

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 377-2007  
代替 HBC 6-2001

---

### 环境保护产品技术要求

### 化学需氧量（ $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ）水质在线自动监测仪

Technical requirement for environmental protection product  
Water quality on-line automatic monitor of Chemical  
Oxygen Demand ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )

（发布稿）

2007—12—03 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 仪器类型.....	2
5 工作电压与频率.....	2
6 性能要求.....	2
7 仪器构造.....	3
8 性能试验.....	5
9 标牌.....	7
10 操作说明书.....	7
11 日常校验周期与运行考核办法.....	8

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，规范化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）自动分析仪器的技术性能，制定本标准。

本标准规定了化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）在线分析仪器的性能要求和性能试验方法。

自本标准实施之日起，《化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪》（HBC 6-2001）废止。

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。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准国家环境保护总局 2007 年 12 月 3 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。

# 化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）水质在线自动监测仪

## 1 适用范围

本标准规定了地表水以及企事业单位排放污水中的化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）在线自动分析仪器的技术性能要求和性能试验方法。

本标准适用于地表水和污水中 COD<sub>Cr</sub> 在线自动分析仪器（以下简称自动分析仪）的生产、应用选型和性能检验。

## 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，其有效版本适用于本标准。

GB/T 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

GB/T 13306 标牌

GB 9969.1 工业产品使用说明书 总则

## 3. 术语和定义

### 3.1 试样

指导入自动分析仪的河流、湖泊等地表水以及企事业单位排放的污水。

### 3.2 校正液

指为了获得与试样 COD<sub>Cr</sub> 浓度相同的指示值所配制的试验用溶液，分为零点校正液、量程校正液等几类。

### 3.3 零点漂移

指采用本标准中规定的零点校正液为试样连续测试，自动分析仪的指示值在一定时间内变化的大小。

### 3.4 量程漂移

指采用本标准中规定的量程校正液为试样连续测试，相对于自动分析仪的测定量程，仪器指示值在一定时间内变化的大小。

### 3.5 邻苯二甲酸氢钾试验溶液

指邻苯二甲酸氢钾溶于水后配制成的试验溶液。

### 3.6 平均无故障连续运行时间

指自动分析仪在检验期间的总运行时间（h）与发生故障次数（次）的比值，以“MTBF”表示，单位为：h/次。

### 3.7 计量单元

指计量一定量的试样及试剂并送入反应器单元的部分。

### 3.8 反应器单元

指自动分析仪系统中进行氧化还原反应及滴定终点指示的单元。

## 4 仪器类型

试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，采用加热回流 2 h 或微波消解 15 min 等方式，将试样中的某些有机物和无机还原性物质氧化。根据终点指示方式的不同，仪器可划分为以下类型：

1) 用硫酸亚铁铵滴定未被还原的重铬酸钾，用双铂电极电位法指示滴定终点。由消耗硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度，得到试样的  $COD_{Cr}$  值。

2) 用分光光度法测定未被还原的 Cr (VI) 或氧化生成的 Cr (III) 含量，根据反应消耗重铬酸钾的量换算成消耗氧的质量浓度，得到试样的  $COD_{Cr}$  值。

3) 用恒电流电解产生的 Fe (II) 还原剂滴定试样中未被还原的重铬酸钾，用双铂电极电位法指示滴定终点。根据电解 Fe (II) 消耗的电量，计算得到反应消耗重铬酸钾的量，换算成消耗氧的质量浓度后，得到试样的  $COD_{Cr}$  值。

