定数据汇总

6家实验室对高、中、低5种不同浓度的有证标准物质/标准样品以及典型区域地表水、典型行业工业废水和生活污水统一样品7种实际水样进行精密度的测试，汇总数据见表2-2~表2-3。

表 2-2 精密度测试数据汇总表（有证标准物质/标准样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	总均值 (mg/L)	实验室间标准 偏差 (mg/L)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
2001169 $\rho(\text{COD})=20.8 \text{ mg/L} \pm 1.6 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	21.6	21.5	20.0	20.8	20.1	21.3	20.9	0.69	3.3	2	2
	标准偏差 (mg/L)	0.55	0.56	0.59	0.50	0.51	0.84					
	相对标准偏差 (%)	2.6	2.6	2.9	2.4	2.5	3.9					
2001165 $\rho(\text{COD})=46.4 \text{ mg/L} \pm 3.1 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Cl})=15000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	47.2	46.3	46.2	46.4	46.4	47.4	46.6	0.51	1.1	4	4
	标准偏差 (mg/L)	1.4	2.0	0.82	0.70	0.81	1.4					
	相对标准偏差 (%)	3.0	4.3	1.8	1.5	1.7	3.0					
60 mg/L 参考值 $\rho(\text{COD})=60 \text{ mg/L} \pm 6$ mg/L; $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	60.5	62.3	60.6	59.1	61.7	61.1	60.9	1.1	2	10	10
	标准偏差 (mg/L)	4.4	3.0	4.1	3.7	3.8	2.3					
	相对标准偏差 (%)	7.3	4.8	6.7	6.2	6.1	3.8					
2001151 $\rho(\text{COD})=156 \text{ mg/L} \pm 10 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	160	163	160	159	160	159	160	1.5	1	13	13
	标准偏差 (mg/L)	5.2	2.0	4.8	4.5	4.8	6.3					
	相对标准偏差 (%)	3.3	1.2	3.0	2.9	3.0	3.9					
600 mg/L 参考值 $\rho(\text{COD})=600 \text{ mg/L} \pm 30$ mg/L; $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	610	609	602	602	601	603	604	3.9	0.7	20	22
	标准偏差 (mg/L)	11	8.0	7.6	3.4	5.0	6.4					
	相对标准偏差 (%)	1.8	1.3	1.3	0.57	0.84	1.1					

表 2-3 精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	总均值 (mg/L)	实验室间标准 偏差 (mg/L)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000$ mg/L)	平均值 (mg/L)	39.1	37.9	37.5	36.1	38.2	38.5	37.9	1.0	2.7	4	5
	标准偏差 (mg/L)	1.0	1.5	1.3	1.4	1.2	1.0					
	相对标准偏差 (%)	2.5	3.9	3.6	3.8	3.0	2.6					
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000$ mg/L)	平均值 (mg/L)	25.9	24.1	26.2	24.9	28.2	25.9	25.9	1.4	5.4	3	5
	标准偏差 (mg/L)	1.0	0.80	1.5	1.2	1.6	0.77					
	相对标准偏差 (%)	3.7	3.3	5.9	4.9	5.5	3.0					
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000$ mg/L)	平均值 (mg/L)	22.0	23.8	22.0	23.1	21.9	20.4	22.2	1.2	5.2	3	4
	标准偏差 (mg/L)	0.8	0.42	1.3	1.4	0.8	0.97					
	相对标准偏差 (%)	3.6	1.8	6.0	5.8	3.8	4.8					
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000$ mg/L)	平均值 (mg/L)	157	153	160	151	157	154	155	3.3	2.1	11	14
	标准偏差 (mg/L)	3.4	6.2	4.8	3.6	2.3	2.6					
	相对标准偏差 (%)	2.2	4.0	3.0	2.4	1.4	1.7					
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000$ mg/L)	平均值 (mg/L)	319	340	321	320	317	319	323	8.6	2.7	12	26
	标准偏差 (mg/L)	2.4	3.0	4.1	6.1	5.4	2.2					
	相对标准偏差 (%)	0.77	0.89	1.3	1.9	1.7	0.68					
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200$ mg/L)	平均值 (mg/L)	91.3	86.0	86.8	89.0	84.8	91.2	88.2	2.7	3.1	8	11
	标准偏差 (mg/L)	2.7	3.1	3.9	1.4	2.9	2.3					
	相对标准偏差 (%)	3.0	3.6	4.5	1.6	3.4	2.6					
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400$ mg/L)	平均值 (mg/L)	73.8	68.3	72.1	67.6	67.9	73.1	70.5	2.8	4.0	10	12
	标准偏差 (mg/L)	3.6	3.8	4.1	3.1	4.0	3.4					
	相对标准偏差 (%)	4.9	5.6	5.7	4.6	5.9	4.7					

