



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 924-2017

COD 光度法快速测定仪技术要求及 检测方法

Technical requirement and test procedures for rapid COD

photometric analyzer

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-28 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理与测量范围.....	1
5 基本要求.....	2
6 性能要求.....	3
7 检测方法.....	3

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中化学需氧量（简称 COD）光度法快速测定仪的技术要求，制定本标准。

本标准规定了 COD 光度法快速测定仪的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、河北省食品质量监督检验研究院。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

COD 光度法快速测定仪技术要求及检测方法

1 适用范围

本标准规定了基于重铬酸钾快速消解-光度法原理的水中 COD 光度法快速测定仪(以下简称测定仪)的技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于 COD 光度法快速测定仪的生产、应用选型和性能检验。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

GB/T 12519 分析仪器通用技术条件

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

消解时间示值误差 indication error of the digestion duration

指消解器设定的消解时间与实际消解时间之差。

3.2

消解温度均匀性 uniformity of the digestion temperature

指消解器中不同消解孔间最高温度与最低温度之差。

3.3

消解温度示值误差 indication error of the digestion temperature

指消解器设定的消解温度与实际达到的消解温度之差。

3.4

吸光度示值稳定性 stability of absorbance reading

指采用本标准中规定的光度计,测定空气所得的光度值在一定时间内的变化。

4 方法原理与测量范围

4.1 方法原理

试样中加入一定量的重铬酸钾溶液,在强酸介质中,以硫酸银为催化剂,经高温密闭消解后,用光度法测定六价铬(Cr^{6+})或三价铬(Cr^{3+})的吸光度,确定 COD 值。

4.2 测量范围

仪器测量范围为 15~1000 mg/L，样品中 Cl⁻浓度≤1000 mg/L。

5 基本要求

5.1 外观

5.1.1 测定仪表面不应有明显锉痕、划伤、裂缝、变形和污点，仪器表面涂镀层应均匀，不应起泡、龟裂、脱落和磨损，显示屏面板无破损及裂痕，字符、数字显示清晰无缺。

5.1.2 测定仪的标识应符合 GB/T 12519 规定的要求，应在适当的明显位置固定铭牌，其上应有如下标识：

- a) 制造商名称、地址；
- b) 仪器名称、型号规格；
- c) 出厂编号；
- d) 制造日期；
- e) 测定范围、定量下限；
- f) 生产许可证编号。

5.2 仪器构造

测定仪由恒温消解器、消解管、光度计等功能部件组成。

5.3 基本功能

5.3.1 恒温消解器

5.3.1.1 应具备定时提醒、温度校准等功能。

5.3.1.2 应具备透明且通风的防护盖。

5.3.1.3 预热时间应不超过 20 min。

5.3.1.4 消解时间应不超过 30 min。

5.3.1.5 加热孔深度应高于消解管内液体高度。

5.3.2 消解管

5.3.2.1 消解管应符合 HJ/T 399 的相关要求。

5.3.2.2 消解管应由耐酸玻璃制成，在 165 °C 下能承受 600 kPa 的压力，管盖应耐热耐酸，消解管和管盖应无任何磨损或裂纹。

5.3.2.3 若消解管作为比色管使用，其用于光度测定的部位应光滑透明且无擦痕和粗糙。

5.3.3 光度计

5.3.3.1 应清晰显示吸光度和浓度数值。

5.3.3.2 应具备数据存储、查阅功能。

5.3.3.3 应具备曲线存储、查阅、校准功能。

6 性能要求

COD 光度法快速测定仪的性能指标应满足表 1 要求。

表 1 COD 光度法快速测定仪的性能指标

项 目	性 能	试验方法
消解时间示值误差	±5 s	7.5.1
消解温度均匀性	≤3 °C	7.5.2
消解温度示值误差	±3 °C	7.5.3
吸光度示值稳定性	≤0.005	7.5.4
测量重复性	COD≥200 mg/L 时, ≤5 %; 50 mg/L≤COD<200 mg/L 时, ≤10 %; COD<50 mg/L 时, ≤15 %。	7.5.5
测量误差	COD>200 mg/L 时, ±5 %; 50 mg/L≤COD≤200 mg/L 时, ±10.0 %; COD<50 mg/L 时, ±5 mg/L。	7.5.6
氯离子干扰	当 Cl ⁻ ≤1000 mg/L 时, 示值误差±10 %	7.5.7
实际水样比对试验	COD≥50 mg/L 时, ≤15 %; COD<50 mg/L 时, ≤10 mg/L。	7.5.8
电压稳定性	±10 %	7.5.9
绝缘阻抗	≥20 MΩ	7.5.10

