

电位滴定法测定污水的 COD 值

1 前言

化学需氧量 (COD) 是以化学方法测量水样中需要被氧化的还原性物质的量。废水、废水处理厂出水和受污染的水中, 能被强氧化剂氧化的物质 (一般为有机物) 的氧当量。因此, 化学需氧量通常作为衡量水中有机物质含量多少的指标, 化学需氧量越大, 说明水体受有机物的污染越严重。在河流污染和工业废水性质的研究以及废水处理厂的运行管理中, 它是一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数, 也是我国水污染物排放总量控制计划中最重要的控制指标之一。测定方法有: 重铬酸盐法、高锰酸钾法、分光光度法等。本文通过重铬酸盐法, 依据标准《HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》对某工厂二沉池和调节池污水的 COD 值分别进行了测定。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

T960 电位滴定仪、微波消解仪、铂复合电极、银复合电极

2.2 试剂

硫酸亚铁铵溶液 (0.05mol/L)、硫酸汞溶液 (200g/L)、重铬酸钾溶液 (0.25mol/L)、硫酸银硫酸溶液 (10g/L)、硝酸银溶液 (0.1mol/L)、邻苯二甲酸氢钾标准溶液 (2.0824mol/L)

3 实验方法

3.1 实验步骤

(1) 硫酸亚铁铵的标定

吸取 5mL 重铬酸钾溶液 (0.25mol/L)，加入 50mL 水，缓慢加入 15mL 浓硫酸，冷却后用硫酸亚铁铵溶液滴定至终点。

(2) 样品氯化物测定

分别取二沉池和调节池水样各 5mL，加入 50mL 纯水后用 0.1mol/L 的硝酸银滴定至终点。

(3) 样品及标准品测定

二沉池样品：用移液枪移取 5mL 水样于消解罐中，加入一级水 5mL，硫酸汞溶液 4mL，准确加入重铬酸钾溶液 5mL，缓慢加入硫酸银硫酸溶液 15mL，开始消解。待消解罐冷却后，将消解后的溶液转入滴定杯中，用 40mL 一级水清洗消解罐壁，并将清洗液一并转入滴定杯中。冷却后用标定好的硫酸亚铁铵滴定至终点。空白样品用 10mL 一级水代替。

调节池样品：用移液枪移取 0.5mL 水样于消解罐中，加入一级水 9.5mL，硫酸汞溶液 1mL，准确加入重铬酸钾溶液 5mL，缓慢加入硫酸银硫酸溶液 15mL，开始消解。待消解罐冷却后，将消解后的溶液转入滴定杯中，用 40mL 一级水清洗消解罐壁，并将清洗液一并转入滴定杯中。冷却后用标定好的硫酸亚铁铵滴定至终点。空白样品用 10mL 一级水代替。

标准品：准确吸取 10mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液于消解罐中，其他操作步骤于样品测试相同，标准溶液的理论 COD 值为 500mg/L。

3.2 参数设定

3.2.1 消解仪参数

步骤一	设定温度	195℃
步骤二	升温	10min
步骤三	保温	60min

3.2.2 滴定仪参数

滴定模式：	动态滴定	电位突跃量：	1000
电极平衡时间：	4s	预控 mv 值：	无
电极平衡电位：	1mv	滴定速度：	标准
最小添加体积：	0.02mL	预滴定添加体积：	8mL
结束体积：	30mL	预滴定后搅拌时间：	10s

4 结果与讨论

4.1 实验结果

氢氧化钠浓度：0.04895mol/L

样品名称	氯化物含量 (mg/L)	取样量 (mL)	空白体积 (mL)	滴定体积 (mL)	COD (mg/L)	平均值 (mg/L)
二沉池	5118	5	25.11	20.971	331	332
				20.951	333	
				20.596	331	
调节池	4678	0.5	25.24	12.220	10095	10565
				11.020	11035	
				11.620	10565	

