



中华人民共和国国家标准

GB/T 14420—2024

代替 GB/T 14420—2014

锅炉用水和冷却水分析方法 化学耗氧量的测定 重铬酸钾快速法

Analysis of water used in boiler and cooling system—Determination of
chemical oxygen demand—Rapid method with potassium dichromate

2024-07-24 发布

2025-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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》的规定起草。

本文件代替 GB/T 14420—2014《锅炉用水和冷却水分析方法 化学耗氧量的测定 重铬酸钾快速法》，与 GB/T 14420—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了范围（见第1章，2014年版的第1章）；
- 更改了容量法（见5.1，2014年版的第4章）；
- 增加了电位滴定法（见5.2）；
- 更改了分光光度法（见第6章，2014年版的第5章）；
- 增加了快速分光光度法（见第7章）；
- 增加了安全环保要求（见第8章）；
- 删除了含汞废液处理方法（见2014年版的附录A）。

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC 63）归口。

本文件起草单位：成都汇锦水务发展有限公司、广州特种承压设备检测研究院、龙佰集团股份有限公司、宁夏瑞泰科技股份有限公司、浙江嘉灵环保科技有限公司、山东泰和科技股份有限公司、南京工业大学、浙江陆恒环境科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、广东省特种设备检测研究院惠州检测院、鞍钢栗田（鞍山）水处理有限公司、上海仪电科学仪器股份有限公司、江苏省特种设备安全监督检验研究院、中海油惠州石化有限公司、江苏省生态环境监测监控有限公司、瑞士万通中国有限公司、南京欣凯特生物科技发展有限公司、江苏盛奥华环保科技有限公司。

本文件主要起草人：蔡炳贤、李茂东、孙亮、范长春、沈萍、姚娅、陈国松、吴丹、王妍、刘福、王有彬、许佰功、王家文、刘保民、吴少华、刘斌华、石成成、魏拥军、黄蓉、杜玉辉、陈晓丽、吴胜平。

本文件于1993年首次发布，2014年第一次修订，本次为第二次修订。

锅炉用水和冷却水分析方法

化学耗氧量的测定 重铬酸钾快速法

警告：本文件所用试剂硫酸汞属于剧毒化学品，硫酸具有较强的化学腐蚀性，操作时按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。若被硫酸溅到，立即用大量水冲洗，严重时立即就医。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

本文件描述了用重铬酸钾快速法测定锅炉用水和冷却水中化学耗氧量的方法。

本文件中的容量法适用于锅炉用水和冷却水中化学耗氧量（ COD_{Cr} ）为 10 mg/L~1 000 mg/L（以氧计）的测定；分光光度法和快速分光光度法适用于锅炉用水和冷却水中化学耗氧量（ COD_{Cr} ）为 15 mg/L~1 000 mg/L 的测定。

本文件也适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中化学耗氧量（ COD_{Cr} ）的测定。

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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 5012 实验室废弃化学品安全预处理指南

HJ/T 399—2007 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

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 通则

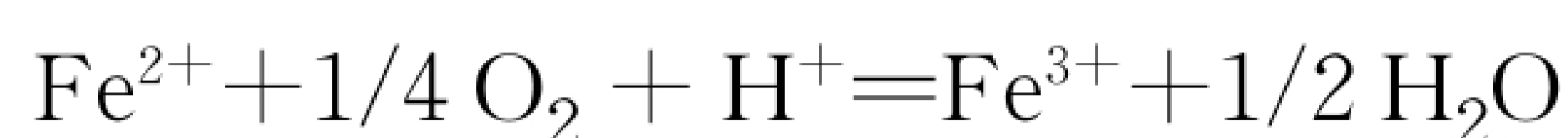
除非另有规定，本文件所用试剂和水均指分析纯及以上试剂和符合 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

5 容量法

5.1 指示剂法

5.1.1 原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在硫酸介质中以银盐做催化剂，经沸腾回流后，以 1,10-菲罗啉-亚铁为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量计算水样中的化学耗氧量。测定中应加入适量硝酸银和硝酸铋，以消除氯离子的干扰。



5.1.2 试剂或材料

5.1.2.1 重铬酸钾：优级纯。

5.1.2.2 硫酸溶液：1+2。

5.1.2.3 硝酸银溶液：1 g/L。称取 0.1 g 硝酸银，溶于水，用水稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中。

5.1.2.4 硝酸银溶液：19 g/L。称取 1.9 g 硝酸银，溶于水，用水稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中。

