



中华人民共和国国家标准

GB/T 14420—20XX
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

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 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修改外，主要技术变化如下：

——增加了快速分光光度法；

——增加了自动电位滴定法。

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：

本文件主要起草人：

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

——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。

本文件中的容量法和电位滴定法适用于水样中化学耗氧量为30mg/L~1000mg/L（以氧计）的测定；分光光度法和快速光度法适用于水样中化学耗氧量为25mg/L~1000mg/L的测定。本方法也适用于测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中化学耗氧量的测定。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

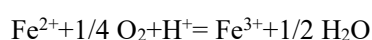
4 通则

本文件所用试剂和水，除非另有规定，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 方法提要

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，以邻菲罗啉-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化学耗氧量的质量浓度。测定中应加入适量硝酸银和硝酸铋，以消除氯离子的干扰。



5.2 试剂或材料

5.2.1 硫酸溶液：量取 33mL 硫酸，缓缓注入约 60mL 水中，冷却，稀释至 100mL。

- 5.2.2 硝酸银溶液：1g/L。称取 0.1g 硝酸银，溶于水，稀释至 100mL。贮存于棕色瓶中。
- 5.2.3 硝酸铋溶液：10g/L。称取 1g 硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]，溶于 100mL 硫酸溶液。
- 5.2.4 硫酸银-硫酸溶液：10g/L。向 1L 硫酸中加入 10g 硫酸银，放置一至两天，使之溶解，贮存于棕色瓶中，使用前小心摇晃均匀。
- 5.2.5 重铬酸钾标准溶液（I）： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2500$ mol/L。称取 12.258g 已于 120±2℃干燥至恒量的优级纯重铬酸钾，溶于水并定量转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 5.2.6 重铬酸钾标准溶液（II）： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.0250$ mol/L。称取 1.226g 已于 120±2℃干燥至恒量的优级纯重铬酸钾，溶于水并定量转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 5.2.7 硫酸亚铁铵标准滴定溶液（I）： $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ 约为 0.12mol/L。

a) 配制

称取47.0g硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]溶于水，加10mL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5.00mL重铬酸钾标准溶液（I）置于250mL锥形瓶中，加入45mL水，5mL硫酸银-硫酸溶液。冷却后加入1滴邻菲罗啉-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 $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ 计，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按式（1）计算：

$$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] = \frac{V_1 c_1}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

V_1 ——重铬酸钾标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——滴定消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

- 5.2.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液（II）： $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ 约为 0.012mol/L。

a) 配制

称取4.70g硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]溶于水，加10mL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5.00mL重铬酸钾标准溶液（II）置于250mL锥形瓶中，加入45mL水，5mL硫酸银-硫酸溶液。冷却后加入1滴邻菲罗啉-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

同5.2.7的c)。

- 5.2.9 邻菲罗啉-亚铁指示液：称取 1.5g 邻菲罗啉和 0.7g 硫酸亚铁（FeSO₄·7H₂O），溶于 100mL 水中，贮存于棕色瓶中。

5.3 仪器设备

- 5.3.1 COD 加热回流装置：8 孔、12 孔或 16 孔任一款。

- 5.3.2 常量滴定管：25mL 或 50mL。

5.4 采样与保存

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

5.5 水样中氯离子的检测

在试管中加入2.00mL水样，加入0.5mL硝酸银溶液，充分混合后加入两滴铬酸钾指示液，摇匀。若溶液变红，表明氯离子含量小于1000mg/L；若仍为黄色，表明氯离子含量大于1000mg/L，应对水样进行稀释后测定。

5.6 分析步骤

5.6.1 移取10mL水样置于250mL磨口锥形瓶中，先加1.0mL硝酸银溶液，摇匀，再加1.0mL硝酸铋溶液，摇匀（当氯离子含量在500mg/L~3000mg/L时，应各加2mL）。移入5.00mL重铬酸钾标准溶液，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），装上球形冷凝器并通入冷却水。

5.6.2 从冷凝器顶端管口小心缓慢加入20mL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。原水、除盐水、锅炉水沸腾后加热回流10min，循环冷却水回流40min，废水回流1h。（若回流时颜色出现绿色，表示耗氧量过高，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50mL水洗涤管壁。取下锥形瓶冷却至室温。

