

重铬酸盐法检测水质化学需氧量优化方法研究

高洪珍 刘娜**通讯作者

河北华清环境科技集团股份有限公司, 河北 石家庄 050021

摘要: 基于环境保护部门制定的标准, 本研究精选了以重铬酸盐法为核心的水和污水中化学需氧量 (COD) 的测定技术。该技术实现了对 HJ828-2017 标准中规定的 10mL 采样量的减半至 5mL, 有效节约了试剂使用并减少了废水排放, 符合环境保护的要求。本研究提出的优化算法, 在氯离子浓度低于 1000mg/L 的条件下, 其对氯离子干扰的效应几乎可以忽略不计, 表明该方法在低氯离子浓度环境下的稳定性极佳。该测定方法具备优异的检测限, 检测限达到 3 mg/L。通过多次对标准样品的测定, 相对误差范围为 0.004%至 0.008%, 证明了该方法具有较高的准确度; 同时, 标准偏差范围为 0.40mg/L 至 9.9mg/L, $n=6$ 时, 相对标准偏差为 1.0%至 1.6%。在对实际水样进行测定的过程中, 所选方法测得的值与工业基准方法测得的值表现出良好的一致性, 其标准偏差在 0.94 mg/L 至 20.5 mg/L 之间, 相对标准偏差 ($n=6$) 在 0.53% 至 11%。这表明改进方法不仅在实验室条件下具有良好的重复性和准确性, 而且在实际应用中也能够提供可靠的结果, 具有较高的应用价值。优化方法的操作简便、安全性高, 并能有效满足化学需氧量测定的环保要求, 适合推广使用。

关键词: 重铬酸盐法; 化学需氧量; 地表水; 废水

DOI: 10.63887/fns.2025.1.3.5

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 作为评估水体中有机污染物含量的关键指标, 其测定方法的精确性与可靠性对环境监测具有重要意义。传统的重铬酸盐法以其高准确度和高精密度而著称, 然而, 该方法操作过程复杂, 所需试剂成本高昂, 并且存在潜在的二次污染风险。鉴于此, 本研究旨在对重铬酸盐法进行改良, 并对改良后方法的检测限、检测下限、准确度及精密度进行详尽的验证分析, 并深入分析了氯离子在不同测定条件下的干扰效应。研究目标是保持高准确度和精密度的同时, 显著减少资源浪费和环境污染, 提高测定效率并降低成本, 优化后的方法在地表水、生活污水及工业废水的化学需氧量 (COD) 监测中的应用范围得到了拓展。通过大量对比实验和数据分析, 验证了优化方法在不同氯离子浓度条件下的可行性和有效性, 简化了操作流程, 减少了实验步骤的复杂性, 显著降低了试剂用量和废液产生量, 有效降低了实验成本和环境负荷。本研究为重铬酸盐法的

优化和修订提供了科学依据和实践支持, 对提升环境监测技术整体水平、提高水质监测效率和准确性、推动环境保护工作深入开展具有重要现实意义和长远价值^[1]。

1 试验部分

1.1 仪器耗材与试剂

1.1.1 仪器耗材

(1) 防爆沸玻璃珠, 它是一种在消化时能有效地避免溶解时发生剧烈沸腾的产品。

(2) 在准确的滴定过程中使用的 50ml 酸性滴定管。

(3) 试验所用回流装置与 HJ828-2017 中规定的装置相同, 确保实验条件的一致性。

(4) 采用 HCA-102 标准化学需氧量消化仪, 对试样进行了加热消化。

1.1.2 试剂

相关试剂及其配制方法如下表:

