

水质指标化学需氧量的检测方法分析

王 钰, 白婷婷*, 简圣然

(西安市排水管理中心, 西安 710016)

摘要:目的 针对水质化学需氧量(COD)这一关键指标,采用重铬酸钾法和高锰酸钾法分析不同水样的水质化学需氧量。**方法** 使用重铬酸钾法和高锰酸钾法检测不同来源水样的水质化学需氧量。**结果** 通过实验对比不同方法应用于水样COD指标的检测结果差异,水质质量较差的可以使用重铬酸钾法,其指标可综合判断水体的污染程度,但对水质较好,或水体未受污染时采用高锰酸钾氧化法进行分析,其COD指标可综合判断水体的水质质量状况。**结论** 总结出不同检测方法的优劣及适用场景,为实际水质监测中准确选择COD检测方法、提高检测质量、精准把控水体有机物污染程度提供参考依据。

关键词: 水质指标; 化学需氧量; 重铬酸钾法; 高锰酸钾法

0 引言

随着经济的快速发展和人口的不断增长,水资源的合理利用与保护面临着严峻挑战。大量工业废水、生活污水以及农业面源污染等未经有效处理排入水体,导致水体中有机物含量不断增加,造成水体富营养化、水质恶化等一系列环境问题。化学需氧量(COD)作为一项综合性的水质指标,能够反映水体中有机物及还原性物质被化学氧化剂氧化所消耗的氧量,是衡量水体受有机物污染程度的重要参数,其数值大小直接关系到水体的环境质量状况以及后续污水处理工艺的选择与实施。准确测定水质中的COD值,对于环境监测部门及时掌握水环境质量变化、制定科学合理的水污染防治策略以及评估污水处理效果等方面都起着至关重要的作用。因此,研究和优化COD的检测方法,提高检测结果的准确性和可靠性,成为水质监测领域的核心课题之一^[1]。化验室内COD的检测方法主要有:重铬酸钾氧化法、高锰酸盐氧化法、分光光度法、微波消解光度法、极谱法、库仑法、电化学探头法、静电流法等几种方法。目前应用最普遍的是高锰酸钾氧化法和重铬酸钾氧化法。高锰酸盐氧化法:测定范围在0.5~4.5 mg/L^[1],其氧化率较低,但比较简便,主要用于地下水、生活饮用水及地表水质量的评价。重铬酸钾氧化法:测定范围比较大,其氧化率高,可测定水样中有机物的总量。该方法是国家标准方法,具有检测结果准确性高、重现性好等优

点,适用于各种类型的水样,尤其对于成分复杂、高浓度有机物的水样检测可靠性高。但操作过程较为繁琐,不适用于现场快速检测。

本文旨在对常见的COD检测方法进行全面深入的分析。比较重铬酸钾法与高锰酸钾法在各类水样中的检测结果,检测结果可能存在一定的偏差^[2-3],为水质指标化学需氧量的检测方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

水样采集:分别采集了不同来源的水样,包括生活污水、工业废水(来自造纸厂、化工厂等不同类型工厂)以及地表水,使用预先清洗、烘干且经严格密封处理的塑料或玻璃采样容器,确保水样在采集过程中不受外界污染,并标记好水样来源、采集时间等信息^[4-5]。

化学试剂:重铬酸钾法准备重铬酸钾标准溶液(按照国家标准规定的浓度精确配制,海岸鸿蒙GBW(E)081609)、硫酸-硫酸银溶液(北京泰析生化科技有限公司为天融-COD型COD在线监测仪器配套的硫酸银溶液。将硫酸银加入到浓硫酸中,搅拌均匀至硫酸银完全溶解)、试亚铁灵指示剂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,P196487-100 mL。按特定比例混合邻菲罗啉和硫酸亚铁配制而成)、硫酸亚铁铵标准溶液(铼博(上海)生化科技有限公司,0.02500 mol/L(0.025N)-1 L。通过准确称取硫

第一作者:王钰,技术人员,研究方向为水质检测、水质监测、检测结果分析、实验室数据处理。

* 通信作者:白婷婷,技术人员,研究方向为化工设计、水质检测、水质监测、实验室数据处理。E-mail: 1337695680@qq.com

酸亚铁铵并稀释定容配制, 临用前用重铬酸钾标准溶液标定其准确浓度)等。

高锰酸钾法准备高锰酸钾标准溶液(北京普天同创生物科技有限公司, GBW(E) 081604, 45 mL 经过准确标定, 确保其浓度符合实验要求)、草酸钠标准溶液(默克化工技术(上海)有限公司, Fluka, 规格 10 L。用于标定高锰酸钾溶液浓度, 精确配制后放置于暗处保存)、硫酸溶液(北京仪化通标科技有限公司, GBW(E) 060336, 规格为 100 mL/瓶。适量浓度的稀硫酸, 用于调节水样的酸性环境)等^[6-7]。

