

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2014.06.009

哈希 COD 测定仪替代消解液的开发

杨潇 杜蓬宇

(中国石油克拉玛依石化公司质量安全环保处)

摘要 为了降低 COD 测定成本、减少试剂污染和缩短测定时间,利用哈希(HACH)仪器开发了测定 0~1 000 mg/L COD 的消解液。通过计算和对比试验,自配消解液在组成上接近于 HACH 原装试剂,消解过程的氧化电位与国标重铬酸盐法的氧化电位相当。自配消解液不仅可以替代昂贵的进口试剂,而且样品消解时间由原来的 2 h 缩短至 35 min,特别是在进行突发水体环境污染事件的应急监测时,能够快速提供水体受 COD 污染的结果。实验证明,采用自配消解液与采用 HACH 原装试剂及国标重铬酸盐法测定结果相比,数据无显著差异,测定结果可靠。

关键词 COD; 替代消解液; 分光光度法; HACH

文章编号: 1005-3158(2014)06-0029-05

0 引言

化学需氧量(COD)是反映水体水质、判断水体受还原性物质污染程度的指标之一,也是污水处理厂考核有机物去除效果和指导工艺运行的重要指标。国家标准测定方法主要有重铬酸钾回流法,库仑滴定法等^[1-2]。大多数环境监测部门采用的是重铬酸钾回流法,该方法存在操作繁琐,耗时,耗能,实验占用空间大,大量冷却水,试剂用量大,对环境造成二次污染的缺点。因此,如何简化 COD 的测定程序,降低实验过程中造成的污染是一个值得研究的课题。

美国 HACH 公司开发的微回流重铬酸钾比色法是目前少数先进实验室采用的一种 COD 测试方法。这种方法是利用消解管在加热器中密闭加热消解,然后在分光光度计上直接比色,利用仪器的内置标准曲线,自动将吸光值转化为氧的消耗量,从而可由分光光度计上直接读出 COD 的值。该方法操作简便,使用安全,性能稳定,测定结果准确,已得到美国国家环保局认可。虽然 HACH COD 测定仪方便好用,但其使用的消解液是厂家提供的,价格昂贵,满足不了日常大量监测的需要,很大程度上限制了该仪器的推广应用。

为解决这一问题,在对照分析美国 HACH 原装消解液组分、密封法测定 COD 原理和分光光度法比色原理,并参照 GB 11914—1989 中重铬酸钾法测定原理的基础上,充分结合仪器型号和功能,开发 COD 测定在 0~1 000 mg/L 的消解液,替代昂贵的进口试

剂包。通过实验将原方法中的 2 h 加热回流时间缩短至 35 min。该法与国标重铬酸盐法相比,方便快捷,试剂用量少,不仅大大降低了实验成本,且减少了环境污染。通过对标准样品和工业废水的分析结果与同步用国标法测定的分析结果相比,准确度和精密度均显示测定结果符合监测要求。

1 实验方法

1.1 实验原理

美国 HACH 公司制造的 COD 测定仪原理为:采用已知浓度的重铬酸钾溶液在硫酸-硫酸银作用下在封闭反应瓶中被水样中的还原性物质还原, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 部分转化为 Cr^{3+} ,于波长 620 nm 处测定重铬酸钾的吸光值,仪器自动将吸光值转换成消耗氧的质量浓度。

1.2 仪器

HACH DR5000 分光光度计; HACH DRB200 型数字式反应器。

1.3 COD 替代消解液的配制

HACH 仪器提供两种测定试剂,即 COD 值范围为 0~150 mg/L 的低浓度测定试剂和范围在 0~1 500 mg/L 的高浓度测定试剂。每支消解管中消解液体积为 3 mL。配制消解液要使用与 GB 11914—89COD 国标法相同的化学试剂,同时也是 HACH COD 消解液的主要成分为重铬酸钾、硫酸、硫酸银、

少量的水以及为了消除 Cl^- 干扰加入的硫酸汞,而且要保证样品消解过程中各物质含量与国标法相当。通过计算,可以得出消解液中主要成分的配制比例。

1.3.1 硫酸汞溶液

氯离子是 COD 测定中的主要干扰物,常规的方法是采用加固体硫酸汞粉末去除,但该方法在用分光光度法测定 COD 中,使水样混浊,影响测定结果。为此,尝试采用硫酸-硫酸汞溶液作为消除氯离子干扰的掩蔽剂。通过对比试验,消解后的样品清澈,比色效果很好。根据国标法及《水和废水监测分析方法》中硫酸汞的用量,本法取 40 g 硫酸汞溶于 200 mL 稀酸中,每次取 0.2 mL,最高可络合氯离子 2 000 mg/L。