5.1.2.5 硝酸铋溶液：10 g/L。称取 1 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于 100 mL 硫酸溶液。

5.1.2.6 硫酸银-硫酸溶液：10 g/L。向 1 L 硫酸中加入 10 g 硫酸银，放置 1 d~2 d，使之溶解，贮存于棕色玻璃瓶中，使用前小心摇晃均匀。

5.1.2.7 重铬酸钾标准溶液 I： $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 0 \text{ mol/L}$ 。称取 12.258 g 已于 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的重铬酸钾，溶于水并定量转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.1.2.8 重铬酸钾标准溶液 II： $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.025 0 \text{ mol/L}$ 。称取 1.226 g 已于 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的重铬酸钾，溶于水并定量转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.1.2.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 约为 0.12 mol/L。

a) 配制：称取 47.0 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，加 10 mL 硫酸，冷却后转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。临用前标定。

b) 标定：移取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 I 置于 250 mL 锥形瓶中，加入 45 mL 水，5 mL 硫酸银-硫酸溶液。冷却后加入 1 滴 1, 10-菲罗啉-亚铁指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I 滴定至颜色从黄绿色突变至浅红棕色即为终点。

c) 结果计算：硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I 浓度以 c_1 计，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (1) 计算：

$$c_1 = \frac{c_0 V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_0 —— 重铬酸钾标准溶液 I 的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_1 —— 重铬酸钾标准溶液 I 的体积的数值，单位为毫升 (mL) ($V_1=5$)；

V —— 滴定消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I 的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

5.1.2.10 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 约为 0.012 mol/L。

a) 配制：称取 4.70 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，加 10 mL 硫酸，冷却后转移至 1L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。临用前标定。

b) 标定：移取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 II 置于 250 mL 锥形瓶中，加入 45 mL 水，5 mL 硫酸银-硫酸溶液。冷却后加入 1 滴 1, 10-菲罗啉-亚铁指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II 滴定至颜色从黄绿色突变至浅红棕色即为终点。

c) 结果计算：硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II 浓度以 c_2 计，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (2) 计算：

$$c_2 = \frac{c_0 V_1}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c_0 —— 重铬酸钾标准溶液 II 的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_1 —— 重铬酸钾标准溶液 II 的体积的数值，单位为毫升 (mL) ($V_1=5$)；

V —— 滴定消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II 的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

5.1.2.11 1, 10-菲罗啉-亚铁指示液：称取 1.5 g 1, 10-菲罗啉和 0.7 g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于

100 mL 水中，贮存于棕色瓶中。

5.1.2.12 铬酸钾指示液：50 g/L。称取 5.0 g 铬酸钾，溶解于少量水中，滴加硝酸银溶液（5.1.2.4）至有红色沉淀生成，摇匀，静置 12 h，过滤并用水将滤液稀释至 100 mL。

5.1.3 仪器设备

加热回流装置：按照图 1 所示搭建或采用市售装置，可采用水冷或风冷装置。

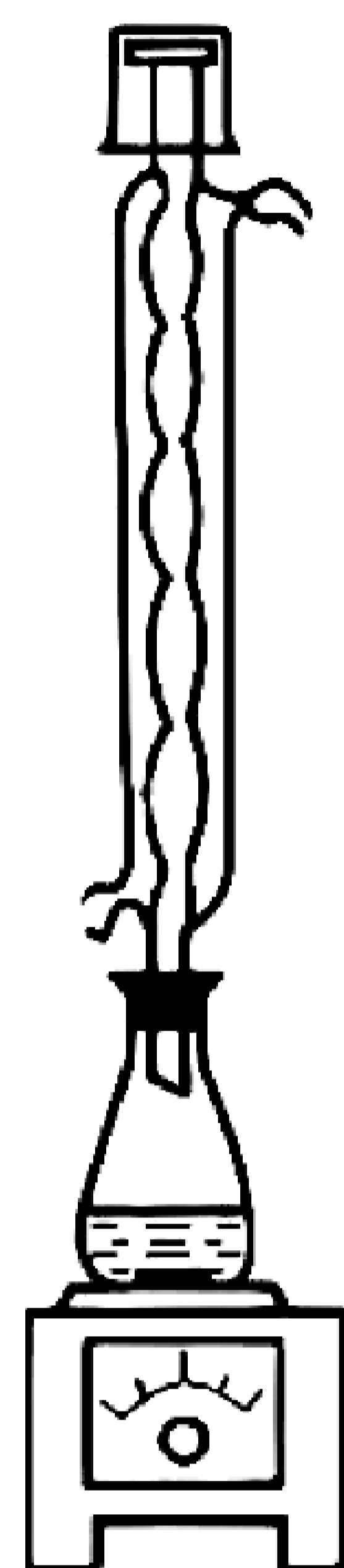


图 1 加热回流装置示意图

5.1.4 水样的保存

水样采集应不少于 100 mL，采集后应保存在洁净干燥的玻璃瓶中。采集的水样宜在 24 h 内测定。否则，应加入硫酸调节水样至 pH 值小于 2，在 0 °C~4 °C 下保存不超过 5 d。

