

Cu²⁺ 对分光光度法测定水样中 COD 的影响

李广超, 吴宏, 卢菊生

(徐州师范大学 化学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 通过测定 Cr³⁺、C₂O₇²⁻ 和 Cu²⁺ 吸收曲线及标准水样的 COD 值, 研究了 Cu²⁺ 对分光光度法测定 COD 的影响。结果表明, 可改变吸收波长和量程消除较高质量浓度 Cu²⁺ 对 COD 测定值产生的明显影响。当水样 Cu²⁺ 质量浓度超过 400 mg/L 时, 须将水样稀释后采用低量程法进行测定。

关键词: 化学需氧量; 分光光度法; 铜离子

中图分类号: O 657. 32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)01-0055-03

Effect of Copper Ion in Water Sample on COD Determination by Spectrophotometry

LIGuang-chao WU Hong LU Ju-sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116 China)

Abstract The effect of Copper ion on COD determination with spectrophotometry was studied by absorption curve measurement of Cr³⁺、C₂O₇²⁻、Cu²⁺ and COD of standard water samples. The results showed that the obvious effect of high concentration of Copper ion could be eliminated by change of the absorption wavelength or range. The water samples should be diluted with low range method for COD determination if the concentration of Cu²⁺ was over 400 mg/L.

Key words COD; Spectrophotometry; Copper ion

测定 COD 有多种方法^[1-4]。快速消解分光光度法^[4]是向试样中加入一定量的重铬酸钾溶液, 在强硫酸介质中, 以硫酸银为催化剂, 样品经高温消解后, 用分光光度法测定消解后溶液的吸光值, 根据邻苯二甲酸氢钾 COD 标准系列与对应吸光值的标准曲线, 求出待测样品的 COD 值, 可以使用分光光度计或 COD 测定仪^[5]进行测定。文献 [4] 方法在 (600±20) nm 测试时, Mn(III)、Mn(VI) 或 Mn(VII) 形成红色物质, 会引起正偏差; 而在 (440±20) nm, Mn 的影响比较小。当工业废水中含有大量 Cu²⁺ 时, 对 COD 的测定值可能会有一定的影响。现通过测定 Cr³⁺、C₂O₇²⁻ 和 Cu²⁺ 的吸收曲线与标准水样的 COD 值, 研究 Cu²⁺ 对分光光度法测定 COD 的影响。

试剂: 浓硫酸 (ρ=1.84 kg/L)、硫酸银、硫酸铜、硫酸汞、重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾均为分析纯。

仪器: 752 紫外分光光度计 (上海第三分析仪器厂); H-12 型 COD 恒温加热器 (青岛崂山电子仪器总厂有限公司)。

1.2 分光光度法测定废水 COD 原理

若试样中 COD 值为 100 mg/L~1 000 mg/L, 在波长 (600±20) nm 测定 C₂O₇²⁻ 被还原产生的 Cr³⁺ 的吸光值, 试样中 COD 值与 Cr³⁺ 吸光值的增加值成正比, 将 Cr³⁺ 的吸光值换算成试样的 COD 值。若试样中 COD 值为 15 mg/L~250 mg/L, 在波长 (440±20) nm 测定未被还原的 C₂O₇²⁻ 和被还原产生的 Cr³⁺ 的总吸光值。试样中

收稿日期: 2008-10-15 修订日期: 2009-01-05

作者简介: 李广超 (1964-), 男, 安徽灵璧人, 副教授, 硕士, 从事环境工程与环境监测研究工作。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

COD 值与总吸光值减少值成正比例, 将总吸光值换算成试样的 COD 值^[4]。

1.3 试验方法

按照文献 [4] 方法用邻苯二甲酸氢钾配制 COD 值分别为 200 mg/L、400 mg/L、500 mg/L、600 mg/L 和 800 mg/L 的高量程 COD 标准系列使用液及 COD 值分别为 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L 的低量程 COD 标准系列使用液。

量取 15.00 mL 的试样沿消解管内壁慢慢加入消解管中, 用吸量管准确移取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 (高含量 COD 的测定采用 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.500 \text{ mol/L}$ 的标准溶液, 低含量 COD 的测定采用 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1200 \text{ mol/L}$ 的标准溶液) 加入消解管中, 再缓慢加入 30 mL 浓硫酸 - 硫酸银, 充分混匀。在 $(165 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的加热器中消解 2 h 静置, 冷却至室温。