4) 其他适于在线自动测定化学需氧量 ( $COD_{Cr}$ ) 的自动分析仪器。

## 5 工作电压与频率

自动分析仪的工作电压为单相 220 V $\pm$ 22V，频率为 50 Hz $\pm$ 0.5Hz。

## 6 性能要求

6.1 当按照本标准第 8 章进行试验时，自动分析仪的性能必须满足表 1 的要求。

表 1  $COD_{Cr}$  在线自动分析仪的性能指标

项 目	性 能	试验方法
重现性或精密度	$\pm 10\%$	8.4.1
零点漂移	$\pm 5 \text{ mg/L}$	8.4.2
量程漂移	$\pm 10\%$	8.4.3
邻苯二甲酸氢钾试验	$\pm 10\%$ (测量误差)	8.4.4
实际废水样品比对实验	相对误差绝对值的平均值 $\leq 15\%$	8.4.5
平均无故障连续运行时间	$\geq 360 \text{ h/次}$	8.4.6
电压稳定性	$\pm 10\%$ (测量误差)	8.4.7
绝缘阻抗	20 M $\Omega$ 以上	8.4.8
耐电压	无异常现象 (电弧和击穿等)	8.4.9

6.2 系统应具有设定、校对和显示时间的功能，包括年、月、日和时、分。

6.3 当系统意外断电且再度通电时，系统能自动排出断电前正在测定的试样和试剂、自动清洗各通道、自动复位到重新开始测定的状态。若系统在断电前处于加热消解状态，再次通

电后系统能自动冷却，并自动复位到重新开始测定的状态。

**6.4** 当试样或试剂不能导入反应器时，或当系统反应温度超过设定范围或仪器发生漏液时，系统能通过蜂鸣器报警并显示故障内容。同时，停止运行直至系统被重新启动。

**6.5** 自动分析仪的量程应不低于 1000 mg/L。

## **7 仪器构造**

### **7.1 一般构造**

应满足以下各项要求。

7.1.1 机箱外壳表面及装饰无裂纹、变形、划痕、污浊、毛刺等现象，表面涂层均匀，无腐蚀、生锈、脱落及磨损现象。产品组装坚固、零部件紧固无松动，按键、开关门锁等配合适度，控制灵活可靠。

