

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

高氯废液化学需氧量的测定方法

Determination of chemical oxygen demand in high chlorine waste liquid

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

## 前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本文件起草单位：深圳市深投环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：

# 高氯废液化学需氧量的测定方法

**警告：**使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施。本试验方法中使用的部分试剂具有毒性、强氧化性、腐蚀性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤、眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

## 1 范围

本文件规定了高氯废液化学需氧量测定方法的术语与定义、一般规定、测定方法。

本文件适用于高氯废液化学需氧量的测定。本文件不适用于含氯化物浓度大于 80000 mg/L（稀释后）的废液中的化学需氧量的测定。当取样量为 3.0 mL 时，本文件中方法的检出限为 6.3 mg/L。测定下限为 25 mg/L。未经稀释的废液试样测定上限为 700 mg/L。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分：制剂及制品的制备

HJ/T 91 地表水和污水检测技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**高氯废液 high chlorine waste liquid**

氯离子含量大于1000 mg/L的主要含有氯化钠、氯化铵等无机盐类的工业废液。

## 4 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和按GB/T 6682—2008描述的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、试剂和制品，在没有注明其它规定时，均应符合HG/T 3696.1、HG/T 3696.3中的规定。

## 5 测定方法

### 5.1 原理

在废液试样中加入过量的掩蔽剂将氯离子掩蔽，再加入已知量的重铬酸钾溶液，在强酸介质下以银盐作催化剂，密闭加热消解后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定试样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算化学需氧量。

### 5.2 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 确定的相关规定进行废液样品的采集和保存。采集废液样品体积不小于 100 mL。采集的废液样品应置于玻璃瓶中，避光，并尽快分析。如不能及时分析需加硫酸（见 5.3.1）调整至 pH 不大于 2，置于 4 °C 下保存，保存时间不超过 5 天。

### 5.3 试剂或材料

5.3.1 硫酸：优级纯。

5.3.2 氯化钠：800 °C 灼烧 2 h。

5.3.3 硫酸溶液：1+1。

5.3.4 重铬酸钾标准溶液 I： $c(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0.25 \text{ mol/L}$ 。准确称取 12.258 g 重铬酸钾（105 °C ± 2 °C 烘箱中干燥至恒重的基准试剂），50 g 硫酸铝钾和 10 g 钼酸铵溶于 500 mL 水中，加入 200 mL 硫酸，冷却后，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.3.5 重铬酸钾标准溶液 II： $c(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。准确称取 2.451 g 重铬酸钾（105 °C ± 2 °C 烘箱中干燥至恒重的基准试剂），50 g 硫酸铝钾和 10 g 钼酸铵溶于 500 mL 水中，加入 200 mL 硫酸，冷却后，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.3.6 硫酸银-硫酸溶液：准确称取 4.4 g 硫酸银，加入 250 mL 硫酸中，放置 1 d ~ 2 d 使之溶解或超声溶解，并混匀，使用前小心摇匀。

5.3.7 硫酸汞溶液：300 g/L。准确称取 30.0 g 硫酸汞，溶于 100 mL 硫酸溶液（1+9）中，摇匀。

5.3.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I： $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] \approx 0.025 \text{ mol/L}$ 。用移液管移取按照 HG/T 3696.1 配制的硫酸亚铁铵标准滴定溶液 25 mL 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

注：本标准滴定溶液极易被氧化，在使用前应按照HG/T 3696.1规定的方法进行标定。

5.3.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II： $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] \approx 0.005 \text{ mol/L}$ 。用移液管移取硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I（见 5.3.8）20 mL 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.3.10 1,10-菲罗啉-亚铁指示液。

## 5.4 仪器设备

5.4.1 COD 微波消解仪：配有 25 mL 聚四氟乙烯消解罐。

5.4.2 COD 消解装置：配有带密封盖 25 mL COD 消解管。

## 5.5 试验步骤

### 5.5.1 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度不大于 100 mg/L 的试样

移取 3 mL 废液试样于消解管或相应的消解罐中，加入不大于 5 mL 硫酸汞溶液，充分震荡约 10 s。放置 5 min~10 min 后加入 3 mL 重铬酸钾标准溶液 II，充分震荡后再加入 5 mL 硫酸银-硫酸溶液，充分摇匀后立即加盖拧紧，放入 COD 消解装置或微波消解仪中  $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$  消解 30 min~35 min。冷却后全部转移至 150 mL 锥形瓶中，用水洗涤消解管或消解罐全部转入锥形瓶中并补加 30 mL 硫酸溶液，补水至 80 mL~100 mL，摇匀后冷却。加入 3 滴~4 滴 1,10-菲罗啉-亚铁指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II 滴定溶液颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

同时同样以水做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

注：硫酸汞溶液加入量可以按 GB/T 11896 中规定的方法测定氯离子浓度后再过量，最多不超过 5 mL。

### 5.5.2 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度大于 100 mg/L 的试样

移取 3 mL 废液试样于消解管或相应的消解罐中，加入不大于 5 mL 硫酸汞溶液，充分震荡约 10 s。放置 5 min~10 min 后加入 3 mL 重铬酸钾标准溶液 I，其他操作除标准滴定溶液选择硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I 以外，与 5.5.1 相同。

同时同样以水做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

## 5.6 数据处理

高氯废液中化学需氧量的质量浓度用  $w$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（1）计算。

$$w = \frac{c(V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的平均值的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——滴定试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_2$ ——取样体积的数值，单位为毫升（mL）。

每批样品至少做两个空白试验，以滴定空白试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值计入试验数据处理。每批样品应做 10% 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 15%。

## 5.7 废物处理

实验室产生的废液应统一收集，委托有资质单位集中处理。

---