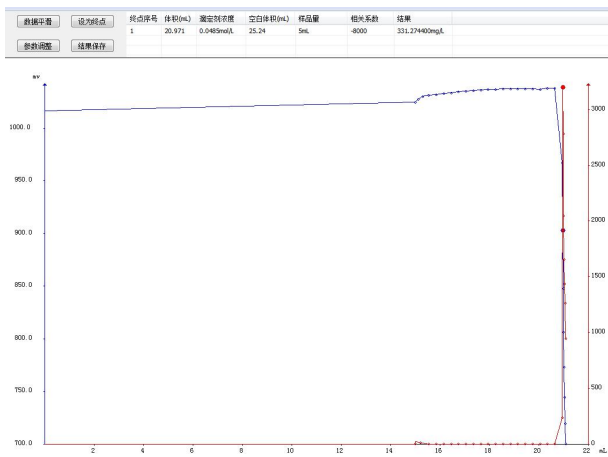
计算公式：

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8000}{V}$$

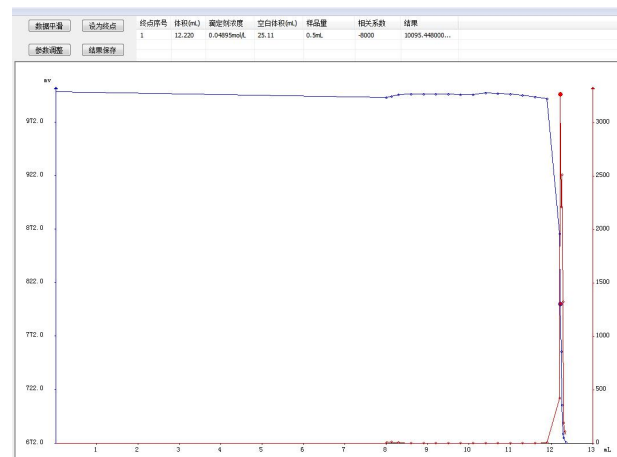
式中：

- X ---样品 COD 值，单位为毫克每升（mg/L）；
- V₁ ---试样消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V₀ ---空白消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- c ---硫酸亚铁铵标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V ---取样量，单位为毫升（mL）；
- 8000 --- $\frac{1}{4}$ 氧气的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

4.2 图谱



二沉池



调节池

4.3 结论

从测定结果可以看出，用电位滴定法测定的二沉池的水样 COD 的相对偏差为 0.4%，调节池的 COD 相对偏差为 3%，符合国标对于精密度的要求。同时也证明了微波消解对于样品前处理的可行性。

注意事项

- 1、国标适用于 COD 值小于 700mg/L，氯化物含量小于 1000mg/L 的水样的测定。本文采用的二沉池水样 COD 在 300mg/L 左右，调节池的 COD 在 10000mg/L 左右。两个池子水样的氯化物含量都在 5000mg/L 附近，所以两个池子在取样过程中需进行稀释后测定。二沉池因 COD 值低，氯化物浓度高，考虑到仪器对 COD 的检测下限的因素，对二沉池样品采用了稀释一倍并加大硫酸汞的加入量的方法。调节池 COD 和氯化物含量都很高，因此对调节池采用了稀释样品 20 倍的方法测定。
- 2、实验过程中重铬酸钾溶液应当用移液管准确加入。重铬酸钾基准试剂应当在 105℃烘箱中干燥至恒重后使用。
- 3、消解后的样品从消解罐转移至滴定杯时，需要用一级水对消解罐反复清洗，保证消解罐中无残留样品溶液。
- 4、硫酸亚铁铵每日使用前，建议用重铬酸钾溶液重新标定。
- 5、实验过程中加入的硫酸汞及重铬酸钾溶液均为对环境有害的试剂，实验完成后的废液应统一收集处理。
- 6、实验前处理中各个试剂的加入顺序为待测样品、一级水、硫酸汞、重铬酸钾、硫酸银。

参考文献

- [1].HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法[S].