

地下水水质检验方法

重铬酸盐氧化法测定化学需氧量

1 主题内容与适用范围

本标准规定了重铬酸盐氧化法测定化学需氧量的方法。
本标准适用于污染严重的地下水中化学需氧量的测定。
测定结果以氧的质量浓度表示。测定范围为 40~500mg/LCOD。

2 方法提要

在煮沸的硫酸溶液中,大多数有机物能被重铬酸钾所氧化。用二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液作指示剂,以硫酸亚铁溶液回滴剩余的重铬酸钾。重铬酸钾在煮沸的硫酸溶液中,对有机物的氧化虽比高锰酸钾法完全,但对某些有机物仍难以完全氧化,因此,须加入银盐(硫酸盐)作催化剂,以增强重铬酸钾的氧化作用。水样中的氯离子因能与银离子形成不溶性的氯化银沉淀,使硫酸银失去其作用,可先加入硫酸汞,使氯离子与汞离子形成难离解的氯化汞,而消除氯离子对测定的影响。

3 仪器

3.1 回流装置 24mm 或 29mm 标准磨口的 500mL 烧瓶,规格标准磨口的 200mm 或 300mm 的球形冷凝器。

4 试剂

4.1 硫酸汞(固体)。

4.2 重铬酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.25mol/L$]:称取在 105℃ 烘 2h 并在干燥器中冷却的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)12.258g 溶于蒸馏水中,溶液移入 1 000mL 容量瓶中,再用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

4.3 硫酸银溶液:在硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84g/mL$)500mL 中加入硫酸银 5g,放置 1~2d,待硫酸银溶解后摇匀使用。

4.4 二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液:称取二氮杂菲 1.49g 和硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)0.695g 共溶于蒸馏水中,稀释至 100mL,摇匀。溶液保存在棕色瓶中。

4.5 硫酸亚铁铵溶液 [$c(FeSO_4(NH_4)_2SO_4)=0.1mol/L$]。

4.5.1 配制:称取硫酸亚铁铵 [$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$]39.2g 溶于硫酸溶液(3%)中,并用硫酸溶液(3%)稀释至 1 000mL,摇匀。

4.5.2 标定:吸取重铬酸钾标准溶液(4.2)10.0mL 于三角瓶中,加入蒸馏水 100mL,硫酸($\rho=1.84g/mL$)10mL,摇匀。待试液冷却后,加入二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液(4.4)2 滴,用硫酸亚铁铵溶液(4.5)滴定到试液颜色由绿色突变为红褐色,即为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数(V)。

4.5.3 按式(1)计算硫酸亚铁铵溶液的浓度:

$$c[FeSO_4(NH_4)_2SO_4] = \frac{2.5}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $c[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, mL。

5 分析步骤

5.1 吸取水样 20.0mL 于 500mL 的磨口三角瓶中, 加入硫酸汞(4.1)0.2g, 摇动试液使硫酸汞溶解, 加入重铬酸钾标准溶液(4.2)10.0mL 及数粒小玻璃珠。将三角瓶接上冷凝器, 从冷凝器上口缓缓加入硫酸银溶液(4.3)30mL, 边加边摇动试液。将三角瓶置于电炉上, 回流加热 2h, 取下, 待试液稍冷后, 用少量蒸馏水冲洗冷凝器内壁, 取下冷凝器, 加蒸馏水 80mL, 摇匀。在冷却的试液中加入二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液(4.4)2 滴, 用硫酸亚铁铵溶液(4.5)滴定至试液颜色由绿色突变红褐色为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数(V_1)。

5.2 空白试验

另取 20mL 不含有机物的蒸馏水代替水样, 按 5.1 分析步骤测定空白中硫酸亚铁铵溶液滴定所用去的毫升数(V_2)。

6 分析结果的计算

按式(2)计算化学需氧量:

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 8 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中: C ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——所取水样的体积, mL;

8——与 1.00mL 硫酸亚铁铵溶液 [$c(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的氧的质量。

7 精密度和准确度

用基准试剂配制邻苯二甲酸氢钾 216.6mg/L 的溶液, 此溶液的化学需氧量为 250mg/L。取此溶液按分析步骤作 8 份平行测定, 其平均氧化率为 98.1%, 批内标准偏差为 8.5mg/L, 相对标准偏差为 3.5%。

附加说明:

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨。