

分光光度法测定废水中 COD

饶少敏

(厦门市污水处理厂,福建 厦门 361000)

摘要: 介绍经微回流管封闭回流的废水样冷却后在 HACH 分光光度计中测定 COD 值的新方法,试验结果表明,本法即快速又节省试剂,相对标准偏差($n=8$)和加标回收率均能满足对废水中 COD 分析测试的质量控制要求。

关键词: 废水; HACH 分光光度计; COD

中图分类号: O657.3

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2005)02-0111-03

COD 是污水处理厂作为评价污水处理效果的重要指标,为常规检测项目,现行标准的操作方法工作量大、费时、试剂用量大,对同时测定多份试样有一定的局限性,为减轻劳动量,提高工作效率,改进其操作方法尤为重要。应用自行设计的各试剂最佳用量^[1]替代 HACH 公司进口试剂包,使用具有 25 个插孔的热模块即 45600 型加热器,利用耐高压的微回流管封闭回流装置来消解废水中有机污染物,试液在高温、高压下反应速度更快,加热回流时间只需 0.5 h。本文在文献^[1]基础上将化学分析法改为仪器分析法,由于反应体系在酸性介质中重铬酸钾氧化还原性物质后,其色度变化与其化学需氧量变化成线性关系,因此做工作曲线的标样经加热回流后直接以 HACH 公司配套的微回流管做比色管,在 HACH 紫外-可见光分光光度计中测定吸光度,建立吸光度与其浓度的工作曲线,并存储在分光光度计中。试样经回流、冷却、外表清洁后,在仪器上测定,可直接读取 COD 值,省略了用硫酸亚铁铵滴定回流液的繁琐操作步骤^[1]。此法的精密度和准确度都较高,与标准方法^[2]相比,不仅试剂用量少,成本低,操作时间缩短了 4 倍。抗干扰能力达到了标准方法^[2]的要求,又克服了 HACH 公司试剂包不能达到的要求(试液中 $[Cl^-]$ 小于 500 mg/L 不影响测定值),与文献^[1]比较具有更省时,省力等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

HACH 紫外-可见光分光光度计(美国 HACH 公司);45600 加热器(美国 HACH 公司)。

试剂 A(适用 COD:0~300 mg/L 范围):COD 标准使用液(25、50、100、150、200、250 和 300 mg/L)、重铬酸钾标准使用液(0.150 mol/L);试剂 B(适用 COD:300~1500 mg/L 范围):COD 标准使用液(300、500、750、800、1 000、1 200 和 1 500 mg/L)、重铬酸钾标准使用液(1.000 mol/L);其他试剂(浓硫酸、硫酸汞、硫酸银-硫酸混合液:8.4 g 硫酸银溶于 500 mL 浓硫酸)。

1.2 实验方法

吸取 2.0 mL 水样(以蒸馏水做空白)于微回流管中,依次加入约 0.04 g $HgSO_4$ 再加入 0.3 mL 浓 H_2SO_4 摇匀使 $HgSO_4$ 溶解,准确吸取重铬酸钾标准溶液(0.150 mol/L 或 1.000 mol/L) 0.7 mL,混和摇匀,分别加入 $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ 混和液 2 mL 混匀,旋紧盖子,将微回流管放入 45600 型加热器中加热,当温度达 146 计时,加热回流 0.5 h 后,摇匀放置 5 min,取出冷却,清洁表面在分光光度计中选择相应的用户程序 1/2(1.3.1/1.3.2),以微回流管为比色管,空白为参比,测定试样,直接读取 COD。

收稿日期:2005-01-27; 修订日期:2005-05-10.

作者简介:饶少敏(1966-),女,大学本科,工程师,从事分析工作.

1.3 建立工作曲线

1.3.1 适用于 COD 在 0~300 mg/L 范围

分别准确吸取 2.0 mL 试剂 A 中的 COD 标准使用液于一组微回流管中,并按 1.2 操作步骤操作后,在 HACH 紫外-可见分光光度计中选择波长 420 nm 分别测定吸光度值,将这组数据储存在仪器中,建立用户程序 1.

