



T/CAIA

团体标准

T/CAIA/SH027—2025

地表水和生活污水 化学需氧量的测定 自动消解光度法

Surface water and domestic sewage—Determination of the chemical oxygen demand—Automatic digestion spectrophotometry

2025-07-01 发布

2025-08-01 实施

中国分析测试协会

发布

前 言

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》和 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定起草。

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。

本文件由中国分析测试协会（CAIA）提出并归口。

地表水和生活污水 化学需氧量的测定 自动消解光度法

重要提示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了用自动消解光度法测定化学需氧量的方法。

本文件适用于地表水和生活污水中化学需氧量的测定，方法检出限为 3.7 mg/L，测定范围为 15.0 mg/L~1000 mg/L，水样氯离子质量浓度不应大于 1000 mg/L。其他类型水样可参考本文件执行。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

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

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在强硫酸介质下以硫酸银作催化剂，在高温高压条件下，水样中绝大部分还原性物质和重铬酸钾发生氧化反应生成三价铬离子，测定生成的三价铬离子或剩余的六价铬吸光度。采用光度法测定化学需氧量浓度，以空白扣除后的吸光度值和其对应的化学需氧量浓度建立校准曲线。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。实验用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水的要求。

5.1 硫酸（H₂SO₄），优级纯，1.84 g/mL

5.2 重铬酸钾（KCr₂O₇）

取适量重铬酸钾（优级纯）于称量瓶中，置于 105 °C 下干燥至恒重，于干燥器内冷却，备用。

5.3 邻苯二甲酸氢钾 [C₆H₄(COOH)(COOK)]

取适量邻苯二甲酸氢钾（基准试剂）在 105 °C 干燥 2 h，于干燥器内冷却，备用。

5.4 硫酸溶液，1+9

将 100 mL 硫酸（5.1）沿烧杯壁慢慢加入到 900 mL 水中，搅拌混匀，冷却备用。密封，于 4 °C 保存。

5.5 硫酸银-硫酸溶液，10 g/L

将 10 g 硫酸银（Ag₂SO₄）加入到 760 mL 硫酸（5.1）中，用水定容到 1000 mL，静置（1~2）天，搅拌，使其溶解，密封保存。

5.6 高量程混合试剂

在烧杯中先加入 600 mL 水，搅拌下慢慢加入 100 mL 硫酸（5.1），边加边用玻璃棒不断搅拌以防爆沸，待用。准确称取 22.000 g 重铬酸钾（5.2），趁热加到硫酸溶液中，搅拌，完全溶解后，再准确称取 47 g 硫酸汞（Hg₂SO₄），趁热加到硫酸溶液中并搅拌。待完全溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，密封保存。

5.7 低量程混合试剂

在烧杯中先加入 600 mL 水，搅拌下慢慢加入 100 mL 硫酸（5.1），边加边用玻璃棒不断搅拌以防爆沸，待用。用天平准确称取 2.900 g 重铬酸钾（5.2），趁热加到硫酸溶液中，搅拌，完全溶解后，再准确称取 47 g 硫酸汞（Hg₂SO₄），趁热加到硫酸溶液中，搅拌，溶解。待完全溶解后转移至 1000 mL 容量瓶，用水定容至刻度，混匀，密封保存。

5.8 预制混合试剂

可选择下列方法配制，亦可直接购买市售预制混合试剂。

5.8.1 高量程预制混合试剂，100 mg/L~1000 mg/L

在消解管（6.2）中，依次加入 1.00 mL 高量程混合试剂（5.6）和 4.00 mL 硫酸银-硫酸溶液（5.5），拧紧盖子，轻轻混匀，冷却至室温，避光保存。使用前需再次混匀。

5.8.2 低量程预制混合试剂，15 mg/L~150 mg/L

在一支消解管（6.2）中，依次加入 1.00 mL 低量程混合试剂（5.7）和 4.00 mL 硫酸银-硫酸溶液（5.5），拧紧盖子，轻轻混匀，冷却至室温，避光保存。使用前需再次混匀。

5.9 化学需氧量标准贮备液 1，5000 mg/L

可选择下列方法配制，亦可直接购买市售有证标准物质/标准样品。

用天平准确称取 2.1274 g 邻苯二甲酸氢钾（5.3）溶于 250 mL 水中，转移至 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液在 2 °C~8 °C 下贮存。

5.10 化学需氧量标准贮备液 2，625 mg/L

可选择下列方法配制，亦可直接购买市售有证标准物质/标准样品。

准确量取 25.00 mL 化学需氧量标准贮备液 1（5.9）置于 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液在 2 °C~8 °C 下贮存。

5.11 硝酸银溶液，0.141 mol/L

称取 2.395 g 硝酸银（AgNO₃）溶于适量蒸馏水中，再稀释至 100 mL，混匀，贮于棕色滴瓶中。

5.12 铬酸钾溶液，50 g/L

称取 5.0 g 铬酸钾（K₂CrO₄）溶解于少量水中，滴加硝酸银溶液（5.11）至有红色沉淀生成，混匀，静置 12 h，过滤并用蒸馏水将滤液稀释至 100 mL。

5.13 氢氧化钠溶液，10 g/L

称取 1 g 氢氧化钠（NaOH）溶于适量蒸馏水中，再稀释至 100 mL，混匀，贮于滴瓶中。

5.14 标准物质

要求使用有证标准物质/标准样品（CRM）。

6 仪器设备

6.1 全自动化学需氧量水质分析仪：包括控制系统、数据处理系统、取样组件、搬运组件、开关盖组件、加热消解组件、加试剂组件、光度检测组件。仪器工作环境需根据仪器说明书规定执行。

6.2 消解管：12 mL 容积，直径 φ16 mm，玻璃材质，含密封管盖。

6.3 天平：精度为万分之一的天平。

7 样品

7.1 水样采集与保存

地表水样品的采集按照 HJ 91.2 和 SL 219 的相关规定执行；生活污水样品的采集按照 HJ 91.1 的相关规定执行。水样采集不应少于 100 mL，应保存在洁净的玻璃瓶中，在 24 h 内尽快分析，如需保存，按照 HJ/T 399 执行。

7.2 水样氯离子的测定

按照 HJ 828 的方法进行水样中氯离子浓度的粗判，即取 2.0 mL 含氯水样于锥形瓶中，稀释至 20 mL，用氢氧化钠溶液（5.13）调至中性（pH 试纸判定即可），加入 1 滴铬酸钾指示剂（5.12），用滴管滴加硝酸银溶液（5.11），并不断混匀，直至出现砖红色沉淀，记录滴数，换算成体积，粗略确定水样中氯离子的含量。

为方便快捷地估算氯离子含量，先估算所用滴管滴下每滴液体的体积，根据化学分析中每滴体积（如下按 0.04 mL 给出示例）计算给出氯离子含量与滴数的粗略换算表（表 1）。

表 1 氯离子含量与滴数的粗略换算表（水样取样量为 2.0 mL）

硝酸银滴数	氯离子测试浓度值（mg/L）
5	501
10	1001
20	2503
50	5006

8 试验步骤

8.1 分析仪开机及准备

参考仪器说明书，开启分析仪，确保分析仪正常。

8.2 校准曲线建立

8.2.1 标准溶液配制

低量程（15 mg/L~150 mg/L）：取 6 个 250 mL 容量瓶，分别加入化学需氧量标准贮备液（5.10）0 mL、6.00 mL、12.00 mL、30.00 mL、50.00 mL 和 60.00 mL，用水稀释至刻度，混匀。系列标准溶液中化学需氧量的质量浓度分别为：0 mg/L、15 mg/L、30 mg/L、75 mg/L、125 mg/L 和 150 mg/L。

高量程（100 mg/L~1000 mg/L）：取 6 个 250 mL 容量瓶，分别加入化学需氧量标准贮备液（5.9）0 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL、40.00 mL 和 50.00 mL，用水稀释至刻度，混匀。系列标准溶液中化学需氧量的质量浓度分别为：0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L、800 mg/L 和 1000 mg/L。

