

ICS 编号
CCS 编号

团 体 标 准

T/CHES XXX—20XX

水质 化学需氧量的测定 连续流 动分析分光光度法

Water quality—Determination of the chemical oxygen
demand—Continuous flow analysis spectrophotometric method

（报批稿）

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国水利学会 发 布

目 次

前 言	1
1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	2
4 方法原理	2
4.1 连续流动分析仪工作原理	2
4.2 化学反应原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	3
8.1 样品的采集与保存	3
8.2 样品的制备	3
9 分析步骤	4
9.1 仪器调试	4
9.2 校准	4
9.3 样品的测定	4
10 结果计算与表示	4
10.1 结果计算	4
10.2 结果表示	4
11 精密度和正确度	4
11.1 精密度	4
11.2 正确度	5
12 质量保证和质量控制	5
12.1 校准	5
12.2 空白试验	5
12.3 平行样	5
12.4 加标回收	5
13 注意事项	5
14 废液处理	5
附录 A（资料性） 精密度和正确度数据表	6
参考文献	7

前 言

根据中国水利学会团体标准制修订计划安排，本文件按照 GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和 T/CHES 53—2021 《水质监测分析方法标准编制技术导则》的规定起草。

本文件共分为 14 章和 1 个附录，主要内容包括连续流动分析分光光度法测定水中化学需氧量的测定范围、方法原理、水样中氯离子的干扰消除、方法测定所用的试剂和材料、样品的采集与保存以及具体的分析步骤等。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国水利学会归口。执行过程中如有意见或建议，请寄送至中国水利学会（地址：北京市西城区白广路二条 16 号，邮编 100053），以便今后修订时参考。

本文件主编单位：辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）、中国水利水电科学研究院。

本文件主要起草人：吕宝阔、万晓红、张家权、葛秋、吴迪、李昆、何雨曦、孙婧妍、李云鹏、温树影、李旭春、吴艳春、金玉嫣、吴文强、张悦、吴迪、陈军、李荧荧、孙大明、毛玉凤、夏春龙、李长宏、李慧、习丽丽。

水质 化学需氧量的测定 连续流动分析分光光度法

1 范围

本文件规定了测定地表水中化学需氧量的连续流动分析分光光度法。

本文件适用于地表水中化学需氧量的测定。

本标准的检出限为 1.3 mg/L，测定下限为 5.2 mg/L。当样品浓度超过 200 mg/L 或氯离子浓度大于 200 mg/L 时，宜经稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB/T 11896—89 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

4.1 连续流动分析仪工作原理

样品与试剂在蠕动泵的推动下进入到化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序与比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

4.2 化学反应原理

样品与重铬酸钾-硫酸的混合消解液在 150 °C 条件下消解，样品的氧化反应导致六价铬转化为三价铬，经 10 mm 流动检测池连续测定铬盐在 420 nm 波长处的吸收值，其吸收值的变化量与样品化学需氧量(chemical oxygen demand, COD_{Cr})值呈线性相关。

5 干扰和消除

水样含氯离子会干扰化学需氧量的测定，可加入硫酸汞溶液消除干扰。硫酸汞溶液的用量可根据水样中氯离子的含量确定，按质量(m)比 m(HgSO₄):m(Cl⁻)≥20:1 的比例加入。水样中氯离子的含量可采用 GB11896—89 进行测定。

6 试剂和材料

警示：本文件所使用的硫酸汞有剧毒，硫酸、重铬酸钾具有强腐蚀性和强氧化性，

试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

6.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ，优级纯。（ ρ ：密度）

6.3 硫酸汞（ HgSO_4 ）。

6.4 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：基准试剂，在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重后，保存在干燥器中。

6.5 硫酸银（ Ag_2SO_4 ）。

6.6 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ）：基准试剂，在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 后，保存于干燥器中。

6.7 重铬酸钾储备液： $c(1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1510\text{ mol/L}$ 。（ c ：物质的量浓度）

称取 7.4 g 重铬酸钾（6.4）溶解于 400 mL 硫酸（6.2）中，用硫酸（6.2）稀释至 1000 mL，混合均匀。

6.8 硫酸银储备液： $\rho(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 57\text{ g/L}$ 。

称取 57 g 硫酸银（6.5），加到 1 L 硫酸（6.2）中，放置 1 d~2 d 使之溶解，并摇匀，使用前小心摇动。

6.9 消解液

混合 75 mL 重铬酸钾储备液（6.7）和 125 mL 硫酸银储备液（6.8），用硫酸（6.2）稀释至 1000 mL。该溶液应贮存于棕色瓶中。

6.10 硫酸汞溶液： $\rho(\text{HgSO}_4) = 7.4\text{ g/L}$ 。

溶解 7.4 g 硫酸汞（6.3）至 50 mL 水中，加入 10 mL 硫酸（6.2），冷却至室温，用蒸馏水稀释至 1000 mL 并混合均匀。该溶液应贮存于棕色瓶中避光保存。

6.11 邻苯二甲酸氢钾标准溶液： $c(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4) = 4.1648\text{ mmol/L}$ 。

称取 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾（6.6）0.8502 g 溶解于水，并稀释至 1000 mL 混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD_{Cr} 值为 1.176 g 氧/克（即 1 g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176 g），该标准溶液理论的 COD_{Cr} 值为 1000 mg/L。

7 仪器和设备

7.1 连续流动分析仪：自动进样器、化学反应单元、检测单元及数据处理单元等组成。

7.2 天平：精度为 0.0001 g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

8.1.1 采样瓶洗涤和样品采集应按照 SL 219 的要求进行。采集的样品应置于玻璃瓶中，并尽快分析。

8.1.2 采集的水样不能立即分析时，应加入适量硫酸（6.2）调节 $\text{pH} \leq 2$ ，于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下保存，并在 48 h 内完成测定。

8.2 样品的制备

将采集的水样充分摇匀，取出适量作为样品。若水样含氯离子，应按第 5 章的要求消除干扰。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

仪器的工作参数应按照仪器说明书进行设定。仪器开机且运行正常后，依次泵入反应试剂，消解池加热至 150℃，待基线稳定后，开始校准和测定。

9.2 校准

9.2.1 校准曲线的制备

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液（6.11）置于系列 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列校准溶液浓度分别为 0.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、80.0 mg/L、120 mg/L、160 mg/L、200 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

取适量校准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器按程序依次进行标准溶液的测定。以校准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，测定信号值（峰高）为纵坐标，绘制校准曲线并计算回归方程。

9.3 样品的测定

按照与绘制校准曲线相同的条件，取适量样品进行测定，记录测定信号值（峰高），从校准曲线上查得或由回归方程计算出 COD_{Cr} 。若样品的 COD_{Cr} 超出校准曲线检测范围，应将水样搅拌均匀，取适量并稀释后测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中化学需氧量含量以质量浓度 ρ 计，按式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——化学需氧量的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方程的截距；

b ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当 COD_{Cr} 的测定结果小于 100 mg/L 时，结果应保留到小数点后第一位；当测定结果大于或等于 100 mg/L 时，测定结果应保留三位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6 家实验室对 COD_{Cr} 浓度分别为 18.9 mg/L、113 mg/L、185 mg/L 的统一样品进行

了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.5%~1.4 %、0.5%~0.9 %、0.6%~1.2 %；实验室间相对标准偏差分别为 0.4%、2.9%和 3.1%；重复性限分别为 0.5 mg/L、2.1 mg/L 和 3.9 mg/L；再现性限分别为 1.1 mg/L、8.3 mg/L 和 9.4 mg/L。

方法精密度汇总数据参见附录 A 中表 A.1。

11.2 正确度

6 家实验室对 COD_{Cr} 浓度分别为 18.9 mg/L，113 mg/L 和 185 mg/L 的有证标准物质进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-2.6%~3.2%，-2.7%~3.5%和-2.7%~1.1%，相对误差最终值分别为 $(0.9 \pm 3.8)\%$ ， $(-0.6 \pm 5.2)\%$ 和 $(-1.5 \pm 2.8)\%$ 。

6 家实验室对地表水实际水样进行加标回收率测定，测定加标回收率范围为 92.5%~101%；加标回收率最终值为 $(96.3 \pm 5.8)\%$ 。

方法正确度汇总数据参见附录 A 中表 A.2~A.3。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准

每批样品分析均应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 (r) 应满足 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.2 空白试验

每批样品应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

12.3 平行样

每 10 个样品或每批次 (≤ 10 个) 样品应至少测定一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

12.4 加标回收

每 10 个样品或每批次 (≤ 10 个) 样品应至少做一个加标回收。回收率应符合 SL 219 的相关规定。

13 注意事项

13.1 所有管路应使用耐酸管，管路接口应用扎带固定。

13.2 操作仪器时，注意高温，防止烫伤。仪器运行时，应盖上防迸溅保护罩。

14 废液处理

实验中产生的废液含有铬和汞，应分类收集并委托有资质的单位处置。

附录 A
(资料性)
精密度和正确度数据表

表 A.1~A.3 中给出了方法的精密度和正确度汇总数据。

表 A.1 方法的精密度

样品浓度 (mg/L)	总均值 (mg/L)	实验室内相 对 标准偏差(%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
18.9	19.1	0.5~1.4	0.4	0.5	1.1
113	112	0.5~0.9	2.9	2.1	8.3
185	183	0.6~1.2	3.1	3.9	9.4

表 A.2 方法的正确度 (有证标准物质)

样品浓度 (mg/L)	总均值 (mg/L)	$\overline{RE}$ (%)	S_{RE} (%)	相对误差范 围 (%)	相对误差最 终 (%)
18.9	19.1	0.9	1.9	-2.6%~3.2%	0.9 ± 3.8
113	112	-0.6	2.6	0.5~0.9	-0.6 ± 5.2
185	183	-1.5	1.4	0.6~1.2	-1.5 ± 2.8

($\overline{RE}$ 为 6 个验证实验室的相对误差均值; S_{RE} 是 6 个验证实验室的相对误差的标准偏差。)

表 A.3 方法的正确度 (加标回收率)

加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
80	92.5~101	96.3	2.9	96.3 ± 5.8

($\bar{P}$ 为 6 个验证实验室的加标回收率均值; $S_{\bar{P}}$ 为 6 个实验室的加标回收率的标准偏差。)

参考文献

- [1] HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
 - [2] HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
-