

分析与监测

不同浓度范围废水 COD 检测条件探讨

汪昆平^{1,2}, 徐乾前¹, 刘苗苗¹, 郭劲松^{1,2}, 杨 林¹, 杨云开¹

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030;

2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400030)

[摘要] 针对一些废水在处理过程中 COD 范围差异大, COD 测定准确度、精密度低的问题, 考察了不同浓度范围影响 COD 测定的关键性因素, 结果显示: 在 440、600 nm 处, Cr(VI) 浓度不适会引起 COD 测定准确度、精密度降低。采用 $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$ 为 0.02、0.05、0.5 mol/L 的重铬酸钾溶液, 分别对 COD 为 0~50、50~150、150~1 500 mg/L 的溶液作标线, 标线的线性回归系数 R^2 均 > 0.999, 平行水样相对偏差为 1.19%~2.61%, 加标回收率为 95.3%~104.4%。

[关键词] COD 测定; 吸光度; 印染废水

[中图分类号] TU991.21; X832 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)07-0078-05

Detection conditions of the COD of wastewater with different concentrations

Wang Kunping^{1,2}, Xu Qianqian¹, Liu Miaomiao¹, Guo Jinsong^{1,2}, Yang Lin¹, Yang Yunkai¹

(1. College of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Department of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Aiming at the problems, such as great COD differences of wastewater, and low accuracy and precision of their determinations, the effects of different concentration ranges on the accuracy and precision of COD determination have been studied. The results show that when the wavelength is at 440, 600 nm, the inappropriate concentration of Cr(VI) can lower the accuracy and precision. When $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.02, 0.05, 0.5$ mol/L solutions are used respectively for making standard curves on 0~50, 50~150, 150~1 500 mg/L of COD respectively. For the standard curves with the concentrations, the linear regression coefficients R^2 of COD with absorbency are greater than 0.999, relative deviation of parallel sample test is 1.19%~2.61% and the recovery rate between 95.3%~104.4%.

Key words: COD determination; absorbency; printing and dyeing wastewater

COD 是反映水体受有机物污染程度的重要指标, 重铬酸钾分光光度法因具有操作简单、试剂用量小、消解时间短的特点广泛用于 COD 的测定。但是, 关于检测条件, 目前不同的文献对其报道存在差异。2008 年国家环境保护总局发布了《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》, 将 15~1 000 mg/L 的 COD 划分为 2 个浓度段, 虽然每个浓度段 COD 测定的相对标准偏差差异都超过 4 倍, 但对特定浓度标准溶液下 COD 的测定, 未提及可能引起相对标准偏差较大的原因, 也没有给出降低相对标准偏差的建议^[1]。本研究结合 HJ/T 399—2007 和美国哈希

COD 测定方法, 考察和分析了自配消解液在不同 COD 范围的测定条件对 COD 测定准确性、精密性影响的特点和规律, 确定了满足测定要求的适宜控制条件。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

仪器: HACH DR2800 型分光光度计; HACH DR200 消解器; HACH COD 消解-比色管(10 mL); LHP-05-H 超纯水器, 重庆力德高端水处理设备研发有限公司; 电子天平, 上海青海仪器有限公司。

[基金项目] 国家科技攻关计划重大项目(2006BAJ08B08); 重庆市自然科学基金项目(CSTC, 2008BB7299); 中央高校基本科研业务基金资助项目(CDJRC10210006)

试剂:重铬酸钾,分析纯,重庆博艺化学试剂有限公司;邻苯二甲酸氢钾,优级纯,天津光复精细化工研究所;硫酸银,分析纯,上海申博化工有限公司;硫酸汞,分析纯,重庆博艺化学试剂有限公司。

1.2 试剂配制

(1) 重铬酸钾溶液。分别配制 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 为 1.5、1.0、0.5、0.1、0.08、0.05、0.02 mol/L 的重铬酸钾溶液。

(2) 硫酸-硫酸银(1%)。向 500 mL 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银试剂,放置 1~3 d 使之溶解。

(3) COD 标准溶液。以 1 g 邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶于 1 L 水中对应的 COD 为 1 776 mg/L 计算,分别配制实验中需要的 COD 标准溶液。

1.3 实验方法

COD 的测定:取 2 mL 水样于 HACH 管中,加入重铬酸钾溶液 1 mL, 硫酸-硫酸银 3 mL, 硫酸汞 0.03 g, 拧紧管帽,充分摇匀,置于预热好的 COD 加热器内,150 ℃下消解 2 h,冷却,摇匀,测定其吸光度,同时做空白实验。

实验方法:根据重铬酸钾氧化有机物反应的电子转移数,确定完全氧化有机物且不同过量程度的重铬酸钾加入量进行实验。对于低浓度段 COD (0~150 mg/L) 水样,加入重铬酸钾的体积为 1 mL、 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 分别为 0.02、0.05、0.08、0.1 mol/L;对于高浓度段 COD (150~1 500 mg/L) 水样,加入重铬酸钾的体积为 1 mL、 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 分别为 0.5、1.0、1.5 mol/L;通过考察分析不同形态铬在不同波长处对水样总吸光度影响的特点和规律,确定满足水样 COD 测定稳定性要求的最佳控制条件。