表 1 所需试剂浓度与配制方法

试剂	浓度	配制方法
----	----	------

试亚铁灵指示剂	/	将 0.7g 七水合硫酸亚铁溶解于 50ml 蒸馏水中，随后加入 15 克 1,10-菲绕啉，搅拌直至完全溶解，并最终稀释至 100ml。
重铬酸钾标准溶液	0.250mol/L	准确称取 12.258 克重铬酸钾（基准试剂），置于 105℃烘箱中干燥至恒重，随后溶解于蒸馏水中，并定容至 1000ml。
硫酸亚铁铵标准滴定溶液	0.050mol/L	准确称取 19.5g 硫酸亚铁铵，溶解于适量蒸馏水中，随后加入 10ml 浓硫酸。待溶液冷却至室温后，将其稀释至总体积为 1000ml。
硫酸银—硫酸溶液	/	准确称取 10g 硫酸银，将其加入至 1L 硫酸中，随后静置 1 至 2 天以确保其完全溶解并达到均匀混合。注意：使用前必须仔细摇动以重新混匀。
重铬酸钾标准溶液	0.0250mol/L	将 0.250mol/L 的重铬酸钾标准溶液进行十倍稀释
硫酸汞溶液	100g/L	准确称取 10g 硫酸汞，溶解于 100ml 硫酸（1+9）溶液中，并充分混合。
硫酸亚铁铵标准溶液	0.0050mol/L	通过将 0.050 mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液稀释 10 倍制备而成。
邻苯二甲酸氢钾标准溶液	2.0824mmol/L	准确称取 0.4251g 预先在 105℃条件下干燥 2 小时的邻苯二甲酸氢钾，溶解于蒸馏水中，并稀释至 1000ml 容量瓶的刻度，充分摇匀。

1.2 试验方法

1.2.1 样品测定

具体的样品测定步骤如下表：

表 1 所需试剂浓度与配制方法

步骤顺序	操作内容	备注
1	取 5.0ml 水样置锥形瓶中	在低浓度样品的情况下，可适当增加取样体积，同时其他试剂的用量亦应按比例进行相应的增加。
2	加入 100g/L 硫酸汞溶液（最大 2ml）	按 $m[\text{HgSO}_4]:m[\text{Cl}^-]\geq 20:1$ 比例计算
3	加入 2.5ml 的 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液	
4	加入几颗防爆沸玻璃珠	
5	摇匀混合	
6	将锥形瓶连至回流装置冷凝管下端	
7	从冷凝管上端缓慢加入 7.5ml 的 10g/L 硫酸银-硫酸溶液	旋动锥形瓶使溶液混合均匀，缓慢以防低沸点有机物挥发
8	保持溶液微沸回流 2 小时	使用水冷装置时需提前通入冷凝水
9	回流结束后，冷却溶液	
10	从冷凝管上端加 22.5ml 水冲洗内壁	

11	取下锥形瓶，用水稀释至 35ml 左右	
12	待溶液冷却至室温	
13	加 3 滴试亚铁灵指示剂	
14	用 0.005mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定	至溶液由黄变蓝绿再变红褐色为终点
15	记录消耗体积 V1 用于计算	
16	结束	

1.2.2 空白试验

按照 1.2.1 步骤的指导，使用 5.0ml 的高纯度实验用水代替实际水样进行空白试验。在操作过程中，需确保实验用水的准备符合实验要求，通常要求使用去离子水或蒸馏水以避免任何可能的杂质干扰。在滴定的时候，一定要注意在滴管中的硫酸亚铁铵标准溶液的滴定管^[2]。

特别注意的是，在空白试验中，硫酸银-硫酸溶液（浓度为 10g/L）和硫酸汞溶液的用量必须与实际样品试验中的用量保持一致^[3]。

1.2.3 硫酸亚铁铵标准溶液的标定

取预先配置并置于阴凉处保存的 5.00 ml/L 重铬酸钾标准溶液 0.250 mol，将其转移至烧瓶中，使用蒸馏水或去离子水稀释至约 50 ml。随后，缓慢逐滴加入 15 ml 的硫酸，轻摇锥形瓶以促进混合，避免剧烈反应的发生。待混合物均匀后，让其自然冷却至室温，以防止过高的温度对实验结果产生不利影响。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂（约 0.15 ml），并使用每 L 0.05 mol 的硫酸亚铁铵溶液进行滴定，直至颜色变化从黄色转变为蓝色，进而变为绿色，最终稳定为红褐色。在滴定过程中，确保滴定管保持垂直，充分搅拌，并准确记录硫酸亚铁的消耗量 V（ml）。基于此，应用公式（1）计算硫酸亚铁铵标样的浓度。

