

文章编号: 1004-7271(2003)02-0182-03

·研究简报·

碱性高锰酸钾法测定化学需氧量的方法比较

The comparison of methods for testing chemical oxygen demand using basic potassium permanganate

崔莹, 臧维玲, 马海娟

(上海水产大学渔业学院, 上海 200090)

CUI Ying, ZANG Wei-ling, MA Hai-juan

(Fisheries College, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

关键词: 化学需氧量; 碱性高锰酸钾法; 草酸法; 碘化钾法

Key words: chemical oxygen demand; basic potassium permanganate; oxalate method; potassium iodide method

中图分类号: S912 文献标识码: A

化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以相当的氧量来表示^[1]。COD是测定水体污染程度的重要指标之一,在一定程度上表征水体受有机污染物的污染程度,是水质监测的重要参数之一。

化学需氧量的定量方法依氧化剂不同可分为 KMnO_4 法、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法和 KIO_3 法。相比之下,碱性 KMnO_4 法的氧化能力较弱,在养殖用水和海水的监测中较常被采用。尽管该法对有机物的氧化能力相对较弱,所测得的数值不能完全准确的反映水体有机污染程度,但它具有简便、快速的优点,在某种程度上能比较出水体相对污染的程度,所以仍被视为衡量水体污染程度的标志之一。

由于待测水样中氯离子含量不同,又可采用不同的 KMnO_4 法,即碱性 KMnO_4 法和酸性 KMnO_4 法两种。对于氯离子含量大于 300mg/L 的水样,测定时宜采用碱性 KMnO_4 法^[2]。在碱性 KMnO_4 法的测定过程中,用于还原剩余 KMnO_4 的还原剂又有两种。草酸法采用草酸作为还原剂,即向水体中加过量草酸还原剩余 KMnO_4 ,然后用 KMnO_4 回滴余下的草酸^[3];碘化钾法则使用 KI ,即向水体中加入适量 KI 还原 KMnO_4 ,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定游离碘^[4]。本实验分别用这两种方法对标准溶液的 COD 进行测定,对它们的检出率、精密性等进行了比较。COD 标准溶液通常可用葡萄糖或邻苯二甲酸氢钾配制的溶液^[5],但由于邻苯二甲酸氢钾很难被氧化,适用于重铬酸钾法(简称铬法)而不适用于高锰酸钾法(简称锰法)^[6],因此本实验中采用葡萄糖配制所需的标准溶液。

1 材料与方 法

1.1 标准溶液的制备

葡萄糖标准溶液(150mg/L)的配置:将葡萄糖(AR)在 103°C 烘箱中干燥 1h,精确称量 150mg 葡萄糖

加水溶解,定容至 1000mL 容量瓶中,该溶液理论 COD 值为 159.8490mg/L。

1.2 标准溶液的测定

试验步骤严格按照《淡水养殖水化学》甲法和国家海洋监测规范 GB17378.4—1998 碱性 KMnO_4 法(乙法)测定 COD 的方法步骤进行。检出率试验设 6 个标准溶液稀释梯度:1.5、3、7.5、15、45 与 75mg/L,取样量都为 100 mL,相应的 COD 理论值为 1.598、3.197、7.992、15.98、31.97 与 79.92mg/L。每一浓度设 5 个平行组。精密度比较试验则直接使用浓度为 150mg/L 的葡萄糖标准溶液,为检验取样量对 COD 测定结果的影响,试验中取样量分别为 1mL、2 mL、5 mL、10 mL、30 mL、50 mL。

2 结果与讨论

2.1 检出率比较试验结果

两种方法对不同浓度葡萄糖标准溶液的测定结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出稀释倍数在 10 倍以下(即待测溶液浓度在 15mg/L 以上)时,测定结果与理论值相差甚远,相对误差大。而且在实验过程中也出现颜色反常现象,加入 KMnO_4 之后溶液立即由紫红色变为绿色,说明 KMnO_4 已大部分被消耗却只能氧化部分有机物,导致测定值与有机物实际含量的较大差异。而在稀释倍数为 20、50、100(浓度分别为 7.5、3、1.5mg/L)时,两种方法测定值相差最小。将测定值与理论值相比即得其检出率,见表 1。将标准液稀释 50 倍时甲法检出率为 79.84%,乙法检出率为 62.73%。与《海水分析化学》提供的碱性高锰酸钾法对葡萄糖的氧化率一致^①。

表 1 碱性高锰酸钾两种方法测定不同浓度的标准葡萄糖溶液的结果

Tab.1 The results of glucose standard solution at different concentration using the two methods

稀释倍数	待测液浓度 (mg/L)	理论值 (mg/L)	甲法 COD (mg/L)	检出率 (%)	乙法 COD (mg/L)	检出率 (%)
100	1.5	1.598	1.674	104.8	0.7405	46.34
50	3	3.197	2.552	79.82	2.005	62.72
20	7.5	7.992	5.382	67.34	3.827	47.89
10	15	15.98	7.053	44.14	5.390	33.73
5	45	31.97	7.873	24.63	5.540	17.33
2	75	79.92	10.08	12.61	6.922	8.66

