



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 975—2002

化学需氧量 (COD) 测定仪

Chemical Oxygen Demand (COD) Meters

2002 - 11 - 04 发布

2003 - 02 - 04 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

化学需氧量 (COD) 测定仪 检定规程

JJG 975—2002

Verification Regulation of Chemical
Oxygen Demand (COD) Meters

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2002 年 11 月 04 日批准，并自 2003 年 02 月 04 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：国家标准物质研究中心

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：

史乃捷 （国家标准物质研究中心）

李云巧 （国家标准物质研究中心）

目 录

1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(1)
3.1 A类仪器	(1)
3.2 B类仪器	(2)
4 通用技术要求	(2)
4.1 外观	(2)
4.2 安全性能	(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	(5)
5.5 检定周期	(5)
附录 A 检定记录格式 (A类仪器)	(6)
附录 B 检定记录格式 (B类仪器)	(8)
附录 C 检定证书内页格式 (A类仪器)	(9)
附录 D 检定证书内页格式 (B类仪器)	(10)
附录 E 检定结果通知书内页格式 (A类仪器)	(11)
附录 F 检定结果通知书内页格式 (B类仪器)	(12)

化学需氧量 (COD) 测定仪检定规程

1 范围

本规程适用于化学需氧量测定仪的首次检定、后续检定和使用中检验，在线化学需氧量测定仪的校准可参照执行。

2 概述

化学需氧量 (又称 COD) 是水体中易被氧化剂氧化的物质所消耗氧化剂的数量，是评价水体中有机物质相对含量的重要指标，它主要用于石油、化工、医药卫生等领域的环境监测。化学需氧量测定仪按技术原理可大致分为两类，一类为分光光度原理：用规定量重铬酸钾在一定条件下氧化水体，使六价铬定量转变成三价铬，利用三价铬在 610 nm 处吸收峰或六价铬在 420 nm 处吸收峰光度法测定 COD 含量。该类仪器分为消解炉部分和测量部分组成，其测量部分的原理如图 1 (以下称为 A 类)。

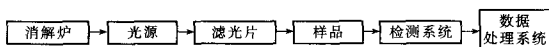


图 1 分光光度法原理仪器结构示意图

另一类为电化学原理：用定量的重铬酸钾在一定条件下，加热回流消解样品后，用电解法产生的亚铁离子与剩余的六价铬反应，当六价铬消耗完全时电解结束。根据消耗电量换算 COD 含量。其原理如图 2 (以下称为 B 类)。



图 2 电化学法原理仪器结构示意图

3 计量性能要求

3.1 A 类仪器

3.1.1 温度示值误差

仪器在正常工作时，温度示值误差应不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.2 温场均匀性

仪器的温场均匀性应不大于 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.3 消解时间示值误差

仪器消解时间示值误差不超过 $\pm 2\%$ 。

3.1.4 示值误差

在规定条件下，仪器示值误差应不超过 $\pm 8\%$ 。

3.1.5 重复性

在规定条件下，测量重复性应不大于 3% 。

3.1.6 稳定性

仪器在 20 min 内 COD 值变化小于 6 mg/L 或吸光度值小于 0.005 A（对不直接显示 COD 值的仪器）。

3.2 B 类仪器

3.2.1 示值误差


在规定条件下，仪器示值误差应不超过 ± 2.0 mg/L。

3.2.2 重复性

在规定条件下，测量重复性应不大于 2% 。

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、制造厂名、出厂日期、 标志、工作电压及频率等，仪器外观无影响正常工作的损伤。

4.2 安全性能

仪器的绝缘电阻不小于 20 M Ω 。

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 温度计：测量范围 100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ （0.5 $^{\circ}\text{C}$ 级）。

5.1.1.2 50, 100, 300, 1 000 mg/L COD 溶液标准物质，其不确定度应不大于 3% （ $k=2$ ）。

5.1.1.3 0.05 mol/L 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液标准物质，其不确定度应不大于 1.0% （ $k=2$ ）。

5.1.1.4 电子秒表。

5.1.1.5 绝缘电阻表：500 V，10 级。

5.1.2 环境条件

5.1.2.1 环境温度 5 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2.2 相对湿度不大于 85% 。