因此,比色法中取样体积为 $V_{\text{sample}} = 2.0 \text{ mL}$;消解液体积 $V_{\text{Oxidant}} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ mL}$;硫酸-硫酸汞体积 0.2 mL。

1.3.2 硫酸-硫酸银溶液

根据 COD 定义及测定原理,COD 是在 9 mol/L H_2SO_4 介质下进行反应,所以加入浓 H_2SO_4 的量应为:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V_{\text{Total}} \times 9}{\frac{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 1\,000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}} = 2.5 \text{ mL}$$

则 $V_{\text{Oxidant}} = 3.0 \text{ mL} - 2.5 \text{ mL} = 0.5 \text{ mL}$

国标法中硫酸银浓度为 10 g/L,在消解体系中的浓度为 6 g/L。因此,本法中硫酸-硫酸银溶液的配制为:向 1 L 浓硫酸中加入 12.0 g 硫酸银,每次取 2.5 mL 溶液,加入到消解体系中的浓度约为 6 g/L。因此,配制的消解液能保证样品消解过程中浓硫酸和催化剂的含量与国标法相当。

1.3.3 氧化剂

首先设定 COD 的测定范围为 0~1 000 mg/L。

若消解测定上限 1 000 mg/L 的 COD 样品,消解液经消解后还有一定量剩余的重铬酸钾,以保证样品中的有机物完全氧化,这要求消解液重铬酸钾浓度要高;但是如果过度提高重铬酸钾浓度,会使方法灵敏度降低。假定配制的消解液理论上能氧化 1 200 mg/L 样品,根据国标法中计算方法:

$$\frac{C_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 0.5 \times 8 \times 1\,000}{2.0} = 1\,200 \text{ mg/L}$$

可得

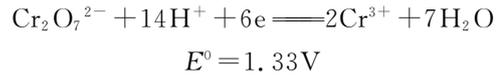
$$C_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.6 \text{ mol/L}$$

综上所述,自配消解液的配制为:2.5 mL 硫酸-硫酸银+0.5 mL 0.60 mol/L $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +0.2 mL 硫酸汞溶液。

1.4 重铬酸根离子电对的氧化电位

消解开始时反应液中重铬酸钾浓度在国标法中与本法中存在差异,因此,有必要了解消解液氧化电位与氧化剂浓度之间的关系^[3-4]。

重铬酸钾在强酸性介质中的氧化反应式为:



E^0 为标准电极电位。

回流加热时反应温度约为 150℃ 即 423 K,根据 Nernst 方程,此时溶液的电极电位为:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$1.33 + \frac{0.083\,9}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (1)$$

国标法中规定的测定上限为 700 mg/L,假设实际加入的重铬酸钾能完全氧化,其能氧化的 COD 值为 1 000 mg/L,因此,消解完规定的上限 700 mg/L COD 样品后,各离子浓度为:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \approx 2.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} \approx 9.72 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{H}^+} \approx 17.93 \text{ mol/L}$$

代入(1)式中,可得,国标法的电极电位为 1.58 V。

本法中假设重铬酸钾能完全氧化,可氧化 1 200 mg/L 的 COD 样品,而规定的测定上限为 1 000 mg/L,消解完 1 000 mg/L 的 COD 样品后,各离子浓度为:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \approx 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} \approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{H}^+} \approx 17.89 \text{ mol/L}$$

代入(1)式中,可得,该电对的电极电位为 1.58 V。

两种方法消解完测定上限的 COD 样品后电对的电极电位相同。因此,本法的氧化电位与国标法的氧化电位相当。由此可见,在上述反应条件下,本法也具有较高的氧化能力,足以使许多有机化合物氧化。所以,本法测定水样中的 COD 的消解原理与国标法测定 COD 的消解原理是一致的,理论依据可靠。

1.5 标准曲线的绘制

邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准溶液:10 000 mg/L COD。再分别配制邻苯二甲酸氢钾的标准系列溶液,相当于 200,400,600,800 和 1 000 mg/L COD。各标点准确移取 2.00 mL 到装有自配消解液的消解管中,盖紧瓶塞,放入 HACH DRB200 型数字式反应器中加热回流完毕,冷却。在 HACH DR5000 分光光度