2.2 精密度比较试验结果

不同取样量时葡萄糖标准溶液 COD 测定值列于表 2。甲乙两种方法在不同取样量下对葡萄糖标准溶液的测定数值的标准差分别为 0.25~2.75 与 0.17~2.62(见表 2)。可见甲法的精密度低于乙法。分析原因是甲法试验步骤中,水样经 KMnO_4 氧化后趁热加入草酸,酸性条件下 KMnO_4 继续氧化有机物,反应时间和温度对试验结果影响很大。在实际操作中很难控制每个样品测定时的时间与温度完全相同,而乙法则不存在这种情况。而且甲法的滴定终点颜色变化缓慢、不明显,敏锐度不如乙法滴定终点(蓝色消失)好,滴定误差大。因此甲法的精密度低于乙法。

3 小结

甲法的测定值大于乙法,约是乙法的 1.5 倍。 KMnO_4 在酸性介质下的氧化能力强于在碱性介质下的氧化能力,其在酸碱性介质中的电极电位便可充分说明这一点:酸性介质中 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V}$,碱性介质中 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{4+}} = 0.59\text{V}$ 。甲法的试验过程中,加入草酸,使溶液呈微酸性,这时 KMnO_4 将继续氧化水样中的有机物而被消耗,以致造成测定结果偏高,而乙法则不存在该现象。

① 青岛海洋大学化学系海化教研室.《海水分析化学》.1992.

表 2 不同取样量下两种方法对葡萄糖标准溶液试液 COD 的测定值

Tab.2 The COD of glucose standard solution at different content using different methods

方法	取样量 (mL)	COD 实测值(mg/L)					平均值	标准差
		1	2	3	4	5		
甲法	1	165.72	161.44	162.30	164.86	—	163.58	2.04
	2	131.36	129.33	124.86	125.26	127.30	127.62	2.75
	5	106.03	107.91	108.08	107.74	108.42	107.64	0.93
	10	70.83	68.45	72.21	71.18	69.98	70.53	1.41
	30	39.52	39.01	39.73	39.13	39.43	39.36	0.29
	50	20.50	19.80	20.08	20.20	20.18	20.15	0.25
乙法	1	73.31	69.57	75.55	71.06	—	72.37	2.62
	2	97.77	100.90	98.53	98.15	97.02	100.27	1.50
	5	77.79	76.15	76.30	76.45	76.00	76.54	0.72
	10	53.86	53.11	56.10	53.48	52.96	53.90	1.28
	30	27.27	27.90	27.86	27.68	27.79	27.70	0.26
	50	13.78	14.12	13.69	13.90	13.73	13.84	0.17

甲法和乙法的检出率分别为 :12.61% ~ 104.8% 和 8.66% ~ 62.72%。从数值来看,甲法的检出率高于乙法。但两种方法的准确度不能以检出率予以判断。碱性高锰酸钾法按定义仅能在碱性条件下氧化水样中有机物,因此加入草酸后,即在酸性介质中所氧化的有机物已偏离定义的要求,使测定值与理论值之间的差距减少,因此产生反常的检出率高的现象。可见甲法检出率高于乙法,是与 KMnO_4 在碱性条件下对有机物的实际氧化率不相符合的。

化学需氧量是一个条件性指标,它的测量值会因所用氧化剂及测定方法的不同而异。同一种有机物,不同的氧化剂对其氧化率不同,而同一种氧化剂对不同有机物的氧化率也不同。重铬酸钾法和碱性高锰酸钾法对不同有机物的氧化率见表 3^①。因此在水质测定中,应视水体中有机物种类而选择相应的氧化剂和测定方法。工业废水和生活污水中有机物的组成复杂且不易氧化,故 COD 应用重铬酸钾法测定比较合适,而渔业养殖用水中的有机物易被氧化,COD 用碱性高锰酸钾法测定较为合适。

表 3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法与碱性 KMnO_4 法氧化率(%)比较

Tab.3 Comparison of oxidation rate of potassium dichromate and basic potassium permanganate (%)

化合物	醋酸	丙酸	苯	安息香酸	酚	甘氨酸	葡萄糖	乳糖	蔗糖	淀粉	纤维素
KMnO_4 法	8	10	0	5	70	2	60	70	70	60	0
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	100	100	20	100	100	100	100	100	100	90	90

表 2 表明葡萄糖标准液的不同取样量,对其 COD 测定值有明显差异。可见测定水样 COD 时,取样量将影响测定结果,因此应据有机物含量的高低确定合适的取样量。若水样有机物含量较高,应将水样作适当稀释或增加高锰酸钾用量再做测定。

在试验所比较的两种方法中,甲法的测定值虽更接近理论值,但乙法的测定值才真实地反映了 KMnO_4 在碱性条件下对有机物的氧化情况,而且精密度较高。故建议在有关水质检测中,应使用国家标准 GB17378.4—1998 所规定的碱性高锰酸钾法(乙法)测定水样的化学需氧量。

参考文献:

- [1] 中国环保局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989.354.
- [2] 陈佳荣,臧维玲,金笛笛,等.水化学实验指导书[M].北京:中国农业出版社,1998.158.
- [3] 湛江水产专科学校主编.淡水养殖水化学[M].北京:农业出版社,1980.234-235.
- [4] 国家质量技术监督局.中华人民共和国国家标准海洋监测规范第4部分:海水分析[M].北京:中国标准出版社,1999.142-143.
- [5] 中国标准出版社第二编辑室.水质分析方法国家标准汇编[M].北京:中国标准出版社,1996.280-283.
- [6] 林伦志,何平.COD标准样品应用探讨[J].四川环境,1989(4):96-100.