8.2.2 校准曲线测定

分析仪取样组件分别自动取 2.00 mL 系列标准溶液到 6 个预制混合试剂消解管（5.8）中，取标准溶液前分析仪开关盖组件自动将消解管开盖，取标准溶液后自动关盖，混匀后，搬运组件将消解管转移到加热消解组件中，消解管在 165℃下消解 15 分钟，冷却后，搬运组件将消解管转移到光度检测组件中，按照以下步骤执行：

低量程：光度检测组件在 440 nm±20 nm 波长处，以水做参比，自动检测吸光度。分析仪以系列标准溶液的测量吸光度减去空白吸光度的差值为纵坐标，以其对应的化学需氧量含量为横坐标，绘制校准曲线。

高量程：光度检测组件在 600 nm±20 nm 波长处，以水做参比，自动检测吸光度，分析仪以系列标准溶液的测量吸光度减去空白吸光度的差值为纵坐标，以其对应的化学需氧量含量为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 水样测定

取水样代替标准溶液，分析仪按照校准曲线测定（8.2.2）相同的操作步骤测量吸光度，扣空白后通过校准曲线获得化学需氧量的质量浓度。

8.4 空白试验

取实验用水代替水样，分析仪按照与水样测定（8.3）相同的操作步骤进行空白试样测定。空白试样测定结果应低于方法检出限。

9 试验数据处理

9.1 结果计算

根据公式（1）计算地表水/生活污水水样中化学需氧量的浓度：

$$\rho_{(\text{COD})} = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{COD})}$ ——水样中化学需氧量的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线得到的化学需氧量的质量浓度，mg/L；

V_1 ——水样定容体积，mL；

V ——水样取样体积，mL。

9.2 结果表示

当化学需氧量测定结果小于100 mg/L时，保留1位小数；当测定结果大于或等于100 mg/L时，保留至整数位。

10 精密度

本文件的精密度已通过试验验证，精密度数据见附录A。

化学需氧量含量（ m ）与试验结果的重复性限（ r ）和再现性限（ R ）间关系如下：

重复性限 $r = 0.6499m^{0.5875}$

再现性限 $R = 0.6691m^{0.5997}$

11 质量保证和质量控制

建立校准曲线，需要用标准样品确认校准曲线的有效性。

在样品检测过程中，每批次检测都应对标准样品进行检测，如标准样品测定值不在证书的扩展不确定度范围内，应重新建立校准曲线。标准样品的含量以被测样附近的浓度为宜。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 试验对象；
- b) 所使用的标准（包括发布或出版年号）；
- c) 结果；
- d) 观察到的异常现象；
- e) 试验日期。

附录 A
(资料性)
精密度数据

本文件的精密度试验由 8 个实验室对 16 个水平的地表水和生活污水化学需氧量含量进行测定。每个实验室对每个水平测定 6 次。具体的重复性限 r 和再现性限 R 见表 A。

表A 精密度测试结果

水平 <i>j</i>	平均值 (mg/L)	重复性限 <i>r</i> (mg/L)	再现性限 <i>R</i> (mg/L)
1	14.6	3.0	3.4
2	17.1	2.8	2.8
3	20.3	3.8	3.9
4	21.8	4.0	4.7
5	23.0	4.1	4.8
6	43.4	5.0	5.1
7	44.9	7.4	7.7
8	46.0	6.4	6.4
9	55.4	7.7	7.8
10	71.5	10.2	10.5
11	133	9	12
12	160	16	16
13	200	15	16
14	267	19	22
15	456	18	21
16	1005	38	41

附录 B
（资料性）
起草单位和主要起草人

本文件主要起草单位：浙江省生态环境监测中心、谱育（厦门）科技有限公司。

本文件参与起草单位：中国环境监测总站、中国城市规划设计研究院、浙江省杭州生态环境监测中心、河南省郑州生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、浙江省质量科学研究院。

本文件主要起草人：许娟娟、李文攀、梁涛、陈峰、朱靓、李松文、刘佳莹、许秀艳、王立群、陈雨欣、朱颖、李婉容、唐诗、张颖、游明华、邵明丽，庄铭汉。