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

Chemical analysis methods for rare earth waste residue and waste water—

Part 2: Determination of chemical oxygen demand（COD）

（送审稿）

**发布**

**中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局**

**中国国家标准化管理委员会**

**201X-XX-XX 实施**

**201X-XX-XX发布**

**GB/T XXXX.2—201X**

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 65

前 言

GB/T XXXX《稀土废渣、废水化学分析方法》共分为5个部分：

——第1部分：氟离子的测定 离子选择电极法；

——第2部分：化学需氧量(COD)的测定；

——第3部分：弱放射性的测定；

——第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法；

——第5部分：氨氮量的测定 纳氏试剂光度法。

本部分为第2部分。

本标准是按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草的。

本部分包含两个分析方法，方法1为重铬酸钾滴定法，方法2为氯气校正法。当两个方法测定范围重叠时候，以方法1为仲裁方法。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC229）提出并归口。

本部分负责起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院。

本部分方法1参加起草单位：赣州有色冶金研究所、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心。

本部分方法1主要起草人：

本部分方法2参加起草单位：内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司、包头华美稀土高科有限公司。

本部分方法2主要起草人：刘春、王丹、郭昱、刘丹娜、王东杰、王佳敏、张萌、徐宁、张桂梅、肖红梅、刘会、刘武齐、李靖、龚建华、孙二凤、李智霞、岳美芬。

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

1. 范围

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中化学需氧量(COD)的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中化学需氧量（COD）的测定。共包含两个方法：方法1重铬酸钾滴定法，方法2氯气校正法。方法1、方法2测定范围见表1。

表1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 氯离子浓度，mg/L | 氟离子浓度，mg/L | 铵根浓度，mg/L | COD测定范围，mg/L |
| 方法1 | ＜12000 | ＜15000 | - | 30～1000 |
| 12000～20000 | ＜15000 | - | 50～1000 |
| 方法2 | 900～35000 | - | ＜1500 | 30～1000 |

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T299固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

1. 方法1：重铬酸钾滴定法
	1. 方法原理

稀土废渣参照HJ/T299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。在强酸性溶液中，用一定量的重铬酸钾氧化水样中的还原性物质，用硝酸银和硝酸铋为掩蔽剂消除氯离子干扰（每毫升20%硝酸银溶液理论掩蔽氯离子的量为41mg），过量的重铬酸钾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化学需氧量。

* 1. 试剂和材料

3.2.1 硫酸（ρ=1.83g/mL），优级纯。

3.2.2 硝酸（ρ=1.42g/mL），优级纯。

3.2.3 浸提剂：将质量比为2：1的硫酸（3.2.1）和硝酸（3.2.2）混合液加入纯水中，酸度调至pH=3.20±0.05。

3.2.4 试亚铁灵指示剂：称取1.458g邻菲啰啉，0.695g硫酸亚铁溶于纯水中，稀释至100mL棕色瓶中。

3.2.5 重铬酸钾标准溶液1：（1/6K2Cr2O7=0.0500mol/L），称取预先在120℃烘干2h的基准重铬酸钾2.4515g溶于纯水中，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

3.2.6 重铬酸钾标准溶液2：（1/6K2Cr2O7=0.10mol/L），称取预先在120℃烘干2h的基准重铬酸钾4.9030g溶于纯水中，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

3.2.7 硫酸-硫酸银溶液：于2500mL浓硫酸（3.2.1）中加入25g硫酸银。放置1～2天，不时摇动使其溶解完全。

3.2.8 硝酸银溶液：称取20g硝酸银溶于100mL纯水中。

3.2.9 硝酸铋溶液：称取2g硝酸铋于烧杯中，加入60mL纯水，在不断搅拌下缓缓加入40mL硫酸（用时现配）。

3.2.10 COD标准贮存溶液：称取预先105℃烘干2h的基准邻苯二甲酸氢钾0.4251g于纯水中，溶解转入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液为500mg/L的COD标准溶液。

3.2.11 COD标准溶液：移取10.00mLCOD标准贮存溶液（3.2.10）于50mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液为100mg/L的COD标准溶液，用时现配。

