

## 浙江测试团体标准

T/ZJATA 0001—2020

---

### 水质 化学需氧量（COD）测定 预制试剂分光光度法

Water quality—Determination of the chemical oxygen demand  
—Precast reagent- spectrophotometric method

2020 - 08 - 01 发布

2020 - 09 - 01 实施

浙江省分析测试协会发布

# 目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	2
5 干扰与消除.....	2
6 试剂或材料.....	3
7 仪器和设备.....	3
8 采样和样品.....	4
9 测定条件.....	4
10 分析步骤.....	5
11 结果计算与表示.....	6
12 精密度和准确度.....	6
13 质量保证和质量控制.....	7
14 废物处理.....	8
15 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录）预制试剂的质量检验方法.....	9
附录 B（资料性附录）自行建立校准曲线的样品测定方法.....	11

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写》、HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》给出的规则起草,考虑到生态环境监测类标准的专业性和特殊要求,标准的主要内容基本按HJ 168-2010的要求进行编制。

本标准由浙江省分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位:浙江省生态环境监测中心、浙江迪特西科技有限公司、杭州市环境监测中心站和台州市环境监测中心站。

本标准验证单位:浙江省舟山海洋生态环境监测站、杭州市环境监测中心站、金华市环境监测中心站、台州市环境监测中心站、湖州市环境保护监测中心站、浙江环境监测工程有限公司和武汉华正检测技术有限公司。

本标准主要起草人:韦利杭、张胜军、朱晓丹、傅强、周游、彭华军、徐方曦、张明、史斌、许娟娟、付军。

本标准为首次发布。

# 水质 化学需氧量（COD）测定 预制试剂分光光度法

警告：本标准中使用的预制试剂含有硫酸汞和浓硫酸，实验人员应注意安全防护，避免与试剂直接接触，实验过程中应防止试剂泄漏，残渣残液应根据国家或地方的有关规定进行安全处理。

## 1 范围

本标准规定了水质中化学需氧量（COD）的预制试剂分光光度测定方法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中COD的测定。

本标准不适用于稀释后氯离子质量浓度大于1 500mg/L的含盐水。

当取样体积为 2.00ml 时，本标准的方法检出限为 4mg/L，测定下限为 16mg/L，未经稀释水样的测定上限为 1 600mg/L。

## 2 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 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法

HJ 924 COD光度法快速测定仪技术要求及检测方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

## 3 术语和定义

### 3.1

**化学需氧量** chemical oxygen demand ; COD

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，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。

注：单位为毫克每升（mg/L）。

### 3.2

**预制试剂** precast reagent

通过预先在生产工厂完成某种分析所需几种试剂的称量、溶解、混合、分装等流程，得到独立包装、即开即用的化学试剂产品。

### 3.3

### 实验室空白试验 laboratory blank test

将实验用水代替实际样品，按照与实际样品一致的分析步骤进行测定的过程。

## 3.4

### 全程序空白试验 whole program blank test

将实验用水代替实际样品，置于样品容器中并按照与实际样品一致的程序进行测定的过程。

注：一致的程序包括运至采样现场、暴露于现场环境、装入采样瓶中、保存、运输以及所有的分析步骤等。

## 4 原理

水样加入到预制试剂管里，在重铬酸钾和强酸性介质的氧化体系中，以硫酸银作为催化剂，经高温消解后，用分光光度法测定 COD 值。

测定时根据水样中化学需氧量浓度水平的高低，选用高量程（含高浓度重铬酸钾试剂）或低量程（含低浓度重铬酸钾试剂）测定 COD 值。

对于 COD 值  $>100\text{mg/L}$  的水样，采用高量程测定。在  $620\text{nm}$  波长处测定重铬酸钾被还原产生的三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的吸光度，水样中 COD 值与三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的吸光度增加值成正比例，将三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的吸光度换算成水样的 COD 值。

