

附件三：

《COD快速测定仪技术要求和检测方法》  
编制说明  
(征求意见稿)

《COD快速测定仪技术要求和检测方法》编制组

二〇一二年五月

项目名称： COD 快速测定仪技术要求与检测方法

项目统一编号： 1467

承担单位： 河北省食品质量监督检验研究院

编制组主要成员： 范朝、卢艳青、杨凯、王小慧、左航、郝玉萍、

孙海林、孙文义

标准所技术管理负责人： 宫玥、周羽化

标准处项目负责人： 何俊

# 目 录

1 项目背景.....	4
1.1 任务来源.....	4
1.2 工作过程.....	4
2 标准制订的必要性分析.....	4
2.1 化学需氧量污染的危害及相关环保工作的需要.....	4
2.2 COD 快速测定仪最新进展.....	10
3 国内外相关仪器标准研究.....	11
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	11
3.2 国内相关标准研究.....	11
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	12
4.1 标准制订的基本原则.....	12
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	12
4.3 标准制订的技术路线.....	13
5 标准主要技术内容与解释.....	15
5.1 COD 快速测定仪测定原理.....	15
5.2 标准指标参数技术论证.....	15
5.3 可行性分析.....	42
6 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	42
7 参考文献.....	43

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

环境保护部2009年3月16日以环办函[2009]221号文下达了《COD快速测定仪技术要求与检测方法》项目计划，文件号为216，项目的统一编号为1467。

标准的制订由河北省食品质量监督检验研究院承担，参编单位为中国环境监测总站、河北先河环保科技股份有限公司。

## 1.2 工作过程

### (1) 成立标准编制组

在接到标准制定任务后，我们召集各参加单位，成立了标准编制小组，按照任务书的要求，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

### (2) 调研

对国内外COD的测定方法标准和COD速测仪的工作原理、测试方法、性能指标、可靠性及应用情况进行调研，收集国内外关于COD速测仪的文献资料，分类归纳形成调研报告；目前，我们已经完成了国内外COD的测定方法标准、仪器标准及检定规程、各种水质标准中COD规定限值、各环境监测站和排污企业对COD速测仪的使用情况与需求情况的调研，并进行了分类、归纳和总结。

### (3) 编写开题报告并进行论证

2010年10月召开开题报告论证会，论证委员会听取了开题论证报告，认为报告提出标准定位基本准确，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理、可行；建议进一步明确本标准仪器的适用范围与测量范围。

### (4) 编写标准及编制说明的征求意见稿

2010年11月-2011年8月，根据方法制订的研究结果，召集了包括国内、国外共6家COD快速测定仪于同一实验室进行了验证试验，并对测定结果进行充分的对比、分析，完成标准的征求意见稿。

# 2 标准制订的必要性分析

## 2.1 化学需氧量污染的危害及相关环保工作的需要

化学需氧量（Chemical Oxygen Demand，简称 COD）指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量，结果折算成氧的量（以 mg/L 计），是评价水体污染程度的重要综合指标之一<sup>[1]</sup>，在一定程度上反映水体受还原性物质（有机污染物）的污染情况。高 COD 废水进入自然水体后，消耗自然水体中的溶解氧，水体的复氧能力不能满足要求，致使除微生物外几乎所有生物的死亡，水体发黑、发臭，从而影响到周边环境。COD 是我国节能减排重点控制的污染物指标，《地表水环境质量标准》<sup>[2]</sup>、《生活饮用水水源水质标准》<sup>[3]</sup>、《污水综合排放标准》<sup>[4]</sup>及行业型水污染物排放标准中都对化学需氧量的标准限值作了明确的规定。因此，对化学需氧量指标的测量非常重要。

由于 COD 快速测定仪具有小巧轻便、携带自如、测量快捷、低能耗等特点，已被广泛应用于水体中 COD 的检测。目前，国内外已有几十家企业生产销售 COD 快速测定仪，其测定方法主要有消解比色法、库仑滴定法、UV 光催化法。但国内外还没有相关的 COD 测定

仪标准，仪器的测量范围、功能特点、性能指标等没有系统的、完整的规定。各生产厂家只能按照自己制定的企业标准进行检测，导致仪器工作原理和性能指标差别很大。

随着我国对环境问题的高度重视和 COD 快速测定仪的广泛应用，制定《COD 快速测定仪的技术要求和检测方法》已成为必要。该标准的制定和实施，可以有效促进我国 COD 快速测定仪检测技术的提高和规范化生产，提高产品质量，增强其可靠性与实用性，并为提高我国污染监测能力、应急监测能力以及有效实现节能减排目标提供有力的技术支持与保障。

表 1 相关水质标准对 COD 排放的要求

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)				
		I 类 15	II 类 15	III 类 20	IV 类 30	V 类 40
GB3838-2002	地表水环境质量标准	I 类 15	II 类 15	III 类 20	IV 类 30	V 类 40
GB5084-92	农田灌溉水质标准	水作 200		旱作 300		蔬菜 150
GB8978-1996	污水综合排放标准	1997.12.31 前建设的单位	甜菜制糖、焦化合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	一级 100	二级 200	三级 1000
			味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	一级 100	二级 300	三级 1000
			石油化工工业(包括石油炼制)	一级 100	二级 150	三级 500
			城镇二级污水处理厂	一级 60	二级 120	——
			其他排污单位	一级 100	二级 150	三级 500
		1998.1.1 后建设的单位	甜菜制糖、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	一级 100	二级 200	三级 1000
			味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	一级 100	二级 300	三级 1000
			石油化工工业(包括石油炼制)	一级 60	二级 120	三级 500
			城镇二级污水处理厂	一级 60	二级 120	——
			其他排污单位	一级 100	二级 150	三级 500

续表

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)			
GB1447 0.1-200 2	兵器工业 水污染物 排放标准 火炸药	2003.6.3 0 日前建 设	硝化甘油系火炸药	150	
			粉状铵锑炸药	年产量>6000t	120
				年产量≤6000t	150
			硝化棉	以精制棉为原料	150
				以棉短绒为原料	300
			单质炸药	150	
		火炸药工业废酸浓缩	150		
		2003.7.1 日起建 设和新、 扩、改建 项目	硝化甘油系火炸药	100	
			粉状铵锑炸药	100	
			硝化棉	以精制棉为原料	100
以棉短绒为原料	150				
单质炸药	100				
火炸药工业废酸浓缩	100				
GB1891 8-2002	城镇污水 处理厂污 染物排放 标准	一级标准 (A 标准)	一级标准 (B 标准)	二级标准	三级标准
		50	60	100	120
GB2042 5-2006	皂素工业 水污染排 放标准	2007.1.1-2008.12.31 的皂素企业			400
		2009.1.1 起新、改、扩建企业			300
GB1447 0.2-200 2	兵器工业 水污染物 排放标准 火工药剂	2003.6.30 日 前建成的项 目及建成后 投产的	二硝基重氮酚		250
			叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D.S 共 沉淀起爆药、K.D 复盐起炸药、硫氰酸 盐、亚铁氰化钾、三硝基 间苯二酚		150
			叠氮化钠		200
		2003.7.1 日起 建设的及其 新、改、扩建 项目	二硝基重氮酚、叠氮化铅、三硝基间苯 二酚铅、D.S 共沉淀起爆药、K.D 复盐 起炸药、硫氰酸盐、亚铁氰化钾、三硝 基间苯二酚、叠氮化钠		150
GB1447 0.3-200 2	兵器工业 水污染物 排放标准 弹药装药	现有企业			150
		新、改、扩建企业			100

