

重铬酸钾法测定化学耗氧量消除 氯离子干扰新掩蔽剂的研究

陈 峰

(福州市自来水总公司东南区自来水厂,福建 福州 350009)

摘 要 本文提出了一种以重铬酸钾为氧化剂,以硝酸银和硝酸铋为掩蔽剂消除氯离子干扰,测定化学耗氧量的新方法,并研究了消化过程中的各种条件,如硫酸浓度、消化时间等。采用硝酸银和硝酸铋联合掩蔽剂可以取代标准重铬酸钾法测定(COD)中使用的硫酸汞,从而避免汞对环境的污染,并使用这种新方法测定了多种类型的水样。结果表明,本法操作简便、快速灵敏、准确度高,并具有广泛的适应性。

关键词 测定 COD掩蔽剂 避免汞污染

Research on new inhibitor of elimination of chloride ion interference in determination of Chemical oxygen demand using potassium dichromate

Chen Feng

(Fuzhou southeast waterworks of Fuzhou water supply parent company, Fuzhou, Fujian, 350009)

Abstract A new method for the determination of chemical oxygen demand using potassium dichromate as Oxidant and inhibitor using silver nitrate and bismuth nitrate to elimination of chloride ion interference, various conditions of digestion process, such as sulfuric acid concentration and digestion time. The united inhibitory method using silver nitrate and bismuth nitrate may replace the mercuric sulfate in standard potassium dichromate method for the determination of chemical oxygen demand avoid mercuric pollution to environment. Using the new method, We determined various water samples the result shows, this new method is simple, rapid, sense and has high correction, also possesses wide suitability.

Key words determine COD inhibitor avoid hydrargyrum pollution

1 前言

化学耗氧量(COD)目前测定的主要方法有高锰酸钾法和重铬酸钾法^[1]。虽然重铬酸钾法准确度高,结果的可靠性和重现性比高锰酸钾法好,但操作太费时,而且采用剧毒的硫酸汞作掩蔽剂消除氯离子干扰,容易造成汞的污染。

高甲友提出过常压微波消解法^[6],虽快速,但仍然采用剧毒的硫酸汞消除氯离子干扰。还有资料提出其它的方法^[2,4,5],但都有一些明显的不足,本文以标准重铬酸钾法为基础,研究了反应体系中的硫酸浓度、回流时间和消除氯离子干扰等问题,

并根据研究结果确定的方法测定了多种类型的水样,考查了方法的回收率和精密度,取得了满意的结果。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

2.1.1 试剂:

(1) 0.0500N 重铬酸钾标准溶液。

(2) 0.025N 硫酸亚铁铵溶液;临用前用重铬酸钾标准溶液标定。

(3) 试亚铁灵指示剂:溶解 1.48 克邻菲罗啉和 0.70 克硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)于蒸馏水中,并稀

收稿日期:2005-3-2

作者简介:陈峰(1963-),男,工程师,从事水质分析工作。

释至 200ml, 贮于棕色瓶中。

(4) 硫酸银——硫酸试剂: 10克硫酸银溶于 1 升浓硫酸中。

(5) 硝酸银溶液: 10克硝酸银溶于 100ml蒸馏水中并贮于棕色瓶中。

(6) 硝酸铋溶液: 1克硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 2:3 硫酸中。

(7) 二次蒸馏水

2.1.2 仪器:

(1) 回流装置: 150ml(或 250ml)磨口锥形瓶加装一支球形冷凝器

(2) 加热装置: 600~800W 电炉上放置一块石棉网。

(3) 10ml微量滴定管一支。

(4) 蒸馏器一套, 包括蛇形冷凝器。

2.2 实验方法

取 10.00ml 水样置于回流的磨口锥形瓶里, 加 1ml 硝酸银, 再加 1ml 硝酸铋, 摇匀。然后加入 5.00ml 0.0500N 重铬酸钾标准溶液及几颗沸石, 再加入 20ml 硫酸银——硫酸试剂, 摇匀后装上球形冷凝器, 回流 10 分钟(从沸腾算起)。稍冷后从冷凝管口上端加入 50ml 蒸馏水, 取下锥形瓶, 在冷水中冷却至室温, 加 1 滴指示剂, 用 0.025N 硫酸亚铁铵溶液滴定, 将溶液颜色从兰绿色滴定至红色为终点。再取 10.00ml 二次蒸馏水按上述步骤测定空白值。