仪器设备: 消解装置采用智能消解仪(天津众创谱科技有限公司, MI-A16, 见图 1), 具备精确控温、定时功能, 可满足重铬酸钾法中水样消解的温度和时间要求, 确保消解过程的准确性和一致性。滴定管选用经过校准的酸式滴定管和碱式滴定管, 用于准确量取和滴定各种标准溶液, 保证滴定体积的准确性。电子天平(精确到小数点后四位, 用于准确称量试剂), 移液管(不同规格, 用于准确移取水样和试剂), 容量瓶(用于配制和定容溶液), 加热装置(电炉等, 用于部分水样的预处理或辅助消解)等常规实验室仪器设备^[8-10]。



图 1 智能消解仪

1.2 实验方法

重铬酸钾法: 水样预处理, 对于含有悬浮物或较浑浊的水样, 先进行过滤或离心处理, 去除大颗粒杂质, 但要注意避免对水样中有机物含量造成影响。取适量经过预处理的水样(根据水样预估 COD 值确定取样量, 确保消耗的硫酸亚铁铵溶液体积在合理范围)置于消解瓶中, 加入一定量的重铬酸钾标准溶液和硫酸-硫酸银溶液, 轻轻摇匀后, 连接好消解装置, 设置消解温度为 146~148℃, 消解时间为 20 min。消解完成后, 待消解瓶自然冷却至室温后, 把消解液小心地转移至锥形瓶里。接着, 使用蒸馏水对消解瓶内壁进行冲洗, 将冲洗得到的洗液也一并倒入锥形瓶中, 要注意控制好总体积, 使其处于合适范围之内。随后, 往锥形瓶中加入试亚铁灵指示剂, 再使用硫酸亚铁铵标准溶液展开滴定操作。在滴定过程中, 仔细观察溶液颜色的变化情况, 起初溶液呈现黄色, 随着滴定的持续进行, 颜色会逐渐经由蓝绿色转变为红褐色, 当溶液呈现稳

定的红褐色且半分钟内颜色不再发生变化时, 即可停止滴定, 并记录下此时所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积。与此同时, 还需开展空白试验, 具体做法是用蒸馏水来替代水样, 然后严格按照上述的相同步骤依次进行操作, 同样记录下空白试验中消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积。根据公式计算水样的 COD 值(mg/L)。

$$\text{COD} = (V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000 / V$$

式中, V_0 为空白消耗硫酸亚铁铵溶液体积, V_1 为水样消耗硫酸亚铁铵溶液体积, C 为硫酸亚铁铵标准溶液浓度, V 为水样体积。

高锰酸钾法: 酸性高锰酸钾法。取适量水样(根据水样情况确定合适取样量)于锥形瓶中, 加入适量的硫酸溶液, 使水样呈酸性环境, 再准确加入一定量的高锰酸钾标准溶液, 将锥形瓶置于电炉上加热至沸腾, 保持微沸状态一定时间(如 10 min), 使水样中的还原性物质充分与高锰酸钾反应。趁热加入准确量的草酸钠标准溶液, 将剩余的高锰酸钾还原, 待溶液颜色褪去后, 用高锰酸钾标准溶液回滴至溶液呈微红色且半分钟内不褪色, 记录消耗的高锰酸钾溶液总体积。根据相应公式计算水样的 COD 值(mg/L)。

$$\text{COD} = (V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2) \times 8 \times 1000 / V$$

式中, V_1 为加入的高锰酸钾标准溶液体积, C_1 为高锰酸钾标准溶液浓度, V_2 为回滴消耗的高锰酸钾标准溶液体积, C_2 为草酸钠标准溶液浓度, V 为水样体积。

检测流程图如图 2 所示。



图 2 检测流程图

2 结果与分析

由表 1 能够看出, 重铬酸钾氧化法的检测结果处于 41.4~43.5 mg/L 这一区间, 相对较为稳定, 其平均值为 42.7 mg/L; 而高锰酸盐氧化法的检测结果则在 2.30~2.42 mg/L 之间, 平均值是 2.36 mg/L。从上面的数据以及相关的结果来看, 影响最终结果的因素就两个: ①在实验分析时, 重铬酸钾氧化法的氧化能力比更强, 使得有机物的氧化效果更好, 所以得到的结果与实际水体的污染状况没有什么区别; ②高锰酸钾氧化法的氧化能力相比更弱, 导致一部分的有机质、还原性物质没有被氧化, 因此实验出来的结果就是低了一些, 无法体现出实际的水体污染的情况。

表 1 检测 COD 的结果对比分析

组数	1	2	3	4	5	6	7
COD _{Cr} /(mg/L)	42.8	43.0	41.5	41.4	43.4	43.0	43.5
COD _{Mn} /(mg/L)	2.40	2.41	2.42	2.30	2.32	2.31	2.33