续表

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)				
GB4287 -92	纺织染整工业水污染物排放标准	1989.1.1 日前立项的纺织染整工业建设项目及建成后投产的企业	I 级 180	II 级 240	III 级 500	
		1989.1.1-1992.6.30 之间立项的纺织染整工业建设项目及建成后投产的企业	I 级 100	II 级 180	III 级 500	
		1992.7.1 起立项的纺织染整工业建设项目及建成后投产的企业	I 级 100	II 级 180	III 级 500	
GB1345 6-92	钢铁工业水污染物排放标准	1989.1.1 前立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	I 级 150	II 级 200	III 级 500	
		1989.1.1-1992.6.30 立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	I 级 100	II 级 150	III 级 500	
		1992.7.1 立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业	焦化	I 级 100	II 级 150	III 级 500
			联合企业	I 级 100	II 级 150	III 级 500
GB1437 4-93	航天推进剂水污染物排放标准	1993.12.1 日前立项的建设项目及其建成后投产的企业	200			
		1993.12.1 日起立项的建设项目及其建成后投产的企业	150			
GB1345 8-2001	合成氨工业水污染物排放标准		大型	中型	小型	
		2000.12.31 前建设的单位	150	150	一级 150    二级 150	
		2001.1.1 日后建设的单位	100	150	—	
GB1982 1-2005	啤酒工业污染物排放标准	啤酒企业	预处理标准 500		排放标准 80	
		麦芽企业	预处理标准 500		排放标准 80	
GB1846 6-2005	医疗机构水污染物排放标准	60				

续表

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)						
GB1345 7-92	肉类加工工业水污染物排放标准	1989.1.1 前立项目的建设项目及建成后投产的企业	一级 120		二级 160	三级 500		
		1989.1.1-1992.6.30 之间立项目的建设项目及其建成后投产的企业	一级 100		二级 120	三级 500		
		1992.7.1 起立项目的建设项目及其建成后投产的企业	畜类屠宰/肉制品加工	一级 80	二级 120		三级 500	
			禽类屠宰加工	一级 70	二级 100		三级 500	
GB3544 -2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	2009.5.1-2011.6.30 现有制浆造纸企业	制浆企业	200				
			制浆和造纸联合生产企业	废纸制浆和造纸企业	120			
				其他制浆和造纸企业	150			
		造纸企业	100					
		2011.7.1 起现有制浆造纸企业、2008.8.1 起新建制浆造纸企业	制浆企业	100				
			制浆和造纸联合生产企业	90				
			造纸企业	80				
GB2190 1-2008	羽绒工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				100		
		2010.7.1 起现有企业、2008.8.1 起 新建企业				80		
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50		
GB2152 3-2008	杂环类农药工业水污染物排放标准	吡虫啉原药	三唑酮原药	多菌灵原药	百草枯原药	莠去津原药	氟虫腈原药	
		100	100	100	100	100	100	
GB2190 5-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业				150		
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业				100		
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业				50		



续表

标准号	标准名称	标准限值 (mg/L)		
GB2190 6-2008	中药类制药 工业水污染 物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业	130	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业	100	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量 较小、生态环境脆弱等地区的企业	50	
GB2190 7-2008	生物工程类 制药工业水 污染物排放 标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业	100	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企业	80	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量 较小、生态环境脆弱等地区的企业	50	
GB2190 8-2008	混装制剂类制药工业 水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业	80	
		2010.7.1 起 现有企业、2008.8.1 起 新建企 业	60	
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环 境容量较小、生态环境脆弱、易发生污染地 区的企业	50	
GB2190 9-2008	制糖工业水污染物排 放标准	2009.5.1-2010 .6.30 现有企 业	甘蔗制糖	120
			甜菜制糖	150
		2010.7.1 起现 有企业 2008.8.1 起新 建企业	甘蔗制糖	100
			甜菜制糖	100
		国土开发密度 高、环境承载 能力减弱或水 环境容量较 小、生态环境 脆弱、容易发 生环境污染地 区的企业	甘蔗制糖	50
			甜菜制糖	50
GB2190 3-2008	发酵类制药工业水污 染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业(注：括号内为 同时生产发酵类原料药和混装制剂的联合 生产企业)	200 (180)	
		2009.1.1-2010.6.30 现有及 2008.8.1 起新建 注括号内为同时生产发酵类原料药和混装 制剂的联合生产企业	120 (100)	

		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业	50
GB2190 4-2008	化学合成类制药工业 水污染物排放标准	2009.1.1-2010.6.30 现有企业 注：括号内为同时生产发化学合成类原料药和混装制剂的联合生产企业	200（180）
		2010.7.1起 现有企业及2008.8.1起 新建企业 注：括号内为同时生产化学合成类原料药和混装制剂的联合生产企业	120（100）
		国土开发密度高、环境承载能力减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱等地区的企业	50

## 2.2 COD 快速测定仪最新进展

COD 快速测定仪大部分采用重铬酸钾消解-光度比色法，美国 HACH、德国 Merck，以及国内的兰州连华、承德华通、河北先河等也都采用此方法。仅有洛阳高新开发区双阳仪器有限公司一家企业生产采用重铬酸钾消解-库仑滴定法的 COD 快速测定仪，澳大利亚 Aquadiagnostic 公司生产的 COD 快速测定仪采用 UV 光催化法。经调研，目前国内鲜有采用库伦滴定法和 UV 光催化法的 COD 快速测定仪的应用实例。

表 2 COD 快速测定仪表

公司	原理	测量范围 mg/l	准确度	重复性 误差	消解温度 ℃	消解时间 min
A	消解比色	10-150 100-1500	10%（标样） 15%（水样）	3%	165 150	15, 120 可选
B	消解比色	10-200 50-2500	5	4%	165	15
C	消解比色	0-1500	8%	3%	165	15
D	消解比色	2-5000, 5-5000 50-1000	10%	2%	165	10
E	消解比色	3-150 20-1500 200-15000	—	—	150	120
F	消解比色	0-150 0-1500 0-15000	—	—	148	120
G	消解比色	10-250 100-2500	5mg/l; 5%	2%	165、150	15、30、60、 120 可选

H	消解比色	10-150 25-1500 300-3500 500-10000	—	3.5%	148	120
I	库仑滴定	0-1000	5%	—	165	15
J	库仑滴定	2-5000	—	5%	165	10-15

### 3 国内外相关仪器标准研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

COD 快速测定仪在国内外已得到了广泛的应用，检测方法也有很多种，如消解比色法、催化消解比色法、UV 光度法、UV 光催化法、库仑滴定法等，但目前还没有关于 COD 快速测定仪的标准，所以无法对其进行规范。国外关于 COD 检测的标准主要为方法标准，有 ISO 6060-1989《水质 化学需氧量的测定》<sup>[5]</sup>、EPA.Method 0410.4《自动的手动比色法》<sup>[6]</sup>、BS ISO 15705-2002《水质 化学需氧量的测定(ST-COD)小型密封管法》<sup>[7]</sup>、JIS K0400-20-10-1999《水质 化学需氧量的测定》<sup>[8]</sup>和 NF T90-101-2001《水质 化学需氧量(COD)的测定》<sup>[9]</sup>等标准。

ISO 6060-1989 方法与 JIS K0400-20-10-1999 方法相似，均为在强酸介质中用重铬酸钾对水样进行消解后，采用硫酸亚铁铵滴定，它适用于各种类型的含 COD 值在 30-700mg/L 且氯化物浓度小于 1000mg/L 的水样。

EPA.Method 0410.4 和 BS ISO 15705-2002 方法均为重铬酸钾消解后比色法测定，其中 EPA 方法是在 150℃ 的条件下进行密封消解后在 600nm 处检测，测量范围为 3-900mg/L，适用于地面水、地表水、家庭用水和工业废水中 COD 值的测定；BS ISO 15705-2002 标准经过试验验证可适用于任何水样，包括所有的废弃物和废水。

以上标准都详细描述了实验室内对水样中 COD 的检测过程，但都没有对测定仪的指标进行规范。

#### 3.2 国内相关标准研究

我国检测 COD 的方法标准有《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914-1989)<sup>[10]</sup>、《再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法》(GB/T 22597-2008)<sup>[11]</sup>、《工业循环冷却水中化学需氧量的测定 高锰酸钾法》(GB/T 15456-2008)<sup>[12]</sup>、《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)<sup>[13]</sup>、《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70-2001)<sup>[14]</sup>和《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132-2003)<sup>[15]</sup>。其它相关标准和规程有《化学需氧量(COD)测定仪检定规程》(JJG 975-2002)<sup>[16]</sup>、《化学需氧量(COD)在线自动监测仪检定规程》(JJG 1012-2006)<sup>[17]</sup>、《环境保护产品技术要求 化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测仪》(HJ/T 377-2007)<sup>[18]</sup>。

(1) GB 11914-1989 采用的是仲裁方法，它的原理是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，经沸腾回流消解后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵进行滴定，该方法适用于各种类型的含氯化物浓度小于 1000mg/L(稀释后)，COD 值在 30mg/L 到 700mg/L（未经稀释）的水样。

(2) GB/T 22597-2008 与 GB 11914-89 方法类似，也是在酸性介质中用重铬酸钾消解硫酸亚铁铵滴定，不同之处是 GB/T 22597-2008 采用硫酸锰、硫酸高铈作催化剂，以 1,10-菲罗啉-亚铁指示液为指示剂，它主要适用于化学需氧量在 1-100mg/L 范围内的再生水的测定。

(3) GB/T 15456-2008 采用高锰酸钾消解，主要适用于化学需氧量在 2-80mg/L（以 O<sub>2</sub> 计）范围内的工业循环冷却水中的测定，也适用于工业废水、原水、锅炉水中化学需氧量的测定。

(4) HJ/T 399-2007 采用重铬酸钾高温消解后，根据试样中化学需氧量值与生成三价铬吸光度的比例关系，用分光光度法进行测定。测定范围为 15-1000mg/L，适用于氯离子含量小于 1000mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。

(5) HJ/T 70-2001 适用于氯离子含量小于 20000mg/L 的油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等废水中化学需氧量的测定，方法的检出限为 30mg/L。

(6) HJ/T 132-2003 是在碱性条件下采用高锰酸钾消解，硫代硫酸钠滴定，方法的最低检出限 0.20mg/L，测定上限 62.5mg/L，主要适用于油气田和炼化企业氯离子含量高达几万至十几万毫克每升高氯废水中化学需氧量的测定。

(7) JJG 975-2002、JJG 1012-2006、HJ/T377-2007 分别对化学需氧量测定仪和化学需氧量在线自动监测仪的计量性能要求（示值误差、重复性、稳定性）和通用技术要求（外观安全性能等）的指标和具体检测方法做了详细的要求。其中 JJG 975-2002 将化学需氧量的测定原理分为分光光度原理和电化学原理。

综合以上内容，GB11914 是仲裁方法，我国实验室普遍采用此种方法进行水中 COD 的检测；采用 HJ/T 399 中规定的方法测定水中 COD 时，可以采用 COD 快速测定仪来完成；因此要考核 COD 快速测定仪对实际水样的测定准确度，采用 GB11914 的方法最适宜。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

在符合我国有关法律和法规的基础上，结合我国现有的技术和工艺水平以及环境监测需求制定本标准，不仅考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。为满足地表水和污水中 COD 快速检测的需求，本标准技术要求的制定原则是：

- 1) 仪器的测定范围、示值误差、重复性等指标满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 2) 各项指标的检测方法准确可靠，具有可实施性，通过标准规定的检测方法的检测能如实的反应仪器各项指标和性能。
- 3) 各项指标具有普遍适用性，功能完整性，适于以不同原理方法为基础的仪器，易于推广使用。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

#### 4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了检测地表水和工业废水中 COD 污染物含量的 COD 快速测定仪技术要求和检测方法，适用于该类仪器的研制生产、性能检验、选型使用、日常校核等。

#### 4.2.2 标准的主要技术内容

- 1) 规范性引用文件：明确制订标准所依据的标准规范。
- 2) 仪器组成：明确仪器的各个组成部分及功能。
- 3) 基本要求：对 COD 快速测定仪的外观、基本功能、测量范围、安全要求、使用环境等不直接体现速测仪使用性能却对使用性能有影响的内容进行规范。
- 4) 性能要求：对 COD 快速测定仪的示值误差、重现性误差、光学稳定性、消解器定时误差、消解器温度控制误差等主要技术指标以及绝缘阻抗等安全性能指标进行规范，对仪器功能进行规范。
- 5) 性能试验：明确 COD 快速测定仪主要技术指标和安全性能指标的检验方法。
- 6) 使用说明书：明确规定使用说明书必须包含的内容，以使用户日常校准、维护。
- 7) 标识：明确规定仪器必须具有的标识。
- 8) 日常校验周期与运行考核办法：规定仪器日常校验的形式、项目和周期。

### 4.3 标准制订的技术路线

#### 4.3.1 标准拟对仪器检测的主要技术指标和依据

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)中的有关规定，有关 COD 快速测定仪的技术要求是对国内外 COD 检测的方法标准、COD 快速测定仪企业标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析的基础上制定，其相应的技术要求的检测方法是已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上制订。具体的技术要素与依据如下：

#### 4.3.2 技术路线图

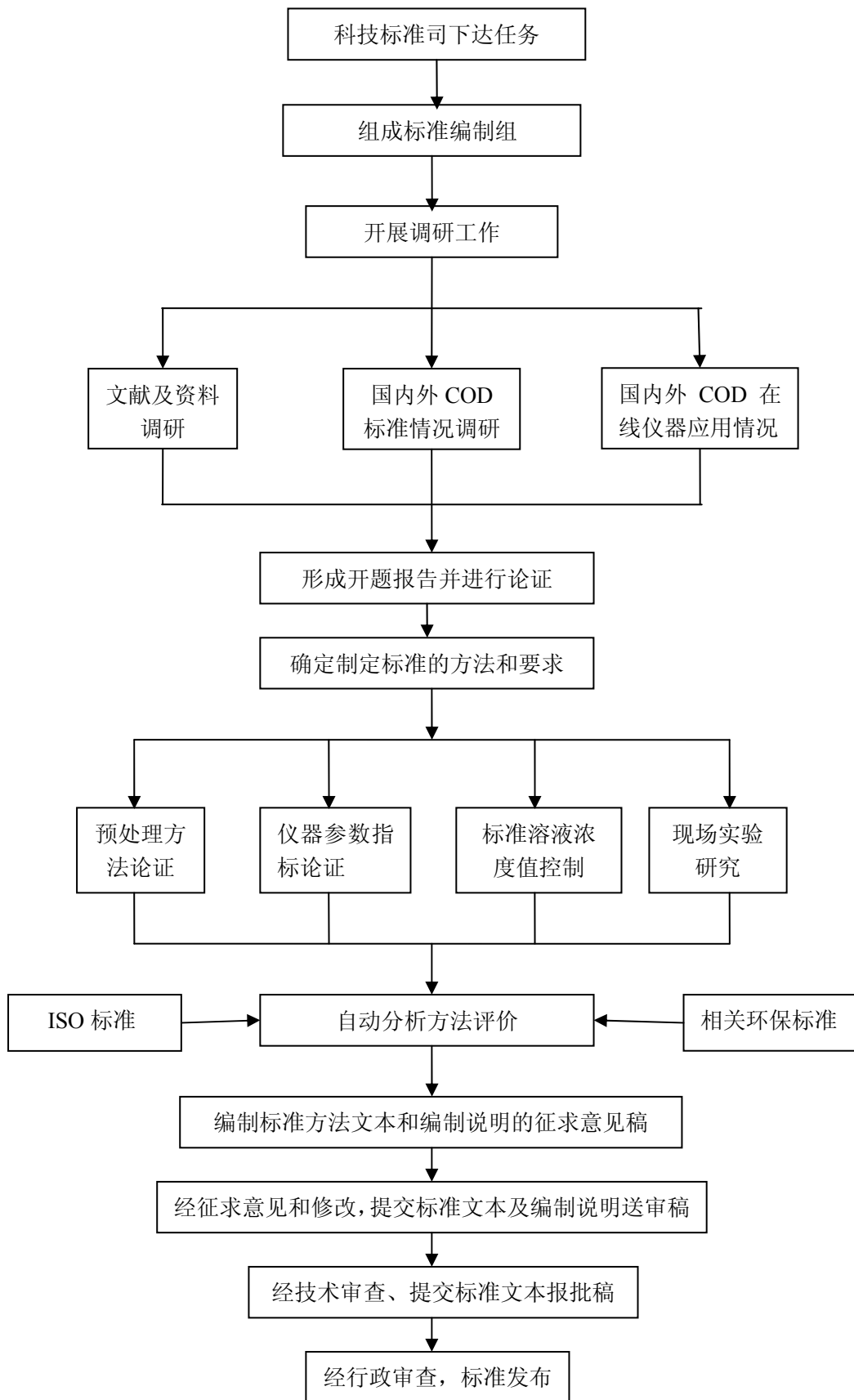


图 1 标准制订的技术路线

## 5 标准主要技术与解释

### 5.1 COD 快速测定仪测定原理

经调研，目前重铬酸钾快速消解-分光光度法的 COD 快速测定仪技术最成熟，市场需求量也最大。采用此种方法的 COD 快速测定仪由恒温消解器、消解管和光度计组成，各部分功能如下：