5.6.3 滴加1滴邻菲罗啉-亚铁指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液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。

5.7 结果计算

水样中化学耗氧量（COD）以质量浓度 ρ 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按式（2）计算：

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

式中：

V_0 ——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）；

V_1 ——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）；

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）。

计算结果保留至小数点后2位。

5.8 允许差

水样中化学耗氧量在不同范围时的允许差见表1。

表1

化学耗氧量 mg/L	室内允许差 mg/L	室间允许差 mg/L
≤ 5.0	≤ 0.8	≤ 1.8
$5.0 < \rho \leq 10.0$	≤ 1.0	≤ 2.2

$10.0 < \rho \leq 20.0$	≤ 1.2	≤ 2.8
$20.0 < \rho \leq 30.0$	≤ 1.6	≤ 3.6
$30.0 < \rho \leq 40.0$	≤ 2.0	≤ 4.2
$40.0 < \rho \leq 50.0$	≤ 2.4	≤ 5.0
$50.0 < \rho \leq 100.0$	≤ 1.5	≤ 4.5
$100.0 < \rho \leq 1000.0$	≤ 5.0	≤ 10.0

6 电位滴定法

6.1 方法提要

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在强酸介质下以银盐做催化剂，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化学耗氧量的质量浓度。

6.2 试剂或材料

6.2.1 同 5.2.1~5.2.6。

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

a) 配制

同5.2.8的a)。

b) 标定

移取5.00mL重铬酸钾标准溶液置于250mL锥形瓶中，加入45mL水，5mL硫酸银-硫酸溶液。冷却后，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。直至电位曲线出现突跃，并找到滴定终点。

c) 结果计算

同 5.2.8 的 c)。

6.3 仪器设备

6.3.1 自动电位滴定仪。

6.3.2 电位指示电极：铂复合电极、金复合电极或同等能指示氧化-还原滴定的电极。

6.4 采样与保存

同5.4。

6.5 水样中氯离子的检测

同5.5。

6.6 分析步骤

6.6.1 同 5.6.1~5.6.2。

6.6.2 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，直至电位曲线出现突跃即为滴定终点。同时做空白试验。

6.7 结果计算

同5.6。

6.8 允许差

同5.7。

7 分光光度法

7.1 方法提要

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为催化剂，经微波消解后，重铬酸钾被还原产生三价铬（ Cr^{3+} ），试样中的化学耗氧量与三价铬（ Cr^{3+} ）产生的吸光度成线性关系，用620nm±20nm或420nm±20nm处的吸光度和工作曲线法进行定量。

7.2 试剂和材料

7.2.1 硫酸汞。

7.2.2 硫酸银-硫酸溶液：同5.2.4。

7.2.3 硝酸银溶液：17g/L。

7.2.4 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.200\text{mol/L}$ 。称取9.8067g已于120℃±2℃干燥至恒量的优级纯重铬酸钾于1L烧杯中，加入约500mL水使之溶解，缓慢加入250mL硫酸，混匀。冷却后，转移至1L容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.2.5 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：称取4.2517g已于105℃~110℃干燥至恒量的优级纯邻苯二甲酸氢钾溶于水中，后转移至1L容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液应在2℃~8℃下贮存。该溶液COD为5000mg/L。

7.2.6 铬酸钾指示液：50g/L。

7.3 仪器、设备

7.3.1 消解器：温度可达165℃或150℃，配有安全罩。

7.3.2 分光光度计：配有1cm、3cm吸收池。

7.4 样品预处理

7.4.1 采样与保存

同5.4。

7.4.2 水样中氯离子的检测

同5.5。

7.5 分析步骤

7.5.1 校准曲线的绘制

分别移取0.00mL（空白）、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL和8.00mL邻苯二甲酸氢钾标准溶液于7个50mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。该系列标准溶液的COD分别为0.00mg/L、50mg/L、

100mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L和800mg/L。取上述溶液及邻苯二甲酸氢钾标准溶液各5.00mL，按7.5.2操作。以COD(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。

7.5.2 水样的测定

移取5.00mL水样于消解管中，加入0.05g硫酸汞，充分摇匀使Cl⁻与Hg²⁺完全络合。移入5.00mL重铬酸钾标准溶液，混匀，加入5.0mL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仪中，关好炉门，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，向每个消解罐中加入5.00mL水，盖上密封盖，摇匀。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出水样中的COD。氯离子含量大于1000mg/L的水样应稀释后测定。

表 2

COD 范围 mg/L	吸收波长 nm	吸收池宽度 cm
<150	420±20	1
>300	620±20	3

7.6 结果计算

水样中化学耗氧量COD以质量浓度 ρ 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按式（3）计算：

$$\rho = \rho_0 f \dots\dots\dots (3)$$

式中：

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

f ——样品的稀释倍数（无稀释时， $f=1$ ）。

7.7 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大于8.0%。

8 快速光度法

8.1 方法提要

将水样与硫酸溶液、重铬酸钾标准溶液、硫酸银和硫酸汞在消解比色管中混合，165℃加盖密闭或敞口消解15min，冷却后测量440nm或600nm处的吸光度，根据铬重铬酸钾吸光度（440nm）的减小或正三价铬离子吸光度（600nm）的增大，用校准曲线法对水样的COD进行快速定量。

8.2 试剂和材料

8.2.1 硫酸：分析纯。

8.2.2 重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）：基准级或优级纯。

8.2.3 硫酸汞（HgSO₄）：分析纯。

- 8.2.4 邻苯二甲酸氢钾[C₆H₄(COOH)(COOK)]: 基准级或优级纯。
- 8.2.5 硫酸银-硫酸溶液: 10g/L。同 5.2.4。
- 8.2.6 含汞重铬酸钾标准溶液I: $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.2500\text{mol/L}$ 。将重铬酸钾在 $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重后, 称取 12.2577g 置于烧杯中, 加入约 600mL 水, 搅拌下缓缓加入 100mL 硫酸(8.2.1), 再加入 58g 硫酸汞, 溶解并冷却后, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用水定容。此溶液可稳定保存 6 个月。
- 8.2.7 含汞重铬酸钾标准溶液II: $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.1000\text{mol/L}$ 。称取 4.9031g 干燥至恒重的重铬酸钾, 其余同 8.2.7。
- 8.2.8 COD 标准溶液I(以下简称高标): 1000mg/L。将邻苯二甲酸氢钾在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重后, 称取 0.8510g 溶于约 250mL 水中, 定量转移至 1L 容量瓶中, 用水定容。此溶液在 $2 \sim 8^\circ\text{C}$ 可稳定保存 1 个月。
- 8.2.9 COD 标准溶液II(以下简称中标): 250mg/L。称取 0.2127g 已在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾, 其余同 8.2.9。
- 8.2.10 COD 标准溶液III(以下简称低标): 150mg/L。移取 0.1276g 已在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾, 其余同 8.2.9。
- 8.2.11 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$ 。称取 1.7g 硝酸银, 用水溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。
- 8.2.12 铬酸钾指示液: $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 50\text{g/L}$ 。称取 5.0 g 铬酸钾, 溶解于少量水中, 滴加硝酸银溶液(8.2.12) 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 100mL。

8.3 仪器设备

8.3.1 自动加样器

自动加样器的标准溶液仓(控温 $2 \sim 8^\circ\text{C}$)中分别放置 COD 高标、中标和低标溶液, 试剂仓中分别放置纯水、含汞重铬酸钾标准溶液、硫酸银-硫酸溶液和硫酸。盛有批量水样的多个样品杯放置在样品盘上, 洁净的多个空消解比色管放置在加样盘上。由自动进样针定量吸移各水样(或 COD 高中低标液)至对应编号的消解比色管, 并由试剂针分别向其中定量加注试剂仓中的纯水和试剂。

没有自动加样器时也可用移枪进行操作, 不影响后续的消解和检测操作。

8.3.2 多孔消解器

将加注了水样和试剂的消解比色管拧紧密封盖(长度 100mm 的短管必须加盖密封, 长度 150mm 的长管可以密封, 也可以敞口)。依次插入多孔消解器的加热孔。启动加热后 10min 内达温 165°C , 达温后保持 $165 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温 15min, 自动停止加热。取出消解比色管依次置于比色管架上, 冷却至 60°C 以下。

