

海水化学需氧量烘箱加热测定方法的研究

沈加正^{1,2}, 侯沙沙³, 刘 鹰¹, 罗荣强¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 青岛理工大学, 山东 青岛 266035)

摘要: 在海水化学需氧量(COD)测定中, 利用烘箱代替海洋监测规范中的电炉对样品进行加热; 探讨了烘箱加热测定法所需的加热条件及其测定范围, 并通过实际水样测定了解此法的精确度和准确度。结果表明, 烘箱加热测定法具有与海洋监测规范方法同等水平的精确度和准确度, 并且在大批量样品测定中具有省时、省电、省力的优点, 具有较好的应用价值。

关键词: 海水; 化学需氧量; COD; 烘箱加热测定法

中图分类号: P714

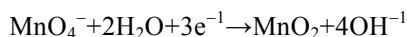
文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)08-0001-04

化学需氧量是水体污染程度的主要综合指标之一, 是表征有机物含量的重要指标^[1]。目前国内海水样品 COD 分析多采用海洋监测规范(GB17378.4-2007)中碱性高锰酸钾法。该法在分析海水样品时, 需要使用电炉加热样品并维持沸腾状态 10 min^[2], 从开始加热至 10 min 计时结束整个过程持续几十分钟; 期间样品加热易爆沸需要分析者集中精力观察和计时, 因而整个加热过程耗时、耗力, 在大批量样品测定中表现尤为明显; 同时样品加热时易爆沸导致测定结果误差; 并且加热功率的差异也会造成整个加热时间不同导致 COD 测定值的差异^[1], 而海洋监测规范并未对此进行说明。本实验使用鼓风式烘箱代替电炉加热样品, 烘箱内腔温度的均一性, 既保证了样品受热条件的一致又避免了爆沸现象的发生, 另外烘箱的大容量又可实现大批量水样同时加热消化。

1 实验原理

本法的测定原理与海洋监测规范方法(碱性高锰酸钾法)相同, 即在碱性加热条件下用已知量并且过量的高锰酸钾氧化样品中的有机物。然后在酸性条件下用碘化钾还原过量的高锰酸钾和二氧化锰, 所生成的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。根据消耗的高锰酸钾量计算水中化学需氧量(以氧的 mg/L 表示)。反应方程式:



2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

鼓风式烘箱(热风循环烘箱, 永盛烘箱

101A 型)、电炉(220V, 500 ~ 1 000W); 高锰酸钾标准液 0.01 mol/L, 氢氧化钠溶液 250 g/L, 1+3 硫酸溶液, 碘化钾固体(分析纯), 硫代硫酸钠标准溶液 0.01 mol/L, 淀粉溶液 5g/L;

人工海水: 称取 31 g 氯化钠、10 g 硫酸镁以及 0.5g 碳酸氢钠, 用少量无硅蒸馏水溶解后稀释至 1 L 并贮于聚乙烯瓶中;

葡萄糖标准贮备液: 称取预先在 103 ℃ 下烘干 1 h 的葡萄糖 91.83 mg 溶解于人工海水中并用人工海水定容至 1 L, 摇匀。此溶液的理论 COD 值为 100 mg/L;

1#葡萄糖标准使用液: 取 100 mL 葡萄糖标准贮备液用人工海水稀释至 1 L 容量瓶中, 定容并摇匀。此溶液的理论 COD 值为 10 mg/L;

2#葡萄糖标准使用液系列: 经碱性高锰酸钾法测得葡萄糖的氧化率后计算并配置 2#葡萄糖标准使用液系列, 其实际 COD 值分别为 1、3、5、7、8、9 mg/L。

2.2 实验步骤

移取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶, 加入氢氧化钠溶液 1 mL 并摇匀, 再加入 10 mL 高锰酸钾溶液, 后移至 130 ℃ 烘箱中消解 40 min 并迅速冷却。冷却后加入 1+3 硫酸溶液 5 mL, 再加入碘化钾固体 0.5 g

收稿日期: 2011-01-02; 修回日期: 2011-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972267); 中国科学院知识创新项目(KZCX2-EW-Q212); 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201003024);

作者简介: 沈加正(1985-), 男, 江苏兴化人, 研究方向: 水污染控制工程, 电话: 0532-82898705, E-mail: jiazheng85@gmail.com; 刘鹰, 通信作者, 电话: 0532-82898646, E-mail: yinliu@qdio.ac.cn

并置于暗处 5 min, 最后用硫代硫酸钠溶液进行滴定, 当溶液由黄色转为淡黄色时加 1 mL 淀粉溶液并继续滴定, 直至溶液由蓝色变为无色为止并记下相关的读数。同样条件下, 用蒸馏水作空白试验。

因高锰酸钾对葡萄糖的氧化率不一致^[3-5], 因而本试验不能根据葡萄糖的氧化率直接计算葡萄糖溶液的实际 COD 值, 而需要用碱性高锰酸钾法(GB17378.4-2007)测定葡萄糖使用液的氧化率和实际 COD 值。

