

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 70—2001

高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

High-chlorine wastewater—Determination of chemical oxygen demand—
Chlorine emendation method

2001-09-11 发布

2001-12-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—89)规定,该标准不适用于含氯离子浓度大于1 000 mg/L(稀释后)的含盐水。当氯离子含量超过1 000 mg/L时,COD的最低允许限值为250 mg/L,低于此值的准确度就不可靠。因此,GB 11914—89不适用于高氯离子废水,如油田勘探开发采油废水中COD的测定,特别是经净化处理后达标排放的采油废水(COD<150 mg/L)。

本方法消除了高氯离子含量对COD测定的干扰,可作为高氯废水中COD测定方法之一,适用于油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等废水中COD的测定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国石油化工集团公司环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

1 范围

本方法适用于氯离子含量小于 20 000 mg/L 的高氯废水中化学需氧量 (COD) 的测定。方法检出限为 30 mg/L。适用于油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂、废水深海排放等废水中 COD 的测定。

2 引用标准

下列标准中的条文通过在本标准中被引用而成为本标准的条文，与本标准同效。

GB 11914—89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

当上述标准被修订时，应使用其最新版本。

3 定义

3.1 高氯废水

指氯离子含量大于 1 000 mg/L 的废水。

3.2 表观 COD

指在一定条件下，由水样所消耗的重铬酸钾的量，换算成相对应的氧的质量浓度。

3.3 氯离子校正值

指水样中被氧化的氯离子生成的氯气所对应的氧的质量浓度。

4 原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液及硫酸汞溶液，并在强酸介质下以硫酸银作催化剂，经 2 h 沸腾回流后，以 1,10-邻菲罗啉为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度，即为表观 COD。将水样中未络合而被氧化的那部分氯离子所形成的氯气导出，再用氢氧化钠溶液吸收后，加入碘化钾，用硫酸调节 pH 约为 3~2，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，消耗的硫代硫酸钠的量换算成消耗氧的质量浓度，即为氯离子校正值。表观 COD 与氯离子校正值之差，即为所测水样真实的 COD。

5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84$ g/ml。

5.2 硫酸溶液，1+9。

5.3 硫酸溶液，1+5。

5.4 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)\approx 2$ mol/L 硫酸溶液

取 55 ml 浓硫酸 (5.1) 缓慢倒入 945 ml 水中。

5.5 30% 硫酸汞 (HgSO_4) 溶液

称取 30.0 g 硫酸汞溶解于 100 ml 硫酸溶液 (5.2) 中。

5.6 硫酸银-硫酸溶液

向 1 L 硫酸 (5.1) 中加入 10 g 硫酸银 (Ag_2SO_4)，放置 1~2 d 使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。

5.7 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 标准溶液

符合 GB 11914—89 中 4.5.1 的规定。

5.8 硫酸亚铁铵 [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] 标准滴定溶液

符合 GB 11914—89 中 4.6 的规定。

5.9 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃) 标准滴定溶液

5.9.1 浓度为 c(Na₂S₂O₃) ≈ 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液

称取 12.4 g 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 溶于新煮沸并加盖冷却的水中, 加 1.0 g 无水碳酸钠 (Na₂CO₃), 移入 1 000 ml 棕色容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。放置一周后标定其准确浓度。溶液如出现混浊, 必须过滤。

5.9.2 标定方法

在 250 ml 碘量瓶中, 加 1.0 g 碘化钾 (KI) 和 50 ml 水, 加 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.7), 振荡至完全溶解后, 加 5 ml 硫酸溶液 (6.3), 立即密塞摇匀。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淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液, 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, 同时作空白滴定。

5.9.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.2500 \times 5.00}{V_1 - V_2}$$

式中: V₁——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;

V₂——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml。

5.10 淀粉溶液 (1 g/100 ml)

称取 1.0 g 可溶性淀粉, 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。

5.11 2% 氢氧化钠 (NaOH) 溶液

取 20 g 氢氧化钠溶于少量水中, 稀释至 1 000 ml。

5.12 1,10-邻菲罗啉指示剂溶液

溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O) 于 50 ml 水中, 加入 1.5 g 1,10-邻菲罗啉, 搅拌至溶解, 加水稀释至 100 ml。

