

ICS 13.030.01

CCS Z 16

DB 65

新疆维吾尔自治区地方标准

DB 65/T 4366—2021

高氯地表水 化学需氧量的测定 酸化吹气- 重铬酸钾法

High-chlorine surface water-Determination of the chemical oxygen demand
-Acidizing blow-Dichromate method

地方标准信息服务平台

2021 - 06 - 22 发布

2021 - 09 - 01 实施

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 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	2
6 试剂和材料	2
7 仪器设备	3
8 样品	4
9 试验步骤	4
10 结果计算	4
11 质量保证和质量控制	5
12 废弃物的处理	5
13 注意事项	5

地方标准信息服务平台

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅提出。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅归口并组织实施。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、昌吉回族自治州环境监测站。

本文件主要起草人：达莉芳、范丽华、施玉格、段小燕、李新琪、张莉、李刚、李媛、尤斌、顾涛。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区生态环境监测总站。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区生态环境厅（乌鲁木齐市南湖西路215号）、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站（乌鲁木齐市科学一街428号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 联系电话：0991-2817197；传真：0991-2311250；邮编：830004

新疆维吾尔自治区生态环境厅 联系电话：0991-4165377；传真：0991-4165385；邮编：830063

新疆维吾尔自治区生态环境监测总站 联系电话：0991-3830929；传真：0991-3843405；邮编：830011

地方标准信息服务平台

高氯地表水 化学需氧量的测定 酸化吹气-重铬酸钾法

1 范围

本文件规定了高氯地表水中化学需氧量测定方法——酸化吹气-重铬酸钾法的术语和定义、方法原理、干扰、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、结果计算、结果表示、质量保证和质量控制、废弃物的处理、注意事项的要求。

本文件适用于氯离子含量在1000 mg/L~100000 mg/L的地表水中化学需氧量的测定。对更高氯离子含量的样品可适当稀释后测定。

注：当取样体积为10.0 mL时，本方法的检出限为4 mg/L，测定下限为16 mg/L。当化学需氧量浓度超过50 mg/L时需稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HJ 84 水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高氯地表水 high-chlorine surface water

氯离子含量大于1000 mg/L的地表水。

3.2

化学需氧量 chemical oxygen demand (COD_{Cr})

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度，数值以毫克每升（mg/L）表示。

4 方法原理

在高氯离子水样中加入适宜浓度的硫酸，在加热及吹气条件下使氯离子以氯化氢（HCl）的形式释放出，达到驱除氯离子干扰的目的，产生的废气氯化氢（HCl）用一定浓度体积的氢氧化钠（NaOH）吸收避免外排至环境中。驱除氯离子后，在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，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，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

注1：在酸性吹气条件下，挥发性有机物易从水样中逸出，可能造成结果偏低。

注2：在酸性重铬酸钾条件下，除具有特殊结构的化合物如吡啶、芳烃等难以被氧化外，其余有机化合物在硫酸银催化作用下均可有效地被氧化。

5 干扰

本方法的主要干扰物为氯化物，大部分氯化物可通过酸化吹气后去除，残余的少量氯化物可在消解前加入硫酸汞溶液去除。

6 试剂和材料

警示：本文件所使用的硫酸具有腐蚀性，使用时避免吸入或接触皮肤。硫酸汞有毒，操作时应佩戴防护器具，应避免直接接触。样品前处理过程产生的氯化氢有腐蚀性，操作时应在通风橱中进行。

6.1 试剂

6.1.1 本文件实验用水应用符合 GB/T 6682 规定中要求的三级水标准。

6.1.2 试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，应按 GB/T 601、GB/T 603 的要求制备或使用市售溶液。

6.1.3 硫酸（优级纯）。

6.1.4 硫酸银（分析纯）。

6.1.5 硫酸溶液 I：4+1（v/v）。

6.1.6 硫酸溶液 II：1+9（v/v）。

6.1.7 氢氧化钠溶液：0.05 mol/L。称取 2.0 g 分析纯氢氧化钠于烧杯中，用水溶解并稀释至 1000 mL。

6.1.8 硫酸汞溶液：100 g/L。称取 10 g 分析纯硫酸汞，溶于 100 mL 硫酸溶液 II 中，混匀。

6.1.9 重铬酸钾标准储备液：0.250 mol/L。称取 12.258 g 于 120 °C±2 °C 的电烘箱中干燥至恒重的基准试剂重铬酸钾，溶于水中，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。保存于 4 °C 冰箱中，有效期为 6 个月。也可购买市售标准溶液。

