

利用 Hach 仪器开发低浓度 COD 的测试方法

江建军, 徐月芳, 施建兵

(张家港市环境监测站, 江苏 张家港 215600)

摘要: 利用 Hach 仪器开发了 0 mg/L ~ 150 mg/L COD 的测试方法。采用反应器消解, 比色法测定, 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, 通过 150 mg/L COD 样品消解结束后重铬酸根离子半电池反应的电位折中确定重铬酸钾浓度。校准曲线线性关系良好, 方法检出限为 7 mg/L, 与国标法作比较, 结果表明两种方法可替换使用。

关键词: COD; Hach 仪器; 测试; 低浓度

中图分类号: O657.3 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)03-0023-03

Establish the Method to Test Low Concentration COD by HACH Device

JIANG Jian-jun, XU Yue-fang, SHI Jian-bing

(Zhangjiagang Environmental Monitoring Station, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China)

Abstract This article has established the method to test the 0 mg/L ~ 150 mg/L COD by HACH device. The digestive solution could insure that the content of oil of vitriol and the catalyst was the same as the National Standard Method during the process of digesting the sample with reactor digestion and colorimetric determination. The article has studied the concentration of potassium dichromate with the solution of end digestive 150 mg/L COD. The results has shown that this method was so perfect that could interchange with the National Standard Method with the lowest determination level was 7 mg/L and the adjusting curve has had a good linearity relation.

Key words COD; HACH device; Determination; Low concentration

COD 的测定国标采用开放式重铬酸钾回流法^[1], 是一种大剂量方法, 所用试剂为一类污染物, 会产生大量实验室废液, 费用高, 而且挥发性有机物在回流过程中易进入气相, 不能被氧化, 使测试结果偏低。反应器消解-分光光度法是一种小剂量方法, 由于 Hach 试管的气密性, 消解过程中挥发性有机物不易进入气相, 测试结果更准确。由于 Hach 消解试剂价格较贵, 利用 Hach 仪器开发 0 mg/L ~ 150 mg/L COD 的测试方法很有意义。

1 低浓度 COD 消解液的配制

为提高灵敏度, 该方法采用比色法测定剩余的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。为尽可能模拟开放式回流消解过程^[1], 反应器消解法不仅要使用与国标法相同的化学试剂, 而且要保证样品消解过程中浓硫酸和硫酸银(以下将按国标法配制的含有催化剂硫酸银的浓

硫酸称为浓硫酸)含量与国标法相当, 即浓硫酸与水分的体积比为 1:1, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) / (V_{\text{sample}} + V_{\text{oxidant}}) = 1$ 。该方法中取样体积 $V_{\text{sample}} = 2.0 \text{ mL}$, 消解液体积 $V_{\text{oxidant}} + V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3.0 \text{ mL}$, 则 $V_{\text{oxidant}} = 0.5 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5 \text{ mL}$ 。

重铬酸钾强氧化剂的当量质量 $E_{\text{oxidant}} = M_{\text{oxidant}} / \text{半电池反应中获得的电子数} = 294.181 / 6 \approx 49.03 \text{ g/mol}$ 。氧的当量质量 $E_o = M_o / \text{半电池反应中失去的电子数} = 16 / 2 = 8 \text{ g/mol}$ 。

估算重铬酸钾使用液浓度时必须考虑两方面情形。一方面测试 150 mg/L COD 样品时, 消解液经消解后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, 这要求使用液浓度要高; 另一

收稿日期: 2005-07-13 修订日期: 2006-04-03

作者简介: 江建军(1963—), 男, 江苏张家港人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

方面, 过度提高使用液浓度会缩小校准曲线吸光值范围, 方法灵敏度会降低。假定配制的使用液能氧化 200 mg/L COD 样品, 则其质量浓度为:

$$\rho_{\text{oxidant}} = \frac{\rho_{\text{upper}} \times V_{\text{sample}}}{E_0} \times E_{\text{oxidant}}$$

$$= \frac{0.0002 \text{ g/mL} \times 2.0 \text{ mL}}{8 \text{ g/mol}} \times 49.03 \text{ g/mol}$$

$$= 0.0005 \text{ L}$$

$$\approx 4.90 \text{ g/L}$$

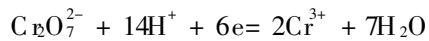
$$= 0.10 \text{ mol/L } 1/6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$$