对于 COD 值  $\leq 100\text{mg/L}$  的水样，采用低量程测定。在  $420\text{nm}$  波长处测定重铬酸钾未被还原的六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ）和被还原产生的三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的两种铬离子的总吸光度，水样中 COD 值与六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ）的吸光度减少值成正比例，与三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的吸光度增加值成正比例，与总吸光度减少值成正比例，将总吸光度值换算成水样的 COD 值。

注 1：在酸性重铬酸钾条件下，方法具有较高的氧化能力，可氧化大部分有机物等还原性物质，尤其是直链脂肪族化合物，在硫酸银的催化作用下能被有效氧化。但芳烃和吡啶难以被氧化，一些挥发性有机化合物如苯、甲苯、乙醚等氧化率较低。水样中的有机氮通常转化成铵离子，铵离子不被重铬酸钾氧化。

注 2：测定某些工业废水中的难氧化物时，化学需氧量的测定结果可能会与用其他标准方法测定的结果不同，此时 COD 值的大小取决于被测水样的组分和所采用的分析方法。因而在评价化学需氧量的测定结果时，应考虑到这一点。

## 5 干扰与消除

本标准方法对某些干扰物是敏感的，主要是氯化物。水样中含有氯离子会使测定结果偏高。氯离子还可与反应体系中的硫酸银作用产生氯化银沉淀，从而削弱了银的催化活性而产生负干扰。但在剧烈消解的 COD 测定条件下，氯离子在强酸性介质中很容易被重铬酸钾氧化成氯气和三价铬离子而使上述的负干扰受到约束，从而导致测定结果偏高。无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐等也可使测定结果偏高，但通常不作为干扰物质看待，其需氧量应是 COD 值的一部分。

对于氯离子的干扰，通常采用硫酸汞作掩蔽剂，使之与氯离子反应生成难以离解的可溶性氯汞络合物，可减少氯离子的干扰。选用低量程（ $420\text{nm}$ ）测定 COD，也可减少氯离子对测定结果的影响。方法中硫酸汞的加入量为氯离子量的 26.6 倍（即用  $0.08\text{g}$  硫酸汞可络合  $3\text{mg}$  的氯离子），其掩蔽效果与水样中化学需氧量的浓度水平以及氯离子的含量有关。当水样中氯离子含量达到  $1\ 500\text{mg/L}$  的情况下，即使 COD 值低至  $30\text{mg/L}$  时，方法也能有效地抑制住氯离子的干扰。水样中氯离子的含量可采用 GB/T 11896 进行准确测定或按 HJ 828 附录 A 进行判定。

在  $620\text{nm}$  处测试时，Mn（III）、Mn（VI）或 Mn（VII）形成红色物质会引起正偏差，其  $500\text{mg/L}$  的锰溶液（硫酸盐形式）引起正偏差 COD 值为  $1\ 083\text{mg/L}$ ，其  $50\text{mg/L}$  的锰溶液（硫酸盐形式）引起正偏差

COD 值为 121mg/L；而在 420nm 处，则 500mg/L 的锰溶液（硫酸盐形式）的影响比较小，引起的偏差 COD 值为 -7.5mg/L，50mg/L 的锰溶液（硫酸盐形式）的影响可忽略不计。

## 6 试剂或材料

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准和分析纯试剂，实验用水均为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

注：在全玻璃蒸馏器中加入重铬酸钾或高锰酸钾的酸性溶液进行重蒸馏，制备不含有机的水，可改善实验用水的质量。

### 6.1 高量程和低量程预制试剂

高量程预制试剂适用于测定 COD 值为 100mg/L~1 600mg/L 的样品。低量程预制试剂适用于测定 COD 值为 16mg/L~100mg/L 的样品。主要组成成分应包括：

- a) 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )， $\rho = 1.84\text{g/ml}$ ，优级纯；
- b) 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )，基准试剂或优级纯；
- c) 硫酸银 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )；
- d) 硫酸汞 ( $\text{HgSO}_4$ )。