6.1.10 重铬酸钾标准使用液：0.0250 mol/L。移取 50.00 mL 重铬酸钾标准储备液于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。保存于 4 °C 冰箱中，有效期为 2 个月。

6.1.11 硫酸亚铁铵标准储备液：0.05 mol/L。称取 19.5 g 分析纯硫酸亚铁铵，溶于水中，加入 10 mL 硫酸，待溶液冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。保存于 4 °C 冰箱中，有效期为 6 个月。

6.1.12 硫酸亚铁铵标准使用液：0.005 mol/L。移取 50.00 mL 硫酸亚铁铵标准储备液于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。保存于 4 °C 冰箱中，有效期为 2 个月。

6.1.13 每日临用前，必须用重铬酸钾标准使用液准确标定硫酸亚铁铵标准使用液的浓度。

6.1.14 取 5.00 mL 重铬酸钾标准使用液置于锥形瓶中，用水稀释至约 50 mL，缓慢加入 15 mL 硫酸，混匀，冷却后加 3 滴（约 0.15 mL）试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准使用液滴定，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）。硫酸亚铁铵标准使用液浓度按公式（1）计算：

$$C = \frac{5.00 \text{ mL} \times 0.0250 \text{ mol/L}}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——硫酸亚铁铵标准使用液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准使用液的体积，单位为毫升（mL）。

6.1.15 试亚铁灵指示剂溶液。称取 0.7 g 分析纯七水合硫酸亚铁，溶于 50 mL 水中，加入 1.5 g 分析纯 1,10-菲绕啉，搅拌至溶解，稀释至 100 mL，于棕色瓶中贮存。

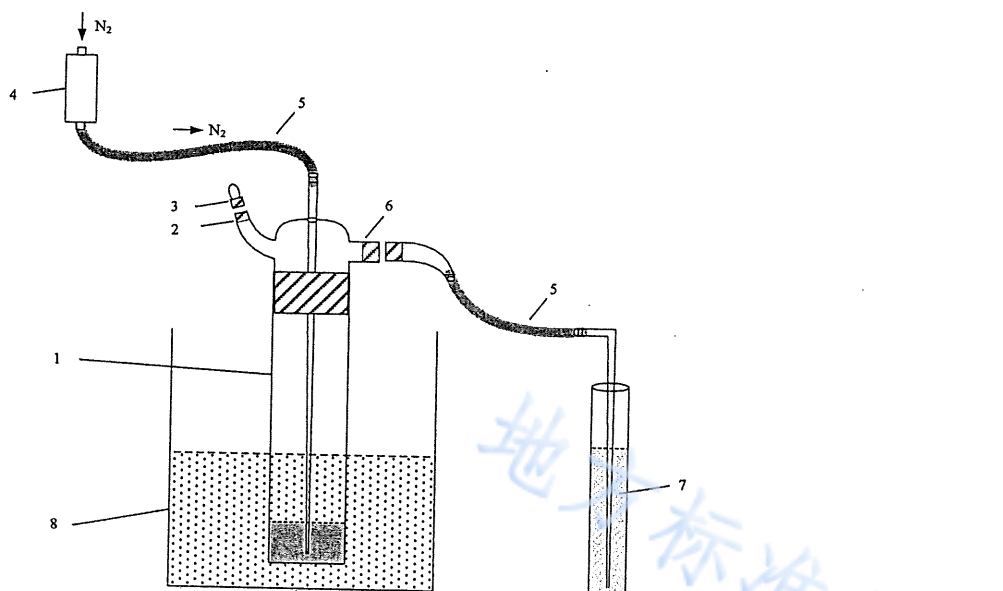
6.1.16 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：2.0824 mmol/L。称取 0.4251 g 于 105 °C±2 °C 的电烘箱中干燥 2 h 的基准试剂邻苯二甲酸氢钾，溶于水，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。保存于 4 °C 冰箱中，有效期为 2 个月。也可购买市售标准溶液。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD_{Cr} 值为 1.176 g 氧/克（即 1 g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176 g），故该标准溶液的理论 COD_{Cr} 值为 500 mg/L。

6.2 材料

防爆沸玻璃珠或沸石。

7 仪器设备

7.1 恒温水浴酸化吹气装置：见图 1。



标引序号说明：

1—— COD_{Cr} 消解瓶；

2——加酸口；

3——瓶塞；

4——氮气流量计，测量范围（0~500）mL/min；

5——连接管；

6——HCl出口；

7——NaOH吸收液；

8——70 °C水浴。

图1 恒温水浴酸化吹气装置

7.2 COD_{Cr}回流装置：可使用带有磨口尺寸为φ=40 mm、高度为18 cm（或21 cm）的250 mL磨口COD_{Cr}消解瓶的全玻璃回流装置。也可使用其它规格的COD_{Cr}消解瓶，使用前需进行验证。建议采用水冷或风冷全玻璃回流装置，其他等效冷凝回流装置亦可。

