

高氯水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐 法

High chlorinated water quality—Determination of chemical oxygen
demand—Dichromate method

2019 - 12 - 05 发布

2020 - 01 - 05 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品采集	5
9 分析步骤	5
10 计算结果与表示	7
11 精密度和准确度	7
12 质量保证和质量控制	8
13 废物处理	8
14 注意事项	8

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省环境监测中心。

本标准主要起草人：王德明、王文雷、宋永超、魏征、许艳芳、刘金芝、金玲仁。

高氯水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

警告：本方法所用试剂硫酸汞剧毒，实验人员应避免直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行。

1 范围

本标准规定了测定高氯水质中化学需氧量的重铬酸盐法。

本标准适用于氯离子质量浓度1 000 mg/L~30 000 mg/L的地表水、生活污水及工业废水等水质化学需氧量（COD）的测定。

取样量为20.0 ml时，方法的检出限为4 mg/L，方法的测定下限为16 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 195 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高氯水 high chlorinated water

指氯离子含量大于1 000 mg/L的水。

3.2

表观COD apparent COD

指在一定条件下，由水样所消耗的重铬酸钾的量，换算成相应的氧的质量浓度。

3.3

氯离子校正值 chlorine ion correction value

指水样中被氧化的氯离子生成的氯气所对应氧的质量浓度。

4 方法原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液及硫酸汞溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度，即为表观COD。

将水样中未络合的氯离子经重铬酸钾氧化以氯气形式导出，用氢氧化钠溶液吸收后，用硫代硫酸钠滴定，得到氯离子校正值。表观COD与氯离子校正值之差为水样真实的COD。

5 干扰和消除

本方法用0.250 mol/L重铬酸钾测定，铵离子浓度（以N计）大于25 mg/L时，对COD测定产生正干扰，可用加碱氮吹方法消除铵离子的干扰。水样中铵离子的浓度可采用HJ 535或HJ/T 195进行测定。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

- 6.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 6.2 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准试剂，使用前在 105°C 烘箱中干燥至恒重。
- 6.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)。
- 6.4 硫酸汞 (HgSO_4)。
- 6.5 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)。
- 6.6 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{K}_8\text{H}_5\text{O}_4$)：基准试剂，使用前在 105°C 烘箱中干燥 2 h。
- 6.7 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.8 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.9 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 6.10 碘化钾 (KI)。
- 6.11 氯化钠 (NaCl)：基准试剂，使用前在 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧 40 min ~ 50 min。
- 6.12 可溶性淀粉。
- 6.13 氢氧化钠 (NaOH)。
- 6.14 硼酸。
- 6.15 硫酸溶液：1+9。
- 6.16 硫酸溶液：1+5。
- 6.17 重铬酸钾标准溶液：
 - a) 重铬酸钾标准溶液 I： $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$ 。准确称取 12.258 0 g 重铬酸钾 (6.2) 溶于水，转移至 1 000 ml 容量瓶中，定容至标线；
 - b) 重铬酸钾标准溶液 II： $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.025 0 \text{ mol/L}$ 。将重铬酸钾标准溶液 I (6.17) 稀释 10 倍。
- 6.18 硫酸银-硫酸溶液。称取 10 g 硫酸银 (6.3)，加到 1 L 硫酸 (6.1) 中，放置 1 d ~ 2 d 使之溶解，并混匀，使用前小心摇匀。
- 6.19 硫酸汞溶液： $\rho(\text{HgSO}_4) = 300 \text{ g/L}$ 。称取 30 g 硫酸汞 (6.4) 溶于 100 ml 硫酸溶液 (6.15) 中，混匀。
- 6.20 硫酸亚铁铵标准滴定溶液：
 - a) 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。称取 39 g 硫酸亚铁铵 (6.5) 溶解于水中，加入 20 ml 硫酸 (6.1)，待溶液冷却后稀释至 1 000 ml。每日临用前，必须用

