

两种测定地下水COD的方法对比研究

王英平

中国神华煤制油化工有限公司鄂尔多斯煤制油分公司质量检验中心 内蒙古鄂尔多斯 017209

摘要:在对地下水进行水质监测中,化学需氧量COD是一个重要的分析指标。这是由于COD含量的高低直接反映水体受污染的程度。采用重铬酸钾法、高锰酸盐指数法测定水样中的COD。比较了两种方法的精密度和准确度。结果表明:高锰酸盐指数法对低浓度水样进行测定,具有准确度和精密度高的优点。因此高锰酸盐指数法更适合地下水的分析。减少了分析工作中带来的误差。

关键词:地下水;高锰酸盐指数法;重铬酸钾法;化学需氧量;加标回收率

A Comparative Study on Two Methods for the Determination of Groundwater COD

Yingping Wang

China Shenhua Coal-to-Liquid Chemical Co., Ltd., Ordos Coal-to-Liquid Branch Quality Inspection Center, Ordos, Inner Mongolia 017209

Abstract: The chemical oxygen demand (COD) is an important analytical index in the monitoring of groundwater quality. This is because the level of COD content directly reflects the degree of water pollution. COD in water samples was determined by potassium dichromate method and permanganate index method. The precision and accuracy of the two methods are compared. The results show that the permanganate index method has the advantages of high accuracy and precision in the determination of low concentration water samples. Therefore, permanganate index method is more suitable for groundwater analysis which reduces the error brought by the analysis work.

Keywords: Groundwater; Permanganate index method; Potassium dichromate method; Chemical oxygen demand; Standard recovery rate

引言:

煤直接液化公司环储中心对全厂地下环保监测井进行维护,对地下井进行淘洗和水质监测指标分析COD,化学需氧量是指在一定的严格的条件下,水中的还原性物质在强氧化剂的作用下,被氧化分解时所消耗氧化剂的量。它体现了水质受还原性物质和有机物污染的程度大小。我们结合本厂地下井水质特点,采用高锰酸盐指数法和重铬酸钾法对地下井水质进行分析比较。比较了两种COD测定方法的优缺点和各自的适用范围。发现高锰酸盐指数法更适合地下水的分析。

一、实验部分

1.1 试验仪器及试剂

(1) 高锰酸盐指数法

① 实验所用二级水为质检中心自制,参照GB/T

6682-2008符合国家实验室用水要求。

- ② 高锰酸钾标准溶液 ($C(1/5 KMnO_4) = 0.01 mol/l$)
- ③ 1+3 硫酸
- ④ 草酸钠标准溶液 ($C(1/2 Na_2C_2O_4) = 0.01000 mol/l$)
- ⑤ 硝酸银溶液: 200g/l
- ⑥ 电加热炉
- ⑦ 10.00ml 酸式滴定管
- ⑧ 250ml 锥形瓶

(2) 重铬酸钾法

① COD 专用比色管(重铬酸钾,硫酸汞溶液,硫酸银-硫酸溶液)范围(0-150 mg/l)

② COD 消解仪

③ COD 测定仪

1.2 实验用水的准备

实验所用水样为神华煤制油厂区周边地下井水样，由环保储运车间统一采取水样。水样取完后最好在2小时内进行测定，因为存放时间长，水样中的还原性有机物在微生物的作用下，缓慢的进行氧化还原反应会分解，使得测定结果偏低。如果必须存放一定时间，则应加入硫酸酸化至PH值<2，并在低温(4℃左右)存放，并在48小时内测定完毕。

1.3 测定原理

(1) 高锰酸盐指数法

水样加入硫酸酸化处理后，加入定量的高锰酸钾标准溶液，加热充分氧化。剩余的高锰酸钾加入过量草酸钠溶液还原，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠，直到氧化还原反应的终点，通过计算求出高锰酸盐指数。

水样中化学需氧量(COD_{Mn})含量(以O₂计)以质量浓度C计，

$$\rho_1 = \frac{(V_1 - V_0)cM/4}{V} \times 10^3$$

其中C——水样中化学需氧量(COD_{Mn})含量的数值，mg/l；

V₁——测定水样时消耗高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

V₀——空白所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

C——高锰酸钾标准溶液的浓度，mol/l

M——氧的摩尔质量，(M=32.00g/mol)

V——水样的体积，ml

(2) 重铬酸钾法

水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在强硫酸作用下，以硫酸银为催化剂，经高温消解，用分光光度法测定COD值。

1.4 实验方法

(1) 高锰酸盐指数法

用移液管移取100mL混匀水样于250mL锥形瓶中。加入5ml(1+3)硫酸，摇匀。10滴~15滴硝酸银溶液，加入10.00ml 0.01mol/l高锰酸钾标准溶液摇匀，在加热板上加热煮沸5min，取下锥形瓶，趁热加入10.00ml 0.0100mol/l草酸钠标准溶液，保持温度60~80度，立即用0.01mol/L高锰酸钾标准溶液滴定至显微红色为终点。同时做空白实验。

