

HJ

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



2017-03-30 发布

2017-05-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2017年 第12号

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，规范环境监测工作，现批准《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》等七项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 822—2017)；
- 二、《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法》(HJ 823—2017)；
- 三、《水质 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》(HJ 824—2017)；
- 四、《水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 825—2017)；
- 五、《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》(HJ 826—2017)；
- 六、《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 827—2017)；
- 七、《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)。

以上标准自 2017 年 5 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局 1989 年 12 月 25 日批准、发布的《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—89) 废止。

特此公告。

环境保护部
2017年3月30日

目 次

前 言.....	iv
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.....	4
<hr/>	
13 废物处理.....	5
14 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 氯离子含量的粗判方法.....	6

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站、天津市环境监测中心站、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质量浓度大于 1 000 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或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

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质量浓度 1 000 mg/L 计)。水样中氯离子的含量可采用 GB 11896 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和分析纯试剂,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): $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$, 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°C 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 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$): 基准试剂。

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: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.250 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 12.258 g 重铬酸钾 (6.2) 溶于水中,定容至 1 000 ml。

6.9.2 重铬酸钾标准溶液: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.025 0 \text{ mol/L}$ 。

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, 并混匀, 使用前小心摇匀。

6.11 硫酸汞溶液: $\rho = 100 \text{ g/L}$ 。

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 1 000 ml。

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) 的质量浓度; 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) 试亚铁灵指示剂溶液 (6.14), 用硫酸亚铁铵溶液 (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, 记录下硫酸亚铁铵溶液的消耗量 V (ml)。硫酸亚铁铵标准溶液浓度按式 (1) 计算:

$$c = \frac{5.00\text{mL} \times 0.250\text{mol/L}}{V} \quad (1)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度, mol/L;

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 中硫酸亚铁铵标准溶液稀释 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与 6.12.1 类同。每日临用前标定。

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

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 1 000 ml，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，按邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值（以氧计）为 1.176 g/g（即 1 g 邻苯二甲酸氢钾

HJ 828—2017

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} 质量浓度 > 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溶液的消耗体积 V_1 。

注：对于污染严重的水样，可选取所需体积 1/10 的水样放入硬质玻璃管中，加入 1/10 的试剂，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 相同的步骤以 10.0 ml 实验用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 。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按式（2）计算样品中化学需氧量的质量浓度 ρ 。

$$\rho = \frac{c \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中化学需氧量的质量浓度，mg/L；

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 ——加热回流时所取水样的体积，ml；

f ——样品稀释倍数；

8 000—— $\frac{1}{4}$ O₂ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

10.2 结果表示

当 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 3 位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

7 家实验室分别对化学需氧量质量浓度为 (28.9±2) mg/L、(74.2±4.9) mg/L 和 (208±10) mg/L

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。

7 家实验室对多种不同行业、化学需氧量质量浓度为 $16\sim 3.65\times 10^4$ 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：化学需氧量质量浓度为 $16\sim 95$ mg/L 的样品相对标准偏差为 1.3%~11%；化学需氧量质量浓度为 $108\sim 250$ mg/L 的样品相对标准偏差为 0.4%~6.2%；化学需氧量质量浓度为 $340\sim 3.65\times 10^4$ mg/L 的样品相对标准偏差为 0.3%~5.1%。

11.2 准确度

7 家实验室分别对化学需氧量质量浓度为 (28.9 ± 2) mg/L、 (74.2 ± 4.9) mg/L 和 (208 ± 10) mg/L 有证标准样品进行测试，相对误差分别为 2.00%、1.60%、5.00%、2.50% 和 0.00%、2.40%。相对误差绝对

值分别为 $0.43\%\pm 4.2\%$ 、 $0.14\%\pm 5.8\%$ 和 $1.2\%\pm 2.2\%$ 。

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，溶解并定容到 100 ml，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 氢氧化钠溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 ml，摇匀，贮于塑料瓶中。

A.2 方法步骤

取 10.0 ml 未加硫酸 (6.1) 的水样于锥形瓶中，稀释至 20 ml，用氢氧化钠溶液 (A.1.3) 调至中性

中华人民共和国国家环境保护标准