5.1.2.3 不影响仪器正常工作的电磁场干扰和震动。

5.2 检定项目

检定项目如表 1 和表 2 所示。

表 1 A 类仪器检定项目一览表

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
1	外观及常规要求	+	+	-
2	温度示值误差	+	+	-
3	温场均匀性	+	+	-
4	消解时间示值误差	+	+	-
5	示值误差	+	+	+
6	重复性	+	+	+
7	稳定性	+	+	+
8	绝缘电阻	+	-	-

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

表 2 B 类仪器检定项目一览表

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
1	外观及常规要求	+	+	-
2	示值误差	+	+	+
3	重复性	+	+	-
4	绝缘电阻	+	-	-

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

5.3 检定方法

5.3.1 外观及常规要求

用目视方法进行。

5.3.2 用绝缘电阻表接入仪器的电源进线端与机壳，打开仪器开关测量绝缘电阻。

5.3.3 A 类仪器检定方法

5.3.3.1 温度示值误差和温场均匀性

消解炉预热 1 h 后，均匀分布选取 6 个消解孔，将温度计分别插入消解孔中，待温度稳定后，间隔 1 min 读取一个数共读取 3 次，求其算术平均值 T_i 。按式 (1)、式 (3) 求温度示值误差 (Δ_T) 和温场均匀性 (W)。

$$\Delta_T = T_0 - \bar{T} \quad (1)$$

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n} \quad (2)$$

式中： T_0 ——消解炉的设定温度，℃；
 \bar{T} ——消解炉孔的平均温度，℃；
 T_i ——第 i 炉孔的 3 次读数温度平均值，℃；
 n ——测量炉孔的个数。

$$W = T_{\max} - T_{\min} \quad (3)$$

式中： T_{\max} ——温度最高炉孔的温度示值，℃；
 T_{\min} ——温度最低炉孔的温度示值，℃。

5.3.3.2 消解时间示值误差

待仪器稳定后，按下仪器消解键，同时开始计时，待消解结束时停止计时，记下消解时间，重复 3 次。按式 (4) 求出消解时间相对示值误差 (Δ_t)。

$$\Delta_t = \frac{x_0 - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： Δ_t ——消解时间相对示值误差；
 x_0 ——消解时间设定值；
 \bar{x} ——消解时间 3 次测量平均值。

5.3.3.3 示值误差

待仪器稳定后，按说明书要求对仪器校准，在仪器的 0~150 mg/L 挡，分别测定 50, 100 mg/L COD 溶液标准物质 3 次，在仪器的 0~1 500 mg/L 挡，分别测定 300, 1 000 mg/L COD 溶液标准物质 3 次。按式 (5) 计算示值误差 (Δ_{c_A})。

$$\Delta_{c_A} = \frac{\bar{C}_A - C_S}{C_S} \times 100\% \quad (5)$$

式中： Δ_{c_A} ——仪器示值误差；
 \bar{C}_A ——3 次测量平均值；
 C_S ——COD 溶液的标准值。

取示值误差 Δ_{c_A} 中的最大值为仪器示值误差检定结果。

5.3.3.4 重复性

待仪器稳定后，按说明书要求对仪器校准，在仪器的 0~150 mg/L 挡，测定 100 mg/L COD 溶液标准物质 6 次，在仪器的 0~1 500 mg/L 挡，测定 300 mg/L COD 溶液标准物质 6 次。按式 (6) 计算重复性 (S_A)。

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{C}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： S_A ——重复性；
 C_i ——第 i 次测量值；
 \bar{C} —— n 次测量平均值；
 n ——测量次数，这里 $n=6$ 。

取重复性 S_A 中的最大值为仪器重复性检定结果。

5.3.3.5 稳定性

待仪器稳定后,按说明书要求调到测量状态,样品池装蒸馏水,调整仪器零点使吸光度或 COD 值为 0.000,观察 20 min,每隔 2 min 记录一次,按式 (7) 计算稳定性 (D_A)。

$$D_A = A_{\max} - A_{\min} \quad (7)$$

式中: D_A ——稳定性;

A_{\max} ——最大示值;

