

ICS 71.040.40

CCS G 04

备案号：

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

废硫酸中化学需氧量（COD）的测定方法

Determination of chemical oxygen demand(COD) in waste sulphuric acid

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持文件一并附上）

（报批稿）

（本稿完成日期：2021.12）

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会（SAC/TC63/SC7）归口。

本文件起草单位：中石化南京化工研究院有限公司、深圳准诺检测有限公司、龙佰集团股份有限公司、南京科正化工产品质量检验中心有限公司、东莞市众标科技有限公司。

本文件主要起草人：贺艳、曹思贤、邓柏松、梁锋、郑凤琼、董红波、曾飞。

# 废硫酸中化学需氧量（COD）的测定方法

警示——本文件中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，部分操作具有危险性。本文件并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的安全和健康措施。

## 1 范围

本文件规定了废硫酸中化学需氧量（COD）的测定方法。  
本文件适用于硫酸应用于各种工艺后产生的废硫酸。

## 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 一般规定

本文件中所用试剂和水均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水；试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液，均按GB/T 601、GB/T 602和GB/T 603的规定制备。

## 5 重铬酸钾滴定法

### 5.1 原理

分取一定量稀释后的废硫酸，准确加入过量的重铬酸钾标准溶液，在强酸介质下以银盐作催化剂，硫酸汞掩蔽废硫酸中的氯离子干扰，加热回流，将还原性物质氧化，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵返滴定，根据所消耗的重铬酸钾标准溶液量计算化学需氧量。

### 5.2 试剂

- 5.2.1 硫酸。
- 5.2.2 硫酸银。

- 5.2.3 硫酸汞。
- 5.2.4 硫酸-硫酸银溶液溶液：于 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银。放置 1-2 天，不时摇动使其溶解。
- 5.2.5 试亚铁灵指示剂：称取 1.485g 邻菲罗啉，0.695g 硫酸亚铁溶于水，稀释至 100mL，贮于棕色瓶内。
- 5.2.6 重铬酸钾 ( $C \frac{1}{6} K_2Cr_2O_7$ ) 标准滴定溶液：0.25mol/L。
- 5.2.7 硫酸亚铁铵 ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) 标准滴定溶液：0.10mol/L。该溶液临用前标定。
- a) 标定方法：量取 10.00mL 重铬酸钾标准滴定溶液于 500mL 锥形瓶中，加水稀释至 100mL，缓慢加入 15mL 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。
- b) 数据处理：硫酸亚铁铵 ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) 标准滴定溶液的浓度  $c$ ，按式 (1) 计算：

$$c = \frac{c_1 \times 10.00}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$c_1$ ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$V$ ——硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

### 5.3 仪器设备

- 5.3.1 250mL 全玻璃回流装置。
- 5.3.2 六联可调温电炉。

### 5.4 试验步骤

5.4.1 分取一定量稀释定容后的废硫酸试样置于 250mL 磨口回流锥形瓶中，准确加入 5.00mL 重铬酸钾标准滴定溶液及数颗沸石，连接磨口回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 15mL 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶，使溶液摇匀，加热回流 2h (自开始沸腾开始计时)。对于化学需氧量高的废硫酸，摇匀加热后观察溶液呈绿色，再适当减少取样量，直至溶液不呈绿色为止。

如果废硫酸中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把 0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加一定量的废硫酸试样，摇匀，进行上述加热蒸馏操作。

5.4.2 回流结束冷却后用水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶，使溶液总体积不得大于 150mL。

5.4.3 待溶液再次冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，溶液颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

5.4.4 测定废硫酸试样的同时，取与试液同样体积的蒸馏水置于 250mL 磨口锥形回流瓶，按同样操作进行空白试验。

### 5.5 试验数据处理

废硫酸中化学需氧量 (COD) 质量分数  $\omega$ ，按式 (2) 计算：

$$\omega = \frac{(V_0 - V_1)cM \times 1000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\omega$ ——废硫酸中化学需氧量（COD）用氧气质量浓度表示，单位mg/L；

$V_0$ ——空白试验测得的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——被测试液所消耗的硫酸亚铁铵的体积，单位为毫升（mL）；

$c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V$ ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

$M$ ——氧（ $1/4O_2$ ）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=8$ ）。

计算结果保留小数点后两位，取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于20%。

## 6 仪器测定法

### 6.1 原理

试液中加入一定量的重铬酸钾溶液，在强酸介质并加热条件下，以配套试剂作为氧化剂和催化剂，重铬酸钾被还原成  $Cr^{3+}$ ，使用分光光度法，通过 COD 测定仪测定 COD 值。进入仪器测定前需使用前处理消解装置对分取的试液高温密闭消解 15min。

### 6.2 试剂

#### 6.2.1 硫酸。

#### 6.2.2 配套试剂。

a) COD 试剂一：硫酸汞。

b) COD 试剂二：重铬酸钾溶液。

c) COD 试剂三：该粉末为  $Ag_2SO_4$ ，完全溶解于 400mL 浓硫酸中，静置 24-48h。

### 6.3 仪器设备

精密 COD 多参数测定仪，配置双温区智能消解仪及洁净干燥的比色管。

### 6.4 试验步骤

6.4.1 打开仪器电源，开机预热，选择“COD 消解模式”（165℃）。

6.4.2 达到消解温度后，根据的废硫酸 COD 值不同，选择对应曲线后，分取适当的稀释后的废硫酸试样，加入仪器配置的 COD 预制试剂，较为透明的试样可以直接测定，浑浊的试样需静置取上层清液。

6.4.3 取与试液相同体积的蒸馏水制成空白样置于消解管中，加入 COD 预制试剂，拧紧消解管盖并上下颠倒摇匀后将装有空白和试样的消解管放入消解仪插孔，盖上防护罩，开始计时消解。

6.4.4 消解完成后，将消解管取出置于通风处静置冷却至室温（切勿取出后直接置于冷水浴中），消解管外壁需用擦镜纸或无毛屑软纸擦拭干净，先放入空白试样进行调零操作，依次放入待测废硫酸试样，待示数稳定后再读数，仪器显示数值即为 COD 数值。

### 6.5 试验数据处理

COD 测定仪直接显示数值并打印，结果保留至小数点后两位，取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于30%。