结论：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 60mg/L、600mg/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、22mg/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)统一地表水实际样品进行了 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 4mg/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)统一工业废水实际样品进行了 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。

2.3 方法正确度测定数据汇总

6家实验室对高、中、低 5 种不同浓度的有证标准物质/标准样品进行正确度的测试，并且对典型区域地表水、典型行业工业废水和生活污水统一样品 7 种实际水样不同浓度的加标样品进行正确度的测试，汇总数据见表 2-4~表 2-5。

表 2-4 正确度测试数据汇总表（有证标准物质/标准样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	总均值 (mg/L)	相对误差均值 (%)	相对误差标准差 (%)	相对误差最终值 (%)
2001169 $\rho(\text{COD})=20.8 \text{ mg/L} \pm 1.6 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	21.6	21.5	20.0	20.8	20.1	21.3	20.9	2.7	1.5	2.7%±3.0%
	相对误差 (%)	3.8	2.9	4.1	0	3.4	2.4				
2001165 $\rho(\text{COD})=46.4 \text{ mg/L} \pm 3.1 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{Cl})=15000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	47.2	46.3	46.2	46.4	46.4	47.4	46.6	0.75	0.95	0.75%±1.9%
	相对误差 (%)	1.7	0.22	0.37	0	0	2.2				
60 mg/L 参考值 $\rho(\text{COD})=60 \text{ mg/L} \pm 6$ mg/L; $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	60.5	62.3	60.6	59.1	61.7	61.1	60.9	2.9	0.89	2.9%±1.8%
	相对误差 (%)	0.83	3.8	0.92	1.5	2.8	1.8				
2001151 $\rho(\text{COD})=156 \text{ mg/L} \pm 10 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{Cl})=10000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	160	163	160	159	160	159	160	1.9	1.2	1.9%±2.4%
	相对误差 (%)	2.6	4.5	2.5	1.9	2.6	3.2				
600 mg/L 参考值 $\rho(\text{COD})=600 \text{ mg/L} \pm 30$ mg/L; $\rho(\text{Cl})=20000 \text{ mg/L}$	平均值 (mg/L)	610	609	602	602	601	603	604	0.76	0.66	0.76%±1.3%
	相对误差 (%)	1.7	1.5	0.38	0.30	0.17	0.50				

表 2-5 正确度测试数据汇总表（实际水样加标样品）

实验室号			1	2	3	4	5	6	加标回收率均值 (%)	加标回收率标准偏差 (%)	加标回收率最终值 (%)
实际样品 地表水 1 ($\rho(\text{Cl})=3000 \text{ mg/L}$)	加标量 20 mg/L	加标回收率 (%)	99.0	92.5	99.0	103	91.0	88.0	95.4	5.8	95.4%±5.8%
实际样品 地表水 2 ($\rho(\text{Cl})=12000 \text{ mg/L}$)		加标回收率 (%)	95.0	93.5	94.0	108	102	91.5	97.3	6.3	97.3%±12.6%
实际样品 地表水 3 ($\rho(\text{Cl})=5000 \text{ mg/L}$)		加标回收率 (%)	95.0	86.0	96.5	94.0	107	106	97.4	7.9	97.4%±15.8%
实际样品 4 工业废水 1 ($\rho(\text{Cl})=11000 \text{ mg/L}$)	加标量 200 mg/L	加标回收率 (%)	96.0	110	96.0	103	93.0	98.5	99.4	6.2	99.4%±12.4%
实际样品 5 工业废水 2 ($\rho(\text{Cl})=18000 \text{ mg/L}$)		加标回收率 (%)	97.5	96.5	106	104	98.0	95.0	99.5	4.4	99.5%±8.8%
实际样品 6 工业废水 3 ($\rho(\text{Cl})=5200 \text{ mg/L}$)		加标回收率 (%)	97.9	99.0	102	101	95.6	97.4	98.8	2.4	98.8%±4.8%
实际样品 7 生活污水 1 ($\rho(\text{Cl})=1400 \text{ mg/L}$)	加标量 100 mg/L	加标回收率 (%)	102	81.7	96.9	96.4	109	105	98.5	9.5	98.5%±19.0%

结论：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 60mg/L、600mg/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%。

3 方法验证结论

(1) 编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室验证结果表明，COD 的方法检出限为 5 mg/L，测定下限为 20 mg/L。满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的三类水质标准 20 mg/L 要求，也满足我国各排放标准中限值要求。

(3) 6家实验室对统一有证标准样品、典型区域地表水、典型行业工业废水和生活污水统一样品进行了精密度和正确度验证，验证结果表明，本方法具有良好的精密度和正确度。

(4) 共 6 家单位参加了方法验证工作，未提出改进意见。

本方法各项特性指标达到预期要求。