

重铬酸钾法测定水中化学需氧量(COD_{cr})的探讨

安冬梅

(甘肃武威环境监测站,甘肃 武威 733000)

摘要:对重铬酸钾法测定水样中的化学需氧量过程中样品消解回流时间对样品测定值的影响进行了探讨。经过反复实验对比,表明重铬酸钾法测定水样中的化学需氧量消解回流1h与标准回流法2h测定结果相一致,该方法的准确度和精确度等均符合环境监测技术规定要求,回流1h既节约试验周期,且降低能耗,尤其适合批量样品测试。

关键词:化学需氧量;测定;方法探讨

中图分类号:X832

化学需氧量(COD_{cr}),是在水样中加入一定量的重铬酸钾作氧化剂和催化剂硫酸银,在强酸性介质中加热回流一定时间,部分重铬酸钾被水样中可氧化物质还原,用硫酸亚铁铵滴定剩余的重铬酸钾,根据消耗重铬酸钾的量计算COD_{cr}的值。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度,是我国实施排放总量控制的指标之一。方法规定回流2h,这使实验时间过长。为此经对标准样品和受污染的水样回流时间缩短1h测定结果作了比对和分析,证明该方法准确度、精确度等均一致。

1 实验

1.1 仪器

- 1)500mL全玻璃回流装置。
- 2)加热装置(电炉)。
- 3)25mL或50mL酸式滴定管、锥形瓶、移液管、容量瓶等。

1.2 试剂

1)重铬酸钾标准溶液($c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.2500\text{mol/L}$):称取预先在120℃烘干2h的基准或优级纯重铬酸钾12.258g溶于水中,移入1000mL容量瓶,稀释至标线,摇匀。

2)试亚铁灵指示液:称取1.485g邻菲罗啉($\text{Cl}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1, 10-phenanthroline), 0.695g硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释至100mL,贮于棕色瓶内。

3)硫酸亚铁铵标准溶液[$C(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx 0.1\text{mol/L}$]:称取39.5g硫酸亚铁铵溶于水中,边搅拌边缓慢加入20mL浓硫酸,冷却后移入1000mL容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。临用前,用重铬酸钾标准溶液标定。

4)硫酸-硫酸银溶液:将2500mL浓硫酸中加入25g硫酸银。放置1~2d,不时摇动使其溶解(如无2500mL容器,可在500mL浓硫酸中加入5g硫酸银)。

1.3 方法原理

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算出水样中还原性物质消耗氧的量。

1.4 实验说明

1.4.1 硫酸亚铁铵标定

准确吸取10.00mL重铬酸钾标准溶液于250mL锥形瓶中,加水稀释至110mL左右,缓慢加入30mL浓硫酸,摇匀。冷却后,加入3滴试亚铁灵指示液(约0.15mL),用硫酸亚铁铵溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{0.2500 \times 10.00}{V}$$

式中:C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/L);

V——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量(mL)。

1.4.2 回流消解

取20.00mL混合均匀的水样(或适量水量稀释至20.00mL),置250mL磨口的回流锥形瓶中,准确加入10.00mL的重铬酸钾标准溶液及数粒洗净的玻璃珠,连接磨口回流冷凝管,从冷凝管上口缓缓加入30.00mL硫酸-硫酸银溶液,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流1h(自开始沸腾时计时)。冷却后,用90mL水从上部慢慢冲洗冷凝管壁,取下锥形瓶。溶液总体积不得少于140mL,否则因酸度太大,滴定终点不明显。

注:(1)对于化学需氧量高的废水样,可先取上

述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂,于 15mm × 150mm 硬质玻璃试管中,摇匀,加热后观察是否变成绿色,再适当减少废水取样量,直到溶液不变绿色为止,从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时,所取废水样量不得少于 5mL,如果化学需氧量很高,则废水样应多次逐级稀释。(2)废水中氯离子含量超过 30mg/L 时,应先把 0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中,再加 20.00mL 废水(或适量废水稀释至 20.00mL)、摇匀。以下操作同上。

1.4.3 测定

溶液再度冷却后,加 3 滴试亚铁灵指示液,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,记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

