

团 体 标 准

T/NAIA 0161-2022

煤矿高氯矿井水 化学需氧量的测定
银盐沉淀-重铬酸盐法

High chlorine mine water-Determination of chemical oxygen
demand-Silver salt precipitation-Dichromate method

2022-11-18 发布

2022-12-01 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处理.....	7
附录 A 不同氯离子水样硝酸银加入量.....	8

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》规定编写。

本文件由国家能源集团宁夏煤业有限责任公司环境监测中心提出。

本文件由宁夏化学分析测试协会归口。

本文件起草单位：国家能源集团宁夏煤业有限责任公司环境监测中心、宁夏回族自治区生态环境监测中心、宁东能源化工基地环境监测站。

本文件主要起草人：朱淑雯、孔登平、孙兆宁、宋伟、贾甜甜、黄明超、周瑞娟、杨琴、俞博洋、马国栋。

本文件为首次发布。

煤矿高氯矿井水化学需氧量的测定 银盐沉淀-重铬酸盐法

警告: 硫酸具有较强的化学腐蚀性, 操作时应按规定要求佩戴防护器具, 避免接触皮肤和衣服, 若含硫酸溶液溅出, 应立即用大量清水清洗; 在通风橱内进行操作; 检测后残渣残液应做妥善的安全处理。

1 范围

本文件规定了测定高氯矿井水中化学需氧量的银盐沉淀-重铬酸盐法。

本文件适用于煤矿高氯矿井水中化学需氧量的测定。氯离子含量范围在 1000-7000 mg/L, 超过此限时可稀释测定。

当取样体积为 10.0 ml 时, 本方法的检出限为 4 mg/L, 测定下限为 16 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。

GB 11896	水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
GB 20426	煤炭工业污染物排放标准
HJ/T 91.1	地表水和污水监测技术规范
HJ 168	环境监测分析方法标准制订技术导则
HJ 828	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 高氯矿井水 High chlorine mine water

指氯离子含量大于 1000 mg/L 的矿井水。

3.2 化学需氧量 Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr})

在一定条件下, 经重铬酸钾氧化处理时, 水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度, 以 mg/L 表示。

4 方法原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 并在强酸介质下以银盐作为催化剂, 经沸腾回流后, 以

试亚铁灵为指示剂，并用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

5 干扰消除

本方法的主要干扰物是氯化物，当水样中的悬浮物含量很低时可以用硝酸银与水样中的氯离子生成氯化银沉淀以消除氯离子对化学需氧量测定的干扰。氯离子与银离子的反应如下：



6 试剂和材料

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，实验用水均为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

6.1 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.2 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：优级纯，取适量重铬酸钾在 105°C 烘箱中干燥至恒重。

6.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)。

6.4 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)。

6.5 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

6.6 硝酸银 (AgNO_3)。

6.7 邻菲罗啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

6.8 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 催化剂：称取 10 g 硫酸银 (6.3)，溶解于 1000 ml 硫酸 (6.1) 中，使用前小心摇匀。

6.9 试亚铁灵指示剂：称取 0.7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6.5) 和 1.5 g 邻菲罗啉 (6.7) 溶解于水，稀释至 100 ml，贮于棕色瓶中待用。

6.10 重铬酸钾标准溶液

6.10.1 重铬酸钾标准溶液 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7=0.250 \text{ mol/L}$)：称取 12.258 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (6.2)，溶于水中，定容至 1000 ml 容量瓶中。

6.10.2 重铬酸钾标准溶液 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7=0.0250 \text{ mol/L}$)：吸取 100 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.10.1) 于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

6.11 硫酸亚铁铵标准溶液

6.11.1 硫酸亚铁铵标准溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ ：称取 19.5 g 硫酸亚铁铵 (6.4) 溶解于水中，加入 10.0 ml 硫酸 (6.1)，冷却后移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线。临用前用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 (6.10.1) 标定，标定时应做平行双样。

标定方法：取 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液（6.10.1）于锥形瓶中，用水稀释至约 50 ml，缓慢加入 15 ml 硫酸（6.1）混匀，冷却后加入 3 滴试亚铁灵指示剂（6.9），用硫酸亚铁铵溶液（6.11.1）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，记录消耗硫酸亚铁铵溶液的体积 V（ml）。浓度计算公式（1）：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{5.00\text{ml} \times 0.250\text{mol/L}}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：V—滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，ml。

6.11.2 硫酸亚铁铵标准溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.005 \text{ mol/L}$ ：吸取 100 ml 硫酸亚铁铵标准溶液（6.11.1）于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。用重铬酸钾标准溶液（6.10.2）标定，其标定步骤及浓度计算与 6.11.1 类同。每日临用前标定。

6.12 防爆沸玻璃珠。

7 仪器设备

7.1 回流装置：带有 250 ml 磨口锥形瓶的全玻璃回流装置，可选用水冷或风冷全玻璃装置。

7.2 加热装置：电炉或其他等效消解装置。

7.3 酸式滴定管：50 ml。

7.4 分析天平：0.0001 g。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照相关规定进行水样的采集和保存，采集的水样体积不得少于 100 ml。采集的水样置于玻璃瓶中，并尽快分析。如不能立即分析，应加入硫酸（6.1）至 $\text{pH} < 2$ ，于 4℃ 下保存，保存时间不超过 5 d。

9 分析步骤

9.1 样品前处理

9.1.1 氯离子的测定

采用硝酸银滴定法测定水样中氯离子的含量。

9.1.2 样品制备

按照 9.1.1 测定水样中的氯离子含量，以便推论计算硝酸银加入量。硝酸银实验用量以 n (Ag^+) : n (Cl^-) = 1:1 且硝酸银过量 0.2 克。可参照附录中表 3 加入适量硝酸银。水样中硝酸银的

