



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 1012—2006

化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪

On-line Automatic Determinator of Chemical
Oxygen Demand (COD)

2006-05-23 发布

2006-08-23 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

**化学需氧量 (COD) 在线
自动监测仪检定规程**

**Verification Regulation of On-line
Automatic Determinator of Chemical
Oxygen Demand (COD)**

JJG 1012—2006

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2006 年 5 月 23 日批准，并自 2006 年 8 月 23 日起施行。

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

起草单位：山东省环境监测中心站

中国环境监测总站

本规程委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

金丽莎 （山东省环境监测中心站）

孙海林 （中国环境监测总站）

参加起草人：

刘 伟 （山东省环境监测中心站）

许 扬 （山东省环境监测中心站）

目 录

1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(2)
3.1 零点漂移	(2)
3.2 示值稳定性	(2)
3.3 示值误差	(2)
4 通用技术要求	(2)
4.1 外观	(2)
4.2 绝缘电阻	(2)
5 计量器具控制	(2)
5.1 检定条件	(2)
5.2 检定项目	(2)
5.3 检定方法	(3)
5.4 检定结果的处理	(4)
5.5 检定周期	(4)
附录 A COD 标准溶液配制方法及与有证标准物质的溯源	(5)
附录 B 检定记录格式	(6)
附录 C 检定证书和检定结果通知书内页格式	(7)

化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪检定规程

1 范围

本规程适用于测量范围在 (30~1 000) mg/L 的化学需氧量 (COD) 在线自动监测仪 (以下称仪器) 的首次检定、后续检定及使用中检验。

2 概述

化学需氧量 (COD) 是指在一定条件下, 用强氧化剂将水样中有机物和无机还原性物质氧化时所消耗氧化剂相对应氧的质量浓度。COD 反映的是水体受有机物和无机还原性物质污染的程度。

仪器采用计算机自动控制水样采集, 消解氧化、反应测量、数据处理与数据传输, 快速连续自动完成废水中 COD 分析的全过程。仪器已广泛应用于企业排污口和城市污水处理厂。

仪器根据氧化还原方式的不同, 可分为两种类型。

第一类是按照 GB11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》的氧化原理设计。即在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 在强酸加热环境下将水样中有机物和还原性物质氧化, 检测单元可采用光电比色、库仑滴定、氧化还原滴定的方式完成测定及数据处理, 仪器直接显示水样中 COD 的浓度。

第二类是按照电化学的原理设计。即利用测量电极能在恒定电压条件下电解产生羟基自由基及臭氧, 羟基自由基及臭氧能在反应槽中直接将水样中有机物和还原性物质氧化, 产生羟基自由基及臭氧的电解电流值与水样中还原性物质浓度成比例关系。利用测量电极在水样中的这一特殊变化, 通过检测测量电极上电流的变化, 检测单元完成测定及数据处理。仪器经校准后直接显示水样中 COD 的浓度。