重铬酸钾标准溶液 I (6.17) 标定硫酸亚铁铵溶液 (6.20.1) 的质量浓度。标定时应做平行双样。取 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.17.1) 置于锥形瓶中, 用水稀释至约 110 ml, 缓慢加入 30 ml 硫酸 (6.1), 混匀, 冷却后加 3 滴 (约 0.15 ml) 试亚铁灵指示剂 (6.22), 用硫酸亚铁铵 (6.20.1) 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 V (ml)。硫酸亚铁铵标准溶液浓度按下式计算:

$$c_1 = \frac{2.50}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, ml。

b) 硫酸亚铁铵标准溶液 II: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.01$ mol/L。将硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I (6.20) 稀释 10 倍, 用重铬酸钾标准溶液 II (6.17) 标定, 其滴定步骤及浓度计算同硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I (6.20)。每日临用前标定。

6.21 邻苯二甲酸氢钾标准溶液:

a) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 I: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.08326$ mmol/L、 $\rho(\text{Cl}^-) = 10000$ mg/L。称取 0.4251 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.6) 溶于水, 并稀释至 1000 ml, 混匀。该标准溶液的理论 COD 值为 500 mg/L。取 10.00 ml 上述标准溶液与 4.1157 g 氯化钠 (6.11) 溶于水, 混匀后稀释至 250 ml, 该标准溶液的理论 COD 值为 20.0 mg/L, 氯离子浓度为 10000 mg/L。也可选用市售有证标准样品配制成高氯水质标准样品;

b) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 II: $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.2498$ mmol/L、 $\rho(\text{Cl}^-) = 10000$ mg/L。称取 0.5102 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.6) 溶于水, 并稀释至 1000 ml, 混匀。该标准溶液的理论 COD 值为 600 mg/L。取 25.00 ml 上述标准溶液与 4.1157 g 氯化钠 (6.11) 溶于水, 混匀后稀释至 250 ml, 该标准溶液的理论 COD 值为 60.0 mg/L, 氯离子浓度为 10000 mg/L。也可选用市售有证标准样品配制成高氯水质标准样品。

6.22 试亚铁灵指示剂溶液。1,10-菲绕啉 (1,10-phenanthroline monohydrate, 商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等) 指示剂溶液。溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁 (6.7) 于 50 ml 水中, 加入 1.5 g 1,10-菲绕啉, 搅拌至溶解, 稀释至 100 ml。

6.23 淀粉溶液: $\rho = 10$ g/L。称取 1.0 g 可溶性淀粉 (6.12), 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100 ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮存于试剂瓶中, 临用现配。

6.24 硫代硫酸钠标准滴定液:

a) 硫代硫酸钠标准滴定液 I: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05$ mol/L。称取 12.4 g 硫代硫酸钠 (6.8) 溶于新煮沸并已冷却的水中, 加 1.0 g 无水碳酸钠 (6.9), 转移至 1000 ml 棕色容量瓶, 定容至刻度线, 摇匀于棕色试剂瓶中保存, 若溶液呈现浑浊时, 必须过滤, 0℃~4℃可保存 6 个月, 每日临用前标定, 标定时应做平行双样。在 250 ml 碘量瓶中, 加 1.0 g 碘化钾 (6.10) 和 50 ml 水, 加 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液 I (6.17), 振荡至完全溶解后, 加 5.0 ml 硫酸溶液 (6.16), 立即盖好瓶塞摇匀, 置于暗处放置 5 min 后, 用待标定的硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈现淡黄色, 加 1 ml 淀粉溶液 (6.23), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度按下式计算:

$$c_2 = \frac{0.250 \times 5.00}{V'} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