样品水的 COD (mg/L) = $(A - B)N \times 8000 / V$

式中: A、B——分别为滴定空白及样品所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积 (ml)。

N——硫酸亚铁铵溶液当量浓度。

V——所取水样体积 (ml)

3 结果与讨论

3.1 条件实验:

3.1.1 硫酸的浓度:

取含理论 COD 值 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液 2.00ml, 稀释至 10.00ml, 然后按样品分析方法, 回流 5 分钟, 测定 COD 值, 结果见图 1。从图 1 可看出, 加硫酸银——硫酸试剂 20ml 时, 测得的氧化率最高。再增加其体积时, 氧化率反而下

降。理论 COD 计算见文献 3

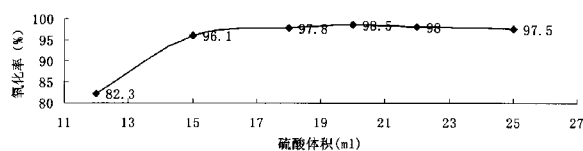


图 1 不同硫酸试验结果

3.1.2 回流时间:

按上述试验同样的操作步骤, 加 20ml 硫酸银——硫酸试剂, 回流不同时间, 测定 COD 值, 结果见图 2。从图 2 中可看出, 回流 10 分钟, 基本氧化完全, 再延长时间, 氧化率无明显增加。

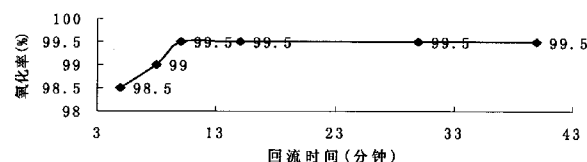


图 2 不同回流时间试验结果

3.1.3 氯离子干扰的消除:

在水的 COD 测定中, 氯离子是主要干扰物质。标准重铬酸钾法采用硫酸汞消除其干扰, 硫酸汞是剧毒物质。为此, 我们研究了使用其他物质来消除氯离子干扰。往含邻苯二甲酸氢钾 (理论 COD 100mg/L)、氯离子含量不同的合成水样中加入不同的掩蔽剂, 按样品测定的分析方法测定其 COD 值, 结果见表 1。

表 1 几种方法消除氯离子干扰的比较

理论 COD (mg/L)	氯离子含量 (mg/L)	掩蔽剂加入量	测得 COD (mg/L)
100	30	0	101.5
		1ml AgNO ₃	102.4
		1ml AgNO ₃ + 1ml Bi(NO ₃) ₃	100.5
100	50	0.1g HgSO ₄	99.5
		2ml AgNO ₃	103.6
		1ml AgNO ₃ + 1ml Bi(NO ₃) ₃	100.3
100	100	0.1g HgSO ₄	99.8
		3ml AgNO ₃	104.3
		1ml AgNO ₃ + 1ml Bi(NO ₃) ₃	101.6
100	500	2ml AgNO ₃ + 2ml Bi(NO ₃) ₃	100.2
		0.1g HgSO ₄	100.6
		3ml AgNO ₃	105.2
100	1000	2ml AgNO ₃ + 2ml Bi(NO ₃) ₃	100.4
		0.1g HgSO ₄	101.9
		3ml AgNO ₃	106.3
100	2000	2ml AgNO ₃ + 2ml Bi(NO ₃) ₃	100.7
		0.2g HgSO ₄	104.5

从表 1 中可以看出,单独加过量的硝酸银掩蔽效果不好。然而,在加了适量硝酸银硝酸铋联合掩蔽剂后,就可以比较好地消除氯离子干扰。当氯离子含量较高时,效果比用硫酸汞还要好。因此选定:当氯离子含量 $< 500\text{mg/L}$ 时,硝酸银、硝酸铋溶液各加 1mL ;当氯离子含量在 $500 \sim 2000\text{mg/L}$ 时,硝酸银和硝酸铋溶液则各加 2mL ,需要特别注意的是,不能采用滤去氯化银沉淀的方法测定,否则会使结果偏低。

