

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

国家环境保护总局关于发布  
环境保护行业标准《高氯废水 化学需氧量的测定  
碘化钾碱性高锰酸钾法》的公告

环发〔2003〕161号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，加强环境管理，保护水环境，现批准《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》为环境保护行业标准，并予以发布。

标准编号、名称如下：

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

该标准为推荐性标准，由中国环境科学出版社出版，自2004年1月1日起实施。

特此公告。

2003年6月30日

## 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 法用	2
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) 校准天值的测定	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1 600 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几十万毫克/L,高浓度氯离子对COD的测定造成严重干扰,目前发布的监测方法无法准确监测这类废水中的COD,影响了环境热值监测。为此在开编这类废水COD测定方法的基础上,特制定本标准。

本方法适用于测定排气中氯离子含量高达几万或几十万毫克/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有限公司湛江本部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有限公司塔里木油田分公司环境监测站,中国石油天然气股份有限公司冀东油田分公司环境监测站,中石油天然气股份有限公司渤海气田分公司环境监测站,中国石油天然气股份有限公司辽河油田分公司环境监测站,中国石油天然气股份有限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为规范性附录,附录B为资料性附录。

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,本方法适用于氯气和氯化氢化学需氧量高达几万至十几万毫克/升高氯废水化学需氧量(COD)的测定。方法的最低检出限 $0.20\text{ mg/L}$ ,测定上限为 $62.5\text{ mg/L}$ 。

### 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,与本标准同等效力。  
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 $1000\text{ mg/L}$ 的废水。

#### 3.2 $\text{COD}_{\text{Mn}}$

在酸性条件下,用高锰酸钾氧化废水中的还原性物质(亚硝酸盐除外),氧化时剩余的高锰酸钾经碘化钾还原,根据水样消耗的高锰酸钾量,换算成相对应的质量浓度,记为 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 。

#### 3.3 $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

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碘,换算成氧的质量,用 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 表示。

### 5 试剂

除特殊说明外,所用试剂均为分析纯试剂,所用试剂均而不含有有机物杂质。

#### 5.1 不含有机物的蒸馏水

取 $2000\text{ mL}$ 蒸馏水中加入适量碱性高锰酸钾溶液,进行煮沸,煮沸过程中,溶液应保持浅紫红色,弃去前 $100\text{ mL}$ 溶液,然后将馏出液收集在具塞棕色玻璃瓶中,将蒸馏器中剩下列 $500\text{ mL}$ 溶液时,停止收集馏出液。

#### 5.2 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), $\rho=1.84\text{ g/mL}$

#### 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, 用水稀释至 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 2 h, 用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤, 滤液贮于棕色瓶中。

#### 5.6 10% 砷化钾溶液

称取 10.0 g 砷化钾 (KJ) 溶于水中, 用水稀释至 100 ml, 贮于棕色瓶中。

#### 5.7 亚砷酸钾标准溶液 $c(1/6\text{K}_2\text{AsO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$

称取于 105—110℃ 烘干 2 h 并冷却至恒重的砷酸钾基准物 1.225 g, 溶于水, 移入 100 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 氯化钙使成稳定的溶液。

#### 5.9 硫代硫酸钠溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025 \text{ mol/L}$

称取 6.2 g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于煮沸冷却的水中, 加入 0.2 g 碘酸钾, 用水稀释至 100 ml, 贮于棕色瓶中。按用量用 0.025 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 mol/L 重铬酸钾溶液 10.00 ml, 再经 1+5 硫酸溶液 5 ml 稀释, 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:

$$c = 10.00 \times 0.025 / V \quad (1)$$

式中:  $c$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol/L);

$V$ ——滴定时的耗硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)。

#### 5.10 30% 氯化钾溶液

称取 48.0 g 氯化钾 ( $\text{K}^+2\text{H}_2\text{O}$ ) 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<sub>3</sub>) 溶于水中, 稀释至 100 ml, 贮于棕色瓶中, 避光存放。

## 6 仪器

- 1 分光光度计;
- 2 容量瓶, 250 ml;
- 3 棕色瓶式滴定管, 25 ml;
- 4 淀粉筛;
- 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 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 容量瓶中, 加入 50% 氢氧化钠 0.8 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, 记录硫代硫酸钠的溶液用量。

8.2 另取水样, 加入 8.1 步骤硫代硫酸钠的用量, 摇匀, 静置, 之后按照操作步骤 10 测定。

## 9 干扰的消除

本样中含 $\text{Fe}^{2+}$ 时,可加入30%氯化钾溶液消除铁的干扰,1 ml 30%氯化钾溶液可耐受90 mg $\text{Fe}^{2+}$ 。溶液中的亚硫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,加入过量氯化钾消除干扰。

## 10 步骤

- 10.1 吸取100 ml待测水样(若水样 $\text{COD}_{\text{MnO}_2}$ 高于12.5 mg/L,则酌情少取,加水稀释至100 ml)于250 ml容量瓶中,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,将锥形瓶立即放入沸水浴中加热60 min(从水浴重新沸腾计时),沸水浴液面要高于反应液液面。
- 10.3 从水浴中取出锥形瓶,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%氯化钾溶液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,静置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碘化溶液,继续滴定至蓝色刚好消失,尽快记录硫代硫酸钠溶液消耗量。
- 10.7 空白实验

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

## 11 结果的表示

本方法的 $\text{COD}_{\text{MnO}_2}$ 按下式计算:

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

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体积(ml);

$c$ ——硫代硫酸钠溶液浓度(mol/L);

$V$ ——试样体积(ml);

$N$ ——其物质的量(g/mol)。

## 12 精密度

8个平行测定 $\text{COD}_{\text{MnO}_2}$ 为72.0~115 mg/L( $\text{COD}_{\text{MnO}_2}$ 含量为39.1~55.0 mg/L),氯离子浓度为5 000~120 000 mg/L,均按统一标准样品进行测定,实验室内相对标准偏差为4.4%~5.8%,实验室间相对标准偏差为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亦不相同。我国因污水综合排放标准中 COD 指标是着重铬酸盐的测定结果,通过采用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,以此来表示水体的有机污染状况。

当该类废水中氯离子浓度高至重铬酸盐法无法测定时,使用该类水中还原性物质(例如,硫化物废水主要是原油和硫制剂)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)所需氧量  $O_1$ 、 $O_2$ , 确定该类废水的 K 值,按式(1)计算。

$$K = O_1 / O_2 = SO_2 / SO_5 \quad (1)$$

若水样中含有几种还原性物质,则按它们物质的平均 K 值作为水样的 K 值。

#### A.2 用该类废水的 K 值换算废水标高的化学需氧量

$$CO_2 = CO_{Cr} \times K \quad (2)$$



附 录 B  
(资料性附录)  
注 意 事 项

- B.1 当本样中含有悬浮物质时，应均匀分散。
- B.2 本消加热完毕后，溶液应保持淡红色，如变浅或全部褪去，说明高锰酸钾已过量，此时，应将本样再稀释后测定。
- B.3 若本样中含铁，在加入1+5硫酸酸化后，加30倍氯化钾溶液去除。若未知本水样中是否含30倍氯化钾溶液。
- B.4 亚硝酸盐只有在酸性条件下才被氧化，在加入1+5硫酸后，先加入4%叠氮化钠溶液使其分解。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。滴定至终点时，应轻轻振荡。
- B.6 淀粉指示剂应用新鲜配置的。若放置过久，则与I<sub>2</sub>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，终点不明显，有时甚至有不显色效果。