由于该方法测定剩余的 $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$, 因而要求每根 Hach 试管中重铬酸钾、浓硫酸和水样的体积尽可能一致。可先将重铬酸钾使用液与浓硫酸混合, 再取 3.0 mL 混合液即消解液于 Hach 试管中, 并加入微量掩蔽剂硫酸汞固体 (样品消解结束该固体不完全消失即可)。

2 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为 $10/60 \times 0.25 \text{ mol/L } 1/6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$, 该方法中为 $0.5/5 \times 0.1 \text{ mol/L } 1/6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$, 二者相差 4 倍多。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。

根据奈斯特方程, 电对



150 °C 时的电极电位为:

$$E_{\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0.084}{6} \lg \frac{[\text{C}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (1)$$

这里 $E_{\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ}$ 为上述温度下的标准电极电位 (约 1.3 V)。

国标法中加入 20 mL 样品、10 mL $\times 0.25 \text{ mol/L } 1/6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 和 30 mL 浓硫酸, 推算出测定上限为 1 000 mg/L, 浓硫酸浓度为 18 mol/L。因此, 消解完 150 mg/L COD 样品后, 各离子浓度分别为:

$$c(\text{C}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{0.25}{6} \times \frac{10}{60} \times \frac{1000 - 150}{1000} \approx 5.90 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cr}^{3+}) = 2 \times \frac{0.25}{6} \times \frac{10}{60} \times \frac{150}{1000} \approx 2.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = 18 - 14 \times \frac{0.25}{6} \times \frac{10}{60} \times \frac{150}{1000} \approx 17.985 \text{ mol/L}$$

代入公式 (1) 得该电对的电极电位为 (假设国标法消解温度也为 150 °C):

- 24 -

$$E_{\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.3 + 0.29 = 1.59 \text{ V}$$

该方法中加入 2.0 mL 样品、0.5 mL $\times 0.1 \text{ mol/L } 1/6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 和 2.5 mL 浓硫酸。消解完 150 mg/L COD 样品后, 各离子浓度分别为:

$$c(\text{C}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{0.10}{6} \times \frac{0.50}{5.0} \times \frac{200 - 150}{200} \approx 4.17 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cr}^{3+}) = 2 \times \frac{0.10}{6} \times \frac{0.50}{5.0} \times \frac{150}{200} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = 18 - 14 \times \frac{0.10}{6} \times \frac{0.50}{5.0} \times \frac{150}{200} \approx 17.982 \text{ mol/L}$$

代入公式 (1) 得该电对的电极电位为:

$$E_{\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.3 + 0.27 = 1.57 \text{ V}$$

两种方法在消解完 150 mg/L COD 样品后电对的电极电位十分接近。因此, 该方法的氧化电位与国标法的氧化电位相当。

3 校准曲线

用邻苯二甲酸氢钾配制 500 mg/L COD 标准溶液, 并稀释成标准系列, 各标点取 2.00 mL 按 Hach 仪器程序制作校准曲线, 结果见表 1。

表 1 COD 校准曲线

标准系列 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	50	100	150	200
吸光值 A	0	-0.186	-0.378	-0.550	-0.752
回归方程	$y = 0.0004 - 0.00374x$				
相关系数	$r = 0.9997$				

由表 1 可见, 由于邻苯二甲酸氢钾很容易被氧化, 因而线性范围可达 200 mg/L, 即可将 Hach 试管内的重铬酸钾全部还原。另外, 回归方程线性较好, 尽管校准曲线上点位较少, 也不会影响实际应用中的测量精度。150 mg/L 标点处的吸光值为 -0.550 说明校准曲线的吸光值范围较宽, 方法较灵敏, 还可以进一步降低重铬酸钾溶液浓度, 以提高方法灵敏度。

4 方法检出限

用经碱性高锰酸钾蒸馏的重蒸馏水, 做 20 个样品分析, 用其中吸光值最低的样品调零。样品测定结果的标准偏差 $s = 2.09 \text{ mg/L}$, 方法检出限 MDL 取 $3s$ 为 7 mg/L。

