

## HZ-HJ-SZ-0108

### 水质—化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)的测定—密封催化消解法

#### 1 范围

本方法可以测定地表水、生活污水、工业废水(包括高盐废水)的化学需氧量。水样因其化学需氧量值有高有低,因此在消解时应选择不同浓度的重铬酸钾消解液进行消解。请参考下表选择消解液。

COD值(mg/L)	消解液中重铬酸钾浓度(mol/L)
<50	0.05
50-1000	0.2
1000-2500	0.4

#### 2 原理

本方法在经典重铬酸钾-硫酸消解体系中加入助催化剂硫酸铝钾与钼酸铵。同时密封法消解过程是在加压下进行的,因此大大缩短了消解时间。消解后测定化学需氧量的方法,既可以采用滴定法,亦可采用比色法。

#### 3 水样的采集与保存

水样采集后,应加入硫酸将pH调至<2,以抑制微生物活动。样品应尽快分析,必要时应在0~5℃冷藏下保存,并在48h内测定。

#### 4 试剂

4.1 重铬酸钾标准溶液( $1/6K_2CrO_7 = 0.1000\text{mol/L}$ ):称取经120℃烘干2h的基准或优级纯 $K_2Cr_2O_7$  4.903g,用少量水溶解,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

4.2 硫酸亚铁铵标准溶液 $[Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = 0.1\text{mol/L}$ :称取39.2g分析纯 $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于水中,加入20.0mL浓硫酸,冷却后移入1000mL容量瓶中,用水稀释至标线,临用前用0.1000 mol/L的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液标定。

4.3 消化液:称取19.6g 重铬酸钾, 50.0g硫酸铝钾, 10.0g钼酸铵,溶解于500mL水中,加入200mL浓硫酸,冷却后,转移至1000mL容量瓶中,用水稀释至标线。该溶液重铬酸钾浓度约为0.4 mol/L ( $C = 1/6K_2Cr_2O_7$ )。

另外称取9.88、2.458重铬酸钾(硫酸铝钾、钼酸铵称取量同上),按上述方法分别配制重铬酸钾浓度约为0.2mol/L, 0.05 mol/L的消化液,用于测定不同COD值的水样。

4.4  $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ 催化剂:称取8.8g分析纯 $Ag_2SO_4$ ,溶解于1000mL浓硫酸中。

4.5 菲罗啉指示剂:称取0.695g分析纯 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和1.4850g菲罗啉,溶解于水,稀释至100mL,贮于棕色瓶中待用。

4.6 掩蔽剂:称取10.0g分析纯 $HgSO_4$ ,溶解于100mL硫酸(1+9)中。

#### 5 仪器

5.1 具密封塞的加热管: 50mL;

5.2 锥形瓶: 150mL;

4.2 酸式滴定管: 25mL;

4.3 恒温定量加热装置。

#### 6 操作步骤

准确吸取3.00mL水样,置于50mL具密封塞的加热管中,加入1mL掩蔽剂,混匀。然后加入3.0mL消化液和5mL催化剂,旋紧密封盖,混匀。然后将加热器接通电源,待温度达到165℃时,再将加热管放入加热器中,打开计时开关,经7min,待液体也达到165℃时,加热器会自动复零计时。待加热器工作15min之后会自动报时。取出加热管,冷却后用硫酸亚铁铵标准

溶液滴定，同时做空白实验。

7 结果计算

$$\text{COD}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V_2}$$

式中：V<sub>0</sub>—滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量(mL)；  
V<sub>1</sub>—滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液用量(mL)；  
V<sub>2</sub>—水样的体积(mL)；  
C—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/L)；  
8—1/2氧的摩尔质量(g/mol)。

8 精密度和准确度

本方法经过10家验证单位测定中国环境监测总站提供的9.02mg/L，9.02 mg/L，301.8 mg/L，603.6 mg/L 4种水质标准样品后，经数理统计其结果如表6。

参加验证工作的10个单位，测定了中国环境监测总站提供的四种高氯水样，得到满意的结果，见表7。

参加验证的10个实验室在各地取不同水样用本方法与标准方法进行对比实验，得到了有可比性的结果。

表6 协作实验室测定中国环境监测总站4种标准水样结果

标准水样 (COD) (mg/L)	标定值 (mg/L)	参加协作实验室 室内相对标准偏差 (%)	参加协作实验室 室间相对标准偏差 (%)	测定均值 (COD) (mg/L)	与水样标定值 的 相对误差 (%)
9.02		2.8~11.1	10.7	9.51	+5.5
90.2		1.0~4.3	4.7	93.0	+3.1
301.8		0.2~2.0	2.0	301	-0.26
603.6		0.2~1.3	1.4	603	-0.1

表7 协作实验室测定中国环境监测总站4种高氯水样结果

验证用水样 (mg/L)		参加协作实验室 室内相对标准偏差 范围 (%)	参加协作实验室 室间 相对标准偏差 (%)	测定均值 (测定次数) (COD, mg/L)	相对误差 (%)
Cl	COD				
2000	100	1.0~4.3	14	103.0 (54)	+3.6
4000	400	0.3~5.2	4.1	414 (60)	+3.5
8000	800	0.3~1.7	1.4	815 (54)	+1.7
10000	1600	0.03~1.2	1.9	1644 (60)	+2.7

注意事项：

(1) 测定高氯水样时，水样取完后，一定要先加掩蔽剂而后再加其它试剂。次序不能颠倒。若出现沉淀时，说明掩蔽剂使用的浓度不够，适当提高掩蔽剂使用浓度。

(2) 为了提高分析的精密度与准确度，在分析低COD值水样时。滴定用的硫酸亚铁铵标准溶液浓度要进行适当的稀释。本分析方法对于10mg/L左右的样品，一般相对标准偏差可保持在10%左右。对于5 mg/L的样品，仍可进行分析测定，但相对标准偏差将会超过15%。

(3) 对于在50mg/L以上的样品，也可以用比色法进行测定。手续更为简单，操作方法如下：

① 标准曲线的绘制：称取0.8502g邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)用重蒸水溶解后，转移至1000mL容量瓶中，用重蒸水稀释至标线。此储备液COD值为1000 mg/L。分别取上述储备液5mL，10mL，20mL，40mL，60mL，80mL于100mL容量瓶中，加水稀释至标线即可得到COD值分别为50 mg/L，100 mg/L，200 mg/L，400 mg/L，600 mg/L，800 mg/L 及原液即1000 mg/L标准使用液系列。然后按滴定法操作步骤，取样并进行消解。消解完毕后，打开加热管的密封盖，用移液管加入3.0mL蒸馏水，盖好盖，摇匀冷却后，将溶液

倒入3cm比色皿中(空白按全过程操作),在600nm处以试剂空白为参比,读取吸光度。绘制标准曲线,并求出回归方程式。

② 样品测定:准确吸取3.00mL水样,置于50mL具密封塞的加热管中,加入1mL掩蔽剂,混匀。然后再加入3.0mL消化液和5mL催化剂。旋紧密封塞,混匀。将加热管置于加热管中进行消解,消解后的操作与标准曲线绘制一节的操作相同,进行比色,读取吸光度,按下式计算COD值。

$$\text{COD}(\text{mg/L, O}_2) = A \times F \times K$$

式中:  $A$ ——样品的吸光度;  $F$ ——稀释倍数;  $K$ ——曲线的斜率,即  $A=1$ 时的COD值。

## 9 参考文献

魏复盛等编著,水和废水监测分析方法指南(中册), pp. 449~451, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。