8.3.3 双波长检测器

将冷却后的消解比色管依次插回加样盘对应的孔位, 再将加样盘放入检测器, 自动读取各比色管在 $440 \pm 10\text{nm}$ 和 $600 \pm 10\text{nm}$ 双波长处的吸光度, 自动输出和储存结果。

8.3.4 消解比色管

消解比色管可选用敞口长管(长度 150mm, 直径 16mm)和带密封盖的短管(长度 100mm, 直径 16mm), 其质量指标(8.3.4.1~8.3.4.3)由生产厂家承诺或使用前自行检测。

8.3.4.1 消解比色管应由耐酸玻璃或石英制成。密闭消解时在 165°C 应能承受 600 kPa 压力。密封盖应耐热、耐酸和耐氧化。使用前, 所有的消解管和密封盖均应无裂纹或破损。

8.3.4.2 从一批消解比色管中随机抽取 5~10 支，加入 5mL 水，在 $600\pm 10\text{nm}$ 和 $440\pm 10\text{nm}$ 处测量吸光度，同一波长下吸光度的最大绝对差值不应超出 ± 0.003 。

8.3.4.3 消解比色管用于光度测量的部位不应有擦痕或磨损，在放入检测器前应确保外壁洁净。

8.3.4.4 首次使用的消解比色管应按以下方法进行清洗：在消解管中加入适量硫酸银-硫酸溶液和含汞重铬酸钾标准溶液的混合液（6+1），也可用铬酸洗液代替混合液。拧紧密封盖（敞口长管此时也需加盖密闭清洗），在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 水浴中加热消解比色管，手执管盖，反复颠倒摇动洗涤管的内壁。冷却至室温后，拧开盖子，倒出洗液，再用水冲洗管盖和内外管壁。

8.3.5 消解比色管架

不易擦伤消解比色管的光度测量部位，方便消解管的放置与取出，耐高温不低于 165°C 。

8.4 样品预处理

8.4.1 采样与保存

同5.4。

8.4.2 水样中氯离子的检测

同5.5。

8.4.3 水样的稀释

水样应在搅拌均匀的状态下移取和稀释，取样量应不少于10mL。水样应逐级稀释，一次稀释倍数应小于10。

8.5 分析步骤

8.5.1 校准曲线的绘制

若使用移液枪，请按与自动加样器相同的移液体积进行操作。在保证精度和相对体积比基本不变的前提下，允许移液体积上下适量浮动。

8.5.1.1 低量程校准曲线的绘制

8.5.1.1.1 将洁净的空消解比色管依次放置在加样盘中。开启加样器，选定“低标”模式，进样针自动从低标试剂瓶中吸取低标溶液，依次注入 1~7 号消解管，注入体积分别为：0、167、333、500、667、0.833 和 $1.000\mu\text{L}$ 。

8.5.1.1.2 试剂针自动从纯水瓶中吸取纯水，依次注入 1~7 号消解比色管，注入体积分别为：1000、833、667、500、333、167 和 $0\mu\text{L}$ 。

8.5.1.1.3 试剂针自动吸取 $750\mu\text{L}$ 含汞重铬酸钾标准溶液II、 $1000\mu\text{L}$ 硫酸银-硫酸溶液、 $1000\mu\text{L}$ 硫酸，依次注入 1~7 号消解比色管中。得 COD 分别为 0（空白）、25、50、75、100、125 和 150 mg/L 的系列标准溶液。

8.5.1.1.4 轻轻摇匀管内试液（使用短管时需拧紧密封盖），将消解比色管依次插入多孔消解器的加热孔，加热至 165°C 再恒温 15min。

8.5.1.1.5 恒温结束后取出消解比色管置于比色管架上，冷却至 60°C 以下后，摇匀管中的试液，用无毛纸擦净管的外壁，依次插回加样盘中，再把加样盘放入检测器。

8.5.1.1.6 在 $440\pm 10\text{nm}$ 处，以 1 号消解比色管为参比，快速测量其他各管的吸光度 A_{440} 。以 A_{440} 为横坐标，以 COD 为纵坐标，自动绘制校准曲线，得回归直线方程。

