

以 $MnSO_4$ 作催化剂快速测定水中 COD

鲁敏, 刘丽丹, 王永亮

(东北电力大学化学工程学院, 吉林 吉林 132012)

摘要: 建立了酸性条件下, 以 $MnSO_4$ 代替 Ag_2SO_4 作催化剂快速测定水中 COD 的方法。考察了 $K_2Cr_2O_7$ 用量、 $MnSO_4$ 用量、 H_2SO_4 浓度、消解温度、消解时间等因素的影响, 确定了最佳试验条件和最佳测定范围。方法精密度和准确度均能满足测定要求, 与重铬酸钾法作对比试验, 测定结果基本一致。

关键词: COD; $MnSO_4$; 催化剂; 快速测定; 水质

中图分类号: O 655. 2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)02-0024-02

Rapid Mensuration of COD with the Catalyzer of $MnSO_4$

LU Min, LIU Lidan, WANG Yong-liang

(School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin, Jilin 132012 China)

Abstract It is reported that COD is determined rapidly with the catalyzer of $MnSO_4$ in sulfuric acid instead of Ag_2SO_4 . Based on the experiments, some factors have been thought such as reactive time, temperature, acid concentration, the dosage of $K_2Cr_2O_7$ and $MnSO_4$ and so on. And the best range and conditions of mensuration is confirmed. The comparison of the method and the national standard had shown that the precision and accuracy of the method are well and can meet the quality control requirement.

Key words COD; $MnSO_4$; Catalyzer; Rapid mensuration; Water quality

目前 COD 测定方法中应用最多的是重铬酸钾法^[1], 该法测定结果准确, 重现性好, 但回流时间长达 2 h, 以 Ag_2SO_4 作催化剂, 费用较高。因此, 寻找一种既能缩短时间、降低费用、减少污染, 又能满足测定要求的方法很有必要^[2]。近年来, 国内外许多环境工作者都在寻求 Ag_2SO_4 的替代物, 以降低分析费用。据报道, 有人以 $MnSO_4$ 作催化剂, 取得了与标准方法相近的测定结果, 但回流时间仍为 2 h^[3]; 有人以 $MnSO_4$ 作催化剂, 在硫酸-磷酸混合液条件下测定 COD, 也取得了较为理想的结果, 回流时间缩短至 30 min^[4]。现以 $MnSO_4$ 作催化剂, 仍采用重铬酸钾氧化法, 在 COD 快速测定仪的加热炉上消解 15 min 快速测定水中 COD, 取得了满意的结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

HH-6 型 COD 恒温加热炉; 消解管。

500 mg/L COD 标准溶液: 称取经 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 (优级纯) 0.4251 g 定容至 1 000 mL; 重铬酸钾溶液 ($1/6K_2Cr_2O_7 = 0.025$ mol/L); 硫酸亚铁铵溶液; $MnSO_4$; H_2SO_4 。

1.2 试验原理

在强酸溶液中 $K_2Cr_2O_7$ 氧化水中还原物质 (主要是有机物), 经过一定时间密封消解后, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵回滴过量的 $K_2Cr_2O_7$, 根据消耗量计算 COD 值。在 $K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液中, 有机物首先被氧化成羧酸, $MnSO_4$ 的正二价锰则被氧化成正三价锰, 它是烃类氧化的强催化剂, 可以加速反应进行。三价锰还与脂肪酸作用生成脂肪酸锰, 使羧基易于断裂而生成 CO_2 和 H_2O , 并进一步生成少一个碳原子的脂肪酸锰, 如此循环往复, 逐步使有机物氧化成 CO_2 和 H_2O 。

收稿日期: 2005-07-05 修订日期: 2006-01-19

作者简介: 鲁敏 (1977-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 助教, 硕士, 从事废水处理和环境监测工作。

1.3 试验方法

准确移取 1.00 mL 试样于消解管中, 分别加入 1.25 mL $K_2C_2O_7$ 、2.8 mL H_2SO_4 和 100 mg $MnSO_4$, 摇匀后放入恒温加热炉, 于 160 °C 加热消解 15 min。消解完成后, 经冷却移入 250 mL 锥形瓶中, 加入蒸馏水与 3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液滴定至溶液由蓝绿色转为红褐色为止。记录消耗硫酸亚铁铵的体积, 同步进行空白试验, 据此确定试样 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 最佳试验条件

影响 COD 测定结果准确性的因素主要有 $K_2C_2O_7$ 、 H_2SO_4 和 $MnSO_4$ 用量, 消解温度与时间等。以 500 mg/L COD 标准溶液为对象, 进行正交实验, 结果见表 1。由表 1 可知, 最佳试验条件为: $K_2C_2O_7$ 1.25 mL, $MnSO_4$ 100 mg, H_2SO_4 10 mol/L, 消解温度 160 °C, 消解时间 15 min。