7 检测方法

7.1 试验条件

- 7.1.1 环境温度：0~40 °C，变化幅度在±5 °C 以内。
- 7.1.2 相对湿度：90 % 以下。
- 7.1.3 大气压：86~106 kPa，变化幅度在±5 % 以内。
- 7.1.4 电压：交流（220±22）V。
- 7.1.5 电源频率：（50±0.5）Hz。
- 7.1.6 测定仪预热时间：按使用说明书规定执行。

7.2 试剂

除非另有说明，本标准所用试剂均为符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水或同等纯度的水。

7.2.1 邻苯二甲酸氢钾标准溶液： ρ （KHC₈H₄O₄）=850.2 mg/L。

称取 105 °C 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾（KHC₈H₄O₄）0.8502 g 溶于水，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），故该标准溶液理论的 COD_{Cr} 值为 1000 mg/L。

7.2.2 COD 标准试验液。

由邻苯二甲酸氢钾标准溶液(7.2.1)用水逐级稀释,获得理论 COD_{Cr}值分别为 30 mg/L、50 mg/L、200 mg/L、500 mg/L、800 mg/L 的标准试验液。

7.2.3 氯离子溶液: $\rho(\text{Cl}^-) = 5000 \text{ mg/L}$ 。

将氯化钠(NaCl)置于瓷坩埚内,在 500~600 °C 下灼烧 40~50 min。在干燥器中冷却后称取 8.240 g 溶于水,并稀释至 1000 ml,混匀。

7.2.4 氯离子干扰试验液: $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 300 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

分别移取 300 ml 邻苯二甲酸氢钾标准溶液(7.2.1)、200 ml 氯离子溶液(7.2.3)于 1000 ml 的容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

7.2.5 其它试剂:按照使用说明书要求提前配制所需试剂。

7.3 设备

7.3.1 电子温度计:测量范围 0~200 °C,分度值 0.5 °C。

7.3.2 电子秒表:分度值 1/100 s。

7.3.3 兆欧表:端电压为 500 V。

7.4 测试准备

接通电源后,按使用说明书规定的预热时间进行测定仪的预热,以使各部分功能及显示记录单元稳定。

7.5 性能试验方法

7.5.1 消解时间示值误差

将消解器消解时间设置为工作消解时间,当按消解器定时功能启动时,同时启动电子秒表(7.3.2),当定时结束时,停止计时,重复测定 3 次,计算平均值 \bar{t}_x ,按公式(1)计算消解时间示值误差 Δt :

$$\Delta t = \bar{t}_x - t \quad (1)$$

式中: Δt ——消解时间示值误差, s;

\bar{t}_x ——消解时间 3 次测量平均值, s;

t ——消解时间设定值, s。

7.5.2 消解温度均匀性

将消解器控制温度设置到消解温度,启动消解器,待显示温度稳定后,根据消解器消解孔的个数,均匀选取 6~9 个消解孔(保证中间孔和四周的孔均能够检测到),用电子温度计分别测量消解孔的温度,每个消解孔间隔 1 min 读取 1 个数,共读取 3 次,计算 3 次测量值的算术平均值 T_i ,选取 T_i 的最大值 T_{max} 和最小值 T_{min} ,按公式(2)计算消解温度均匀性 W :

$$W = T_{\text{max}} - T_{\text{min}} \quad (2)$$

式中: W ——消解温度均匀性误差, °C;

T_{max} ——温度最高消解孔的平均值, °C;

T_{min} ——温度最低消解孔的平均值, °C。

7.5.3 消解温度示值误差

将消解器控制温度设置到消解温度，启动消解器，待显示温度稳定后，根据消解器消解孔的个数，均匀选取 6~9 个消解孔（保证中间孔和四周的孔均能够测到），用电子温度计测量消解孔的温度，每个消解孔间隔 1 min 读取 1 个数，共读取 3 次，计算 3 次测量值的算术平均值 T_i ，按照公式（3）计算各个 T_i 与设置温度 T 的示值误差 ΔT_i ，取最大示值误差 ΔT_{\max} 为消解温度示值误差 ΔT ：

$$\Delta T_i = T_i - T \quad (3)$$

式中： ΔT_i ——消解温度示值误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T ——消解器设置温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_i ——第 i 个消解孔 3 次温度读数的算术平均值， $^{\circ}\text{C}$ 。

7.5.4 吸光度示值稳定性

以空气为参比，在工作波长下，测量并记录仪器的初始吸光度示值，然后在 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min 后分别记录仪器吸光度示值一次，记录六个吸光度 A_i ，按公式（4）计算吸光度示值稳定性 ΔA 。

$$\Delta A = A_{\max} - A_{\min} \quad (4)$$

式中： ΔA ——吸光度示值稳定性；

A_{\max} ——吸光度最大值；

A_{\min} ——吸光度最小值。

7.5.5 测量重复性

分别测定 COD 浓度为 30 mg/L、50 mg/L、200 mg/L、500 mg/L、800 mg/L 的试验液，每种浓度试验液重复测定 6 次，按公式（5）、（6）计算 6 个测定值的标准偏差 S 及相对标准偏差 RDS，取 RDS 的最大值作为测定仪的测量重复性。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： S ——标准偏差；

RSD——相对标准偏差；

ρ_i ——第 i 次测量结果，mg/L；

$\bar{\rho}$ —— n 次测量结果均值，mg/L；

n ——测定次数。

7.5.6 测量误差

分别测定 COD 浓度为 30 mg/L、50 mg/L、200 mg/L、500 mg/L、800 mg/L 的试验液，

每种浓度试验液重复测定 3 次并计算算术平均值。当试验液 COD 浓度大于等于 50 mg/L 时，按公式（7）计算；当试验液浓度小于 50 mg/L 时，按公式（8）计算。

$$\delta_i = \frac{\bar{\rho}_i - \rho_{si}}{\rho_{si}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\delta_i = \bar{\rho}_i - \rho_{si} \quad (8)$$

式中： δ_i ——第 i 种浓度试验液的测量误差；
 $\bar{\rho}_i$ ——第 i 种浓度试验液的测试值均值，mg/L；
 ρ_{si} ——第 i 种浓度试验液的浓度值，mg/L。

7.5.7 氯离子干扰

选择 COD 浓度为 300 mg/L，氯离子浓度为 1000 mg/L 的试验液进行测试，重复测定 6 次，按照公式（9）计算。

$$\delta = \frac{\bar{\rho} - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中： δ ——试验液的示值误差；
 $\bar{\rho}$ ——试验液的测试值均值，mg/L；
 ρ_s ——试验液的浓度值，mg/L。

7.5.8 实际水样比对试验

采集至少五种不同种类的废水，分别采用快速测定仪和 HJ 828 方法进行测定，每种水样用快速测定仪测定次数应不少于 6 次，用 HJ 828 方法测定次数应不少于 3 次。用快速测定仪与 HJ 828 方法分析结果进行比对，当被测水样的 COD 浓度大于等于 50 mg/L 时，按公式（10）计算该种水样比对试验相对误差绝对值的平均值，当被测水样的 COD 浓度小于 50 mg/L 时，按公式（11）计算该种水样比对试验绝对误差绝对值的平均值。

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_B|}{n\rho_B} \times 100\% \quad (10)$$

式中： C ——实际水样比对试验相对误差绝对值的平均值；
 ρ_i ——第 i 次测量值，mg/L；
 ρ_B ——采用 HJ 828 方法测定水样所得测量值的平均值，mg/L；
 n ——比对试验次数。

$$\Delta C = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_i - \rho_B|}{n} \quad (11)$$

式中： ΔC ——实际水样比对试验绝对误差绝对值的平均值，mg/L；
 ρ_i ——第 i 次测量值，mg/L；
 ρ_B ——采用 HJ 828 测定水样所得测量值的平均值，mg/L；

n ——比对试验次数。

7.5.9 电压稳定性

采用 COD 浓度为 200 mg/L 的标准溶液，快速测定仪在 220 V 电压下测试 3 次，计算 3 次测定值的算术平均值 V_s ，调节电压至 242 V 和 198 V，分别测定同一标准溶液各 3 次，计算 198 V、242 V 条件下 3 次测定值的算术平均值 V_i ，按照公式（12）计算。由于电压变化引起的相对误差 ΔV ，其中绝对值较大者作为电压稳定性的判定值。

$$\Delta V = \frac{V_i - V_s}{V_s} \times 100\% \quad (12)$$

式中： ΔV ——电压影响，%；

V_i ——某电压条件下 3 次测量值的算术平均值，mg/L；

V_s ——220V 下 3 次测量的算术平均值，mg/L。

7.5.10 绝缘阻抗

在正常环境条件下，关闭消解仪、光度计电路，采用兆欧表测量电源相与机壳（接地端）之间的绝缘阻抗。
