

化学需氧量（COD）的重铬酸钾法测定

化学需氧量（COD）是指在一定的条件下，用强氧化剂处理水量时所消耗氧化剂的量。COD反映了水中受还原性物质污染的程度。水中的还原性物质有有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等，所以COD测定又可反映水中有机物的含量。

一、重铬酸钾法测定（ COD_{Cr} ）的原理

在强酸性溶液中，准确加入过量的重铬酸钾标准溶液，加热回流，将水样中还原性物质（主要是有机物）氧化，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据所消耗的重铬酸钾标准溶液量计算水样化学需氧量。

二、仪器

- 1、500ml 全玻璃回流装置。
- 2、加热装置（电炉）。
- 3、25ml 或 50ml 酸式滴定管、锥形瓶、移液管、容量瓶等。

三、试剂

1、重铬酸钾标准溶液（ $C_{1/6}K_2Cr_2O_7$ ）：称取预先在 $120^{\circ}C$ 烘干 2h 的基准或优质纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶，稀释至标准线，摇匀。

2、试亚铁灵指示液：称取 1.485g 邻菲罗啉（ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ）、0.695g 硫酸亚铁（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）溶于水中，稀释至 100ml，储于棕色瓶内。

3、硫酸亚铁铵标准溶液（ $(C(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ ）：称取 39.5g 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20ml 浓硫酸，冷却后移入

1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法：准确吸取 10.00ml 重铬酸钾标准溶液于 500ml 锥形瓶中，加水稀释至 110ml 左右，缓慢加入 30ml 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（约 0.15ml），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$C=0.2500 \times 10.00/V$$

式中：C-----硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V-----硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）。

4、硫酸-硫酸银溶液：于 500ml 浓硫酸中加入 5g 硫酸银。放置 1-2d，不时摇动使其溶解。

5、硫酸汞：结晶或粉末。

四、测定步骤

1、取 20.00ml 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00ml）置于 250ml 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00ml 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃珠或沸石，连接磨口的回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 30ml 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶是溶液混匀，加热回流 2h（自开始沸腾时计时）。

对于化学需氧量高的废水样，可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂于 15×150mm 硬质玻璃试管中，摇匀，加热后观察是否成绿色。如溶液显绿色，在适当减少废水取样量，直至溶液不变绿色为止，从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时，所取废水样量

不得少于 5ml，如果化学需氧量很高，则废水样应多次稀释。废水中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把 0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加 20.00ml 废水（或适量废水稀释至 20.00ml），摇匀。

2、冷却后，用 90ml 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140ml，否则因酸度太大，滴定终点不明显。

3、溶液再度冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

4、测定水样的同时，取 20.00ml 重蒸馏水，按同样的操作步骤作空白试验。记录测定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

五、计算：

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中：c-----硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V_0 ---滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

V_1 ---滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

V----水样的体积（ml）；

8---氧（1/20）摩尔质量（g/mol）。

注意事项

1、使用 0.4g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg，如取用 20.00ml 水样，即最高可络合 2000mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子的浓度较低，也可少加硫酸汞，使保持硫酸汞：氯离子=10：1（W/W）。若出现少量氯化汞沉淀，并不影响测定。

2、水样取用体积可在 10.00–50.00ml 范围内，但试剂用量及浓度需按下表进行相应调整，也可得到满意的结果

水样取用量和试剂用量表

水样体积 (ml)	0.2500 mol/L K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶液 (ml)	H ₂ SO ₄ -Ag ₂ SO ₄ 溶液 (ml)	HgSO ₄ (g)	[(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂] mol/L	滴定前 总 体积 (ml)
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

3、对于化学需氧量小于 50ml 的水样，应改用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

4、水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的 1/5–4/5 为宜。

5、用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时，由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论 COD_{Cr} 为 1.176g，所以溶解 0.4251g 邻苯二甲酸氢钾 (HOOC₆H₄COOK) 于重蒸馏水中，转入 1000ml 容量瓶，用重蒸馏水稀释至标线，使之成为 500mg/L 的 COD_{Cr} 标准溶液。用时新配。

6、 COD_{Cr} 的测定结果应保留三位有效数字。

7、每次试验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定，室温较高时尤其注意其浓度的变化。