

中华人民共和国国家标准

水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

GB 11914—89

Water quality—Determination of the chemical oxygen demand—
Dichromate method

1 主题内容与应用范围

本标准规定了水中化学需氧量的测定方法。

本标准适用于各种类型的含 COD 值大于 30 mg/L 的水样,对未经稀释的水样的测定上限为 700 mg/L。

本标准不适用于含氯化物浓度大于 1000 mg/L(稀释后)的含盐水。

2 定义

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。

3 原理

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。

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 试剂

除非另有说明,实验时所用试剂均为符合国家标准和分析纯试剂,试验用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸银(Ag_2SO_4),化学纯。

4.2 硫酸汞(HgSO_4),化学纯。

4.3 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

4.4 硫酸银-硫酸试剂:向 1L 硫酸(4.3)中加入 10 g 硫酸银(4.1),放置 1~2 天使之溶解,并混匀,使用前小心摇动。

4.5 重铬酸钾标准溶液:

4.5.1 浓度为 $C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.250\text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液:将 12.258 g 在 105℃干燥 2 h 后的重铬酸钾溶于水中,稀释至 1 000 mL。

4.5.2 浓度为 $C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.025\text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液:将 4.5.1 条的溶液稀释 10 倍而

成。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

4.6.1 浓度为 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.10 \text{ mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液:溶解 39 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于水中,加入 20 mL 硫酸(4.3),待其溶液冷却后稀释至 1000 mL。

4.6.2 每日临用前,必须用重铬酸钾标准溶液(4.5.1)准确标定此溶液(4.6.1)的浓度。

取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.5.1)置于锥形瓶中,用水稀释至约 100 mL,加入 30 mL 硫酸(4.3),混匀,冷却后,加 3 滴(约 0.15 mL)试亚铁灵指示剂(4.7),用硫酸亚铁铵(4.6.1)滴定溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色,即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量(mL)。

4.6.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算:

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V}$$

式中: V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数。

4.6.4 浓度为 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.010 \text{ mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液:将 4.6.1 条的溶液稀释 10 倍,用重铬酸钾标准溶液(4.5.2)标定,其滴定步骤及浓度计算分别与 4.6.2 及 4.6.3 条同。

4.7 邻苯二甲酸氢钾标准溶液, $C(\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824 \text{ mmol/L}$;称取 105℃时干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)0.4251 g 溶于水,并稀释至 1000 mL,混匀。以重铬酸钾为氧化剂,将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值为 1.176 g 氧/克(指 1 g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176 g)故该标准溶液的理论 COD 值为 500 mg/L。

4.8 1,10-菲绕啉(1,10-phenanthroline monohydrate)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 的水中,加入 1.5 g 1,10-菲绕啉,搅动至溶解,加水稀释至 100 mL。

4.9 防爆沸玻璃珠。

5 仪器

常用实验室仪器和下列仪器。

5.1 回流装置:带有 24 号标准磨口的 250 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。回流冷凝管长度为 300~500 mm。若取样量在 30 mL 以上,可采用带 500 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。

5.2 加热装置。

5.3 25 mL 或 50 mL 酸式滴定管。

6 采样和样品

6.1 采样

水样要采集于玻璃瓶中,应尽快分析。如不能立即分析时,应加入硫酸(4.3)至 $\text{pH} < 2$,置 4℃下保存。但保存时间不多于 5 天。采集水样的体积不得少于 100 mL。

6.2 试料的准备

将试样充分摇匀,取出 20.0 mL 作为试料。

7 步骤

7.1 对于 COD 值小于 50 mg/L 的水样,应采用低浓度的重铬酸钾标准溶液(4.5.2)氧化,加热回流以后,采用低浓度的硫酸亚铁铵标准溶液(4.6.4)回滴。

7.2 该方法对未经稀释的水样其测定上限为 700 mg/L,超过此限时必须经稀释后测定。

7.3 对于污染严重的水样,可选取所需体积 1/10 的试料和 1/10 的试剂,放入 10×150 mm 硬质玻璃

管中,摇匀后,用酒精灯加热至沸数分钟,观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色,应再适当少取试料,重复以上试验,直至溶液不变蓝绿色为止。从而确定待测水样适当的稀释倍数。

7.4 取试料(6.2)于锥形瓶中,或取适量试料加水至 20.0 mL。

7.5 空白试验:按相同步骤以 20.0 mL 水代替试料进行空白试验,其余试剂和试料测定(7.8)相同,记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_1 。

7.6 校核试验:按测定试料(7.8)提供的方法分析 20.0 mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液(4.7)的 COD 值,用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,必须寻找失败的原因,重复实验,使之达到要求。

7.7 去干扰试验:无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将使结果增加,将其需氧量作为水样 COD 值的一部分是可以接受的。

该实验的主要干扰物为氯化物,可加入硫酸汞(4.2)部分地除去,经回流后,氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物。

当氯离子含量超过 1 000 mg/L 时,COD 的最低允许值为 250 mg/L,低于此值结果的准确度就不可靠。

7.8 水样的测定:于试料(7.4)中加入 10.0 mL 重铬酸钾标准溶液(4.5.1)和几颗防爆沸玻璃珠(4.9),摇匀。

将锥形瓶接到回流装置(5.1)冷凝管下端,接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30 mL 硫酸银-硫酸试剂(4.4),以防止低沸点有机物的逸出,不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。

冷却后,用 20~30 mL 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后,取下锥形瓶,再用水稀释至 140 mL 左右。

溶液冷却至室温后,加入 3 滴 1,10-菲绕啉指示剂溶液(4.8),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)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滴定溶液的消耗毫升数 V_2 。

7.9 在特殊情况下,需要测定的试料在 10.0 mL 到 50.0 mL 之间,试剂的体积或重量要按表 1 作相应的调整。

表 1 不同取样量采用的试剂用量

样品量 mL	0.250NK ₂ Cr ₂ O ₇ mL	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ mL	HgSO ₄ g	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ • 6H ₂ O mol/L	滴定前体积 mL
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	200
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

8 结果的表示

8.1 计算方法

以 mg/L 计的水样化学需氧量,计算公式如下:

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

式中: C —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的浓度, mol/L;

V_1 —— 空白试验(7.4)所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 —— 试料测定(7.8)所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 —— 试料的体积, mL;

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

测定结果一般保留三位有效数字,对 COD 值小的水样(7.1),当计算出 COD 值小于 10 mg/L 时,应表示为“COD<10 mg/L”。

8.2 精密度

8.2.1 标准溶液测定的精密度

40 个不同的实验室测定 COD 值为 500 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾(4.7)标准溶液,其标准偏差为 20 mg/L,相对标准偏差为 4.0%。

8.2.2 工业废水测定的精密度(见表 2)。

表 2 工业废水 COD 测定的精密度

工业废水 类型	参加验证的 实验室个数	COD 均值,mg/L	实验室内相 对标准偏差,%	实验室间相对 标准偏差,%	实验室间总相 对标准偏差,%
有机废水	5	70.1	3.0	8.0	8.5
石化废水	8	398	1.8	3.8	4.2
染料废水	6	603	0.7	2.3	2.4
印染废水	8	284	1.3	1.8	2.3
制药废水	6	517	0.9	3.2	3.3
皮革废水	9	691	1.5	3.0	3.4

附加说明:

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市化工研究院负责起草。

本标准的主要起草人尹洧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。