



科学、公正、高效、快捷

浙江中正检测技术服务有限公司



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 29599—2013

## 纺织染整助剂 化学需氧量(COD)的测定

Textile dyeing and finishing auxiliaries—  
Determination of chemical oxygen demand(COD)

2013-07-19 发布

2013-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC 134/SC 1)归口。

本标准起草单位:浙江传化股份有限公司、杭州传化精细化工有限公司。

本标准主要起草人:高蕙莲、申屠鲜艳、赵梅、傅佳亚。

# 纺织染整助剂 化学需氧量(COD)的测定

## 1 范围

本标准规定了纺织染整助剂化学需氧量(COD)的测定方法。

本标准适用于不具有氧化性、还原性的纺织染整助剂化学需氧量(COD)的测定。

本标准分光光度法为快速法,重铬酸盐法为仲裁法。

## 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/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

## 3 方法一(分光光度法)

### 3.1 原理

试样中加入已知量的重铬酸钾溶液,在浓硫酸介质中,以硫酸银为催化剂,经高温消解后,用分光光度法测定 COD 值。

当试样的 COD 值在 100 mg/L~1 000 mg/L,在(620±10)nm 波长处测定重铬酸钾被还原产生的三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的吸光度,试样的 COD 值与三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的吸光度的增加值成正比例关系,将三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的吸光度换算成试样的 COD 值。

当试样中 COD 值在 15 mg/L~250 mg/L,在(440±10)nm 波长处测定重铬酸钾未被还原的六价铬( $\text{Cr}^{6+}$ )和还原产生的三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的两种铬离子的总吸光度;试样中的 COD 值与( $\text{Cr}^{6+}$ )的吸光度减少值成正比例,与三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的吸光度增加值成正比例,与总吸光度减少值成正比例,将总吸光度值换算成试样的 COD 值。

### 3.2 试剂和材料

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2006 中规定的三级水。

#### 3.2.1 硫酸溶液,1+9(体积比)。

3.2.2 硫酸银-硫酸溶液,10 g/L:称取 5.0 g 硫酸银,加入至 500 mL 硫酸中,静置 1~2 天,搅拌,使其溶解。

#### 3.2.3 重铬酸钾标准滴定溶液(见附录 A)

3.2.3.1 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.500\text{ mol/L}$ 。

3.2.3.2 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.160\text{ mol/L}$ 。

#### 3.2.4 预装混合试剂

在一支消解管中,按表 1 的要求加入重铬酸钾溶液、硫酸溶液(3.2.1)和硫酸银-硫酸溶液(3.2.2),拧紧盖子,轻轻摇匀,冷却至室温,避光保存。在使用前应将混合试剂摇匀。在常温避光条件下,可稳定保存一年。

表 1 预装混合试剂及方法(试剂)标识

测定方法	测定范围/ (mg/L)	重铬酸钾溶液 用量/mL	硫酸溶液 用量/mL	硫酸银-硫酸溶液 用量/mL	消解管 规格/mm
比色池(皿) 分光光度法	高量程 100~1 000	1.00 (3.2.3.1)	0.50	6.00	φ18×130
	低量程 10~250	1.00 (3.2.3.2)	0.50	6.00	φ18×130

### 3.2.5 邻苯二钾酸氢钾 COD 标准贮备液(见附录 A)

3.2.5.1 COD 标准贮备液,COD 值 5 000 mg/L。

3.2.5.2 COD 标准贮备液,COD 值 1 250 mg/L。

### 3.2.6 邻苯二甲酸氢钾 COD 标准系列使用液

3.2.6.1 高量程(测定上限 1 000 mg/L)COD 标准系列使用液,COD 值分别为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L 和 1 000 mg/L。

分别量取 5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL 和 50.00 mL 的 COD 标准贮备液(3.2.5.1),加入到相应的 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液在 2 ℃~8 ℃下贮存,可稳定保存一个月。

3.2.6.2 低量程(测定上限 250 mg/L)COD 标准系列使用液,COD 值分别为 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L 和 250 mg/L。

分别量取 5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL 和 50.00 mL 的 COD 标准贮备液(3.2.5.2),加入到相应的 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液在 2 ℃~8 ℃下贮存,可稳定保存一个月。

3.2.7 硝酸银溶液, $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ :称取 17.1 g 硝酸银,溶于 1 000 mL 水中。

3.2.8 铬酸钾溶液,50 g/L:称取 5.0 g 铬酸钾溶解于少量水中,滴加硝酸银(3.2.7)至有红色沉淀生成,摇匀,静置 12 h,过滤并用水将滤液稀释至 100 mL。

