

ICS 71.040

CCS Z 23

团 体 标 准

T/ FSI 089-2022

有机硅高氯废水化学需氧量的测定 硝酸 银预处理法

Determination of chemical oxygen demand in organosilicon high
chlorine wastewate—Pretreatment method with silver nitrate

2022-12-30 发布

2023-01-30 实施

中国氟硅有机材料工业协会 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这些专利的责任。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本文件参加起草单位：江西蓝星星火有机硅有限公司、合盛硅业股份有限公司、唐山三友硅业有限责任公司、浙江衢州建橙有机硅有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：吴红、朱焯蓓、管丽娟、陈学江、杨亦清、陈敏剑、罗晓霞、瞿龙学、聂彩环、冷从金。

本文件版权归中国氟硅有机材料工业协会。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会解释。

本文件为首次制定。

有机硅高氯废水化学需氧量的测定 硝酸银预处理法

1 范围

本文件规定了有机硅高氯废水中化学需氧量(COD)的测定硝酸银预处理法的术语和定义、原理、一般规定、试剂、仪器和设备、采样、测定步骤、精密性、报告。

本文件适用于氯离子含量大于 1000 mg/L(稀释后)的有机硅废水的监测。对于未经稀释的水样用 0.2500 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定 50~700 mg/L 的 COD 值,用 0.0250 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定 5~50 mg/L 的 COD 值。

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 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 11896—89 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

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

有机硅高氯废水 Organic silicon high chlorine wastewater

指氯离子含量大于1000 mg/L的有机硅废水。

4 原理

利用 Ag^+ 与 Cl^- 反应生成 AgCl 的原理,根据废水中氯离子的含量加入等当量的硝酸银固体,充分搅拌使其完全反应,取上层液体离心后取其上清液,再用重铬酸钾法测 COD,即在强酸性溶液中,用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质,过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵的用量计算出水样中还原性物质消耗氧的量。

5 一般规定

本文件所用试剂除另有说明外，均应使用符合国家标准的分析纯试剂，试验用水均为蒸馏水或同等纯度的水，所使用的玻璃器皿使用前用自来水反复冲洗，再用蒸馏水冲洗干净。

6 试剂

6.1 硝酸银(AgNO_3)： $\geq 99.8\%$ 。

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

6.3 硫酸银(Ag_2SO_4)： $\geq 99.7\%$ 。

6.4 硫酸(H_2SO_4)：密度 1.84 g/mL 。

6.5 硫酸银—硫酸试剂：1 L 硫酸中加入 10 g 硫酸银，放置 1 天~2 天使之溶解，并混匀。使用前小心摇动。

6.6 试亚铁灵指示剂：称取 $1.457\text{ g}\sim 1.459\text{ g}$ 1,10-菲罗啉， $0.694\text{ g}\sim 0.696\text{ g}$ 硫酸亚铁溶于水，稀释至 100 mL ，贮于棕色瓶中。

6.7 重铬酸钾标准滴定溶液

6.7.1 重铬酸钾标准滴定溶液， $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.2500\text{ mol/L}$ 。

称取 $12.257\text{ g}\sim 12.259\text{ g}$ 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后的重铬酸钾溶于水中，稀释至 1000 mL 。

6.7.2 重铬酸钾标准滴定溶液， $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0250\text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾标准滴定溶液(6.7.1)稀释 10 倍。

6.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

6.8.1 硫酸亚铁铵标准滴定溶液， $C[(\text{NH})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.10\text{ mol/L}$

称取 $38.99\text{ g}\sim 39.01\text{ g}$ 硫酸亚铁铵($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于水中，加入 20 mL 浓硫酸，待其溶液冷却后稀释至 1000 mL 。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液每日临用前，必须用重铬酸钾标准滴定溶液准确标定此溶液的浓度。

取 10.00 mL 重铬酸钾标准滴定溶液(6.7.2)于锥形瓶中，用水稀释至约 110 mL ，加 30 mL 硫酸，混匀，冷却后，加 3 滴(约 0.15 mL)试亚铁灵(6.6)指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(6.8.1)滴定溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色，即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量(mL)，记为 V 。

根据公式(1)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度 $C(\text{mol/L})$ ：

$$C((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{10.00 \times C_1}{V} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

C_1 ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的毫升数，单位为毫升 (mL)。

6.8.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液， $C[(\text{NH})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.010\text{ mol/L}$ 。