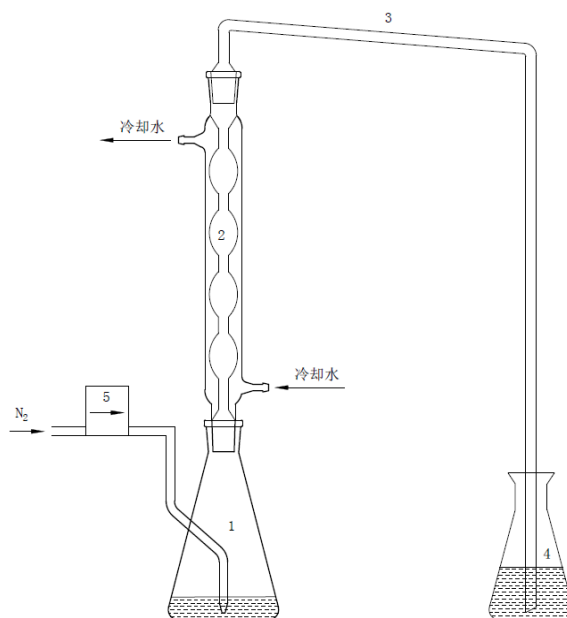
c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V' ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml。

- b) 硫代硫酸钠标准滴定液 II: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。将硫代硫酸钠标准滴定液 I (6.24) 稀释 5 倍得到, 用重铬酸钾标准溶液 II (6.17) 标定, 其标定步骤及浓度计算同硫代硫酸钠标准滴定液 I (6.24)。每日临用前标定。
- 6.25 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 20 \text{ g/L}$ 。称取 20 g 氢氧化钠 (6.13) 溶于少量水中, 稀释至 1 000 ml。
- 6.26 硼酸溶液: $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2 \%$ 。称取硼酸 (6.14) 20 g 溶于少量水中, 稀释至 1 000 ml。
- 6.27 防爆沸玻璃珠。
- 6.28 氮气: 纯度大于 99.9 %。

7 仪器和设备

7.1 回流吸收装置。回流吸收装置包括: 500 ml 插管三角烧瓶, 球形冷凝回流管, 导管, 250 ml 吸收瓶, 气体质量流量控制器 (或其他性能相当的气体流量控制装置), 控制精度为 $\pm 1 \text{ ml/min}$, 见图 1。

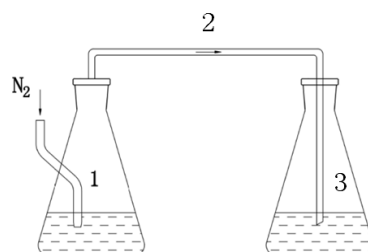


说明:

- 1——插管三角烧瓶;
 2——球形冷凝管;
 3——导管;
 4——吸收瓶;
 5——气体质量流量控制器。

图1 回流吸收装置示意图

- 7.2 加热装置: 电炉或其他等效消解装置。
- 7.3 氮吹除氨装置, 见图 2。
- 7.4 分析天平: 感量为 0.1 mg。
- 7.5 酸式滴定管: 25 ml 或 50 ml。
- 7.6 一般实验室常用仪器和设备。



说明:

1——插管三角烧瓶;

2——导管;

3——吸收瓶。

图2 吹氮除氨装置示意图

8 样品采集

按照HJ/T 91的相关规定进行水样的采集和保存。采集水样的体积不得少于100 ml。

采集的水样应置于玻璃瓶中,并尽快分析。如果不能立即分析时,应加入硫酸(6.1)至 $\text{pH}<2$,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存,保存时间不超过5 d。

9 分析步骤

9.1 氯离子含量的测定

水样中氯离子的含量可采用GB 11896进行测定。

9.2 COD浓度 $\leq 50\text{ mg/L}$ 的样品

9.2.1 样品测定

取水样20.0 ml于500 ml插管三角烧瓶中,根据水样中氯离子浓度,按质量比 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) = 7.5:1$ 的比例加入硫酸汞溶液(6.19)(详见表1),充分摇匀后加入重铬酸钾标准溶液II(6.17)10.00 ml和几粒玻璃珠(6.27)。取20.0 ml氢氧化钠溶液(6.25)于吸收瓶内,加水稀释至200 ml。