预制试剂在常温避光条件下，可稳定保存 1 年。

预制试剂使用前应进行消耗性材料的质量检验，检验方法参见附录 A。

### 6.2 化学需氧量标准试剂

6.2.1 邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )，基准试剂或优级纯。

6.2.2 化学需氧量标准贮备液 I。 $\rho(\text{COD}) = 4\ 000\text{mg/L}$ 。称取经  $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾（见 6.2.1）1.7008g，用 250ml 水溶解，并转移至 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液在  $4^\circ\text{C}$  下冷藏保存，可稳定 1 个月。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值为 1.176g 氧/克（即 1g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176g）。故该标准贮备液理论 COD 值为 4 000mg/L。

6.2.3 化学需氧量标准贮备液 II。 $\rho(\text{COD}) = 400\text{mg/L}$ 。量取 10.00ml 化学需氧量标准贮备液 I（见 6.2.2）至 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液在  $4^\circ\text{C}$  下冷藏保存，可稳定 1 个月。

6.2.4 高量程化学需氧量标准系列使用液。COD 值分别为 100mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L、1 000 mg/L、1 200mg/L 和 1 600mg/L。分别量取 2.50ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、25.00ml、30.00ml 和 40.00ml 的化学需氧量标准贮备液 I（见 6.2.2），加入到相应的 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此系列溶液在  $4^\circ\text{C}$  冷藏条件下保存，可稳定 1 个月。

6.2.5 低量程化学需氧量标准系列使用液。COD 值分别为 12mg/L、20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L 和 100mg/L。分别量取 3.00ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、20.00ml 和 25.00ml 的化学需氧量标准贮备液 II（见 6.2.3），加入到相应的 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此系列溶液使用当天配制。

注：化学需氧量标准试剂（见 6.2）中所述的各浓度水平的标准溶液，也可直接用市售有证标准溶液替代。

6.3 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。密度和纯度级别见 6.1 a)。

## 7 仪器和设备

- 7.1 恒温消解器。应符合 HJ/T 399 和 HJ 924 的相关要求，应具有自动恒温加热、计时鸣叫等功能，有透明且通风的防消解液飞溅的防护盖。恒温消解器加热孔深度一般不低于或高于消解管内反应液高度 5mm，加热后应在 10min 内达到设定的温度（ $165^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ）。
- 7.2 消解比色管。应符合 HJ/T 399 和 HJ 924 的相关要求，其材质应由耐酸玻璃制成，在  $165^{\circ}\text{C}$  下能承受 600kPa 的压力，管盖应耐热耐酸，使用过程中应加强外观检查，所有消解比色管和管盖均无任何破损或裂纹，其用于光度测定的部位应光滑透明且无擦痕、粗糙和沾污。
- 7.3 分光光度计。为专用光度计，应符合 HJ/T 399 和 HJ 924 的相关要求，具备数据存储、曲线存储、查阅、校准等功能，能清晰显示浓度值和吸光度值。分光光度计具 420nm 和 620nm 波长，配套的比色器为专用的消解比色管。在正常工作时，吸光度示值稳定性、测量重复性和测量误差应符合 HJ 924 中规定的性能指标要求。仪器测量范围应满足方法测定范围的要求，高量程 100mg/L~1 600mg/L，低量程 16mg/L~100mg/L。
- 7.4 消解比色管支架。能耐  $165^{\circ}\text{C}$  以上高温，方便消解比色管的放置和取出，不可擦伤消解比色管光度测量的部位。
- 7.5 A 级吸量管、容量瓶和量筒。
- 7.6 离心机。可放置消解比色管进行离心分离，转速范围为 0~4 000r/min。
- 7.7 手动移液器（枪）。最小分度体积不大于 0.01ml。
- 7.8 搅拌器（机）。
- 7.9 一般实验常用仪器和设备。