5.1.5 氯离子的检测

在试管中加入 2.00 mL 水样，加入 0.5 mL 硝酸银溶液（5.1.2.4），充分混合后加入 2 滴铬酸钾指示液，摇匀。若溶液变红，表明氯离子含量小于 1 000 mg/L；若仍为黄色，表明氯离子含量大于 1 000 mg/L，应对水样进行稀释后测定。

5.1.6 试验步骤

5.1.6.1 准确移取 10 mL 水样置于 250 mL 磨口锥形瓶中，加入 1.0 mL 硝酸银溶液（5.1.2.3），摇匀，再加入 1.0 mL 硝酸铋溶液，摇匀（当氯离子含量在 500 mg/L~1 000 mg/L 时，应各加 2.0 mL）。移入 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液（当样品中 COD_{Cr} 小于 50 mg/L 时，移入重铬酸钾标准溶液 II），再加入几颗碎瓷块或沸石（预先用硫酸和重铬酸钾煮沸，洗净），装上冷凝器并通入冷却水。

5.1.6.2 从冷凝器顶端管口小心缓慢加入 20 mL 硫酸银-硫酸溶液，摇匀，在管口处盖上小烧杯，开启冷却水，启动加热，沸腾后加热回流 40 min~60 min。若回流时锥形瓶中溶液呈现绿色，表示化学耗氧量过高，应重新取样并用水稀释后进行测定。稍冷后从冷凝器顶端管口慢慢加入 50 mL 水洗涤管壁。取下锥形瓶冷却至室温。

5.1.6.3 滴加 2 滴~3 滴 1,10-菲啰啉-亚铁指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（当样品中 COD_{Cr} 小于 50 mg/L 时，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II）滴定至颜色从黄绿色突变至浅红棕色即为终点。同时做空白试验。

5.1.7 结果计算

水样中化学耗氧量 (COD_{Cr}) 以质量浓度 ρ 计, 数值以毫克每升 (mg/L) 表示, 按公式 (3) 计算:

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1)cfM/2}{V} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V₀ —— 空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V₁ —— 测定水样所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

f —— 样品的稀释倍数 (无稀释时, f=1);

M —— 氧的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) (M=16.00);

V —— 所取水样的体积的数值, 单位为毫升 (mL)。

5.1.8 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的相对偏差见表 1。

表 1

化学耗氧量 mg/L	相对偏差 %
10 < ρ ≤ 100	≤ 8.0
100 < ρ ≤ 1 000	≤ 5.0

5.2 电位滴定法



5.2.1 原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 在硫酸介质中以银盐做催化剂, 经沸腾回流后, 置于自动电位滴定仪上, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 直至出现电位突跃, 由消耗的硫酸亚铁铵的量计算水样中的化学耗氧量。

5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I: c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] 约为 0.12 mol/L。除标定按以下步骤进行外, 其他操作按 5.1.2.9 的步骤进行:

标定: 移取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 I 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 45 mL 水, 5 mL 硫酸银-硫酸溶液。冷却后, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I 滴定, 以电位指示电极测定溶液的电位, 直至滴定曲线出现突跃即为滴定终点。

5.2.2.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II: c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] 约为 0.012 mol/L。除标定按以下步骤进行外, 其他操作按 5.1.2.10 的步骤进行:

标定: 移取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 II 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 45 mL 水, 5 mL 硫酸银-硫酸溶液。冷却后, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II 滴定, 以电位指示电极测定溶液的电位, 直至滴定曲线出现突跃即为滴定终点。

5.2.2.3 其他试剂: 见 5.1.2。

5.2.3 仪器设备

5.2.3.1 自动电位滴定仪。

5.2.3.2 电位指示电极：铂复合电极、金复合电极或同等能指示氧化-还原滴定体系电位的电极。

5.2.4 试验步骤

用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，以电位指示电极进行电位指示，直至电位滴定曲线出现突跃即为滴定终点。同时做空白试验。其他操作按 5.1.4~5.1.8 进行。