3.1.4 样品测定:

用本法和重铬酸钾法分别测定了几种类型水样的 COD 值,见表 2。结果表明,两种方法测定结果有很好相关性。

表 2 两种方法测定水样 COD 比较

水样	标准法 (mg/L)	本法 (mg/L)	本法/标准法 (%)
西湖水	36.85	37.45	101.6
闽江水	9.53	9.76	102.4
本厂自来水	4.34	4.36	100.5
光明港污水	633.8	632.5	99.8

3.1.5 回收率试验:

取 COD 值不同的水样,加入一定量的邻苯二甲酸氢钾,测定回收率,见表 3。

表 3 水样回收率试验结果

水样	测得 COD (mg/L)	加理论 COD (mg/L)	测得总 COD (mg/L)	回收率 (%)
西湖水	37.45	26.88	64.13	99.7
闽江水	9.76	10.03	19.86	100.4
本厂自来水	4.36	18.14	22.45	99.8
去离子水	1.62	9.19	10.90	100.8

3.1.6 方法精密度:

取含理论 COD 100mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标

准液作十次试验,测得平均值为 99.52mg/L 标准偏差 $+0.42\text{mg/L}$,变动系数 0.42% 。取含理论 COD 10mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准液作十次试验,测得平均值为 9.96mg/L ,标准偏差 $+0.23\text{mg/L}$,变动系数 2.36% 。可见,无论对 COD 值较高或较低的水样,本法精确度都比较高,比标准法精确度高。标准法精密密度可参阅文献^[1]。

4 结 论

与标准重铬酸钾法比,本法有以下几个特点:

1. 采用硝酸银和硝酸铋为联合掩蔽剂消除氯离子干扰,测定结果与使用硫酸汞一致,并避免剧毒硫酸汞对环境的污染。
2. 本法精密密度比标准法高,准确度可与标准法相媲美。
3. 仪器简单,操作方便,省时。

参 考 文 献

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会,水和废水化学分析方法手册 第三版 北京:中国环境科学出版社 1989 354 - 356 359 - 361
- [2] J. S. Jeris, Water and Wastes Engineering, 1967, 4 (5): 89
- [3] B. Fleet et al, The Analyst, 97, 321 (1972).
- [4] 北京环保监测站等编环境污染分析技术资料汇编 (第二集) 北京:中国环境科学出版社 1978 246
- [5] 宋来洲 李健 运如艳 吴国菊 侯雅丽 紫外分光法测定污水厂出水中的 COD 中国给水排水, 2002 (12) 85 - 86
- [6] 高甲友 常压微波消解法测定 COD 中国给水排水, 2002 18 (4): 83 - 84

(上接第 2148 页)

- [3] 韩锐. 一种抗癌新药—紫杉醇研究的进展. 中国肿瘤临床, 1993, 20: 223 ~ 224
- [4] 佟晓杰, 方唯硕. 东北红豆杉枝叶化学成分的研究. 药学报, 1994, 29 (1): 55 ~ 60
- [5] 陈未明, 红豆杉属 Taxus 植物的化学成分和生物活性. 药学报, 1990, 25 (3): 227 ~ 240
- [6] 陈未明, 张佩玲. 云南红豆杉抗肿瘤活性成分的研究. 药学报, 1991, 26 (10): 747 ~ 754
- [7] 董慧, 赵春景. 高效液相色谱法测定人血浆中紫杉醇浓

度. 第三军医大学学报, 1999, 21 (5): 379 ~ 381

- [8] Gueritte - Voegelé et al, Chemical Studies of 10 - Desacetylbaccatin . Hemisynthesis of Taxol Derivatives, Tetrahedron, 42, 4451 - 4460 (1986).
- [9] Kingston: David G I Method for the conversion of cepha-mannine to taxol and for the preparation of n - acyl analogs of taxol US 5, 319, 112 (1994).
- [10] Kingston; David G I Method for the conversion of cepha-lomannine to taxol and for the preparation of n - acyl analogs of taxol US 5, 470, 866 (1995).