

20 分钟快速消解方法**低量程 (15–150 mg/l)****高量程 (100–1000 mg/l)**

范围和应用：用于地表水，地下水，市政污水和工业废水中 COD 的测定，需要被消解。

**试验准备**

可使用的仪器信息

可用仪器列表中列出了所有可以进行本方法测定的哈希仪器以及它们需要的配件。

表 1 可用仪器列表

仪器	遮光罩	适配器
DR 6000	–	–
DR 5000	–	–
DR 3900	LZV849	–
DR 3800	LZV646	
DR 2800	LZV646	–
DR 2700	LZV646	–
DR 2500	–	–
DR 2400	–	5945700
DR 1010	–	–
DR/890	–	4846400
DR/850 ¹	–	4846400

¹ DR/850 只能测定 100 – 1000 mg/L 量程的 COD。**开始实验前：**

如果测试过程中处理不当或使用的方法错误，某些化学试剂及仪器可能会危害到使用者的健康安全。请阅读所有警告以及相关的化学品安全技术说明书（MSDS）。

请带上防护眼镜并穿防护服。一旦与化学品发生接触，立刻用大量流动的水冲洗接触部位。请反复阅读并严格遵守化学品安全技术说明书（MSDS）的安全守则。

溢出的试剂会对皮肤及其他材料造成危害，尤其当试剂是热的时候，危害更大，比如在测试中的试剂。请做好准备及时用流动的水冲洗溢出的试剂。

使用 DR 3900、DR 3800、DR 2800 和 DR 2700 之前，将遮光罩安装在 2 号样品室中。

所使用的仪器可能并未包含本方法对应的测试程序。对于 DRB200 消解器、DR/2500、DR/2400、DR 1010、DR/890 和 DR/850，请参考 *仪器程序更新*。对于其他仪器请从 www.hach.com.cn 下载更新。

每次进行测试时都进行一次空白样的测试。确保一次测试的所有样品（包括水样和空白样）都使用同一批次的预制管试剂。试剂的批次号可以在外包装的标签上找到。

水样中含超过 1000mg/L 的 COD 或者 1000mg/L 的氯离子（Cl⁻）时，需稀释后进行测试。

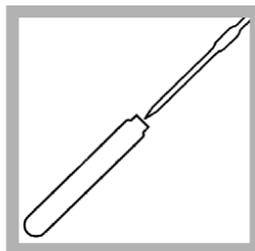
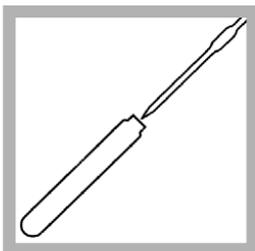
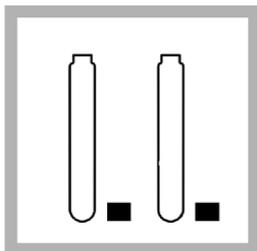
收集下列物品：

名称及描述	数量及单位
20 分钟消解 COD 预制管试剂	视情况而定
DRB200 消解器	1 台

遮光罩或适配器 (参见 <i>可用仪器列表</i>)	1 个
用于存放未使用的光敏试剂的不透光容器	1 个
移液管, 2.00 mL	2 根
吸耳球	1 个
或 1.0 – 5.0 mL 移液枪和枪头	1 支
试管架	2 个

注: 订购信息参见 *消耗品和替代品*。

快速消解操作流程

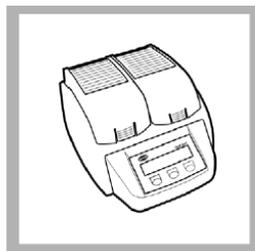
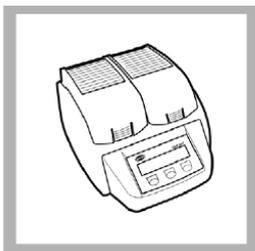
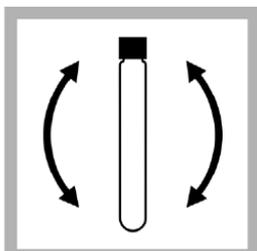


