

版权所有 · 禁止翻制、电子发售

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2835—2011

进出口危险化学品安全试验 化学降解需氧量(COD)测定

Safety test method of import and export dangerous chemicals—
Determination of the chemical oxygen demand (COD)

2011-02-25 发布

2011-07-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

版权所有 · 禁止翻制、电子发售

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 的规则起草。

本标准修改采用 ISO 6060:1989《水质 判定化学需氧量》(英文版)。

在标准文本格式上按照 GB/T 1.1—2009 的要求进行了编辑性修改：

——将其介绍部分作为标准的引言部分；

——将原标准的第一部分范围的 4~6 段作为本标准的 4.1.4。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准的起草单位：中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准的主要起草人：车礼东、郭兵、黄红花、卢健、冯真真、于晓。

引 言

由重铬酸盐法判定化学需氧量(COD),可以认为是理论需氧量的一种合适的测量方法,例如在有机组分变为无机最终产物过程中总化学氧化的耗氧量(见 4.7)。实验结果接近理论值的程度主要取决于氧化过程的完善情况。大量有机化合物的氧化程度在 90%~100%。对于大多数水来说,例如城市废水,COD 值是测量理论需氧量的一个现实方法。对于其他含大量在实验条件下很难氧化的物质的水来说(见 4.7),COD 值是测量理论需氧量的一个较差方法。一些工业废水可能是这种情况。

因此 COD 的重要性取决于所研究的水的成分。当判断由本标准中说明的方法得到的结果时,这一点应被记住。

进出口危险化学品安全试验 化学降解需氧量(COD)测定

1 范围

本标准规定了用重铬酸盐法判定化学需氧量(COD)。

本标准适用于 COD 在 30 mg/L~700 mg/L 的水,其中氯化物的含量不应超过 1 000 mg/L。一个满足这些条件的水样可直接用于分析。如果 COD 值超过 700 mg/L,那么样品应被稀释。基于最大精确的考虑,样品的 COD 值应在 300 mg/L~600 mg/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,仅注日期的版本适用于本文件。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。

ISO 385 实验室玻璃器皿 滴定管 第一部分:通用要求

ISO 5790:1979 工业使用的无机化学品 判定氯化物含量的通用方法 汞液滴定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化学需氧量 chemical oxygen demand; COD

当一种水的样品用重铬酸盐氧化剂在特定条件下处理时,由溶解和悬浮物质消耗的重铬酸盐的量所等同的氧气的质量浓度。

4 主要技术规范

4.1 原则

4.1.1 在一段固定时间内,将定量的物质溶解或分散在水中,将此水溶液在含有已知量的重铬酸钾和银催化剂的浓硫酸中,在硫化汞存在下回流。在这段时间内部分重铬酸盐由于可氧化材料的存在而减少了。剩余的重铬酸盐用硫酸铁铵滴定。由减少的重铬酸盐的量计算 COD 值。

4.1.2 1 mol 重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)相当于 1.5 mol 氧气(O_2)。

4.1.3 如果试验部分包含多于 1 000 mg/L 的氯化物,则应采用一个经过修改的步骤¹⁾。

4.1.4 在给定的反应条件下,有机组分被广泛的氧化。一些含有特定结构元素(例如:吡啶核、四氮化合物)的化合物除外。挥发性的疏水物质可能会蒸发并因此避免被氧化。在反应条件下被氧化的无机化合物例如:

1) 对于包含多于 1 000 mg/L 的氯化物的样品来说,修改的步骤应在 ISO/TC 147/SC 2 中研究。对于 30 mg/L 以下的低等级 COD 来说,其步骤也在研究中。

- 溴化物离子,碘化物离子;
- 特定硫化合物;
- 亚硝酸盐离子;
- 特定金属化合物。

从另一方面来说,特定化合物在反应条件下可能与氧化剂反应。根据实验结果的使用,应考虑到这些情况。

对于实验干扰,尤其是氯化物的干扰,见 4.7。

4.2 试剂和材料

4.2.1 警告

4.2.1.1 此方法包含硫酸和重铬酸盐浓溶液的操作和沸腾。防护服、防护手套和全面罩是必需的。若发生撒漏现象,立即用大量水清洗是最简单最有效的补救方法。

4.2.1.2 将浓硫酸沿玻璃棒,缓缓注入水中,并不停搅拌,防止浓硫酸飞溅伤人。

4.2.1.3 制备和操作含有硫化银和硫化汞的溶液时应小心,这些物质有毒。

4.2.1.4 试验中所使用的试剂含有汞、银和铬盐。应根据国家或当地规定来处理用过的试剂(见 ISO 5790:1979 附录 B)。

4.2.2 试验用水

4.2.2.1 在分析中,只使用经过认可的分析级试剂和蒸馏水或相同纯度的水。

4.2.2.2 水的质量对于实验结果的准确性有重要影响。通过测试空白样品和相似的平行试验来检查水的质量(见 4.5.2),试验中水不沸腾,别的步骤与所述的方法一致。注意在两种情况下硫酸铁铵溶液的消耗量。如果相差 0.5 mL 以上,则说明水质较差。对于判定 100 mg/L 以下的 COD 值来说,此差别应不超过 0.2 mL。蒸馏水的质量可以通过从一个被重铬酸钾或高锰酸钾酸化的溶液中再蒸馏来改善。再蒸馏中使用全玻璃蒸馏设备。