计上 620nm 处测量吸光值,并且以吸光度作为 y 轴,以邻苯二甲酸氢钾标准浓度作为 x 轴,绘制吸光度对 COD 浓度的标准曲线。

2 结果及讨论

2.1 回流时间及温度的确定

为了使样品中的还原性物质,特别是有机物氧化完全,国标法和哈希原装试剂的测定方法都要求加热时间为 2 h。据文献^[2],在 146℃时,加热 20 min 有机物能消解 90% 以上。因此,可适当减少消解时间。如果再适当提高温度,就能减少更多的消解时间,从而提高测定效率。

用两种不同浓度的原国家环保总局标准样品以及工业废水水样进行回流时间及温度的试验,图 1、图 2 为在 150℃时样品不同回流时间对 COD 测定结果影响。

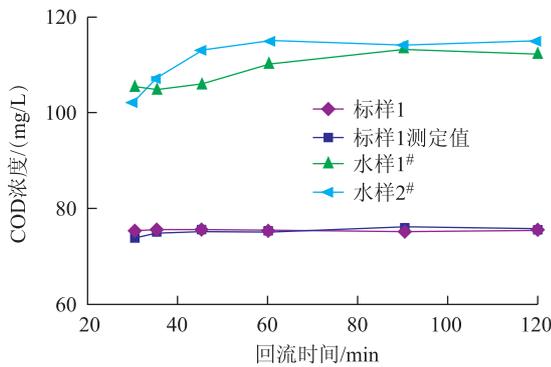


图 1 150℃条件下,不同回流时间对低浓度样品测定结果的影响

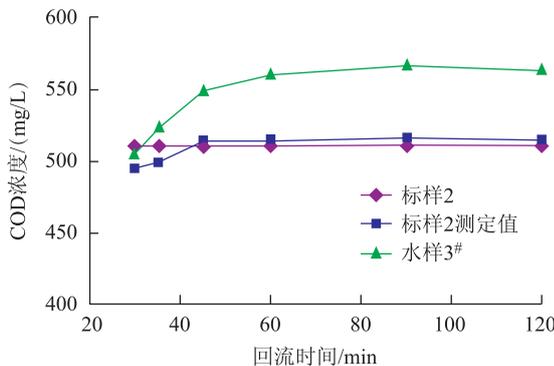


图 2 150℃条件下,不同回流时间对高浓度样品测定结果的影响

在不同回流时间的测定中,应相应的建立一条相同条件的标准曲线,更为合理,以减少测定误差。

用本法的平行测定的结果可看出,标准样品中的成分单一,为易氧化的邻苯二甲酸氢钾,在 150℃条件下,加热至 35 min 即可消解完全,但是其它水样成

分复杂,加热回流约 60 min 才能达到满意的结果。若提高温度到 165℃,对相同样品进行回流时间的试验,结果如图 3、图 4,加热 165℃的条件下,样品只需加热回流 35 min 即能达到满意效果。

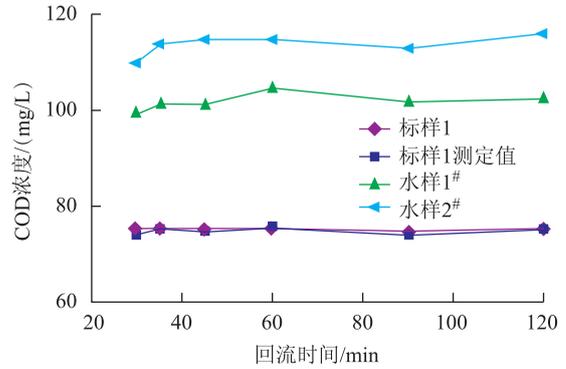


图 3 165℃条件下,不同回流时间对低浓度样品测定结果的影响

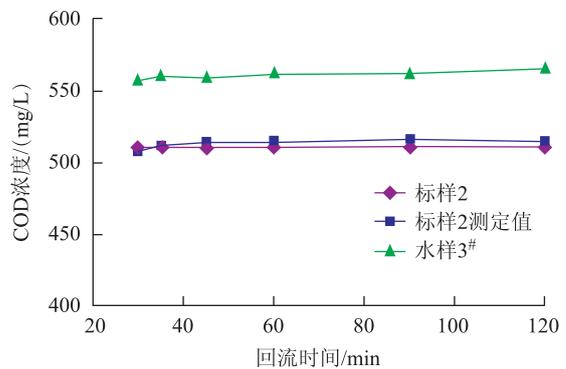


图 4 165℃条件下,不同回流时间对高浓度样品测定结果的影响

2.2 165℃加热 35 min 时标准曲线

按照标题 1.5 中所示,在 165℃加热 35 min 条件下,消解标准系列样品。冷却后,在 DR5000 分光光度计上 620 nm 处测定,并绘制好标准曲线储存于仪器中,见图 5。标准曲线回归方程: $Y=0.0004656x-0.0002857$;标准曲线相关系数: $\gamma=0.9999$ 。

