**ICS编号**

**CCS编号**

团 体 标 准

**T/LNHES XXX—XXXX**

水质 化学需氧量的测定

氧化还原自动滴定法

Water quality—Determination of chemical oxygen demand—

automatic oxidation-reduction titration method

（征求意见稿）

20XX-XX-XX发布 20XX-XX-XX实施

**辽宁省水利学会 发布**

目次

[前 言 1](#_Toc21419)

[水质 化学需氧量的测定 化学需氧量全自动分析法 2](#_Toc26742)

[1 适用范围 2](#_Toc20225)

[2 规范性引用文件 2](#_Toc18377)

[3 术语和定义 2](#_Toc18086)

[4 方法原理 2](#_Toc30300)

[5 干扰和消除 3](#_Toc12371)

[6 试剂和材料 3](#_Toc16169)

[7 仪器和设备 4](#_Toc22886)

[8 样品 5](#_Toc32671)

[9 分析步骤 5](#_Toc4760)

[10 结果计算与表示 6](#_Toc23407)

[11 精密度和准确度 6](#_Toc918)

[12 质量保证和质量控制 6](#_Toc11085)

[13 废物处理 7](#_Toc6933)

[14 注意事项 7](#_Toc162)

# 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

本文件规定了测定水中化学需氧量的氧化还原自动滴定法。

本文件为首次发布。

本文件由辽宁省水利学会组织制订。

本文件起草单位：辽宁省沈阳水文局

本文件主要起草人：李长宏、吴迪(女）、由钰婷、王丽佳、吕宝阔、谢志钢、葛秋、温树影、吴迪、白伟桦、李玥、毛玉凤、任彦艳、王佳、孙晓蕾、王颖、周宇、张雨晴、刘珊珊、关明浩、倪皖南、王世界、何雨曦、习丽丽、林树刚、孙忠伦、郭松、王琦、张志斌、曹丹、佟大千、刘丽、靳明。

本文件验证单位：

辽宁省本溪水文局、辽宁省抚顺水文局、辽宁省营口水文局、辽宁省铁岭水文局、辽宁省锦州水文局、辽宁省辽阳水文局。

水质 化学需氧量的测定 氧化还原自动滴定法

1 适用范围

本文件规定了测定水中化学需氧量的氧化还原自动滴定法。

本文件适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。本文件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，本文件的检出限为 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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改版）适用于本文件。

GB 11896水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HJ 84 水质 无机阴离子（F-、Cl-、NO2-、Br-、NO3-、PO43-、SO32-、SO42-）的测定 离子色谱法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列定义适用于本文件。

3.1氧化还原滴自动滴定法automatic oxidation-reduction titration method

以氧化还原滴定法为基础，全过程加试剂、消解、标定、滴定、稀释、转换高低浓度、计算自动完成的分析方法。

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。通过接近滴定终点时溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色反射的波长不同，产生信号强弱变化，判断滴定颜色终点， 由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

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，按质量比m[HgSO2-4] : m[Cl-]≥20:1的比例加入。水样中氯离子的含量可采用 GB 11896 或HJ 84进行测定。

6 试剂和材料

警告：浓硫酸具有一定的腐蚀性，实验人员应避免与其直接接触，试剂的配制应在通风橱内进行。

本标准使用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水符合GB/T 6682中二级水的相关要求。

6.1 硫酸（H2SO4），ρ= 1.84 g/ml ，优级纯。

6.2重铬酸钾（K2Cr2O7）：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（Ag2SO4）。

6.4 硫酸汞（HgSO4）。

6.5 硫酸亚铁铵（[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]）。

6.6 邻苯二甲酸氢钾（KC8H5O4）。

6.7 七水合硫酸亚铁（FeSO4·7H2O）。

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（ 1/6 K2Cr2O7）=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（1/6 K2Cr2O7）=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10g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，ρ= 100 g/L。

称取 10g 硫酸汞（6.4），溶于 100ml 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，（[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]）≈0.05 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1000mL。

每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（6.9.1）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=12.5/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[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]≈0.005 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，cKC8H5O4)=2.0824 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 CODCr 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 CODCr 值为 500 mg/L。