1. 打开 DRB200 消解器, 预热到 165°C。温度和程序设置与选择参见 *仪器程序更新*。

2. 拧开两支 COD 快速消解预制管试剂的盖子。确认使用的是合适量程的试剂。

3. 样品准备: 将一支预制管试剂拿住并保持在 45°, 用移液管或移液枪移取 2.00 mL 水样到预制管中。

4. 空白样准备: 将另一支预制管试剂拿住并保持在 45°, 用移液管或移液枪移取 2.00 mL 去离子水到预制管中。



5. 将试管盖拧紧。用水冲洗外壁并用清洁的纸巾擦干。如果试管盖未拧紧, 可能会在消解过程中漏气并导致不准确的结果。

6. 拿住试管盖的部分, 将预制管在水槽上方轻轻地上下颠倒几次使液体混合, 然后将预制管内的固体摇晃到悬浮的状态。预制管在混合的过程中会变得很烫。

7. 将预制管放入已经预热的 DRB200 消解器中, 盖上保护盖。

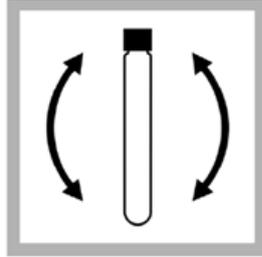
8. 等待大约 8 分钟待消解器的温度回升到 165°C。放满 15 支预制管需等待大约 8 分钟, 较少的预制管需要较短的时间。



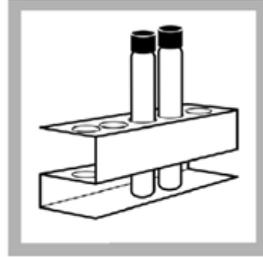
9. 开始计时加热 20 分钟。



10. 关闭消解器。等待温度降至 120℃ 以下再将预制管取出。（大约 20 分钟）



注意：试管盖是热的！请小心操作。不要触碰玻璃部分。
11. 在预制管还温热的时候上下颠倒几次。

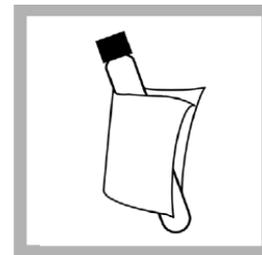


12. 将预制管放在试管架上冷却至室温。当预制管完全冷却后,进行比色测定。

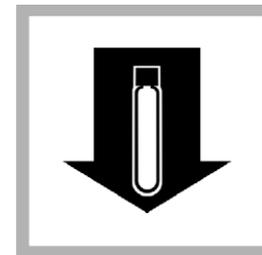
比色测定



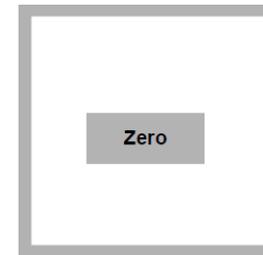
1. 选择测试程序。对于 DR/2500、DR/2400、DR 1010、DR/890 和 DR/850 参见 *仪器程序*。如有必要安装适配器或遮光罩（参见 *可用仪器列表*）。具体操作参见用户手册。



2. 先用湿布擦拭预制管外壁,再用干布擦净。



3. 将空白样插入 16mm 圆形样品池。



4. 将仪器置零。此时屏幕会显示：0 mg/L COD 或 0.0 mg/L COD。



5. 将待测样品插入 16mm 圆形样品池。



6. 按下读数键,读取 mg/L COD 结果。

干扰

确定 COD 浓度时，氯化物是主要干扰。每个 COD 小瓶包含有硫酸汞，它能排除直到表 2 中第 1 栏所给出水平说明的氯化物的干扰。所含氯化物浓度较高的样品应进行稀释。稀释样品足以将氯化物浓度降低到第 3 栏所给出的水平。

如果由于 COD 的浓度，样品稀释对精度的确定太低，可在添加样品前，在各 COD 小瓶中添加 0.50 g 的硫酸汞 (HgSO₄) (产品目录号 1915-20)。添加硫酸汞可将氯化物浓度提高到表 2 中第四栏给出的允许水平的最大值。