在 400 nm ~ 680 nm 测定高量程和低量程反应后溶液及 Cu^{2+} 溶液的吸收曲线, 确定合适的吸收波长。分别绘制高量程方法和低量程方法校准曲线, 求出含有不同量 Cu^{2+} 的标准水样的 COD 测定值。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的确定

在波长 $(440 \pm 20) \text{ nm}$, Cr^{3+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 均有吸收, 其最大吸收波长分别为 420 nm 和 440 nm, 两种离子混合液的最大吸收波长也是 440 nm。在波长 $(600 \pm 20) \text{ nm}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 没有吸收, 而 Cr^{3+} 有比较强的吸收, 最大吸收波长为 590 nm, 在无其他干扰物质时, 测定的吸光值即为 Cr^{3+} 的吸光值。 Cr^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及其混合溶液的吸收曲线见图 1。

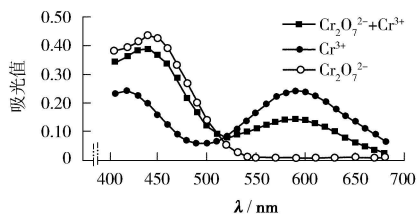


图 1 Cr^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及其混合液吸收曲线

在 400 nm ~ 520 nm, Cu^{2+} 溶液基本没有吸收, 即在文献 [4] 规定的波长 $(440 \pm 20) \text{ nm}$ Cu^{2+} 基本无吸收; 当波长超过 530 nm 时, Cu^{2+} 有吸收, 而且

随着波长的增加, 吸光值逐渐增大, Cu^{2+} 的含量越大, 吸光值也越大。在波长 $(600 \pm 20) \text{ nm}$ 测定时, 若试样中有 Cu^{2+} 存在时, 测得的吸光值应为 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 的总吸光值。 Cu^{2+} 将会对高量程 COD 的测定值有一定的影响。不同质量浓度 Cu^{2+} 溶液的吸收曲线见图 2。

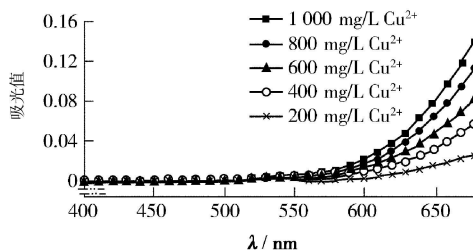


图 2 不同质量浓度 Cu^{2+} 溶液的吸收曲线

在波长 $(440 \pm 20) \text{ nm}$, Cu^{2+} 对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸光值的影响不大, 仅使 Cr^{3+} 的吸光值略有增加, 随着波长的增加, 影响减小, 在 460 nm 已基本没有影响, 但吸光值较小, 对测定不利。

为了减少 Cu^{2+} 对吸光值的影响, 在采用低量程测定 COD 时, 宜选择 440 nm 为合适的测定波长; 而在采用高量程测定 COD 时, 宜选择 580 nm 为最佳测定波长。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及其与 Cu^{2+} 混合溶液的吸收曲线见图 3, Cr^{3+} 及其与 Cu^{2+} 混合溶液的吸收曲线见图 4。

