

化学耗氧量 (COD) 快速测定

中国科学院环境化学研究所综合治理研究室

化学耗氧量 (COD) 是工业废水和天然水体的有机污染参数之一。因为有机物质中的碳和氢能被化学试剂氧化, 耗氧量有时可作为含碳有机物存在量的指示。在 COD 测定中, 最广泛采用的化学氧化体系是 H_2SO_4 介质中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。该法由于操作简单, 氧化有效, 再现性好和适用范围广, 因此得到了广泛的应用, 是公认的 COD 测定的标准方法。近年来, 自动分析仪器已经出现^[1], 但自动分析仪器经常不能产生与标准方法相同的结果。

标准 COD 方法虽然简单可靠, 但从实验角度来看, 仍有不足之处。首先, 一次标准 COD 实验, 须用两个多小时, 做为常规分析时间过长; 其次, 样品消化后 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反滴定既不灵敏又很麻烦。因此, 不少人对此进行了改进。1967 年 Jeris^[2] 提出了快速 COD 试验方法, 在 Ag_2SO_4 、 HgSO_4 存在下, 样品与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 一起在 1:1 H_2SO_4 、 H_3PO_4 介质中加热至 165°C , 然后用滴定法测定未反应的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子, 一次测定可在 30 分钟内完成。以此为基础的方法也在我国某些实验室中应用。后来 Wells^[3] 曾对此法作了某些改进, 并将试验结果与 BOD_5 作了比较。但是正如 Jeris 及 Foulds^[4] 所指出和证明的那样, 该法虽然具有很高的精密度, 但对某些物质特别是工业废水的氧化能力较低, 因此不能代替标准方法。1970 年 Leithe^[5] 提高了反应体系中的 H_2SO_4 浓度, 大大提高了氧化剂的氧化效力, 回流时间由 2 小时缩短到 10 分钟。由于该法氧化效力比标准方法有显著改进, 所得结果与标准法相近或更接近于理论数值, 因此

受到了广泛的注意和研究, 成为实用的试验方法。

近年来, 比色技术已用于 COD 分析, 而在自动 COD 分析仪器中得到应用更广。消化完毕可以测定生成的 Cr^{+3} 离子, 也可以测定未反应的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子, 比之滴定法要方便得多。在高浓度 H_2SO_4 下, HgSO_4 的析出对比色测定妨碍极大, 为此于反应完毕加入少量蒸馏水, 以阻止 HgSO_4 的析出。本试验采用 Leithe 给出的 H_2SO_4 浓度, 用比色法测定消化后产生的 Cr^{+3} 离子, 可得到和标准法相近的结果, 从而大大简化了试验程序。

实 验 部 分

试剂

一般采用分析纯或化学纯试剂。

1. 苯二甲酸氢钾溶液: 称取 8.50 克苯二甲酸氢钾于蒸馏水中溶解, 溶液倒入 1 升容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 标准 COD 值为 10 克/升。

2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液: 于约盛 600 毫升蒸馏水的 1 升烧杯内加入 100 毫升浓 H_2SO_4 , 26.7 克 HgSO_4 搅拌, 待 HgSO_4 溶解后, 再加 H_2SO_4 , 使 H_2SO_4 总量为 180 毫升, 加入 9.5 克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解后, 溶液倒入 1 升容量瓶中, 冷却后用蒸馏水稀至刻度, 摇匀, 可用于 COD 值 0—1000 毫克/升范围内的测定。