测定水样的同时,取 20.00mL 重蒸馏水,按同样操作步骤作空白实验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

1.4.4 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V}$$

式中: C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量, mL;

V_1 ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL;

V ——水样的体积, mL;

8——氧(1/2O)摩尔质量, g/mol。

1.4.5 注意事项

1)使用 0.4g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg,如取用 20.00mL 水样,即最高可络合 2000mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子的浓度较低,也可少加硫酸汞,使保持硫酸汞:氯离子 = 10:1(W/W)。若出现少量氯化汞沉淀,并不影响测定。

2)本方法测定 COD_{Cr} 的范围为 50 ~ 500mg/L。对于化学需氧量小于 50mg/L 的水样,应改用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。对于 COD_{Cr} 大于 500mg/L 的水样应稀释后再来测定。

2 测定过程和讨论

2.1 精确度和准确度

用中国环境监测总站标准样品 200154 号(34.4 ± 3.4)和 200155 号(99.9 ± 5.0)进行比对测定,结果见表 1。

表 1 中国环境监测总站标准样品测定结果比对

平行号	标准样品 200154		标准样品 200155	
	回流 1h 法浓度 (mg/L)	回流 2h 法浓度 (mg/L)	回流 1h 法浓度 (mg/L)	回流 2h 法浓度 (mg/L)
1	34.7	34.1	102	99.5
2	35.0	34.9	100	99.4
3	34.9	33.9	98.1	100
4	35.3	34.0	99.2	99.8
5	34.8	34.2	99.0	101
6	34.9	34.0	97.9	98.7
平均值(mg/L)	34.9	34.2	99.4	99.7
标准偏差(%)	0.21	0.37	1.50	0.70
相对标准偏差(%)	0.60	1.08	1.51	0.70
国标保证值(mg/L)	34.4 ± 3.4		99.9 ± 5.0	
加标回收率(%)	98	105	110	102
与标准法相对偏差(%)	1.01		0.15	

以上实验结果表明,缩短 1h 回流时间测得标准样品 200154 号和标准样品 200155 号的平均值分别为 34.2 和 99.8,与保证值 34.4 ± 3.4 和 99.9 ± 5.0 相比,准确度、精密度及加标回收率都令人满意。

2.2 对受污染水样测定结果比对

对武威市辖区的地表水样及受污染的水样品,用回流 1h 法和回流 2h 同时进行测定和比对分析。测定结果见表 2。(下转第 151 页)

表 2 地表水及污水样品 COD_{Cr}测定结果对比

水样编号	平均浓度(mg/L)		相对偏差 (%)
	回流 2h 法	回流 1h 法	
校东桥	30.6	31.2	±0.97
孔子沟	16.4	16.9	±1.50
红崖山水库	26.5	26.0	±0.95
西营水库	5.10	5.41	±2.95
南营水库	4.12	4.28	±1.90
黄羊水库	4.01	3.89	±1.52
1 [#]	80.8	81.4	±0.37
2 [#]	181	186	±1.36
3 [#]	48.4	45.3	±1.15
4 [#]	25.0	24.2	±1.63
5 [#]	20.2	21.8	±1.94
6 [#]	135	142	±2.53
7 [#]	221	213	±1.84
8 [#]	40.7	39.9	±0.99
9 [#]	15.6	14.5	±2.30
10 [#]	392	380	±1.55

注:本数据为 5 次平行测定的平均值。

从表 2 可以看出,两种方法测定实际样品的结果相一致,相对偏差最大值均不超过 3.0%。另外,也曾将两方法的测定结果用配对 t 检验法加以检验,结果表明,他们之间无显著性差异。

3 结论

以上实验结果表明,重铬酸钾法测定水中 COD_{Cr}消解回流 1h 试验缩短了实验时间,既节约能源,又提高了工作效率。该方法的准确度、精密性及两种方法的相对偏差均符合环境监测技术规范要求,测定结果可靠,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. (第 4 版). 北京:中国环境科学出版社出版社, 2002:210-213.
- [2] 国家环境保护总局发布. GB3838-2002, 地表水环境质量标准[S]. 中国环境科学出版社出版社, 2002.