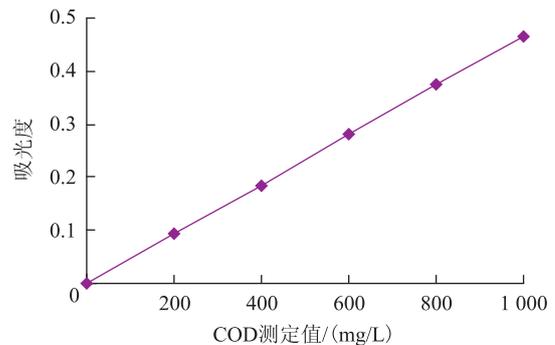


图 5 COD 标准曲线

2.3 准确度比较

用两种不同浓度的标准样品对自配试剂进行对比实验,来验证自配消解液及自建内置标准曲线的可靠程度。由表 1 可见,两者的相对误差为 0.53%和 0.98%。

表 1 标准样品的对比实验 mg/L

样品名称	真实值	测定值(n=5)	相对误差/%
标准样品 1	75.4	75.8	0.53
标准样品 2	511	516	0.98

2.4 精密度比较

配制两种不同浓度的 COD 标准溶液及实际废水水样进行平行样测定,测定结果见表 2。统计结果表明,水样测定结果的相对标准偏差为 0.42%~1.78%,符合国标要求(<4%)的水平,尤其在测定标准样品时,正负误差均在要求的范围之内,因此符合分析方法的偏差要求^[5]。

2.5 与国标重铬酸盐法及 HACH 试剂对比实验

使用自配消解液测定 COD 与 HACH 原装试剂和国标重铬酸盐法同步进行平行测定,进行对照实验,其测定结果见表 3。

表 2 方法精密度实验结果 mg/L

样品名称	标样 75.4±3.4	标样 511±16	水样 1 [#]	水样 2 [#]	水样 3 [#]	水样 4 [#]	水样 5 [#]
测定值	74.3	516	112	109	123	596	2.41×10 ³
	76.3	519	110	108	123	602	2.37×10 ³
	76	515	112	106	121	598	2.48×10 ³
	76.7	513	109	108	124	606	2.44×10 ³
	75.5	515	112	108	124	603	2.46×10 ³
平均值	75.8	516	111	108	123	601	2.43×10 ³
S	0.93	2.19	1.41	1.09	1.22	4	43.2
RSD/%	1.22	0.42	1.27	1.02	1	0.67	1.78

表 3 某日石化公司废水水样 COD 的测定值对比(n=5) mg/L

样品名称	自配试剂	HACH 试剂	国标法	HACH 试剂 RSD/%	国标法 RSD/%
水样 1 [#]	115	115	115	0	0
水样 2 [#]	109	112	109	0	0
水样 3 [#]	88.2	90.5	87.4	1.82	0.64
水样 4 [#]	117	121	119	2.38	1.20
水样 5 [#]	637	643	625	0.66	1.34
水样 6 [#]	1.59×10 ³	1.56×10 ³	1.54×10 ³	1.35	2.26
水样 7 [#]	2.48×10 ³	2.41×10 ³	2.32×10 ³	2.02	2.91
水样 8 [#]	1.57×10 ³	1.59×10 ³	1.48×10 ³	0.90	4.17

实验证明,与 HACH 原装试剂、国标法相比,该替代试剂在测定准确度方面无明显差异。自配消解液与 HACH 原装试剂测定结果的相对标准偏差为 0~2.38%,与国标法测定结果的相对标准偏差为 0~4.17%,测定结果的相对标准偏差<10%,符合监测

技术规范的要求。

另外,从表 3 中可以看出,COD 值大的水样,例如水样 6[#]~8[#],国标法测定的结果要小于自配试剂及哈希试剂测定的结果。这是因为,挥发性有机物在回流过程中易进入气相,不能被氧化,使得测定结果偏低。由于 HACH 试管的气密性良好,消解过程中挥发性有机物不易进入气相,测定结果更准确。因此,自配消解液在满足了监测技术要求同时,也降低 HACH COD 测定法的测试成本。

2.6 消解管的磨损

消解管在使用过程中经多次灌装、消解、清洗、烘干的操作,易发生管壁的磨损影响吸光度的准确测定。在实验过程中近 1 个月的时间,消解管的光学性能并没有下降,每个吸光度值之间仅相差±0.001。而使用 10 个月的消解管的光学性能最大可引起 20 mg/L 的误差,因此每隔 1 个月要检查一次消解管的光学性能,每个吸光度值之间不能相差±0.005。