5.13 防爆沸玻璃珠。

φ4 mm ~ φ8 mm。洗净、烘干备用。

5.14 氮气

纯度 > 99.9%。

6 仪器

常用实验室仪器和下列仪器。

6.1 回流吸收装置

玻璃制。见图 1。

6.2 加热装置

电炉。

6.3 氮气流量计

流量范围为 5~40 ml/min 的浮子流量计。

6.4 25 ml 或 50 ml 酸式滴定管

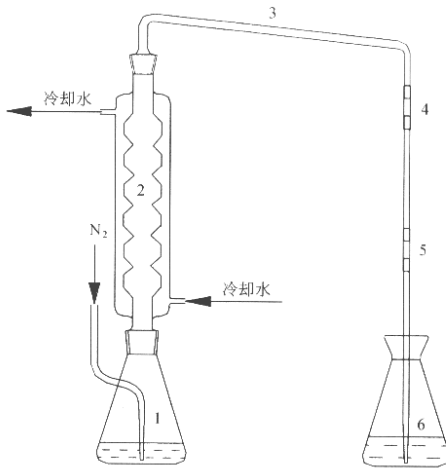


图 1 回流吸收装置

1—插管三角烧瓶; 2—冷凝管; 3—导出管;

4、5—硅橡胶接管; 6—吸收瓶

7 采样和样品

7.1 采样

水样采集于玻璃瓶中，应尽快分析。采集水样体积不少于 100 ml。如不能立即分析，应加入硫酸 (5.1) 至 $\text{pH} < 2$ ，置 4℃ 下保存。应在 5 d 内完成测试工作。

7.2 分析前充分摇匀水样。

8 步骤

8.1 吸取水样 20.0 ml (或取适量水样加水至 20.0 ml) 于 500 ml 插管三角烧瓶中，根据水样中氯离子浓度，按 $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^- = 10 : 1$ 的比例加入不同体积的硫酸汞溶液 (5.5) (详见表 1)，摇匀。加入重铬酸钾标准溶液 (5.7) 10.0 ml 及防爆沸玻璃珠 (5.13) 3~5 粒。

8.2 当同时测定氯离子浓度不同的一批水样时，为减少空白值的测定次数，可按氯离子浓度的高低适当进行分组。按分组中最高氯离子浓度决定硫酸汞的加入量，其比例为 $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^- = 7.5 : 1$ 。

8.3 将插管三角烧瓶接到冷凝管下端，接通冷凝水。通过漏斗从冷凝管上端缓慢加入硫酸银-硫酸溶液 (5.6) (加入体积见表 1)，不断旋动插管三角烧瓶使之混合均匀。

8.4 吸收瓶内加入 20.0 ml 氢氧化钠溶液 (5.11)，并加水稀释至 200 ml。

8.5 按图 1 连接好装置，将导出管插入吸收瓶液面下。

8.6 通入氮气 (5~10 ml/min)，加热，自溶液沸腾起回流 2 h。停止加热后，加大氮气流 (30~40 ml/min)，注意不要使溶液倒吸。继续通氮气 30~40 min。

8.7 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 (5.4) 调节溶液 pH 约 3~2。放置 10 min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入淀粉指示剂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消耗的毫升数 V_3 。

8.8 插管三角烧瓶冷却后，从冷凝管上端加入一定量水。加水量见表 1。取下插管三角烧瓶。溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1, 10-邻菲罗啉指示剂溶液 (5.12) 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 (5.8) 滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变成红褐色即为终点。记录下硫酸亚铁铵标准滴定溶液消耗的毫升数 V_2 。

8.9 空白试验

按相同步骤以 20.0 ml 水代替试样进行空白试验，其余试剂和试样测定相同，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的毫升数 V_1 。

表 1 氯离子不同时采用的试剂用量

氯离子浓度/ (mg/L)	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
3 000	2.0	32	85
5 000	3.3	33	89
8 000	5.3	35	94
10 000	6.7	37	99
12 000	8.0	38	101
16 000	11.0	41	109
20 000	13.3	44	115

9 结果的表示

9.1 计算方法

水样化学需氧量 COD (以 mg/L 计) 的计算公式如下:

HJ/T 70—2001

$$\text{表观 COD(mg/L)} = \frac{c_1(V_1 - V_2) \times 8\,000}{V_0}$$

$$\text{氯离子校正值(mg/L)} = \frac{c_2 V_3 \times 8\,000}{V_0}$$

$$\text{COD(mg/L)} = \text{表观 COD} - \text{氯离子校正值}$$

式中： c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.8）的浓度，mol/L；

c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.9）的浓度，mol/L；

V_1 ——空白试验（8.9）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，ml；

V_2 ——试样测定（8.8）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，ml；

V_3 ——吸收液测定（8.7）所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

V_0 ——试样的体积，ml；

8 000—— $1/4 \text{ O}_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

测定结果保留三位有效数字，当计算出 COD 值小于 30 mg/L 时，应表示为“COD<30 mg/L”。

9.2 精密度

10 个实验室对 COD 含量为 75.5~208 mg/L，氯离子浓度为 3 000~16 000 mg/L 的 4 个统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差在 2.8%~3.6% 之间，实验室间相对标准偏差在 3.2%~7.8% 之间。