

中华人民共和国城镇建设行业标准

生活垃圾渗沥水 化学需氧量 (COD) 的测定 重铬酸钾法

Leachate—Determination of the chemical oxygen demand(COD)
—Potassium dichromate method

CJ/T 3018.12—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用重铬酸钾法测定渗沥水中的化学需氧量(COD)。

本标准适用于从生活垃圾中渗出来的液体。

本标准测定试料COD浓度的适用范围为30~700mg/L(以O₂计)。

2 引用标准

GB 11914 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语

渗沥水的化学需氧量(COD)是指当水样在规定的条件下,用重铬酸盐氧化剂处理时,被水中溶解的和悬浮的物质所消耗的重铬酸盐量相当的氧的质量浓度。

4 原理

试料在硫酸溶液中,与已知过量的重铬酸钾在以硫酸银作催化剂和硫酸汞作消除氯离子干涉的掩蔽剂存在下,进行固定时间的加热回流。在回流时间内,有部分重铬酸盐被所存在的可被氧化的物质所还原。以试亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵滴定剩余重铬酸盐,由消耗的重铬酸盐量计算COD值。

当氯离子含量高于2000mg/L时会影响测定结果。

1mol重铬酸盐(Cr₂O₇²⁻)相当于1.5mol氧(O₂)。

5 试剂

本标准所用试剂,除另有说明外,均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂,均使用全玻璃蒸馏器制得的重蒸馏水,不能使用去离子水。

5.1 硫酸, c(H₂SO₄)=4mol/L

中华人民共和国建设部 1993-05-03 批准

1993-09-01 实施

小心地将220mL硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$)加入到约500mL水中,待冷却后稀释至1000mL。

5.2 硫酸银—硫酸溶液

将10g硫酸银(Ag_2SO_4)于35mL水中,再加965mL硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$)。

需要1~2d溶解,并不时摇动以利溶解。

5.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0.25\text{mol/L}$ 。

将98.0g六水合硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水,加入20mL硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$)。冷却,并用水稀释到1000mL。

每天临用前,用重铬酸钾基准溶液标定1次。

标定:用4mol/L硫酸(5.1)将10.0mL重铬酸钾基准溶液(5.4)稀释到100mL,加2滴或3滴试亚铁灵指示剂(5.6),用待标定的硫酸亚铁铵溶液滴定到溶液由黄色经蓝绿刚变成红棕色即为终点。记录用量,计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度:

$$c = \frac{10 \times 0.250}{V}$$

式中 c ——硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 标准滴定溶液浓度, mol/L;

V ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液耗用量, mL;

0.250——重铬酸钾基准溶液浓度, mol/L;

10——吸取重铬酸钾基准溶液体积, mL。

5.4 含汞盐的重铬酸钾基准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.250\text{mol/L}$

将80g硫酸汞(Ⅱ)(HgSO_4)溶于800mL水中,小心地加入100mL硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$),冷却后溶解12.258g重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 基准试剂, 于105℃干燥2h)于溶液中,并将此溶液定量地转入1000mL容量瓶中,用水稀释到刻度。

此溶液至少可保存一个月。

5.5 邻苯二甲酸氢钾基准溶液, $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=2.0824\text{mmol/L}$ 。

将0.4251g邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 基准试剂, 于105℃干燥1h)溶于水,并稀释至1000mL。

此溶液的理论COD值为500mg/L。

将此溶液置于4℃下,至少可保存一星期。

5.6 试亚铁灵指示剂溶液

将0.7g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加1.50g一水合邻菲啰啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1, 10—phenanthroline monohydrate),摇动溶解,稀释到100mL。贮于棕色瓶中。

6 仪器、设备

常用实验室分析仪器及:

6.1 回流装置:由500mL或250mL锥形烧瓶与400mm长的球形冷凝管通过标准磨口相连。

6.2 加热装置：电热板或变阻电炉，能使溶液在10min之内沸腾，并保证不会引起加热溶液的局部过热现象发生。

6.3 酸式滴定管：50mL，分度至0.1mL。

7 样品

供测定COD的渗沥水实验室样品量约需100mL，可收集在聚乙烯或玻璃瓶内，采样后置于温度2~5℃处，应尽快分析，否则用硫酸酸化，每升样品加10mL 4mol/L硫酸（5.1），最长保存时间为2d。当吸取分析试料时，要充分摇动贮瓶，以保证内容物完全均匀。

8 步骤

8.1 清洗回流装置

用10mL重铬酸钾基准溶液（5.4）、30mL硫酸银—硫酸溶液（5.2）和20mL水的混合液回流2h。

8.2 测定

8.2.1 用移液管吸取均匀试样入磨口锥形烧瓶（6.1），用水稀释到50mL（或吸取适量试样入容量瓶，用水稀释到刻度后，摇匀，再从中吸取50.0mL，使其中COD值为350~700mg/L），加25.0mL含汞盐的重铬酸钾基准溶液（5.4）和几粒玻璃珠，混匀。

8.2.2 慢慢地加入75mL硫酸银—硫酸溶液（5.2），接上冷凝管，轻轻摇动锥形烧瓶以使溶液混匀。加热回流2h（自玻璃珠开始跳动时计算）。

8.2.3 冷却后，用少量水冲洗冷凝管内壁入烧瓶，然后卸下烧瓶，再用水稀释至350mL。

8.2.4 待溶液冷却至室温后，加2滴或3滴试亚铁灵指示剂（5.6），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.3）滴定过量的重铬酸盐到溶液由黄色经蓝绿刚变成红棕色为终点。记录标准滴定溶液的用量。

8.3 空白试验

按8.2操作步骤进行空白试验，但用50.0mL水代替试料。

8.4 校正试验

为了检验试剂纯度和实验技术，需同时进行校正试验。将10.0mL邻苯二甲酸氢钾基准溶液（5.5）按8.2和8.3测定试样时同样的操作步骤进行分析。该溶液的理论需氧量为500mg/L。假如校正试验结果为此值的96%以上，则此实验操作是令人满意的。

8.5 采用250mL锥形烧瓶回流装置，样品体积和试剂用量要按表1作相应调整。

9 结果的表述

$$\text{COD}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 8 \times 1000}{V_0}$$

式中 V_1 ——空白滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_2 ——试料滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

表 1 不同样品量采用的试剂量和浓度

锥形烧 瓶体积 mL	样品体积 mL	含汞盐的重铬 酸钾基准溶液 mL	硫酸银-硫 酸溶液 mL	硫酸亚铁 铵浓度 mol/L	滴 定 前 总 体 积 mL
250	20	10	30	0.10	140
500	50	25	75	0.25	350

V_0 ——稀释前，渗沥水试样的体积，mL；

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

8—— $1/4O_2$ 的摩尔质量，g/mol。

若COD值低于30mg/L时，则以“<30mg/L”报告结果。

10 精密度与准确度

10.1 对 COD 值为 500~800mg/L 的渗沥水样品，经 5 批平行双样测定的相对偏差小于 3.3%。

10.2 COD 值为 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液，经 5 次测定，相对标准偏差为 1.8%，氧化率为 95.8%~100.0%。

10.3 分析 COD 为 103.16mg/L 的渗沥水加标样品，经 5 次测定，相对标准偏差为 0.4%，加标回收率为 106.8%~108.5%。

11 本标准未作规定的按 GB 11914 执行。

附加说明：

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部城镇环境卫生技术标准归口单位上海市环境卫生管理局归口。

本标准由上海市环境卫生设计科研所负责起草。

本标准主要起草人庄启化、章莉娜。

本标准委托上海市环境卫生设计科研所负责解释。