

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

# HJ

## 中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 399-2007

---

### 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法

Water quality—Determination of the chemical oxygen demand  
—Fast digestion—Spectrophotometric method

（发布稿）

---

2007-12-07 发布

2008-03-01 实施

国家环境保护总局 发布

# 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 原 理 ... ..            | 1  |
| 5 试 剂 和 材 料 ... ..      | 2  |
| 6 干 扰 及 消 除 ... ..      | 5  |
| 7 仪 器 和 设 备 ... ..      | 5  |
| 8 样 品 ... ..            | 7  |
| 9 测 定 条 件 的 选 择 ... ..  | 7  |
| 10 步 骤 ... ..           | 8  |
| 11 结 果 的 表 示 ... ..     | 9  |
| 12 准 确 度 和 精 密 度 ... .. | 10 |

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范国家环境污染物监测方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中化学需氧量的快速消解分光光度测定方法。

本标准为首次制定。

本标准为指导性标准。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准主要起草单位：河北省环境监测中心站。

本标准国家环境保护总局 2007 年 12 月 7 日批准。

本标准自 2008 年 3 月 1 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

# 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法

警告：硫酸汞属于剧毒化学品，硫酸也具有较强的化学腐蚀性，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服，若含硫酸溶液溅出，应立即用大量清水清洗；在通风柜内进行操作；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

## 1 适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中化学需氧量（COD）的测定。

本标准对未经稀释的水样，其 COD 测定下限为 15 mg/L，测定上限为 1000mg/L，其氯离子浓度不应大于 1000mg/L。

本标准对于化学需氧量（COD）大于 1000mg/L 或氯离子含量大于 1000mg/L 的水样，可经适当稀释后进行测定。

## 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，其最新有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水的规格和试验方法

GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

JJG 975 化学需氧量（COD）测定仪

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

**化学需氧量（Chemical Oxygen Demand, COD）**

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸钾相对应的氧的质量浓度，1mol 重铬酸钾（ $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）相当于 1mol 氧（ $1/2 \text{ O}$ ）。

## 4 原理

试样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在强硫酸介质中，以硫酸银作为催化剂，经高温消解后，用分光光度法测定 COD 值。

当试样中 COD 值为 100mg/L 至 1000mg/L，在 600nm±20nm 波长处测定重铬酸钾被还原产生的三价铬（Cr<sup>3+</sup>）的吸光度，试样中 COD 值与三价铬（Cr<sup>3+</sup>）的吸光度的增加值成正比比例关系，将三价铬（Cr<sup>3+</sup>）的吸光度换算成试样的 COD 值。

当试样中 COD 值为 15mg/L 至 250mg/L，在 440nm±20nm 波长处测定重铬酸钾未被还原的六价铬（Cr<sup>6+</sup>）和被还原产生的三价铬（Cr<sup>3+</sup>）的两种铬离子的总吸光度；试样中 COD 值与六价铬（Cr<sup>6+</sup>）的吸光度减少值成正比比例，与三价铬（Cr<sup>3+</sup>）的吸光度增加值成正比比例，与总吸光度减少值成正比比例，将总吸光度值换算成试样的 COD 值。