3. H_2SO_4 — Ag_2SO_4 溶液: 25 克 Ag_2SO_4 溶于 2500 毫升浓 H_2SO_4 中, 可先将 Ag_2SO_4 溶于少量热 H_2SO_4 中, 再加入其余 H_2SO_4 。

仪器

本试验用的是 SP500 型分光光度计, 4 厘米比色杯; 其它任何可在 $600\text{m}\mu$ 处测量的分光光度计都可以使用。

标准曲线的制备

分别取 5、10、15、20、25 毫升苯二甲酸氢钾标准液于一系列 250 毫升容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇匀, COD 值依次为 200、400、600、800、1000 毫克/升, 依次取上述溶液各 20 毫升于一系列 250 毫升磨口三角瓶中, 各加入 15 毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 摇匀, 用滴定管加入 40 毫升 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ 溶液, 摇匀。另取 20 毫升蒸馏水, 同上操作作为空白对照。各三角瓶加入几粒玻璃球作为沸石, 接上回流冷凝器, 于电炉上加热, 沸腾后适当减低加热温度, 使回流速度为 1—2 滴/2 秒, 精确保持 10 分钟, 停止加热, 使三角瓶离开热源, 待停止回流后取下三角烧瓶, 各加入蒸馏水 25 毫升, 摇匀, 用自来水冷浴至室温, 于 $600\text{m}\mu$ 处用 4 厘米比色杯、相对空白进行测量, 读取光密度。绘制光密度和 COD 关系的标准曲线。结果如图 1, COD 值达 1000 毫克/升时, 仍呈直线关系。

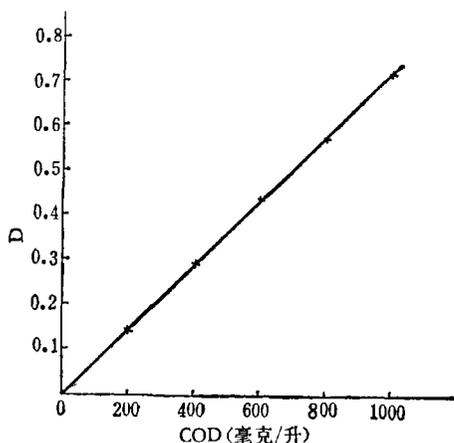


图 1 标准曲线

样品测定

于 250 毫升容量瓶中, 加入 20 毫升样品溶液 (COD 值大于 1000 毫克/升时要稀释), 另取 20 毫升蒸馏水作为空白, 各加入 15 毫

升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 40 毫升浓 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ 溶液, 按照标准曲线制备方法操作, 测量样品溶液的光密度。根据下式计算溶液的 COD 值:

$$\text{COD} = D \cdot f \cdot k$$

式中: D 为样品的光密度,

f 为稀释倍数,

k 为曲线斜率倒数, 即 $D = 1$ 时的 COD 值。

本试验中 $k = 1390$ 毫克/升, 故上式可简化成为:

$$\text{COD} = 1390 \cdot f \cdot D$$

结果和讨论

1. 关于分光光度测定

反应完毕橙色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子为有机物还原为绿色的 Cr^{+3} 离子, 终点测量可测定 Cr^{+6} 离子浓度的减低, 也可以测定 Cr^{+3} 离子浓度的增加。 Cr^{+6} 离子的测定虽然灵敏度高, 但操作麻烦, 再现性不好, 且测量波长偏低, 也易为其他离子 (如 Fe^{+3} 离子) 干扰, 故不被采用。 Cr^{+3} 离子测定灵敏度虽然较低, 但可用 4 厘米比色杯进行测量加以改善。图 2 为不同 COD 值时 Cr^{+3} 离子的吸收曲线, 从图 2 可知在实验酸度下, Cr^{+3} 离子的最大吸收光度在 $600\text{m}\mu$ 左右。采用比色法进行 COD 测定, 只是绘制标准曲线时略为麻烦, 但并不经常需要进行校正, 我们曾与十五个月前的标准曲线加以比较, D 值或者相同, 或者相差 < 0.002 。因此曲线一经绘制即可长久应用。比色法由于免除了繁琐的滴定程序, 又简化了计算方法, 比滴定法要简便容易得多。

增大或减少溶液中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 量, 可增大或减少 COD 测量范围。

