

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.1~0064.80—93

地下水质检验方法

1993-02-27 发布

1993-10-01 实施

中华人民共和国地质矿产部 发布

地下水水质检验方法

重铬酸盐氧化法测定化学需氧量

1 主题内容与适用范围

本标准规定了重铬酸盐氧化法测定化学需氧量的方法。

本标准适用于污染严重的地下水中化学需氧量的测定。

测定结果以氧的质量浓度表示。测定范围为 40~500mg/LCOD。

2 方法提要

在煮沸的硫酸溶液中,大多数有机物能被重铬酸钾所氧化。用二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液作指示剂,以硫酸亚铁铵溶液回滴剩余的重铬酸钾。重铬酸钾在煮沸的强酸溶液中,对有机物的氧化虽比高锰酸钾法完全,但对某些有机物仍难以完全氧化,因此,须加入银盐(硫酸盐)作催化剂,以增强重铬酸钾的氧化作用。水样中的氯离子因能和硫酸银形成不溶性的氯化银沉淀,使硫酸银失去其作用,可先加入硫酸汞,使氯离子与高汞离子形成难以电离的氯化高汞而消除氯离子对测定的影响。

3 仪器

3.1 回流装置 24mm 或 29mm 标准磨口的 500mL 烧瓶,配以同规格标准磨口的 200mm 或 300mm 的球形冷凝器。

4 试剂

4.1 硫酸汞(固体)。

4.2 重铬酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.25mol/L]$:称取在 105℃烘 2h 并在干燥器中冷却的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)12.258g 溶于蒸馏水中,溶液移入 1 000mL 容量瓶中,再用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

4.3 硫酸银溶液:在硫酸(H_2SO_4 $\rho=1.84g/mL$)500mL 中加入硫酸银 5g,放置 1~2d,待硫酸银溶解后摇匀使用。

4.4 二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液:称取二氮杂菲 1.49g 和硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)0.695g 共溶于蒸馏水中,稀释至 100mL,摇匀。溶液保存在棕色瓶中。

4.5 硫酸亚铁铵溶液 $[c(FeSO_4(NH_4)_2SO_4)=0.1mol/L]$ 。

4.5.1 配制:称取硫酸亚铁铵 $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O]$ 39.2g 溶于硫酸溶液(3%)中,并用硫酸溶液(3%)稀释至 1 000mL,摇匀。

4.5.2 标定:吸取重铬酸钾标准溶液(4.2)10.0mL 于三角瓶中,加入蒸馏水 100mL,硫酸($\rho=1.84g/mL$)10mL,摇匀。待试液冷却后,加入二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液(4.4)2 滴,用硫酸亚铁铵溶液(4.5)滴定到试液颜色由绿色突变为红褐色,即为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数(V)。

4.5.3 按式(1)计算硫酸亚铁铵溶液的浓度:

$$c[FeSO_4(NH_4)_2SO_4] = \frac{2.5}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $c[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, mL。

5 分析步骤

5.1 吸取水样 20.0mL 于 500mL 的磨口三角瓶中, 加入硫酸汞(4.1)0.2g, 摇动试液使硫酸汞溶解, 加入重铬酸钾标准溶液(4.2)10.0mL 及数粒小玻璃珠。将三角瓶接上冷凝器, 从冷凝器上口缓缓加入硫酸银溶液(4.3)30mL, 边加边摇动试液。将三角瓶置于电炉上, 回流加热 2h, 取下, 待试液稍冷后, 用少量蒸馏水冲洗冷凝器内壁, 取下冷凝器, 加蒸馏水 80mL, 摇匀。在冷却的试液中加入二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液(4.4)2 滴, 用硫酸亚铁铵溶液(4.5)滴定至试液颜色由绿色突变红褐色为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数(V_1)。

5.2 空白试验

另取 20mL 不含有机物的蒸馏水代替水样, 按 5.1 分析步骤测定空白中硫酸亚铁铵溶液滴定所用去的毫升数(V_2)。

6 分析结果的计算

按式(2)计算化学需氧量:

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中: C ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——所取水样的体积, mL;

8——与 1.00mL 硫酸亚铁铵溶液 [$c(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的氧的质量。

7 精密度和准确度

用基准试剂配制邻苯二甲酸氢钾 216.6mg/L 的溶液, 此溶液的化学需氧量为 250mg/L。取此溶液按分析步骤作 8 份平行测定, 其平均氧化率为 98.1%, 批内标准偏差为 8.5mg/L, 相对标准偏差为 3.5%。

附加说明:

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨。