

微波消解-自动电位滴定仪测定废水中化学需氧量(COD_{cr})

叶树才, 陈志宏

(广东省 中山市环境监测站, 广东 中山 528403)

摘要: 样品的前处理采用微波消解, 后用自动电位滴定仪测定废水中化学需氧量(COD_{cr})。通过硫酸-重铬酸钾-硫酸铝钾-钼酸铵体系消解液对水样消解, 选择出微波最佳消解条件。通过微波消解和传统的回流消解进行对比实验, 发现前者不但能将样品消解完全, 更比后者节省大量的时间, 大大提高分析速度。自动电位滴定与手工滴定相比, 能得到更好的检出限、精密度、准确度和回收率。

关键词: 微波消解; 自动电位滴定仪; 化学需氧量

To Detect COD_{cr} in Waste Water with Microwave Digestion-AEP Titrimeter

Ye Shucai, Chen Zhihong

(Zhongshan Environmental Monitoring Station, Zhongshan)

Abstract: To detect COD_{cr} in waste water with microwave digestion-AEP titrimeter . To digest water sample using H₂SO₄-K₂Cr₂O₇-KAl(SO₄)₂-(NH₄)₆Mo₇O₂₄ first , the best digestion condition was get . Carries on the opposite experiment through the microwave resolution and the traditional backflow resolution, not only discovers the former to be able to be complete the sample resolution, saves the massive time compared to the latter, raises the analysis speed greatly. The automatic electrometric titration and the manual titrate compare, can obtain better picks out limits, the accuracy, the accuracy and the returns-ratio

Keywords: microwave resolution ; automatic electric potential titrimeter ; chemical oxygen demand

引言

化学需氧量(COD_{cr})是反映水体中受有机物质污染的一个重要指标, 因此, 作为环境监测或其他水质分析方面, 一直是必测项目。传统的国标方法—重铬酸钾法^[1]测定, 回流消解时间长(大约要消解2个小时), 试剂使用量大, 又采用人工滴定, 难以满足其繁重的工作量, 且污染较大。最新实施的行业标准—快速密闭消解分光光度法^[2]能很好解决以上问题, 但当遇上水样消解后溶液颜色异常或离心后不能变澄清的样品, 该方法就显示出其局限性。针对以上两种方法的不足, 本人采用微波消解-自动电位滴定仪测定废水中化学需氧量。通过实验证明, 该方法与传统手工的重铬酸钾法相比具有更快速、更低检出限、更准确、更精密和更高的回收率等特点。

1 实验部分

1.1 原理

本方法前处理在经典硫酸-重铬酸钾消解体系中加入助催化剂硫酸铝钾与钼酸铵。同时用微波进行加热, 整个过程是在密闭、高温、高压的条件下进行, 因此大大缩短了消解时间。消解后的水样在25℃左右的理想温度下, 用自动电位滴定仪, 以Pt为电极, 用硫酸亚铁铵标准溶液回滴过量的重铬酸钾。在等当点附近根据电极电位突跃可确定终点的到达, 根据硫酸亚铁铵标准溶液的用量, 计算机自动算出水样中还原性物质消耗氧的量, 即化学需氧量(COD_{cr})。

1.2 仪器

瑞士万通自动电位滴定仪: 809 滴定主机和 815 机器人样品处理器; Pt 电极(6.0434.110PtTitrode; 0~80℃); 上海新仪微波化学科技有限公司: MDS-COD 型微波消解仪和符合 815 机器人样品处理器尺寸要求的特制消解罐。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 微波消解工作条件

参考快速密闭消解分光光度法的消解温度和该微波消解仪的最佳功率, 通过硫酸-重铬酸钾-硫酸铝钾-钼酸铵体系消解 COD_{cr} 浓度为 100 mg/L 的标液的试验, 确定出微波消解水样的最佳消解时间, 见表 1。

表 1 微波最佳消解时间 (Microwave best resolution time)

编号	时间 t/min	温度 T	功率 P/W	测定结果 (mg/L)
1	5	室温~165℃	700	55.5
2	10	室温~165℃	700	78.2
3	15	室温~165℃	700	96.8
4	20	室温~165℃	700	100
5	25	室温~165℃	700	102

由于该微波消解仪的最大额定功率为 900W，为了避免仪器高负荷运行又要让样品较快达到预定温度，所以设定为 700W，而样品放进腔体从室温到 165℃大概需要 4 多分钟。从表 1 可见，以 5 分钟为时间段的消解时间里，要样品彻底消解完全，至少要 20 分钟。针对极个别特殊废水样品，微波消解的时间可能稍为延长，需在实验中进一步调整。

1.3.2 电位滴定仪工作条件（见表 2）

表 2 电位滴定仪工作条件（Electric potential titrimeter working condition）

常规	开始条件	滴定参数	停止条件	电位评估
设备类型：809Titrande	信号漂移：关	信号漂移：50.0mV/min	停止体积：100.000mL	等当点识别标准：30mV
溶液：硫酸亚铁铵	预加体积：0ml	最小等待时间：0s	停止等当点：1	等当点识别：全部
传感器：Metal electrode	加液速度：5mL/min	最大等待时间：26s	到达等当点后加的体积：1mL	
滴定管精度：万分之一毫升		体积增加量：0.05mL		