还要提到的是, 操作者应根据自己实际实验结果绘制标准曲线, 计算斜率。本文 $k = 1390$ 毫克/升是在我们试验条件下得到的, 只能作为参考。

2. 测定结果的精密度与标准法的比较

为检验方法的精密度, 就五个不同样品进行了试验, 其中两个标准样, 三个废水样,

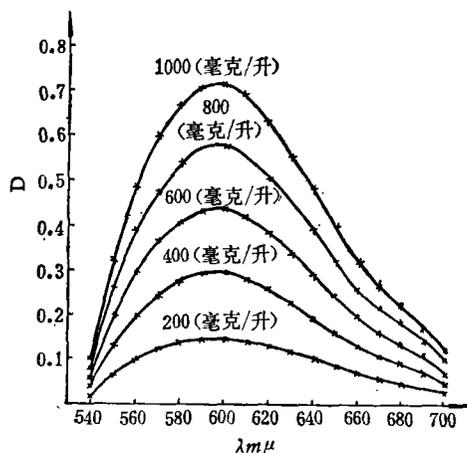


图2 不同浓度 COD 的吸收曲线

结果见表1。当 COD 为 50 毫克/升左右时，相对标准偏差只为 3% 左右。

表1 方法的精密度

样品	测定次数	平均值	$\Sigma(\bar{x} - x)^2$	SD	RSD
1	5	471	37	3.0	0.82
2	5	391	13	1.8	0.46
3	5	673	82	4.1	0.62
4	5	552	51	3.6	0.65
5	5	52.5	9.4	1.6	3.04

另外，就某些标准有机物及工业废水进行了试验，结果见表2。从表2可知快速法与标准法所得结果基本相同。因此，快速法可以代替标准法用于废水的常规分析。

3. 干扰

COD 测定中 Cr^{+3} 、 NO_2^- 、 Cl^- 及硫化物干扰测定。尤其 Cl^- 的干扰为 $K_2Cr_2O_7$ 法的很大缺点，通常靠加入 $HgSO_4$ 络合的办法阻止 Cl^- 的氧化。现已表明样品中含有 >2000 毫克/升的 Cl^- 时，COD 不能准确测定^[6]。 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子对 Cl^- 的氧化取决于 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子的浓度，也取决于 H_2SO_4 浓度（它决定了体系的沸腾温度），并与消化时间有关。本法中 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子浓度、 H_2SO_4 浓度及消化时间与标准法不同，因此 Cl^- 干扰也不尽相同。近年来， Ag_2SO_4 被用作 Cl^- 离子的沉淀剂，用于消除 Cl^- 的干扰^[7,8]，但不适于比色测定。本试验

表2 快速法与标准法比较

样品	理论 COD 毫克/升	快速法 COD 毫克/升	标准法 COD 毫克/升	快速/标准 × 100
草酸	490	491	490	100.2
己二酸*	454	442	440	100.4
柠檬酸钠	438	438	438	100.0
酒石酸钾钠	335	334	335	99.7
醋酸钠**	483	373	364	102.7
乙醇	393	374	373	103.3
苯	495	160	142	112.7
酵母浸汁		274	271	101.1
牛肉浸膏		705	708	99.6
604 纸厂黑液		34125	34427	99.2
秦皇岛纸厂黑液		27731	27755	99.9
天化3*		4778	4770	100.2
北京农药一厂排水		245	210	116.6

* 四级品。

** 提兰化工厂产品。

仍采用 $HgSO_4$ 掩蔽 Cl^- 离子，加入量与标准法相同，在 Cl^- 离子浓度为 500、1000、2000、毫克/升时，就不同量的 Cl^- 离子对 COD 值的影响作了试验，结果见图3。 Cl^- 离子浓度 >1000 毫克/升时，有 $AgCl$ 沉淀生成，妨碍比色测定。由图3可看出 Cl^- 离子的影响与样品 COD 值有关。在 COD 值较低时， Cl^- 离子影

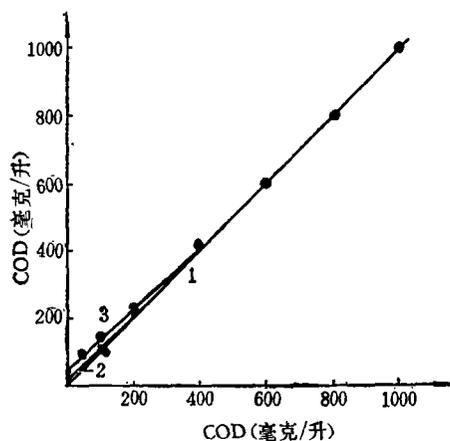


图3 氯离子干扰

1. 无 Cl^-
2. 500 毫克/升 Cl^-
3. 1000 毫克/升 Cl^-

(下转封三)