(1) 恒温消解器：给水样消解提供恒定的温度环境；

(2) 消解管：给水样消解提供安全的容器，一般为玻璃材质、圆柱型，消解方式分为密闭或敞口两种方式，密闭消解的配有耐酸螺旋盖；

(3) 光度计：重铬酸钾消解-分光光度法原理的 COD 快速测定仪独有，固定波长或连续可调，用于消解后水样的测定，可直接显示水样的 COD 值。

### 5.2 标准指标参数技术论证

#### 5.2.1 消解时间示值误差

将消解器消解时间设置为一定时间（最长不超过 2h），当按消解器定时功能启动时，同时启动秒表，当定时结束时，停止秒表并读数，重复 3 次，计算读数平均值为  $t_x$ ，按公式（1）计算消解时间示值误差：

$$\Delta t = t_x - t \quad (1)$$

式中： $\Delta t$ ——消解时间示值误差，s；

$t$ ——设定时间，s；

$t_x$ ——消解时间 3 次测量平均值，s。

分别选择 1、2、3、4、5、6 六个厂家（3 个国内，3 个国外）的 COD 速测仪进行测试，每个厂家分别选用 A、B、C 三台仪器，试验结果见表 3。

表 3 消解时间示值误差测试数据

厂家	仪器	消解时间测定结果(s)			设定值(s)	消解时间示值误差 $\Delta t$ (s)
		1	2	3		
1	A	601.0	601.0	601.0	600.0	-1.00
	B	601.0	602.0	601.0		-1.30
	C	602.0	602.0	602.0		-2.00
2	A	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00
	B	601.0	600.0	600.0		-0.30
	C	600.0	600.0	601.0		-0.30
3	A	601.0	600.0	600.0	600.0	-0.30
	B	601.0	600.0	601.0		-0.70
	C	601.0	600.0	601.0		-0.70
4	A	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00
	B	601.0	601.0	601.0		-1.00
	C	599.0	599.0	599.0		1.00
5	A	1806.0	1805.0	1807.0	1800.0	-6.00
	B	1806.0	1805.0	1807.0		-6.00
	C	1807.0	1808.0	1805.0		-6.70
6	A	7200.0	7200.0	7200.0	7200.0	0.00
	B	7200.0	7200.0	7200.0		0.00
	C	7200.0	7200.0	7200.0		0.00

综合各厂家数据分析结果，示值误差在 0.00-7.00s 之间，本标准提出 COD 快速测定仪消解时间示值误差指标为不大于 $\pm 5s$ ，按照此技术要求，参加验证的 18 台设备，有 15 台符合要求。



### 5.2.2 温场均匀性误差

将消解器控制温度设置到消解温度，启动消解器，等待温度显示稳定后，根据消解器消解孔的个数，均匀选取 6~9 个孔（保证中间孔和四周的孔均能够检测到），用温度计分别测量每个加热孔的温度，每个孔间隔 1min 读取一个数共读取 3 次，计算算术平均值  $T_i$ ，按公式（2）计算温场均匀性误差：

$$W=T_{max}-T_{min}. \quad (2)$$

式中： $T_{max}$ —温度最高孔的平均值，℃；

$T_{min}$ —温度最低孔的平均值，℃。

选择 1、2、3、4、5、6 六个厂家（3 个国内，3 个国外）的 COD 速测仪进行测试，每个厂家分别选用 A、B、C 三台仪器，测定其温场均匀性误差，试验结果见表 4。

表 4 温场均匀性误差测试数据

厂家	仪器	温场均匀性测试结果 (°C)									设定值 (°C)	温场均匀性 <i>W</i> (°C)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	A	164.40	164.57	164.50	164.20	164.40	164.20	164.70	164.77	164.33	165.00	0.57
	B	164.27	164.47	164.27	164.20	164.10	164.33	164.37	164.43	164.13		0.37
	C	165.30	165.70	165.77	165.57	165.40	165.17	165.17	165.80	165.63		0.60
2	A	164.97	164.87	164.70	163.60	164.03	164.87	164.47	164.60	164.47	165.00	0.94
	B	165.30	165.17	164.97	165.27	165.20	165.77	165.20	165.10	164.70		1.07
	C	164.93	165.00	164.97	164.90	165.10	165.27	165.40	165.33	164.33		1.00
3	A	164.73	164.73	164.80	164.90	164.67	164.83	164.77	164.93	164.80	165.00	0.23
	B	163.93	164.50	164.90	164.40	164.27	164.57	164.53	164.53	164.27		0.97
	C	164.40	164.43	164.60	164.67	164.60	164.60	164.77	164.63	164.47		0.37
4	A	168.00	165.00	165.00	165.00	165.00	169.00	168.00	168.00	169.00	165.00	4.00
	B	169.00	166.00	166.00	165.00	166.00	169.00	168.00	169.00	168.00		3.00
	C	169.00	167.00	167.00	168.00	167.00	170.00	169.00	169.00	169.00		2.00
5	A	161.53	162.50	162.30	162.33	161.63	161.70	162.10	162.37	161.87	165.00	0.97
	B	161.70	162.20	162.50	162.37	161.53	161.90	162.37	162.13	161.67		0.83
	C	161.67	161.67	162.10	161.83	161.53	161.23	161.90	161.43	161.37		0.87
6	A	147.03	147.40	147.40	147.07	146.83	147.57	146.63	147.17		148.00	0.77
	B	147.27	147.30	146.90	148.63	147.73	147.27	147.37	147.73			1.73
	C	146.83	146.97	146.60	147.37	147.00	146.83	147.20	147.03			1.13

综合各厂家的数据分析结果，温场均匀性误差在 0.23°C~4.00°C之间，本标准提出温场均匀性误差的技术指标为不大于 3°C，按照此技术要求，参加验证的 18 台设备，有 17 台符合要求。

### 5.2.3 消解温度示值误差

将消解器控制温度设置到消解温度，启动消解器。等待温度显示稳定后，用电子温度计测量加热孔的温度，根据消解器的消解孔数，均匀选取 6~9 个加热孔（保证中间孔和四周的孔均能够测到），每个孔间隔 1min 读取一个数共读取 3 次，求其算术平均值  $T_i$ ，再计算各个  $T_i$  的算术平均值。按公式（4）计算消解温度示值误差：

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n} \quad (3)$$

$$\Delta T = \bar{T} - T \quad (4)$$

式中： $\Delta T$ ——消解温度示值误差，℃；

$T$  ——消解器设置温度，℃；

$\bar{T}$  ——消解器孔的平均温度，℃；

$T_i$  ——第  $i$  孔的 3 次读数温度平均值，℃；

$n$  ——孔的个数。

对六个厂家的 COD 速测仪进行测试，每个厂家选择 A、B、C 三台仪器，试验结果见表 5。

表 5 温度示值误差测试数据

厂家	仪器	温度示值误差测试结果 (°C)									设定值 (°C)	消解器温度示值误差 $\Delta T$ (°C)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	A	164.40	164.57	164.50	164.20	164.40	164.20	164.70	164.77	164.33	165.00	0.55
	B	164.27	164.47	164.27	164.20	164.10	164.33	164.37	164.43	164.13		0.71
	C	165.30	165.70	165.77	165.57	165.40	165.17	165.17	165.80	165.63		-0.50
2	A	164.97	164.87	164.70	163.60	164.03	164.87	164.47	164.60	164.47	165.00	0.49
	B	165.30	165.17	164.97	165.27	165.20	165.77	165.20	165.10	164.70		-0.19
	C	164.93	165.00	164.97	164.90	165.10	165.27	165.40	165.33	164.33		-0.03
3	A	164.73	164.73	164.80	164.90	164.67	164.83	164.77	164.93	164.80	165.00	0.20
	B	163.93	164.50	164.90	164.40	164.27	164.57	164.53	164.53	164.27		0.57
	C	164.40	164.43	164.60	164.67	164.60	164.60	164.77	164.63	164.47		0.43
4	A	168.00	165.00	165.00	165.00	165.00	169.00	168.00	168.00	169.00	165.00	-1.89
	B	169.00	166.00	166.00	165.00	166.00	169.00	168.00	169.00	168.00		-2.33
	C	169.00	167.00	167.00	168.00	167.00	170.00	169.00	169.00	169.00		-3.33
5	A	161.53	162.50	162.30	162.33	161.63	161.70	162.10	162.37	161.87	165.00	2.96
	B	161.70	162.20	162.50	162.37	161.53	161.90	162.37	162.13	161.67		2.96
	C	161.67	161.67	162.10	161.83	161.53	161.23	161.90	161.43	161.37		3.36
6	A	147.03	147.40	147.40	147.07	146.83	147.57	146.63	147.17		148.00	0.86
	B	147.27	147.30	146.90	148.63	147.73	147.27	147.37	147.73			0.48
	C	146.83	146.97	146.60	147.37	147.00	146.83	147.20	147.03			1.02