7.1.2 在正常运行状态下，可平稳工作，无安全危险。

7.1.3 各部件不易产生机械、电路故障，构造无安全隐患。

7.1.4 具有不因水的浸湿、结露等而影响自动分析仪器正常运行的性能。

7.1.5 加热器等发热结合部分，具有不因受热而发生变形及机能改变的性能。

7.1.6 便于维护、检查作业，无安全隐患。

7.1.7 显示器无污点、损伤。显示部分的字符笔画亮度均匀、清晰；无暗角、黑斑、彩虹、气泡、暗显示、隐划、不显示、闪烁等现象。

7.1.8 说明功能的文字、符号、标志应符合本标准第 9 章的规定。

### **7.2 构造**

如图 1 所示，自动分析仪的构成应包括：计量单元，反应器单元，检测单元，试剂贮存单元（根据需要）以及显示记录、数据处理、信号传输等单元。

### **7.3 计量单元**

由试样导入管、试剂导入管、试样计量器、试剂计量器等部分构成。

7.3.1 试样导入管由不被试样侵蚀的塑料、玻璃、橡胶等材料制成。为了准确地将试样导入计量器，试样导入管应备有泵或试样贮槽（罐）。

7.3.2 试剂导入管由玻璃或性能优良、耐试剂侵蚀的塑料、橡胶等材料制成。为了准确地将试剂导入计量器，试剂导入管应备有泵。

7.3.3 试样计量器由不被试样侵蚀的玻璃、塑料等材料制成。试样计量器应能准确计量试样加入量。

7.3.4 试剂计量器由玻璃或性能优良、耐试剂侵蚀的塑料等材料制成。试剂计量器应能准确计量试剂加入量。

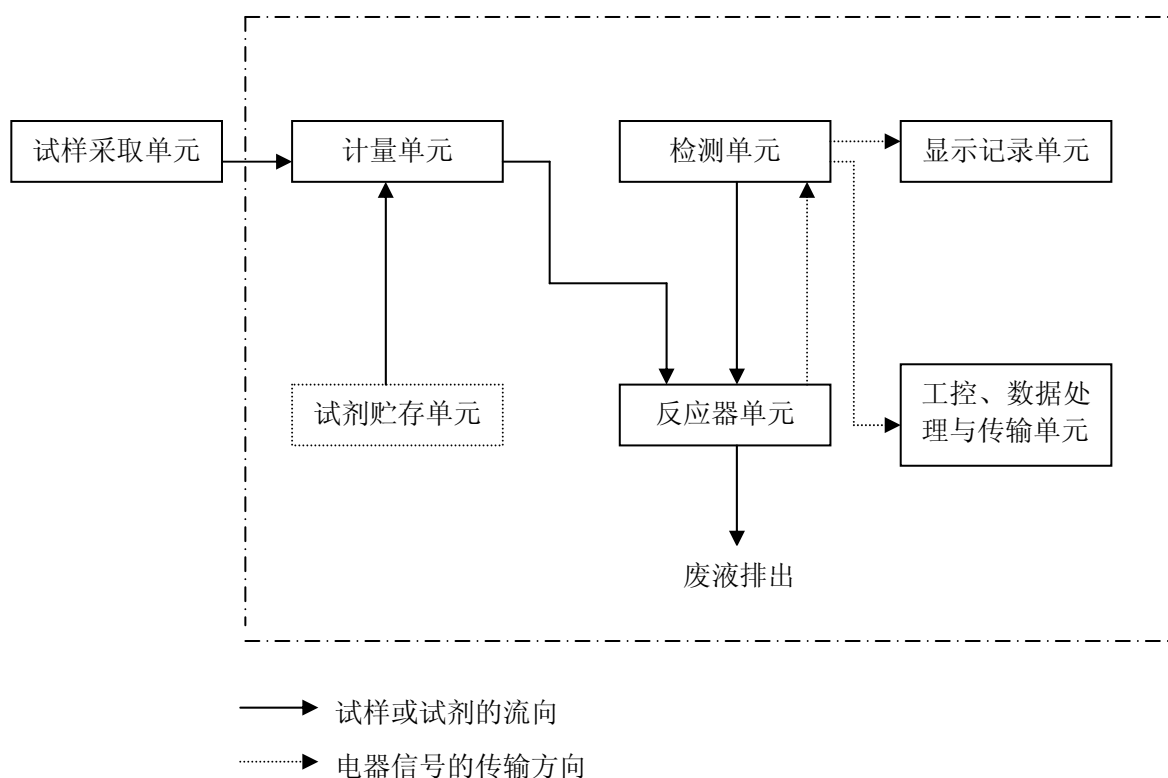


图 1 化学需氧量在线自动分析仪的典型构成

#### 7.4 反应器单元

由反应槽（或电解槽，如恒电流库仑滴定池等）、加热器、搅拌器等构成。

7.4.1 反应槽由耐热性、耐试剂侵蚀性良好的硬质玻璃等制成。其形状应保证搅拌均匀，电极便于安装，易于清洗操作。

7.4.2 加热器在环境温度为 25℃ 情况下，应具有以下加热特性：

- a) 当试剂加入后 10min，能使反应槽内液体温度上升到 85℃ 以上；
- b) 当试剂加入后 15min，能使反应槽内液体温度上升到 95℃ 以上。

7.4.3 搅拌器具有耐热性及耐试剂侵蚀性，能在反应槽内进行有效搅拌。

7.5 检测单元由滴定器、终点指示器（或光度计）及信号转换器构成。

7.5.1 滴定器由不受重铬酸钾溶液等氧化剂侵蚀的材质构成，具有稳定、定量加入（或定量电解产生）滴定剂或氧化剂的功能。

7.5.2 终点指示器（或光度计）在滴定时，应具有良好再现反应终点的性能。光度计应具有准确测定 Cr（VI）或 Cr（III）的性能。

7.5.3 信号转换器具有将与测定值相对应的滴定所需的试剂量（或电解电量）转换成电信号输出的功能（4mA~20mA DC 或 RS232/RS485 接口），其测定范围应可调。