## 5 试剂和材料

本标准所用试剂除另有注明外，均应为符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

### 5.1 水

应符合 GB/T 6682 一级水的相关要求。

### 5.2 硫酸： $\rho$ （H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）=1.84g/mL。

### 5.3 硫酸溶液：（1+9）。

将 100mL 硫酸（5.2）沿烧杯壁慢慢加入到 900mL 水中，搅拌混匀，冷却备用。

### 5.4 硫酸银—硫酸溶液： $\rho$ （Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）=10g/L。

将 5.0g 硫酸银加入到 500mL 硫酸（5.2）中，静置 1d~2d，搅拌，使其溶解。

### 5.5 硫酸汞溶液： $\rho$ （HgSO<sub>4</sub>）=0.24g/mL。

将 48.0g 硫酸汞分次加入 200mL 硫酸溶液（5.3）中，搅拌溶解，此溶液可稳定保存 6 个月。

### 5.6 重铬酸钾（K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）：优级纯。

### 5.7 重铬酸钾标准溶液

#### 5.7.1 重铬酸标准钾溶液： $c$ （1/6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）=0.500mol/L。

将重铬酸钾（5.6）在 120℃±2℃下干燥至恒重后，称取 24.5154g 重铬酸钾（5.6）置于烧杯中，加入 600mL 水，搅拌下慢慢加入 100mL 硫酸（5.2），溶解冷却后，转移此溶液于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。溶液可稳定保存 6 个月。

#### 5.7.2 重铬酸钾标准溶液： $c$ （1/6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）=0.160mol/L

将重铬酸钾（5.6）在 120℃±2℃下干燥至恒重后，称取 7.8449g 重铬酸钾（5.6）置于烧杯中，加入 600mL 水，搅拌下慢慢加入 100mL 硫酸（5.2），溶解冷却后，转移此溶液于

1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。溶液可稳定保存 6 个月。

### 5.7.3 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.120 \text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾（5.6）在  $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  下干燥至恒重后，称取 5.8837g 重铬酸钾（5.6）置于烧杯中，加入 600mL 水，搅拌下慢慢加入 100mL 硫酸（5.2），溶解冷却后，转移此溶液于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。溶液可稳定保存 6 个月。

## 5.8 预装混合试剂

**5.8.1** 在一支消解管（7.1）中，按表 1 的要求加入重铬酸钾溶液、硫酸汞溶液和硫酸银—硫酸溶液，拧紧盖子，轻轻摇匀，冷却至室温，避光保存。在使用前应将混合试剂摇匀。

**5.8.2** 配制不含汞的预装混合试剂，用硫酸溶液（5.3）代替硫酸汞溶液（5.5），按照（5.8.1）方法进行。

**5.8.6** 预装混合试剂在常温避光条件下，可稳定保存 1 年。

**表 1 预装混合试剂及方法（试剂）标识**

| 测定方法                                                                                                                                                                                                                                                                                | 测定范围                                 | 重铬酸钾<br>溶液用量                                 | 硫酸汞<br>溶液用量 | 硫酸银—硫酸<br>溶液用量 | 消解管规格          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|----------------|----------------|
| 比色池（皿）<br>分光光度法*                                                                                                                                                                                                                                                                    | 高量程<br>（100~1000）mg/L                | 1.00mL<br>（5.7.1）                            | 0.50mL      | 6.00mL         | φ20mm×120mm    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |                                              |             |                | φ 16mm×150mm   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 低量程<br>（15~250）mg/L<br>或（15~150）mg/L | 1.00mL<br>（5.7.2）<br>或（5.7.3）                | 0.50mL      | 6.00mL         | φ20mm×120mm    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |                                              |             |                | φ16mm×150mm    |
| 比色管分光<br>光度法**                                                                                                                                                                                                                                                                      | 高量程<br>（100~1000）mg/L                | 1.00mL<br>重铬酸钾溶液（5.7.1）+硫酸<br>汞溶液（5.5）[2+1]  |             | 4.00mL         | φ16mm×120mm*** |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |                                              |             |                | φ16mm×100mm    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 低量程<br>（15~150）mg/L                  | 1.00 mL<br>重铬酸钾溶液（5.7.3）+硫<br>酸汞溶液（5.5）[2+1] |             | 4.00mL         | φ16mm×120mm*** |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |                                              |             |                | φ16mm×100mm    |
| <p>*比色池（皿）分光光度法的消解管可选用 φ20mm×120mm 或 φ16mm×150mm 规格的密封管，宜选 φ20mm×120mm 规格的密封管；而在非密封条件下消解时应使用 φ20mm×150mm 的消解管。</p> <p>**比色管分光光度法的消解管可选用 φ16mm×120mm 或 φ16mm×100mm 规格的密封消解比色管，宜选 φ20mm×120mm 规格的密封消解比色管；而非密封条件下消解时，应使用 φ160mm×150mm 的消解比色管。</p> <p>***φ16mm×120mm 密封消解比色管冷却效果较好。</p> |                                      |                                              |             |                |                |

