



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 828—2017

代替GB 11914-89

水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

Water quality—Determination of the chemical oxygen demand—Dichromate method

(发布稿)

2017-03-30 发布

2017-05-01 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..... | 1 |
| 5 干扰和消除..... | 2 |
| 6 试剂和材料..... | 2 |
| 7 仪器和设备..... | 3 |
| 8 样品..... | 4 |
| 9 分析步骤..... | 4 |
| 10 结果计算与表示..... | 5 |
| 11 精密度和准确度..... | 5 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 6 |
| 13 废物处理..... | 6 |
| 14 注意事项..... | 6 |
| 附录 A（资料性附录）氯离子含量的粗判方法..... | 7 |

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，规范水体中化学需氧量的监测方法，制定本标准。

本标准规定了水中化学需氧量的重铬酸盐法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。

本标准是对《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914-89)的修订。

《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914-89)首次发布于1989年，原标准起草单位为北京市化工研究院。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——将取样体积减半，减少样品测定过程带来的环境污染；

——将硫酸汞由固体改为溶液的形式对氯化物进行掩蔽，操作更简便；

——将硫酸汞的加入量由0.4 g修改为可根据样品中氯离子的含量按比例加入，加入前可进行氯离子含量测定或粗略判定，从而减少有毒物质硫酸汞的使用；

——增加了附录A，采用硝酸银法对氯离子浓度进行粗略判定；

——明确给出了方法的检出限和测定下限，并对计算结果有效数字的保留作了更为明确的规定；

——增加了“干扰和消除”和“质量保证和质量控制”章节。

本标准自实施之日起，原国家环境保护局1989年12月25日批准并发布的《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914-89)废止。

本标准附录A为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

参加本标准验证的单位有：湖南省环境监测中心站、江西省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心、天津市环境监测中心、云南省环境监测中心站、安徽省环境监测中心站和扬州市环境监测中心站。

本标准环境保护部2017年3月30日批准。

本标准自2017年5月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

警告：本方法所用试剂硫酸汞剧毒，实验人员应避免与其直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中化学需氧量的重铬酸盐法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。本标准不适用于含氯化物浓度大于 1000 mg/L（稀释后）的水中化学需氧量的测定。

当取样体积为 10.0 ml 时，本方法的检出限为 4 mg/L，测定下限为 16 mg/L。未经稀释的水样测定上限为 700 mg/L，超过此限时须稀释后测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

GB 17378.4 海洋监测规范 第 4 部分：海水分析

HJ 506 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 化学需氧量 Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr})

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，以 mg/L 表示。

4 方法原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

注 1：在酸性重铬酸钾条件下，芳烃和吡啶难以被氧化，其氧化率较低。在硫酸银催化作用下，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

注 2：无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物和二价铁盐等将使测定结果增大，其需氧量也是 COD_{Cr} 的一部分。

5 干扰和消除

本方法的主要干扰物为氯化物，可加入硫酸汞溶液去除。经回流后，氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞配合物。硫酸汞溶液的用量可根据水样中氯离子的含量，按质量比 $m[\text{HgSO}_4]:m[\text{Cl}^-]\geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2 ml（按照氯离子最大允许浓度 1000 mg/L 计）。水样中氯离子的含量可采用 GB 11896 或 HJ 506 附录 A 或本标准附录 A 进行测定或粗略判定，也可测定电导率后按照 HJ 506 附录 A 进行换算，或参照 GB 17378.4 测定盐度后进行换算。

6 试剂和材料

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

6.1 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84$ g/ml，优级纯。

6.2 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准试剂，取适量重铬酸钾在 105℃ 烘箱中干燥至恒重。

6.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)。

6.4 硫酸汞 (HgSO_4)。

6.5 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)。

6.6 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$)。

6.7 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

6.8 硫酸溶液：1+9 (V/V)。

6.9 重铬酸钾标准溶液

6.9.1 重铬酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.250$ mol/L。

准确称取 12.258 g 重铬酸钾 (6.2) 溶于水中，定容至 1000 ml。

6.9.2 重铬酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.0250$ mol/L。

将重铬酸钾标准溶液 (6.9.1) 稀释 10 倍。

6.10 硫酸银-硫酸溶液。

称取 10 g 硫酸银 (6.3)，加到 1 L 硫酸 (6.1) 中，放置 1~2 d 使之溶解，并摇匀，使用前小心摇动。

6.11 硫酸汞溶液， $\rho=100$ g/L。

称取 10 g 硫酸汞 (6.4), 溶于 100 ml 硫酸溶液 (6.8) 中, 混匀。

6.12 硫酸亚铁铵标准溶液

6.12.1 硫酸亚铁铵标准溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 19.5 g 硫酸亚铁铵 (6.5) 溶解于水中, 加入 10 ml 硫酸 (6.1), 待溶液冷却后稀释至 1000 ml。

