

采用 $MnSO_4-CuSO_4$ 催化剂快速测定 COD

赵登山

(淮阴工学院 化工系, 江苏 淮安 223001)

摘要: 在混酸中以 $MnSO_4-CuSO_4$ 为催化剂, 通过正交试验确定了密封恒温分光光度法测定化学需氧量的最佳条件: 混酸 $H_2SO_4-H_3PO_4$ 体积比为 4F, 催化剂 $MnSO_4-CuSO_4$ 配比为 1:2, 消解温度为 $155\text{ }^\circ\text{C}$, 消解时间为 10 min。该法测定的 COD 值与标准回流法所得结果一致, 具有分析成本低、测定速度快的特点。

关键词: $MnSO_4-CuSO_4$ 催化剂; 化学需氧量; 密封恒温; 分光光度法

中图分类号: TU991.21 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2004)04-0097-02

采用重铬酸钾回流法测定 COD 操作烦琐、耗时长, 而且测定过程要使用贵重的 Ag_2SO_4 作催化剂^[1]。为此笔者研究了在硫—磷混酸中用 $MnSO_4-CuSO_4$ 代替 Ag_2SO_4 作催化剂, 密封恒温消解试样, 并用分光光度法代替滴定法的快速测定 COD 技术。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2500$ mol/L; COD 标准溶液: 称取烘干的邻苯二甲酸氢钾 0.8502 g 溶于水中, 并稀释至 1 L, 此溶液 COD 为 1 000 mg/L; 催化剂混酸溶液: 称取 1.25 g 硫酸锰($MnSO_4 \cdot 4H_2O$)和 2.60 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于 400 mL 硫酸中, 加热溶解, 再加入 100 mL 磷酸混匀; 固体硫酸汞。

721 分光光度计, 电热恒温干燥箱, 125 mL 碘量瓶。

1.2 试验方法

准确移取 5 mL 水样于 125 mL 碘量瓶中, 加入硫酸汞后摇匀, 继续加入 0.2500 mol/L 的重铬酸钾标准溶液 4 mL、催化剂混酸溶液 16 mL, 加塞并绑紧后摇匀, 置于恒温干燥箱中, 于 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 下消解 10 min。取出冷至室温后, 加水至 50 mL 摇匀, 用 3 cm 比色皿于 595 nm 处进行比色测定。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

分别对 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 进行吸收峰测定, Cr^{3+} 吸收峰在 575~615 nm 范围内, 而 Cr^{6+} 在此范围内吸收最小, 根据吸收最大、干扰最小的原则, 确定 595 nm 为 Cr^{3+} 的特征吸收波长。

2.2 混酸体积配比的确定

$K_2Cr_2O_7$ 在强酸溶液中才能将有机物氧化, 选用硫—磷混酸代替标准法中的硫酸(由于磷酸的沸点比硫酸高, 可使氧化温度提高, 有利于加快氧化进程, 且磷酸比硫酸腐蚀性小, 在水中放热较少, 减少了测定损失)。为了确定混酸的配比, 采用 COD 标准溶液进行试验(混酸总量与采用硫酸时一样), 结果见表 1。硫—磷混酸的体积比对测定结果影响不大, 可以适当降低消解温度, 试验选用的体积比为 4F。

表 1 混酸不同体积配比时的 COD 测定结果 mg/L

标准回流法	改进方法		
	5F ($H_2SO_4:H_3PO_4$)	4F ($H_2SO_4:H_3PO_4$)	3F ($H_2SO_4:H_3PO_4$)
598.0	590.2	600.1	597.5
306.3	310.5	304.6	314.9
152.6	150.7	148.0	158.3

2.3 混合催化剂质量配比的确定

选择价廉易得的 $MnSO_4-CuSO_4$ 混合催化剂替换单一的 Ag_2SO_4 催化剂。为了确定合适的混合催化剂配比, 采用 COD 标准溶液进行试验(催化剂

总量与采用硫酸银催化剂一样), 结果见表 2。当 $MnSO_4$ 和 $CuSO_4$ 的质量比为 1F 时氧化率 $> 116\%$, 配比为 12 时氧化率为 $(100 \pm 4)\%$, 其准确度较高, 为此选用 12 配比。

表 2 不同 $MnSO_4$ 、 $CuSO_4$ 配比的 COD 测定结果

标准回流法 (mg/L)	改进方法			
	1F ($MnSO_4CuSO_4$) (mg/L)	氧化率 (%)	12 ($MnSO_4CuSO_4$) (mg/L)	氧化率 (%)
790.6	990.6	125.3	789.0	99.8
498.0	601.1	120.7	504.0	101.2
288.9	336.0	116.3	280.8	97.2
98.3	114.2	113.1	94.4	96.0

