

地表水中低浓度 COD 测定仪

王维德¹, 葛兆斌², 郭 栋², 王玉秋², 臧传梅²

(1. 山东省环境监测中心站, 山东 济南 250013;

2. 山东省恒大环保科技开发公司, 山东 济南 250002)

中图分类号: X835

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)04-0032-01

重铬酸钾容量滴定法是测定 COD 的标准方法, 该方法明确指出用“0.25 mol/L 重铬酸钾溶液测定水样 > 50 mg/L COD 值; 用 0.025 mol/L 重铬酸钾溶液测定 5 mg/L~50 mg/L COD 值, 但准确度较差”, 其准确度差的原因是用肉眼很难判断其滴定终点。在 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中, 规定从 I 类地表水到 V 类地表水 COD 的标准限值为 15 mg/L~40 mg/L; 因此, 如何测准水样低浓度 COD, 就成了一个必须解决的问题。

提高容量法的终点分辨率, 常用电位滴定法代替目视终点。电位滴定法要将电极系统浸入试液从而要不断清洗电极; 所用参比电极, 若不作特殊处理, 会慢慢地不断渗出氯离子。因此, 电位滴定法在 COD 的测定中未被普遍采用。

采用间接光度法测定低浓度 COD, 因绿色三价铬离子的摩尔吸光系数很低, 实验证明, 用 1 cm 吸收池, 测定 100 mg/L COD 所对应的吸光值(扣除空白)仅为 0.02。也就是说, 该法的检测限如按照 0.01 吸光值计约为 50 mg/L COD, 无法满足 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》COD I 类~V 类水标准限值要求。

这些方法均不适用于测定低浓度的 COD, 为适应实际需要, 今开发了测定水中低浓度 COD 光度测定仪。它的优点是除加滴定液的管子外, 试液中没有其他器件, 且能方便地实现较准确的自动滴定; 难点是 COD 滴定终点不可能是单色变化, 对此进行了系统的研究和试验。

测 COD 的水样是在强酸条件下进行消解, 硫酸酸度达 1:1。在此酸度下, 很多氧化还原指示剂不能正常显色。一般是在消解完成后加水稀释以降低酸度, 但加水必然使试液体积加大, 极不利于低浓度 COD 测定。为此, 通过实验选定了 1 种能耐高浓度硫酸的指示剂, 并确定了指示剂的加入方

式, 再根据指示剂的变色情况选择所用光源的波长。

在低浓度 COD 测定中, 实验用水中 COD 的空白值不能忽视, 它来自于源水及实验室环境。实验用水存放时间越长, 空白值越高, COD 值可高达几十个 mg/L。

新蒸蒸馏水测得的空白 COD 值约为 10 mg/L~12 mg/L, 必需在样品测定中将其扣除。

为了充分发挥自动光度测定仪的作用, 配备了专用自动进样器。按仪器要求, 准备好所需的重铬酸钾、硫酸亚铁铵等溶液, 在自动进样器的试样管中依次加入已消解的试样, 仪器即能自动进行测定。根据需要, 仪器可先用重铬酸钾溶液标定硫酸亚铁铵溶液; 然后, 依次对各个试样加入一定量的硫酸亚铁铵溶液, 再用重铬酸钾溶液滴定到终点。显示出滴定结果后, 经自动清洗, 即可继续下一个样品滴定。

仪器的主要技术指标:

重复性: 相对标准偏差 $\leq 5\%$ (样品质量浓度 ≥ 50 mg/L COD)

$\leq 10\%$ (10 mg/L~50 mg/L COD)

准确度: 相对误差 $\leq 5\%$ (≥ 50 mg/L COD)

分辨率: 0.001 mL

用该自动滴仪测定 10.0 mg/L COD 标样和 50.0 mg/L COD 标样, 平均值($n=6$)分别为 10.41 mg/L 和 51.38 mg/L; 相对标准差为 8.8%、5.0%; 相对误差为 4.1% 和 2.1%。精密度和准确度完全符合测定质量要求。

收稿日期: 2003-10-27; 修订日期: 2004-03-29

作者简介: 王维德(1937—), 男, 江苏扬州人, 高级工程师, 大学, 全国环境化学计量技术委员会委员, 全国环境监测技术委员会委员, 从事环境监测仪器开发研制工作。