

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/ T 132 — 2003

高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法

High-chlorine wastewater—Determination of chemical oxygen
demand—Potassium iodide alkaline Permanganate method

2003 - 09 - 30 发布

2004 - 01 - 01 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前言 iv

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语与定义 1

4 原理 1

5 试剂 1

6 仪器 2

7 样品的采集与保存 2

8 样品的预处理 2

9 干扰的消除 3

10 步骤..... 3

11 结果的表示..... 3

12 精密度..... 3

附录 A（规范性附录） 废水 *K* 值的测定 4

附录 B（资料性附录） 注意事项 5

前 言

目前执行的《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》(GB 11914—89)不适用于含氯化物浓度大于 1 000 mg/L (稀释后) 的废水,《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001) 只适用于氯离子含量小于 20 000 mg/L 的高氯废水中 COD 的测定,一些行业和企业(如石油企业)排放的工业废水中氯离子浓度高达几万至十几万毫克每升,高浓度氯离子对 COD 的测定造成严重的正干扰,目前发布的监测方法无法准确监测这类废水中的 COD,影响了环境执法和监督。为此在开展这类废水 COD 测定方法的基础上,特制定本标准。

本方法适宜于测定油气田氯离子含量高达几万或十几万毫克每升高氯废水中的 COD,方法的最低检出限 0.2 mg/L,测定上限为 62.5 mg/L。

本标准由中国石油天然气集团公司环境监测总站负责起草。中国石油天然气股份公司塔里木油田分公司质量安全环保处、新疆维吾尔自治区环境监测站、中国石油天然气股份公司塔里木油田分公司环境监测站、中国石油天然气股份公司冀东油田分公司环境监测站、中国石油天然气股份公司西南油气田分公司环境监测站、中国石油天然气股份公司辽河油田分公司环境监测站、中国石油天然气股份公司大连石化分公司环境监测站等单位参加。

本标准附录 A 是规范性附录,附录 B 是资料性附录。

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

碘化钾碱性高锰酸钾法

1 范围

本标准规定了高氯废水化学需氧量的测定方法，本方法适用于油气田和炼化企业氯离子含量高达几万至十几万毫克每升高氯废水化学需氧量（COD）的测定。方法的最低检出限 0.20 mg/L，测定上限为 62.5 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的条文通过本标准的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 术语与定义

下列定义适用于本标准。

3.1 高氯废水

氯离子含量大于 1 000 mg/L 的废水。

3.2 $COD_{OH \cdot KI}$

在碱性条件下，用高锰酸钾氧化废水中的还原性物质（亚硝酸盐除外），氧化后剩余的高锰酸钾用碘化钾还原，根据水样消耗的高锰酸钾的量，换算成相对应氧的质量浓度。记为 $COD_{OH \cdot KI}$ 。

3.3 K 值

碘化钾碱性高锰酸钾法测定的样品氧化率与重铬酸盐法（GB 11914—89）测定的样品氧化率的比值。

4 原理

在碱性条件下，加一定量高锰酸钾溶液于水样中，并在沸水浴上加热反应一定时间，以氧化水中的还原性物质。加入过量的碘化钾还原剩余的高锰酸钾，以淀粉做指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，换算成氧的浓度，用 $COD_{OH \cdot KI}$ 表示。

5 试剂

除特殊说明外，所用试剂均为分析纯试剂，所用纯水均指不含有机物蒸馏水。

5.1 不含有机物蒸馏水

向 2 000 ml 蒸馏水中加入适量碱性高锰酸钾溶液，进行重蒸馏，蒸馏过程中，溶液应保持浅紫红色。弃去前 100 ml 馏出液，然后将馏出液收集在具塞磨口玻璃瓶中。待蒸馏器中剩下约 500 ml 溶液时，停止收集馏出液。

