

COD 测定仪法测定不同水样 COD 消解时间的差异性

丁佳
(绍兴市环境监测中心站, 浙江 绍兴 312000)

摘要:通过实验证实 COD 测定仪法具有较好的精密度和准确性,与标准回流法的分析结果比较,相对误差为 $-3.37\% \sim 1.41\%$,具有替代标准回流法的可行性。由于水样性质不同,所需最佳消解时间不同,通过比较不同消解时间下 COD 测定的结果,得到 COD 测定仪法测定水中 COD 所需的最佳消解时间分别为:工业废水 60 min,生活污水和地表水 90 min。

关键词:COD 测定仪法;消解时间;工业废水;生活污水;地表水

中图分类号:X832 文献标志码:B 文章编号:

Study on Differential Digestion Times of COD in Different Water Samples by the COD Analyzer

DING Jia
(Shaoxing Environmental Monitoring Center, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

Abstract:The experiment confirmed that the COD analyzer had good precision and accuracy. Compared with the standard reflux method, the relative errors were ranged from -3.37% to 1.41% . It could be used as an alternative to the standard reflux method. Due to the difference in the nature of water samples, the optimal COD digestion time is different. By comparing the COD results at different digestion times, the optimal digestion times using the COD analyzer were 60, 90, and 90 min for industrial waste water, domestic wastewater, and surface water, respectively.

Key words:COD analyzer; Digestion time; Industrial wastewater; Domestic sewerage; Surface water

化学需氧量(COD)反映了水中受还原性物质污染的程度,同时也是表征水中有机物污染程度的指标^[1,2]。我国测定 COD 值,基本采用重铬酸盐法^[3](又称标准回流法),该法测定结果准确、重现性好^[4,5],但存在回流耗时长、操作繁琐、试剂消耗量大、二次污染严重等缺点^[5-7]。为了提高工作效率,现采用 COD 测定仪法(Standard method 5220D 方法)代替标准回流法测定 COD 值,并对不同消解时间下的消解效果进行研究,以在保证消解效果的前提下,缩短消解时间,提高工作效率,更好地为环境管理和决策服务。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

DR5000 分光光度计;DRB200 COD 反应器。
试剂:高浓度 COD 消解液(HACH 公司提供),实验所用其他试剂均为分析纯或以上。

1.2 COD 测定仪法操作步骤

采用 HACH 公司 COD 测定仪(参考 Standard method 5220D 方法),取 3 mL HACH 高浓度 COD 消解液于试管中,加 2 mL 水样,旋紧瓶塞后混合均匀。将试管插入到 DRB200 COD 反应器中,150 ℃ 恒温消解 120 min,冷却后,采用 DR5000 分光光度计,比色波长为 620 nm^[5],以蒸馏水做参比检测。

2 结果与讨论

2.1 线性范围

将 0.850 2 g 邻苯二甲酸氢钾用重蒸水溶解后,转移至 1 000 mL 容量瓶中定容^[1],得 COD 储备液(1 000 mg/L)。准确吸取 COD 储备液 0,5,10,20,40,60 和 80 mL,分别于 100 mL 容量瓶中,重蒸水定容,得到 $\rho(\text{COD})$ 为 0,50,100,200,400,600 和 800 mg/L 的标准使用液系列。按 1.2 的步

收稿日期:2015-01-23;修订日期:2015-07-10
作者简介:丁佳(1982—),女,工程师,本科,从事环境监测和质量管理工

骤对上述 COD 标准使用液系列进行分析,以吸光度值与溶液中 $\rho(\text{COD})$ 为参数绘制标准曲线。结果显示,COD 测定仪法在 $0 \sim 800 \text{ mg/L}$ 范围内具有良好的线性相关性, $r=0.999\ 8$,见表 1。

2.2 精密度与准确度

对 $\rho(\text{COD})$ 为 $0, 50, 100, 200, 400, 600, 800 \text{ mg/L}$ 的标准溶液分析,平行测定 3 次,计算测定结果的相对标准偏差和相对误差。结果显示:COD 测定仪法测定 COD 的相对标准偏差为 $0.58\% \sim 2.65\%$,相

对误差为 $-2.00\% \sim -0.17\%$,见表 2。满足废水测定要求^[1],方法具有较高的准确性和良好的精密性。

表 1 标准曲线测试结果

样品	1	2	3	4	5	6	7
$\rho(\text{COD})$							
$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	50	100	200	400	600	800
吸光度值	0	0.018	0.041	0.084	0.165	0.249	0.328
标准曲线	$y=0.000\ 4x-0.000\ 3\ r=0.999\ 8$						

表 2 COD 标准溶液测试结果

标准值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准 偏差/%	相对误 差/%
	1	2	3			
50	48	50	49	49	1.00	-2.00
100	99	99	100	99	0.58	-1.00
200	198	199	198	198	0.58	-1.00
400	397	398	399	398	1.00	-0.50
600	597	598	602	599	2.65	-0.17
800	795	798	797	797	1.53	-0.38

2.3 与标准回流法测定结果的比较

选取 4 种不同类型的废水,分别用 COD 测定仪法和标准回流法同步进行平行测定。结果显示:两种方法对不同种类废水进行测定,其测定结果基本一致,测定结果的相对误差为 $-3.37\% \sim 1.41\%$,见表 3。符合废水测定的要求^[1],说明 COD 测定仪法测定的结果可信,用其代替标准回流法是可行的。

2.4 工业废水的最佳消解时间

对不同种类工业废水采用 1.2 步骤分析,消解时间分别设为 $45, 60, 90$ 及 120 min ,并将消解 $45,$

表 3 COD 测定仪法与标准回流法测定的 COD 值比较

废水种类	测定结果/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		二者相对 误差/%
	COD 测定仪法	标准回流法	
医疗废水	172	178	-3.37
纺织废水	144	142	1.41
制药厂废水	95	98	-3.06
印染废水	220	218	0.92