6 分光光度法

6.1 方法提要

在水样中加入已知过量的重铬酸钾溶液，在硫酸介质中以银盐为催化剂，经消解后，测量 440 nm±20 nm 或 620 nm±20 nm 处的吸光度。根据剩余重铬酸钾的吸光度或生成三价铬（Cr³⁺）的吸光度与试样 COD 之间的线性关系，用校准曲线法对水样的 COD_{Cr} 进行快速定量。

6.2 试剂或材料

6.2.1 硫酸汞。

6.2.2 硝酸银溶液：19 g/L。称取 1.9 g 硝酸银，溶于水，用水稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中。

6.2.3 硫酸银-硫酸溶液：10 g/L。向 1 L 硫酸中加入 10 g 硫酸银，放置 1 d~2 d，使之溶解，贮存于棕色瓶中，使用前小心摇晃均匀。

6.2.4 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.200 \text{ mol/L}$ 。称取 9.806 7 g 已于 120 °C±2 °C 干燥至恒量的重铬酸钾（5.1.2.1）于 1 L 烧杯中，加入约 500 mL 水使之溶解，缓慢加入 250 mL 硫酸，混匀。冷却后，转移至 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.2.5 COD 标准贮备溶液：5 000 mg/L。称取 4.251 7 g 已于 105 °C~110 °C 干燥至恒量的优级纯邻苯二甲酸氢钾溶于水中，转移至 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液应在 2 °C~8 °C 下贮存。

6.2.6 铬酸钾指示液：50 g/L。称取 5.0 g 铬酸钾，溶解于少量水中，滴加硝酸银溶液（6.2.2）至有红色沉淀生成，摇匀，静置 12 h，过滤并用水将滤液稀释至 100 mL。

6.3 仪器设备

6.3.1 消解装置：微波消解仪或消解器。消解器温度可达 165 °C，配有安全罩。

6.3.2 分光光度计：配有 1 cm、3 cm 吸收池。

6.4 水样的保存

按 5.1.4 进行。

6.5 氯离子的检测

按 5.1.5 进行。

6.6 试验步骤

6.6.1 校准曲线的绘制

分别移取 0.00 mL（空白）、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 和 8.00 mL COD 标准贮备溶液于 7 个 50 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。该系列校准溶液的 COD 分别为

0.00 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L 和 800 mg/L。移取上述 COD 校准溶液各 5.00 mL，按 6.6.2 操作。以 COD_{Cr} (mg/L) 为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线或计算出回归方程。

6.6.2 水样的测定

移取 5.00 mL 水样于消解管中，加入 0.05 g 硫酸汞，充分摇匀。移入 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液，混匀，再加入 5.0 mL 硫酸银-硫酸溶液，摇匀。旋紧密封盖，依次将消解管放入微波消解装置中，按照仪器说明书操作，启动消解。消解完毕，待其冷却后将消解管取出，待管内液体冷却至室温后，向每个消解管中加入 5.00 mL 水，盖上密封盖，摇匀。其他消解器按仪器说明书加入适量水样和试剂后进行消解操作。使用分光光度计，按表 2 选择合适的吸收池，在相应吸收波长处，以试剂空白为参比测量其吸光度。通过校准曲线查得或按回归方程计算水样中的 COD_{Cr} 。氯离子含量大于 1 000 mg/L 的水样应稀释后再测定。

表 2

COD_{Cr} mg/L	测量波长 nm	吸收池光程 cm
15~150	440±20	1
>150	620±20	3

6.7 结果计算

水样中化学耗氧量 (COD_{Cr}) 以质量浓度 ρ 计，数值以毫克每升 (mg/L) 表示，按公式 (4) 计算：

$$\rho = \rho_0 f \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ_0 —— 通过校准曲线查得或按回归方程计算出的化学耗氧量的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；

f —— 样品的稀释倍数 (无稀释时， $f=1$)。

6.8 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差不应大于 8.0%。

7 快速分光光度法

7.1 方法提要

在水样中加入已知过量的重铬酸钾溶液，在硫酸介质中以银盐为催化剂，经 165 °C 密闭或敞口消解后，测量 440 nm±20 nm 或 620 nm±20 nm 处的吸光度。根据剩余重铬酸钾的吸光度或生成三价铬 (Cr^{3+}) 的吸光度与试样 COD 之间的线性关系，用校准曲线法对水样的 COD_{Cr} 进行快速定量。

