

准确测定水样耗氧量的条件探讨

刘晓棠 马晓辉

(东莞市大朗镇自来水公司化验室, 广东东莞 523770)

摘要: 耗氧量测定的反应条件要求苛刻, 对水样进行准确测定要具有丰富的经验, 本文就水浴温度、加热时间、滴定温度、纯水空白等对样品测定结果的影响进行了探讨, 总结了准确测定水样耗氧量的一些经验。

关键词: 耗氧量 高锰酸钾指数 高锰酸钾 草酸钠

耗氧量 (Oxygen consumed), 又称高锰酸盐指数, 简称OC, 是反映水体中有机及无机可氧化物污染的常用指标。水中耗氧量的检测, 一般都采用酸性高锰酸钾滴定法, 属于氧化还原反应类型。定义为: 在一定条件下, 用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机物还原性物质, 由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

耗氧量不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标, 因为在规定的条件下, 许多有机物只能部分地被氧化, 易挥发的有机物也不包含在测定值之内。同时氧化反应不是完全定量进行的, 不同条件下反应完成的程度不同, 所测的结果也不同, 因此必须严格控制反应条件。本文就此做了研究, 指出耗氧量准确检测的几个关键问题。

1、实验部分:

1.1、仪器

多孔电热恒温水浴锅 (可调至100℃)

三角瓶250mL多个

培养皿9cm多套

棕色酸性滴定管25mL2支

1.2、试剂

硫酸溶液(1+3): 将1体积硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)在水浴冷却下缓缓加到3体积纯水中, 煮沸, 滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

草酸钠标准储备溶液 $[c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1000 \text{mol/L}]$: 称取6.701g经恒重的草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 溶于少量纯水中, 并于1000mL容量瓶中用纯水定容。置暗处保存。

高锰酸钾溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1000 \text{mol/L}]$: 称取3.3g高锰酸钾(KMnO_4), 溶于少量纯水中,

并稀释至1000mL。煮沸15min, 静置2周。然后用G3玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中, 置暗处保存并按下述方法标定浓度:

①、吸取25.00mL草酸钠(0.1000mol/L)于250mL锥形瓶中, 加入75mL新煮沸放冷的纯水及2.5 mL硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)。

②、迅速自滴定管中加入24mL高锰酸钾溶液, 待褪色后加热至65℃, 再继续滴定呈微红色并保持30s不褪。当滴定终了时, 溶液温度不低于55℃。记录高锰酸钾溶液用量。

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0.1000 \times 25.00}{V}$$

式中: $c(1/5\text{KMnO}_4)$ ——高锰酸钾溶液的浓度, mol/L;

V——高锰酸钾溶液的用量, mL。

③、校正高锰酸钾溶液的浓度 $[c(1/5\text{KMnO}_4)]$ 为0.1000mol/L。

高锰酸钾标准溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.0100 \text{mol/L}]$: 将高锰酸钾溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1000 \text{mol/L}]$ 准确稀释10倍。

草酸钠标准使用溶液 $[c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.0100 \text{mol/L}]$: 将草酸钠标准储备溶液 $[c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1000 \text{mol/L}]$ 准确稀释10倍。

2、分析步骤:

取100mL充分混匀的水样, 置于250mL三角瓶中, 加入5mL硫酸溶液(1+3), 用滴定管加入10.0mL0.0100 mol/L高锰酸钾溶液, 将三角瓶放入沸腾的水浴锅内准确加热30min, 取下三角瓶, 待水样冷却至70~80℃, 加入10.0mL0.0100 mol/L草酸钠标准使用溶液, 用0.0100 mol/L高锰酸钾溶液