将插管三角烧瓶连接到回流装置冷凝管下端,接通冷凝水。从冷凝管顶端缓缓加入硫酸银-硫酸溶液(6.18)(详见表1)后尽快按图1连接导管和吸收装置,吸收端插入吸收瓶液面以下。开启氮气控制阀,控制流速至 $5\text{ ml/min}\sim 10\text{ ml/min}$,加热,自溶液开始沸腾起回流2 h。停止加热后,将氮气流量调至 $30\text{ ml/min}\sim 50\text{ ml/min}$,继续通氮气30 min~40 min。注意不要使溶液倒吸。

取下吸收瓶,冷却至室温,加入1.0 g碘化钾,然后加入7.0 ml硫酸(6.16)调节溶液 pH 约2~3,于暗处静置10 min,用硫代硫酸钠标准滴定溶液II(6.24)滴定至淡黄色,加入1 ml淀粉指示剂(6.23)继续滴定至蓝色刚好消失为终点,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗体积 V_1 。

表1 不同氯离子浓度时的试剂用量

氯离子 浓度(mg/L)	30 % HgSO_4 溶液 加入量(ml)	$\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 加入量(ml)	回流后加水量(ml)
1 000	0.5	30	81

表1 不同氯离子浓度时的试剂用量(续)

氯离子 浓度 (mg/L)	30 %HgSO ₄ 溶液 加入量 (ml)	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ 加入量 (ml)	回流后加水量 (ml)
2 000	1.0	31	82
3 000	1.5	31	83
4 000	2.0	32	85
6 000	3.0	33	88
8 000	4.0	34	91
10 000	5.0	35	93
12 000	6.0	36	96
15 000	7.5	38	101
18 000	9.0	39	104
20 000	10.0	40	107
25 000	12.5	42	112
30 000	15.0	45	120

插管三角烧瓶冷却后,从冷凝管上端缓缓加入一定量水(详见表1)冲洗冷凝管。取下插管三角烧瓶,待溶液冷却至室温后,加入3滴试亚铁灵指示剂溶液(6.22),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液II(6.20)滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗体积 V_2 。

9.2.2 空白试验

用20.0 ml实验用水代替水样进行空白试验,按9.2.1相同步骤进行测定,记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液II(6.20)的滴定体积 V_0 。

注:空白试剂中硫酸银-硫酸溶液(6.18)和硫酸汞溶液(6.19)的用量应与样品中的用量保持一致。

9.3 COD 浓度 > 50 mg/L 的样品

9.3.1 铵离子的去除

当水样中铵离子浓度(以N计)超过25 mg/L时,需使用氮吹除氨装置(7.3)去除铵离子的干扰,移取50.0 ml水样于500 ml插管三角烧瓶内,加入NaOH固体(6.13)至pH>12。向吸收瓶内加入50 ml硼酸溶液(6.26),按图2连接好装置,并将导管插入吸收瓶液面以下。

以600 ml/min的流速通入氮气,通气时间为3 h。去除铵离子后得到待测的水样。

9.3.2 样品测定

取水样20.0 ml于500 ml插管三角烧瓶中,按表1加入硫酸汞溶液(6.19),充分摇匀后加入重铬酸钾标准溶液I(6.17)10.00 ml和几颗防爆沸玻璃珠(6.27)。取20.0 ml氢氧化钠溶液(6.25)于吸收瓶内,加水稀释至200 ml。其他操作与9.1.1相同。

吸收瓶冷却至室温后,加入1.0 g碘化钾,然后加入7.0 ml硫酸(6.16)调节溶液pH约2~3,于暗处静置10 min,用硫代硫酸钠标准滴定溶液I(6.24)滴定至淡黄色,加入1 ml淀粉指示剂(6.23)继续滴定至蓝色刚好消失为终点,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗体积 V_1 。