7.2 试剂或材料

7.2.1 硫酸。

7.2.2 硫酸汞。

7.2.3 邻苯二甲酸氢钾 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$]：优级纯。

7.2.4 硫酸银-硫酸溶液：10 g/L。向 1 L 硫酸中加入 10 g 硫酸银，放置 1 d~2 d，使之溶解，贮存于棕色瓶中，使用前小心摇晃均匀。

7.2.5 硝酸银溶液：19 g/L。称取 1.9 g 硝酸银，溶于水，用水稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中。

7.2.6 含汞重铬酸钾标准溶液 I： $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.250 0 \text{ mol/L}$ 。称取 12.257 7 g 已于 $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的重铬酸钾（5.1.2.1）置于 1 L 烧杯中，加入约 600 mL 水，搅拌下缓缓加入 100 mL 硫酸，再加入 58 g 硫酸汞，溶解并冷却后，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液可稳定保存 6 个月。

7.2.7 含汞重铬酸钾标准溶液 II： $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 。称取 4.903 1 g 已于 $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的重铬酸钾（5.1.2.1），按 7.2.6 进行配制。

7.2.8 COD 标准溶液 I：1 000 mg/L。称取 0.851 0 g 已于 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的邻苯二甲酸氢钾，溶于约 250 mL 水中，定量转移至 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液在 $2\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 可稳定保存 1 个月。

7.2.9 COD 标准溶液 II：250 mg/L。称取 0.212 7 g 已于 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的邻苯二甲酸氢钾，按 7.2.8 进行配制。

7.2.10 COD 标准溶液 III：150 mg/L。移取 0.127 7 g 已于 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒量的邻苯二甲酸氢钾，按 7.2.8 进行配制。

7.2.11 铬酸钾指示液：50 g/L。称取 5.0 g 铬酸钾，溶解于少量水中，滴加硝酸银溶液（7.2.5）至有红色沉淀生成，摇匀，静置 12 h，过滤并用水将滤液稀释至 100 mL。

7.3 仪器设备

7.3.1 加样装置：自动进样器或移液枪。

7.3.2 多孔消解器：温度可达 $165\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温，应符合 HJ/T 399—2007 中 7.2 的要求。

7.3.3 双波长检测器：吸光度测定上限应不小于 2.5，分辨率不大于 0.001，可批量检测样品在 $440\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ 和 $620\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ 波长处的吸光度。整批测试时间应不大于 3 min。

7.3.4 消解比色管：长管（长度 150 mm，直径 16 mm）或短管（长度 100 mm，直径 16 mm，配有密封盖），应符合 HJ/T 399—2007 中 7.1 的要求。

7.4 水样的保存

按 5.1.4 进行。

7.5 氯离子的检测

按 5.1.5 进行。

7.6 试验步骤

7.6.1 校准曲线的绘制

7.6.1.1 低量程校准曲线的绘制

7.6.1.1.1 将 7 个洁净的消解比色管依次放置在加样盘中。移取 0 μL 、167 μL 、333 μL 、500 μL 、667 μL 、833 μL 和 1 000 μL COD 标准溶液 III 依次注入各消解比色管中，再依次注入 1 000 μL 、833 μL 、667 μL 、500 μL 、333 μL 、167 μL 和 0 μL 水。

7.6.1.1.2 试剂针移取 750 μL 含汞重铬酸钾标准溶液 II、1 000 μL 硫酸银-硫酸溶液、1 000 μL 硫酸，依次注入各消解比色管中，得到 COD 分别为 0 mg/L（空白）、25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、125 mg/L 和 150 mg/L 的系列校准溶液。

7.6.1.1.3 轻轻摇匀管内试液（使用短管时应拧紧密封盖），将消解比色管依次插入多孔消解器中，于 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温消解 15 min。

7.6.1.1.4 取出消解比色管置于比色管架上，冷却至 60℃ 以下，摇匀，擦净管外壁并插回加样盘中，将加样盘置入检测器中。

7.6.1.1.5 以空白为参比，测量各比色管在 440 nm±20 nm 处的吸光度 A_{440} 。以 COD_{Cr} 为横坐标，以 A_{440} 为纵坐标，绘制校准曲线，得到回归方程。