综合各厂家的试验数据，本标准提出消解器温度示值误差的技术指标为不大于 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，按照此技术要求，参加验证的 18 台设备，符合要求的有 16 台。

#### 5.2.4 示值误差

分别测定 COD 浓度为 30mg/L、50mg/L、200mg/L、500mg/L、800mg/L 的试验液，每种浓度测定 3 次并计算均值。当被测样品 COD 浓度大于 50mg/L 时，按公式（5）计算，当被测样品浓度小于 50mg/L 时，按公式（6）计算。

$$\delta_i = \frac{\bar{C}_i - C_{si}}{C_{si}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $\delta_i$ —第 i 种浓度试验液的示值误差；

$\bar{C}_i$ —第 i 种浓度试验液的测试值均值，mg/L；

$C_{si}$ —第 i 种浓度试验液的标称值，mg/L。

$$\Delta Ci \equiv \bar{C}_i - C_{si} \quad (6)$$

式中： $\Delta Ci$ —第 i 种浓度试验液的示值误差；

$\bar{C}_i$ —第 i 种浓度试验液的测试值均值，mg/L；

$C_{si}$ —第 i 种浓度试验液的标称值，mg/L。

对选取的六个厂家的 COD 速测仪进行示值误差测试，每个厂家选择 A、B、C 三台仪器，试验结果见表 6。

表6 示值误差测试数据

厂家	仪器	标称值 (mg/L)	测试结果 (mg/L)			示值误差
			1	2	3	
1	A	30.0	30.2	33	32.9	2mg/L
		50.0	52.4	53.2	50.9	4.3%
		200.0	195.1	191.6	198.6	-2.5%
		500.0	497.3	528.7	500.8	1.8%
		800.0	801.2	801.2	816.5	0.8%
	B	30.0	31.4	33.3	28.9	1mg/L
		50.0	47	54.1	47.4	-1.0%
		200.0	206.4	209.9	209.9	4.4%
		500.0	522	513	502.6	2.5%
		800.0	832.1	835.9	825.2	3.9%
	C	30.0	30.5	33.7	34.9	3mg/L
		50.0	53.7	53.2	54.6	7.7%
		200.0	216	216	205.5	6.3%
		500.0	504.6	511.1	497.7	0.9%
		800.0	814.2	803.8	803.8	0.9%
2	A	30.0	33.77	32.23	33.77	3mg/L
		50.0	49.12	47.58	47.58	-3.8%
		200.0	201.1	204.2	204.2	1.6%
		500.0	503.5	503.5	505	0.8%
		800.0	813.5	832	832	3.2%
	B	30.0	29.92	33.07	29.92	1mg/L

		50.0	50.4	50.4	50.4	0.8%
		200.0	196.9	204.7	206.3	1.3%
		500.0	516.6	515	513.4	3.0%
		800.0	820.6	822.1	825.3	2.8%
	C	30.0	26.77	28.62	28.62	-2mg/L
		50.0	45.67	44.7	44.7	-10.0%
		200.0	198.4	203.2	195.3	-0.5%
		500.0	518.2	511.9	516.6	3.1%
		800.0	822.1	822.1	822.1	2.8%
	3	A	30.0	24	26	29
50.0			49	48	49	-2.7%
200.0			193	194	195	-3.0%
500.0			490	487	492	-2.1%
800.0			785	793	790	-1.3%
B		30.0	30	31	32	1mg/L
		50.0	49	53	52	2.7%
		200.0	196	204	199	-0.2%
		500.0	499	496	497	-0.5%
		800.0	795	794	793	-0.8%
C		30.0	27	32	31	0mg/L
		50.0	54	52	52	5.3%
		200.0	202	192	199	-1.2%
		500.0	502	497	499	-0.1%
		800.0	794	796	795	-0.6%
4	A	30.0	28	21.5	25.2	5mg/L

		50.0	36.1	40.3	34.9	-25.8%
		200.0	181	178	184	-9.5%
		500.0	506	502	485	-0.5%
		800.0	780	776	776	-2.8%
	B	30.0	26.3	29.6	28.9	-2mg/L
		50.0	42.6	49	35.5	-15.3%
		200.0	195	204	196	-0.8%
		500.0	499	495	495	-0.7%
		800.0	792	791	783	-1.4%
	C	30.0	28.2	21.3	18.8	-7mg/L
		50.0	40.9	38.1	41.7	-19.5%
		200.0	176	177	191	-9.3%
		500.0	491	493	478	-2.5%
		800.0	795	788	792	-1.0%
	5	A	30.0	31.83	27.17	34.68
50.0			46.76	50.57	53.07	0.3%
200.0			191.1	187.9	193.8	-4.5%
500.0			516.1	511.5	489.6	1.1%
800.0			804.1	800	795.2	0.0%
B		30.0	22.07	25.48	28.55	-5mg/L
		50.0	47.84	46.95	50.26	-3.3%
		200.0	206.6	207.8	222.8	6.2%
		500.0	504.2	517.1	518.1	2.6%
		800.0	796	787.4	786.1	-1.3%
C		30.0	29.84	28.3	29.55	-1mg/L



		50.0	50.19	50.89	50.07	0.8%
		200.0	182.3	195.4	193.5	-4.8%
		500.0	495.4	473.7	472.2	-3.9%
		800.0	800.3	812.7	777.4	-0.4%
6	A	30.0	31.9	32.3	31	2mg/L
		50.0	51.8	52.4	52.2	4.3%
		200.0	198	207	196	0.2%
		500.0	515	513	515	2.9%
		800.0	804	815	797	0.7%
	B	30.0	31.7	30.5	31.8	2mg/L
		50.0	49	50.8	51.6	0.9%
		200.0	214	208	214	6.0%
		500.0	505	497	495	-0.2%
		800.0	801	801	801	0.1%
	C	30.0	30.8	31.5	32.2	2mg/L
		50.0	52.6	51.4	53.2	4.8%
		200.0	209	211	211	5.2%
		500.0	504	530	526	4.0%
		800.0	814	808	828	2.1%

综合各厂家的试验数据,本标准提出示值误差的技术指标为 COD>200mg/L 时,±5.0%,按照此技术要求,参与验证的 18 套设备,全部符合要求;50mg/L ≤COD≤200mg/L 时,±10.0%,按照此技术要求,参与验证的 18 套设备,16 台符合要求;COD<50mg/L 时,±5mg/L,按照此技术要求,参与验证的 18 套设备,15 台符合要求。

### 5.2.5 重复性

分别使用 COD 浓度为 30mg/L、50mg/L、200mg/L、500mg/L、800mg/L 的试验液，重复测定 6 次，按公式 (8) 计算重复性，取  $S_A$  最大者作为测定仪的重复性误差。

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (7)$$

式中： $\delta$ ——标准偏差；

$n$ ——测定次数；

$C_i$ ——第  $i$  次测量结果，mg/L；

$\bar{C}$ —— $n$  次测量结果均值，mg/L。

$$S_A = \frac{\delta}{\bar{C}} \times 100\% \quad (8)$$

式中： $S_A$ ——重复性误差；

$\delta$ ——标准偏差；

$\bar{C}$ —— $n$  次测量结果均值，mg/L。对选取的六厂家的 COD 速测仪进行重复性试验，每个厂家选择 A、B、C 三台仪器，试验结果见表 7。

