

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—1989)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—1989 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—1989 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), $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

5.2 硫酸溶液,1+9。

5.3 硫酸溶液,1+5。

5.4 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2 \text{ mol/L}$ 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 硫酸根-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($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)标准溶液:符合 GB 11914—1989 中 4.5.1 的规定。

5.8 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 标准滴定溶液:符合 GB 11914—1989 中 4.6 的规定。

5.9 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准滴定溶液

5.9.1 浓度为 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准滴定溶液

称取 12.4 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于新煮沸并加盖冷却的水中,加 1.0 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),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),振摇至完全溶解后,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:

V_1 ——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;

V_2 ——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($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)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: $\phi 4 \text{ mm} \sim \phi 8 \text{ mm}$ 。洗净、烘干备用。

5.14 氮气:纯度 $>99.9\%$ 。

6 仪器

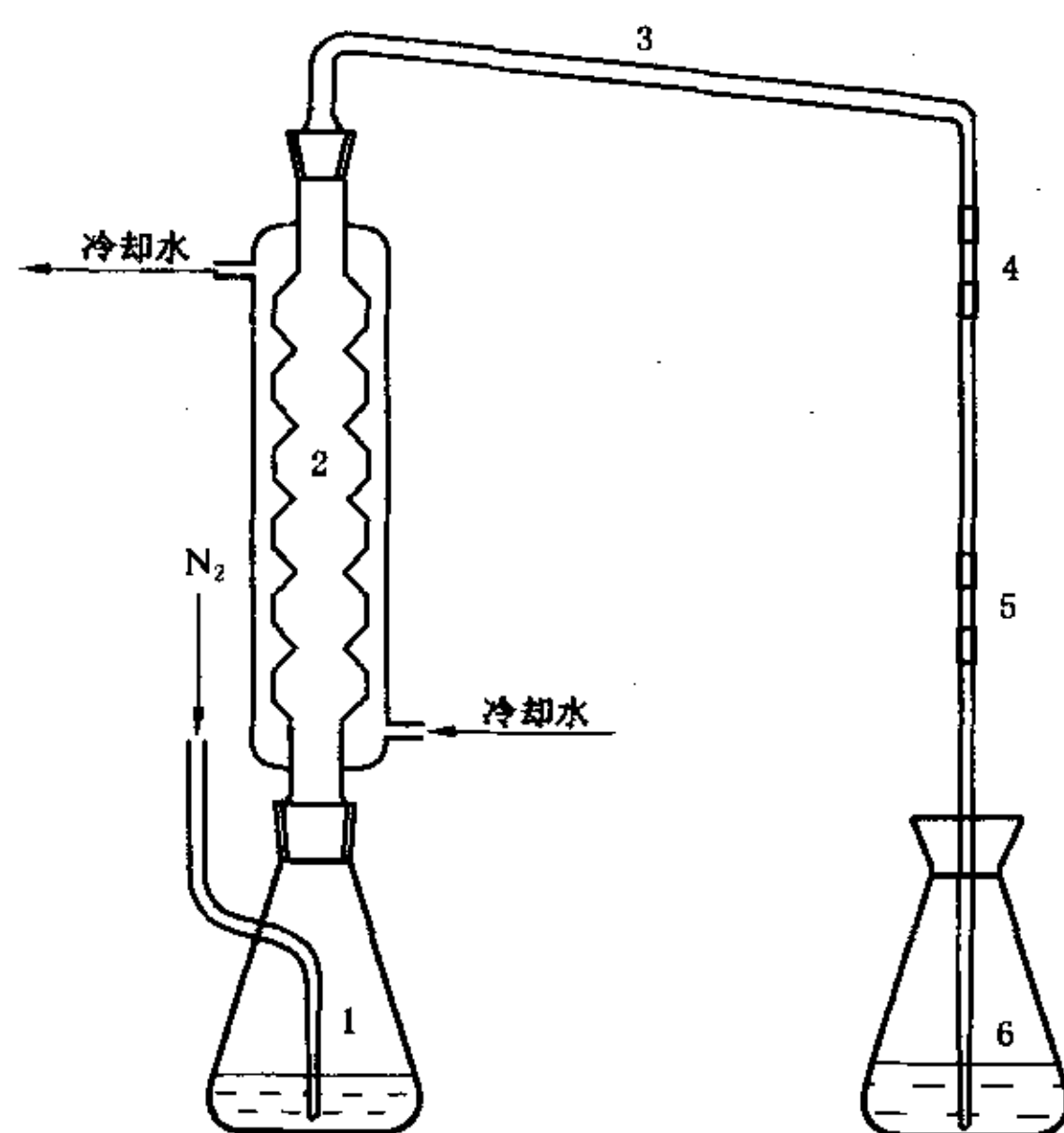
常用实验室仪器和下列仪器。

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。



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

图 1 回流吸收装置

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	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ 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:

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

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

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

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。