



IS 71.100.99
74

Q/0500SGC

山东国瓷功能材料股份有限公司企业标准

Q/0500SGC 005—2020

高氯高氨废水 化学需氧量的测定 密封消解法

High chloride high ammonia wastewater-Determination of chemical oxygen
demand-Seal digest method

2020 -12- 23 发布

2020 - 12 - 30 实施

山东国瓷功能材料股份有限公司 发布



前 言

本标准的编写是按照 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》的有关规定进行。

本标准由山东国瓷功能材料股份有限公司技术中心提出并归口。

本标准起草单位：山东国瓷功能材料股份有限公司。

本标准主要起草人：宋锡滨、徐姗姗、朱恒、尚树芳、邢晶

本标准首次发布。

企业标准信息公共服务平台
2020年12月23日 12点17分

企业标准信息公共服务平台
公开
2020年12月23日 12点17分



高氯高氨废水 化学需氧量的测定 密封消解法

1 范围

本标准规定了高氯高氨废水中化学需氧量（COD）的测定方法。

本标准适用于钛酸钡、氧化锆、铈锆、分子筛等无机非金属材料生产过程中产生的高氯高氨废水中化学需氧量的测定。其中氯离子浓度不超过 2000mg/L， COD_{Cr} 值小于 50mg/L。

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，仅所注日期的版本适用于文件。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 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 31195-2014 高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法

HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

3 定义和符号

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 高氯高氨废水

钛酸钡、氧化锆、铈锆、分子筛等无机非金属材料生产过程中产生的含氯和铵离子的废水。

3.2 化学需氧量（ COD_{Cr} ）

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸钾盐相对应的氧的质量浓度，以 mg/L 表示。

4 一般规定

本标准中所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5 方法原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液（低浓度），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，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

6 干扰及消除



钛酸钡、氧化锆、铈锆、分子筛等无机非金属材料生产过程中产生较高浓度的氯离子和铵离子，废水中的 COD 主要表征水体的有机污染程度。当水样中含氯离子不含铵离子时，氯离子对 COD 的测定产生正干扰；当水样中不含氯离子，含铵离子时，铵离子对 COD 的测定不产生干扰；当铵离子和氯离子共存于水样时，铵离子与氯离子一同对 COD 测定产生正干扰。

废水中存在两种干扰物，氯离子和铵离子；氯离子可以通过加入硫酸汞掩蔽，但铵离子会使测试的 COD 值偏高。采用 0.025mol/L 的重铬酸钾溶液，因氧化性较低，对铵根离子的氧化性弱，可以基本消除铵根离子造成的影响。

7 试剂及材料

警告：浓硫酸具有极高的腐蚀性，可对人体造成灼伤，使用时应注意防护。

7.1 浓硫酸 (H_2SO_4)。

7.2 铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。

7.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)。

7.4 硫酸汞 (HgSO_4)。

7.5 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)。

7.6 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$)。

7.7 硫酸溶液：10%（质量分数）。

7.8 重铬酸钾标准溶液： $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$ 。

先配制 $C=0.250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液，再稀释 10 倍可得 $C=0.0250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液。 $C=0.250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液配制方法：准确称取已预先于 120°C 干燥 2h 的基准或优级纯试剂重铬酸钾 12.258g 溶于水中稀释至 1000ml，摇匀。

7.9 邻苯二甲酸氢钾标准使用液： $\text{COD}_{\text{Cr}}=40\text{mg/L}$ 。

称取 0.8502g 邻苯二甲酸氢钾（预先在 $110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 2h，置于干燥器中冷却至室温）用少量二次蒸馏水溶解后，移入 1000ml 容量瓶，用二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀后作为储备液备用。量取 10.0ml 储备液于 250ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.10 硫酸银-硫酸溶液：1%（质量分数）。

称取 5g 硫酸银（7.3），溶于 500ml 浓硫酸中，摇匀，放置 24h 后使用。存放于暗处，使用前小心摇动。



7.11 硫酸汞-硫酸溶液：1%（质量分数）。

取 15g 硫酸汞（7.4）粉末溶于 150ml 质量分数为 10%的硫酸（7.7）中，摇匀。

7.12 硫酸亚铁铵标准溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ， $C \approx 0.0010\text{mol/L}$ 。