将硫酸亚铁按标准滴定溶液（6.8.1）稀释10倍。用重铬酸钾标准滴定溶液(6.7.2)标定，其滴定步骤及浓度计算与(6.8.1)类同。

7 仪器和设备

- 7.1 离心机：通用型实验室离心机。
- 7.2 回流装置：带有 24 号标准磨口的 250 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。
- 7.3 加热装置。
- 7.4 分析天平：分度值为 0.0001 g。
- 7.5 酸式棕色滴定管：25 mL 或 50 mL。
- 7.6 移液管：10 mL 、 20 mL 、 50mL。
- 7.7 锥形瓶：250 mL。
- 7.8 量筒：50 mL。

8 采样

依据中华人民共和国国家标 GB/T 6680 《液体化工产品采样通则》采集水样于玻璃瓶中，应尽快在两天内完成分析。如果不能及时测试，应加入硫酸酸化至 PH<2 后保存，但保存时间不得多于 5 天，采集水样的体积不得少于 100 mL。

9 测定步骤

9.1 试样的准备

- 9.1.1 按照国家标准 GB 11896-89 《水质—氯化物的测定—硝酸银滴定法》，准确测出水样中氯离子的含量记为 C_2 (mg/L)。
- 9.1.2 用移液管（7.5）准确移取一定量的水样，记下水样体积 V_1 (mL)，称取与氯离子等摩尔的硝酸银固体（105 °C 烘箱烘 0.5 h），加入水样中充分搅拌。
- 9.1.3 将处理后水样放入离心机（7.1）离心（3000 r/min）10 min；移液管（7.5）移取离心后的上清液 20.00 mL(V_3)作为试料。

根据公式（2）计算硝酸银的加入量 m (g)：

$$m(\text{AgNO}_3) = \frac{169.87 \times C_2 \times V_1}{35.45 \times 10^6} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_2 ——水样中氯离子的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V_1 ——水样量取体积，单位为毫升（mL）。

9.2 分析步骤

- 9.2.1 依照 HJ 828 《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定预处理后样品的化学需氧量。移液管（7.6）移取准备好的试料 20.00 mL 于锥形瓶中（7.7），移液管（7.6）移取 10.00

mL 重铬酸钾标准滴定溶液，水样中加入几颗防爆沸玻璃珠，摇匀后接到回流装置冷凝管下端，接通冷凝水或打开风冷仪器装置。量筒（7.8）量取 30mL 硫酸银-硫酸溶液从冷凝管上端缓慢加入锥形瓶中，以防止低沸点有机物逸出，旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。

9.2.2 冷却后，用量筒（7.8）量取 90 mL 水自冷凝管上端冲洗冷凝管，取下锥形瓶，再用水稀释至 140 mL 左右。溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，溶液颜色由黄色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准滴定溶液消耗的毫升数(mL)，记为 V_2 。

9.2.3 空白试验：按步骤(9.2.1)以 20.00 mL 水代替试料进行空白试验，其余试剂和试料测定相同，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的毫升数 V_0 。

9.3 计算

根据公式（3）计算水样化学耗氧量：

$$COD(O_2, \text{mg/L}) = \frac{C \times (V_0 - V_2) \times 8000}{V_3} \dots\dots\dots (3)$$

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）；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——试料测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——试料的体积，单位为毫升（mL）；

8000—— $1/4 O_2$ 的摩尔质量，以 mg/L 为单位的换算值。

以两次平行测定的算术平均值作为其分析结果（按GB/T 8170规定进行数值修约）。

10 精密度

10.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过这两次测定结果算术平均值的10%。

10.2 再现性

在不同的实验室，由不同操作者操作不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试所获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过这两次测定结果算术平均值的 20%。

11 试验报告

报告应包括下列内容：

- a) 有关试样的全部资料，例如名称、批号、采样地点、采样时间等；
- b) 本文件编号；
- c) 测定结果；
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- e) 分析人员的姓名及分析日期等；

f) 未包括在本文件中的任何操作及自由选择的操作条件的说明。



中国氟硅有机材料工业协会

团体标准

有机硅高氯废水化学需氧量的测定 硝酸银预处理法

T/FSI 089-2022

中国氟硅有机材料工业协会

北京朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 6 层

(100029)

网址: <http://www.sif.org.cn> 联系电话:(010) 64443598

邮箱: cafsi@sif.org.cn

开本: 880×1230 1/12 印张 0.5 字数: 3.2 千字

2022 年 12 月第一版 2022 年 12 月第一次印

刷

氟硅协会内部发行, 供会员使用

如有印装差错 由氟硅协会调换

版权所有 侵权必究

举报电话: (010) 64443598