

基于正交试验方法的化学需氧量测定影响因素分析

林海翔

(南通市海门生态环境监测站,江苏 南通 226100)

摘要:参照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)标准,设计出三水平四因素正交试验方案,考察水样体积、消解温度、消解时间和硫酸银-硫酸溶液加入量对化学需氧量(COD_{Cr})测量值的影响。研究表明:测定COD_{Cr}质量浓度>50 mg/L的样品时,影响COD_{Cr}测定值的主次因素排序为:水样体积、硫酸银-硫酸溶液加入量、消解时间和消解温度;COD_{Cr}测定的最优试验条件为:水样体积5 mL、消解温度200℃、消解时间90 min、硫酸银-硫酸溶液加入量10 mL。与《HJ 828—2017》标准中的监测条件相比,该方法分析时间更短、加入的硫酸银-硫酸溶液体积更少,在应急监测中具有更高的参考价值。

关键词:正交试验;化学需氧量;影响因素;最优试验条件

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)06-0031-03

Analysis of Influencing Factors of COD_{Cr} Determination Based on Orthogonal Test Method

LIN Hai-xiang

(Haimen Ecological Environmental Monitoring Station, Nantong, Jiangsu 226100, China)

Abstract: A three-level and four-factor orthogonal test was designed to investigate the effects of water sample volume, digestion temperature, digestion time, and the dosage of silver sulfate-sulfuric acid solution on chemical oxygen demand (COD_{Cr}) according to the standard *Water Quality-determination of the Chemical Oxygen Demand-dichromate Method* (HJ 828—2017). The corresponding results indicated that: when the COD_{Cr} concentration was more than 50 mg/L, the primary and secondary factors affecting the determination value of COD_{Cr} were water volume, silver sulfate-sulfuric acid solution volume, digestion time and digestion temperature. The optimal test conditions for the determination of COD_{Cr} were as follows: 5 mL of water sample being digested at 200℃ for 90 min with 10 mL of silver sulfate sulfuric acid solution. Compared with the conditions in the standard method (HJ 828—2017), the shorter analysis time and less dosage of silver sulfate-sulfuric acid solution make this method show a higher reference value in emergency monitoring.

Key words: Orthogonal test; COD_{Cr}; Influencing factors; Optimal test conditions

化学需氧量(COD_{Cr})是评价水质的重要综合指标之一^[1]。《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—89)是最早规范水中COD_{Cr}的监测方法,《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)是对《GB 11914—89》的修订,是目前应用最广泛的水中COD_{Cr}的测定方法^[2-3]。该方法具有方法成熟、操作简便、准确度高和再现性好等优点,但存在浓硫酸使用量大、硫酸汞毒性强、试验时间长和样品测定过程会带来环境污染等问题^[4]。为了减少强酸等有毒试剂的使用量,以及缩短试验时间,现通过正交试验方法,考察不同影响因素和试验条件下各因子对COD_{Cr}测定值的

影响,分析影响测定值的主次因素,并筛选出最优的测定条件组合,为COD_{Cr}的测定提供参考^[5-6]。

1 试验部分

1.1 试验方法

以《HJ 828—2017》为依据,设计出三水平四因素正交试验方案^[7-8],考察水样体积、消解温度、消解时间和硫酸银-硫酸溶液加入量对COD_{Cr}测定值的影响。筛选出最优的测定条件组合后,使用水质COD_{Cr}标准样品对该条件组合进行验证。

1.2 试验试剂

硫酸(优级纯,江苏强盛功能化学股份有限公

收稿日期:2021-04-08;修订日期:2021-05-27

作者简介:林海翔(1989—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

司);重铬酸钾(基准试剂,上海强顺化学试剂有限公司);硫酸汞(分析纯,贵州省铜仁化学试剂厂);硫酸银、1,10-菲绕啉、七水合硫酸亚铁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫酸亚铁铵(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);水质 COD_{Cr} 标准样品(批号为 2001142,标准值为 90.3 mg/L,扩展不确定度为 5.9,生态环境部标准样品研究所);实验用水均为新配置的纯水或同等纯度的水。