5 方法比较

用国标法和该方法测试水样, 结果见表 2。

表 2 样品测试结果 ($n=36$)

	mg/L											
编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
国标法测量值 x	10	11	12	15	19	21	28	30	38	42	45	48
该方法测量值 y	12	10	13	12	16	24	25	35	37	48	41	48
编号	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
国标法测量值 x	52	58	65	65	71	74	76	81	85	86	90	95
该方法测量值 y	57	52	71	61	64	75	82	77	91	80	87	99
编号	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
国标法测量值 x	101	104	107	113	116	122	126	127	132	137	138	144
该方法测量值 y	95	100	114	108	122	116	122	133	139	132	147	136

经计算,两种方法测量值的 pearson 相关系数 $r=0.9926$, $r_{critical}(\alpha=0.05, df=36-2)=0.3291$, 故 x 与 y 间存在一个强的正相关。

对表 2 中的数据作线性回归, 回归方程为 $y=a+bx=0.0706+0.9979x$ 。式中截距 a 和斜率 b 具有分布特性, 经估算^[2], 在 1%~5% 水平的置信区间, $a=-4.07\sim 4.21$, $b=0.9492\sim 1.047$, 该置信区间基本满足国标法测定 COD 的平行样质控要

求。因此,该方法可与国标法等效使用。

[参考文献]

(上接第 15 页)

- 化[J]. 环境科学学报, 2004, 1: 91-95.
- [8] 刘强, 王跃思, 王明星, 等. 北京大气中主要温室气体近 10 年变化趋势[J]. 大气科学, 2005, 3: 267-271.
- [9] 王跃思, 王长科, 郭雪清, 等. 北京大气 CO₂ 浓度日变化、季变化及长期趋势[J]. 科学通报, 2002, 7: 1108-1112.
- [10] 王长科, 王跃思, 刘广仁. 北京城市大气 CO₂ 浓度变化特征及影响因素[J]. 环境科学, 2003, 7: 13-17.
- [11] 顾青峰, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京城市大气甲烷自动连续观测与结果分析[J]. 环境污染治理与设备, 2002, 10: 41-46.
- [12] 王跃思, 王明星. 北京大气甲烷季变化及发展趋势[J]. 大气科学, 2000, 3: 157-164.
- [13] 王庚辰. 温室气体浓度和排放监测及相关过程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 53-60.
- [14] 王跃思, 刘广仁, 王迎红, 等. 一台气相色谱仪同时测定陆地

- 生态系统 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 10: 84-90.
- [15] HOUGHTON J. 全球变暖[M]. 北京: 气象出版社, 1998.
- [16] 王庚辰, 温玉璞, 孔琴心, 等. 中国大陆上空 CO₂ 的本底浓度及其变化[J]. 科学通报, 2002, 5: 780-783.
- [17] CMDL/NOAA. Atmospheric CH₄ monthly mean concentration M auna Loa[R]. In WMO WDCGG DATA Japan Meteorological Agency Tokyo, 2002.
- [18] CMDL/NOAA. Atmospheric CH₄ monthly mean concentration Mt Waliguan[R]. In WMO WDCGG DATA Japan Meteorological Agency Tokyo, 2002.
- [19] CMDL/NOAA. Atmospheric N₂O monthly mean concentration M auna Loa[R]. In WMO WDCGG DATA Japan Meteorological Agency Tokyo, 2002.

本栏目责任编辑 张启萍

• 简讯 •

全国人大推进循环经济立法

全国人大环资委近日召开的新闻发布会上获悉,一次全面展示我国近年来循环经济最新成果的 2006 中国国际循环经济博览会(苏州)暨循环经济立法与经济研讨会将于 2006 年 7 月 8 日在苏州市召开。

据全国人大环资委法案室主任孙佑海介绍,此次将邀请全国人大常委会、国务院的有关领导和专家就循环经济立法问题进行研讨,并期望搭建起循环经济法草案的框架。目前,循环经济法初步的法律草案轮廓已经形成,其中包括支持循环经济发展所需要的行政强制措施、经济激励措施、政府和有关主体的义务和责任等。

摘自 WWW. jshb.gov.cn 2006 年 6 月 13 日