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

5.3 硫酸溶液，1 + 5。

5.4 50% 氢氧化钠溶液

- 称取 50 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于水中, 用水稀至 100 ml, 贮于聚乙烯瓶中。
- 5.5 高锰酸钾溶液 $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$
- 称取 1.6 g 高锰酸钾溶于 1.2 L 水中, 加热煮沸, 使体积减少到约 1 L, 放置 12 h, 用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤, 滤液贮于棕色瓶中。
- 5.6 10% 碘化钾溶液
- 称取 10.0 g 碘化钾 (KI) 溶于水中, 用水稀释至 100 ml, 贮于棕色瓶中。
- 5.7 重铬酸钾标准溶液 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.025 0 \text{ mol/L}$
- 称取于 105 ~ 110℃ 烘干 2 h 并冷却至恒重的优级纯重铬酸钾 1.225 8 g, 溶于水, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。
- 5.8 1% 淀粉溶液
- 称取 1.0 g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 再用刚煮沸的水冲稀至 100 ml。冷却后, 加入 0.4 g 氯化锌防腐或临时现配。
- 5.9 硫代硫酸钠溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.025 \text{ mol/L}$
- 称取 6.2 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2 g 碳酸钠, 用水稀释至 1 000 ml, 贮于棕色瓶中。使用前用 0.025 0 mol/L 重铬酸钾标准溶液标定, 标定方法如下:
- 于 250 ml 碘量瓶中, 加入 100 ml 水和 1.0 g 碘化钾, 加入 0.025 0 mol/L 重铬酸钾溶液 10.00 ml、再加 1 + 5 硫酸溶液 5 ml 并摇匀, 于暗处静置 5 min 后, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪去为止, 记录用量。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c = 10.00 \times 0.025 0 / V \tag{1}$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol/L);
 V ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)。

- 5.10 30% 氟化钾溶液
- 称取 48.0 g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 用水稀释至 100 ml, 贮于聚乙烯瓶中。
- 5.11 4% 叠氮化钠溶液
- 称取 4.0 g 叠氮化钠 (NaN_3) 溶于水中, 稀释至 100 ml, 贮于棕色瓶中, 暗处存放。

6 仪器

- 6.1 沸水浴装置。
- 6.2 碘量瓶, 250 ml。
- 6.3 棕色酸式滴定管, 25 ml。
- 6.4 定时钟。
- 6.5 G-3 玻璃砂芯漏斗。

7 样品的采集与保存

水样采集于玻璃瓶后, 应尽快分析。若不能立即分析, 应加入硫酸调节 $\text{pH} < 2$, 4℃ 冷藏保存并在 48 h 内测定。

8 样品的预处理

- 8.1 若水样中含有氧化性物质, 应预先于水样中加入硫代硫酸钠去除。即先移取 100 ml 水样于 250 ml 碘量瓶中, 加入 50% 氢氧化钠 0.5 ml 溶液, 摇匀。加入 4% 叠氮化钠溶液 0.5 ml, 摇匀后按 10.4 至 10.6 步骤测定。记录硫代硫酸钠溶液的用量。
- 8.2 另取水样, 加入 8.1 节中硫代硫酸钠溶液的用量, 摇匀, 静置。之后按照操作步骤 10 测定。

9 干扰的消除

水样中含 Fe^{3+} 时，可加入 30% 氟化钾溶液消除铁的干扰，1 ml 30% 氟化钾溶液可掩蔽 90 mg Fe^{3+} 。溶液中的亚硝酸根在碱性条件下不被高锰酸钾氧化，在酸性条件下可被氧化，加入叠氮化钠消除干扰。

10 步骤

10.1 吸取 100 ml 待测水样（若水样 $\text{COD}_{\text{OH} \cdot \text{KI}}$ 高于 12.5 mg/L，则酌情少取，用水稀释至 100 ml）于 250 ml 碘量瓶中，加入 50% NaOH 溶液 0.5 ml，摇匀。

10.2 加入 0.05 mol/L 高锰酸钾溶液 10.00 ml，摇匀。将碘量瓶立即放入沸水浴中加热 60 min（从水浴重新沸腾起计时）。沸水浴液面要高于反应溶液的液面。

