

快速消解分光光度法测定化学需氧量

郭英

(昆明市官渡区环境保护监测站, 云南 昆明 650200)

摘要: 采用快速消解分光光度法测定水样中的 COD, 操作简单、测定快速、结果准确。与经典的重铬酸盐法相比, 测定结果具有较好的比对性; 试验过程试剂用量小, 减少了银盐、汞盐、铬盐带来的二次污染问题; 消解过程短, 能有效降低能耗。

关键词: COD 测定; 快速消解分光光度法; 比对

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2011) 02-0094-03

化学需氧量 (COD) 是指在一定条件下, 经重铬酸钾氧化处理, 水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸钾相对应的氧的质量浓度, 1mol 重铬酸钾 ($1/6K_2Cr_2O_7$) 相当于 1mol 氧 (1/20)。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度, 水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的, 因此化学需氧量也作为有机物相对含量的一个指标, 同时也是我国实施总量控制的指标之一。

化学需氧量目前较为常用的测定方法有重铬酸盐法、快速消解分光光度法。重铬酸盐法测定 COD 虽然比较经典, 但操作步骤较繁琐, 分析时间长, 能耗高。采用 HJ/T399-2007《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》测定 COD 操作简单、测定快速、结果准确, 测定值与重铬酸盐法相比具有较好的比对性。因试剂用量小, 能减少银盐、汞盐、铬盐带来的二次污染问题, 比较适合水和废水中 COD 的测定。

1 试验部分

1.1 方法原理

试样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 在强硫酸介质中, 以硫酸银作为催化剂, 经高温消解后, 用分光光度法测定 COD 值。

当试样中 COD 值为 100mg/L ~ 1000mg/L, 在 600nm \pm 20nm 波长处测定重铬酸钾被还原产生的三价铬 (Cr^{3+}) 的吸光度, 试样中 COD 值与三价铬 (Cr^{3+}) 的吸光度的增加值成正比例关系, 将三价铬 (Cr^{3+}) 的吸光度换算成试样的 COD 值。

当试样中 COD 值为 15mg/L ~ 250mg/L, 在 440nm \pm 20nm 波长处测定重铬酸钾未被还原的六价铬

(Cr^{6+}) 和被还原产生的三价铬 (Cr^{3+}) 的两种铬离子的总吸光度。试样中 COD 值与六价铬 (Cr^{6+}) 的吸光度减少值成正比例, 与三价铬 (Cr^{3+}) 的吸光度增加值成正比例关系, 与总吸光度减少值成正比例, 将总吸光度值换算成试样的 COD 值。

1.2 主要试剂及仪器

药品: 重铬酸钾, 优级纯; 邻苯二甲酸氢钾, 优级纯; 硫酸, 优级纯; 硫酸银, 分析纯; 硫酸汞, 分析纯;

试剂: 0.500mol/L、0.120mol/L 重铬酸钾标准溶液; COD 值为 5000mg/L、625mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液; 1+9 硫酸溶液; 10g/L 硫酸银-硫酸溶液; 0.24g/ml 硫酸汞溶液 (溶于 1+9 的硫酸溶液中)。

仪器: 消解管, 美国哈西 (HACH) 公司生产; COD 反应器, 美国哈西 (HACH) 公司生产; COD 分光光度计, 美国哈西 (HACH) 公司生产。

1.3 试验过程

1.3.1 预装混合试剂及方法

打开密封消解管的盖子, 在消解管中按表 1 的要求加入重铬酸钾溶液、硫酸汞溶液及硫酸银-硫酸溶液, 拧紧盖子, 轻轻摇匀, 冷却至室温, 避光保存。使用前应将混合试剂摇匀 (如配置不含汞的预装混合试剂, 用 1+9 硫酸溶液代替硫酸汞溶液即可)。

1.3.2 试样测定过程

打开 COD 反应器 (加热器), 预热到 165 \pm 2 $^{\circ}C$ 。初步估计水样的 COD 值, 选用对应量程的预装混合试剂, 向消解管中加入 2.00ml 摇匀水样 (浓度高时, 适当稀释。被稀释水样 $<$ 10ml, 稀释倍数 $<$ 10 倍, 高浓度水样可逐次稀释)。将消解管放入加热器的加热孔中在 165 \pm 2 $^{\circ}C$ 加热消解

15min, 待消解管冷却至 60℃ 左右时, 颠倒摇动消解管几次, 使消解管内溶液均匀。用无毛纸擦净外壁, 静置, 冷却至室温。在 COD 分光光度计上, 用水调零后扣除空白试验吸光度值或用空白试验消解管调零后直接读出吸光度值。高量程的测量波长为 600 ± 20nm, 检出限为 33mg/L; 低量程的测量波长为 420 ± 20nm, 检出限为 2.3mg/L (仪器能自动将吸光度代入相应曲线后计算出浓度值)。

表 1 预装混合试剂及要求

| 测定范围 /mg · L ⁻¹ | 重铬酸钾溶液用量 | 硫酸汞溶液用量/ml | 硫酸银 - 硫酸溶液用量/ml |
|----------------------------|---|------------|-----------------|
| 高量程 100 ~ 1000 | 0.500mol · L ⁻¹ 的重铬酸钾溶液 1.00ml | 0.50 | 4.00 |
| 低量程 15 ~ 150 | 0.120mol · L ⁻¹ 的重铬酸钾溶液 1.00ml | 0.50 | 4.00 |