### **5.9 邻苯二甲酸氢钾[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)(COOK)]: 基准级或优级纯。**

1mol 邻苯二甲酸氢钾[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)(COOK)] 可以被 30mol 重铬酸钾(1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)完全氧化, 其化学需氧量相当 30mol 的氧 (1/2 O)。

### **5.10 邻苯二甲酸氢钾 COD 标准贮备液**

#### **5.10 COD 标准贮备液: COD 值 5000mg/L。**

将邻苯二甲酸氢钾 (5.10) 在 105℃~110℃下干燥至恒重后, 称取 2.1274g 邻苯二甲酸氢钾 (5.10) 溶于 250mL 水 (5.1) 中, 转移此溶液于 500mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 稀释至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃下贮存, 或在定容前加入约 10mL 硫酸溶液(5.3), 常温贮存, 可稳定保存一个月。

#### **5.10.2 COD 标准贮备液: COD 值 1250mg/L。**

量取 50.00mL COD 标准贮备液 (5.10.1) 于 200mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 稀释至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃下贮存, 可稳定保存一个月。

#### **5.10.3 COD 标准贮备液: COD 值 625mg/L。**

量取 25.00mL COD 标准贮备液 (5.10.1) 于 200mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 稀释至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃下贮存, 可稳定保存一个月。

### **5.11 邻苯二甲酸氢钾 COD 标准系列使用液**

#### **5.11.1 高量程 (测定上限 1000mg/L) COD 标准系列使用液: COD 值分别为 100 mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L、800mg/L 和 1000mg/L。**

分别量取 5.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL 和 50.00mL 的 COD 标准贮备液 (5.10.1), 加入到相应的 250mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 定容至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃下贮存, 可稳定保存一个月。

#### **5.11.2 低量程 (测定上限 250mg/L) COD 标准系列使用溶液: COD 值分别为 25 mg/L、50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L 和 250mg/L。**

分别量取 5.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL 和 50.00mL COD 标准储备液 (5.10.2) 加入到相应 250mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 稀释至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃下贮存, 可稳定保存一个月。

#### **5.11.3 低量程 (测定上限 150mg/L) COD 标准系列使用溶液: COD 值分别为 25 mg/L、50mg/L、75mg/L、100mg/L、125 mg/L 和 150mg/L。**

分别量取 10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL、50 mL 和 60.00mL COD 标准贮备液 (5.10.3) 加入到相应 250mL 容量瓶中, 用水 (5.1) 稀释至标线, 摇匀。此溶液在 2℃~8℃ 下贮存, 可稳定保存一个月。

#### 5.12 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$ 。

将 17.1g 硝酸银溶于 1000mL 水。

#### 5.13 铬酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 50\text{g/L}$ 。

将 5.0g 铬酸钾溶解于少量水中, 滴加硝酸银溶液 (5.12) 至有红色沉淀生成, 摇匀, 静置 12h, 过滤并用水将滤液稀释至 100mL。

### 6 干扰及消除

6.1 氯离子是主要的干扰成分, 水样中含有氯离子会使测定结果偏高, 加入适量硫酸汞与氯离子形成可溶性氯化汞配合物, 可减少氯离子的干扰, 选用低量程方法测定 COD, 也可减少氯离子对测定结果的影响。

6.2 在  $600\text{nm} \pm 20\text{nm}$  处测试时,  $\text{Mn(III)}$ 、 $\text{Mn(VI)}$  或  $\text{Mn(VII)}$  形成红色物质, 会引起正偏差, 其 500mg/L 的锰溶液 (硫酸盐形式) 引起正偏差 COD 值为 1083mg/L, 其 50mg/L 的锰溶液 (硫酸盐形式) 引起正偏差 COD 值为 121mg/L; 而在  $440\text{nm} \pm 20\text{nm}$  处, 则 500mg/L 的锰溶液 (硫酸盐形式) 的影响比较小, 引起的偏差 COD 值为 -7.5mg/L, 50mg/L 的锰溶液 (硫酸盐形式) 的影响可忽略不计。

6.3 在酸性重铬酸钾条件下, 一些芳香烃类有机物、吡啶等化合物难以氧化, 其氧化率较低。

6.4 试样中的有机氮通常转化成铵离子, 铵离子不被重铬酸钾氧化。

### 7 仪器和设备

#### 7.1 消解管

7.1.1 消解管应由耐酸玻璃制成, 在 165℃ 温度下能承受 600kPa 的压力, 管盖应耐热耐酸, 使用前所有的消解管和管盖均应无任何破损或裂纹。

7.1.2 首次使用的消解管, 应按以下方法进行清洗:

在消解管中加入适量的硫酸银—硫酸溶液 (5.4) 和重铬酸钾溶液 (5.7.1) 的混合液 (6+1), 也可用铬酸洗液代替混合液。

拧紧管盖，在 60℃～80℃水浴中加热管子，手执管盖，颠倒摇动管子，反复洗涤管内壁。室温冷却后，拧开盖子，倒出混合液，再用水冲洗净管盖和消解管内外壁。

**7.1.3** 当消解管作为比色管进行光度测定时，应从一批消解管中随机选取 5 支～10 支，加入 5mL 水(5.1)，在选定的波长处测定其吸光度值，吸光度值的差值应在±0.005 之内。

**7.1.4** 消解管作比色管应符合使用说明书的要求，消解管用于光度测定的部位不应有擦痕和粗糙；在放入光度计前应确保管子外壁非常洁净。

## **7.2 加热器**

**7.2.1** 加热器应具有自动恒温加热，计时鸣叫等功能，有透明且通风的防消解液飞溅的防护盖。

**7.2.2** 加热器加热时不会产生局部过热现象。加热孔的直径应能使消解管与加热壁紧密接触。为保证消解反应液在消解管内有充分的加热消解和冷却回流，加热孔深度一般不低于或高于消解管内消解反应液高度 5mm。

**7.2.3** 加热器后应在 10min 内达到设定的 165℃±2℃温度，其他指标及检验参照 JJG 975 的有关要求。

## **7.3 光度计**

光度测量范围不小于 0～2 吸光度范围，数字显示灵敏度为 0.001 吸光度值。

### **7.3.1 普通光度计**

在测定波长处，可用普通长方型比色皿测定的光度计。

### **7.3.2 专用光度计**

在测定波长处，用固定长方形比色皿（池）测定 COD 值的光度计或用消解比色管测定 COD 值的光度计。

宜选用消解比色管测定 COD 的专用分光计。

### **7.3.3 性能校正**

在正常工作时，比色池（皿）或消解比色管装入适量水（5.1）调整为吸光度值或 COD 值为 0.000 时，每隔 1min，读取记录一次数据，20min 内吸光度小于 0.005 或 COD 值变化小于 6mg/L。光度计其他指标及检验参照 JJG 975 的有关要求。

## **7.4 消解管支架**

不擦伤消解比色管光度测量的部位，方便消解管的放置和取出，耐 165℃热烫的支架。

## 7.5 离心机

可放置消解比色管进行离心分离，转速范围为 0~4000 r/min。

## 7.6 手动移液器（枪）

最小分取体积不大于 0.01 mL。

## 7.7 A 级吸量管、容量瓶和量筒

## 7.8 搅拌器

# 8 样品

## 8.1 水样的采集与保存

水样采集不应少于 100mL，应保存在洁净的玻璃瓶中。采集好的水样应在 24h 内测定，否则应加入硫酸（5.2）调节水样 pH 值至小于 2。在 0℃~4℃ 保存，一般可保存 7d。

## 8.2 试样的制备

### 8.2.2 水样氯离子的测定

在试管中加入 2.00mL 试样，再加入 0.5mL 硝酸银溶液（5.12），充分混合，最后加入 2 滴铬酸钾溶液（5.13），摇匀，如果溶液变红，氯离子溶液低于 1000mg/L；如果仍为黄色，氯离子浓度高于 1000mg/L。

也可按 GB/T 11896 方法测定水样中氯离子的浓度。

### 8.2.3 水样的稀释

应将水样在搅拌均匀时取样稀释，一般取被稀释水样不少于 10mL，稀释倍数小于 10 倍。水样应逐次稀释为试样。

初步判定水样的 COD 浓度，选择对应量程的预装混合试剂（5.8），加入相应体积的试样，摇匀，在 165℃±2℃ 加热 5min，检查管内溶液是否呈现绿色，如变绿应重新稀释后再进行测定。

# 9 测定条件的选择

9.1 宜选用比色管分光光度法测定水样中的 COD，分析测定的条件见表 1 和表 2 所示。

9.2 比色池（皿）分光光度法应选用 φ20mm×150mm 规格的消解管，消解时可在非密封条件下进行。

9.3 比色管分光光度法应选用 φ16mm×150mm 规格的消解比色管，消解时可在非密封条件

下进行。

**表 2 分析测定条件**

| 测定方法                                                    | 测定范围                                    | 试样用量   | 比色池（皿）或比色管规格               | 测定波长       | 检出限      |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|----------------------------|------------|----------|
| 比色池（皿）<br>分光光度法                                         | 高量程<br>(100~1000) mg/L                  | 3.00mL | 20mm <sup>(1)</sup>        | 600nm±20nm | 22mg/L   |
|                                                         | 低量程<br>(15~250) mg/L 或<br>(15~150) mg/L | 3.00mL | 10mm <sup>(1)</sup>        | 440nm±20nm | 3.0 mg/L |
| 比色管分<br>光光度法                                            | 高量程<br>(100~1000) mg/L                  | 2.00mL | φ16mm×120mm <sup>(2)</sup> | 600nm±20nm | 33 mg/L  |
|                                                         |                                         |        | φ16mm×100mm <sup>(2)</sup> |            |          |
|                                                         | 低量程<br>(15~150) mg/L                    | 2.00mL | φ16mm×120mm <sup>(2)</sup> | 440nm±20nm | 2.3 mg/L |
|                                                         |                                         |        | φ16mm×100mm <sup>(2)</sup> |            |          |
| (1) 长方形比色池（皿）。                                          |                                         |        |                            |            |          |
| (2) 比色管为密封管，外径 φ16mm，壁厚 1.3mm，长 120mm 密封消解比色管消解时冷却效果较好。 |                                         |        |                            |            |          |