7.6.1.2 中量程校准曲线的绘制

7.6.1.2.1 将 7 个洁净的消解比色管依次放置在加样盘中。移取 0 μL、100 μL、200 μL、400 μL、600 μL、800 μL 和 1 000 μL COD 标准溶液 II 依次注入各消解比色管中，再依次注入 1 000 μL、900 μL、800 μL、600 μL、400 μL、200 μL 和 0 μL 水。

7.6.1.2.2 试剂注入步骤同 7.6.1.1.2，得到 COD 分别为 0 mg/L（空白）、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L 和 250 mg/L 的系列校准溶液。按 7.6.1.1.3~7.6.1.1.5 进行操作。

7.6.1.3 高量程校准曲线的绘制

7.6.1.3.1 将 7 个洁净的消解比色管依次放置在加样盘中。移取 0 μL、100 μL、200 μL、400 μL、600 μL、800 μL 和 1 000 μL COD 标准溶液 I 依次注入各消解比色管中，再依次注入 1 000 μL、900 μL、800 μL、600 μL、400 μL、200 μL 和 0 μL 水。

7.6.1.3.2 试剂针移取 750 μL 含汞重铬酸钾标准溶液 I、1 000 μL 硫酸银-硫酸溶液、1 000 μL 硫酸，依次注入各消解比色管中。得到 COD 分别为 0 mg/L（空白）、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L 和 1 000 mg/L 的系列校准溶液。按 7.6.1.1.3~7.6.1.1.4 进行操作。

7.6.1.3.3 以空白为参比，测量各比色管在 620 nm±20 nm 处的吸光度 A_{620} 。以 COD_{Cr} 为横坐标，以 A_{620} 为纵坐标，绘制校准曲线，得到回归方程。

7.6.2 水样的测定

7.6.2.1 将水样摇匀后倒入样品杯中，依次放置在样品盘上。将洁净的消解比色管依次放置在加样盘对应的孔位中，启动进样程序：移取 1 000 μL 水样依次注入对应的消解比色管中，再分别注入 750 μL 含汞重铬酸钾标准溶液（ $\text{COD}_{\text{Cr}} \geq 250 \text{ mg/L}$ 时用含汞重铬酸钾标准溶液 II， $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 250 \text{ mg/L}$ 时用含汞重铬酸钾标准溶液 I）、1 000 μL 硫酸银-硫酸溶液和 1 000 μL 硫酸。

7.6.2.2 轻轻摇匀管内试液（使用短管时应拧紧密封盖），使氯离子与 HgSO_4 及 Ag_2SO_4 形成的白色乳状块消失。将消解比色管依次插入多孔消解器中，于 165℃ 下恒温消解 15 min。

7.6.2.3 恒温结束后，取出消解比色管依次放置于比色管架上，冷却至 60℃ 以下，摇匀，擦净管外壁并插回加样盘中。将加样盘置入检测器进行测定，自动输出各样品的测定结果。

7.6.2.4 若消解比色管中试液浑浊或有沉淀而影响测定时，应先将其离心至澄清。若消解比色管底部的沉淀影响测定时，应小心将上层清液转移至洁净的空消解比色管中再进行测定。若消解比色管中溶液颜色异常，或离心后仍不能澄清的样品不适用于本测定方法。

7.7 结果计算

水样中化学耗氧量（ COD_{Cr} ）以质量浓度 ρ 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（5）~公式（7）由软件自动计算：

$$\rho = \frac{A_{440} - a_{440}}{k_{440}} \dots\dots\dots (5)$$

$$\rho = \frac{A_{440} - a'_{440}}{k'_{440}} \dots\dots\dots (6)$$

$$\rho = \frac{A_{620} - a_{620}}{k_{620}} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- A_{440} —— 样品在440 nm±20 nm处测得的吸光度的数值；
 a_{440} 、 a'_{440} 、 a_{620} —— 低量程、中量程、高量程校准曲线的截距；
 k_{440} 、 k'_{440} 、 k_{620} —— 低量程、中量程、高量程校准曲线的斜率；
 A_{620} —— 样品在620 nm±20 nm处测得的吸光度的数值。

7.8 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差见表3。

表3

化学耗氧量 mg/L	相对偏差 %
$15 < \rho \leq 100$	≤ 10.0
$100 < \rho \leq 250$	≤ 8.0
$250 < \rho \leq 1\ 000$	≤ 5.0

8 安全环保要求

8.1 加热回流应在通风橱内进行。

8.2 检测后的残渣残液应分类收集并按HG/T 5012进行安全预处理后，委托有危险废物经营许可证且具备处置能力的单位处置。

