

多直线分光光度法快速测定化学需氧量

张建刚 魏 刚 熊蓉春*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用标准的微量密闭消解-分光光度法测定了邻苯二甲酸氢钾水溶液的化学需氧量(COD), 该标准所规定的从低浓度到高浓度拟合一条直线方程来计算待测水样的 COD 值的方法误差较大, 难以满足检测精度的要求, 因此提出了测定溶液 COD 值的多直线分光光度法, 即在低浓度(20 ~ 100 mg/L)和高浓度(100 ~ 700 mg/L)范围分别拟合一条直线, 并采用快速密闭消解的方法。结果表明, 该方法的精确度比标准方法的高, 尤其是在低浓度范围, 且消解速度可从标准规定的 2 h 减少到 45 min。

关键词: 化学需氧量(COD); 分光光度法; 消解; 密闭系统

中图分类号: X832

化学需氧量(COD)是指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量, 以氧的质量浓度(mg/L)来表示^[1]。它反映了水体中有机污染物的含量, 是评价水质的重要参数^[2]。基于水体被有机物污染是很普遍的现象, 该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一, 在与水质有关的各种法令中均采用它作为控制项目。COD 的标准测量方法是重铬酸钾回流-滴定法^[3], 这种方法具有重现性好、准确度和精密度高的优点, 但存在分析周期长、效率低、设备体积大、二次污染大、氯离子干扰大、药剂浪费较严重等不足^[4], 特别是对大批量样品的测定和应急监测更显示出它的局限性。目前研究和使用较多的改进方法是微量密闭消解-分光光度法, 可节省大量试剂并能够缩短消解时间。标准的微量密闭消解-分光光度法的程序是从低浓度到高浓度配制一系列的标准 COD 溶液, 用分光光度法测定其吸光度, 拟合一条 COD-吸光度直线方程, 然后将消解后的待测水样的吸光度代入该直线方程来计算待测水样的 COD 值(本文称为单直线法)。该方法简单快捷, 但有时存在测量精度不高的问题。本文对该方法进行了改进, 在 COD 高浓度范围(100 ~ 700 mg/L)和低浓度范围(20 ~ 100

mg/L)分别拟合直线方程来计算水样的 COD 值, 这样得到的计算值比单一直线法更接近真实值; 同时测定不同消解时间的 COD 值, 发现仅需 45 min COD 测定值就已经稳定, 比标准回流法^[3]所需 2 h 的消解时间大为缩短。因此这是更精确、更快速的 COD 测定方法。

1 实验部分

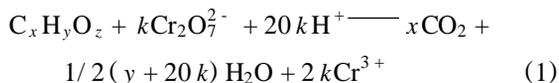
1.1 主要试剂和仪器

硫酸和硫酸汞, 分析纯, 天津市津科精细化工研究所; 重铬酸钾, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 邻苯二甲酸氢钾, 分析纯, 上海实验试剂有限公司; 青霉素钠, 400 万单位, 华北制药集团北元有限公司。

Hach COD 反应炉, 美国 Hach 公司; Hach 具塞加热管, 16 mm × 100 mm, 美国 Hach 公司; 721 可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 水样的氧化回流和消解 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为催化剂, 加热沸腾回流 2 h。微量密闭消解的溶液配比与标准回流法相同, 在密闭的消解管中 150 °C 下反应 2 h。这两个过程中水样里有机物都被氧化为 H₂O 和 CO₂, 而重铬酸钾自身被还原(式(1)^[5]):



其中 $k = 2x/3 + y/6 - z/3$ 。

1.2.2 COD 的测定 标准的回流-滴定法是在水样经氧化回流之后滴定, 通过测定重铬酸钾的消耗

收稿日期: 2006-11-28

基金项目: 国家科技攻关项目(2004BA313B019)

第一作者: 男, 1977 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: xiongrongchun @263.net