(2) 重铬酸钾法

打开COD消解仪预热30min，消解仪自动升温至150℃.时间设定120min。

用2.00ml移液管移取混匀后的水样2.00ml加入到

范围为0~150mg/l的消解管内，同时吸取2ml二级水放入同样范围的消解管中做空白实验。在150℃下，加热120min，自然冷却至室温，用COD测定仪比色。

二、试验结果对比

表1为标样和地下井ZK1, ZK2, ZK3的两种分析方法结果COD(mg/l)对比。

表1

| COD _{Cr} | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 | RSD% |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 6mg/L标液 | 7 | 8 | 7 | 9 | 8 | 8 | 8 | 9.68 |
| ZK1 | 3 | 4 | 3 | 4 | 5 | 4 | 4 | 19.36 |
| ZK2 | 4 | 5 | 4 | 4 | 5 | 6 | 5 | 17.89 |
| ZK3 | 4 | 4 | 4 | 3 | 5 | 6 | 4 | 19.36 |
| COD _{Mn} | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 | RSD% |
| 6mg/L标液 | 6.12 | 6.15 | 6.18 | 6.05 | 6.09 | 6.03 | 6.10 | 0.95 |
| ZK1 | 0.62 | 0.65 | 0.64 | 0.66 | 0.62 | 0.63 | 0.64 | 2.61 |
| ZK2 | 1.05 | 1.07 | 1.10 | 1.08 | 1.06 | 1.09 | 1.08 | 1.80 |
| ZK3 | 0.82 | 0.83 | 0.85 | 0.84 | 0.80 | 0.83 | 0.83 | 2.09 |

注：水样平均测定六次取平均值。

由表1可知高锰酸盐指数法的相对标准偏差为0.95%~2.61%，而重铬酸钾法的相对标准偏差为9.68%~19.36%。由此可见高锰酸钾指数法对测定低溶度水样有较高的精密度。这主要是因为重铬酸钾法取水样2.00ml，而高锰酸钾指数法取样100ml。取样误差大，故而使分析结果产生较大误差。

三、方法的准确度

方法的准确度是指此方法测定的结果与真实值相接近的程度，一般用回收率表示。准确度的高低常用误差来衡量，即误差越小准确度越高，方法的准确度应在规定的测试范围内进行测试。把浓度为60mg/L的COD标样稀释成6mg/L的浓度，将其作为标样，对地下井进行加标回收，其结果见表2所示。

由表2可知样品的COD_{Mn}法加标回收率为98.50%~99.83%之间，准确度高，满足对地表水的检测要求。

四、两种方法结果的可靠性讨论

1. 两种方法的区别

重铬酸钾法氧化能力强，适用于测定各种水质，测定水样中有机物的总量，但是方法时间长要消解两个小时，使用中大量汞盐，银盐，铬盐造成二次污染。而高锰酸盐指数法可以避免六价铬离子二次污染。简单快速，分析成本较低。

2. 影响测定结果因素

(1) 重铬酸钾法

①由于水样中微生物的分解作用，随着样品存放时

表2 样品的加标回收率

| | 样品 | 测定值 (mg/L) | 加标量 mg/L | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 | 加标回收 率% |
|-------------------|-----|---------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------------|
| COD _{Cr} | ZK1 | 4 | 6 | 9 | 8 | 9 | 7 | 11 | 8 | 9 | 83.33 |
| COD _{Cr} | ZK2 | 5 | 6 | 10 | 9 | 8 | 9 | 12 | 10 | 10 | 83.33 |
| COD _{Cr} | ZK3 | 4 | 6 | 9 | 8 | 10 | 8 | 11 | 8 | 9 | 83.33 |
| COD _{Mn} | ZK1 | 0.64 | 6 | 6.62 | 6.63 | 6.58 | 6.59 | 6.59 | 6.55 | 6.63 | 99.83 |
| COD _{Mn} | ZK2 | 1.08 | 6 | 7.05 | 7.02 | 7.09 | 7.06 | 7.04 | 7.01 | 7.04 | 99.33 |
| COD _{Mn} | ZK3 | 0.83 | 6 | 6.75 | 6.71 | 6.69 | 6.76 | 6.73 | 6.78 | 6.74 | 98.50 |

间的延长,会使COD结果降低。

②有时水样中的Cl⁻、NO₂⁻等还原性物质浓度较大,因它们均具有还原性,会增加氧化剂的消耗量,使测定结果偏高。

③不同COD含量的试样,消解时间的长短将直接影响消解反应的完全程度,进而影响COD结果的准确性。

④因样品和COD试剂需要在150℃高温下消解,消解后试样的冷却温度会影响样品的比色吸光度,进而影响COD的测定结果。

(2) 高锰酸钾指数法

①水样的采集和存放不当直接影响分析结果。

②高锰酸钾标准溶液浓度和草酸钠标准溶液浓度差别太大会影响测定结果。

③加热温度控制在60-85℃,温度太低,反应速度变得缓慢,引起误差较大,氧化能力变弱。

④滴定终点的控制:滴定至淡粉色出现即为终点。

每个人肉眼判断颜色有一定的误差。

五、结论

本文通过对地下井水样用两种COD分析方法进行测定比较,从而得知不同方法有各自的优缺点。应该针对不同的水质选择合适的分析方法。地下环保监测井进行维护分析监测指标为3mg/l以下。通过以上数据对比显然发现:重铬酸钾法更适合厂区的各种污水处理分析。而高锰酸盐指数法更适合地下井和较为干净的地表水的分析。从而更好的为管理保护地下水资源提供准确的数据,实现环境保护的可持续发展目标。

参考文献:

[1]工业循环冷却水中化学需氧量(COD)的测定高锰酸钾指数法 GB/T 15456-2019

[2]中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T399-2007

[3]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2006.