

· 工作经验 ·

微波消解法测定污水中 COD

吴敏, 邱忠平, 王艳捷, 杨立中

(西南交通大学生物工程学院, 四川 成都 610031)

摘要: 试验了家用微波炉消解、快速测定污水中 COD 的方法, 讨论了消解功率、消解时间、CI 干扰等因素对测定的影响, 确定了最佳试验条件。当消解功率为 850 W、消解时间为 5 min 时, 方法精密度和准确度良好, $RSD \leq 5.3\%$, 加标回收率为 100% ~ 102%, 与标准回流法测定结果的相对误差 < 5%。

关键词: COD; 微波消解; 污水

中图分类号: O655.2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)06-0055-02

化学需氧量 (COD) 是水质监测的主要项目之一。目前国际上广泛采用重铬酸钾加热回流法作为标准方法测定污水中的 COD, 该法需在常压下加热回流消解 2 h 操作繁琐耗时。微波消解具有加热快、升温高、消解能力强、避免挥发损失和样品污染等优点^[1]。今利用微波加热技术, 用聚四氟乙烯生料带密封容器, 在家用微波炉内消解样品, 方法简便实用, 提高了分析效率。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

T 120 型惠而浦家用微波炉; 超纯水系统 (EIGA) (Purelab option- S7/15); 变阻电炉。

邻苯二甲酸氢钾 [$K_8H_5O_4$] 标准溶液: COD 质量浓度为 150 mg/L 和 300 mg/L^[2]; 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵 [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot H_2O$] 标准溶液; 0.25 mol/L 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 标准溶液; 10 g/L 硫酸-硫酸银 ($H_2SO_4-Ag_2SO_4$) 溶液; 试亚铁灵指示剂。以上试剂均为分析纯, 用蒸馏水配制。

1.2 试验方法

取 10 mL 水样于 100 mL 锥形瓶中, 用蒸馏水为空白, 加入 0.20 g $HgSO_4$, 摇匀, 加入 0.25 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液 5.00 mL, 再缓慢加入 15.0 mL $H_2SO_4-Ag_2SO_4$ 溶液, 轻摇使之均匀, 用生料带密封瓶口, 橡皮筋系紧, 置于微波炉内转盘上消解。消解完毕, 取出锥形瓶, 冷却至室温, 去掉生料带, 沿锥形瓶内壁加入 30 mL 蒸馏水, 再加入 3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液颜色由黄经蓝绿变为红褐色, 记录所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, 计算结果^[3]。

2 结果与讨论

2.1 消解功率对测定的影响

微波消解采用频率为 2 450 MHz 的电磁波能量来加热反应液, 在高频微波能的作用下, 反应液分子会产生高速摩擦运动, 温度迅速升高。此外采用密封方式消解, 使密闭容器内压力高于 101.325 kPa 因而缩短了消解时间^[4]。然而, 采用不同的微波功率, 从开始加热至氧化完全所需的时间也不同。功率太低, 所需反应时间较长, 消解也不完全^[5]; 功率太高, 长时间消解会使锥形瓶内压力过大, 导致生料带破裂, 试验失败。

考察了不同消解功率 (400 W、600 W、850 W) 对 150 mg/L 和 300 mg/L COD 标样测定结果的影响, 结果表明, 随着微波功率的增大, 水样的消解效率逐步提高; 当消解功率为 850 W 时, 标样的测定值分别为 152 mg/L 和 296 mg/L, 最接近标准值。该试验选择消解功率为 850 W。

2.2 消解时间对测定的影响

消解时间的长短对水样测定的影响很大。在消解功率为 850 W 的条件下, 分别对 150 mg/L 和 300 mg/L COD 标样消解 2 min、3 min、4 min、5 min、6 min、7 min、8 min, 结果表明, COD 测定值随着消解时间的延长而升高; 当消解时间为 5 min 时, 测定值分别为 149 mg/L 和 297 mg/L, 最接近标准值, 消解时间再延长会使测定结果高于标准

收稿日期: 2007-08-02 修订日期: 2007-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40472133); 西南交通大学科学研究基金资助项目 (2005B17)

作者简介: 吴敏 (1983-), 男, 江苏宜兴人, 在读硕士, 主要从事环境生物技术研究。

值。该试验选择消解时间为 5 min。

2.3 Cl⁻ 的影响

Cl⁻ 的干扰表现为 Cl⁻ 氧化,影响测定结果。

在 150 mg/L 和 300 mg/L COD 标样中加入不同质量浓度的 Cl⁻ 后,分别采用微波消解法和标准回流法测定,结果见表 1。

表 1 加入 Cl⁻ 后微波消解法和标准回流法的测定结果

COD 质量浓度 加入 Cl ⁻ 的质量浓度	150						300					
	100	200	500	1 000	2 000	5 000	100	200	500	1 000	2 000	5 000
微波消解法测定值	150	151	152	153	159	165	303	305	307	309	316	336
标准回流法测定值	152	154	156	161	172	196	302	307	310	317	334	369

由表 1 可知,当水样中 Cl⁻ 质量浓度较低时,在 10 mL 水样中加入 0.20 g HgSO₄ 可有效抑制 Cl⁻ 的氧化;当水样中 Cl⁻ 质量浓度较高时,可将水样适当稀释后再测定。

2.4 精密度与准确度试验

取镜湖水样平行测定 6 次,均值为 19.7 mg/L。在此水样中加入不同质量浓度的 COD 标准溶液作加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

加标值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率 /%
5.0	24.8	5.1	102
10.0	29.7	10.0	100
15.0	34.8	15.1	101
20.0	39.8	20.1	100
25.0	44.8	25.1	100
30.0	50.3	30.6	102

微波消解法和标准回流法测定结果比较见表 3

表 3 微波消解法和标准回流法测定结果比较

样品	微波消解	标准回流	相对	RSD /%
	法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	误差 /%	
150 mg/L COD 标样	151	152	-0.7	2.4
300 mg/L COD 标样	301	302	-0.3	0.8
镜湖水样	19.7	20.0	-1.5	1.2
生活污水	196	188	4.3	2.4
养殖废水	10 812	10 404	3.9	5.3
垃圾渗滤液	4 286	4 262	0.6	0.5
化工废水	39 780	40 290	-1.3	1.4

由表 3 可见,150 mg/L 和 300 mg/L COD 标样、镜湖水样、生活污水、养殖废水、垃圾渗滤液、化工废水,用微波消解法平行测定 6 次的结果与标准回流法测定值之间无显著差异。

3 结论

(1) 通过试验,确定了微波消解法测定 COD 的最佳条件为:消解功率 850 W,消解时间 5 min。

(2) 微波消解法测定污水中 COD 的精密度和准确度均符合监测分析方法的要求,与标准回流法测定结果的相对误差 < 5%。

(3) 采用微波消解法测定污水中的 COD,具有操作简单、消解速度快、结果准确、节约能源等优势,适用于实验室评价水污染程度及批量污水 COD 测试,具有一定的实际推广应用价值。

[参考文献]

- [1] 张效芬,田文,邱争.微波消解预处理测定水和废水中总磷[J].环境监测管理与技术,2002,14(3):31-32
- [2] 窦宪民,高岐.环境水样中高锰酸盐指数的微波消解测定法[J].农业环境与发展,2002(2):34-36
- [3] 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,2003:38,210-213
- [4] 赵登山.微波消解法快速测定废水中化学需氧量[J].淮阴工学院学报,2006,15(1):63-65
- [5] 高岐.微波消解测定环境水样中化学需氧量的研究[J].分析实验室,1995,14(6):60-63