

6B-6C 标准 COD 回流消解器使用说明书

概述

国家 GB11914-89 标准分析方法规范地制定了水质化学需氧量 COD (cr) 的测定步骤, 严格地规定了方法的加热消解时间、溶液酸度、氧化剂和催化剂的用量等条件指标。显而易见, 水质 COD (cr) 的测定是有严格的条件规定, 违背了条件规定进行操作, 就会影响测定的准确性。

6B-6C 型标准 COD 回流消解器遵循了国际标准 (ISO) 和国家标准 (GB) 的基本原则, 保证了回流加热微沸 2 小时的消解操作, 试剂溶液的配制和加入量都和 GB 法一致, 确保可靠精确的分析结果。

仪器采用微机技术进行定时控制加热电炉, 可对 6 个锥形瓶回流装置同时进行加热。达到节能、提高效率的目的。同时采用玻璃毛刺回流管代替球形回流管, 并以风冷技术取代自来水冷却方式, 又达到节水, 使仪器规范化操作。

仪器的化学溶液配制、操作和 COD 的计算完全遵照 GB11914-89, 低于 50mg/L 的 COD 水样可通过稀释滴定剂和氧化剂浓度来提高精确度, 高于 1000mg/L 的 COD 水样, 可以通过水样的比例稀释来完成测定。

技术规格

测量范围: 0~1000mg/L, 0~10000mg/L(水样稀释)

测量时间: 不大于 2 小时

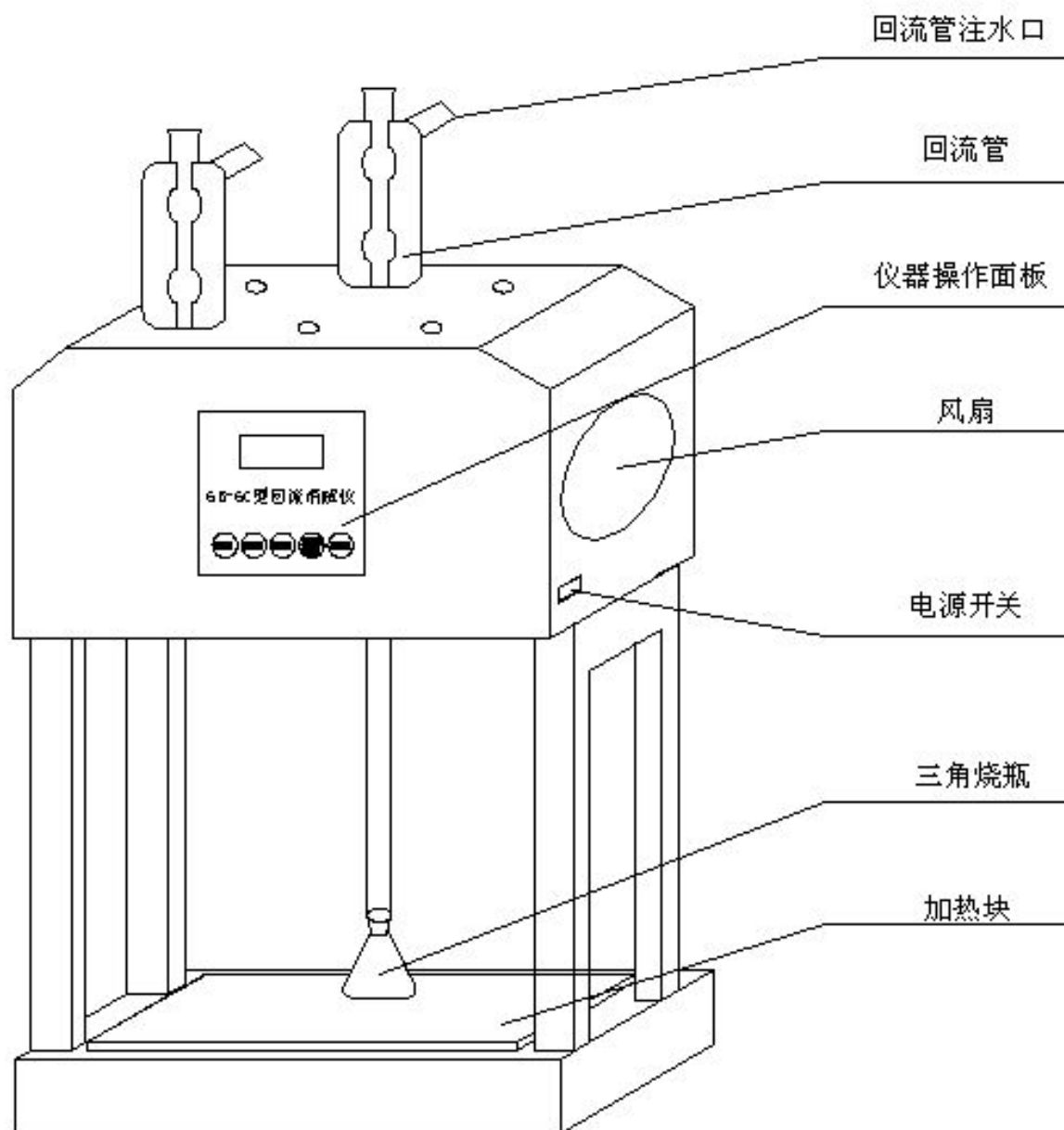
测量误差: 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 (500mg/L), 相对标准偏差不大于 5.0%