量来计算水样的 COD 浓度。密闭消解-分光光度法是测定消解后溶液对 600 nm 波长光波的吸光度(相对空白溶液), $K_2Cr_2O_7$ 对此波长光波不吸收^[6], 吸光度由反应生成的 Cr^{3+} 浓度决定, 根据朗伯-比尔定理(式(2)) Cr^{3+} 浓度与溶液 COD 成线性关系, 于是可由溶液的吸光度求出水样的 COD。

$$A = kb \quad (2)$$

式中, A 为吸光度, b 为液层厚度, k 为溶质的质量浓度, k 为常数。

1.3 实验试剂及消解液配制

1.3.1 试剂 参考国标方法^[4] 配制浓度为 0.250 mol/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液; 硫酸银-硫酸试剂也按国标方法在 500 mL 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银溶解完全。按国标方法使用邻苯二甲酸氢钾配制 COD 标准溶液, COD 值依次为 20、40、60、80、100、200、300、400、500、600 和 700 mg/L。

1.3.2 消解液 在每个 HACH 具塞消解管中加入 1 mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液、2 mL 待测水样、3 mL 硫酸银-硫酸试剂、0.03 g $HgSO_4$ 。消解液中 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液、待测水样、硫酸银-硫酸试剂三者体积之比为 1 : 2 : 3, 与国标相同, 但是总体积仅为国标的 1/25 ~ 1/5。加入 $HgSO_4$ 的目的是屏蔽 Cl^- , 这个剂量的 $HgSO_4$ 可以屏蔽氯离子浓度 1000 mg/L 的水样。对氯离子超过此浓度的水样应适当稀释水样后再测定。采用蒸馏水作空白实验。配好消解液后, 将消解管放入消解炉中, 消解温度为 150 °C, 从开始加热起消解时间共计 2 h。一般每个水样做 3 个平行实验, 吸光度取其平均值。

1.3.3 模拟制药废水 在 100 mL 蒸馏水中加入适量青霉素钠粉末溶解摇匀。

2 结果与讨论

2.1 标准方法的测试结果及误差

测定 COD 值从 20 ~ 700 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液消解后的吸光度, 每个浓度溶液测 3 个平行样, 吸光度取其平均值。记录如表 1 所示。

设 Y 为所测水样的 COD 值 (mg/L), X 为所测水样相应消解液的吸光度。则采用最小二乘法在全部浓度范围内 (20 ~ 700 mg/L) 拟合得到直线方程(3)。

$$Y_1 = -14.8054 + 2426.1255 X_1 \quad (3)$$

该直线的相关系数为 0.9994。相关系数小于 1 且非常接近于 1, 说明吸光度与水样的 COD 值有很

表 1 不同浓度标准溶液消解后的吸光度

Table 1 Absorbance of different concentrations of standard sample solutions after oxidation

标液/(mg/L)	吸光度	标液/(mg/L)	吸光度
20	0.009	300	0.109
40	0.016	400	0.144
60	0.025	500	0.180
80	0.032	600	0.208
100	0.042	700	0.240
200	0.076		

好的线性关系, 但是将吸光度平均值回带到方程(3)中计算得到的某些 COD 值却与溶液 COD 真实值相差较大(见表 2), 尤其是低浓度范围。

2.2 多直线法的测定结果及误差

单直线法在低浓度范围出现了比较大的误差, 但是实验过程中并没有明显的错误发生, 可能主要是仪器误差所致。考虑到仪器误差对低浓度 COD 的影响比高浓度 COD 显著, 于是分别在低浓度 (20 ~ 100 mg/L) 和高浓度 (100 ~ 700 mg/L) COD 范围采用最小二乘法拟合不同浓度 COD 的计算方程考察其计算误差:

$$Y_2 = 0.1232 + 2426.1255 X_2 \quad (4)$$

$$Y_3 = 29.4788 + 3012.6779 X_3 \quad (5)$$

Y_2 为低浓度 (20 ~ 100 mg/L)、 Y_3 为高浓度 (100 ~ 700 mg/L) COD 范围的计算直线方程, 其相关系数分别为 r_2 (0.9992) 和 r_3 (0.9995)。

