

关键词

化学需氧量；工业废水；自动滴定仪

介绍

化学需氧量 Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr}) 是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度，以mg/L表示。

在《HJ 828-2017 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》中，本标准规定了测定水中化学需氧量的重铬酸盐法，本标准适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。

该方法原理为在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

- 2.1.1 Auto Titra08 自动滴定仪
- 2.1.2 消解仪
- 2.1.3 鼓风干燥箱
- 2.1.4 分析天平：感量为 1mg
- 2.1.5 防爆沸玻璃珠
- 2.1.6 试剂瓶：50X160mm

试剂

- 2.2.1 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ，优级纯；
- 2.2.2 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准试剂，取适量重铬酸钾在 105°C 烘箱中干燥至恒重；
- 2.2.3 硫酸银 (Ag_2SO_4)；
- 2.2.4 硫酸汞 (HgSO_4)；
- 2.2.5 硫酸亚铁铵 ($[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)；
- 2.2.6 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$)；
- 2.2.7 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)；
- 2.2.8 1,10-菲绕啉 (1,10-phenanthroline monohy drate，商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等)；
- 2.2.9 去离子水

试剂配制

- 2.3.1 硫酸银-硫酸溶液：称取 10g 硫酸银，加到 1L 硫酸中，放置 1~2d 使之溶解，并摇匀，使用前小心摇动。
- 2.3.2 硫酸汞溶液， $\rho = 100\text{g/L}$ ：称取 10g 硫酸汞，溶于 100mL 硫酸溶液中，混匀。
- 2.3.3 试亚铁灵指示剂：溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁于 50mL 水中，加入 1.5g 1,10-菲绕啉，搅拌至溶解，稀释至 100 mL。

标准溶液配制

2.4.1 重铬酸钾标准溶液

2.4.1.1 重铬酸钾标准溶液 $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250\text{mol/L}$ 。准确称取 12.258 g 重铬酸钾溶于水中，定容至 1000mL。

2.4.1.2 重铬酸钾标准溶液 $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$ 。将重铬酸钾标准溶液 (2.4.1.1) 稀释 10 倍。

2.4.2 硫酸亚铁铵标准溶液

2.4.2.1 硫酸亚铁铵标准溶液， $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05\text{mol/L}$ 。称取 9.5g 硫酸亚铁铵溶解于水中，加入 10mL 硫酸，待溶液冷却后稀释至 1000 mL。每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液 (2.4.1.1) 准确标定硫酸亚铁铵溶液的浓度；标定时应做平行双样。取 5.00mL 重铬酸钾标准溶液置于锥形瓶中，用水稀释至约 50mL，缓慢加入 15mL 硫酸，混匀，冷却后加入 3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

2.4.2.2 硫酸亚铁铵标准溶液， $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.005\text{mol/L}$ 。将 2.4.2.1 中的溶液稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液 (2.4.2.2) 标定，其滴定步骤及浓度计算同 2.4.2.1。每日临用前标定。

2. 分析步骤

样品消解及测定

取 10.0mL 水样于 50X160mm 试剂瓶中，依次加入硫酸汞溶液、重铬酸钾标准溶液 5.00mL 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。硫酸汞溶液按质量比 $m[\text{HgSO}_4] : m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2mL。

将试剂瓶连接到回流装置冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢加入 15mL 硫酸银-硫酸溶液，以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动试剂瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2h。若为水

冷装置，应在加入硫酸银-硫酸溶液之前，通入冷凝水。

回流冷却后，自冷凝管上端加入 45mL 水冲洗冷凝管，使溶液体积在 70mL 左右，取下试剂瓶。

溶液冷却至室温后，将样品全部放置于睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪的样品槽中，仪器自动加入 3 滴亚铁灵指示剂溶液，设置方法参数如图-1，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点，仪器自动判定。

| 名称 | 溶剂 | 预警体积/温度 | 调速档位 | 滴定方式 | 匀速 | 速度mL/min | 40 |
|---|----|---------|------------|----------|-----|---|-----|
| <input checked="" type="checkbox"/> 滴定液 | | 0 | 50 μ L | 变速 | 阶段1 | 阶段2 | 阶段3 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 指示剂 | | 0 | / | 比例 | 20% | 70% | 10% |
| <input type="checkbox"/> 试剂A | | 0 | / | 速度mL/min | 40 | 40 | 40 |
| <input type="checkbox"/> 试剂B | | 0 | / | 判定条件 | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> 搅拌器 | / | / | 3 | 滴定延时(S) | 1 | 一次判定 <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> | |
| <input type="checkbox"/> 光源 | / | / | / | 终点检测(S) | 10 | 二次判定 <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| <input type="checkbox"/> 加热器 | / | 0 | / | 终点差值 | 20 | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |

图-1 化学需氧量 (CODCr) 方法参数



睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪

空白试验

按相同步骤以 10.0mL 试剂水代替水样进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶

液的体积 V_0 。

3. 实验结果

结果计算

将标定浓度、空白值、K 值输入到软件界面(图-2)中，仪器内置计算公式(图-3)，根据每个样

品滴定体积自动计算结果。

| | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 计算参数 | | |
| 标定浓度 (mg/L) | 基准浓度 (mol/L) | 空白 (mL) |
| <input type="text" value="0"/> | <input type="text" value="0.025"/> | <input type="text" value="0"/> |
| <input type="button" value="打开"/> | | |
| 路径 | | |
| <input type="text" value="手动录入"/> | | |
| <input type="button" value="计算"/> | | |