## 3.3 仪器和设备

### 3.3.1 紫外可见分光光度计。

3.3.2 消解管,应由耐酸玻璃制成,在 165 ℃温度下能承受 600 kPa 的压力,管盖应耐热耐酸。

3.3.3 消解器,应具有自动恒温加热(在 10 min 内可达到设定的 165 ℃±2 ℃,计时鸣叫功能,有透明且通风的防消解液飞溅的防护盖。

3.3.4 消解管支架,耐 165 ℃热烫的支架。

3.3.5 手动移液器,最小分度体积不大于 0.01 mL。

3.3.6 电子天平,感量 0.000 1 g。

3.3.7 容量瓶,200 mL,250 mL,500 mL,1 000 mL。

3.3.8 移液管,1 mL,2 mL,3 mL,5 mL,10 mL,20 mL,30 mL,40 mL,50 mL。

3.3.9 量筒,100 mL,500 mL。



在(440±10)nm 波长处测定时, COD 值 [ $\rho$ (COD)] 以毫克每升(mg/L)表示, 按式(2)计算:

$$\rho(\text{COD}) = \frac{x}{1\,000} [k(A_b - A_s) + \alpha] \quad (2)$$

式中:

$x$  ——试样稀释倍数;

1 000——COD 值以 1 g/L 表示时的换算系数;

$k$  ——校准曲线灵敏度;

$A_b$  ——空白试验测定的吸光度值;

$A_s$  ——试样测定的吸光度值;

$\alpha$  ——校准曲线截距。

取三次平行测定的算术平均值, 按 GB/T 8170—2008 进行修约, 结果保留三位有效数字。三次平行测定结果的相对标准偏差不大于 5.0%。对 COD 值小的试样, 当 COD 值计算出小于 10 mg/L 时应表示为 COD<10 mg/L。

注: 纺织染整助剂 COD 值是以 1 g/L 浓度的试样表示。

## 4 方法二(重铬酸盐法,仲裁法)

### 4.1 原理

在试样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 并在强酸介质下以硫酸银为催化剂, 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, 由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下, 芳烃及吡啶难以被氧化, 其氧化率较低。在硫酸银催化作用下, 直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

### 4.2 试剂和材料

除非另有规定, 仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

#### 4.2.1 硫酸汞。

#### 4.2.2 硫酸银-硫酸溶液, 10 g/L。

#### 4.2.3 重铬酸钾标准滴定溶液(见附录 A)。

##### 4.2.3.1 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.25\text{ mol/L}$ 。

##### 4.2.3.2 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.025\text{ mol/L}$ 。

#### 4.2.4 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(见附录 A)

##### 4.2.4.1 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1\text{ mol/L}$ 。

##### 4.2.4.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.01\text{ mol/L}$ 。

#### 4.2.5 邻苯二甲酸氢钾 COD 值标准贮备液, COD 值=500 mg/L(见附录 A)。

#### 4.2.6 1,10-菲绕啉(1,10-phenanthroline monohydrate)(试亚铁灵)指示剂溶液: 称取 0.7 g 七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )于烧杯中, 加 50 mL 水溶解, 再加入 1.5 g 1,10-菲绕啉, 搅动至溶解, 加水稀释至 100 mL。

#### 4.2.7 硫酸溶液, 20%: 量取 128 mL 硫酸, 缓缓注入约 700 mL 水中, 冷却, 稀释至 1 000 mL。

#### 4.2.8 防爆沸玻璃珠。



式中：

- $c$  ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.4)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  ——空白试验(4.5.2)所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_2$  ——试样测定(4.5.1)所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$  ——试样的体积,单位为毫升(mL);
- $x$  ——试样稀释倍数;
- 1 000——COD值以1 g/L表示时的换算系数;
- 8 000—— $\frac{1}{4}\text{O}_2$ 的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

取三次平行测定的算术平均值,按GB/T 8170—2008进行修约,结果保留三位有效数字。三次平行测定结果的相对标准偏差不大于4.0%。对COD值小的试样,当COD值计算出小于10 mg/L时应表示为COD<10 mg/L。

注:纺织染整助剂COD值是以1 g/L浓度的试样表示。

#### 4.7 校核试验

按测定试样(4.5)提供的方法分析20.00 mL邻苯二甲酸氢钾COD值标准贮备液的COD值,以检验操作技术及试剂纯度。

该溶液的理论COD值为500 mg/L,如果校核试验的结果大于该值的96%,即可认为实验步骤基本上是适宜的,否则,应寻找失败的原因,重复实验,使之达到要求。

### 5 干扰及消除

#### 5.1 氯离子的干扰及消除

5.1.1 氯离子是主要的干扰成分,试样中含有氯离子会使测定结果偏高。选用方法一(分光光度法)时,在试样中加入适量硝酸银与氯离子形成稳定的氯化银沉淀,可减少氯离子对测定结果的干扰;选用方法一(分光光度法)的低量程方法测定COD值,也可减少氯离子对测定结果的干扰。选用方法二(重铬酸盐法)时加入适量硫酸汞与氯离子形成可溶性氯化汞配合物,可减少氯离子的干扰。

5.1.2 试样中氯离子含量的初判:取适量的试样于试管中,加入0.5 mL(3.2.7)硝酸银,充分混合后加入2滴铬酸钾溶液(3.2.8),摇匀,如溶液变红,氯离子浓度低于1 000 mg/L;如仍为黄色,氯离子浓度高于1 000 mg/L。或按GB/T 11896方法测定试样中氯离子的浓度。

5.1.3 当试样中无氯离子时,选用方法一(分光光度法)进行测定。

5.1.4 当试样中氯离子小于1 000 mg/L时,可选用方法一(分光光度法)或选用方法二(重铬酸盐法)进行测定。

5.1.5 当氯离子含量超过1 000 mg/L,在试样稀释液中加入适量的固体硝酸银放置(冰箱中)24 h,除去氯离子后用方法一(分光光度法)进行测定;或直接选用方法二(重铬酸盐法)进行测定。

#### 5.2 其他干扰因素

5.2.1 在酸性重铬酸钾条件下,一些芳香烃类有机物、吡啶等化合物难以氧化,其氧化率较低。

5.2.2 无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将结果增加,将其需氧量作为试样COD值的一部分是可以接受的。

5.2.3 试样中的有机氮通常转化成铵离子,铵离子不被重铬酸钾氧化。

## 6 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 试样的描述；
- b) 使用的标准；
- c) 采用的测试方法；
- d) 与本标准的差异；
- e) 测试结果；
- f) 试验日期。

## 附录 A

## (规范性附录)

## 标准滴定溶液的配制与标定

## A.1 重铬酸钾标准滴定溶液

$$\text{A. 1. 1 } c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.500 \text{ mol/L}$$

称取 24.515 4 g 已在(120±2)℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾置于烧杯中,加入 600 mL 水,在搅拌下慢慢加入 100 mL 硫酸,溶解冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中后,用水稀释至刻度。此溶液可稳定保存 6 个月。

$$\text{A. 1. 2 } c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.160 \text{ mol/L}$$

称取 7.844 9 g 已在(120±2)℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾置于烧杯中,加入 600 mL 水,在搅拌下慢慢加入 100 mL 硫酸,溶解冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中后,用水稀释至刻度。此溶液可稳定保存 6 个月。

$$\text{A. 1. 3 } c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.25 \text{ mol/L}$$

称取(12.25±0.20)g(称准至 0.000 2 g)已在(120±2)℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(A.1)计算:

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \text{(A.1)}$$

式中:

*m* ——重铬酸钾的质是的准确数值,单位为克(g);

*V* ——重铬酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL);

*M* ——重铬酸钾的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[ $M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 49.031\right]$ 。

$$\text{A. 1. 4 } c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.025 \text{ mol/L}$$

将 A. 1.3 的溶液稀释 10 倍而成。

A.2 邻苯二甲酸氢钾[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)(COOK)]COD 值标准贮备液

1 mol 邻苯二甲酸氢钾[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)(COOK)]可以被 30 mol 重铬酸钾( $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )完全氧化,

其化学需氧量相当 30 mol 的氧( $\frac{1}{2}\text{O}_2$ )。

## A.2.1 COD 标准贮备液,COD 值为 5 000 mg/L

称取 2.127 4 g 已在 105 ℃~110 ℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾置于烧杯中,溶于 250 mL 水,移入 500 mL 容量瓶中后,用水稀释至刻度。此溶液在 2 ℃~8 ℃下贮存,可

稳定保存一个月。或在定容前加入约 10 mL 硫酸(3.2.1), 常温贮存, 可稳定保存一个月。

#### A.2.2 COD 标准贮备液, COD 值 1 250 mg/L

量取 50.00 mL COD 标准贮备液(A.2.1)置于 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液在 2 ℃~8 ℃下贮存, 可稳定保存一个月。

#### A.2.3 COD 标准贮备液, COD 值 500 mg/L

称取 0.425 1 g 已在 105 ℃~110 ℃的电烘箱中干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾, 溶于水, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液在 2 ℃~8 ℃下贮存, 可稳定保存一个月。

### A.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

#### A.3.1 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$

##### A.3.1.1 配制

称取 40 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 300 mL 硫酸溶液(4.2.7)中, 加 700 mL 水, 摆匀。

##### A.3.1.2 标定[每日临用前, 必须用重铬酸钾标准滴定溶液(A.1.3)准确标定此溶液的浓度]

准确移取 10.00 mL 重铬酸钾标准滴定溶液(A.1.3)置于锥形瓶中, 用水稀释至约 100 mL, 加入 30 mL 硫酸, 混匀, 冷却后, 加 3 滴试亚铁灵指示剂, 用配制好的硫酸亚铁铵溶液滴定至溶液颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色, 即为终点。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度 $\{[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\}$ , 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按式(A.2)计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{V_1 c_1}{V} \quad \text{(A.2)}$$

式中:

$V_1$  ——重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

$c_1$  ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

$V$  ——硫酸亚铁铵溶液的体积的准确数值, 单位为毫升(mL)。

#### A.3.2 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.01 \text{ mol/L}$

将 A.3.1.1 配制的溶液稀释 10 倍, 用重铬酸钾标准滴定溶液(A.1.4)标定, 其滴定步骤及浓度计算与 A.3.1.2 类同。

中华人民共和国  
国家标准  
**纺织染整助剂 化学需氧量(COD)的测定**

GB/T 29599—2013

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)  
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235  
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字  
2013年10月第一版 2013年10月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-47449 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



GB/T 29599-2013