7.6 试剂贮存单元由硫酸-硫酸银溶液，重铬酸钾溶液，硫酸亚铁铵溶液（或硫酸铁溶液），硫酸汞溶液等的贮存槽组成，所用材质应稳定，不受贮存试剂侵蚀。各贮存槽贮存的试剂量

能保证运行一周以上。

**7.7 显示记录单元** 具有根据重铬酸钾等消耗量换算成 O<sub>2</sub> 消耗量 (mg/L), 将 COD 测定值按比例转换成直流电压或电流输出, 或将测定值显示或记录下来功能。

**7.8 附属装置** 根据需要, 自动分析仪器可配置试样自动稀释、自动清洗等附属装置。

## 8 性能试验

### 8.1 试验条件

8.1.1 环境温度: 在 0℃~40℃之间, 试验期间的温度变化在 ±5℃ 以内。

8.1.2 湿度: 相对湿度在 90% 以下。

8.1.3 大气压: 在 86kPa~106kPa 压力下, 其变化幅度在 ±5% 以内。

8.1.4 电压: 220 V ± 10%。

8.1.5 电源频率: 50 Hz ± 1%。

8.1.6 仪器预热时间: 按说明书规定的时间。

### 8.2 试剂

8.2.1 蒸馏水: 按 GB/T 11914 方法获得不含还原性物质的蒸馏水 (以下简称“水”)。

8.2.2 零点校正液: 采用 8.2.1 的水。

8.2.3 量程校正液: 溶解 39.5 g 六水合硫酸亚铁铵于水中, 加入 20 ml 硫酸 (ρ = 1.84 g/ml, 分析纯), 待溶液冷却后, 全量转入 1000 ml 容量瓶中, 加水至刻度标线。该溶液浓度约为 0.10 mol/L (量程校正液)。该量程校正液的 COD<sub>Cr</sub> 值约为 800 mg/L。临用前, 应用重铬酸钾标准溶液准确标定该溶液的浓度。可用浓度约 0.025 mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定。浓度约 0.025 mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液用约 0.10 mol/L 硫酸亚铁铵溶液稀释获得。

[标定] 取 10.00 ml 8.2.3 中配制的重铬酸钾标准溶液 (0.250 mol/L) 于 300 ml 锥形瓶中, 用水稀释至约 100 ml, 加入 30 ml 硫酸 (ρ = 1.84 g/ml, 分析纯)。混匀, 冷却后, 加 3 滴 (约 0.15 ml) 试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 (浓度约 0.025 mol/L) 进行滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵的消耗量 (ml)。硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度由公式 (1) 计算:

$$C = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V} \quad (1)$$

式中: V—滴定消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积, mL;

C—硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, mol/L。

上式计算结果的 4 倍即为量程校正液中硫酸亚铁铵的浓度, 量程校正液表示的 COD<sub>Cr</sub> 值按公式 (2) 进行校正计算:

$$C' = \frac{4C}{0.10} \times 1000 \quad (2)$$



式中，C—公式（1）的计算结果，mol/L；

C'—量程校正液表示的 COD<sub>Cr</sub> 值，mg/L。

8.2.4 邻苯二甲酸氢钾试验液：称取在 120℃ 下干燥 2 h 并冷却至恒重后的邻苯二甲酸氢钾 0.4251g，用水溶解后，全量转入 1000 ml 容量瓶中，定容。该溶液的 COD<sub>Cr</sub> 值为 500 mg/L。COD<sub>Cr</sub> 值为 250 mg/L 和 100 mg/L 的试验液由该溶液经逐级稀释后获得。

8.2.5 硫酸-硫酸银溶液、硫酸铁溶液（200 g/L）、硫酸汞溶液（200 g/L）、重铬酸钾溶液（0.250 mol/L）和试亚铁灵指示剂，参照 GB/T 11914 或仪器制造商提供的方法配制。