1.3.3 校准曲线的绘制

表 2 校准曲线绘制表

| 量程 | COD 浓度值/mg · L ⁻¹ | 0 | 100 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | C = 3075.2A + 3.55 |
|-----|------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------------|
| 高量程 | 吸光度 | 0.000 | 0.030 | 0.062 | 0.129 | 0.198 | 0.259 | 0.322 | r = 0.9998 |
| | COD 浓度值/mg · L ⁻¹ | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | C = -302.74A - 0.166 |
| 低量程 | 吸光度 | 0.000 | -0.083 | -0.164 | -0.251 | -0.333 | -0.412 | -0.495 | r = -0.99995 |

1.3.4 结果计算

$$\rho(COD) = n [k (As - Ab) + a]$$

式中:

- ρ(COD) — 水样 COD 值, mg/L;
- n — 水样稀释倍数;
- k — 校准曲线灵敏度, (mg/L) /L;
- As — 试样测定的吸光度值;
- Ab — 空白试验测定的吸光度值;
- a — 校准曲线截距, mg/L。

1.3.5 与重铬酸盐法的比对试验

(1) 标准样品的比对试验

用快速消解分光光度法和重铬酸盐法对浓度保证值为 121 ± 6mg/L、148 ± 7mg/L 的标准样品进行测定, 测定结果准确可靠, 具有较好的比对性, 测定结果见表 3。

表 3 标准样品测定结果表

| 标样浓度 /mg · L ⁻¹ | 快速消解分光光度法测定结果均值 /mg · L ⁻¹ | 相对误差 /% | 重铬酸盐法测定结果均值 /mg · L ⁻¹ | 相对误差 /% | 两种方法测定结果相对偏差 /% |
|----------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------|
| 121 ± 6 | 119 | -1.7 | 120 | -0.83 | 0.42 |
| 148 ± 7 | 150 | 1.4 | 151 | 2.0 | 0.33 |

(1) 高量程校准曲线的绘制

用 COD 值为 5000 mg/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液分别稀释后配制 COD 浓度值为 100mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L、800mg/L、1000mg/L 的浓度系列, 将标准溶液代替水样, 按试样测定方法进行测量, 得到相应的吸光度值。以标准系列 COD 值对应其扣除空白试验后的吸光度值, 绘制校准曲线, 校准曲线绘制见表 2。

(2) 低量程校准曲线的绘制

用 COD 值为 625mg/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液分别稀释后配制 COD 浓度值为 25mg/L、50mg/L、75mg/L、100mg/L、125mg/L、150mg/L 的浓度系列, 将标准溶液代替水样, 按试样测定方法进行测量, 得到相应的吸光度值。以标准系列 COD 值对应其扣除空白试验后的吸光度值, 绘制校准曲线, 校准曲线绘制见表 2。

(2) 一般样品的比对试验

2009、2010 年经对不同污染源废水、地表水分别用快速消解分光光度法、重铬酸盐法进行测定, 近 100 组数据证明两种方法测定结果具有较好的比对性。

1.3.6 注意事项

(1) 分析悬浮物较多的水样, 因取样体积小, 应尽量将水样摇匀或用搅拌机将水样混匀后再取样测定。

(2) 加标回收率测定时, 加标的体积宜在 0.5ml 以内, 尽量减小加标体积对测定总体积的影响。

(3) 消解管既在消解过程使用, 又在比色过程使用, 应无任何破损和擦痕。同一批消解管中加入 5ml 水, 在选定波长处测其吸光度, 吸光度差值应在 ±0.005 之内。

2 结论

采用快速消解分光光度法测定水样中的 COD, 操作简单、测定快速、结果准确。与经典的重铬酸盐法相比, 测定结果具有较好的比对性; 试验过程试剂用量小, 减少了银盐、汞盐、铬盐带来的二次污染问题; 消解过程短, 有效降低能耗。快速消解

分光光度法是目前测定 COD 较好的方法, 比较适合水和废水中 COD 的测定。

参考文献:

[1] HJ/T399-2007, 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法 [S].

[2] 本书编委会. 水和废水监测分析方法 (第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[3] 陈玲, 赵建夫. 环境监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

COD Detection with Rapid Digested Spectrophotometry Method

GUO Ying

(Guandu District Environmental Monitoring Station, Kunming Yunnan 650200 China)

Abstract: The rapid digested spectrophotometry method applied to detect COD in the water is simple and fast with accurate result by comparing with typical dichromate method. The first method use less reagents and avoid the secondary pollution from silver salt and mercuric salt and chromium salt with short digestion time which reduce the energy.

Key words: COD detection; rapid digested spectrophotometry method; compare

(上接第 73 页)

Improvement of Exhaust Treatment System of Coarse Whiting Device with Slurry Process Method

YU Guo - bin

(Furui Branch Company of Yunnan Yuntianhua International Chemical Co. , Ltd, Anning Yunnan 650309 China)

Abstract: The analysis on real situation and existing problems of exhaust treatment system of coarse whiting device with slurry process method was conducted to find out the problems - solving ways. A new treatment system was built to realize energy saving and discharge reduction by improving the material balance and balance between wind volume and wind pressure based on the real operation parameter and monitoring data. Finally, venturi scrubber and tube - type scrubber and swirl washing tower were applied to implementing three times washing to ensure the exhaust to reach the national standard.

Key words: coarse whiting device with slurry process method; exhaust treatment; technology improvement; environmental protection