

化学耗氧量测定结果偏差原因分析

王素荣

(山西兰花煤化工有限责任公司)

摘 要: 本文通过不同的分析人员对相同化学耗氧量标液浓度的标准样品的测定比对,分析测量过程中影响测定结果的种种因素,以便及时查找出偏差原因并积极消除,达到以准确的结果指导环保监测的作用。

关键词: 规范测定; 终点判定; 原因查找; 取样适量

在现代社会日益进步的今天,国民对生存环境的安全越来越重视,国家对环境治理,环境监测也越来越严格。在水体检测的众多项目中,化学需氧量是衡量水体污染的一个很重要的指标。水体中的污染物包括大量的有机物,这些有机物通常以毒性大,致癌性强,以消耗水体中溶解氧的形式对环境对人体产生危害作用,所以测定水体有机物是环保水质检测的重要指标。而化学需氧量,反映了水受还原性物质污染的程度。但是,在分析测量过程中,水样的化学需氧量可受加入氧化剂的种类、浓度、反应溶液的酸度、反应温度和时间,以及催化剂的有无而获

得不同的结果。因此,化学需氧量也是一个条件性指标,必须严格按操作步骤进行。

为了在实际测量分析的过程中,掌握日常分析工在分析的过程中对分析规程的掌握和对做样过程每一步骤的理解,笔者经常配置一些标准溶液对相关岗位相关人员进行摸排考察,以便及时掌握每名分析工日常数据的准确性的程度,及时分析造成每个数据偏差的原因,及时对症下药,规范操作,统一认识,达到监测数据准确外报的目的。

下面从化学需氧量测量原理、试剂、仪器;对分析人员化学需氧量标准测试;造成分析结果超偏差

的原因分析;对照产生的偏差从分析的各个环节减少分析误差的改进措施,日常标准检验的意义等几方面一一阐述,希望对同行业业务推进和环保检测相关人员起到积极借鉴作用。

1 化学需氧量测量原理、试剂、仪器

1.1 分析原理

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做催化剂,经沸腾回流后,以试亚铁灵做指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾,以消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。加催化剂硫酸银,直链脂肪族化合物也有效被氧化。

1.2 分析试剂

- (1) 硫酸银 (Ag_2SO_4) 化学纯
- (2) 硫酸汞 (HgSO_4) 化学纯
- (3) 硫酸 (H_2SO_4) $\rho=1.84\text{g/ml}$
- (4) 重铬酸钾标准溶液: $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.250\text{mol/L}$ $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0250\text{mol/L}$ 。
- (5) 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0.10\text{mol/L}$
- (6) 试亚铁灵指示剂
- (7) 防爆沸玻璃珠

1.3 分析仪器

(1) 回流装置:带有24号标准磨口的250毫升的锥形瓶的全玻璃回流装置。连接球形冷凝管,长度为300—500毫米,若取样量在300毫升以上,可采用带500毫升锥形瓶的全玻璃回流装置。

- (2) 加热装置。
- (3) 50毫升酸式滴定管。

2 化学需氧量标准测试

为了及时掌握环保分析人员对化学需氧量测定方法的掌握程度,配制不同浓度的COD标准标准分别对20名环保监测人员进行了抽查,测定结果和测定偏差如下图所示:

表1 8名监测人员对100mg/LCOD标准样品测量

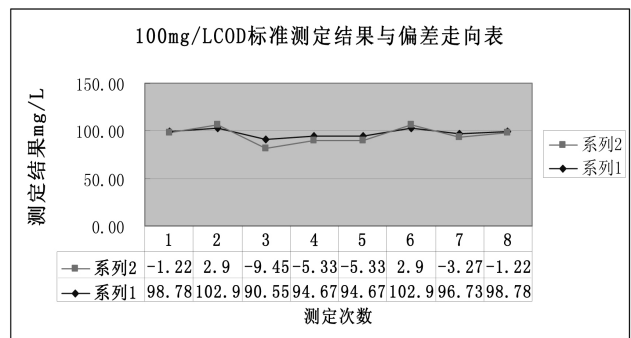


表2 20名监测人员对空白样品的测量

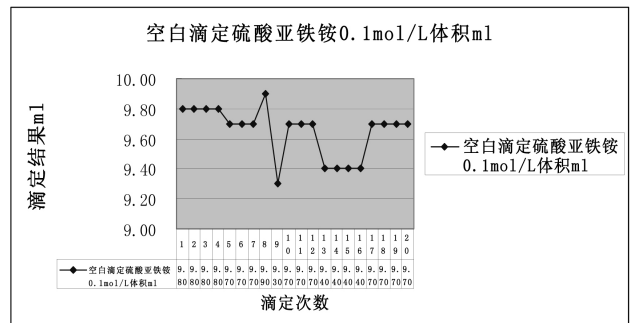
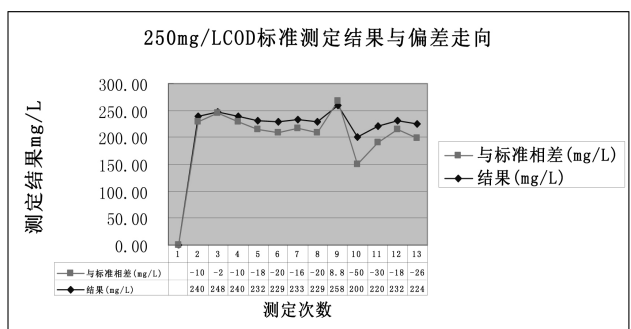


表3 12名监测人员对250mg/LCOD标准样品测量



从以上数据分析,如果以大于标准浓度96%以上数据作为可靠数据的话,表1,8名监测人员对

100mg/LCOD标准样品测量中,有5名分析人员分析结果在误差允许值内,3名人员数据偏差超范围。表3,12名监测人员250mg/LCOD标准样品测量中有4名分析人员分析结果在误差允许值内,8名监测监测结果在误差允许值之外,整体结果有45%人员分析结果比较可靠,余55%人员分析结果超指标。

3 造成分析结果超偏差的原因分析,可以从以下几方面考虑

(1)从分析原理考虑

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,以亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾,以消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下,芳烃及吡啶难以被氧化,其氧化率较低,在硫酸银催化作用下,直链脂肪族化合物有效地被氧化。所以催化剂硫酸银加入是否足量,反应是否完全是引起结果超误差原因之一。

(2)硫酸亚铁铵标准滴定溶液稳定性不强,需每天标定一次,因不同的人标定的结果有差异,也是造成分析结果超误差原因之一。

(3)终点判定不准确,造成滴定超量,也是造成分析结果超误差原因之一。如上述测量中,对于空白样品的滴定从9.3~9.9ml不等,说明人与人之间做样的详细程度和对终点的把握掌控不当,加试亚铁灵指示剂,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。快到终点时,就要小心操作,注意瓶壁上沾有的标准溶液也要及时冲洗。

(4)重铬酸钾标准溶液加入量要适量,即试料加热回流后,溶液中重铬酸钾剩余量为原加入量的1/5—4/5为宜。否则就是样品量不是最佳,也是造成分析结果超误差原因之一。

4 对照产生的偏差从分析的各个环节减少分析误差的改进措施

(1)加强业务培训,在理论学习的掌握上下功夫。

(2)加强实践培训,在日常操作的基本功规范方面下功夫。如滴定速度的掌握,终点颜色的判定,滴定管读数的精确,最后注意快达终点时三角瓶壁溶液的及时冲洗等。对每一个测定环节达到标准、规范。

(3)把握好取样量及重铬酸钾的加入量,即溶液中重铬酸钾剩余量为原加入量的1/5—4/5为宜。

(4)回流的时间要严格控制2小时为宜。

(5)催化剂硫酸银加入要适量。

(6)硫酸亚铁铵标准滴定溶液稳定性不强,需每天标定一次,保证溶液浓度的准确性。

5 结语

事实证明,这种标准测定法对于日常分析工作的推进有着积极有效的作用:一通过拿标准检验能够验证日常分析结果是否准确,对出具的数据有监督的作用。二以标准测量能及时查找分析人员日常数据产生偏差的原因及环节,以利及时改正,最终达到业务提升以准确的数据起到分析眼睛的作用。