该仪器大体包含三种滴定方法，分别为：DET（动态滴定）；MET（等体积滴定）；SET（设定滴定）。因此，可根据样品具体的情况进行设定，以便得出更准确的结果，本实验中一般采用 MET（等体积滴定）便能达到要求的效果。

1.4 试剂

分析时均使用符合国家标准的试剂，重蒸馏水。

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

1.4.2 硫酸亚铁铵标准储备溶液（ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O=0.5\text{mol/L}$ ）：称取 196.0g 分析纯硫酸亚铁铵溶解于水中，边搅拌边加入 100mL 浓硫酸，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。贮于冰箱中待用。

1.4.3 硫酸亚铁铵标准使用液（ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \approx 0.05\text{mol/L}$ ）：将硫酸亚铁铵标准溶液稀释 10 倍。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

1.4.4 消解液（ $1/6K_2Cr_2O_7=0.2\text{mol/L}$ ）：称取 9.8g 优级纯重铬酸钾，50.0g 分析纯硫酸铝钾，10.0g 分析纯钼酸铵，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。

1.4.5 催化剂：称取 4.4g 分析纯 Ag_2SO_4 溶解于 500mL 浓硫酸中。

1.4.6 掩蔽剂：称取 100.0g 分析纯 $HgSO_4$ ，溶解于 1000mL（1+9）硫酸中。

1.5 实验步骤

先取 3.00mL 混合均匀的水样，置于 100mL 特制的微波消解罐中，加入 1.00mL 掩蔽剂，混匀（若样品氯离子的浓度较高，则加入 3.00mL 掩蔽剂，混匀）。用移液管准确加入 3.00mL 消解液，再加入 5.0mL 催化剂，塞上密封盖，旋紧外盖，混匀（若在主控罐，则再需要安装温度传感器，来控制罐内溶液温度）。然后将 MDS-COD 型微波消解仪接通电源，预热 15 分钟，同时设定好消解程序：时间为 20 分钟，温度为 165℃，功率为 700 W。仪器充分预热后放进消解罐，连接好控温线，关上安全门，按下启动。消解结束后，取出消解罐冷却到室温（务必等罐内温度达到室温才能打罐盖，否则，轻则罐内溶液蒸汽泄漏，影响测定结果，重则溶液飞溅，伤及人员！），小心打开密封盖，用纯水冲洗罐壁至 50 毫升左右（主要为了提高液面，使自动电位滴定仪的电极能探测到溶液的离子浓度），直接放入 815 机器人样品架上，进入 809 自动电位滴定仪的样品操作系统，设定滴定程序，装好 Pt 电极，用硫酸亚铁铵标准使用液滴定，在等当点附近根据电极电位突跃可确定终点的到达，仪器自动显示样品结果。测定水样前，应先做硫酸亚铁铵标准使用液的浓度标定和空白实验，仪器会把这些计算参数记录下来。具体情况如下：

1.5.1 硫酸亚铁铵标准使用液的浓度标定：准确吸收 5.00mL 重铬酸钾标准溶液于 150mL 烧杯中（因为不用消解，可用烧杯代替消解罐），

加水稀释至 50 毫升左右，然后再加入 5.0mL 浓硫酸，混匀。冷却后，放入 815 机器人样品架上进行滴定。809 主机上必须把此次滴定结果选入 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 参数中，仪器才能作为计算参数。

$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1000 \times 5.00 / V$ 式中：C—硫酸亚铁铵标准使用液的浓度 (mol/L)；V—硫酸亚铁铵标准使用液滴定重铬酸钾标准溶液的用量 (mL)

1.5.2 空白实验：以 3.00mL 重蒸馏水代替水样按前面步骤同步消解分析，此次滴定结果同样选入 V_0 参数中，仪器才能作为计算参数。

1.6 计算

电脑会按照输入的公式 $\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = (V_0 - V_1) \times C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \times 8 \times 1000 / V$ 来进行样品浓度计算。式中： V_1 —滴定水样时硫酸亚铁铵标准使用液的用量 (mL)；V—水样的体积 (mL)。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限^[3]的确定

根据《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定：给置信水平为 95% 时，样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限 L。零浓度样品为不含待测物质的样品。而当空白测定次数 $n \geq 20$ 时，可用公式 $L = 4.6 \sigma_{\text{wb}}$ 来进行计算。式中： σ_{wb} —空白平行测定 (批内) 标准偏差。本次实验测定结果见表 3。

表 3 方法检出限的确定 (The method picks out the determination which limits)

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
空白浓度 (mg/L)	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	3.2	6.5	6.3	6.5	5.8	5.3
No	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
空白浓度 (mg/L)	5.7	5.2	4.9	1.1	4.4	0.0	0.0	0.2	0.0	5.6	1.5	3.4	2.7	2.8