表 1 正交实验结果

序号	$K_2C_2O_7$ 用量 V/mL	$MnSO_4$ 用量 m/mg	H_2SO_4 浓度 $c/(mol \cdot L^{-1})$	消解温度 $\theta/^\circ C$	消解时间 t/min	COD 值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
1	1.00	25	6	150	5	525
2	1.25	25	8	160	10	506
3	1.50	25	10	170	15	430
4	1.75	25	12	180	20	512
5	1.00	50	6	150	5	413
6	1.25	50	8	160	10	537
7	1.50	50	10	170	15	580
8	1.75	50	12	180	20	500
9	1.00	75	6	150	5	497
10	1.25	75	8	160	10	523
11	1.50	75	10	170	15	492
12	1.75	75	12	180	20	738
13	1.00	100	6	150	5	540
14	1.25	100	8	160	10	489
15	1.50	100	10	170	15	516
16	1.75	100	12	180	20	478
K_1	2.063	1.973	1.976	2.331	2.021	
K_2	2.051	2.028	2.054	2.037	2.173	
K_3	2.245	2.250	2.017	1.834	1.996	
K_4	1.905	2.012	2.217	2.062	2.074	
k_1	516	493	494	583	505	
k_2	513	507	513	509	543	
k_3	561	563	504	458	499	
k_4	476	503	554	515	518	
R	84.925	69.375	60.300	124.475	54.275	
最佳试验条件	1.25	100	10	160	15	

2.2 最佳测定范围

在选定的试验条件下, 分别测定 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、120 mg/L、150 mg/L、180 mg/L COD 标准溶液, RSD 分别为 15.4%、4.8%、2.6%、4.8%、6.0%、6.2%, 由此确定最佳测定范围为 50 mg/L ~ 120 mg/L, RSD 均小于 5.0%。当废水中 COD 值大于 120 mg/L 时, 可将

水样适当稀释后测定, 以得到较为准确的结果。

2.3 精密度

在选定的试验条件下, 对 100 mg/L、500 mg/L、1500 mg/L COD 标准溶液连续测定 6 次, RSD 分别为 1.1%、0.8%、7.4%。可见在最佳测定范围内, RSD 符合 $\pm 5\%$ 的测定要求, 说明该

(下转第 31 页)

- 社, 2002
- [2] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [3] 钱沙华, 韦进宝. 环境仪器分析 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- [4] 陈玲, 赵建夫, 仇雁翎, 等. 环境监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [5] 王伟, 鲁东霞. 水中全盐量的电导法测定 [J]. 中国环境监测, 1996 12(5): 26- 27
- [6] 陈婉玉, 叶卫胜. 蜂王浆水分含量的快速测定 [J]. 福建农业大学学报, 1995 24(4): 461- 465.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 23 页)

- [2] 陈路瑶, 林立旺, 黄育红. 改进五步碘量法测定二氧化氯含量的研究 [J]. 中国消毒学杂志, 2005, 22(2): 193- 195
- [3] 王改珍, 苗凤智, 王晓辉, 等. 亚甲基蓝流动注射分光光度法测定水中微量 ClO_2 [J]. 河北科技大学学报, 2005 26(1): 21- 24.
- [4] 金谷, 杨键, 李吉峰. 毛细滤管在线浓缩结合流动注射测定二氧化氯 [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1231- 1233
- [5] 陈慧, 王改珍, 袁莉. 反相流动注射分光光度法测定水中微量二氧化氯 [J]. 西北师范大学学报 (自然科学版), 1997, 33(2): 41- 44.
- [6] 梁爱惠, 蒋治良, 康彩艳. 罗丹明 S 光度法测定痕量二氧化氯 [J]. 工业水处理, 2005 25(2): 53- 55.
- [7] 闻玉玲, 康学军, 范欣戎, 等. 改进的甲酚红褪色光度法测定微量二氧化氯 [J]. 江苏化工, 1997 25: 37- 39
- [8] 张鑫, 赵金玉. 二氧化氯气体的罗丹明 B 分光光度测定 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(3): 309- 311.
- [9] 田芳, 谢家理. 用离子色谱法测定水中的二氧化氯、氯、亚氯酸根及氯酸根 [J]. 分析化学, 2004 32(4): 522- 524
- [10] 罗世地, 邓春梅, 康信煌. 二氧化氯、碘化物、罗丹明 6G 体系荧光猝灭反应 [J]. 化学研究与应用, 2004 16(4): 549- 550
- [11] 徐瑞群, 贺启环. 水中二氧化氯、氯、亚氯酸根和氯酸根区分测定法 [J]. 环境监测管理与技术, 1999 11(6): 11- 14.
- [12] 孙伟, 俞斌. 二氧化氯分析研究进展 [J]. 净水技术, 2003 22(1): 12- 14

(上接第 25 页)

方法重现性好。

2.4 准确度

为了检验方法的准确性, 对 100 mg/L、500 mg/L、1 500 mg/L COD 标准溶液分别测定 6 次, 测定均值与理论值的相对误差分别为 1.0%、0.4%、0.3%, 均符合 $\pm 5\%$ 的测定要求, 说明该方法准确性较好。

2.5 对比试验

取 5 种水样, 分别用 MnSO_4 快速测定法与重铬酸钾法作对比试验, 测定结果基本一致。对比试验结果见表 2。

3 结论

在保持标准测定方法与装置不变的基础上, 用 MnSO_4 代替 Ag_2SO_4 作催化剂测定水中 COD, 既降低了分析成本, 又节省了测定时间, 而且精密性与准确度也令人满意。该方法适用于江水、生活污水、炼油废水、造纸废水等水样中 COD 的测定。

表 2 对比试验结果

样品	MnSO_4 快速测定法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	重铬酸钾法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
考核样 1	124	126
考核样 2	227	230
化工废水	723	710
餐饮业废水	190	196
某公司清洁下水	98	95

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 210- 213.
- [2] 张世森. 环境监测技术 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1996 571- 572
- [3] 尹滢. 介绍处理 COD 的新技术 [J]. 中国环境监测, 1985 1(1): 10- 15.
- [4] 张松滨. 用 MnSO_4 作催化剂快速测定废水中的 COD [J]. 化工环保, 2001 21(3): 171- 173.