## 10 步骤

### 10.1 校准曲线的绘制

**10.1.1** 打开加热器，预热到设定的 165℃±2℃。

**10.1.2** 选定预装混合试剂(5.8)，摇匀试剂后再拧开消解管管盖。

**10.1.3** 量取相应体积的 COD 标准系列溶液（试样）沿消解管内壁慢慢加入消解管中。

**10.1.4** 拧紧消解管管盖，手执管盖颠倒摇匀消解管中溶液，用无毛纸擦净管外壁。

**10.1.5** 将消解管放入 165℃±2℃的加热器（7.2）的加热孔中，加热器温度略有降低，待温度升到设定的 165℃±2℃时，计时加热 15min。

**10.1.6** 待消解管冷却至 60℃左右时，手执管盖颠倒摇动消解管几次，使消解管内溶液均匀，用无毛纸擦净管外壁，静置，冷却至室温。

**10.1.7** 高量程方法在 600nm±20nm 波长处，以水(5.1)为参比液，用光度计（7.3）测定吸光度值。

低量程方法在 440nm±20nm 波长处，以水(5.1)为参比液，用光度计（7.3）测定吸光度值。

**10.1.8** 高量程 COD 标准系列使用溶液 COD 值对应其测定的吸光度值减去空白试验测定的吸光度值的差值，绘制校准曲线。

低量程 COD 标准系列使用溶液 COD 值对应空白试验测定的吸光度值减去其测定的吸光度值的差值，绘制校准曲线。

## **10.2 空白试验**

用水代替试样，按照（10.1.1）至（10.1.7）的步骤测定其吸光度值，空白试验应与试样同时测定。

## **10.3 试样的测定**

**10.3.1** 按照表 1 和表 2 的方法的要求选定对应的预装混合试剂（5.8），将已稀释好的试样（8.2）在搅拌均匀时，取相应体积的试样（8.2）。

**10.3.2** 按照（10.1.1）至（10.1.8）的步骤进行测定。

**10.3.3** 当试样中含有氯离子时，选用含汞预装混合试剂（5.8）进行氯离子的掩蔽。

氯离子同  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  易形成  $\text{AgCl}$  白色乳状块，在加热消解前，应颠倒摇动消解管，使白色块状消失。

**10.3.4** 若消解液混浊或有沉淀，影响比色测定时，应用离心机离心变清后，再用光度计测定。

若消解液颜色异常或离心后不能变澄清的样品不适用本测定方法。

**10.3.5** 若消解管底部有沉淀影响比色测定时，应小心将消解管中上清液转入比色池（皿）中测定。

**10.3.6** 测定的 COD 值由相应的校准曲线查得，或由光度计自动计算得出。

## **11 结果的表示**

在  $600\text{ nm}\pm 20\text{ nm}$  波长处测定时，水样 COD 的计算：

$$\rho(\text{COD}) = n [k (A_s - A_b) + a] \dots\dots\dots (1)$$

在  $440\text{ nm}\pm 20\text{ nm}$  波长处测定时，水样 COD 的计算：

$$\rho(\text{COD}) = n [k (A_b - A_s) + a] \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\rho(\text{COD})$  —水样 COD 值，单位为  $\text{mg/L}$ ；

$n$ —水样稀释倍数；

$k$ —校准曲线灵敏度，单位为（mg/L）/1；

$A_s$ —试样测定的吸光度值；

$A_b$ —空白试验测定的吸光度值；

$a$ —校准曲线截距；单位为 mg/L。

注：COD 测定值一般保留三位有效数字。

## 12 准确度和精密度

### 12.1 高量程方法测定的准确度和精密度

同一实验室平行六次测定 511mg/LCOD 标准溶液相对误差为 0.8%；132mg/LCOD 标准溶液相对误差-2.3%；

六个实验室分别测定 COD 值为 100mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 4.7%，实验室间相对标准偏差为 5.4%；

六个实验室分别测定 COD 值为 400mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 1.5%，实验室间相对标准偏差为 1.8%；

六个实验室分别测定 COD 值为 1000mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 0.9%，实验室间相对标准偏差为 0.9%。

### 12.2 低量程方法精密度和准确度

同一实验室平行六次测定 204mg/L COD 标准溶液相对误差为 1.0%；51.9mg/L COD 标准溶液相对误差 2.9%；

六个实验室分别测定 COD 值为 25.0mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 7.4%，实验室间相对标准偏差为 8.8%；

六个实验室分别测定 COD 值为 100 mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 3.1%，实验室间相对标准偏差为 3.2%；

六个实验室分别测定 COD 值为 250mg/L 的标准溶液实验室内相对标准偏差为 1.7%，实验室间相对标准偏差为 1.7%。