先配制 $C \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液，再稀释 100 倍就能得到 $C \approx 0.0010\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液。 $C \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液配制方法：溶解 39g 硫酸亚铁铵于水中，加入 20ml 硫酸，待其溶液冷却后稀释至 1000ml。存放于暗处，有效期为三个月。

每次临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（7.8）准确标定硫酸亚铁铵溶液（7.12）的浓度。

取 0.75ml 重铬酸钾标准溶液（7.8）置于锥形瓶中，加纯水 10ml，加入 2.25ml 硫酸，混匀，冷却后，加 3 滴 1.10-菲绕啉指示剂溶液（稀释 10 倍），用硫酸亚铁铵滴定，溶液的颜色由黄色变为蓝绿色，继续滴定则变为红褐色，即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量 V ，按公式（1）计算硫酸亚铁铵的浓度 C 。

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.75 * c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) / V \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ ——重铬酸钾标准滴定溶液（见 7.8）的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，单位为毫升（ml）。

7.13 试亚铁灵指示剂。

1.10-菲绕啉指示剂溶液。溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁于 50ml 的水中，加入 1.5g 1.10-菲绕啉，搅拌至溶解，加水至 100ml 后稀释 10 倍，贮于棕色瓶内。

8 仪器和设备

8.1 密封消解仪：最高温度 $> 150^\circ\text{C}$ 。

8.2 密封消解管：玻璃材质，容量 $> 10\text{ml}$ 。

8.3 分析天平：量感为 0.0001g。

8.4 酸式滴定管：50ml。

8.5 移液枪：5ml 或 1ml。

9 分析步骤

9.1 样品测定

根据 Cl 浓度对样品进行稀释后，使用 5ml 移液枪移取 1.5ml 待测溶液于密封消解管中。继续使用 5ml 移液枪移取 1.5ml 硫酸汞溶液，再使用 1ml 移液枪移取 0.75ml 重铬酸钾标准溶液。



使用 5ml 移液枪移取 2.25ml 硫酸银-硫酸试剂于密封消解管中，拧紧瓶盖。打开密封消解仪电源，程序进行升温至 150℃；用水清洗密封消解管外壁，并用无尘纸擦干；拿住管盖的部分，上下颠倒，摇匀管内液体。等消解仪温度达到 150℃，将其放入已经预热的消解仪中，盖上保护盖。如配制溶液变为蓝绿色即为 COD 值较大，需将待测液稀释后再次配制、测试。消解时间 2h，完成后，等待温度降低至 120℃以下，将消解管取出放置于试管架上；关闭消解仪；

冷却后，将试剂瓶内溶液倒入锥形瓶内，用纯水冲洗试剂瓶 3-4 次，将溶液完全转到锥形瓶中。

待溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1.10-菲绕啉指示剂，用标定好的硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色变为蓝绿色，继续滴定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量 V₁。

9.2 空白试验

按 9.1 相同步骤以 1.5ml 纯水代替水样做空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 V₀。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按公式（2）计算样品中化学需氧量的质量浓度ρ（mg/L）。

$$COD_{Cr}=F \cdot C(V_1-V_0) \cdot 8000/V_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；
- V₀ ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；
- V₁ ——待测溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；
- V₂ ——水样的体积，ml；
- F ——样品稀释倍数。

10.2 结果表示

COD_{Cr}测定结果<50mg/L，保留至整数位。

11 方法的精密度

在重复性条件下，铵离子浓度为 1000ppm，氯离子浓度为 2000ppm，COD_{Cr}=20mg/L 的样品进行 COD 测定，相对标准偏差（n=14）≤0.09；铵离子浓度为 1000ppm，氯离子浓度为 2000ppm，COD_{Cr}=50mg/L 的样品进行 COD 测定，相对标准偏差（n=10）≤0.04。

12 质量保证与控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验。

12.2 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。平行样的相对偏差不得超过±10%。

12.3 准确度控制

每批样品测定时，应分析一个质控样品（见 7.9），其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求，确保样品测定结果的准确性。

企业标准信息公共服务平台
公开
2020年12月23日 12点17分

企业标准信息公共服务平台
公开
2020年12月23日 12点17分