3.2.12 硫酸亚铁铵标准滴定溶液1：（ (NH4)2Fe(SO4)2. 6H2O=0.010mol/L），称取7.8428g硫酸亚铁铵溶于纯水中，边搅拌边缓慢加入20mL浓硫酸（3.2.1），冷却后移入2000mL容量瓶中，加纯水稀释至刻度，摇匀。使用时，用重铬酸钾标准溶液1（3.2.5）标定。

3.2.13 硫酸亚铁铵标准滴定溶液2：（ (NH4)2Fe(SO4)2. 6H2O=0.020mol/L），称取15.6856 g硫酸亚铁铵溶于纯水中，边搅拌边缓慢加入20mL浓硫酸（3.2.1），冷却后移入2000mL容量瓶中，加纯水稀释至刻度，摇匀。使用时，用重铬酸钾标准溶液2（3.2.6）标定。

* 1. 仪器设备

3.3.1 COD恒温加热器。

3.3.2 全玻璃磨口回流瓶、回流冷凝管。

3.3.3 50mL酸式滴定管。

3.3.4 电动搅拌机。

3.3.5 pH计（精度为±0.05）。

* 1. 试样

### 3.4.1 稀土废水：实验室样品应在玻璃瓶中采集或保存，尽快分析。实验前将样品充分摇匀。如需保存，应加硝酸使水样酸化至pH＜2，2～5℃下可保存7 天。若样品含大量有机物或有浑浊沉淀，应先干过滤后检测。

3.4.2 稀土废渣：试样105℃烘干后粉碎，颗粒过40目筛。准确称取试样后转移至烧杯，按液固比为10:1（L/kg）计算需注浸提剂的体积，准确转移相应体积的浸提剂（3.2.3）至烧杯中，用转速为30±2r/mim电动搅拌机（3.3.4）搅拌6小时后再浸泡14小时，过滤，取浸取液，待测。

* 1. 分析步骤

3.5.1 试料

按表2移取试样（3.4）(样品检测前应对氯量进行检测)。

表2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| COD含量/mg/L | 试液体积/mL | 稀释总体积/mL | 分取试液体积/mL | 重铬酸钾标准滴定溶液 | 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 |
| 50～150 | 10.0 | / | / | 3.2.5 | 3.2.12 |
| ＞150～350 | 10.0 | / | / | 3.2.6 | 3.2.13 |
| ＞350～700 | 50.0 | 100 | 10.0 | 3.2.6 | 3.2.13 |
| ＞700～1250 | 20.0 | 100 | 10.0 | 3.2.6 | 3.2.13 |
| ＞1250～2000 | 10.0 | 100 | 10.0 | 3.2.6 | 3.2.13 |

3.5.2 测定次数

移取两份试料（3.5.1）进行平行测定，取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验，记录空白滴定时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数。

3.5.4 测定

3.5.4.1 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定

准确移取5.00mL重铬酸钾标准溶液（3.2.5）或（3.2.6）于250mL的锥形瓶中，加入纯水50mL，缓慢加入20mL浓硫酸（3.2.1），混匀。冷却后，加3滴试亚铁灵指示剂（3.2.4），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（3.2.12）或（3.2.13）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录消耗用量。（每次使用前须重新标定）按下式（1）计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度：

………………………………………（1）

式中：

*C1*——重铬酸钾溶液的浓度（mol/L）；

*C2*——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度（mol/L）；

 *V2*——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积（mL）。

3.5.4.2 COD的测定

3.5.4.2.1 按表2移取试样（3.4）置于回流管中，根据回流管中氯量按表3加入硝酸银溶液（3.2.8），硝酸铋溶液（3.2.9），摇匀。加入5.00mL重铬酸钾标准溶液（3.2.5）或（3.2.6），20mL硫酸-硫酸银溶液（3.2.7）和加入少量沸石，摇匀，置于恒温加热器中180℃恒温加热回流10分钟（从沸腾计时），COD测定装置图见图1。

表3

|  |  |
| --- | --- |
| CL/mg | 硝酸银+硝酸铋/mL |
| <50 | 2+2 |
| 50～100 | 3+3 |
| 100～200 | 5+5 |

3.5.4.2.2 取下冷却后，用50mL纯水将试液移至250mL的锥形瓶中，冷却至室温，加3滴试亚铁灵指示剂（3.2.4），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（3.2.12）或（3.2.13）滴定，将溶液由黄色经蓝绿色滴定至红褐色为终点，记录试液滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积。