工业有机废水 (500mg/L), 相对标准偏差不大于 8.0%

加热功率: 800W(AC 220V±22V, 50HZ)

环境温度: 5~40℃

6B-6C 标准 COD 回流消解器



江苏盛奥华环保科技有限公司

电话：0519-88866488， 88868028

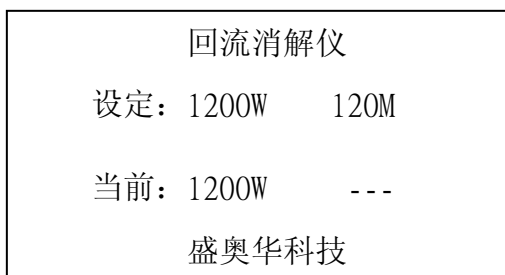
面板按键使用说明

- (1) 设置：消解功率及消解时间设置，用标准回流法测定 COD 时应设定为 2 小时。
- (2) 消解：液体沸腾后，按“消解”键后仪器开始计时消解，并且从设定值（如 2 小时）处顺计时。
- (3) 取消：设置参数时，取消退出。
- (4) 确认/风扇：设置参数时，确认进入修改，控制风扇的打开和关闭。
- (5) 保存：设置参数时，保存设置参数。

使用步骤

仪器在通电使用前，应先从回流管注水口处加入尽可能多的蒸馏水，以保证冷却效果。

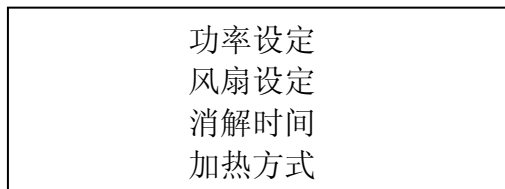
- (1) 打开仪器右侧板电源开关，此时仪器显示如下：（出厂设定）



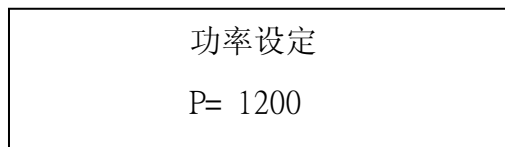
- (2) 参数设定

1. 功率设定

同时按设置/消解键，显示如下：



按设置键选择功率设定，显示如下：



按设置键移位，消解键 0-9 循环输入所需功率，按保存，按取消解退出。

2. 风扇设定

同时按设置/消解键，显示如下：

功率设定 风扇设定 消解时间 加热方式

按设置键选择风扇设定，显示如下：

风扇设定 连续 自动

按设置键移位选择，按保存，按取消键退出。

3. 消解时间

同时按设置/消解键，显示如下：

功率设定 风扇设定 消解时间 加热方式

按设置键选择消解时间，显示如下：

消解时间 T= 120

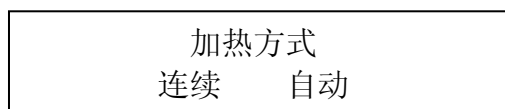
按设置键移位选择，消解键 0-9 循环输入所需时间，按保存，按取消键退出。

4. 加热方式

同时按设置/消解键，显示如下：

功率设定 风扇设定 消解时间 加热方式

按设置键选择加热方式，显示如下：



按设置键移位选择，按保存，按取消键退出。

(3) 回流消解

1. 自动：开机后，加热/风扇不工作，按“消解”键，仪器开始进行计时加热回流消解，加热指示灯亮。消解完毕后，停止加热/风扇，加热指示灯灭。
2. 连续：开机后，加热/风扇工作，按“消解”键，仪器开始进行计时加热回流消解，加热指示灯亮。消解完毕后报警，加热/风扇继续运行，加热指示灯亮。