4.2.3 浓度为 4 mol/L 的硫酸

小心的在 500 mL 水中加入 220 mL 的硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。冷却后稀释至 1 000 mL。

4.2.4 硫酸银-硫酸溶液

在 35 mL 水中加入 10 g 硫酸银(Ag_2SO_4),再加入 965 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。静置 1 d~2 d 以便溶解,可以通过搅拌来加速溶解过程。

4.2.5 含有汞盐的重铬酸钾标准参考溶液

浓度为 0.040 mol/L。将 80 g 硫酸汞溶于 800 mL 水中。小心加入 100 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。冷却后加入 11.768 g 重铬酸钾,并将溶液在 105 °C 下干燥 2 h。将此溶液转移至容量瓶中并稀释至 1 000 mL。此溶液应至少静置 1 个月以使其稳定。

注:重铬酸盐溶液可不加汞盐来制备。在这种情况下,4.5.1 中当加入重铬酸钾(见 4.2.5)之前,在实验部分加入 0.4 g 的硫酸汞并混合均匀。

4.2.6 硫酸铁铵标准滴定溶液

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度约为 0.12 mol/L。在水中溶解 47.0 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。加入 20 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。冷却后加水溶解至 1 000 mL。此溶液应每天按照以下步骤

版权所有 · 禁止翻制、电子发售

进行标准化:用硫酸溶液(见 4.2.3)稀释 10.0 mL 重铬酸钾溶液(见 4.2.5)至 100 mL。用硫酸铁铵滴定此溶液以标准化。加入 2 滴或 3 滴邻菲咯啉亚铁离子(见 4.2.8)作为指示剂。

硫酸铁铵的浓度 c 由式(1)计算:

$$c = \frac{10.0 \times 0.040 \times 6}{V} = \frac{2.4}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c —— 硫酸铁铵的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 消耗的硫酸铁铵的量,单位为毫升(mL)。

4.2.7 邻苯二甲酸氢钾标准参考溶液

浓度为 2.0824×10^{-3} mol/L。取 0.4251 g 邻苯二甲酸氢钾,在 105 °C 下干燥。溶解在水中并稀释至 1 000 mL。此溶液的理论 COD 值为 500 mg/L。此溶液应在约 4 °C 下存放并稳定至少 1 周。

4.2.8 邻菲咯啉亚铁离子指示剂溶液

在水中溶解 0.7 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 1 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。加入 1.50 g 的一水合菲咯啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)并摇晃使其溶解,稀释至 100 mL。此溶液如在暗处存放可稳定数月。此溶液可以买到。

4.3 仪器

4.3.1 回流仪器,包含一个 250 mL 的反应瓶或反应管,接口为磨口玻璃,带有一个冷凝器,这样挥发性材料就不会有明显的损失。

——冷凝可以通过冷水或冷空气进行。

——如 4.5.2 所述的通过测试一个空白样品来清洗新的仪器。每次滴定后用蒸馏水漂洗用于测定 COD 的仪器。切勿使用任何清洁剂。

4.3.2 加热罩、电炉或其他加热设备,能够使样品在 10 min 内沸腾。应确保加热设备不会使被加热溶液出现局部过热现象。

4.3.3 10 mL 的精确滴管,最小刻度为 0.02 mL,符合 ISO 385 的要求。

4.3.4 沸腾辅助材料。直径 2 mm~3 mm 的粗糙玻璃珠或其他沸腾辅助材料,通过 4.3.1 所述的步骤清洁。试验所使用的玻璃器皿应认真清洁并防止灰尘。这些玻璃器皿应专供 COD 试验使用。

4.4 采样和样品

4.4.1 测定物质初步溶解或分散为 250 mg/L~600 mg/L 用来测定 COD。对于难溶的或无法分散的物质,要称量出相当于约 5 mg COD 量的粉末或液体与水一起置于试验装置中。

4.4.2 尽管聚乙烯瓶也是适合的,但试验时所用的样品应最好使用玻璃瓶采集。采样后应尽快分析样品,不要超过采样后 5 d。如果分析之前样品不得不存放一段时间,则应在每升样品中加入 10 mL 的硫酸(见 4.2.1)。样品应在 0 °C~5 °C 下存放。当取出一部分样品进行试验时,摇晃样品瓶以确保其中的物质混合均匀。