加入量计算公式 (2) 为:

$$m(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{Cl}^-) \times 170}{35.5} \times V \times 10^{-6} + 0.2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: $m(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银加入量, g;

$C(\text{Cl}^-)$ ——水样中氯离子含量, mg/L;

V ——水样体积, ml;

170 ——硝酸银相对分子质量;

35.5 ——氯原子的相对原子质量。

注: 为保证完全消除氯离子干扰, 在理论值的基础上增加 0.2 克硝酸银。

取 20 ml 水样于干燥的比色管中, 根据氯离子含量加入固体硝酸银, 盖好塞子后剧烈振荡使其充分反应, 将样品静置放置 15 分钟使氯化银充分沉淀后, 用定性滤纸过滤, 得到除去氯离子后的水样。弃去初滤液后得到待测样品。

9.2 样品的测定

9.2.1 COD_{Cr} 浓度 ≤ 50 mg/L 的样品

取 10 ml 待测样品 (9.1.2) 于锥形瓶中, 依次加入重铬酸钾溶液 (6.10.2) 5.00 ml 和几颗防爆沸玻璃珠 (6.12), 摇匀。将锥形瓶连接到回流装置, 从冷凝管上端加入 15ml 硫酸银-硫酸溶液 (6.8), 防止低沸点有机物的逸出, 不断旋转锥形瓶使混合均匀。自沸腾起保持微沸回流 2 h。回流冷却后自冷凝管上端加入 45 ml 水冲洗冷凝管, 取下锥形瓶。溶液冷却至室温, 加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液 (6.9), 用硫酸亚铁铵标准溶液 (6.11.2) 滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积 V_1 。

按相同的步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样做空白实验, 记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 V_0 。

9.2.2 COD_{Cr} 浓度 > 50 mg/L 的样品

取 10 ml 待测样品 (9.1.2) 于锥形瓶中, 依次加入重铬酸钾溶液 (6.10.1) 5.00 ml 和几颗防爆沸玻璃珠 (6.12), 摇匀。其他操作与 9.2.1 相同。

待溶液冷却至室温，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液（6.9），用硫酸亚铁铵标准溶液（6.11.1）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵溶液的消耗体积 V_1 。

按相同的步骤以 10.0 ml 实验用水代替水样做空白实验，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 V_0 。

注：对于氯离子含量大于 7000 mg/L 的水样，取适量水样，从而确定待测水样的稀释倍数 f 。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按公式（3）计算样品中化学需氧量的质量浓度。

$$COD(\text{mg/L}) = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V} \times f \dots\dots\dots (3)$$

式中：C —— 硫酸亚铁铵标准溶液浓度，mol/L；

V_0 —— 空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_1 —— 水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V —— 加热回流时所取水样的体积，ml；

f —— 样品稀释倍数；

8000 —— $1/4$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

10.2 结果表示

当 COD_{cr} 测定结果小于 100 mg/L 时保留至整数位；当测定结果大于或等于 100 mg/L 时保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

3 个实验室分别对化学需氧量浓度为 29.9 ± 2.1 mg/L、 46.4 ± 3.1 mg/L 和 90.3 ± 5.9 mg/L，氯离子浓度分别为 2000 mg/L、4000 mg/L 和 7000 mg/L 的有证标准样品进行了 6 次重复测定，经数理统计后其精密度和准确度结果如表 1、表 2。

表 1 协作实验室测定标准水样精密度结果

标准水样 COD 值 (mg/L)	氯离子含量 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性 R (mg/L)
29.9±2.1	2000	1.9 ~ 4.7	3.4	2	3
29.9±2.1	4000	1.6 ~ 3.4	3.0	2	2
29.9±2.1	7000	0.8 ~ 5.4	4.7	4	4
46.4±3.1	2000	0.6 ~ 3.8	4.4	5	6
46.4±3.1	4000	0 ~ 4.4	3.9	4	5
46.4±3.1	7000	0.6 ~ 4.1	4.0	5	5
90.3±5.9	2000	1.0 ~ 5.0	4.2	9	11
90.3±5.9	4000	0.7 ~ 5.4	4.2	7	12
90.3±5.9	7000	2.0 ~ 3.1	4.2	7	12

表 2 协作实验室测定标准水样准确度结果

标准水样 COD 值 (mg/L)	氯离子含量 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
29.9±2.1	2000	0.3~3.8	1.6±3.9
29.9±2.1	4000	3.2~4.3	4.0±1.8
29.9±2.1	7000	1.7~3.0	2.3±1.9
46.4±3.1	2000	1.4~6.2	3.1±5.4
46.4±3.1	4000	1.0~6.7	3.7±5.7
46.4±3.1	7000	2.3~6.2	4.3±5.6
90.3±5.9	2000	0.8~5.1	2.5±4.6
90.3±5.9	4000	0.7~5.5	2.6±5.2
90.3±5.9	7000	0.8~4.8	3.2±4.3

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做两个空白试验。

12.2 精密度控制

每批样品应做 10%的平行样。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±10%。

12.3 准确度控制

每批样品测定时，应分析一个有证标准样品或质控样品，其测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求，确保样品测定结果的准确性。

13 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。

附录 A

(规范性)

不同氯离子浓度水样硝酸银加入量

A.1 不同氯离子浓度水样硝酸银加入量见表 3。

表 3 不同氯离子浓度水样硝酸银加入量

序号	氯离子浓度 (mg/L)	水样体积 (ml)	固体硝酸银加入量(g)
1	2000	20	0.39
2	3000	20	0.49
3	4000	20	0.58
4	5000	20	0.68
5	6000	20	0.77
6	7000	20	0.87
7	8000	20	0.97

注：硝酸银固体实际加入量在理论计算值的基础上增加 0.2 g