通过上面数据求出 $\sigma_{\text{wb}} = 2.52$ ，所以该方法检出限 $L = 4.6 \times 2.52 \approx 12 \text{ mg/L}$ 。本人粗浅认为凭借着样品全封闭的消解和整个流程自动化程度的提高，可大大避免人员操作带来的误差和样品的损失；而较低浓度的硫酸亚铁铵标准使用液 (相对传统方法中硫酸亚铁铵标准使用液为 0.25 mol/L 而言)、灵敏的电极终点感应和万分之一毫升的滴定精度，使本方法的检出限与传统方法相比有很大的提高，在不更换硫酸亚铁铵溶液浓度的情况下同时满足高浓度污水和低浓度污水的监测，大大减轻了分析的工作量。

2.2 准确度与精密度实验

按照分析步骤用微波消解-自动电位滴定的方法来分析由中国环境监测总站制备的三种不同浓度的化学需氧量 COD_{Cr} 标准样品，其测定值范围和编号分别为： $51 \pm 4.2 \text{ mg/L}$ (200150)、 $164 \pm 7 \text{ mg/L}$ (200146)、 $202 \pm 8 \text{ mg/L}$ (200143)。检测该方法的准确度和精密度，结果见表 4。

表 4 准确度和精密度实验 (Accuracy and accuracy experiment)

标样浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)											\bar{x}	相对平均偏 差 (%)	允许相对平 均偏差 (%)
51	51.8	52.3	51.5	51.8	51.0	52.2	52.2	52.0	49.8	50.5	51.5	1.26	≤ 15	
164	160	164	162	161	159	164	167	166	166	165	163	1.42	≤ 10	
202	201	202	204	201	200	201	205	204	203	202	202	0.67	≤ 10	

从上面的结果可以看出三种不同浓度标准样品的测定值全部都在给定范围内，而且平均值更与理论值非常接近，因此，可以说该方法有不错的准确度。而求出的相对平均偏差更远远小于允许的相对平均偏差，因此，该方法也有很好的精密度。

2.3 方法的比对性实验

用本方法和传统的重铬酸钾法对印染废水、生活废水、电镀废水、化工废水、低浓度废水进行测定，检测结果见表 5。

表5 各种水样测定结果 (Each kind of water sample determination result)

水样	重铬酸钾法	微波消解-自动电位滴定	相对误差
	(mg/L)	(mg/L)	
印染废水	86.8	84.0	1.6
生活废水	255	259	0.8
电镀废水	138	139	0.4
化工废水	995	984	0.6
低浓度废水	23.9	24.8	1.8

由表5可见,本方法与传统的重铬酸钾法测定结果的最大相对误差小于2%,所以本人认为本方法对不同浓度的多种类型废水均适用监测。

2.4 加标回收率

在实际水样中加入标准溶液,测定结果见表6。

表6 加标回收率分析 (Adds the sign returns-ratio analysis)

水样	样品值	加标量	加标测定值	加标回收率
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
印染废水	84.0	100	182	98.0
低浓度废水	24.8	20.0	43.4	93.0

从表6可见,加标回收率在93.0~98.0%,回收率较好。

3 结论

微波消解-自动电位滴定法与传统的重铬酸钾法有很多改进的地方,如用微波作热源,提高热效率;用混合物质的消解液代替单纯的重铬酸钾,缩短消解时间;用精度更高的仪器来滴定,大大提高滴定的准确度;用电极电位来判断滴定重点,可以不受水样浊度和色度的影响,也比用指示剂来指示终点更为客观与准确。其他还有试剂量的减少,实验过程自动化程度提高等等的优点。本人认为此方法对于环境监测或其他水质分析方面值得加深研究和推广。

4 注意事项

- 4.1 本方法的消解罐尺寸型号最好和自动电位滴定仪中815机器人样品处理器的要求相符,这样才能够消解后直接上机,不用转移,既减轻工作量又避免样品在转移中发生损失。
- 4.2 本方法的消解罐虽然整体由聚烯氟乙烯造成,不会给消解结果带来影响,但新回来的罐体最好能先进行清洗和消解处理,这样才能把生产过程中可能带有的可消解有机物给处理掉,让实验结果更加准确。
- 4.3 根据消解后溶液的颜色,可以判断出剩余重铬酸钾量的多少,从而让电位滴定仪在开始滴定前,先预加一定量硫酸亚铁铵标准使用液,适量缩短滴定的时间。但前提是必须对此有一定经验判断,避免加入过量硫酸亚铁铵标准使用液而错过滴定终点。

参考文献:

- [1] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 国家环境保护总局.水质 化学需氧量的测定快速消解分光光度法[M].第1版.北京:中国环境科学出版社,2008.
- [3] 中国环境监测总站.环境水质监测质量保证手册[M].第2版.北京:化学工业出版社,1994.

(本文发表于《广东化工》)