影响因素分析: 水样成分, 水样中如果含有大量的氯离子, 会对重铬酸钾法产生干扰, 因为氯离子会被重铬酸钾氧化, 导致测定结果偏高。在实际操作中, 通常需要加入硫酸汞等掩蔽剂来消除氯离子的影响。而对于高锰酸钾法, 水样中的某些还原性无机物也可能与高锰酸钾发生反应, 影响对有机物含量的准确判断。消解条件, 如果温度过高或时间过长, 可能会导致过度氧化, 使测得的 COD 值偏高; 反之, 若温度过低或时间不足, 则可能造成有机物氧化不完全, 结果偏低。对于重铬酸钾法的加热回流过程, 同样需要保证稳定的加热条件, 以确保消解的充分性和一致性。

同时, COD 的检测方法为氧化法, 存在氧化不完全或无法氧化的缺点, 单纯以 COD 指标来表征为有机污染程度的综合指标, 存在不能全面反映水体水质特征的情况。因而, 当水体受到污染时若能初步判断其污染物的指标, 建议对其特定的指标进行检测, 才能达到多指标综合判断的目的, 使对水体污染特征的综合分析和判定更加科学和合理。

3 结论与讨论

通过对 COD 检测方法的实验研究与对比分析, 明确了不同方法在不同水样检测中的适用性。重铬酸钾法氧化能力强, 适用于成分复杂、有机物含量高的工业废水和生活污水等水样检测, 结果准确性高, 但操作相对繁琐; 高锰酸钾法操作相对简便, 尤其适用于地表水等受污染程度相对较轻、有机物结构相对简单的水样检测, 但其氧化能力有限, 对于某些难氧化的有机物可能检测结果偏低。影响 COD 检测结果准确性的因素众多, 水样性质、实验操作以及试剂质量等均会对结果产生影响。实际工作中, 需根据水样特点, 严格控制实验条件, 选择合适的检测方法, 并采取有效的措施消除干扰因素, 才能保证检测结果的准确性和可靠性。若发生水体(特别是地下水)环境污染事件后, 建议采用重铬酸钾氧化法进行测定, 其指标可综合判断水体的污染程度; 但对水质较好, 或水体未受污染时采用高锰酸钾氧化法进行分析, 其 COD 指标可综合判断水体的水质质量状况。

方法改进方向: 研究如何优化重铬酸钾法的消解过

程, 缩短消解时间, 提高检测效率; 探索如何改进高锰酸钾法的氧化条件, 增强其对复杂有机物的氧化能力, 使其适用范围更广。实际应用建议: 在实际工作中, 建议水质监测人员根据水样来源、外观特征等初步判断水样性质, 再结合检测目的、时间要求等因素选择合适的 COD 检测方法。同时, 要加强对实验人员的培训, 规范操作流程, 定期对仪器设备进行校准和维护, 保证试剂质量, 建立严格的质量控制体系, 确保检测数据的准确性和可比性。随着水质监测要求的不断提高以及环保理念的深入, COD 检测方法也在持续发展和改进。一方面, 要进一步优化现有方法的操作流程, 提高检测效率和准确性, 例如通过改进消解装置提高快速消解分光光度法的消解均匀性, 或者研发更有效的掩蔽剂来减少水样中干扰物质对重铬酸钾法的影响; 另一方面, 新型检测技术如基于电化学原理、生物传感器等的 COD 检测方法也在不断涌现, 虽然目前这些方法还处于研究和完善阶段, 但有望在未来为水质 COD 检测提供更便捷、环保、实时的检测手段, 更好地满足水环境监测与管理的需求。

参考文献

- [1] 沈志远, 王玲玲, 杜玉栋, 等. 基于紫外-可见光谱法快速检测工业废水 COD 的方法研究 [J]. 大氮肥, 2023, 46(6): 400-403.
- [2] 刘霞, 林泽山. 高盐化工水 COD 检测方法的对比分析与选择 [J]. 山西化工, 2024, 44(5): 80-82.
- [3] 贺睿琦. 焦化废水中 COD 和氨氮的检测与处理 [J]. 山西化工, 2024, 44(8): 244-246.
- [4] 武帅. 水质 COD 值的快速测定方法确认 [J]. 山西化工, 2024, 44(8): 104-105.
- [5] 汪静. 化学化工实验室废水中 COD 污染指标常用分析方法研究 [J]. 山西化工, 2024, 44(3): 64-67.
- [6] 丁莹莹, 李文雅, 李怀廉, 等. 污水中化学需氧量 (COD) 与浊度的关系 [J]. 河南科技, 2024, 51(11): 87-90.
- [7] 王彩玲, 位欣欣. 水体透射光谱结合主成分分析 (PCA) 改进化学需氧量 (COD) 含量估算研究 [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 410-417.
- [8] 王雪映, 刘适搏, 朱继伟, 等. 基于高光谱数据的地表水化学需氧量反演 [J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(4): 997-1004.
- [9] 叶彬强, 陈昶宏, 曹雪杰, 等. 一种多源光谱融合的水样 COD 实验检测方法 [J]. 光学学报, 2024, 44(12): 412-421.
- [10] 阳波. 电镀废水中 COD 降解方法的分析研究 [J]. 山西化工, 2024, 44(8): 249-251.