由表 2 可见, 将吸光度平均值带到各自浓度范围 (20 ~ 100 mg/L 或 100 ~ 700 mg/L) 的直线方程得到 COD 值与实际值的相对误差基本上均在 4% 以内(除浓度 20 mg/L 的 COD 标准溶液外)。而国标方法^[3]也只是要求测定方法对 500 mg/L 的测定误差不大于 4%, 因此多直线分光光度法完全达到了检测的一般要求。在实际应用中以标定直线的 100 mg/L 标准 COD 液的吸光度 0.0417 为区分点, 当待测水样消解液的吸光度小于 0.0417 时, 将其带入方程 Y_2 计算 COD 值; 反之带入方程 Y_3 计算。

由表 2 可看出, 在低 COD 浓度范围 (20 ~ 100 mg/L), Y_2 比 Y_1 与真实值更为接近; 在高浓度范围 (100 ~ 700 mg/L), Y_3 与 Y_1 都与真实值比较接近, 但 Y_3 更为相近。因此应选择 Y_2 和 Y_3 作为计算直线。多直线法在水样的 COD 值为 20 ~ 700 mg/L 时具有较高精确度; 但是在 COD 值在 20 mg/L 以下误差较大, 主要因为此时的操作误差和仪器

表 2 不同浓度范围直线方程的 COD 计算值与真实值的相对误差

Table 2 Relative errors between COD values calculated by different linear equations and their true values

标液/ (mg/L)	吸光度 平均值	计算/(mg/L)			相对误差/%		
		20~700 mg/L、 Y_1	20~100 mg/L、 Y_2	100~700 g/L、 Y_3	20~700 mg/L、 Y_1	20~100 mg/L、 Y_2	100~700 mg/L、 Y_3
20	0.009	10.59	21.15		-47.08	5.75	
40	0.016	32.07	38.94		-19.83	-2.65	
60	0.025	57.46	59.97		-4.23	-0.05	
80	0.032	79.92	78.57		-0.10	-1.79	
100	0.042	107.26	101.21	96.05	7.26	1.21	-3.95
200	0.076	207.85		199.48	3.92		-0.26
300	0.109	303.55		297.90	1.18		-0.70
400	0.144	407.07		404.35	1.77		1.09
500	0.180	513.51		513.81	2.70		2.76
600	0.208	593.59		596.15	-1.07		-0.64
700	0.240	686.85		692.06	-1.88		-1.13

误差对测定值的影响已经很大。尽管方程 Y_3 是在 100~700 mg/L 范围内拟合得到,但经实验对于 COD 值为 800 和 1000 mg/L 的邻苯二甲酸标准溶液的测定误差仍然小于 4% (表 3),因此该方程在 700~1000 mg/L 的 COD 值范围仍然适用。但是不主张采用分光光度法测定更高 COD 的水样,因为吸光度大于 0.3 后 721 分光光度计的读数误差已经比较大,而且 COD 浓度过高也需要适当提高氧化剂重铬酸钾的浓度。过高的 COD 水样应该稀释后再测定。

表 3 用方程式(5)计算 COD 值为 800 和 1000 mg/L 的标准溶液的相对误差

Table 3 Relative errors of using equation (5) to calculate COD values of concentration 800 and 1000 mg/L

标液/(mg/L)	吸光度平均值	计算/(mg/L)	相对误差/%
800	0.271	786.96	-1.63
1000	0.331	966.71	-3.33

2.3 消解时间的优化

标准回流法的消解时间为 2 h,在水样较多,要求快速得到结果的情况下时间显得太长。消解时间为消解管放入消解炉中开始加热时计时至消解管从消解炉取出所经历的时间。而使用 HACH 的消解管在密闭的情况下加热至 150 回流能够提高氧化剂的氧化能力从而明显缩短消解时间。2 次配制 COD 值为 500 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,并按 1.3.2 节中的方法在 0~120 min 时间内消解