2.4 消解条件的正交试验

有机物的消解过程受重铬酸钾用量、反应酸度、混合催化剂用量、消解时间和反应温度的影响, 为了综合考虑各方面因素的影响, 应用正交试验确定各因素的最佳条件, 试验结果见表 3。最终确定最佳消解条件为: 硫酸锰—硫酸铜(12)(A_2)为 0.08 g; 混酸体积为(B_3)16 mL; 消解时间(C_2)为 10 min; 消解温度(D_2)为 155 °C; 重铬酸钾溶液(E_3)用量为 4 mL。

表 3 $L_{16}(4^5)$ 正交试验结果

试验号	因素					吸光度
	催化 剂用量 A(g)	酸体 积 B(mL)	消解 时间 C(min)	消解 温度 D(°C)	重铬 酸钾 E(mL)	
1	1(0.06)	1(10)	1(5)	1(145)	1(2)	0.130
2	1(0.06)	2(13)	2(10)	2(155)	2(3)	0.273
3	1(0.06)	3(16)	3(15)	3(165)	3(4)	0.268
4	1(0.06)	4(19)	4(20)	4(175)	4(5)	0.224
5	2(0.08)	1(10)	2(10)	3(165)	4(5)	0.255
6	2(0.08)	2(13)	1(5)	4(175)	3(4)	0.252
7	2(0.08)	3(16)	4(20)	1(145)	2(3)	0.266
8	2(0.08)	4(19)	3(15)	2(155)	1(2)	0.171
9	3(0.10)	1(10)	3(15)	4(175)	2(3)	0.172
10	3(0.10)	2(13)	4(20)	3(165)	1(2)	0.121
11	3(0.10)	3(16)	1(5)	2(155)	4(5)	0.271
12	3(0.10)	4(19)	2(10)	1(145)	3(4)	0.240
13	4(0.12)	1(10)	4(20)	2(155)	3(4)	0.290
14	4(0.12)	2(13)	3(15)	1(145)	4(5)	0.222
15	4(0.12)	3(16)	2(10)	4(175)	1(2)	0.164
16	4(0.12)	4(19)	1(5)	3(165)	2(3)	0.203
K_1	0.895	0.847	0.856	0.858	0.586	
K_2	0.944	0.868	0.932	1.005	0.914	
K_3	0.805	0.969	0.833	0.847	1.050	
K_4	0.897	0.838	0.901	0.812	0.972	
极差	0.139	0.131	0.099	0.193	0.464	
最优方案	A_2	B_3	C_2	D_2	E_3	

2.5 工作曲线

在最佳的消解条件下, 当水样 COD 为 50~800 mg/L 时, 其 COD 值与吸光度呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $A=0.026c-0.038$, 相关系数 $r=0.9996$ 。

2.6 共存离子的影响

在试验过程中采用密封恒温, 当加入 $HgSO_4$ 与 Cl^- 的比为 10F 时可得到较好的重现结果。

2.7 样品分析

取不同行业及污水处理厂的废水水样进行加标回收试验, 结果见表 4。可见该方法与标准回流法所得结果一致, 且操作简单, 达到了降低分析成本、快速测定的目的。

表 4 不同样品的 COD 测定结果

项目	标准 回流法 (mg/L)	改进 方法 (mg/L)	RSD (%)	加标量 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)
气浮池水样	246.8	255.7	0.95	300	546.9	97.1
酿酒	380.0	371.5	1.26	300	683.9	101.3
化工	445.2	453.4	1.52	300	747.5	98.0
河水	175.7	170.0	1.13	300	463.0	97.7

参考文献:

- [1] 国家环保总局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [2] 钟海山. COD_G测定中催化剂的改进[J]. 工业水处理, 1993, 13(4): 30-33.
- [3] 李德豪. 无银催化—微波消解快速测定污水中化学需氧量研究[J]. 环境工程, 2002, 20(5): 52-55.

E-mail: dsh-zhao@163.com

收稿日期: 2003-10-03

· 工程信息 ·

湖北省襄樊市供水厂工程

该工程处理规模: $1 \times 10^4 m^3/d$, 投资额: 500 万元。建设单位: 宜城市板桥镇人民政府。目前该工程正处于立项阶段。

(江西省宜春市供水公司 钟波 供稿)