- (4) 样品处理及分析方法参照国家标准分析方法 GB11914-89。对于本仪器，具体操作如下：带有 24 号标准磨口的 250mL 锥形瓶加入 20mL 试样，加入 0.250mol/L 重铬酸钾标准溶液 10.0mL 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。将锥形瓶接到毛刺冷凝管下端。从冷凝管上端缓慢加入 30ML 硫酸银-硫酸试剂，以防止低沸点有机物的溢出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。冷却后，用 30ml 蒸馏水自冷凝管上端冲洗冷凝管后，取下锥形瓶，再用蒸馏水稀释至 140ml 左右（即总加蒸馏水 80ml）。溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1, 10-菲绕啉指示剂溶液，混合均匀。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，溶液的颜色有黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

中华人民共和国国家标准

水质 化学需氧量的测定

重铬酸盐法

GB11914-89

Water quality- Determination of the chemical oxygen demand——
Dichromate method

1 主题内容与应用范围

本标准规定了水中化学需氧量的测定方法。

本标准适用于各种类型的含 COD 值大于 30mg/L 的水样，对未经稀释的水样的测定上限为 700mg/L。

本标准不适用于含氯化物浓度大于 1000mg/L（稀释后）的含盐水。

2 定义

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。

3 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，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

4 试剂

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，试验用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸银 (Ag_2SO_4)，化学纯。

4.2 硫酸汞 (HgSO_4)，化学纯。

4.3 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

4.4 硫酸银-硫酸试剂：向 1L 硫酸 (4.3) 中加入 10g 硫酸银 (4.1)，放置 1~2 天使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。

4.5 重铬酸钾标准溶液：

4.5.1 浓度为 $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液：将 12.258g 在 105°C 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中，稀释至 1000mL。

4.5.2 浓度为 $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液：将 4.5.1 条的溶液稀释 10 倍而成。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

4.6.1 浓度为 $C(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：溶解 39g 硫酸亚铁铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 于水中。加入 20ml 硫酸 (4.3)，待其溶液冷却后稀释至 1000ml。

4.6.2 每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液 (4.5.1) 准确标定此溶液 (4.6.1) 的浓度。取 10.00ml 重铬酸钾标准溶液 (4.5.1) 置于锥形瓶中，用水稀释至约 100mL，加入 30mL 硫酸 (4.3)，混匀，冷却后，加 3 滴 (约 0.15ml) 试亚铁灵指示剂 (4.7)，用硫酸亚铁铵 (4.6.1) 滴定溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色，即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量 (mL)。

4.6.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算：

$$C((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V}$$

式中：V— 滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数。

4.6.4 浓度为 $C(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：将 4.6.1 条的溶液稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液 (4.5.2) 标定，其滴定步骤及浓度计算分别与 4.6.2 及 4.6.3 类同。

4.7 邻苯二甲酸氢钾标准溶液， $C(\text{KCr}_6\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824\text{mol/L}$ ：称取 105°C 时干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{HOOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) 0.4251g 溶于水，并稀释至 1000mL，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值为 1.176g 氧/克 (指 1g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176g) 故该标准溶液的理论 COD 值为 500mg/L。

4.8 1, 10-菲绕啉 (1, 10-phenathroline monohy drate) 指示剂溶液: 溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 于 50ml 的水中, 加入 1.5g 1, 10-菲绕啉, 搅动至溶解, 加水稀释至 100ml。

4.9 防爆沸玻璃珠。

5 仪器

常用实验室仪器和下列仪器。

5.1 回流装置: 带有 24 号标准磨口的 250ml 锥形瓶的全玻璃回流装置。回流冷凝管长度为 300~500mm。若取样样在 30ml 以上, 可采用带 500ml 锥形瓶的全玻璃回流装置。

5.2 加热装置。

5.3 25ml 或 50ml 酸式滴定管。

6 采样和样品

6.1 采样

水样要采集于玻璃瓶中, 应尽快分析。如不能立即分析时, 应加入硫酸 (4.3) 至 $\text{pH} < 2$, 置 4°C 下保存。但保存时间不多于 5 天。采集水样的体积不得少于 100ml。