4. 反应时间: 常量 < 10 秒; 微量 < 30 秒
5. 消耗功率: 1 瓦(分析部分 500 瓦, 取样部份 500 瓦)。
6. 供电电源: 220 伏 $\begin{matrix} +10\% \\ -15\% \end{matrix}$ 50 赫兹 $\pm 1\%$
7. 外形尺寸: 分析部分 1070 × 560 × 1450 米/米³。
取样部分 720 × 440 × 610 米/米³。

二、原理和结构:

本仪器利用气体分子对红外线的特征吸收进行测量, 由四台 FO 系列红外线气体分析仪组合成测量部分。取样部分采用直接取样方法。

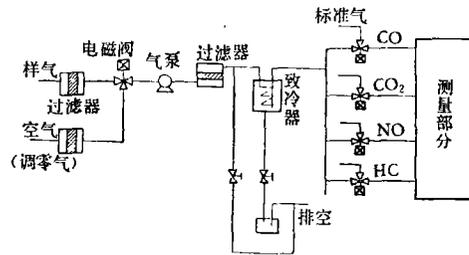
除了单原子气体和相同原子组成的分子气体外, 大多数气体对红外线都有吸收, 不同的气体有不同的吸收波长和吸收强度, 吸收能量的大小可由比尔定律描述, 即

$$E = E_0 e^{-KC l}$$

式中, E_0 ——入射光能量 E ——透射光能量
 K ——气体的吸收系数 C ——气体的浓度
 l ——气室长度

由于仪器的气室是固定的, 对每种气体来说, 其吸收系数也是不变的, 所以入射光和透射光的能量差仅由气体的浓度决定, 在 FO 系列红外线气体分析仪中, 红外光源辐射出两束强度相等的光束, 一束为参比光束, 另一束为测量光束, 由于被测气体吸收红外线的结果, 参比光束和测量光束到达选择性接受器时产生了能量差, 再经接换成电讯号, 放大后便可指示出气体浓度。

被测气样经过滤、致冷后由气泵分别送入测量部分, 由红外线气体分析仪分别进行测量。其测量系统示意图如下:



广东省佛山分析仪器厂供稿

(上接第 43 页)

响很大, $HgSO_4$ 不能完全阻止 Cl^- 离子的氧化。随着样品 COD 值的增加, Cl^- 离子的影响也减小, 当 COD 值为 400 毫克/升时, 1000 毫克/升的 Cl^- 离子不产生任何干扰。由此也可得知, 测定高 Cl^- , 低 COD 值的样品将引起困难(标准法也不例外), 但可用加入适量标准 COD 样品的办法来提高测量的准确度。

结 论

采用 Leithe 提出的方法, 消化时间由 2 小时缩短为 10 分钟, 比色技术的应用使方法进一步简化。从用标准有机物及废水样品进行的测定并与标准法做的比较, 所得结果基本相同, 因此快速法可以代替标准法, 用于废水的常规分析。

初步试验了不同 COD 值时的 Cl^- 干扰, 在低 COD 值时, $HgSO_4$ 不能完全阻止 Cl^- 的氧化。随着 COD 值的增高, Cl^- 影响逐渐减小至完全消除。

主要参考资料

- [1] R. Schulze-Rettmer, Z. Wasser-Abwasser Forschung, 9, 11 (1976).
- [2] Jeris, J. S., Water and Wates Engineering, 4, 89 (1967).
- [3] Wells, W. N., Water and Sewage Works, 117, 123 (1970).
- [4] Foulds, J. M. and Lunsford, J. V., Water and Sewage works, 115, 112 (1968).
- [5] Leithe, W., Vom. Wasser, 37, 106 (1970).
- [6] ASTM Annual Book of Standards, Method, D1-252-67, P 219. (1972)
- [7] Gudernatsch, H. and Doppelfeld, W. Z. Wasser-Abwasser Forschung, 8, 182 (1975).
- [8] Udo. Zietz. GWf-Wasser/Abwasser, 117, 181 (1976).