6. 14 试亚铁灵指示剂。

1, 10-菲绕啉（1, 10-phenanathroline monohy drate ，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 磁子。

7 仪器和设备

7.1 全自动化学需氧量（重铬酸盐法）分析仪：包括加液系统，消解系统，滴定系统，数据处理系统等。

7.2 实验室常用仪器和设备。

8 样品

样品的采集与保存

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。

采集的样品应置于棕色玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸（6.1）至pH<2，在0～4 ℃下保存，保存时间不超过5d。

9分析步骤

9.1测试准备

按照仪器使用说明书设置工作参数，润洗管路。

9.2 CODCr 浓度≤50 mg/L 的样品

9.2.1.样品测定

将待测样品放在对应的位置上，开启运行，吸取水样10.0 ml 于样品瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6. 11）2.00ml、重铬酸钾标准溶液（6.9.2）5.00 ml 和磁子（6. 15），搅拌摇匀。

冷凝管上端缓慢加入 15ml 硫酸银-硫酸 溶液（6. 10），自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h 。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，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） 自动滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，停止滴定，硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积V1。

9.2.2空白测定

按 9.2.1相同步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样进行空白试验，空白样品硫酸亚铁铵标准溶液消耗体积为V0。

9.3CODCr 浓度>50 mg/L 的样品

9.3.1样品测定

将待测样品放在对应的位置上，开启运行，自动吸取水样10.0 ml 于样品瓶中，依次加入硫酸汞溶液（6. 11）2.00ml、重铬酸钾标准溶液（6.9.1）5.00 ml 和磁子（6. 15），搅拌摇匀。其他操作同9.4.1。

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（6.12.1） 自动滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，停止滴定，硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积V1。

9.3.2空白测定

按 9.3.1 相同步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样进行空白试验，空白样品硫酸亚铁铵标准溶液消耗体积为V0。

按9.3.1相同步骤，以重铬酸钾标准溶液（6.9.1）代替重铬酸钾标准溶液（6.9.2）；硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.1）代替硫酸亚铁铵标准溶液（6.12.2）进行样品测定和空白测定。

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）。

… … … …… … … … … …（1）

式中：

C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V0—— 空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V1——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V2 ——水样的体积，ml；

f——样品稀释倍数；

8000—— 1/4 O2 的摩尔质量以mg/L 为单位的换算值。

10.2 结果表示

当 CODCr 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

六家验证实验室采用《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对浓度为28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的样品统一进行了6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～6.1%、0.6%～3.0%、0.4%～0.8%；实验室间相对标准偏差为3.4%、3.2%和0.5%；重复性限r为3.4 mg/L、4.0 mg/L和4.3 mg/L；再现性限R为4.1 mg/L、8.0 mg/L和5.2 mg/L。

六家实验室自选3个不同浓度的实际水样，采用《水质化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对地表水实际水样的化学需氧量分别进行了测定，实验室内相对标准偏差为0.5%～1.3%、0.7%～1.1%、0.5%～1.1%、0.3%～0.9%、0.6%～2.3%、1.2%～2.2%。

11.2准确度

六家实验室采用《化学需氧量的测定氧化还原自动滴定法》对浓度为28.2±2.7mg/L、78.1±6.1mg/L、242±14mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-5.4%～2.1%，-1.7%～7.1%和2.2%～3.6%，相对误差最终值分别为-0.88% ± 6.8%，2.4% ± 6.4%和3.0% ± 1.0%。

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±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 废液处理

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。

14.2 每次做完不同浓度的试验后要冲洗冷凝管，冷凝管下端的球形接口处较容易受到污染。（特别是做完高浓度样品后，对后面低浓度样品影响较大）。

14.3 实验前将试剂管路清洗干净，其中重铬酸钾管路要多清洗2-3次。

14.4 硫酸的纯度对实验结果有较大的影响，纯度低的硫酸会使结果偏低，实验中使用优级纯(AR)

14.5在硫酸银-硫酸溶液的配制时，一定要加规定量的硫酸银试剂，不然达不到理想的催化效果，实验结果会偏低。