测定其 COD 值,寻求合适的消解时间。

表 4 不同消解时间的相对误差

Table 4 Relative errors associated with different oxidation times

t/min	实验 a		实验 b	
	测/ (mg/L)	相对误差/ %	测/ (mg/L)	相对误差/ %
0			442.01	-11.60
15	484.18	-3.16	487.70	-2.46
30	484.68	-3.06	502.76	0.55
45	490.71	-1.86	504.77	0.95
60	488.70	-2.26	515.82	3.16
75	490.71	-1.86	511.80	2.36
90	491.71	-1.66	516.82	3.36
105	501.76	0.35	510.79	2.16
120	499.75	-0.05	514.81	2.96

由表 4 可以看出,在前 45 min 内所测的 COD 值一直在升高,在 45 min 时已经稳定,但消解 15 min 所测定的 COD 值与真实值的相对偏差已经小于 4%,已经满足了一般实验的要求,因而测试时可按照实验要求选择合适的消解时间。实验 b 还测定了仅将消解管拧上盖子,然后将溶液混和均匀,未经消解炉加热而测定 COD 的试样。由于消解液中含浓硫酸(密度 1.84 g/cm³),浓硫酸/硫酸银溶液与重铬酸钾溶液和水样的混和过程中产生了大量热,从而也提高了重铬酸钾的氧化能力。因而该消解液冷却后测定的 COD 值与真实值的偏差仅为 -11.60%。

另外用青霉素钠配制了模拟的制药废水溶液,

采用多直线分光光度法测试不同消解时间的 COD 值以便选择合适的消解时间,结果见表 5。

表 5 模拟制药废水不同消解时间的 COD 测量值及相对误差

Table 5 COD values and relative errors using simulated waste water from the pharmaceutical industry with different oxidation times

<i>t</i> /min	测/(mg/L)	相对误差 %
0	101.07	- 59.19
15	121.16	- 51.08
30	192.46	- 22.29
45	246.68	- 0.41
60	249.70	0.81
75	244.67	- 1.22
90	245.68	- 0.81
105	241.66	- 2.43
120	247.69	0

*各消解时间的测定值与 120 min 时测定值的相对误差

由表 5 可知,对于模拟制药废水溶液消解 45 min 所测定的 COD 值已经稳定,更长的消解时间已经没有意义,因而在实际现场测定中选择 45 min 为消解液的加热消解时间。

3 结论

在低浓度(20 ~ 100 mg/L)和高浓度(100 ~ 700 mg/L)范围分别拟合一条直线并采用快速密闭消解

的方法测定模拟制药废水的 COD 值,精确度比标准方法高且消解时间可从标准规定的 2 h 减少到 45 min。

参考文献:

- [1] 国家环保总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002: 210.
- [2] DAN Dezhong, DOU Fulai, XIU Dianjie, et al. Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed-acid digestion and single sweep polarography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 420:39 - 44.
- [3] 国家环保总局. GB 11914—89 水质化学需氧量的测定——重铬酸盐法[S]. 中国国家标准出版社总编室. 中国国家标准汇编 146 GB11936—11932. 北京:中国标准出版社,1994: 466 - 469.
- [4] ZHU Lihua, CHEN Yu'e, WU Yinghui, et al. A surface-fluorinated TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 571:242 - 247.
- [5] KIM Y C, SASAKI S, YANO K, et al. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 432: 59 - 66.
- [6] 韦连喜,何艳,李朝晖. 分光光度法测 COD 的应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2004(9): 33 - 34.

Quick evaluation of chemical oxygen demand based on spectrophotometric and multi-linear analysis

ZHANG JianGang WEI Gang XIONG RongChun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The chemical oxygen demand (COD) of solutions of potassium hydrogen phthalate were determined by using the standard technique of a miniaturized closed decomposition system with spectrophotometric analysis. It was found that the relationship between concentration and COD showed a relatively large deviation from linearity. A new method of spectrophotometric determination of COD, incorporating multi-linear analysis is described, which uses two different linear relationships derived from measurements at low concentration (20 - 100 mg/L) and high concentration (100 - 700 mg/L). The results showed that the new method is more accurate than the standard linear analysis, especially in the low concentration range (20 - 100 mg/L), and furthermore that the time required for the decomposition can be reduced from 2 h to 45 min.

Key words: chemical oxygen demand (COD); spectrophotometric analysis; decomposition; closed system