## 8 采样和样品

### 8.1 水样的采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 828 的相关规定进行水样的采集和保存。尽可能使用玻璃瓶采集水样，采样体积不应少于 100ml，并尽快分析（尤其是不稳定的样品）。如不能立即分析，应加入硫酸（见 6.3）至  $\text{pH} \leq 2$ ，一般可保存 2d。若将上述酸化的水样在  $4^{\circ}\text{C}$  下冷藏保存，保存时间可延长至 5d（注意冷藏保存还包括运输过程，以确保冷藏效果）。如果水样采用  $-20^{\circ}\text{C}$  冷冻方式保存，则应使用聚乙烯瓶，保存时间可达 30d。

在吸取水样进行分析前，应振摇贮存样品的瓶子使其均匀，必要时应将水样进行均质化处理，可使用电磁搅拌器进行搅拌，以确保组分均匀。如果还需测定与化学需氧量相关的项目如高锰酸盐指数、生化需氧量、总有机碳时，同样应特别注意保持样品均匀的一致性。

### 8.2 水样稀释

如果预料到水样的 COD 值超过方法的测定上限 1 600mg/L 时，应取适量水样进行稀释。一般每次稀释取样量不少于 10ml，稀释倍数不大于 10 倍。水样应进行逐级稀释。

## 9 测定条件

根据水样中化学需氧量的浓度范围选择高、低量程进行测定，分析测定条件见表 1。

表1 分析测定条件

测定范围 (mg/L)	取样体积 (ml)	消解比色管规格 (mm)	测定波长 (nm)	消解温度 (℃)	消解时间 (min)
高量程 (100~1 600)	2.00	Φ 16×100	620	165±2	15
低量程 (16~100)	2.00	Φ 16×100	420		

## 10 分析步骤

### 10.1 校准曲线

专用分光光度计具有制作校准曲线功能，测定时可使用预制试剂生产商提供的校准曲线，使用前需用高量程标准系列使用液（见6.2.4）和低量程标准系列使用液（见6.2.5）分别对高、低量程曲线进行核查。当测试条件、仪器性能、试剂、人员等实验条件发生较大改变时，会对校准曲线的符合性带来一定的影响，尤其对低浓度水平的测定影响会更大，应定期核查校准曲线的符合性。

核查时，选取曲线相应的低、中、高浓度点的标准溶液进行测定，其测定结果与曲线对应点浓度之间的误差应不超过表2规定的限值。自行建立校准曲线的样品测定方法参见附录B。

表2 校准曲线的符合性要求

高量程校准曲线		低量程校准曲线	
COD浓度点(mg/L)	相对误差(%)	COD浓度点(mg/L)	相对误差(%)
100	±5	12	±2 mg/L (绝对误差)*
600	±5	40	±10
1 200	±5	80	±5

说明：标准溶液的COD浓度点为12mg/L，浓度较低，故控制指标用绝对误差表示；考虑到校准曲线低浓度范围测定的重要性，并依据方法验证的数据统计结果，规定方法的允许误差按绝对误差 ±2mg/L的质控要求进行控制。