3.5.4.2.3 移取10.0mLCOD标准溶液（3.2.11）于回流管中，随同试样进行检测。

图1：空气冷凝回流装置图

1 回流冷凝管；2 恒温加热器

* 1. 分析结果的计算与表述

按公式（2）计算样品COD的质量浓度*ρ*（mg/L）：

……………（2）

式中：

*C*——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度（mol/L）；

*V0*——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，（mL）；

*V1*——滴定试液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，（mL）；

*V2*——移取试液的体积（mL）；

8——1/2氧的摩尔质量（g/mol）。

* 1. 精密度
		1. 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表4数据采用线性内插法求得。

表4

|  |  |
| --- | --- |
| COD含量（浓度）/mg/L | 重复性限（*r*）/% |
| 32.80  | 7.03  |
| 56.06  | 10.16  |
| 331.67  | 26.71  |
| 509.30 | 28.42 |
| 763.22 | 50.27 |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 |

* + 1. 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表5所列允许差。

表5

|  |  |
| --- | --- |
| COD含量（浓度）/mg/L | 相对允许差/% |
| 30.0~50.0 | 20.0 |
| >50.0~100.0 | 10.0 |
| >100.0~500.0 | 8.0 |
| >500.0~1000.0 | 6.0 |
| >1000.0 | 5.0 |

1. 方法2：氯气校正法

4.1方法原理

稀土废液经硝酸银-硝酸铋沉淀、络合大量氯离子后，未被消除的氯离子仍参与反应，导致化学需氧量计算结果偏高，此值以“表观COD”表述。利用氯气校正，间接计算参与反应的氯对测定的影响，以“氯离子校正值”表述。通过差减表观COD与氯离子校正值计算稀土废液的真实COD。

* 1. 试剂和材料

4.2.1 硝酸银，分析纯。

4.2.2 硫酸银，分析纯。

4.2.3 硝酸铋，分析纯。

4.2.4 重铬酸钾，基准级。

4.2.5 硫酸亚铁铵，分析纯。

4.2.6 硫代硫酸钠，分析纯。

4.2.7 无水碳酸钠，分析纯。

4.2.8 碘化钾，分析纯。

4.2.9 碘酸钾，基准级。

4.2.10 硫酸（ρ 1.84g/mL）。

4.2.11 硝酸（ρ 1.40g/mL）。

4.2.12 硫酸溶液（5+95）。

4.2.13 盐酸溶液（1mol/L）。

4.2.14 *c* (H2SO4)≈1mol/L硫酸溶液：取55mL浓硫酸（4.2.10）搅拌下缓慢加入945mL水中。

4.2.15 硝酸铋溶液（10g/L）：称取0.3g硝酸铋（4.2.3）于20mL水中，搅拌下加入10mL硫酸（4.2.10）使其完全溶解。现用现配。

4.2.16 硫酸银-硫酸溶液（10g/L）：向1000mL硫酸（4.2.10）中加入10g硫酸银（4.2.2），静置使其完全溶解，摇匀待用。

4.2.17 重铬酸钾标准溶液：

4.2.17.1 重铬酸钾标准溶液c (1/6K2Cr2O7)= 0.2500mol/L：称取12.2575g重铬酸钾（4.2.4）（经140℃~150℃干燥2h，干燥器中冷却至室温）于500mL烧杯中，加入适量水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.17.2 重铬酸钾标准溶液c (1/6K2Cr2O7)= 0.02500 mol/L：称取1.2257g重铬酸钾（4.2.4）（经140℃~150℃干燥2h，干燥器中冷却至室温）于500mL烧杯中，加入适量水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.18硫酸亚铁铵标准滴定溶液。

4.2.18.1 硫酸亚铁铵标准滴定溶液c［(NH4)2Fe(SO4)2］≈ 0.10mol/L

4.2.18.1.1 配制：称取39g硫酸亚铁铵［(NH4)2Fe(SO4)2•6H2O］（4.2.5）于500mL烧杯中，加150mL硫酸（4.2.12）溶解，移入1000mL容量瓶中，用硫酸（4.2.12）稀释至刻度，混匀。