表2 干扰和水平

使用的小瓶类型	样品中最大Cl ⁻ 浓度 (mg/L)	稀释样品中建议的Cl ⁻ 浓度 (mg/L)	最大Cl ⁻ 浓度 (如果添加0.50的HgSO ₄)
低量程 (15-150 mg/L)	2000	1000	8000
高量程 (100-1000 mg/L)	2000	1000	4000

样品的采集与保存

- 用洁净的玻璃瓶采集至少 100 mL 样品。
- 均质化含有固体颗粒物的样品，确保样品具有代表性。
- 立刻进行样品分析，或加入硫酸保存。每升样品中加入 2 mL 硫酸，冷藏于 0 至 4℃可保存最多 7 天。根据样品体积增加量修正测试结果。

超量程的样品

通过以下方法判断样品的 COD 含量是否在本方法的测试量程范围内：

1. 移取 2.00 mL 样品到一支 20 分钟消解 COD 预制管试剂中。
2. 拧紧试管盖并轻轻摇匀。

将预制管放在已经预热的 DRB200 消解器中 (165℃) 约 5 分钟。如果溶液的颜色变为绿色，则说明 COD 浓度已经超量程，请选用更高浓度的试剂或对样品进行稀释。

稀释移取至少 10 mL 混合均匀的样品进行稀释。混合 1 份或多份去离子水进行稀释。稀释系数不要大于 10。

精度检查

标准溶液方法

需要的试剂与仪器：

- 邻苯二甲酸氢钾 (KHP)，于 120℃干燥一整夜；
- 不含有机物的去离子水；
- A 级容量瓶；
- A 级移液管。

15 - 150 mg/L 量程

1. 按如下步骤准备 100 mg/L 的 COD 标准溶液：

- a. 将 850 mg 干燥的 KHP 溶解于 1000 mL 去离子水中，制成 1000 mg/L 的标准溶液。
 - b. 移取 10 mL 刚制备的 1000 mg/L 的标准溶液至 100 mL 的容量瓶中。
 - c. 用去离子水稀释至刻度线并摇匀。
2. 取 2 mL 的 100 mg/L 的 COD 标准溶液作为样品进行比色测定。结果应该为 100 mg/L。

100 – 1000 mg/L 量程

1. 按如下步骤准备 500 mg/L 的 COD 标准溶液：
 - a. 将 425 mg 干燥的 KHP 溶解于 1000 mL 去离子水中，制成 500 mg/L 的标准溶液。
 - b. 摇匀。
2. 取 2 mL 的 500 mg/L 的 COD 标准溶液作为样品进行比色测定。结果应该为 500 mg/L。

注：也可以取 2 mL 的 300 mg/L、800 mg/L 或 1000 mg/L 的 COD 标准溶液来进行准确性检查。

方法综述

化学需氧量 (COD, mg/L) 定义为在规定的条件下每升样品所消耗的 O_2 的量 (mg)。在本方法中，样品在 165°C 的条件下与硫酸及强氧化剂重铬酸钾一起加热 20 分钟。

还原性有机物参与反应，将重铬酸根 ($Cr_2O_7^{2-}$) 还原为绿色的 3 价铬离子 (Cr^{3+})。试剂中还含有银盐和汞盐。银盐的作用是催化剂，汞盐的作用是络合氯离子以屏蔽其带来的干扰。15 – 150 mg/L 量程是在 420 nm 波长下测定剩余的 Cr^{6+} 的量，100 – 1000 mg/L 量程是在 620 nm 波长下 (DR/890 和 DR/850 是在 610 nm 波长下) 测定生成的 Cr^{3+} 的量。

仪器程序更新

DRB200 消解器

Step. 1 打开 DRB200 消解器，按中键，进入 Select Block 界面，按左键或右键选择【Left】或者【Right】任意一个加热模块。

Step. 2 选择【PRG1】，显示屏显示 PRG1 目前的温度与时间设置。

Step. 3 选择【Prog】，进入编辑界面。屏幕显示是否编辑程序名称 Program Name？根据需要编辑名称，或者直接选择【OK】。

Step. 4 显示屏显示是否更改消解温度 Temperature？按左键或中键将消解温度设置到 165°C，选择【OK】。

Step. 5 显示屏显示是否更改消解时间 Time？按左键或中键将消解时间设置到 20 min，选择【OK】。显示屏显示目前 PRG1 的温度与时间设置。选择【OK】，仪器将自动存储目前的设置。

DR6000/5000/3900/3800/2800/2700

Step.1 进入哈希官网，找到并下载与 DR6000/5000/3900/3800/2800/2700 相对应的更新软件。

Step.2 下载的软件包是以日期开头的 zip 压缩包，将其解压缩，将解压缩后的文件拷贝至 U 盘中，请注意，不要将程序文件再进行解压缩、更改文件名等操作。

Step.3 进入 DR6000/5000/3900/3800/2800/2700 的主菜单，点击屏幕左下角的【系统检查】选项。

Step.4 在系统检查菜单中，选择【仪器升级】。

Step.5 系统会提示将升级模块连接至 USB 接口，将 U 盘连接至 DR6000/5000/3900/3800/2800/2700 机身后部的 USB 接口上，在【仪器升级】提示窗口中选择【好】。

Step.6 仪器开始升级，3~5 分钟后，升级结束，系统会提示重新启动。

Step.7 重新启动系统，软件升级已全部完成，可以在【存储程序】中找到 COD20 分钟消解对应的程序“436 COD 20 分钟消解 LR”和“437 COD 20 分钟消解 HR”。

DR2500/2400

该步骤是将 20 分钟消解 COD 预制管试剂方法加入 DR2500/2400，高量程（100-1000mg/L）和低量程（15-150mg/L）的方法均是单独设置的。

Step.1 打开 DR2500/2400，在主菜单下点击进入【用户程序】，点击【程序选项】，点击【新】。

Step.2 通过点击相应的数字键，输入要新建的程序号，点击【好】。

Step.3 显示屏提示【编辑程序】，按照表 3 逐一进行输入。

Step.4 点击右下角【存储】存为用户程序。

表 3 DR2500 和 DR2400 的用户程序设置

用户程序选项	低量程设置 (15-150mg/L)	高量程设置 (100-1000mg/L)
Name	COD_LR	COD_HR
Units	mg/L	mg/L
Chemical Form 1 COD COD	COD	COD
Wavelength	420nm	620nm
Calibration	$C=a+bA$ $a=0$	$C=a+bA$ $a=0$

	b=-328.2	b=2266
Resolution	0.1	1
Upper Limit	Off	Off
Lower Limit	Off	Off
Timer 1	20:00	20:00
Timer 2	Off	Off
Timer 3	Off	Off
Timer 4	Off	Off
Chemical Form 2	Off	Off
Chemical Form 3	Off	Off
Chemical Form 4	Off	Off

DR1010

该步骤是用 20 分钟消解 COD 预制管试剂方法替代 DR1010 原有快速方法。高量程（100-1000mg/L）和低量程（15-150mg/L）的方法均是单独设置的。

Step. 1 DR1010 开机前，按住数字键【5】，然后按电源开关开机。

Step. 2 按【设置】，然后按上下键进入【User】设置界面。

Step. 3 按【确定】键，界面会有【?】号提示用户输入方法编号，输入数字【4】进行低量程设置，或者输入数字【3】进行高量程设置。

Step. 4 按【确定】键，程序【4】的斜率（-178）会显示出来，将-178 改为-327.7（本应为-327.69，仅保留一位小数，故为-327.7）；或是程序【3】的斜率（3050）会显示出来，将 3050 改为 2065。

Step. 5 按【确定】键，并退出设置页面，回到测量页面。

DR890/850

该步骤是将 20 分钟消解 COD 预制管试剂方法加入 DR890/850，低量程（15-150mg/L）程序号为 118，仅限于 DR/890，由于 DR/850 不能在正确的波长处进行读数。高量程（100-1000mg/L）的程序号为 119，可适用于 DR890/850。