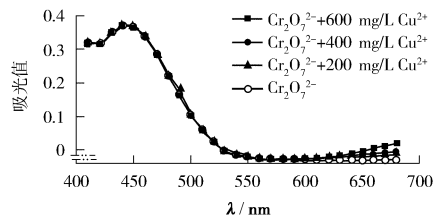


图 3 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及其与 Cu^{2+} 混合溶液的吸收曲线

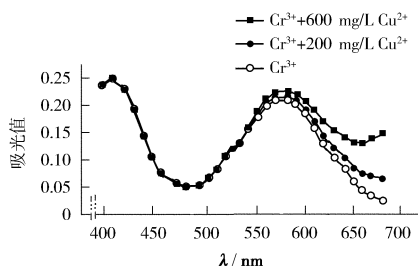


图 4 Cr^{3+} 及其与 Cu^{2+} 混合溶液的吸收曲线

2.2 Cu^{2+} 对高含量 COD 测定值的影响

高量程法测定 COD 标准水样的理论值为 500 mg/L , 线性回归方程为 $X_{\text{COD}} = 4\,488 \times (A_s - A_b) - 13\,5$, $r = 0.997$ (方程中 A_b 是空白溶液吸光值, A_s 是样品吸光值)。若水样中的 Cu^{2+} 质量浓度 $< 100 \text{ mg/L}$ 时, COD 测定值的相对误差最大为 2.3% , 误差在允许的范围; 当水样中 Cu^{2+} 质量浓度 $> 200 \text{ mg/L}$ 时, 相对误差 $> 5.0\%$, 已严重影响了 COD 值的准确度。根据线性回归方程, 如果 A_s 是 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 的总吸光值, Cu^{2+} 含量越高, A_s 就越高, 测定出的 COD 值就越高, 产生的误差就越大, 结果见表 1。

表 1 Cu^{2+} 对高含量 COD 测定值的影响

$\rho(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差 / %
0	503	0.52
10	503	0.52
20	503	0.52
40	503	0.52
60	503	0.52
80	507	1.4
100	512	2.3
200	525	5.0
400	574	15
600	606	26
800	678	35
1 000	722	44

2.3 Cu^{2+} 对低含量 COD 测定值的影响

低量程法测定 COD 标准水样的理论值为 150 mg/L , 方程为 $X_{\text{COD}} = 293 \times (A_b - A_s) + 7.70$, $r = 0.999$ 。当水样中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) > 200 \text{ mg/L}$ 时, COD 测定值的相对误差逐渐增加, $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 达到 $1\,000 \text{ mg/L}$ 时, 相对误差达到 -6.0% 。根据线性回归方程, A_s 是 Cr^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ 的总吸光值, 尽管 Cu^{2+} 在该波长处吸收很小, 但当 Cu^{2+} 质量浓度较大时, 因为 Cu^{2+} 产生的颜色与 Cr^{3+} 产生的颜色复合, A_s 偏大, 使 COD 的测定值偏小, 导致产生负误差。 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 越高, A_s 就越大, 测定出的 COD 值就越小, 结果见表 2。

表 2 Cu^{2+} 对低含量 COD 值水样测定的影响

$\rho(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差 / %
0	150	0
100	149	-0.67
200	147	-2.0
400	145	-3.3
600	143	-4.7
800	142	-5.3
1 000	141	-6.0

3 结论

(1) 水样中低质量浓度的 Cu^{2+} 对 COD 的测定基本没有影响, 而高质量浓度的 Cu^{2+} 对 COD 的测定值有影响。为了减少 Cu^{2+} 对 COD 的测定的影响, 高量程法测定时选择 580 nm 为最佳吸收波长, 低量程测定时选择 440 nm 为合适吸收波长。

(2) 水样中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) < 200 \text{ mg/L}$ 时, 可以采用低量程法或高量程法直接测定。水样中 Cu^{2+} 在 $200 \text{ mg/L} \sim 400 \text{ mg/L}$ 时, 应采用低量程法测定, 但对于 COD 含量较高的水样, 将其稀释后采用低量程法进行测定。若水样中 Cu^{2+} 超过 400 mg/L 时, 将水样稀释后采用低量程法进行测定, 但稀释后的 COD 值不能 $< 15 \text{ mg/L}$ 的测定下限, 否则要先分离 Cu^{2+} 再进行测定, 或者采用重铬酸盐法^[1]测定。

[参考文献]

- [1] 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 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 210-227.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T 132-2003 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [3] 国家环境保护总局. HJ/T 70-2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 399-2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [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): 32.

• 简讯 •

2008 年国内十大环境新闻

中华人民共和国环境保护部组建; 全国污染减排继续保持双下降趋势; 国家投入 3 500 亿用于生态环境建设; 国务院批准重点流域水污染防治规划; 环评审批强化服务意识; 北京成功举办一届“绿色奥运会”; 汶川大地震应急得力确保环境安全; 全国生态功能区划完成; 国务院发布全国限塑令; 环境卫星成功发射。

摘自 www.tzhh.gov.cn 2009-01-06