### 10.2 样品测定

10.2.1 打开恒温消解器，使温度稳定在 165℃±2℃之间。

10.2.2 选定装有预制试剂的消解比色管，经外观检查合格后，打开密封盖。

10.2.3 准确加入 2.00ml 的水样，盖紧密封盖，按住管盖颠倒摇匀消解比色管中的溶液。

10.2.4 将消解比色管放入恒温消解器的加热孔中，待温度回升至 165℃±2℃开始计时，加热消解 15min。

10.2.5 取出消解比色管进行降温，按住管盖颠倒摇匀消解比色管中的溶液，用无毛吸水纸擦净管外壁，静置，冷却至室温。

10.2.6 用实验用水代替水样，按照 10.2.1 至 10.2.5 的步骤进行空白试验。

10.2.7 以消解的实验室空白样为参比调零，高量程测定在 620nm 波长处直接读取浓度值，低量程测定在 420nm 波长处直接读取浓度值。

注1：当样品进行比色测定时，若预制试剂的空白经确认后符合质量要求的情况下，可选择COD浓度值较低的已消解的实验室空白样作为参比溶液。

注2：水样消解过程中，若管内溶液颜色变绿，说明水样中化学需氧量的浓度太高，应将水样适当稀释后重新测定。

注3：若消解液浑浊或有沉淀影响比色测定时，应进行充分冷却、静置或离心处理，若处理后仍不能变为澄清样品或消解液颜色异常，则不适合使用本标准的方法进行测定。

## 11 结果计算与表示

### 11.1 结果计算

水样中化学需氧量（COD）以质量浓度 $\rho$ 计，按公式（1）计算：

$$\rho = \rho' \times f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho$ —水样的COD值，单位为毫克每升(mg/L)；

$\rho'$ —分光光度计直接测定的COD值，单位为毫克每升(mg/L)；

$f$ —水样的稀释倍数。

### 11.2 结果表示

当COD测定结果小于100mg/L时，保留至整数位；当测定结果大于或等于100mg/L时，保留三位有效数字。

## 12 精密度和准确度

### 12.1 精密度

高量程测定的精密度：7家实验室分别对化学需氧量浓度为103±5mg/L、267±12mg/L和1 000±20mg/L有证标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为0.2%~3.1%、0.5%~2.6%和0.2%~0.7%，实验室间相对标准偏差分别为3.0%、2.1%和0.9%，重复性限 $r$ 分别为6mg/L、11mg/L和15mg/L，再现性限 $R$ 分别为10mg/L、18mg/L和30mg/L。

低量程测定的精密度：7家实验室分别对化学需氧量浓度为12.9±0.9mg/L、23.5±1.6mg/L和70.2±3.1mg/L有证标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为3.0%~9.7%、2.2%~5.9%和0.7%~3.4%，实验室间相对标准偏差分别为5.5%、3.6%和2.8%，重复性限 $r$ 分别为2mg/L、3mg/L和4mg/L，再现性限 $R$ 分别为3mg/L、3mg/L和6mg/L。

7家实验室对多种不同类型、不同行业的化学需氧量浓度为7mg/L~3.98×10<sup>3</sup>mg/L的实际水样进行测定，包括地表水、地下水、生活污水、污水处理厂废水、印染废水、纺织废水、制药废水、造纸废水、石化废水、皮革废水、电镀废水、农药废水、垃圾渗滤液等。所得结果：化学需氧量浓度为7mg/L~15 mg/L的样品相对标准偏差为4.8%~23%；化学需氧量浓度为17mg/L~84mg/L的样品相对标准偏差为1.0%~9.2%；化学需氧量浓度为95mg/L~469mg/L的样品相对标准偏差为0.6%~7.4%；化学需氧量浓度为546mg/L~3.98×10<sup>3</sup>mg/L的样品相对标准偏差为0.4%~4.6%。

### 12.2 准确度

高量程测定的准确度：7家实验室分别对化学需氧量浓度为 $103\pm 5\text{mg/L}$ 、 $267\pm 12\text{mg/L}$ 和 $1\ 000\pm 20\text{mg/L}$ 有证标准样品进行测定，相对误差分别为 $-4.1\%\sim 4.9\%$ 、 $-3.4\%\sim 2.6\%$ 和 $-1.0\%\sim 2.0\%$ ，相对误差最终值分别为 $0.11\%\pm 6.1\%$ 、 $-1.2\%\pm 4.1\%$ 和 $0.29\%\pm 1.9\%$ 。

低量程测定的准确度：7家实验室分别对化学需氧量浓度为 $12.9\pm 0.9\text{mg/L}$ 、 $23.5\pm 1.6\text{mg/L}$ 和 $70.2\pm 3.1\text{mg/L}$ 有证标准样品进行测定，相对误差分别为 $-16\%\sim -1.6\%$ 、 $-5.5\%\sim 3.8\%$ 和 $-4.0\%\sim 4.3\%$ ，相对误差最终值分别为 $-5.5\%\pm 10.1\%$ 、 $-0.26\%\pm 7.1\%$ 和 $0.04\%\pm 5.6\%$ 。