2.7 HACH 仪器法与国标法优缺点比较

HACH 仪器法与国标法优缺点对比,见表 4。

表4 HACH 仪器法与国标法优缺点对比

分类	HACH 仪器法	国标重铬酸钾法
试剂用量	试剂用量小,对环境的二次污染小	试剂用量大,约为仪器法的十倍,污染较大
回流水	不需要	需要大量回流水,浪费水资源
设备	只需加热装置和分光光度计,占用空间小	通风橱、电炉、锥形瓶、冷凝回流装置和滴定装置,占用空间大
消解步骤	加热器可同时消解 25 个样品。设有定时和定温装置,消解过程自动完成,省时省力,人性化	一套装置只能消解一个样品,加热过程需要人为控制,装置复杂,操作程序繁琐
测定步骤	直接从分光光度计上读取,无需换算,操作简单,数据可靠	通过滴定法测定,费时,对操作的熟练程度要求很高
试剂成本	自配试剂每个样品仅需 0.3 元,HACH 原装试剂约 20 元	每个样品需 2.5 元

表4列举了HACH测定仪与国标重铬酸钾法在试剂用量、消解、测定过程、操作等方面的比较。从表4中可以看出,与国标法相比,HACH仪器法在很多方面都具有很强的优势,尤其在批量测定水样更体现出其优越性。

3 结论

实验结果表明:通过多次对比实验和对标准样品及工业废水的COD测定,本文开发的HACH COD测定仪的替代消解液无论在精密度和准确度均达到了国标要求,与原装试剂、国标重铬酸盐法并无显著差异,测定结果准确可靠^[6]。本法对COD测定具有操作简便、试剂用量少、减少环境污染、价格便宜、分析周期短,特别是在突发水体环境污染事件的应急监测时,能及时、快速的报告水体污染程度的COD参考结果,为突发水体环境污染事件水体污染程度的判断和应急处置提供决策依据,具有一定的实用性、时效性和可操作性。

参考文献

- [1] GB 11914—89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 赵庆良,徐飞,王建芳,等. 多功能水质分析仪中COD替代试剂的研制[J]. 安全与环境学报,2006,6(5):42-45.
- [4] 刘松杨,朱日龙,李珍,等. 分光光度法快速测定废水中的COD[J]. 科技进展,2013,27(2):24-26.
- [5] 江建军,徐月芳,施建兵. 利用Hach仪器开发低浓度COD的测试方法[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(3):23-25.
- [6] 张美琴. 便携式COD测定仪分析性能浅析[J]. 中国环境监测,2004,20(5):26-28.

(收稿日期 2014-07-20)

(编辑 李娟)

环境保护部召开全国环保系统电视电话会议

环境保护部11月14日召开全国环保系统电视电话会议,贯彻落实党的十八届四中全会精神,传达学习习近平总书记2014年APEC会议期间关于环境保护的重要讲话,《中共中央办公厅、国务院办公厅关于腾格里沙漠污染问题处理情况的通报》,以及国务院办公厅关于加强环境监管执法的文件精神,安排部署近期重点工作。周生贤指出,贯彻落实党中央、国务院关于生态文明建设和环境保护的新要求新部署新举措,要着力抓好五项重点工作。一要深入总结APEC会议空气质量保障工作经验和做法。周生贤最后强调,全面贯彻落实《大气十条》,抓好大气污染防治,是今年环保工作的重中之重。环境保护部副部长翟青通报了APEC会议期间大气环境质量保障情况。翟青说,从11月1日至12日,北京市空气中PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂平均浓度分别为每立方米43微克、62微克、8微克和46微克,比去年同期分别下降了55%、44%、57%和31%;各项污染物平均浓度均达到近5年同期最低水平,北京市空气质量保持总体良好,圆满完成了保障任务。与此同时,天津、河北、山西、内蒙古、山东等省(区、市)空气质量同比均有明显改善。翟青指出,总结APEC会议空气质量保障工作,有以下几点经验体会:一是领导重视,科学部署,体制优势充分发挥;二是增进协作,统一行动,联防联控步调一致;三是加强预警,精确施策,空气质量有效管理;四是严格执法,强化督查,政策措施发挥作用;五是信息公开,全民参与,积极营造良好的舆论氛围。下一步要认真运用好这些经验,继续完善联防联控区域协作机制,进一步提升执法效能,推动空气质量不断改善。

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2014-11-17)