表7 重复性试验测试数据

厂家	仪器	标称值 (mg/L)	测试结果 (mg/L)						相对标准偏差 $S_A$
			1	2	3	4	5	6	
1	A	30.0	30.2	28.4	32.9	30.3	32.9	33.0	5.6
		50.0	52.4	53.2	50.9	48.3	49.6	51.9	3.3
		200.0	195.1	191.6	198.6	219.5	205.5	209.6	4.6
		500.0	497.3	528.7	500.8	525.7	511.3	511.3	2.3
		800.0	801.2	801.2	816.5	805.7	826.6	791.8	1.4
	B	30.0	31.4	33.3	28.9	32.4	33.8	32.4	5.0
		50.0	47	54.1	47.4	51.4	49.9	52.3	5.1
		200.0	206.4	209.9	209.9	203	206.4	216.9	2.1
		500.0	522	513	502.6	522	509.5	495.6	1.9
		800.0	832.1	835.9	825.2	822.9	826.2	818.5	0.7
	C	30.0	30.5	33.7	34.9	32.6	34.4	30.5	5.3
		50.0	53.7	53.2	54.6	52.7	54.6	53.7	1.3
		200.0	216	216	205.5	212.5	209	205.5	2.1
		500.0	504.6	511.1	497.7	504.6	501.2	497.7	0.9
		800.0	814.2	803.8	803.8	814.2	814.2	796.8	0.8
2	A	30.0	33.77	32.23	33.77	29.16	29.16	29.16	6.8
		50.0	49.12	47.58	47.58	47.58	53.72	49.12	4.4
		200.0	201.1	204.2	204.2	204.2	201.1	204.2	0.7
		500.0	503.5	503.5	505	498.9	503.5	503.5	0.4
		800.0	813.5	832	832	827.4	828.9	824.3	0.8
	B	30.0	29.92	33.07	29.92	29.92	28.35	28.35	5.3

		50.0	50.4	50.4	50.4	53.55	50.4	51.97	2.3
		200.0	196.9	204.7	206.3	204.7	196.9	198.4	2.0
		500.0	516.6	515	513.4	516.6	519.7	513.4	0.4
		800.0	820.6	822.1	825.3	817.4	817.4	825.3	0.4
	C	30.0	26.77	28.62	28.62	28.62	25.2	28.35	4.7
		50.0	45.67	44.7	44.7	44.7	45.67	45.67	1.1
		200.0	198.4	203.2	195.3	198.4	195.3	198.4	1.3
		500.0	518.2	511.9	516.6	515	518.2	518.2	0.4
		800.0	822.1	822.1	822.1	782.8	822.1	822.1	1.8
	3	A	30.0	24	26	29	28	35	29
50.0			49	48	49	51	51	52	2.8
200.0			193	194	195	203	196	193	1.8
500.0			490	487	492	490	489	490	0.3
800.0			785	793	790	791	789	786	0.4
B		30.0	30	31	32	27	28	27	6.7
		50.0	49	53	52	48	53	52	3.8
		200.0	196	204	199	197	195	194	1.7
		500.0	499	496	497	497	496	495	0.3
		800.0	795	794	793	798	794	794	0.2
C		30.0	27	32	31	32	28	31	6.5
		50.0	54	52	52	54	54	53	1.7
		200.0	202	192	199	198	201	199	1.6
		500.0	502	497	499	495	500	496	0.5
		800.0	794	796	795	806	799	793	0.5
4	A	30.0	30.3	21.5	25.2	28.7	28.5	28	10.7

		50.0	36.1	40.3	34.9	36.6	40.5	34.8	6.3
		200.0	181	178	184	180	182	186	1.4
		500.0	506	502	485	501	516	489	2.1
		800.0	780	776	776	784	777	796	0.9
	B	30.0	26.3	29.6	28.9	38.9	27.1	25.5	15.3
		50.0	42.6	49	35.5	41.6	48.8	35.9	12.8
		200.0	195	204	196	186	200	195	2.8
		500.0	499	495	495	492	496	493	0.5
		800.0	792	791	783	786	779	781	0.6
	C	30.0	28.2	29.2	18.8	29.1	21.3	28	16.0
		50.0	40.9	38.1	41.7	39.5	40.2	42.5	3.6
		200.0	176	177	191	194	201	200	5.3
		500.0	491	493	478	487	503	500	1.7
		800.0	795	788	792	792	786	792	0.4
	5	A	30.0	31.83	27.17	34.68	30.74	32.96	30.42
50.0			46.76	50.57	53.07	52.75	50.91	52.68	4.2
200.0			191.1	187.9	193.8	203.7	198.4	202.4	2.9
500.0			516.1	511.5	489.6	497.7	511.4	503.2	1.8
800.0			804.1	800	795.2	805.5	812.6	828.3	1.3
B		30.0	22.07	25.48	28.55	23.68	26.21	26.47	8.2
		50.0	47.84	46.95	50.26	50.5	48.06	46.83	3.0
		200.0	206.6	207.8	222.8	219.4	209.6	213.5	2.8
		500.0	504.2	517.1	518.1	497.7	506.9	506.3	1.4
		800.0	796	787.4	786.1	816.6	790.5	800.3	1.3
C		30.0	29.84	28.3	29.55	32.36	28.89	27.92	4.9

		50.0	50.19	50.89	50.07	47.89	49.24	49.51	1.9
		200.0	182.3	195.4	193.5	181.7	194.8	183.7	3.2
		500.0	495.4	473.7	472.2	482.3	495.1	483	1.9
		800.0	800.3	812.7	777.4	785.6	782.7	791.5	1.5
6	A	30.0	31.9	32.3	31	30.6	32.6	32	2.2
		50.0	51.8	52.4	52.2	50.6	52	52.6	1.3
		200.0	198	207	196	211	213	206	3.0
		500.0	515	513	515	505	515	505	0.9
		800.0	804	815	797	818	789	782	1.6
	B	30.0	31.7	30.5	31.8	32.4	31.5	31.1	1.9
		50.0	49	50.8	51.6	53.4	51.6	52.2	2.6
		200.0	214	208	214	210	214	215	1.2
		500.0	505	497	495	512	497	513	1.5
		800.0	801	801	801	780	807	819	1.4
	C	30.0	30.8	31.5	32.2	31.4	31.4	31.3	1.3
		50.0	52.6	51.4	53.2	51.2	52.8	52.4	1.4
		200.0	209	211	211	201	206	222	3.0
		500.0	504	530	526	515	527	525	1.7
		800.0	814	808	828	790	819	794	1.7

综合各厂家的试验数据，本标准提出重复性的技术指标为：COD $\geq$ 200mg/L 时，5.0%，按照此技术要求，参与验证的 18 套设备，17 套符合要求；50mg/L  $\leq$ COD<200mg/L 时，10.0%，按照此技术要求，参与验证的 18 套设备，17 套符合要求%；COD<50mg/L 时，15.0%，按照此技术要求，参与验证的 18 套设备，16 套符合要求。

### 5.2.6 抗氯干扰

选择 COD 浓度为 300mg/L，氯离子浓度为 1000mg/L 的试验液进行测试，重复测定 6 次，按公式（9）计算。

$$\delta = \frac{\bar{C} - C}{C} \times 100\% \quad (9)$$

式中： $\delta$ —试验液的示值误差；

$\bar{C}$ —试验液的测试值均值，mg/L；

$C$ —试验液的标称值，mg/L。

对选取的六厂家的 COD 速测仪进行抗氯干扰试验，试验结果见表 8。

表 8 抗氯干扰测试数据

厂家	仪器	测得结果 (mg/L)						示值误差 $\delta$
		1	2	3	4	5	6	
1	A	316.3	305.5	314.9	315.6	312.7	315.4	4.5
	B	313.5	314.5	309.8	318.5	314.6	308.5	4.4
	C	309.9	312.4	306.3	308.4	312.3	301.3	2.8
2	A	323.8	323.8	323.8	330.2	330.2	327	8.8
	B	311.1	304.8	314.3	298.4	298.4	311.6	2.1
	C	323.8	327	320.7	333.4	323.8	323.8	8.5
3	A	299	293	305	304	296	302	-0.1
	B	301	312	312	320	311	314	3.9
	C	294	297	304	305	295	309	0.2
4	A	347	347	342	344	355	375	17.2
	B	342	343	394	345	352	347	17.9
	C	336	305	360	338	341	344	12.4
5	A	278.2	295.2	284.9	288.8	290.1	287	-4.2
	B	277.8	284	279.8	294.3	289.2	286.4	-4.9
	C	265.3	270.3	266.9	273.2	275.1	278.6	-9.5
6	A	326	308	336	323	296	318	5.9
	B	320	322	322	329	321	319	7.4
	C	325	319	321	318	304	330	6.5