溶液 COD 值计算方法:

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8}{V} \times 1000$$

式中: COD—水样化学需氧量(mg/L); V_0 —分析空白样品时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(mL); V_1 —分析实验样品消耗的硫代硫酸钠体积(mL); c —硫代硫酸钠的标液浓度(mol/L); V —水样体积(mL)。

3 结果与讨论

3.1 加热条件的选择

高锰酸钾在高温下氧化有机物, 烘箱温度的高

低及加热时间的长短对样品的消化具有重要的影响^[3], 因而需要通过实验确定合适的加热温度与时间条件; 结合高锰酸钾的受热分解特性及方法的实用性, 本实验设置了 100、110、120、130 和 140 5 个温度梯度与 10、20、30 和 40 min 4 个时间梯度相结合的条件组合^[6-7], 并使用 1#葡萄糖标准使用液作为 COD 标准溶液, 选择其中烘箱加热测定值与碱性高锰酸钾法测定值最接近的条件组合为最优条件。实验测定结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 随着温度的升高, COD 测定值首先逐渐增大, 然后下降^[1,8-9]; 且加热时间越长其测定值越大。当加热条件为 130、40 min 时, 烘箱加热测定法的 COD 测定值最接近碱性高锰酸钾法测定值, 因而选定 130、40 min 为烘箱加热测定法所需的加热温度与时间条件。

3.2 测定范围的确定

用烘箱加热测定法和海洋监测规范方法同时测定 2#葡萄糖标准使用液系列的 COD 值以了解两种方法的测定范围, 测定结果见图 1。

从图 1 可以看出, COD 测定值与标样浓度呈非

表 1 烘箱加热测定法温度与时间条件实验结果

Tab. 1 Experiment results under various heating conditions

温度 ()	T(min)	烘箱加热测定法				碱性高锰酸钾法			
		COD 测定值(mg/L)		平均值(mg/L)		COD 测定值(mg/L)		平均值(mg/L)	
100	10	2.59	2.73	2.49	2.60				
	20	3.26	3.34	3.42	3.34				
	30	3.81	3.74	3.72	3.75	4.65	4.69	4.66	4.66
	40	3.95	3.89	3.86	3.90				
110	10	3.74	3.80	3.69	3.74				
	20	3.87	3.90	3.95	3.91				
	30	4.02	3.97	4.06	4.01	4.65	4.64	4.63	4.64
	40	4.18	4.24	4.20	4.21				
120	10	4.05	3.97	3.91	3.97				
	20	4.30	4.39	4.46	4.38				
	30	4.48	4.35	4.42	4.42	4.74	4.74	4.61	4.69
	40	4.59	4.67	4.68	4.65				
130	10	4.20	4.09	4.11	4.13				
	20	4.53	4.49	4.46	4.49				
	30	4.68	4.44	4.55	4.56	4.80	4.57	4.63	4.67
	40	4.67	4.74	4.67	4.69				
140	10	3.76	3.60	3.63	3.66				
	20	3.95	3.73	3.95	3.88				
	30	4.08	3.76	3.84	3.89	4.71	4.66	4.73	4.70
	40	4.10	4.06	4.15	4.10				

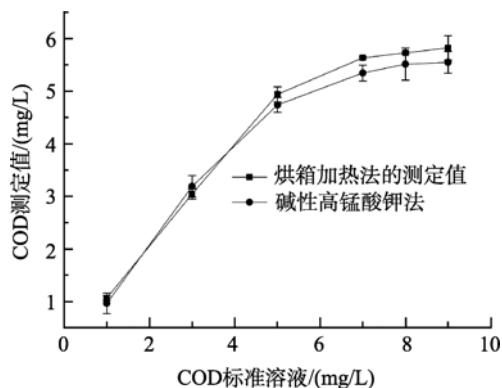


图 1 两种方法测定不同标准溶液 COD 的结果

Fig. 1 Results of standard solution analysis at different concentrations with the two methods

线性关系, 且对 COD 为 1~5 mg/L 的样品测定较为准确^[3], 而对高于此浓度范围的样品两种方法均有氧化率下降的趋势, 由此可见烘箱加热测定法具有与标准方法同样的测定范围(在本实验中的测定范围为 1~5 mg/L)^[1,10]。

3.3 水样实验

在确定加热条件和测定范围后, 测定 5 份不同海水水样, 并与标准方法的测定值进行比较, 其结

果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 烘箱加热测定法与海洋监测规范方法相比其测定的精确度、准确度及相对误差均在可接受范围内, 符合测定要求^[9,11-13]。

3.4 其他说明

(1) 在使用本方法加热样品时可以事先将烘箱加热至设定值, 以节省时间;

(2) 本方法消化样品时, 是待样品放入烘箱后烘箱温度恢复至设定值才开始计时;

(3) 放置样品后烘箱内腔温度会降低, 往往需要一段时间才能够恢复到设定的温度(本实验中此段恢复期约 6 min); 对于老化的或功率低的烘箱此段时间则会延长或长时间温度处于设定值以下水平, 然而此段时间样品仍会受热发生氧化反应导致误差产生, 因而在使用本方法时需要针对具体的烘箱进行一定的校正。

4 结论

通过对烘箱测定方法加热条件的选择实验、测定范围的确定实验以及与碱性高锰酸钾法对实际水样的测定对比试验, 表明烘箱加热测定法的测定准

表 2 两种方法测定水样 COD 的结果

Tab. 2 COD results of seawater samples analysis by the two methods

水样	碱性高锰酸钾法			烘箱加热测定法			相对误差(%)
	COD 测定值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD(%)	COD 测定值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD(%)	
1	3.56	3.71	4.36	3.86	3.71	3.72	0.00
	3.88			3.65			
	3.68			3.61			
2	3.39	3.33	2.34	3.27	3.32	1.80	0.26
	3.24			3.30			
	3.34			3.38			
3	3.00	2.99	2.53	2.91	2.95	1.13	1.36
	3.06			2.96			
	2.91			2.98			
4	2.39	2.37	0.85	2.34	2.39	5.70	0.93
	2.35			2.54			
	2.36			2.29			
5	0.88	0.79	9.35	0.85	0.84	2.17	6.21
	0.76			0.82			
	0.74			0.86			

确度和精确度接近于海洋监测规范中碱性高锰酸钾法的测定水平；且烘箱加热测定法在分析大批量样品时具有操作简便、省时、省电、省力^[14]的优点，适合海洋调查和监测工作者以及其他水样分析者采用。

参考文献:

- [1] 傅云娜, 徐光环. 碱性高锰酸钾法测定海水中 COD 的影响因素的研究[J]. 海洋通报, 1997, 16(5): 43-47.
- [2] 国家质量技术监督局. 2007(GB17378.4-2007). 海洋监测规范-第4部分: 海水分析. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [3] 袁汉鸿, 戚惠良. 测定高锰酸钾指数影响因素的探讨[J]. 给水排水, 2005, 31(5): 37-39.
- [4] 崔盈, 臧维玲, 马海娟. 碱性高锰酸钾法测定化学需氧量的方法比较[J]. 上海水产大学学报, 2003, 12(2): 182-184.
- [5] 都昌杰主编. 使用环境监测水质分析手册[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工大出版社, 1986, 4.
- [6] 宋襄翎, 张欣, 李红. 化学需氧量半微量烘箱测定方法的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 34-36.
- [7] 张吉荣, 倪晓华, 杨玲洁. 高氯离子水样化学需氧量测定方法的探讨[J]. 仪器仪表与分析监测, 2002, 4: 43-45.
- [8] 崔莹, 臧维玲, 马海娟. 碱性高锰酸钾法测定化学需氧量的方法比较[J]. 上海水产大学学报, 2003, 12(2): 182-184.
- [9] 杨青惠, 常慧敏, 杨轶文等. 高温消解炉-分光光度法测定化学需氧量的条件优化[J]. 科学之友, 2009, 11(32): 10-11.
- [10] 张世强. 碱性高锰酸钾法测量海水化学耗氧量(COD)不确定度的研究[J]. 海洋技术, 2006, 25(4): 49-51.
- [11] 罗生福. 关于化学需氧量测定方法的改进[J]. 青海环境, 1996, 6(3): 132-133.
- [12] 陈玲. 烘箱法用于涤纶工业废水生物化学处理中 COD 的快速测定[J]. 福建轻纺, 1996, 11: 8-11.
- [13] 张德贵, 王世民, 李同声. COD 测定方法的研究[J]. 中国甜菜糖业, 1997, 1: 35-36.
- [14] 张晓霞, 马玉芹, 孙敬亮, 等. 化学需氧量(COD)测定方法改进及银盐的回收利用[J]. 长春理工大学学报, 2007, 30(4): 4-7.

Determination of seawater chemical oxygen demand by oven heating

SHEN Jia-zheng^{1,2}, HOU Sha-sha³, LIU Ying¹, LUO Rong-qiang¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. Qingdao Technical University, Qingdao 266035, China)

Received: Jan., 02, 2011

Key words: seawater; chemical oxygen demand; COD; drying oven heating

Abstract: A method for the determination of seawater chemical oxygen demand (COD), using oven instead of electric furnace to heat samples, was proposed. In this study, standard samples were heated under different conditions of temperature and time to obtain optimum heating conditions. The concentration range of the method was then assessed under the optimum operation conditions. In the end the method was applied to analyze seawater samples in comparison with the electric furnace method. All these results showed a good accuracy and precision of the oven heating method with less time and energy consumed, especially when a large number of samples were analyzed simultaneously.

(本文编辑: 康亦兼)