插管三角烧瓶冷却后，按表1从冷凝管上端缓缓加入一定量水冲洗冷凝管。取下插管三角烧瓶，待溶液冷却至室温后，加入3滴试亚铁灵指示剂溶液（6.22），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液I（6.20）滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗体积 V_2 。

9.3.3 空白试验

用20.0 ml实验用水代替水样，按9.3.2相同步骤进行空白试验的测定，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液I（6.20）的滴定体积 V_0 。

10 计算结果与表示

10.1 计算结果

按公式（3）至（5）计算样品中化学需氧量的浓度 ρ 。

$$\rho = \rho_{\text{表观}} - \rho_{\text{校正}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_{\text{表观}} = \frac{c_1(V_0 - V_2) \times 8000}{V_3} \dots\dots\dots (4)$$

$$\rho_{\text{校正}} = \frac{c_2 V_1 \times 8000}{V_3} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，ml；

V_1 ——试样测定对应的氢氧化钠吸收溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

V_2 ——试样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，ml；

V_3 ——试样的体积，ml；

8000—— $\frac{1}{4}O_2$ 的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

10.2 结果表示

当COD测定结果小于100 mg/L时保留至整数位；当测定结果大于或等于100 mg/L时，保留3位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对化学需氧量浓度为 90.9 ± 5.3 mg/L、 24.2 ± 1.8 mg/L和 243 ± 11 mg/L有证标准样品（氯离子浓度范围为5 000 mg/L~20 000 mg/L）和300 mg/L标准溶液（氯离子浓度范围为5 000 mg/L~10 000 mg/L）进行测定，实验室内相对标准偏差分别为0.5 %~3.7 %、1.3 %~5.5 %、0.6 %~3.9 %和1.2 %~2.3 %；实验室间相对标准偏差分别为1.1 %、1.4 %、1.2 %和0.4 %；重复性限 r 分别为7 mg/L、3 mg/L、20 mg/L和16 mg/L；再现性限 R 分别为7 mg/L、3 mg/L、20 mg/L和14 mg/L。

六家实验室对多种不同行业、化学需氧量质量浓度范围为20 mg/L~400 mg/L的实际水样进行测定,包括地表水、生活污水、石化废水、冶炼废水、造纸废水、医疗废水、污水处理厂废水、制药废水、垃圾渗滤液等,所得的相对偏差范围为0.6 %~5.6 %。

11.2 准确度

六家实验室分别对化学需氧量质量浓度为 24.2 ± 1.8 mg/L、 90.9 ± 5.3 mg/L和 243 ± 11 mg/L有证标准样品(氯离子浓度范围为5 000 mg/L~20 000 mg/L)进行测定,相对误差的范围分别为-0.4 %~4.5 %、-1.4 %~1.5 %、-0.4 %~2.9 %。相对误差最终值分别为: $0.05 \% \pm 1.0 \%$ 、 $1.2 \% \pm 3.4 \%$ 、 $0.68 \% \pm 2.4 \%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验,每批样品氯离子浓度尽可能相近,当每批样品氯离子浓度不同时,空白试验的试剂加入量按每批样品中最大氯离子浓度的试剂量(表1)加入。

12.2 精密度

每批样品应测定10 %的平行样。若样品数少于10个,应至少做一个平行样。平行样的相对偏差不超过10 %。

12.3 准确度

每批样品测定时,应分析一个高氯水质标准样品(如6.21),其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求。

13 废物处理

实验室产生的废液应统一收集,委托有资质单位集中处理。

14 注意事项

14.1 溶液消解时应保证消解装置均匀加热,使溶液缓慢沸腾,爆沸或未出现沸腾均会影响测定结果的准确度。

14.2 实验过程中应保证回流吸收装置的气密性良好,气密性差将导致测定结果偏大。

14.3 回流吸收装置导管应选用不与氯气发生反应的惰性材料导管。

14.4 消解完成后,及时调整氮气流量,以防吸收液倒吸,完成吸收后的吸收液应尽快滴定。