综合各厂家的试验数据，本标准提出抗氯干扰的技术指标为：当氯离子小于 1000mg/L 时，示值误差小于 10.0%，按照此技术要求，参加验证的 18 套设备，16 套符合要求。



### 5.2.7 实际水样比对实验

采集至少五种不同种类的废水。分别采用测定仪与 GB 11914 的方法对每种水样进行比对实验，比对实验次数均应不少于 6 次。当被测水样的 COD 浓度大于 50mg/L 时，按公式（10）计算该种水样相对误差绝对值的平均值，当被测水样的 COD 浓度小于 50mg/L 时，按公式（11）计算平均绝对误差。

$$A = \frac{\sum |X_n - B|}{nB} \quad (10)$$

式中：A——实际水样相对误差绝对值的平均值；

$X_n$ ——第  $n$  次测量值，mg/L；

B ——采用 GB/T 11914 方法测定水样所得的测量值，mg/L；

$n$  ——比对试验次数。

$$\Delta = \frac{\sum |X_n - B|}{n} \quad (11)$$

式中： $\Delta$ ——平均绝对误差，mg/L；

$X_n$ ——第  $n$  次测量值，mg/L；

B ——采用 GB/T 11914 方法测定水样所得的测量值，mg/L；

$n$  ——比对试验次数。

验证试验中，选取了石化行业废水、炼油行业废水、化肥行业废水、造纸行业废水、制药行业废水对参加验证的 6 个企业的 18 台仪器进行的测试，每台仪器测定 6 次，GB/T 11914 方法平行三次测定，并取其平均值。试验结果见表 9。

表9 实际水样比对实验测试数据

厂家	仪器	水样	方法	测得结果 (mg/L)						误差	
				1	2	3	4	5	6		
1	A	石化废水	仪器法	965.1	953.9	946.0	948.6	939.0	975.1	10.3%	
			国标法	865.41							
		造纸废水	仪器法	533.4	543.8	557.8	547.8	556.0	549.7	13.1%	
			国标法	484.51							
		制药废水	仪器法	643.2	659.8	667.3	666.8	657.3	668.5	23.7%	
			国标法	533.99							
		炼油废水	仪器法	236.9	209.0	226.5	233.5	216.0	215.4	11.9%	
			国标法	199.22							
		化肥废水	仪器法	34.9	35.9	33.9	34.4	36.9	35.4	11mg/L	
			国标法	24.0							
		B	石化废水	仪器法	936.1	971.8	943.9	948.4	936.9	961.3	9.7%
				国标法	865.41						
	造纸废水		仪器法	532.8	529.3	532.8	532.8	557.2	557.2	11.5%	
			国标法	484.51							
	制药废水		仪器法	672.1	661.7	682.6	668.7	689.6	683.5	26.6%	
			国标法	533.99							
	炼油废水		仪器法	226.2	219.2	226.2	215.7	219.2	222.7	11.2%	
			国标法	199.22							
	化肥废水		仪器法	33.4	32	32.5	34.5	33.4	32	9mg/L	
			国标法	24.0							
	C		石化废水	仪器法	936.1	971.8	943.9	948.4	936.9	961.3	9.7%
				国标法	865.41						

		造纸废水	仪器法	524.3	527.8	538.3	525.4	528.8	522	8.9%	
			国标法	484.51							
		制药废水	仪器法	649.6	653	663.5	660	656.5	654.2	22.9%	
			国标法	533.99							
		炼油废水	仪器法	218.6	222	218.6	217.1	224.1	227.5	11.1%	
			国标法	199.22							
	化肥废水	仪器法	34.9	35.8	36.3	35.4	34.1	35.8	11mg/L		
		国标法	24.0								
	2	A	石化废水	仪器法	939.4	942.5	942.5	939.4	924.1	939.4	8.4%
				国标法	865.41						
			造纸废水	仪器法	518.8	514.2	523.4	523.4	518.8	523.4	7.4%
				国标法	484.51						
制药废水			仪器法	657.0	660.0	655.0	661.0	667.0	657.0	23.5%	
			国标法	533.99							
炼油废水		仪器法	219.5	219.5	221.0	218.0	219.5	214.9	9.8%		
		国标法	199.22								
化肥废水		仪器法	55.26	52.19	52.19	53.73	53.79	55.26	29mg/L		
		国标法	24.0								
B		石化废水	仪器法	918.2	918.2	915.6	915.1	918.2	918.2	6.0%	
			国标法	865.41							
		造纸废水	仪器法	516.6	513.4	516.6	518.2	518.2	521.3	6.8%	
			国标法	484.51							
		制药废水	仪器法	655.2	652.0	652.0	647.3	645.7	647.3	21.7%	
			国标法	533.99							
炼油废水		仪器法	218.9	217.3	218.9	215.8	218.9	218.9	9.5%		

3		化肥污水	国标法	199.22					28mg/L
		仪器法	50.4	48.82	53.55	51.97	53.55	55.12	
	C	石化废水	国标法	24.0					6.6%
			仪器法	922.9	922.9	922.9	915.1	929.2	
		造纸废水	国标法	865.41					7.0%
			仪器法	521.3	522.9	518.2	518.2	516.6	
		制药废水	国标法	484.51					24.3%
			仪器法	666.2	659.9	667.8	665.2	652	
		炼油废水	国标法	533.99					10.5%
			仪器法	218.9	220.5	220.5	218.9	218.9	
		化肥废水	国标法	199.22					32mg/L
			仪器法	56.7	58.27	58.27	55.12	55.12	
	A	石化废水	国标法	24.0					3.9%
			仪器法	899	880	891	927	897	
		造纸废水	国标法	865.67					2.3%
			仪器法	472	475	478	475	470	
		制药废水	国标法	484.51					7.7%
			仪器法	581	577	574	574	571	
炼油废水		国标法	533.99					2.0%	
		仪器法	204	202	200	205	208		198
化肥废水		国标法	199.22					7mg/L	
		仪器法	32	31	32	32	29		31
B		石化废水	国标法	24.0					2.4%
			仪器法	888	884	880	881	895	
			865.67						

		造纸废水	仪器法	486	479	489	491	485	481	0.8
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	560	555	560	555	571	572	5.3
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	197	193	198	194	193	197	2.0%
			国标法	199.22						
	化肥废水	仪器法	30	32	31	30	33	34	7mg/L	
		国标法	24.0							
	C	石化废水	仪器法	910	922	907	895	895	894	4.4%
			国标法	865.67						
		造纸废水	仪器法	491	490	494	489	496	489	1.4%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	586	580	586	582	585	583	9.3%
			国标法	533.99						
炼油废水		仪器法	207	202	205	202	201	203	2.1%	
		国标法	199.22							
化肥废水		仪器法	32	33	32	31	33	31	8mg/L	
		国标法	24							
4	A	石化废水	仪器法	907.0	923.0	920.0	929.0	922.0	914.0	6.2%
			国标法	865.41						
		造纸废水	仪器法	503	496	496	508	503	505	3.6%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	646	650	659	653	645	651	21.9%
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	216	221	219	234	224	225	12.0%

		国标法	199.22						
		化肥废水	24.1	27.7	22.1	27.6	29.7	23.3	3mg/L
		国标法	24.0						
	B	石化废水	927.0	929.0	916.0	925.0	924.0	919.0	6.7%
			国标法	865.41					
		造纸废水	507	512	501	508	505	511	4.7%
			国标法	484.51					
		制药废水	649	656	647	657	647	760	25.4%
			国标法	533.99					
		炼油废水	209	215	217	219	212	217	7.8%
			国标法	199.22					
		化肥废水	27.5	25.3	21.9	16.9	21.1	20.7	3mg/L
			国标法	24.0					
	C	石化废水	941.0	922.0	929.0	920.0	921.0	925.0	7.0%
			国标法	926.33					
		造纸废水	508	504	507	543	527	506	6.5%
			国标法	484.51					
		制药废水	655	647	652	700	647	649	23.3%
			国标法	533.99					
		炼油废水	222	208	223	226	217	213	9.5%
			国标法	199.22					
		化肥废水	24.8	22.5	24.6	25.7	29.6	18.2	3mg/L
			国标法	24					
5	A	石化废水	903.0	914.4	929.6	937.7	916.2	921.1	6.4%
			国标法	865.41					

		造纸废水	仪器法	484.6	473.5	474.1	480.6	477.1	482	1.2%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	630.2	611.4	630.9	638.1	629.3	622.1	17.4%
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	157.4	153	151.1	153.3	160.4	157.2	22.0%
			国标法	199.22						
	化肥废水	仪器法	24.08	23.64	27.07	31.79	24.41	29.36	3mg/L	
		国标法	24							
	B	石化废水	仪器法	899.4	904.5	880.5	898.8	905.5	890.2	3.6%
			国标法	865.41						
		造纸废水	仪器法	506.7	508	495.1	489.4	507.9	479.8	3.1%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	626.5	625.9	613.4	627.5	630.1	621.5	16.9%
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	217.6	206.5	200.6	202.6	194.3	212.6	4.1%
			国标法	199.22						
		化肥废水	仪器法	17.74	22.77	19.82	13.57	19.7	19.58	5mg/L
			国标法	24						
	C	石化废水	仪器法	887.6	896.9	918.6	884.2	910.5	886.2	3.7%
			国标法	865.41						
造纸废水		仪器法	467	470.2	466	483.3	464.6	471.7	2.9%	
		国标法	484.51							
制药废水		仪器法	601.5	608.3	648.3	606.6	604.8	599.1	14.5%	
		国标法	533.99							
炼油废水	仪器法	181.3	169.7	178.8	178.6	175.8	174.6	11.4%		

		国标法	199.22							
		化肥废水	仪器法	24.41	20.12	25.03	24.61	25.01	24.23	1mg/L
			国标法	24						
6	A	石化废水	仪器法	954.0	923.0	932.0	924.0	942.0	948.0	8.3%
			国标法	865.41						
		造纸废水	仪器法	509	516	513	535	530	527	7.7%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	632	627	641	652	624	638	19.0%
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	228	223	226	227	239	223	14.3%
			国标法	199.22						
	化肥废水	仪器法	30	30	29.1	30.6	28.5	31.2	3mg/L	
		国标法	24							
	B	石化废水	仪器法	935.0	951.0	902.0	932.0	904.0	917.0	6.7%
			国标法	865.41						
		造纸废水	仪器法	534	515	528	484	536	524	7.4%
			国标法	484.51						
		制药废水	仪器法	627	631	647	640	637	635	19.1%
			国标法	533.99						
		炼油废水	仪器法	212	223	225	232	223	230	12.5%
			国标法	199.22						
化肥废水	仪器法	27.9	26.7	27.9	29.1	26.1	28.5	4mg/L		
	国标法	24								
C	石化废水	仪器法	932.0	916.0	945.0	926.0	936.0	905.0	7.1%	
		国标法	865.41							



造纸废水	仪器法	523	517	519	532	525	537	8.5%
	国标法	484.51						
制药废水	仪器法	625	645	639	648	639	641	19.8%
	国标法	533.99						
炼油废水	仪器法	212	220	212	221	224	231	10.4%
	国标法	199.22						
化肥废水	仪器法	27.3	26.7	27	27.3	28.5	27.9	4mg/L
	国标法	24						

根据各厂家对实际水样数据的分析，实际水样比对试验的技术要求为当水样 COD 含量大于 50mg/L 时，不大于 15.0%，参与验证的 18 套设备（除制药废水外），17 套符合要求，当水样 COD 含量小于 50mg/L 时，不大于 10mg/L，参与验证的 18 套设备，10 套符合要求。

### 5.2.8 电压稳定性试验

电压稳定性试验反映了仪器耐受供电电源波动的性能，参照 GB/T 12519-1990《分析仪器通用技术条件》<sup>[20]</sup>的相关规定，对不同厂家的仪器进行检验、统计，确定仪器的电压稳定性试验技术要求。测量方法为在正常工作条件下，分别在 198V 和 242V 下测定 COD 浓度为 200mg/L 的标准溶液，按公式（5）计算示值误差。测定结果见表 10。

表 10 电压稳定性试验

设备	电压	测定结果, mg/L			示值误差, %
A	198V	195	191	198	2.7
	220V	206	209	210	4.2
B	198V	219	205	209	5.5
	220V	209	206	216	5.2
C	198V	212	209	205	4.3
	220V	216	216	205	6.2

### 5.2.9 技术指标

在对各厂家 COD 快速测定仪进行实际测量的基础上，通过数据分析，提出速测仪的技术要求，见表 11。

表 11 仪器分析技术指标

项目	技术指标
消解时间示值误差	±5s
温场均匀性误差	3℃
消解温度示值误差	±3℃
示值误差	COD>200mg/L 时, ±10.0%; 50mg/L≤COD≤200mg/L 时, ±15.0%; COD<50mg/L 时, ±5mg/L
重复性误差	COD≥200mg/L 时, 5.0%; 50mg/L≤COD<200mg/L 时, 10.0%; COD<50mg/L 时, 15.0%
抗氯能力	1000mg/L
实际水样比对试验	COD>50 mg/L 时, 15.0%; COD<50 mg/L 时, 10mg/L。
电压稳定性试验	±10%

仪器的试验条件为环境温度为 0℃~40℃，试验期间温度变化幅度不超过 20℃；相对湿度：90%以下；大气压力：(86~106) kPa 之间，变化幅度在±5%以内；电源电压：(220±22) V；电源频率：(50±0.5) Hz；仪器预热时间：按使用说明书规定的时间。

### 5.3 可行性分析

以重铬酸钾快速消解-分光光度原理实现 COD 的快速测定，操作准确可靠而且灵敏度较高，成本低廉，得到了广泛应用。COD 快速测定仪的技术指标包括消解时间示值误差、温场均匀性误差、消解温度示值误差、示值误差、重复性误差、抗氯能力等是通过多个厂家的实测数据进行分析验证，并结合实际应用需求而制定的，基本符合目前 COD 速测仪的水平。

## 6 实施本标准的管理措施、技术措施建议

目前，COD 快速测定仪已被广泛应用于环境监测领域，但国内国际上都没有相应的标准规范，为规范行业的发展，提高行业发展的技术水平，制定 COD 快速测定仪技术要求和检验方法十分必要。本标准技术内容是在调研了大量现有 COD 快速测定仪性能指标和技术水平，分析大量实测数据的基础上，结合实际应用需求而制定的，充分考虑了设备的先进性、可靠性和实用性。

## 7 参考文献

- [1] 梁柱. 化学需氧量测定方法研究[D], 南京大学硕士学位论文, 2006.
- [2] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [3] CJ 3020-93, 生活饮用水水源水质标准[S].
- [4] GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S].
- [5] ISO 6060-1989, 水质 化学需氧量的测定[S].
- [6] EPA.Method 0410.4, 自动的手动比色法[S].
- [7] BS ISO 15705-2002, 水质 化学需氧量的测定(ST-COD)小型密封管法[S].
- [8] JIS K0400-20-10-1999, 水质 化学需氧量的测定[S].
- [9] NF T90-101-2001, 水质 化学需氧量(COD)的测定[S].
- [10] GB 11914-1989, 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [11] GB 11914-1989 《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》 [S].
- [12] GB/T 22597-2008 《再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法》 [S].
- [13] HJ/T 399-2007 《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》 [S].
- [14] HJ/T 70-2001 《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》 [S].
- [15] HJ/T 132-2003 《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》 [S].
- [16] JJG 975-2002 《化学需氧量 (COD) 测定仪检定规程》 [S].
- [17] JJG 1012-2006 《化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪检定规程》 [S].
- [18] HJ/T 377-2007 《环境保护产品技术要求 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 水质在线自动监测仪》 [S].
- [19] HJ 565-2010 《环境保护标准编制出版技术指南》 [S].
- [20] GB/T 12519-1990 《分析仪器通用技术条件》 [S].