图-2 计算参数界面

| |
|---|
| 计算公式 |
| $C=(C_{\text{标}} \times (V_0 - V_1) \times 8 \times 1000 \times f) / V_2$ |
| C: 样品浓度mg/L |
| C标: 硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L |
| V0: 空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL |
| V1: 水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL |
| V3: 水样的体积, mL |
| f: 样品稀释倍数 |

图-3 计算公式界面

质控样测试

选择高、中、低浓度的化学需氧量（水质质控 图-4。

样）进行测试。测定结果见表-1，滴定最终颜色见

表-1 质控样测定结果

| 样品编号 | 标样 1-1 | 标样 1-2 | 标样 1-3 | 标样 2-1 | 标样 2-2 | 标样 2-3 |
|--------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| 空白滴定体积 (mL) | 24.40 | | | 17.65 | | |
| 滴定体积 (mL) | 21.40 | 21.40 | 21.35 | 10.65 | 10.50 | 10.75 |
| 浓度 (mg/L) | 119 | 119 | 121 | 28.0 | 28.6 | 27.6 |
| 平均值 (mg/L) | 120 | | | 28.1 | | |
| RSD (%) | 0.96 | | | 1.79 | | |
| 质控样真值 (mg/L) | 125 ± 8mg/L (117-133) | | | 27.2 ± 2.3mg/L (24.9-29.5) | | |
| 质控样编号 | GSB 07-3161-2014 (2001134) | | | GSB 07-3161-2014 (2001149) | | |



图-4 质控样测试-滴定最终颜色

样品测试-人机比对

高浓度

取新配制的硫酸亚铁铵滴定液（0.05mol/L）进行标定，并进行人机比对，测试数据详见表-2。

表-2 硫酸亚铁铵滴定液（0.05mol/L）标定数据

| 测定方式 | 手动滴定 | 仪器滴定 | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 滴定次数 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 体积 (mL) | 25.30 | 25.20 | 25.10 | 25.35 | 25.25 | 25.30 | 25.15 | 25.35 | 25.15 |
| 数值 (mol/L) | 0.0494 | 0.0496 | 0.0498 | 0.0493 | 0.0495 | 0.0494 | 0.0497 | 0.0493 | 0.0497 |
| 平均值 | / | 0.0495 | | | | | | | |
| RSD (%) | / | 0.39 | | | | | | | |
| 人工与仪器结果 RSD (%) | | 0.14 | | | | | | | |

低浓度

取新配制的硫酸亚铁铵滴定液（0.005mol/L）进行标定，并进行人机比对，测试数据详见表 3。

表-3 硫酸亚铁铵滴定液（0.005mol/L）标定数据

| 测定方式 | 手动滴定 | 仪器滴定 | | | | | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 滴定次数 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 体积 (mL) | 24.60 | 24.60 | 24.55 | 24.55 | 24.65 | 24.70 | 24.70 | 24.70 | 24.70 |
| 数值 (mol/L) | 0.00508 | 0.00508 | 0.00509 | 0.00509 | 0.00507 | 0.00506 | 0.00506 | 0.00506 | 0.00506 |
| 平均值 | / | 0.00507 | | | | | | | |
| RSD (%) | / | 0.26 | | | | | | | |
| 人工与仪器结果 RSD (%) | | 0.14 | | | | | | | |

4. 结果与讨论

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪对两种浓度不一致的水质化学需氧量质控样进行测定，测试结果均处在标准物质证书范围内，且 RSD 值均小于 2%，且滴定结果颜色均一。

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪对新配制硫酸亚铁铵滴定液（0.05mol/L）进行标定，RSD 为 0.39%；且平均值与手动滴定结果的 RSD 值为 0.14%。

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪对新配

制硫酸亚铁铵滴定液（0.005mol/L）进行标定，RSD 为 0.26%；且平均值与手动滴定结果的 RSD 值为 0.14%。

使用睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪可以完成标准物质的测定，滴定结果平行性、准确性良好。也可以达

到人工滴定的标准。因此，可以使用睿科 Auto Titra 08 自动滴定仪代替人工进行 COD_{Cr} 的测定。

结果表示

当CODCr测定结果小于100mg/L时保留至整数位；当测定结果大于或等于100mg/L时，保留三位有效数字。

注意事项

消解时应使溶液缓慢沸腾，不宜爆沸。如出现爆沸，说明溶液中出现局部过热，会导致测定结果有误。

5. 总结

现有方法中采用的都是人工进行手动滴定及人工判定终点，对于实验人员而言，大批量的样品很容易产生视觉疲劳，而且滴定对实验人员的要求较高。睿科Auto Titra 08自动滴定仪采用仿生颜色识别，完全模仿滴定时人眼颜色识别动作，自动

爆沸的原因可能是加热过于激烈，或是防爆沸玻璃珠的效果不好。

试亚铁灵指示剂的加入量虽然不影响临界点，但应该尽量一致。当溶液的颜色先变为蓝绿色再变到红褐色即达到终点，几分钟后可能还会重现蓝绿色。

判定滴定终点、内置实验方法、全自动运行，节省时间、操作简单，易于掌握；且仪器自动运行，自动滴定并判定终点，节省了实验人员的滴定时间，此外仪器还可自动计算结果，一键调用报告。



全自动滴定仪



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版