$$C(\text{mol/L}) = \frac{5.0\text{ml} \times 0.250\text{mol/L}}{V} \quad (1)$$

式中：V—滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，ml。

2 结果与讨论

2.1 氯离子的干扰试验

水中氯离子含量较高，对重铬酸盐法测定 COD 具有较大的干扰，已成为制约其检测精度的重要原因。氯离子的存在不仅会与重铬酸钾发生反应，导致测定值偏高，还可能掩盖水体中有机物的真实氧化需求，从而影响对水质污染程度的准确评估。由于氯离子的干扰问题在环境监测领域中普遍存在且难以完全消除，它已成为水质分析中的一个重要难点^[4]。氯离子的存在会导致检测结果产生偏差，从而降低检测的精确度与可靠性。因此，研究如何有效地消除或降低氯盐的干扰，是提升化学需氧量（COD）分析的精确性，确保环境监测数据准确性的关键。

基于邻苯二甲酸氢钾标准溶液，其化学需氧量（COD）含量约为 200mg/L。本研究制备了两个系列的氯化物混合溶液，浓度范围为 0mg/L 至 1000mg/L。在两个系列中分别加入 0mg/L 和 1000mg/L 的氯化物，并向每个样品中添加 1.0ml 浓度为 200 克/L 的硫酸汞作为掩蔽剂，随后对每一组样品进行 COD 测定。研究结果表明，在未添加硫酸汞的情况下，氯离子对 COD 测定结果产生了显著影响，且随着氯离子浓度的 L 高，测定误差亦随之增大，绝对误差范围为 1.5 至 102mg/L，相对误差范围为 1.2%至 20.3%。通过添加硫酸汞，显著提升了 COD 测定的准确性，绝对偏差控制在 5mg/L 以内，相对误差均低于 2.5%，表明硫酸汞作为掩蔽剂能有效抑制氯离子的干扰，从而提高了测定的精确度和可靠性。在采用重铬酸盐法进行 COD 测定过程中，硫酸汞作为掩蔽剂能够有效减少氯离子的干扰。通过与氯离子反应形成不溶性氯化汞，避免氯离子与重铬酸钾反应导致 COD 值偏高。

2.2 方法的检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)中有关要求,以自制 COD10.0、20.0 mg/L 邻苯二甲酸氢钾标样为对照,开展试验工作。通过对每种标准溶液进行 7 次平行测定,依据附录 A.1.1 中提供的公式进行计算,得出该方法的检出限为 3mg/L。以检测限 4 倍为检测下限,经算出检测下限为 12mg/L。与工业标准法比较,该法的检出限较低,说明该法对 COD 的测定灵敏度较高,适用于较低浓度 COD 的测定^[6]。

具体计算方法如下:

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S \quad (A.1)$$

其中,MDL 代表方法的检出限,是评估方法灵敏度的重要指标;n 是为了保证试验数据的可靠性和可重复性而进行的试样平行测量的数目;t 是具有 n-1 个自由度和 99%置信度的 t 分配(单边)值,用来计算检测极限的统计参数;S 是指 n 个平行测量数据的标准差,它体现了测量结果的离散性。在 6 个自由度,99%的置信度下,利用 t 分配表可以得到 $t(6, 0.99)=3.143$ 。

通过上述实验和计算,得出的检出限为 3mg/L,表明该方法具有较高的灵敏度,能够检测到较低浓度的 COD。相比于行业标准方法,该改进方法的检出限更低,使得其在检测低浓度 COD 样品时更加有效,进一步提升了方法的适用性和可靠性。总之,这一优化方法在实际应用中显示出了良好的性能,为环境监测提供了更广泛的应用前景。

2.3 方法的准确度和精密度

对北京曼哈格生物技术有限公司及北京海源鸿标准物质技术有限公司提供的标准样品,以及自制的 50 mg/L 和 500mg/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行了 6 次重复测量。实验数据展示了不同来源和浓度的标准溶液在测定中的表现,为验证方法的准确性和可靠性提供了支持。根据实验数据具体列出了各测定值,进一步说明了测定方法在不同条件下的稳定性和一致性。

由数据可知,样品的测定结果表现出较高的准确度和精密度,其中相对误差的范围在 0.004%至 0.08%之间,表明测定值与真实值之间的偏差极小;标准偏差的范围在 0.40mg/L 至 9.9mg/L 之间,反映了测定结

果的离散程度较低;相对标准偏差(RSD)的范围在 1.0%至 1.6%之间,进一步证明了测定结果的高度重复性和稳定性。实验证明,该方法稳定、可靠,可用于多种物质的分析,保证了分析结果的准确度。

2.4 样品分析

本研究选取三种典型的水体样本——地表水、生活污水及工业污水——作为研究对象。通过执行控制实验法(HJ828-2017),对化学需氧量(COD)进行测定与控制,并对其测定的精密度进行评估。实验结果表明,试验方法与 HJ828-2017 标准方法的测定结果具有高度一致性。这些数据展示了试验方法与标准方法在不同水样中的测定结果差异,有助于评估试验方法的有效性和可靠性,为进一步优化测定方法提供依据。

以邻苯二甲酸氢钾标准溶液为基础,其化学需氧量(COD)浓度约为 200mg/L。本研究制备了两个系列的氯化物混合溶液,浓度范围为 0mg/L 至 1000mg/L。在两个系列中分别加入 0mg/L 和 1000mg/L 的氯化物,并向每个样品中加入 1.0ml 浓度为 200 克/L 的硫酸汞作为掩蔽剂,随后对每组样品进行 COD 测定。研究结果表明,在未添加硫酸汞的情况下,氯离子对 COD 测定结果产生了显著影响,且随着氯离子浓度的 L 高,测定误差亦随之增大,绝对误差范围为 1.5~102 mg/L,相对误差范围为 1.2%~20.3%。添加硫酸汞后,COD 测定的准确性显著提高,绝对偏差控制在 5 mg/L 以内,相对误差均低于 2.5%,这表明硫酸汞能有效抑制氯离子的干扰,从而提升了测定的精确度和可靠性。因此,在采用重铬酸盐法进行 COD 测定过程中,硫酸汞作为掩蔽剂能够有效减少氯离子的干扰。通过与氯离子反应形成不溶性氯化汞,避免氯离子与重铬酸钾反应导致 COD 值偏高。

3 结论

本文研究了重铬酸盐法测定水质化学需氧量(COD)的优化方法,通过减少取样体积和试剂用量,降低实验成本和废液产生。该方法对氯离子浓度低于 1000 mg/L 时不产生干扰,检测限 3 mg/L。经试验验证,所提出的方法能较好地满足工业废水、地表水、生活污水的检测要求,且操作简单,安全可靠,适用范围广。

参考文献

- [1] 翟小娟, 唐丹, 许德刚, 等. 化学需氧量现场快速检测优化方法研究[J]. 油气田环境保护, 2023, 33(04): 46-51.
- [2] 李耀伟. 化学需氧量检测方法优化分析及应用[J]. 内蒙古水利, 2023, (02): 58-60.
- [3] 宋佳敏. 化学需氧量检测影响因素探析[J]. 黑龙江环境通报, 2022, 35(04): 39-42.
- [4] 徐琴. 重铬酸钾法测定水中化学需氧量方法探讨[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(22): 14-16.
- [5] 姚永峰, 王闯, 杨坤, 等. 水中化学需氧量检测方法研究进展[J]. 山东化工, 2021, 50(04): 290-291.