每日临用前, 必须用重铬酸钾标准溶液 (6.9.2) 准确标定硫酸亚铁铵溶液 (6.12.1) 的浓度; 标定时应做平行双样。

取 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.9.1) 置于锥形瓶中, 用水稀释至约 50 ml, 缓慢加入 15 ml 硫酸 (6.1), 混匀, 冷却后加入 3 滴 (约 0.15 ml) 试亚铁灵指示剂 (6.14), 用硫酸亚铁铵 (6.12.1) 滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点, 记录下硫酸亚铁铵的消耗量 V (ml)。硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度按下式计算:

$$C = \frac{1.25}{V}$$

式中: V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, ml。

6.12.2 硫酸亚铁铵标准溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.005 \text{ mol/L}$ 。

将 6.12.1 中的溶液稀释 10 倍, 用重铬酸钾标准溶液 (6.9.2) 标定, 其滴定步骤及浓度计算同 6.12.1。每日临用前标定。

6.13 邻苯二甲酸氢钾标准溶液, $c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824 \text{ mmol/L}$ 。

称取 105℃ 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 (6.6) 0.4251 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 500 mg/L。

6.14 试亚铁灵指示剂。

1,10-菲绕啉 (1,10-phenanthroline monohydrate, 商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等) 指示剂溶液。

溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁 (6.7) 于 50 ml 水中, 加入 1.5 g 1,10-菲绕啉, 搅拌至溶解, 稀释至 100 ml。

6.15 防爆沸玻璃珠。

7 仪器和设备

7.1 回流装置: 磨口 250 ml 锥形瓶的全玻璃回流装置, 可选用水冷或风冷全玻璃回流装置, 其他等效冷凝回流装置亦可。

7.2 加热装置: 电炉或其他等效消解装置。

7.3 分析天平: 感量为 0.0001 g。

7.4 酸式滴定管：25 ml 或 50 ml。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 的相关规定进行水样的采集和保存。采集水样的体积不得少于 100 ml。

采集的水样应置于玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸（6.1）至 pH <2，置于 4℃ 下保存，保存时间不超过 5 d。

9 分析步骤

9.1 COD_{Cr} 浓度 ≤ 50 mg/L 的样品

9.1.1 样品测定

取 10.0 ml 水样于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6.11）、重铬酸钾标准溶液（6.9.2）5.00 ml 和几颗防爆沸玻璃珠（6.15），摇匀。硫酸汞溶液（6.11）按质量比 $m[\text{HgSO}_4]: m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2 ml。

将锥形瓶连接到回流装置（7.1）冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢加入 15ml 硫酸银-硫酸溶液（6.10），以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h。若为水冷装置，应在加入硫酸银-硫酸溶液（6.10）之前，通入冷凝水。

回流冷却后，自冷凝管上端加入 45 ml 水冲洗冷凝管，使溶液体积在 70 ml 左右，取下锥形瓶。

溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液（6.14），用硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.2）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积 V_1 。

注：样品浓度低时，取样体积可适当增加。

9.1.2 空白试验

按 9.1.1 相同步骤以 10.0 ml 试剂水代替水样进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 V_0 。

注：空白试验中硫酸银-硫酸溶液（6.10）和硫酸汞溶液（6.11）的用量应与样品中的用量保持一致。

9.2 COD_{Cr} 浓度 > 50 mg/L 的样品

9.2.1 样品测定

取 10.0 ml 水样于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6.11）、重铬酸钾标准溶液（6.9.1）5.00 ml 和几颗防爆沸玻璃珠（6.15），摇匀。其他操作与 9.1.1 相同。

待溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液（6.14），用硫酸亚铁铵标准滴定溶

液（6.12.1）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗体积 V_1 。

注：对于浓度较高的水样，可选取所需体积 1/10 的水样放入硬质玻璃管中，加入试剂，摇匀后加热至沸腾数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色，应再适当少取水样，直至溶液不变蓝绿色为止，从而可以确定待测水样的稀释倍数。

9.2.2 空白试验

按 9.2.1 相同步骤以试剂水代替水样进行空白试验。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按公式（1）计算样品中化学需氧量的质量浓度 ρ （mg/L）。

$$\rho = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_1 ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_2 ——水样的体积，ml；

f ——样品稀释倍数；

8000—— $\frac{1}{4}$ O_2 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

10.2 结果表示

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

11 精密度和准确度

11.1 精密度

七家实验室分别对化学需氧量浓度为 28.9±2mg/L、74.2±4.9mg/L 和 208±10mg/L 有证标准样品和 600 mg/L 标准溶液进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~4.0%、1.3%~6.1%、0.6%~2.7%和 0.1%~2.3%；实验室间相对标准偏差分别为 1.6%、1.9%、1.5%和 2.6%；重复性限 r 分别为 6 mg/L、7 mg/L、9 mg/L 和 19 mg/L；再现性限 R 分别为 6 mg/L、8 mg/L、13 mg/L 和 47 mg/L。

七家实验室对多种不同行业、化学需氧量浓度为 $16 \text{ mg/L} \sim 3.65 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 的实际水样进行测定，包括地表水、生活污水、污水处理厂废水、制药废水、纺织废水、印染废水、造纸废水、农药废水和冶炼废水等。所得结果：化学需氧量浓度为 $16 \text{ mg/L} \sim 95 \text{ mg/L}$ 的样品相对标准偏差为 1.3%~11%；化学需氧量浓度为 $108 \text{ mg/L} \sim 250 \text{ mg/L}$ 的样品相对标准偏差为 0.4%~6.2%；化学需氧量浓度为 $340 \text{ mg/L} \sim 3.65 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 的样品相对标准偏差为 0.3%~5.1%。

11.2 准确度

七家实验室分别对化学需氧量浓度为 $28.9 \pm 2 \text{ mg/L}$ 、 $74.2 \pm 4.9 \text{ mg/L}$ 和 $208 \pm 10 \text{ mg/L}$ 有证标准样品进行测定，相对误差分别为 -2.8%~1.6%、-5.8%~3.5% 和 -0.9%~2.4%。相对误差最终值分别为： $0.43\% \pm 4.2\%$ 、 $0.14\% \pm 5.8\%$ 和 $1.2\% \pm 2.2\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验。

12.2 精密度控制

每批样品应做 10% 的平行样。若样品数少于 10 个，应至少做一个平行样。平行样的相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 。

12.3 准确度控制

每批样品测定时，应分析一个有证标准样品或质控样品，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。

13 废物处理

实验室产生的废液应统一收集，委托有资质单位集中处理。

14 注意事项

14.1 消解时应使溶液缓慢沸腾，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。爆沸的原因可能是加热过于激烈，或是防爆沸玻璃珠的效果不好。

14.2 试亚铁灵指示剂的加入量虽然不影响临界点，但应该尽量一致。当溶液的颜色先变为蓝绿色再变到红褐色即达到终点，几分钟后可能还会重现蓝绿色。

附录A

(资料性附录)

氯离子含量的粗判方法

氯离子含量粗判的目的是用简便快速的方法估算出水样中氯离子的含量，以确定硫酸汞的加入量。

A.1 溶剂配制

A.1.1 硝酸银溶液 ($c(\text{AgNO}_3)=0.141 \text{ mol/L}$)

称取2.395 g硝酸银，溶于100 ml容量瓶中，贮于棕色滴瓶中。

A.1.2 铬酸钾溶液 ($\rho=50 \text{ g/L}$)

称取5 g铬酸钾，溶于少量蒸馏水中，滴加硝酸银溶液至有红色沉淀生成。摇匀，静置12 h，然后过滤并用蒸馏水将滤液稀释至100 ml。

A.1.3 硫酸汞溶液 ($\rho=200 \text{ g/L}$)

称取20 g硫酸汞，溶于100 ml 10%的硫酸溶液中，贮于滴瓶中。

A.1.4 氢氧化钠溶液 ($\rho=10 \text{ g/L}$)

称取1 g 氢氧化钠溶于水，稀释至100 ml，摇匀，贮于滴瓶中。

A.2 方法步骤

取10.0 ml含氯水样于锥形瓶中，稀释至20 ml，用氢氧化钠溶液(10 g/L)调至中性(pH试纸判定即可)，加入1滴铬酸钾指示剂(50 g/L)，用滴管滴加硝酸银溶液(0.141 mol/L)，并不断摇匀，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A.1)。

表A.1 氯离子含量与滴数的粗略换算表

| 水样取样量/ml | 氯离子测试浓度值/(mg/L) | | | |
|----------|-----------------|--------|--------|--------|
| | 滴数: 5 | 滴数: 10 | 滴数: 20 | 滴数: 50 |
| 2 | 501 | 1001 | 2503 | 5006 |
| 5 | 200 | 400 | 801 | 2001 |
| 10 | 100 | 200 | 400 | 1001 |

A.3 注意事项

(1) 水样取样量大或氯离子含量高时，比较易于判断滴定终点，粗判误差相对较小。

(2) 硝酸银浓度 (A.1.1) 一般比较高，滴定操作一般会过量，测定的氯离子结果会大于理论浓度，由此会增加测定中硫酸汞的用量，但其对 COD_{Cr} 的测定无不利影响。