## 13 质量保证和质量控制

### 13.1 空白试验和方法检出限核查

#### 13.1.1 空白试验

空白试验应包括实验室空白试验和全程序空白试验，按水样的浓度水平和质控要求选择低量程或高量程进行试验。

实验室空白试验时，将实验用水代替实际样品，按样品测定（见10.2）的步骤进行测定。每批样品应至少做2个实验室空白样。按预制试剂和样品测定的情况，定期核查实验室空白样的符合性；核查时，以测定未消解和消解的实验室空白样的差值作为试验的质控指标。并规定：在低量程（420nm处）的条件下测定时，每对未消解和消解的实验室空白样差值的绝对值不应超过 $5\text{mg/L}$ ；在高量程（620nm处）的条件下测定时，每对未消解和消解的实验室空白样差值的绝对值不应超过 $10\text{mg/L}$ 。试验步骤参见A.2.2。

全程序空白试验时，将实验用水代替实际样品，按照与实际样品一致的程序（见3.4）进行测定。每批样品应至少做1个全程序空白样，应随即进行符合性检查。并规定：在低量程（420nm处）条件下测定时，其测定结果不应超过方法检出限；在高量程（620nm处）的条件下测定时，其测定结果不应超过 $10\text{mg/L}$ 。

#### 13.1.2 方法检出限核查

当预制试剂或其他实验条件的改变对测定结果的准确度有明显影响时，应重新确认方法的检出限。必要时，应根据样品测定的具体情况，定期核查方法的检出限，并作为日常质量监控的一种手段。

核查方法检出限时应在低量程（420nm处）条件下进行测试。可选取化学需氧量浓度为估计方法检出限1~5倍的样品进行试验。在一段时间（如3~5d）内累积完成7次重复测定，并按公式 $\text{MDL}=3.143\times S$ 计算方法检出限（式中3.143为99%置信水平时的t值；S为样品重复测定的标准偏差）。同时应判断其合理性。

核查时所测得的检出限值，不应大于本标准的方法检出限数值。

注1：如果上述低浓度样品7次重复测定结果的相对标准偏差小于10%，说明重复测定的平行性太好或用来测试方法检出限的样品浓度偏高，这将导致所计算出的检出限不切实际地偏低。因此需要重新进行测试，或调整样品的浓度重新试验。通常情况下相对标准偏差在10%~25%范围内是合理的。

注2：确定检出限时通常以实验用水或不含基体成分的低浓度标准样品来代替实际样品进行全程序的处理、操作和测定。此时测得的检出限代表的是一种较为理想的状态，不能反映实际样品中可能存在的基体干扰。因此选用低浓度的含基体成分的样品来进行试验将更具有可信度。

### 13.2 精密度和准确度控制

#### 13.2.1 精密度控制

每批样品应做10%的平行样。若样品数少于10个，应至少做1个平行样。平行样测定结果的相对偏差应当满足表3中规定的精密度要求。

表3 化学需氧量测定结果的精密度要求

样品浓度范围 (mg/L)	相对偏差 (%)
$4 < \text{COD} \leq 50$	$\leq 20$
$50 < \text{COD} \leq 100$	$\leq 15$
$\text{COD} > 100$	$\leq 10$

### 13.2.2 准确度控制

每批样品测定时，应至少分析1个有证标准样品或质控样品（如含氯标准样品），其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求，确保样品测定结果的准确性。

注1：测定过程应注意所选标样的浓度水平应尽可能与实际样品接近；对于含氯量较高且COD值相对较低水样的测定，可根据水样中化学需氧量的浓度水平和氯离子的含量，制备含氯标准样品进行准确度控制。