滴定至溶液呈微红色且30s内不褪色即可。记录用量 V_1 ，向滴定至终点的水样中，趁热（55~80℃）加入10.0mL 0.0100mol/L草酸钠标准使用溶液，立即用0.0100mol/L高锰酸钾溶液滴定至微红色，记录用量 V_2 （mL）。如高锰酸钾标准溶液物质的量浓度为准确的0.0100mol/L，滴定时用量应为10.00mL，否则可求一校正系数（K）：

$$K = \frac{10}{V_2}$$

计算公式： $\rho(O_2) = [(10 + V_1) \times K - 10] \times 0.8$

3、结论与讨论

3.1、水浴温度：

3.1.1、水浴锅完全沸腾温度达到100℃。如果由于天气原因造成升温缓慢，可向水浴锅中加入氯化钠提高沸点，使水浴温度尽快达到100℃。

3.1.2、水样必须依次间隔10min放入。据实验，放入沸水浴后水样要在7~8min才能达到95℃以上，为了使水浴温度不致下降太多，水浴锅不宜放入多个样品。以一个六孔水浴锅为例，每10min放入一个水样，一次最多放入3个水样，且呈三角形间隔放置，否则若同时放入6个水样，则水浴锅的温度减低，影响测定，造成结果偏低。见下表：

温度对检测结果的影响 表1

配制值 (mg/L)	间隔10min放入3个水样 测定值 (mg/L)			同时放入6个水样测定值 (mg/L)		
2.29	2.22	2.27	2.32	1.90	1.95	1.93
				1.87	1.98	2.02
4.44	4.49	4.39	4.51	4.20	4.18	4.12
				4.10	4.09	4.08

3.1.3、水浴量要高于水样量，只有这样，才能保证三角瓶内的水样都进行充分的加热反应，否则加热不均匀，导致检测结果偏低。

3.2、加热时间

加热时间的长短直接影响检测结果，加热时间越长，检测结果越高；反之，结果偏低。所以应严格控制加热时间。

加热时间对测定结果的影响 表2

标准样品 (mg/L)	加热25min的 测定值(mg/L)	加热30min的 测定值(mg/L)	加热33min的 测定值(mg/L)	加热35min的 测定值(mg/L)
2.22	2.05	2.23	2.36	2.50

3.3、滴定温度

滴定温度要求保持在70~85℃之间。当温度高于85℃时，草酸钠容易分解，检测结果偏低；低于70℃

时，则影响氧化反应的程度。因此，必须严格控制反应温度。当室温为26℃时，从水浴锅内取出水样，放置2min，温度一般在80~85℃之间，正好进行滴定。滴定后水样温度一般在60℃左右，如果达不到，可将水样重新放入水浴锅2min，再进行K值的滴定。

滴定温度对测定结果的影响 表3

配制值 (mg/L)	取出水浴锅立刻滴定 (mg/L)	冷却至80~85℃再滴定 (mg/L)
1.68	1.48	1.63
	1.50	1.67
3.82	3.64	3.84
	3.68	3.85

3.4、纯水空白

3.4.1、《生活饮用水标准检验法》中耗氧量的测定方法要求将蒸馏水处理后再用，笔者经过试验发现：①蒸馏水带来的空白值无法彻底根除，加入硫酸和高锰酸钾处理后的蒸馏水与不处理的蒸馏水比较，检测结果相差无几。②用怡宝纯净水经Milli-Q过滤后的纯水直接用于分析滴定，检测结果的准确度不受影响。

无需经过蒸馏处理，只要配制溶液、样品稀释采用同一批纯水，就可以抵消纯水带来的影响，减少误差。

3.4.2、稀释样品时必须做减空白处理

标准样品和水样在稀释时，必须考虑纯水中的空白值带来的影响。需用减空白的计算公式计算测定结果。实验表明不减空白值将产生大约14%的误差。见表4

$$\rho(O_2) = \frac{[(10 + V_1)K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]R}{V_3} \times c \times 8 \times 1000$$

式中：R——稀释水样时，纯水在100mL体积内所占的比例值。

例如：25mL水样用纯水稀释至100mL，则

$$R = \frac{100 - 25}{100} = 0.75$$

ρ ——耗氧量的浓度； O_2 ，mg/L；

V_1 ——水样消耗的高锰酸钾用量，mg/L；

K——校正系数；

V_0 ——纯水消耗的高锰酸钾用量，mg/L；

c——高锰酸钾标准溶液的浓度
[$c(1/5KMnO_4) = 0.0100 \text{ mol/L}$];

8——与1.00mL高锰酸钾标准溶液的浓度
[$c(1/5KMnO_4) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以mg表示氧的质量；

(下转第35页)

2.5 沉淀池排泥周期的研究。沉淀池的排泥周期原来的运行模式是除冬季外基本是一天一次。检测人员就针对春季和秋季排泥周期有较大调整的可能性进行了排泥量的测定,确定了较为合理的排泥周期。仅这一项与以前进行对比一个水厂年可节约资金2.5万元以上。排泥周期前后变化比较表见表5。南湖、北湖水厂成本降低见表6.7.