4.2.18.1.2 标定：移取10.00mL重铬酸钾标准溶液（4.2.17.1）于三角瓶中，用水稀释至80mL，摇动下缓慢加入30mL硫酸（4.2.10），流水冷却至室温。滴加3滴邻菲罗啉指示剂（4.2.20），用硫酸亚铁铵溶液（4.2.18.1.1）滴定至溶液由黄色经蓝绿色变为红褐色，即为终点。平行滴定四份，所消耗的硫酸亚铁铵溶液（4.2.18.1.1）的体积极差值不大于0.10mL。取其平均值。

4.2.18.1.3 随同标定做空白试验。

4.2.18.1.4 按式（3）计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18.1.1）的实际浓度*c4*，单位为mol/L：

…………………………………………（3）

式中：

*V4* — 滴定时空白消耗硫酸亚铁铵溶液（4.2.18.1.1）的体积，单位为毫升（mL）；

*V5* — 滴定时重铬酸钾标准溶液（4.2.17.1）消耗硫酸亚铁铵溶液（4.2.18.1.1）的体积，单位为毫升（mL）；

*V6* — 移取重铬酸钾标准溶液（4.2.17.1）的体积，单位为毫升（mL）；

*c3* — 重铬酸钾标准溶液（4.2.17.1）的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

4.2.18.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液c［(NH4)2Fe(SO4)2］≈ 0.010mol/L：将4.2.18.1溶液稀释10倍，用重铬酸钾标准溶液（4.2.17.2）标定，滴定及浓度计算分别按照4.2.18.1.2~4.2.18.1.4进行。

4.2.19 硫代硫酸钠标准滴定溶液c［Na2S2O3］≈ 0.05mol/L。

4.2.19.1 配制：称取12.4g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）（4.2.6）于新煮沸并冷却的水中溶解，再加1g无水碳酸钠（4.2.7），转入1000mL棕色容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。黑暗避光处放置一周后标定。

4.2.19.2 标定：准确称取0.10g碘酸钾（4.2.9）（精确至0.0001g，经150℃~180℃干燥1h，干燥器中冷却至室温） 于300mL碘量瓶中，加60mL水低温溶解，冷却后加入2g碘化钾（4.2.8），10mL盐酸溶液（4.2.13），避光静置10min后，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19.1）滴定至淡黄色，加5mL淀粉指示剂（4.2.21），继续滴定至淡蓝色，即为终点。平行滴定四份，所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19.1）的体积极差值不大于0.10mL。取其平均值。

4.2.19.3 按式（4）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19.1）的实际浓度c5，单位为mol/L：

…………………………………………(4)

式中：

*m* — 碘酸钾（4.2.9）的称样量，单位为克（g）；

*V7* — 滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19.1）的体积，单位为升（L）；

214.01 — 碘酸钾（4.2.9）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

6 — 硫代硫酸钠与碘酸钾反应的化学计量数。

4.2.20 邻菲罗啉指示剂（15g/L）：称取0.7g七水合硫酸亚铁于50mL水中，加入1.5g邻菲罗啉，搅拌至溶解，加水稀释至100mL。

4.2.21 淀粉指示剂（10g/L）：称取1g可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入100mL沸水，电炉上煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中。现用现配。

4.2.22 氢氧化钠吸收液（50g/L）。

4.2.23 浸提剂：将质量比为2:1的硫酸（4.2.10）和硝酸（4.2.11）的混合液加入去离子水（1L水约2滴混合液）中，使pH为3. 20±0.05。

4.2.24 防爆沸玻璃珠：Ф4mm~Ф8mm，洗净、烘干备用。

4.2.25 氮气（纯度>99.9%）。

* 1. 仪器

4.3.1 500mL插管三角烧瓶。

4.3.2 球形冷凝管。

4.3.3 气体流量计：流量范围6mL/min~60mL/min的浮子流量计。

4.3.4 加热装置。

4.3.5振荡设备：转速为30±2r/min的翻转式振荡装置（配有密封垫的玻璃瓶）。

4.4试样

4.4.1 稀土废渣：于4℃密封、冷藏保存。

4.4.2稀土废水：水样采集于玻璃瓶中，采集体积不少于100mL，加入硫酸（4.2.10）调节pH<2，置于4℃下保存。应在5d内完成检测工作，分析前充分摇匀水样。

4.5分析步骤

4.5.1 试料

4.5.1.1 稀土废渣：称取样品100g置于提取瓶内，按液固比为10:1（L/Kg）加入浸提剂（4.2.23），将

提取瓶固定在翻转震荡器上，调节转速30±2r/min，于室温下震荡4h，浸出液用定性滤纸过滤。

4.5.1.2 稀土废水：样品有浑浊、悬浮物用定性滤纸过滤后移取。

4.5.2 测定次数

移取两份试料（4.5.1）进行平行测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料（4.5.1）做空白实验。

4.5.4测定

4.5.4.1 参照表6移取适量浸取液（4.5.1.1）或水样（4.5.1.2）于插管三角烧瓶（4.3.1）中并加水至溶液体积约为20mL，根据水样中氯离子浓度，按AgNO3:Cl=1.3:1（物质的量之比）称取硝酸银（4.2.1），振荡1~2min，加入10mL硝酸铋溶液（4.2.15）摇匀。准确移取20.00mL重铬酸钾标准溶液（4.2.17），放入3~5粒防爆沸玻璃珠（4.2.24）。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测液化学需氧量范围/(mg/L) | 待测液移取体积/mL | 加水体积/mL | 重铬酸钾标准滴定溶液 | 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 |
| 30～100 | 20.00 | 0 | 4.2.17.2 | 4.2.18.2 |
| <100～500 | 20.00 | 0 | 4.2.17.1 | 4.2.18.1 |
| <500～1000 | 10.00 | 10 | 4.2.17.1 | 4.2.18.1 |

表6

4.5.4.2 按图1搭建实验装置，打开冷凝水，从冷凝管上端缓慢加入硫酸银-硫酸溶液（4.2.16），摇动插管三角烧瓶（4.3.1）使溶液混合均匀。向吸收瓶中加入20mL氢氧化钠吸收液（4.2.22），用水稀释至300mL，导气管下端插入吸收液面以下。调节氮气（4.2.25）流量为40mL/min~50 mL/min，加热回流1h。停止加热后，调节氮气（4.2.25）流量至60mL/min，常温吹扫5min。

4.5.4.3 表观COD的测定：插管三角烧瓶（4.3.1）冷却后，从冷凝管上端加入100mL水，稍冷，取下，于水槽中流水冷却至室温。滴加3滴邻菲罗啉指示剂（4.2.20），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18）滴定至溶液由黄色经蓝绿变为红褐色即为终点。记录消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18）的体积。

4.5.4.4 氯离子校正值的测定：取下吸收瓶，加入1g碘化钾（4.2.8）于溶液震荡溶解，再加入硫酸（4.2.14）调节溶液pH值<3，避光放置10min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19）滴定至溶液呈淡黄色，加入1mL淀粉指示剂（4.2.21），继续滴定至蓝色刚好消失。记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19）的体积。

图1 回流吸收装置

1—插管三角烧瓶；2—冷凝管；3—导出管；4，5—硅橡胶接管；6—吸收瓶

4.6分析结果的计算与表述

按式（5）~（7）计算样品中化学需氧量，单位为mg/L：

…………………………………（5）

……………………………………（6）

 COD=表观COD-氯离子校正值…………………………………（7）

式中：

*c4* — 硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18）的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*c5* — 硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19）的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V8* — 试料溶液（4.5.1）消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18）的体积，单位为升（L）；

*V9* — 空白试液（4.5.3）消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.18）的体积，单位为升（L）；

*V10* — 吸收液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.19）的体积，单位为升（L）；

*V11* — 移取试料溶液（4.5.1）的体积，单位为升（L）；

8000 — 1/4O2的摩尔质量，单位为毫克每升（mg/L）。

* 1. 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(*r*)，超过重复性限(*r*)的情况不超过5%。重复性限(*r*)按表7数据采用线性内插法求得；超过表7含量的测定值，其重复性限(*r*)用外推法计算求得。

表7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 检测项目 | 浓度/ (mg/L) | 重复性限（*r*）/(mg/L) |
| 化学需氧量 | 32.8 | 3.9 |
| 71.6 | 5.9 |
| 331.6 | 39.2 |
| 627.0 | 26.0 |
| 1017.0 | 28.0 |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为室内重复性标准差。 |

4.7.2允许差

实验室之间的分析结果差值不大于表8所列允许差。

表8

|  |  |
| --- | --- |
| 化学需氧量/(mg/L) | 相对允许差/% |
| 30.0~200.0 | 15 |
| >200.0~500.0 | 10 |
| >500.0~1000.0 | 8 |

1. 5质量保证与控制

每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。