6.2 试料的准备

将试样充分摇匀, 取出 20.0ml 作为试料。

7 步骤

7.1 对于 COD 值小于 50mg/L 的水样, 应采用低浓度的重铬酸钾标准溶液 (4.5.2) 氧化, 加热回流以后, 采用低浓度的硫酸亚铁铵标准溶液 (4.6.4) 回滴。

7.2 该方法对未经稀释的水样其测定上限为 700mg/L, 超过此限时必须经稀释后测定。

7.3 对于污染严重的水样, 可选取所需体积 1/10 的试料和 1/10 的试剂, 放入 10X150mm

硬质玻璃管中，摇匀后，用酒精灯加热至沸数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色，应再适当少取试料，重复以上试验，直至溶液不变蓝绿色为止。从而确定待测水样适当的稀释倍数。

7.4 取试料(6.2)于锥形瓶中，或取适量试料加水至 20.0mL。

7.5 空白试验：按相同步骤以 20.0mL 代替试料进行空白试验，其余试剂和试料测定(7.8)相同，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_1 。

7.6 校核试验：按测定试料(7.8)提供的方法分析 20.0ml 邻苯二甲酸氢钾标准溶液(4.7)的 COD 值，用以检验操作技术及试剂纯度。该溶液的理论 COD 值为 500mg/l，如果校核试验的结果大于该值的 96%，即可认为实验步骤基本上是适宜的，否则，必须寻找失败的原因，重复实验，使之达到要求。

7.7 去干扰试验：无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将使结果增加，将其需氧量作为水样 COD 值的一部分是可以接受的。

该实验的主要干扰物为氯化物，可加入硫酸汞(4.2)部分地除去，经回流后，氯离子可于硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物。

当氯离子含量超过 1000mg/L 时，COD 的最低允许值为 250mg/L，低于此值结果的准确度就不可靠。

7.8 水样的测定：于试料(7.4)中加入 10.0ml 此重铬酸钾标准溶液(4.5.1)和几颗防爆沸玻璃珠(4.9)，摇匀。

将锥形瓶接到回流装置(5.1)冷凝管下端，接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30ml 硫酸银-硫酸试剂(4.4)，以防止低沸点有机物的溢出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。

冷却后，用 20~30ml 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后，取下锥形瓶，再用水稀释至 140ml 左右。

溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1,10-菲绕啉指示剂溶液(4.8)，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定，溶液的颜色有黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗毫升数 V_2 。

7.9 在特殊情况下，需要测定的试料在 10.0ml 到 50.0ml 之间，试剂的体积或重足按表 1 作相应的调整。

表 1 不同取样量采用的试剂用量

样品量 mL	0.250NK ₂ Cr ₂ O ₇ mL	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ mL	HgSO ₄ mL	(NH ₄) ₂ SFeSO ₄ • 6H ₂ O mol/L	滴定前体积 mL
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	200
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

8 结果的表示

8.1 计算方法

以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式如下：

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0}$$

式中：C —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的浓度，mol/L；

V₁ —— 空白试验(7.4)所消耗的消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V₂ —— 试样试验(7.8)所消耗的消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V₀ —— 试样的体积，mL；

8000 —— 1/4 O₂的摩尔质量以 mg/L 为单位换算值。

测定结果一般保留三位有效数字，对 COD 值小的水样(7.1)，当计算出小于 COD 值小于 10mg/L 时，应表示为“COD<10mg/L”。

8.2 精密度

8.2.1 标准溶液测定的精密度

40 个不同的实验室测定 COD 值为 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾(4.7)标准溶液，其标准偏差为 20mg/L，相对标准偏差为 4.0%。

8.2.2 工业废水测定的精密度（见表 2）

表 2 工业废水 COD 测定的精密度

工业废水 类型	参加验证的实 验室个数	COD 均值 mg/L	实验室内相对 标准偏差，%	实验室间相对 标准偏差，%	实验室间总相 对标准偏差，%
有机废水	5	70.1	3.0	8.0	8.5
石化废水	8	398	1.8	3.8	4.2
染料废水	6	603	0.7	2.3	2.4
印染废水	8	284	1.3	1.8	2.3
制药废水	6	517	0.9	3.2	3.3
皮革废水	9	691	1.5	3.0	3.4

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市化工研究院负责起草。

本标准的主要起草人尹洧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。