8.5.1.2 中量程校准曲线的绘制

8.5.1.2.1 将洁净的空消解比色管依次放置在加样盘中。开启加样器，选定“中标”模式，进样针自动从中标试剂瓶中移取中标溶液，依次注入 1~7 号消解管，注入体积分别为：0、100、200、400、600、800 和 1000 μL 。

8.5.1.2.2 试剂针自动从纯水瓶中吸取纯水，依次注入 1~7 号消解比色管，注入体积分别为：1000、900、800、600、400、200 和 0 μL 。

8.5.1.2.3 试剂注入步骤同 8.5.1.1.3。得 COD 分别为 0（空白）、25、50、100、150、200 和 250mg/L 的系列标准溶液。其余操作同 8.5.1.1.4~8.5.1.1.6。

8.5.1.3 高量程校准曲线的绘制

8.5.1.3.1 将洁净的空消解比色管依次放置在加样盘中。开启加样器，选定“高标”模式，进样针自动从高标试剂瓶中吸取高标溶液，后续操作同 8.5.1.2.1~8.5.1.2.2。

8.5.1.3.2 试剂针自动吸取 750 μL 重铬酸钾标准溶液 I、1000 μL 硫酸银-硫酸溶液、1000 μL 硫酸，依次注入 1~7 号消解比色管中。后得 COD 分别为 0（空白）、100、200、400、600、800 和 1000mg/L 的系列标准溶液。后续操作同 8.5.1.1.4~8.5.1.1.5。

8.5.1.3.3 在 $600\pm 10\text{nm}$ 处，以 1 号消解比色管为参比，快速测量其他各管的吸光度 A_{600} 。以 A_{600} 为横坐标，以 COD 为纵坐标，自动绘制校准曲线，得回归直线方程。

8.5.2 水样的测定

8.5.2.1 将均匀的待测水样倒入样品杯中，依次放置在样品盘上。将洁净的空消解比色管依次放置在加样盘中。启动“加样”程序。进样针从各样品杯中吸取 1000 μL 水样依次注入对应的消解比色管中，试剂针分别吸取 750 μL 重铬酸钾标准溶液、1000 μL 硫酸银-硫酸溶液、1000 μL 硫酸依次注入消解比色管中。

8.5.2.2 轻轻摇动消解比色管（长度 100mm 的短管必须加盖密封，长度 150mm 的长管可以密封，也可以敞口），使氯离子与 Ag_2SO_4 形成的 AgCl 白色乳状块消失。将消解比色管依次插入多孔消解器中，加热至 165°C 并恒温 15min。

8.5.2.3 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°C 以下后，摇匀管中的试液，用无毛纸擦净管的外壁，再依次插回加样盘对应的孔位中，将加样盘放入双波长检测器，启动“测量”程序。若消解比管中试液浑浊或有沉淀而影响测定时，应先离心至澄清。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。

8.5.2.4 低量程和中量程方法自动测量 $440\text{nm}\pm 10\text{nm}$ 处的吸光度 A_{440} ；高量程方法自动测量 $600\text{nm}\pm 10\text{nm}$ 处的吸光度 A_{600} 。均以 1 号消解比色管为参比。

8.6 结果计算

COD 按下式由检测器所配软件自动计算：

$$COD_{\text{低值}} = k_{440}(-A_{440}) + a_{440} \dots\dots\dots (4)$$

$$COD_{\text{中值}} = k'_{440}(-A_{440}) + a'_{440} \dots\dots\dots (5)$$

$$COD_{\text{高值}} = k_{600}(-A_{600}) + a_{600} \dots\dots\dots (6)$$

式中： k_{440} 、 k'_{440} 、 k_{600} ——分别是低量程、中量程、高量程校准曲线的斜率；
 a_{440} 、 a'_{440} 、 a_{600} ——分别是低量程、中量程、高量程校准曲线的截距；
 A_{440} 和 A_{600} ——样品在440nm和600nm处的吸光度（前者一般为负值）。

8.7 允许差

取平行测定结果的算术平均为最终结果。COD \leq 100mg/L时，平行测定结果的相对偏差不超过10%，COD在100~250mg/L时，平行测定结果的相对偏差不超过8%；COD \geq 250mg/L时，平行测定结果的相对偏差不超过5%。

9 安全环保要求

9.1 加热回流应在通风橱内进行。

9.2 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。