### 8.3 试验准备及校正

#### 8.3.1 仪器预热运行

接通电源后，按操作说明书规定的预热时间进行自动分析仪的预热运行，以使各部分功能及显示记录单元稳定。

#### 8.3.2 校正

按仪器说明书的校正方法，用 8.2.2 和 8.2.3 校正液进行仪器零点校正和量程校正。

### 8.4 性能试验方法

#### 8.4.1 重现性

在 8.1 的试验条件下，测定零点校正液 6 次，各次指示值的平均值作为零点平均值。求出 6 次零点测定值的相对标准偏差。在相同条件下，测定量程校正液 6 次，各次指示值的平均值作为量程值。求出 6 次量程测定值的相对标准偏差。

#### 8.4.2 零点漂移

采用零点校正液，连续测定 24 h。利用该段时间内的初期零值（最初的 3 次测定值的平均值），计算最大变化幅度。

#### 8.4.3 量程漂移

采用量程校正液，于零点漂移试验的前后分别测定 3 次，计算平均值。由减去零点漂移成分后的变化幅度，求出相对于量程值的百分率。

#### 8.4.4 邻苯二甲酸氢钾试验

采用邻苯二甲酸氢钾试验液，测定 3 次。计算平均值与 100 mg/L 的偏差，求出相对于 100 mg/L 的百分率。

#### 8.4.5 实际废水样品比对实验

选择五种或五种以上实际废水样品，分别以自动监测仪与国标方法（GB/T 11914）对每种废水的高、中、低三种浓度水平进行比对实验，每种废水在高、中、低三种浓度水平下的比对实验次数应分别不少于 15 次，计算该种废水相对误差绝对值的平均值。比对实验过程中应保证自动监测仪与国标方法测试水样的一致性。

#### 8.4.6 平均无故障连续运行时间

采用量程校正液，连续运行 2 个月，每隔 1 小时，测定一次，记录总运行时间（h）和

故障次数（次），计算平均无故障连续运行时间（MTBF）（h/次）。

#### 8.4.7 相对于电压波动的稳定性

采用量程校正液，加上高于或低于规定电压 10%电源电压时，读取指示值。分别进行 3 次测定，计算各测定值与平均值之差相对于量程值的百分率。

#### 8.4.8 绝缘阻抗

在正常环境条件下，关闭自动分析仪电路状态时，采用国家规定的阻抗计测量（直流 500 V 绝缘阻抗计）电源相与机壳（接地端）之间的绝缘阻抗。

#### 8.4.9 耐电压性

在正常环境条件和关闭自动分析仪电路状态下，电源相与机壳（接地端）之间，施加 50 Hz、1500 V 的交流电压 1 min，检查有无异常现象。

## 9 标牌

自动分析仪的标牌应符合 GB/T 13306 的规定，永久性地固定在仪器的醒目位置上，至少标明以下内容：

- 1) 名称及型号；
- 2) 测定对象；
- 3) 测定浓度范围；
- 4) 使用温度范围；
- 5) 电源类别及容量；
- 6) 制造商名称；
- 7) 生产日期与生产批号。

## 10 操作说明书

自动分析仪应随机携带符合 GB 9969.1 规定的操作说明书，至少应说明以下有关事项：

- 1) 安装场所；
- 2) 试样的前处理方法；
- 3) 试样流量；
- 4) 配管及配线；
- 5) 预热时间；
- 6) 使用方法；
- 7) 测定的准备及校正；
- 8) 校正液的配制方法；
- 9) 测定操作；
- 10) 测定停止时的处置；

- 11) 排出废液的处理;
- 12) 维护检查;
- 13) 日常检查与定期检查导则;
- 14) 流路系统的清洗;
- 15) 故障时的对策。

## 11 日常校验周期与运行考核办法

### 11.1 校验项目和形式

校验项目为重现性、量程漂移和邻苯二甲酸氢钾试验，采用现场校验方式。校验可采用实际水样，也可采用标准样品进行。校验分日常校验和监督校验，校验结果按统一的表格要求填写并备案。

### 11.2 日常校验

零点校准、量程校准和标准样品校准每周至少进行一次。可自动校准或手工校准。

### 11.3 监督校验

每年应由认可的校验机构进行监督校验，校验用标准样品进行。