10.3 从水浴中取出碘量瓶，用冷水冷却至室温后，加入 4% 叠氮化钠溶液 0.5 ml，摇匀。

10.4 加入 30% 氟化钾溶液 1 ml，摇匀。

10.5 加 10% 碘化钾溶液 10.00 ml，摇匀。加入 (1+5) 硫酸 5 ml，加盖摇匀，暗处置 5 min。

10.6 用 0.025 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好消失，尽快记录硫代硫酸钠溶液的用量。

10.7 空白实验

另取 100 ml 水代替试样，按照 10.1 至 10.6 步骤做全程序空白，记录滴定消耗的硫代硫酸钠溶液的体积。

11 结果的表示

水样的 $\text{COD}_{\text{OH} \cdot \text{KI}}$ 按下式计算：

$$\text{COD}_{\text{OH} \cdot \text{KI}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = (V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1000 / V \quad (2)$$

式中： V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)；

V_1 ——试样消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)；

c ——硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L)；

V ——试样体积 (ml)；

8——氧的摩尔质量 (g/mol)。

12 精密度

8 个实验室对 COD_{Cr} 为 72.0 ~ 175 mg/L ($\text{COD}_{\text{OH} \cdot \text{KI}}$ 含量为 39.1 ~ 95.0 mg/L)，氯离子浓度为 5000 ~ 120000 mg/L 的六个统一标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.4% ~ 5.8%，实验室内相对标准偏差为 4.6% ~ 9.6%。

附 录 A
(规范性附录)
废水 K 值的测定

由于碘化钾碱性高锰酸钾法与重铬酸盐法氧化条件不同，对同一样品的测定值也不相同，而我国的污水综合排放标准中 COD 指标是指重铬酸盐法的测定结果。通过求出碘化钾碱性高锰酸钾法与重铬酸盐法间的比值 K ，可将碘化钾碱性高锰酸钾法的测定结果换算成重铬酸盐法的 COD_{Cr} 值来衡量水体的有机物污染状况。

当该类废水中氯离子浓度高至重铬酸盐法无法测定时，使用废水中主要还原性物质（例如，油气田废水主要是原油和破乳剂）来测定。

A. 1 K 值的求得

分别用重铬酸盐法和碘化钾碱性高锰酸钾法测定有代表性的废水样品（或主要污染物质）的需氧量 O_1 、 O_2 ，确定该类废水的 K 值，按下式计算。

$$\begin{aligned} K &= O_2/O_1 \\ &= SOD_2/SOD_1 \end{aligned} \tag{1}$$

若水样中含有几种还原性物质，则取它们的加权平均 K 值作为水样的 K 值。

A. 2 用该类废水的 K 值换算废水样品的化学需氧量

$$COD_{Cr} = COD_{OH \cdot KI} / K \tag{2}$$

附 录 B
(资料性附录)
注 意 事 项

B.1 当水样中含有悬浮物质时，摇匀后分取。

B.2 水浴加热完毕后，溶液仍应保持淡红色，如变浅或全部褪去，说明高锰酸钾的用量不够。此时，应将水样再稀释后测定。

B.3 若水样中含铁，在加入 1 + 5 硫酸酸化前，加 30% 氟化钾溶液去除。若水样中不含铁，可不加 30% 氟化钾溶液。

B.4 亚硝酸盐只有在酸性条件下才被氧化，在加入 1 + 5 硫酸前，先加入 4% 叠氮化钠溶液将其分解。若样品中不存在亚硝酸盐，可不加叠氮化钠溶液。

B.5 以淀粉作指示剂时，应先用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈浅黄色后，再加入淀粉溶液，继续用硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色恰好消失，即为终点。淀粉指示剂不得过早加入。滴定近终点时，应轻轻摇动。

B.6 淀粉指示剂应用新鲜配置的，若放置过久，则与 I_2 形成的络合物不呈蓝色而呈紫色或红色，这种红紫色络合物在用硫代硫酸钠滴定时褪色慢，终点不敏锐，有时甚至看不见显色效果。