两类仪器均由自动进样单元、反应单元、检测单元、数据处理单元、显示记录单元、数据传输等组成。

仪器结构如图 1 所示。

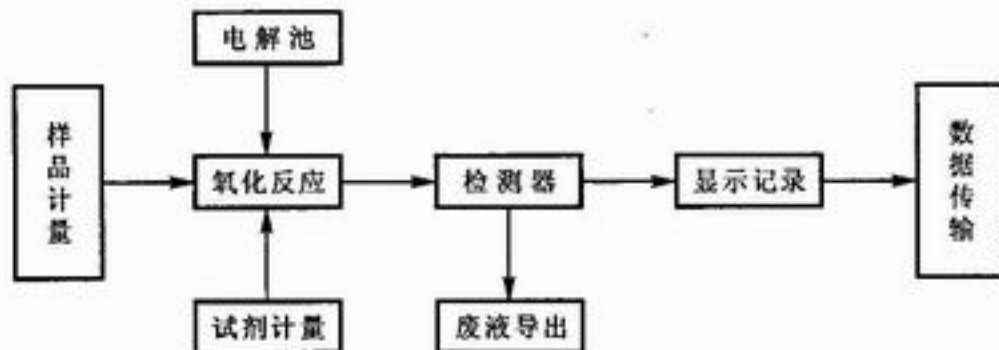


图 1 仪器结构示意图

3 计量性能要求

3.1 零点漂移

4 h 内不超过 $\pm 5 \text{ mg/L}$ 。

3.2 示值稳定性

24 h 内不超过 $\pm 10\%$ 。

3.3 示值误差

示值误差不超过 $\pm 10\%$ 。

4 通用技术要求

4.1 外观

仪器应有下列标志：仪器名称、型号、出厂编号、制造日期、制造厂名、工作电压及频率、制造许可证标志（国产仪器）及编号等。并附有使用说明书。

仪器不应有妨碍正常工作的机械损伤；各调节器转动灵活，定位准确；各固定件应无松动；通电后，数字显示完整清晰。

4.2 绝缘电阻

仪器的绝缘电阻不小于 $20 \text{ M}\Omega$ 。

5 计量器具控制

计量器具控制包括：首次检定、后续检定和使用中检验。

5.1 检定条件

5.1.1 检定用设备

5.1.1.1 零点校准液：于蒸馏水中加入少许高锰酸钾的重蒸馏水（在重蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不消褪，否则应及时补加高锰酸钾）。

5.1.1.2 50, 150, 500 mg/L 的 COD 标准溶液，其不确定度应不大于 3% ($k=2$)。

5.1.1.3 绝缘电阻表：500V, 10 级。

5.1.2 环境条件

5.1.2.1 环境温度： $(5\sim 40)\text{℃}$ 。

5.1.2.2 环境湿度： $\leq 90\% \text{ RH}$ 。

5.1.2.3 供电电源： $\text{AC}(220\pm 22)\text{V}$ ； $(50\pm 1)\text{Hz}$ 。

5.1.2.4 不影响仪器正常工作的电磁场干扰和震动，应避开腐蚀性气体。

5.2 检定项目

检定项目如表 1 所示。

表 1 检定项目一览表

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
1	外观	+	+	+
2	零点漂移	+	+	-
3	示值稳定性	+	+	-
4	示值误差	+	+	+
5	绝缘电阻	+	-	-

注：1. “+”为需检项目，“-”为可不检项目。
2. 经安装及维修后对仪器计量性能有重大影响时，其后续检定须按首次检定项目进行。

5.3 检定方法

5.3.1 检定前准备

5.3.1.1 按仪器说明书要求进行仪器预热并稳定运行。

5.3.1.2 按仪器说明书要求对仪器进行校准。

5.3.2 外观

用目察和手感检查。

5.3.3 绝缘电阻

不接入供电电源，仪器电源开关处于接通位置，使各电路本身端子短路。将绝缘电阻表的接线端分别接在仪器的交流输入端及机壳上，施加 500 V 直流电压，稳定 10 s 后读取绝缘电阻值。

5.3.4 零点漂移

按仪器说明书的要求，待仪器稳定运行后，导入零点校准液，记录测量的初始零值 Z_0 (mg/L)，在 4 h 内每隔 30 min 记录一次零点示值 Z_i (mg/L)。取偏离 Z_0 最大的零点示值 Z_{\max} 按式 (1) 计算仪器的零点漂移 ΔZ 。

$$\Delta Z = Z_{\max} - Z_0 \quad (1)$$

5.3.5 示值稳定性

按仪器说明书的要求，待仪器稳定运行后，导入 500 mg/L 标准溶液，记录初始测量值 S_0 (mg/L)，连续运行 24 h。在 24 h 内每隔 1 h 记录一次测量值 S_i (mg/L)。取偏离 S_0 最大的测量值 S_{\max} 按式 (2) 计算示值稳定性 ΔS 。

$$\Delta S = \frac{S_{\max} - S_0}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： S_0 ——导入 500 mg/L 标准溶液初始测量值，mg/L；

S_{\max} ——24 h 内记录偏离 S_0 最大的测量值，mg/L。

5.3.6 示值误差

按仪器说明书的要求，待仪器稳定运行后，依次导入质量浓度为 50，150，500 mg/L 的 COD 标准溶液分别进行测量。每种溶液连续测量 3 次。按式 (3) 计算示值误差 ΔC 。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中： ΔC ——示值误差；

\bar{C} ——3 次测量平均值，mg/L；

C_s ——COD 标准溶液的质量浓度值，mg/L。

取示值误差 ΔC 中最大计算值为仪器的示值误差检定结果。

5.4 检定结果的处理

按本规程要求检定合格的仪器，发给检定证书；检定不合格的仪器，发给检定结果通知书，并注明不合格项目。

5.5 检定周期

检定周期一般不超过 1 年。

附录 A

COD 标准溶液配制方法及与有证标准物质的溯源

A.1 COD 标准溶液配制方法

A.1.1 称取在 120 ℃ 下干燥 2 h 并冷却后的邻苯二甲酸氢钾（基准试剂）0.425 1 g 于少量重蒸馏水中，溶解后全量转入 1 000 mL 容量瓶中，用重蒸馏水稀释至刻度，使之成为 500 mg/L 的 COD 标准溶液标准。用时新配。

A.1.2 50, 150 mg/L 的 COD 标准溶液由该溶液逐级稀释后获得。

A.2 配制的 COD 标准溶液量值应溯源到有证标准物质

A.2.1 吸取质量浓度为 500 mg/L 的 COD 标准溶液 100 mL 置于 500 mL 的容量瓶中，加重蒸馏水稀释至标线，混匀，配制成质量浓度为 100 mg/L 的 COD 标准溶液。

A.2.2 按仪器说明书的要求，待仪器稳定运行后，依次导入上述质量浓度为 100 mg/L 的 COD 标准溶液和购买的质量浓度为 100 mg/L 的 COD 有证标准物质溶液（如标准物质号：GBW (E) 080273）分别进行测量。每种溶液连续测量 6 次，分别记录测量值。

A.2.3 对两组测量值进行比较，其差值如符合下式，即证明配制的 COD 标准溶液量值可溯源到有证标准物质。

$$|Y_1 - Y_0| \leq \sqrt{U_1^2 + U_0^2}$$

式中： Y_1 ——配制标准溶液的 6 次测量值的算术平均值；

Y_0 ——有证标准物质的 6 次测量值的算术平均值；

U_1 ——配制标准溶液的扩展不确定度（ $k=2$ ）；

U_0 ——有证标准物质的扩展不确定度（ $k=2$ ）。

附录 B

检定记录格式

仪器名称、型号:

制造厂名:

送检单位:

出厂(或仪器)编号:

检定环境: 温度_____湿度_____

检定记录编号:

外观												绝缘电阻:	
零点 漂移	初始零值 Z_0 (mg/L):												
	时间/min	30	60	90	120	150	180	210	240				
	零点示值 Z_i /(mg/L)												
	零点漂移 ΔZ /(mg/L)												
示值 稳定性	初始测量值 S_0 (mg/L):												
	时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	测量值 S_i /(mg/L)												
	时间/h	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	测量值 S_i /(mg/L)												
	示值稳定性 ΔS /%												
示值误差	COD 标准溶液/(mg/L)	1		2		3		平均值/(mg/L)					
	50												
	150												
	500												
	示值误差 ΔC /%												
检定结论													

检定员_____

核验员_____

检定日期_____

附录 C

检定证书和检定结果通知书内页格式

C.1 检定证书内页格式

检 定 结 果

序号	检定项目	技术要求	检定结果
1	外 观		
2	零点漂移		
3	示值稳定性		
4	示值误差		
5	绝缘电阻		

C.2 检定结果通知书内页格式

检 定 结 果

序号	检定项目	技术要求	检定结果
1	外 观		
2	零点漂移		
3	示值稳定性		
4	示值误差		
5	绝缘电阻		
不合格项目:			