南湖水厂排泥周期变化情况 表5

	11月—3月	4月—6月	7月—9月	10月—11月
2005年前	冰封水后基本不排泥	1次/天排泥	1次/天排泥	1次/天排泥
2005年试验后	10天排泥1次	根据排泥浊度确定周期3-5天	1天1次,排泥浊度低于100NTU时2天1次	根据排泥浊度确定排泥周期3-5天

北湖水厂各项成本对比表 表6

年份	冲洗用水量(吨)	沉淀池排泥用水量(吨)	千吨水耗药量(kg)	冲洗和排泥耗电量(度)
2006年	400000	45000	9.25	35120
2007年	240000	20000	6.45	16322
减少用量	160000	25000	2.25	18798
折合成人民币(元)	160000	25000	4000	12692
合计	211692元			

两个水厂成本合计年节约资金50万元以上.

3、结论

高密市水业公司自2004以来通过对检测的投入及检测机构的调整,开发了120多个与水质有关的检测项目,依据检测数据科学、合理、灵活的不断提高净

南湖水厂各项成本对比表 表7

年份	冲洗用水量(吨)	沉淀池排泥用水量(吨)	千吨水耗药量(kg)	冲洗和排泥耗电量(度)
2006年	450000	87000	8.89	53750
2007年	250000	39000	5.46	23170
减少用量	200000	58000	3.43	30580
折合成人民币(元)	200000	58000	7134	20648
合计	285782元			

水工艺水平,使制水生产和管理更为合理。检测人员拓宽工作范围,加强了对相关项目的研究,并将研究成果及时应用到生产过程中提高了供水质量。出厂水水质自2004年以来不断提高。出厂水浊度由2003年以前的3.0NTU左右降到2009年的1.0NTU以下,相应的各项指标都不断出现最优化数值,在供水成本中消毒剂、净水剂、厂内用水、冲洗和排泥用电量有了明显的下降。在供水水质不断提高的同时,虽然投加了活性炭及纯二氧化氯等对制水成本影响较大的水处理材料,但水厂的总计生产成本不但没有升高,反而有所下降。

注:表1数据来源于南湖水厂2008.2009年的检测报告

表2数据来源于南、北湖水厂生产记录

表3数据来源于北湖水厂生产记录

表4数据来源于北湖水厂生产记录

表5数据来源于南湖水厂生产记录

表6数据来源于公司生产成本考核及水厂生产记录

表7数据来源于公司生产成本考核及水厂生产记录

作者通联:0536-2323435

(上接第51页)

V_3 ——水样体积, mL。

空白对测定结果的影响 表4

配制值(mg/L)	减空白的结果(mg/L)	不减空白的结果(mg/L)	误差(%)
2.20	2.07	2.38	14.09
	2.11	2.41	13.63
	2.14	2.45	14.09

3.5、水样加热时最好还是加盖进行

实验证明:水样不加盖的最高温度只能达到95℃,而加盖后的温度相对更高,这样反应就会充分一些,提高了氧化程度,也避免了某些被测成分蒸发损失,防止检测结果出现偏低的可能。

笔者试验过用具塞磨口三角烧瓶代替三角瓶,实际操作中发现:①具塞瓶瓶口太小,滴定液容易挂壁。②加热时,为了达到要求温度,盖上瓶塞,结果

瓶塞容易吸住,即使加入玻璃珠,效果也一样。后改用三角瓶,以9cm培养皿为盖。

3.6、滴定速度

滴定初始反应速度很慢,滴定速度不能太快,颜色褪后再滴加另一滴。待反应生成二价锰时,二价锰具有催化作用,反应速度加快,高锰酸钾的颜色褪掉迅速,滴定速度可以加快,直至产生淡粉红色,于0.5~1.0min不褪色为终点。

参考文献

[1]生活饮用水标准检验法

[2]水和废水监测分析方法(第四版)

[3]刘勇利等,如何准确测定饮用水水中的耗氧量,城镇供水2008年第1期

作者通联:0769-83311027