A_{\min} ——最小示值。

5.3.4 B 类仪器检定方法

5.3.4.1 示值误差

在测量杯中加入 45 mL 蒸馏水和 17 mL 浓硫酸,稍冷,加入 7 mL 0.5 mol/L 硫酸铁溶液,冷却至室温后,按说明书接好电极,恒定搅拌速度进行预电解。然后分别加入 0.50, 1.00, 2.50 mL 0.05 mol/L $1/6K_2Cr_2O_7$ 溶液,每点测定 3 次。按式 (8) 计算仪器示值误差 Δ_{c_B} 。

$$\Delta_{c_B} = \bar{C}_B - 40.0V \quad (8)$$

式中: Δ_{c_B} ——仪器示值误差;

\bar{C}_B ——3 次测量平均值;

V ——加入 0.05 mol/L $1/6K_2Cr_2O_7$ 溶液的毫升数;

40.0——消耗 1.00 mL 0.050 0 mol/L $1/6K_2Cr_2O_7$ 溶液,对应的 COD 值。

取示值误差 Δ_{c_B} 中的最大值为仪器示值误差检定结果。

5.3.4.2 重复性

在测量杯中加入 45 mL 蒸馏水和 17 mL 浓硫酸,稍冷,加入 7 mL 0.5 mol/L 硫酸铁溶液,冷却至室温后,按说明书接好电极,恒定搅拌速度进行预电解。然后加入 1.00 mL 0.05 mol/L $1/6K_2Cr_2O_7$ 溶液测定,读取示值,重复 6 次,按式 (6) 计算重复性 (S_B)。

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。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

检定记录格式 (A 类仪器)

仪器名称		检定温度	
型号		湿度/%	
制造厂		检定员	
出厂编号		核验员	
设备编号		检定日期	
送检单位		证书编号	
检定结果		记录编号	

A.1 外观检查:

A.2 温度示值误差, 温场均匀性

℃

炉孔号	测定值			\bar{x}
	1	2	3	
温场均匀性				
示值误差				

A.3 消解时间的示值误差 (设定时间 $x_0 =$)

序号	1	2	3	\bar{x}
测定值/s				
相对示值误差/%				

A.4 测量稳定性

mg/L

序号	1	2	3	4	5
测定值					
序号	6	7	8	9	10
测定值					
稳定性					

A.5 仪器示值误差

COD 溶液标准物质/ (mg/L)	测定值/ (mg/L)			平均值/ (mg/L)	示值误差/ %
50					
100					
300					
1 000					

A.6 仪器重复性

0 ~ 150 mg/L 量程	序号	1	2	3	4	5	6	x
	测定值/ (mg/L)							
	重复性/ %							
0 ~ 1 500 mg/L 量程	序号	1	2	3	4	5	6	x
	测定值/ (mg/L)							
	重复性/ %							

A.7 结论:

附录 B

检定记录格式 (B类仪器)

仪器名称		检定温度	
型 号		湿度 /%	
制造厂		检定员	
出厂编号		核验员	
设备编号		检定日期	
送检单位		证书编号	
检定结果		记录编号	

B.1 外观检查:

B.2 示值误差

mg/L

0.05 mol/L 1/6K ₂ Cr ₂ O ₇ , mL	测 定 值			平均值	示值误差
0.50					
1.00					
2.50					

B.3 重复性

序号	1	2	3	4	5	6	\bar{x}
测定值/ (mg/L)							
重复性/ %							

B.4 结论:

附录 C

检定证书内页格式 (A 类仪器)

检 定 结 果

检定项目	要 求	检定结果
外观及常规要求		
温度示值误差		
温场均匀性		
消解时间示值误差		
示值误差		
重复性		
稳定性		
绝缘电阻		

附录 D

检定证书内页格式 (B类仪器)

检 定 结 果

检定项目	要 求	检定结果
外观及常规要求		
示值误差		
重复性		
绝缘电阻		

附录 E

检定结果通知书内页格式 (A 类仪器)

检 定 结 果

检定项目	要 求	检定结果
外观及常规要求		
温度示值误差		
温场的均匀性		
消解时间示值误差		
示值误差		
重复性		
稳定性		
绝缘电阻		
结论：		

附录 F

检定结果通知书内页格式（B类仪器）

检 定 结 果

检定项目	技术要求	检定结果
外观及常规要求		
示值误差		
重复性		
绝缘电阻		
结论：		