



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—201□  
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)

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

希科检测  
www.cirs-ck.com  
咨询热线：4006-721-723  
邮箱：test@cirs-group.com

希科检测  
www.cirs-ck.com  
咨询热线：4006-721-723  
邮箱：test@cirs-group.com

# 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.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量控制和质量保证.....	5
13 废物的处理.....	5
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《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，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。

本标准适用于水和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。原标准首次发布于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：

- 将取样量减半，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0.4g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，将采用硝酸银法对氯离子浓度进行粗略判定加入标准；
- 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；
- 提出了质量保证与质量控制方面的要求。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1989年12月25日批准、发布的国家环境保护标准《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科技标准司组织制订。

本标准主要修订单位：中国环境监测总站、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和云南省环境监测中心站。

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2010年00月00日批准。

本标准自2010年00月00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：本方法所用的试剂具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

## 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。

本标准适用于水和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 1000mg/L（稀释后）的含盐水化学需氧量的测定。

当取样量为 10.0ml 时，本方法的检出限为 4mg/L，测定下限为 16 mg/L。未经稀释的水样测定上限为 700mg/L。低浓度样品可适当增加取样量。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HJ 506 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

GB 17378.4 海洋监测规范 第 4 部分：海水分析

## 3 术语和定义

化学需氧量（ $COD_{Cr}$ ），是指在一定条件下，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：在酸性重铬酸钾条件下，除具有特殊结构的化合物如吡啶、芳烃等难以被氧化外，其余有机化合物均可有效地被氧化。

## 5 干扰和消除

无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将使结果增加，将其需氧量作为水样  $COD_{Cr}$  值的

一部分是可以接受的。本方法的主要干扰物为氯化物，可加入硫酸汞溶液（6.6）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  $m[\text{HgSO}_4]:m[\text{Cl}^-]\geq 20:1$  的比例加入。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。此外，氯离子的含量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。

当氯离子含量超过 1000mg/L 时， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的最低允许值为 250mg/L，低于此结果的准确度不可靠。

## 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、蒸馏水或同等纯度以上的水。

6.1 硫酸银 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )。

6.2 硫酸汞 ( $\text{HgSO}_4$ )。

6.3 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )， $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.4 硫酸溶液：1+9。

6.5 硫酸银-硫酸溶液。

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

6.6 硫酸汞溶液， $\rho=100\text{ g/L}$ 。

称取 10 g 硫酸汞（6.2），溶于 100 ml 硫酸溶液（6.4）中，混匀。

6.7 重铬酸钾标准溶液

6.7.1 重铬酸钾，基准试剂：取适量重铬酸钾在  $120^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$  烘箱中干燥至恒重。

6.7.2 重铬酸钾标准溶液  $c_{\text{H}}\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.250\text{mol/L}$ ：准确称取 12.2580g 重铬酸钾（6.7.1）溶于水中，定容至 1000ml。

6.7.3 重铬酸钾标准溶液  $c_{\text{L}}\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.0250\text{mol/L}$ ：将重铬酸钾标准溶液（6.7.2）稀释 10 倍。

6.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

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

称取 19.5g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  溶解于水中，加入 10ml 硫酸（6.3），待其溶液冷却后稀释至 1000ml。

6.8.2 每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（6.7.2）准确标定此溶液（6.8.1）的浓度。

取 5.00ml 重铬酸钾标准溶液（6.7.2）置于锥形瓶中，用水稀释至约 50ml，缓慢加入 15ml 硫酸（6.3），混匀，冷却后加 3 滴（约 0.15ml）试亚铁灵指示剂（6.10），用硫酸亚铁铵（6.8.1）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)。

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。

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

将 6.8.1 中的溶液稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液（6.7.3）标定，其滴定步骤及浓度计算分别与 6.8.2 类同。

每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（6.7.3）准确标定此溶液（6.8.3）的浓度。

6.9 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 2h 的邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ ）0.4251g 溶于水，并稀释至 1000ml，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为 1.176g 氧/克（指 1g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176g），故该标准溶液的理论  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为 500mg/L。

6.10 1,10-菲绕啉（1,10-phenanthroline monohy drate）指示剂溶液：即为试亚铁灵指示剂。

溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）于 50ml 水中，加入 1.5g 1,10-菲绕啉，搅拌至溶解，稀释至 100ml。

6.11 防爆沸玻璃珠。

## 7 仪器和设备

7.1 回流装置：磨口 250ml 锥形瓶的全玻璃回流装置。回流冷凝管为球形，长度为 300~500mm。

7.2 加热装置。

7.3 天平：精度为 0.0001g。

7.4 酸式滴定管：25ml 或 50ml。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 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 100ml。

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（6.3）至  $\text{pH} < 2$ ，置于 4℃ 下保存，但保存时间不超过 5 天。

## 9 分析步骤

9.1  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值  $\leq 50\text{mg/L}$  的样品

9.1.1 样品测定

将水样充分摇匀，取 10.0ml 于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6.6）、重铬酸钾标准溶液（6.7.3）5.00ml 和几颗防爆沸玻璃珠（6.11），摇匀。硫酸汞溶液（6.6）按  $m[\text{HgSO}_4] : m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$  的比例加入

将锥形瓶连接到回流装置（7.1）冷凝管下端，接通冷凝水（水冷凝时），从冷凝管上端缓慢加入 15ml 硫酸银-硫酸溶液（6.5），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。自溶液开始沸腾起回流 2h。

回流冷却后，自冷凝管上端加入 45ml 水冲洗冷凝管，使溶液体积在 70ml 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（6.10），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（6.8.3）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滴定溶液的消耗体积  $V_1$ 。

### 9.1.2 空白试验

按 9.1.1 相同步骤以 10.0ml 蒸馏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  $V_0$ 。

## 9.2 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值 > 50mg/L 的样品

### 9.2.1 重污染样品 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的粗测

对于污染严重的水样，可选取所需体积 1/10 的水样和 1/10 的试剂，放入硬质玻璃管中，摇匀后，用酒精灯加热至沸数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色，应再适当少取水样，重复以上试验，直至溶液不变蓝绿色为止，从而确定待测水样适当的稀释倍数。

### 9.2.2 样品测定

将水样或稀释后水样充分摇匀，取出 10.0ml 于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6.6）、重铬酸钾标准溶液（6.7.2）5.00ml 和几颗防爆沸玻璃珠（6.11），摇匀。其他操作与 9.1.1 相同。

溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液（6.10），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（6.8.1）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  $V_1$ 。

### 9.2.3 空白试验

按 9.2.2 相同步骤以 10.0ml 蒸馏水代替水样进行空白试验，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积  $V_0$ 。

9.3 在特殊情况下，取样体积可根据需要在 10.0ml 到 50.0ml 之间，试剂的用量则作相应的调整。

## 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  $\rho$ （mg/L）。

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

式中：

$C$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

希科检测  
www.cirs-ck.com  
咨询热线：4006-721-723  
邮箱：test@cirs-group.com



$V_0$ ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, ml;

$V_1$ ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, ml;

$V_2$ ——水样的体积, ml;

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  $COD_{Cr}$  小于 100mg/L 时保留至小数点后一位, 大于等于 100mg/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 200180 (参考值:  $28.9 \pm 2\text{mg/L}$ )、200177 (参考值:  $74.2 \pm 4.9\text{mg/L}$ )、200178 (参考值:  $208 \pm 10\text{mg/L}$ ) 3 种不同含量水平的有证标准样品和 600mg/L 标准溶液进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.0%、1.3%~6.1%、0.6%~2.7%、0.1%~2.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.57%、1.89%、1.54%、2.59%; 重复性限分别为 5.82mg/L、7.33mg/L、9.46mg/L、18.8mg/L; 再现性限分别为 5.93mg/L、8.30mg/L、13.1mg/L、47.4mg/L。

七家实验室对多种不同行业、COD 浓度范围为 16~36500mg/L 的实际废水样品进行测定, 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, 所得的相对标准偏差范围为 0.3%~10.7%。

### 11.2 准确度

七家实验室分别对 200180 (参考值:  $28.9 \pm 2\text{mg/L}$ )、200177 (参考值:  $74.2 \pm 4.9\text{mg/L}$ )、200178 (参考值:  $208 \pm 10\text{mg/L}$ ) 3 种不同含量水平的有证标准样品进行测定, 相对误差的范围分别为 -2.8%~1.6%、-5.8%~3.5%、-0.9%~2.4%。相对误差均值分别为: 0.43%、0.14%、1.19%, 相对误差的标准偏差分别为: 2.08%、2.90%、1.09%。相对误差最终值分别为:  $0.43\% \pm 4.16\%$ 、 $0.14\% \pm 5.80\%$ 、 $1.19\% \pm 2.18\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

每批样品应至少作一个全程序空白。

### 12.2 平行样测定

每批样品应作 10%~20% 的平行样分析, 平行样的相对偏差不超过 10%。

## 13 废物的处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定, 避免废物排放对周边环境的污染。废液统一收集, 送交有资质单位进行处理。

## 14 注意事项

14.1 本方法中采用浓硫酸和重铬酸盐处理和消解样品，需穿防护衣，佩戴防护手套，保护好面部。当溶液泼洒时，即刻用大量清水冲洗。

14.2 向水中加入浓硫酸时，必须小心谨慎，边加入边搅拌。

14.3 硫酸汞为有毒物质，准备和处理时要务必小心。

14.4 清洗玻璃仪器时应小心，避免灰尘落入，应单独存放，专门用于测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

14.5 溶液消解时应缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热，则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。

14.6 试亚铁灵的加入量虽然不影响临界点，但还是应该尽量一致。当溶液的颜色先变为蓝绿色再变到红褐色即达到终点，不过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2.395g硝酸银，溶于100mL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5g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20g硫酸汞，溶于100mL10%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1g 氢氧化钠溶于水，稀释至1 00 ml，摇匀，贮于滴瓶中。

##### A.2 方法步骤

取10.0ml含氯水样于锥形瓶中，稀释到20ml，用氢氧化钠溶液(10g/L)调至中性(pH试纸判定即可)，加入1滴铬酸钾指示剂(50g/L)，用滴管（不是滴定管）滴加硝酸银溶液(0.141mol/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0.04ml给出示例）计算给出氯离子含量与滴数的粗略换算表(附表1)。

附表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	500.6	1001.1	2502.8	5005.6
5	200.2	400.4	800.8	2001.2
10	100.1	200.2	400.4	1001.1

##### 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，以节约时间，因此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 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的测定无不利影响。