7.3 COD_{Cr}加热装置：COD_{Cr}回流装置配套的加热装置。

7.4 天平：感量为0.0001 g和0.01 g。

7.5 酸式滴定管：25 mL或50 mL。

7.6 电烘箱。

8 样品

应按照HJ/T 91中规定的要求进行水样的采集和保存。采集水样的体积不得少于100 mL。

采集的水样应置于棕色玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸至pH<2，置于4℃下避光保存，保存时间不超过5 d。

9 试验步骤

9.1 样品的测定

取10.0 mL充分摇匀的水样于COD_{Cr}消解瓶中，移至已提前预热至70℃±2℃的恒温水浴酸化吹气装置中，将消解瓶固定以保持稳定，按图1连接酸化吹气装置，氯化氢吸收管中加入50 mL氢氧化钠溶液。趁热从加酸口加入20 mL硫酸溶液 I，接通氮气，检查装置的气密性后，以400 mL/min的速度吹气50 min。

注1：吹气速度、吹气时间均可影响驱除氯离子的效果，可根据实验室情况优化吹气速度和吹气时间。

注2：氯离子以氯化氢形式经氮气吹出后会对环境造成危害，因此实验过程中可根据样品中氯离子的含量适当调整氢氧化钠吸收液的浓度和体积。

酸化吹气结束后，关闭氮气，取下连接管，取出COD_{Cr}消解瓶，向驱除氯离子后的样品中加入2 mL硫酸汞溶液、5.0 mL重铬酸钾标准使用液、0.15 g硫酸银、防爆沸玻璃珠或沸石，摇匀。

将COD_{Cr}消解瓶连接到回流装置冷凝管下端，不断旋动COD_{Cr}消解瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流2 h。

回流并冷却后，自冷凝管上端加入45 mL水冲洗冷凝管，取下COD_{Cr}消解瓶。

溶液冷却至室温后，加入3滴试亚铁灵指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准使用液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准使用液的消耗体积 V₁。

COD_{Cr}浓度>50 mg/L的样品可稀释后测定。

9.2 空白试验

按照9.1规定的步骤以10.0 mL实验用水代替水样进行空白试验，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积V₀。

10 结果计算

10.1 计算方法

样品中化学需氧量的含量以质量浓度ρ计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（2）计算：

$$\rho = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f \dots \dots \dots (2)$$

式中：

C ——硫酸亚铁铵标准使用液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准使用液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准使用液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——水样体积，单位为毫升（mL）；

f ——样品稀释倍数（若未对试样进行稀释，则 $f=1$ ）；

8000—— $1/4O_2$ 的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

10.2 结果表示

当 COD_{Cr} 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，保留三位有效数字。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验。

11.2 精密度控制

每批样品应做10%的平行样。若样品数少于10个，应至少做一个平行样。当 $COD_{Cr} \leq 10$ mg/L时，平行样的相对偏差不超过30%。当 COD_{Cr} 为10 mg/L~50 mg/L时，平行样的相对偏差不超过20%。当 $COD_{Cr} > 50$ mg/L时，平行样的相对偏差不超过10%。

11.3 准确度控制

每批样品测定时，应分析一个有证标准样品，其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求；或自配氯离子含量与样品相近的质控样品，当 $COD_{Cr} \leq 50$ mg/L 时，测定结果的相对误差在 $\pm 15\%$ 以内。当 50 mg/L $< COD_{Cr} \leq 100$ mg/L 时，测定结果的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内。当 $COD_{Cr} > 100$ mg/L 时，测定结果的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

12 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其他废弃物应集中密封存放，并附警示标志，委托有资质单位集中处理。

13 注意事项

13.1 消解时应使溶液缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热，会导致测定结果有误。爆沸的原因可能是加热过于激烈，或是防爆沸玻璃珠的效果不好。

13.2 试亚铁灵指示剂的加入量虽然不影响临界点，但应该尽量一致。当溶液的颜色先变为蓝绿色再变到红褐色即达到终点，几分钟后可能还会重现蓝绿色。

13.3 1,10-菲罗啉吞食有毒。对水生生物有极高毒性，可能对水体环境产生长期不良影响。应避免释放至环境中。

13.4 水样中氯离子浓度应按照 HJ 828—2017 附录 A 中的要求或按照 GB 11896、HJ 84 中描述的方法进行判定。