1.3 试验仪器

顺昕 1200 C 型 COD_{Cr} 回流消解仪(青岛顺昕电子科技有限公司);AL204-1C 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.4 正交试验方案设计

《GB 11914—89》中规定水样体积为 20 mL,硫酸银-硫酸溶液加入体积为 15 mL,自溶液开始微沸起保持微沸回流 2 h。为了减少样品测定过程中带来的环境污染,《HJ 828—2017》中将取样体积减半,规定水样体积为 10 mL。因此,正交试验将水样体积设计为 5,10 和 15 mL 3 个水平,硫酸银-硫酸溶液加入体积设计为 5,10 和 15 mL 3 个水平,消解温度设计为 150,200 和 250 °C 3 个水平,消解时间设计为 60,90 和 120 min 3 个水平。正交试验因素和水平见表 1。

表 1 正交试验因素和水平

试验因素	水样体积/mL	消解温度/°C	消解时间/min	硫酸银-硫酸溶液加入量/mL
水平 1	5	150	60	5
水平 2	10	200	90	10
水平 3	15	250	120	15

查正交表 L₉(3⁴) 得出三水平四因素正交试验只需做 9 组试验,设计方案见表 2。

表 2 正交试验设计方案

试验因素	水样体积/mL	消解温度/°C	消解时间/min	硫酸银-硫酸溶液加入量/mL
试验 1	5	150	60	5
试验 2	5	200	90	10
试验 3	5	250	120	15
试验 4	10	150	90	15
试验 5	10	200	120	5
试验 6	10	250	60	10
试验 7	15	150	120	10
试验 8	15	200	60	15
试验 9	15	250	90	5

1.5 试验步骤

取适量体积水样于锥形瓶中,依次加入硫酸汞溶液、重铬酸钾溶液 5 mL 和几颗防爆沸玻璃珠,摇匀。然后将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端,从冷凝管上端缓慢加入适量体积的硫酸银-硫酸溶液,并不断旋动锥形瓶使试剂混合均匀。设置消解温度,自溶液开始沸腾起计时。消解冷却后,自冷凝管上端加入 45 mL 纯水冲洗冷凝管,然后取下锥形瓶,待溶液冷却至室温后,加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

每组试验做 2 个空白试验,按上述步骤,以相同体积的实验用水替代水样进行空白试验。每份水样做 5 个平行样,取平均值用于正交试验结果分析。硫酸亚铁铵标准溶液每日临用前,用重铬酸钾标准溶液准确标定其浓度,标定时做平行双标样。每份水样加入 0.2 mL 硫酸汞溶液,消除氯化物的干扰。根据正交试验方案,完成 9 组试验。

1.6 结果计算

样品中 COD_{Cr} 的质量浓度计算公式见式(1):

$$\rho = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times f \times 8\,000}{V_2} \quad (1)$$

式中: ρ ——COD_{Cr} 的质量浓度,mg/L; C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,mol/L; V_0 ——空白试验消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL; V_1 ——水样测定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL; V_2 ——消解水样的体积,mL; f ——样品稀释倍数;8 000—— $\frac{1}{4}$ O₂ 的摩尔质量(kg/mol),以 mg/L 为单位的换算值。

2 结果与讨论

正交试验结果见表 3。由表 3 可见,当水样体积为 5 mL、消解温度为 250 °C、消解时间为 120 min、硫酸银-硫酸溶液体积为 15 mL 时(试验 3),COD_{Cr} 的质量浓度最大(102 mg/L),相对误差为 12.9%。究其原因,可能是在 9 组试验中,试验 3 的消解温度最高,消解时间最长,硫酸银-硫酸溶液体积与水样体积比最大,因此水样消解更充分。

\bar{K}_1 、 \bar{K}_2 、 \bar{K}_3 分别代表水平 1、水平 2、水平 3 下 COD_{Cr} 质量浓度的平均值。一般通过极差(R)评价各因素对考察指标的影响, R 越大则该因素对考察指标的影响越大,其计算公式见式(2):

$$R = \max(\bar{K}_i) - \min(\bar{K}_i) \quad (2)$$

式中: $\max(\bar{K}_i)$ ——水平 i 的最大平均值;
 $\min(\bar{K}_i)$ ——水平 i 的最小平均值。

表3 正交试验结果

试验因素	水样体积/mL	消解温度/℃	消解时间/min	硫酸银-硫酸溶液加入量/mL (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$
试验1	5	150	60	5	54
试验2	5	200	90	10	100
试验3	5	250	120	15	102
试验4	10	150	90	15	72
试验5	10	200	120	5	57
试验6	10	250	60	10	66
试验7	15	150	120	10	50
试验8	15	200	60	15	56
试验9	15	250	90	5	53
\bar{K}_1	85.3	58.7	58.7	54.7	
\bar{K}_2	65.0	71.0	75.0	72.0	
\bar{K}_3	53.0	73.7	69.7	76.7	
R	32.3	15.0	16.3	22.0	

由表3可见,分析 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 50 \text{ mg/L}$ 的样品,影响 COD_{Cr} 测定值的主次因素为:水样体积 > 硫酸银-硫酸溶液加入量 > 消解时间 > 消解温度。试验2和试验3的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 分别为100和102 mg/L,接近标准值90.3 mg/L(扩展不确定度为5.9)。对比试验2与试验3得出,试验2的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为100 mg/L,更接近标准值,相对误差为10.7%。且试验2比试验3的水样消解时间更短,加入的硫酸银-硫酸溶液体积更小。因此,最优试验条件为水样体积5 mL、消解温度200℃、消解时间90 min、硫酸银-硫酸溶液加入量10 mL。

3 结论

(1)通过正交试验得出,分析 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 50 \text{ mg/L}$ 的样品时,影响 COD_{Cr} 测定值的主次因素为:水样体积 > 硫酸银-硫酸溶液加入量 > 消解时间 > 消解温度。

(2)分析 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 50 \text{ mg/L}$ 的样品时,水质 COD_{Cr} 测定的最优试验条件为:水样体积5 mL、消解温度200℃、消解时间90 min、硫酸银-硫酸溶液加入量10 mL。

(3)最优试验条件与《HJ 828—2017》标准中的监测条件相比, COD_{Cr} 分析时间更短、加入的硫酸银-硫酸溶液体积更少,本方法适用于基体较为简单的水样,在应急监测中具有更高的参考价值。

[参考文献]

- [1] 梁柱. 化学需氧量测定方法研究[D]. 南京:南京农业大学,2006.
- [2] 叶敏强,曹雷,李秋潼,等.《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》新旧标准比较[J]. 环境监控与预警,2018,10(1):26-28.
- [3] 王荟,赵敏敏,吴仲夏,等. 化学需氧量现有2种标准分析方法若干问题研究[J]. 环境监控与预警,2021,13(4):30-32.
- [4] 杨彤,李雪梅,程晓菁,等. 四种化学需氧量测定标准方法的比较[J]. 中国环境监测,2010,26(1):15-20.
- [5] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理,2010,27(9):52-55.
- [6] 王艳,张爱珍,任春生. 正交试验设计与优化的理论基础与应用进展[J]. 分析试验室,2008,27(S2):333-334.
- [7] 周玉珠. 正交试验设计的矩阵分析方法[J]. 数学的实践与认识,2009,39(2):202-207.
- [8] 刘斌,孙红梅,陈山,等. 预空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法测定水中2,4,6-三氯酚[J]. 环境监控与预警,2019,11(3):36-39.