注2：样品的重复测定将有利于提高测试的准确度和结果的可靠性。当筛查出有问题的样品，或测定结果有存疑时，应开展留样复测，测定时应增加重复测定的次数。

## 14 废物处理

实验产生的废弃试管与试剂应统一收集，委托有资质单位集中处理。

## 15 注意事项

15.1 装有预制试剂的密封消解管在加热过程中均有一定的压力，尤其是测定苯、甲苯等挥发性物质含量较高的样品时，应密切关注和避免管内压力急剧增加而发生危险，应加强防护，做好必要的安全措施。密封消解管使用前应仔细检查，任何有裂痕或有脏物均不得使用。

15.2 装有预制试剂的密封管在加热消解时，必须盖紧螺旋盖保持密封，加热消解完毕应冷却至室温后，才能拧开盖子。

15.3 样品加热消解时应保证加热器恒温，均匀加热，使密封消解管中的溶液缓慢沸腾（处于微沸回流状态），但不宜爆沸。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。

15.4 当需要自行建立校准曲线测定样品时，制作的校准曲线一般不少于6个浓度点，应尽量覆盖被测样品的浓度范围，且最低浓度点的浓度水平应达到方法检出限的3~4倍；校准曲线回归方程的相关系数 $|r|$ 值一般应 $\geq 0.999$ 。

## 附 录 A

### （资料性附录）

#### 预制试剂的质量检验方法

##### A.1 检验目的

确保预制试剂的质量满足本标准的技术要求。

##### A.2 检验技术要求、检验项目和试验方法

###### A.2.1 检验技术要求

预制试剂使用前应进行质量检验，以满足方法测定结果的精准度要求。检验时随机抽取含预制试剂的消解管进行试验（包括低量程和高量程的测定）。检验项目包括空白试验和含氯标准样品的准确度试验。试验步骤按 10.2 规定进行。

###### A.2.2 空白试验

以测定未消解和消解的实验室空白样的差值作为空白试验的检验指标。一般至少做 2 个实验室空白样的差值，要求平行试验中每对未消解和消解的实验室空白样差值的绝对值不应超过以下规定的限值：在低量程（420nm 处）条件下测定时，规定每对实验室空白样差值的绝对值不应超过 5mg/L；在高量程（620nm 处）条件下测定时，规定每对实验室空白样差值的绝对值不应超过 10mg/L。

试验过程中，应确保方法的校准曲线符合规定要求，并同时测定 1 个低浓度水平的标准样品加以验证（低量程宜选择 12mg/L 左右的标样；高量程宜选择 100mg/L 左右的标样）。以未消解的实验室空白作参比，测定同一个实验室空白样品的未消解和消解的空白差值，并进行平行试验。

试验步骤：在含预制试剂的消解管中随机取 3 支，加入 2.00ml 实验用水，制备实验室空白样，然后在分光光度计上测量这 3 支未消解的实验室空白样（以空气作参比调零，直接测吸光度值），选其中 1 支高量程吸光度值最小或低量程吸光度值最大，即浓度最低的未消解的实验室空白样作参比，测定另 2 支未消解和消解的实验室空白样的浓度值，并计算相对应的未消解和消解的实验室空白样的差值（以 mg/L 表示）。

###### A.2.3 含氯标准样品的准确度试验

在低量程（420nm 处）条件下，选择化学需氧量浓度为 30mg/L，氯离子含量为 1 000mg/L 的含氯标准样品（合成水样）进行试验。要求至少重复测定 3 次，取平均值。规定测定结果的平均值与标准值（30 mg/L）之间绝对误差的限值不超过±5mg/L。

在高量程（620nm 处）条件下，选择化学需氧量浓度为 150mg/L，氯离子含量为 1 000mg/L 的含氯标准样品（合成水样）进行试验。要求至少重复测定 3 次，取平均值。规定测定结果的平均值与标准值（150mg/L）之间相对误差的限值不超过±10%。

含氯标准样品制备时宜用有证标准样品中添加固体氯化钠（基准试剂或优级纯）的方法制备含氯标

准样品，或选用邻苯二甲酸氢钾和氯化钠试剂进行配制（见 HJ 924 中试剂的配制方法）。配制的含氯标准样品中要求 COD 标准值（或理论值）分别为 30mg/L 和 150mg/L，且氯离子含量均达到 1 000mg/L。为确保试剂配制过程中准确加入氯离子的含量，可用硝酸银滴定法（见 GB/T 11896）对制备的含氯标准样品进行验证（实测氯离子的浓度）。

### A.3 检验结果评判

#### A.3.1 空白试验的结果评判

对于低量程，若每对未消解和消解的实验室空白样差值的绝对值均 $\leq 5\text{mg/L}$ ，则判定该预制试剂的空白质量符合要求。否则，判定该预制试剂的质量不合要求，应查找原因进行纠正。

对于高量程，若每对未消解和消解的实验室空白样差值的绝对值均 $\leq 10\text{mg/L}$ ，则判定该预制试剂的空白质量符合要求。否则，判定该预制试剂的质量不合要求，应查找原因进行纠正。

#### A.3.2 含氯标准样品试验的结果评判

对于低量程，若测定结果的平均值与标准值（30mg/L）的绝对误差在 $\pm 5\text{mg/L}$ 范围内，则判定该预制试剂的质量能满足方法的准确度要求。否则，判定该预制试剂的质量不合要求，应查找原因进行纠正。

对于高量程，若测定结果的平均值与标准值（150mg/L）的相对误差在 $\pm 10\%$ 范围内，则判定该预制试剂的质量能满足方法的准确度要求。否则，判定该预制试剂的质量不合要求，应查找原因进行纠正。

## 附 录 B

### （资料性附录）

#### 自行建立校准曲线的样品测定方法

##### B.1 概述

当实验室需要自行建立校准曲线测定水样时，可按以下给出的样品测定方法进行试验。

##### B.2 化学需氧量标准溶液的配制

B.2.1 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ），基准试剂或优级纯。

B.2.2 化学需氧量标准贮备液I， $\rho(\text{COD})=4\ 000\text{mg/L}$ 。该标准溶液的配制见 6.2.2。

B.2.3 化学需氧量标准贮备液II， $\rho(\text{COD})=400\text{mg/L}$ 。该标准溶液的配制见 6.2.3。

B.2.4 高量程化学需氧量标准系列使用液。该标准系列的配制见 6.2.4。

B.2.5 低量程化学需氧量标准系列使用液。该标准系列的配制见 6.2.5。

##### B.3 校准曲线的制作

B.3.1 分别量取 2.00ml 标准系列使用液（见 B.2.4、B.2.5）中各相应浓度的标准溶液，按样品测定的相同步骤（见 10.2.1~10.2.6）进行消解操作。

B.3.2 以消解的实验室空白样为参比调零，测定各相应浓度标准溶液的吸光度值。高量程在 620nm 波长处测定，低量程在 420nm 波长处测定。

B.3.3 用高量程标准系列使用溶液各 COD 的浓度值对应其测定的吸光度值制作高量程的校准曲线；同样，用低量程标准系列使用溶液各 COD 的浓度值对应其测定的吸光度值制作低量程的校准曲线。

注：制作校准曲线时应以COD的浓度值为纵坐标，吸光度值为横坐标，建立样品COD的浓度值与吸光度值的线性关系，得到回归方程后即可计算出水样中以mg/L表示的COD的质量浓度。

##### B.4 样品测定

按样品测定的相同步骤（见10.2.1~10.2.6）进行水样和空白试样的消解操作，并以消解的实验室空白样为参比调零，测定水样的吸光度值。

##### B.5 结果计算

水样中化学需氧量（COD）以质量浓度 $\rho$ 计，按公式（B.1）计算：

$$\rho = (bA_s + a) \times f \quad \dots \dots \dots \text{(B.1)}$$

式中：

$\rho$ —水样的COD值，单位为毫克每升(mg/L)；

$b$ —校准曲线的斜率；

$A_s$ —水样测定的吸光度值；

$a$ —校准曲线的截距；

$f$ —水样稀释倍数。