4.5 步骤

4.5.1 判定

4.5.1.1 在反应瓶(见 4.3.1)中加入 10.0 mL 样品(如果需要的话稀释),再加入 $5.00 \text{ mL} \pm 0.01 \text{ mL}$ 的重铬酸钾溶液(见 4.2.5)。在实验部分(始终为 10 mL)中加入一些新的沸腾辅助材料(见 4.3.4)并混合均匀。

- 4.5.1.2 缓慢的加入 15 mL 硫酸银-硫酸溶液(见 4.2.4)并立即在反应瓶上连上冷凝器。
- 4.5.1.3 加热使反应混合物在 10 min 内沸腾并继续加热 110 min。反应混合物应逐渐沸腾避免暴沸。
- 4.5.1.4 反应混合物的温度应为 $148\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.5.1.5 立即在冷水中冷却反应瓶至大约 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并用少量水漂洗冷凝器。移去冷凝器并稀释反应混合物至大约 75 mL，并冷却至室温。

注：暴沸意味着溶液局部过热，可能导致错误的结果。暴沸可能是由于剧烈加热或无效的止沸粒引起的。

- 4.5.1.6 用硫酸铁铵(见 4.2.6)滴定多余的重铬酸盐，用 1 滴或 2 滴邻菲咯啉亚铁离子(见 4.2.6)作指示剂。加入的邻菲咯啉亚铁离子的量应尽可能保持一致。应将第一次由蓝绿色变成红棕色的明显变化作为滴定终点，即使蓝绿色可能在几分钟后重新出现。

4.5.2 空白试验

每次判定中进行两个空白试验作为对比平行试验。此平行试验按照 4.5.1 所述的步骤进行，将其中的实验部分换成 10.0 mL 的水。见 4.2.2.2。

4.5.3 检查试验

4.5.3.1 对于每次判定来说，采用与实验部分相同的步骤来分析 10.0 mL 的标准溶液(见 4.2.5)，以检查试剂的性能和纯度。

4.5.3.2 此溶液的理论需氧量为 500 mg/L；如果检查试验的结果达到此数值的 96% 以上，则说明实验步骤是令人满意的。

4.5.3.3 应进行一个空白试验，如 4.5.2 所述。

4.6 试验结果

4.6.1 计算

化学需氧量 COD 用每升中氧的毫克数来表示，由式(2)计算：

$$\text{COD} = \frac{8\,000c(V_1 - V_2)}{V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

c ——根据 4.2.6 计算的硫酸铁铵的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_0 ——溶解(如有)前的实验部分的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——滴定空白样品所使用的硫酸铁铵的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——滴定试验部分所使用的硫酸铁铵的体积，单位为毫升(mL)；

8 000—— $1/2\text{O}_2$ 的摩尔数，单位为毫克每升(mg/L)。

结果用最接近的 mg/L 来表示。然后转化为每克被测物的 COD 克数。

4.6.2 重复性

4.6.2.1 用一个非常类似的步骤²⁾得到的数据指出，当比较不同实验室用相同的商业废水得到的结果时，标准偏差小于 10 mg/L。

4.6.2.2 大约 40 个不同的实验室在 COD 为 500 mg/L 等级上分析了一些样品。邻苯二甲酸氢钾的标准偏差为 20 mg/L，来自造纸厂纸浆的工业废水的标准偏差为 25 mg/L。在 COD 为 50 mg/L 等级上，同样的工业废水的标准偏差约为 10 mg/L。

4.6.2.3 在另一项研究中，两个工业废水样品在 32 个实验室中分析，COD 等级分别为 140 mg/L 和

2) 被污染的水和废水的化学需氧量，伦敦，Her Majesty 的文具办公室，1978。

160 mg/L。各实验室两个样品的标准偏差接近 14 mg/L。

4.7 试验干扰

4.7.1 本试验对于一些干扰是敏感的,主要是氯化物。无机还原剂,例如亚硝酸盐、硫化物和铁(2价)将使结果增加。将这些试剂的需氧量作为包含在样品总的 COD 值中的一部分是可以接受的。

4.7.2 通过加入硫酸汞可以降低氯化物的干扰,但不能全部去除。加入硫酸汞后会和氯离子生成可溶性的氯化汞络合物(2价)。当氯化物的含量超过 1 000 mg/L 时,应采用一个经过修改的步骤。

4.7.3 芳烃和吡啶在任何可测量的程度上不会被氧化。一些挥发性强的物质可能由于蒸发而没有被氧化。直链脂肪族化合物可以被硫酸银-硫酸(见 4.2.4)有效地氧化。

4.8 试验报告

试验报告应包含下列信息:

- a) 对本标准的参考;
 - b) 样品的精确识别;
 - c) 试验结果,用每克被测物的 COD 克数来表示;
 - d) 任何对于步骤的背离或任何可能影响结果的环境条件。
-

版权所有 · 禁止翻制、电子发售

SN/T 2835—2011

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口危险化学品安全试验
化学降解需氧量(COD)测定
SN/T 2835—2011

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2011年6月第一版 2011年6月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066 · 2-22080 定价 16.00 元



SN/T 2835-2011