

# 中华人民共和国城镇建设行业标准

## 城市污水 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

CJ/T 56—1999

Municipal sewage—Determination of chemical  
oxygen demand—Potassium dichromate method

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了用重铬酸钾法测定城市污水中化学需氧量。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中化学需氧量的测定。

#### 1.1 测定范围

本方法测定化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)的范围为 50~400 mg/L。

#### 1.2 干扰

氯离子对本方法有干扰,若氯离子浓度小于 1 000 mg/L 时,可加硫酸汞消除。亚硝酸盐也有干扰,可加氨基磺酸消除。

### 2 方法原理

在强酸性溶液中,用重铬酸钾氧化样品中还原性物质,过量的重铬酸钾以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定,根据消耗的重铬酸钾量可计算出样品中的化学需氧量。

### 3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 3.1 硫酸汞。

#### 3.2 硫酸银—硫酸溶液

于 500 mL 浓硫酸中加入 6.7 g 硫酸银,溶解后使用(每 75 mL 硫酸中含 1 g 硫酸银)。

#### 3.3 重铬酸钾标准溶液: $c_1(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2500\text{ mol/L}$

称取预先在 180℃干燥过的重铬酸钾  $12.258\pm0.005\text{ g}$ ,溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

#### 3.4 硫酸亚铁铵标准溶液

称取 49 g 硫酸亚铁铵 $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O]$ 溶于水中,加入 20 mL 浓硫酸,冷却后稀释至 1 000 mL,摇匀。临用前用重铬酸钾标准溶液(3.3)标定。

##### 3.4.1 标定方法

吸取 25.0 mL 重铬酸钾标准溶液(3.3)于 500 mL 锥形瓶中,用水稀释至 250 mL,加 20 mL 浓硫酸,冷却后加 2~3 滴试亚铁灵指示剂(3.5),用硫酸亚铁铵溶液(3.4)滴定到溶液由黄色经蓝绿色刚变为红褐色为止。

##### 3.4.2 硫酸亚铁铵标准溶液浓度 $c(\text{mol/L})$ 的计算:

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $c_1$ ——重铬酸钾标准溶液(3.3)的浓度，mol/L；  
 $V_1$ ——吸取重铬酸钾标准溶液(3.3)的体积，mL；  
 $V$ ——消耗硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)的体积，mL。

### 3.5 试亚铁灵指示剂

称取 1.49 g 邻菲啰啉( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ )、0.695 g 硫酸亚铁( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )溶于水中，稀释至 100 mL，贮于棕色试剂瓶中。

## 4 仪器

4.1 COD 消解装置：250 mL 磨口锥形瓶连接球形冷凝管。

4.2 加热装置

功率约 1.4 W/cm<sup>2</sup> 的电热板或电炉，以保证回流液充分沸腾。

## 5 样品

若取样后推迟分析则用浓硫酸酸化至 pH 小于 2 保存。

## 6 分析步骤

6.1 空白试验

取 50 mL 水按(6.2)进行操作。

6.2 测定

6.2.1 量取适量实验室样品作为试料(不足 20 mL 时，用水补足)于 250 mL 磨口锥形瓶中，加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液(3.3)，缓缓加入 30 mL 硫酸银-硫酸溶液(3.2)和数粒玻璃珠，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2 h。

6.2.2 若样品氯离子大于 300 mg/L，取 20 mL 样品，加 0.2 硫酸汞(3.1)和 5 mL 浓硫酸，摇匀，待硫酸汞溶解后，再按(6.2.1)操作，其中硫酸银-硫酸溶液(3.2)加 25 mL。

6.2.3 冷却后，先用水冲洗冷凝器壁，然后取下锥形瓶，再用水稀释至 140 mL，此酸度时，滴定终点较为明显。

6.2.4 冷却后，加 2~3 滴试亚铁灵指示剂(3.5)用硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)滴定到溶液由黄色至蓝绿色刚变为红褐色为止，记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)的体积。

## 7 分析结果的表述

化学需氧量  $COD_{Cr}(O_2, mg/L)$  由下式计算：

$$COD_{Cr} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1\,000}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $c$ ——硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)的浓度，mol/L；  
 $V_1$ ——滴定试料消耗硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)的体积，mL；  
 $V_0$ ——滴定空白消耗硫酸亚铁铵标准溶液(3.4)的体积，mL；  
 8——氧( $1/4O_2$ )的摩尔质量，g/mol；  
 $V_2$ ——试料体积，mL。

## 8 精密度

生活污水中加标 425.1 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾(相当于  $COD_{Cr}$  500 mg/L)，测定 23 次，平均回收

率为 98%，相对标准偏差 2.16%。

## 9 其他

9.1 本方法测定时, 0.1 g 硫酸汞(3.1)可与 10 mg 氯离子结合, 如果氯离子浓度高, 应补加硫酸汞(3.1)使它与氯离子重量比为 10:1, 如有少量沉淀不影响测定。

9.2 试料加热回流后, 溶液中重铬酸钾剩余量为原加入量的 1/5~4/5 为宜。

9.3 若试料中含易挥发有机物, 在加硫酸银-硫酸溶液时, 应在冰浴或水浴中进行, 或从冷凝器顶端慢慢加入, 以防易挥发性物质损失, 使结果偏低。

9.4 样品中的亚硝酸盐对测定有干扰, 可按 1 mg 亚硝酸盐氮加入 10 mg 氨基磺酸来消除, 空白中也应加入等量的氨基磺酸。

9.5 用邻苯二甲酸氢钾作标准检验, 邻苯二甲酸氢钾浓度为 425 mg/L, 相当于 COD 值 500 mg/L。

9.6 如采用各种不同类型的 COD 消解装置, 试料体积在 10~50 mL 时, 所加试剂的体积及浓度应按表 1 进行相应的调整。

表 1 用重铬酸钾法测定 COD 的条件

试料体积 (mL)	$c_1(1/6K_2Cr_2O_7=$ 0.250 0 mol/L)溶液 的体积(mL)	硫酸银-硫酸溶液 的体积 (mL)	硫酸汞(g)可消除 1 000 mg/L 氯离子干扰	硫酸亚铁铵标准 溶液的浓度 (mol/L)	滴定前的体积 (mL)
10.00	5.00	15	0.1	0.050 0	70
20.00	10.00	30	0.2	0.100 0	140
30.00	15.00	45	0.3	0.150 0	210
40.00	20.00	60	0.4	0.200 0	280
50.00	25.00	75	0.5	0.250 0	350

### 附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人严英华。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。