60 及 90 min 时测得的 COD 值与消解 120 min 时测得的 COD 值(真值)进行比较,结果见表 4。

表 4 不同消解时间测定工业废水中的 COD 值比较

样品种类	消解时间/min	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差/%
		1	2		
制药废水 1	45	105	108	106	-33.44
	60	152	152	152	-5.00
	90	158	153	156	-2.50
	120	160	161	160	-
制药废水 2	45	44	39	42	-19.23
	60	56	56	56	7.69
	90	58	54	56	7.69
	120	49	55	52	-
染织废水 1	45	511	501	506	-10.28
	60	560	558	559	-0.89
	90	564	578	571	1.24
	120	563	565	564	-

续表					
样品种类	消解时间/min	测定值/(mg·L ⁻¹)		平均值/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
		1	2		
染织废水 2	45	90	96	93	-33.09
	60	137	135	136	-2.16
	90	133	136	134	-3.60
	120	140	138	139	-

由表 4 可见,工业废水在≥60 min 时相对误差为 -5.00% ~7.69%,满足废水测定要求^[1],故在确保测定结果精密度和准确度的前提下,从节省时间的角度考虑,60 min 为工业废水 COD 测定的最佳消解时间。

2.5 生活污水的最佳消解时间

人类生活过程中产生的污水,主要是粪便和洗涤污水。对生活污水的测定与工业废水测定的方

式相同,测定结果见表 5。

由表 5 可知,生活污水在≥90 min 时相对误差在 -2.94% ~0% 之间,其准确度达到废水测定要求^[1]。故在确保测定结果精密度和准确度的前提下,从节省时间的角度考虑,90 min 为生活污水的最佳消解时间。

表 5 不同消解时间测定生活污水中的 COD 值比较

废水种类	消解时间/min	测定值/(mg·L ⁻¹)		平均值/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
		1	2		
洗涤污水	45	54	50	52	-23.53
	60	60	60	60	-11.76
	90	68	64	66	-2.94
	120	68	67	68	-
生活垃圾污水	45	191	195	193	-11.47
	60	196	196	196	-10.09
	90	218	218	218	0
	120	218	219	218	-
农田污水	45	160	162	161	-13.44
	60	165	163	164	-11.83
	90	181	183	182	-2.15
	120	185	186	186	-

2.6 地表水的最佳消解时间

对地表水的测定与工业废水测定的方式相同,测定结果见表 6。

由表 6 可知,地表水在≥90 min 时相对误差在

-3.95% ~0% 之间,其准确度达到废水测定的要求^[1]。故在确保测定结果精密度和准确度的前提下,从节省时间的角度考虑,地表水的最佳消解时间为 90 min。

表 6 不同消解时间测定地表水中的 COD 值比较

样品种类	消解时间/min	测定值/(mg·L ⁻¹)		平均值/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
		1	2		
西江桥	45	48	51	50	-34.21
	60	57	60	58	-23.68
	90	71	75	73	-3.95
	120	76	76	76	-
环城河	45	67	63	65	-24.42
	60	75	79	77	-10.47
	90	83	85	84	-2.32
	120	86	87	86	-

续表					
样品种类	消解时间/min	测定值/(mg·L ⁻¹)		平均值/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
		1	2		
风泽江	45	42	44	43	-34.85
	60	51	53	53	-19.70
	90	63	66	64	-3.03
	120	66	67	66	-
投醪河	45	162	164	163	-19.31
	60	178	176	177	-12.38
	90	202	201	202	0
	120	201	203	202	-
文理学院	45	156	158	157	-18.65
校内瀑布	60	172	172	172	-10.88
	90	191	192	192	-0.52
	120	193	193	193	-

3 结语

COD 测定仪法具有较好的精密度和准确度，且与标准回流法的测定结果的相对误差较小，具有替代标准回流法的可行性。考虑到工业废水、生活污水、地表水所含有机物组分各异，所需的最佳消解时间不同，本研究通过实验确定工业废水的最佳消解时间为 60 min，生活污水和地表水的最佳消解时间为 90 min。改进后的 COD 测定仪法根据分析水样种类的不同，选择合适的消解时间，缩短了消解用时，使得 COD 测定仪法既保留了标准回流法的优点，简化了操作步骤，同时相对缩短了消解用时。因此，相对于标准回流法，COD 测定仪法更适用于批量较大、水质成份较稳定的监督性监测、应急执法监测等。

[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 版增补版. 北京：中国环境科学出版社，2002：210-213.

[2] 柯细勇，康旭，赵志伟，等. 水质指标 COD 的优缺点及其测量方法发展[J]. 环境科学与技术，2011，34(6G)：255-258.

[3] 国家环境保护总局. GB/T 11914-1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京：中国标准出版社，1990.

[4] 杨启霞，韩吉衢，方东. COD 与回流时间的相关性研究及测定方法改进[J]. 环境科学与技术，2005，28(6)：48.

[5] 温淑瑶，马占青，高晓飞，等. 重铬酸钾法测定 COD 存在问题及改进研究进展[J]. 实验技术与管理，2010，27(1)：43-46，76.

[6] 马红，张晓红. 快速测定法和重铬酸钾法测定水中化学需氧量之比较[J]. 环境科学导刊，2008，27(2)：92-93.

[7] 刘清明，程俊彪. 流动注射法实现 COD 在线快速监测的方法研究[J]. 环境监控与预警，2012，4(1)：20-23.