1.3.2 适用于 COD 在 300~1500 mg/L 范围

分别准确吸取 2.0 mL 试剂 B 中的 COD 标准使用液于一组微回流管中,并按 1.2 操作步骤操作后,在 HACH 紫外-可见分光光度计中选择波长 620 nm 分别测定吸光度值,将这组数据储存在仪器中,建立用户程序 2.

2 结果与讨论

2.1 反应体系酸度的影响

经过试验得出选取反应体系酸度为 50% 硫酸的用量.

2.2 硫酸银用量

为促进废水中还原性物质充分氧化,需加入硫酸银作为催化剂,经过反复试验 8.4 g 硫酸银/500 mL 浓硫酸用量最佳.

2.3 主要干扰物质的排除

沿海地区城市污水处理厂的废水最主要的无机还原性干扰物是 Cl^- . 在 COD 的实验条件下(不加 HgSO_4)时, Cl^- 可完全被氧化, Cl^- 的干扰一般采用 HgSO_4 去除,其加入量为 0.04 g/2 mL 水样^[1]. 对

COD 为 250 mg/L 的自控标样中分别加入不等量 NaCl 并按 1.2 步骤操作,测定结果:当水样中 $[\text{Cl}^-]$ 小于或等于 2 100 mg/L 时对测定值无影响;当水样中 $[\text{Cl}^-]$ 在 2 100~2 500 mg/L 时,对 COD 值产生 10% 左右的正偏差.

对 NO_2^- -N 的干扰一般采用氨基磺酸去除,其加入量为 10 mg 氨基磺酸/mg NO_2^- -N.

HACH 公司试剂包的应用:当试液中 $[\text{Cl}^-]$ 大于 500 mg/L 时会对 COD 值产生正干扰.

2.4 回流时间试验

由表 1 可见,各种废水样在本法中只需加热回流 0.5 h 即达到效果.

表 1 不同水样封闭回流时间影响

时间/ min	COD 值/(mg/L)			
	自控标样	染整厂废水	制药废水	污水厂废水
10	223	2 060	298	154
15	240	2 290	339	165
30	249	2 381	359	171
60	249	2 382	360	172
90	251	2 380	360	173
120	250	2 380	361	171

2.5 废水样分析

混匀水样并取 2 mL 于微回流管中,水样中的 Cl^- 浓度大于 2 100 mg/L 的应稀释,按 1.2 操作步骤进行,样品分析结果见表 2.

表 2 样品的分析结果

Table 2 Analytic results

COD 范围/(mg/L)	0~300						300~1 500					
加标前废水 COD	55	57	108	107	196	194	512	514	823	826	1 216	1 219
加标后废水 COD	111	101	160	158	291	299	607	606	1 033	1 016	1 430	1 427
加标量	50	50	50	50	100	100	100	100	200	200	200	200
回收率/%	112	88	104	102	95	105	95	92	105	95	107	104
同时测定 8 份标样、其相对标准偏差	15 %						7 %					

3 结论

综上所述,该方法应用了全封闭的微回流管(即当加热回流管又当比色管),试液加热回流冷却后,

于 HACH 分光光度计中选取相应的用户程序,直接测定 COD. 具有节省试剂,回流时间短,操作简便,可同时测定多份试样等优点,在城市废水检测中应用多年来,效果令人满意,有应用价值.

参考文献:

- COD 检测的方法研究 [J]. 中国环境监测, 2001, 17 (3).
- [1] 饶少敏, 谢春兴. 微回流管封闭回流应用于废水中 [2] GB11914 - 1989, 水质化学需氧量的测定[S].

Determination COD in Waste water Using Spectrophotometry

RAO Shao-min

(Wasterwater Treatment Plant of Xiamen , Xiamen 361004 , China)

Abstract : This paper introduces a new method of determining COD in cooled wastewater using return sealed with micro-return line by HACH Spectrophotometer. Experimental results showed that the method was rapid and saved reagent. The standard deviation ($n=8$) and the recovery rate met the needs of quality control to determine COD in wastewater.

Key words : wastewater ; HACH spectrophotometer ; COD

Classifying number : O657. 3

www.cnki.net