Step. 1 打开 DR890，在主菜单下点击进入【Setup】。

Step. 2 按上下键选择【User】并按【Enter】键进入设置界面。

Step. 3 输入数字【8138】，按【Enter】键。

Step. 4 按照表 4 逐一进行修改并按【Enter】键确认。

Step. 5 按【Enter】键，显示 Store 后，回到测量页面。

注：DR850 不能测量低量程 COD。

表 4 DR850 和 DR890 的用户程序设置

行数	输入值 (100–1000 mg/L) (DR/850 或 DR/890)	输入值 (15–150 mg/L) (DR/890)
1	119	118
2	42	4
3	72	72
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	69	195
13	7	166
14	114	240
15	69	65
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0	0
20	67	67
21	79	79
22	68	68
23	0	0
24	0	0
25	79	79
26	50	50
27	0	0
28	0	0
29	0	0
30	0	0
31	0	0
32	0	0
33	0	0
34	0	0
35	63	63
36	128	128
37	0	0
38	0	0

39	0	0
40	0	0
41	0	0
42	0	0
43	4	6
44	76	165
45	128	128
46	0	0
47	5	5
48	0	0
49	0	0
50	0	0
51	0	0
52	0	0
53	0	0
54	40	99
55	0	0
56	255	255

消耗品和替代件

所要求的试剂

说明	数量/每次测量	单位	产品目录号:
选择合适的 20 分钟消解 COD 预制管试剂			
低量程, 15-150mg/L	1-2 支	25/pkg	2038225
高量程, 100-1000mg/L	1-2 支	25/pkg	2038325
去离子水	根据需要而定	4L	27256

要求的仪器

说明	数量/每次测量	单位	产品目录号:
DRB200 反应器, 115 V, 15x 16 mm ¹	1	台	LTV082. 53. 40001
DRB200 反应器, 230 V, 15x 16 mm ¹	1	台	LTV082. 52. 40001
吸管注入器, 安全球	1	个	1465100
吸管, 容积测定, A 级, 2.00 mL	2	支	1451536
(或) 吸管, 可变体积, 1.0-5.0mL	1	支	BBP065
吸管吸头, 配 BBP065	2	75/pkg	BBP068
测试管冷却架 (10 支装)	1	个	1864100

¹ 可提供其他配置。

推荐标准

说明	单位	产品目录号
烧杯, 250mL	个	50046H
COD 标准溶液, 300mg/L	200mL	1218629

COD 标准溶液, 300mg/L	500mL	1218649
COD 标准溶液, 800mg/L	200mL	2672629
COD 标准溶液, 1000mg/L	200mL	2253929,
需氧量标准 (BOD, COD, TOC), 10 mL 安瓿瓶	16/pkg	2833510
TenSette 吸管, 0.1-1.0mL	支	1970001
吸管吸头, 用于 TenSette 吸管	50/pkg	2185696
吸管吸头, 用于 TenSette 吸管	1000/pkg	2185628
邻苯二甲酸氢钾 (KHP), ACS	500g	31534,
搅拌棒	根	2095352
电磁搅拌器, 带电极架, 120VAC	台	4530001
电磁搅拌器, 带电极架, 230VAC	台	4530002
一次性擦拭布	70/pkg	2096900

供选择的试剂和仪器

说明	单位	产品目录号
分析天平, 最大称量值, 80g	台	2936701
搅拌器, 两种转速, 120VAC	台	2616100
搅拌器, 两种转速, 240VAC	台	2616102
20 分钟消解 COD 试剂瓶, 低量程, 15-150mg/L	150/pkg	2038215
20 分钟消解 COD 试剂瓶, 高量程, 100-1000mg/L	150/pkg	2038315
吸管, 容积测定, A 级, 1000mL	支	1457453
吸管, 容积测定, A 级, 100mL	支	1457442
吸管, 容积测定, A 级, 0.5mL	支	1451534
吸管, 容积测定, A 级, 10mL	支	1451538
吸管注入器, 安全球	支	1465100
硫酸, ACS	500mL	97949
废水流入标准, 用于混合参数 (NH ₃ -N, NO ₃ -N, PO ₄ , COD, SO ₄ , TOC), 500mg/L COD	500mL	2833149
废水流入标准, 用于混合参数 (NH ₃ -N, NO ₃ -N, PO ₄ , COD, SO ₄ , TOC), 25mg/L COD	500mL	2833249
称量纸, 76X76mm	500/pkg	1473800
指套	2/pkg	1464702
化学品防护手套, 9-9½ in ¹	一副	2410104
安全眼镜, 通风孔设计	一副	2550700