2 结果与讨论

2.1 不同形态铬对水样总吸光度的影响

不同浓度 $Cr(III)$ 在波长 400~500 nm 间的扫描结果见图 1,扫描间隔为 2 nm。 $Cr(III)$ 的溶液浓度 $c(1/3Cr^{3+})$ 分别为 0.006 25、0.025、0.037 5 mol/L。重铬酸钾与 KHP 反应后 $Cr(VI)$ 转化为 $Cr(III)$,根据反应的电子转移数,相应的 $Cr(III)$ 浓度分别与 25、100、150 mg/L 的水样 COD 相对应。

由图 1 可知,在 400~500 nm 波长范围内,对应于水样 COD 从 25 mg/L 变到 100 mg/L,重铬酸钾氧化所产生的 $Cr(III)$ 的吸光度变化最大只有 0.06 多一点;对应于水样 COD 从 100 mg/L 变到 150 mg/L,重铬酸钾氧化所产生的 $Cr(III)$ 的吸光度变化最大

不超过 0.03; $Cr(III)$ 在 400~500 nm 波长范围内对光吸收较弱,吸光度受 $Cr(III)$ 浓度的影响不敏感。

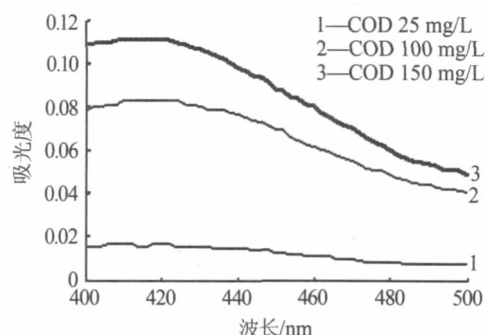


图 1 Cr^{3+} 波长扫描

不同浓度 $Cr(VI)$ 在波长 400~500 nm 间的扫描结果见图 2,扫描间隔为 2 nm。 $Cr(VI)$ 的溶液浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 分别为 0.043 75、0.025、0.012 5 mol/L。重铬酸钾与 KHP 反应后 $Cr(VI)$ 转化为 $Cr(III)$,根据反应的电子转移数,相应的 $Cr(VI)$ 浓度为初始过量重铬酸钾与 KHP 反应后残存重铬酸钾浓度。其中,初始 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05$ mol/L,与残存重铬酸钾浓度对应的水样 COD 分别为 25、100、150 mg/L。

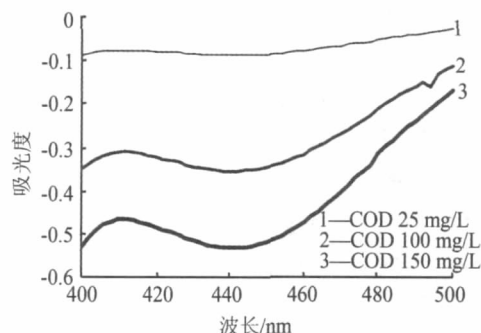


图 2 Cr^{6+} 波长扫描

由图 2 可知,在考察波长范围内,特别是 440 nm 处,对应于水样 COD 从 25 mg/L 变到 100 mg/L,初始 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05$ mol/L 的重铬酸钾完全氧化水样后残余的 $Cr(VI)$ 的吸光度差异达到 0.26;对应于水样 COD 从 100 mg/L 变到 150 mg/L,水样完全氧化后残余的 $Cr(VI)$ 吸光度差异为 0.18。在此波长范围内 $Cr(VI)$ 对光有较强的吸收,水样吸光度受 $Cr(VI)$ 浓度的影响很敏感。

将图 1、图 2 叠加得到相应的 $Cr(III)$ 和 $Cr(VI)$ 共存时体系吸光度随波长的变化,见图 3。

由图 3 可以看出,相应吸光度曲线之间的差异以及随波长、浓度变化的敏感性与图 2 类似。对于相同水样,加入足够量重铬酸钾,一方面,应生成的 $Cr(III)$ 的量不会有太大的差异,另一方面,在 440 nm

波长处, Cr(III) 对光的吸收较弱且不敏感, 水样总吸光度受 Cr(VI) 影响较大, Cr(VI) 加入过程的波动因素对 COD 测定存在较大影响。

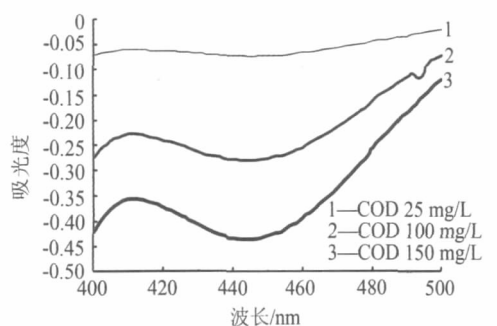


图3 Cr^{3+} 吸光度增加与 Cr^{6+} 吸光度减少的叠加

研究表明, 在 600 nm 波长处 Cr(III) 有较强的光吸收^[2], 可用于 Cr(III) 的测定。但是, 对于低浓度段 COD 水样, 水样中有机物将 Cr(VI) 还原生成 Cr(III) 的量较低, 反映 Cr(III) 浓度的吸光度也较低, 进而受环境、仪器、人为操作波动因素影响较大。

对于高浓度段 COD 水样, 加入足够量的重铬酸钾会有较高浓度的 Cr(III) 产生, 而在 600 nm 波长处 Cr(III) 有较强光吸收、 Cr(VI) 不吸收^[2], 反映 Cr(III) 浓度的吸光度受环境、仪器、人为操作等波动因素的影响较小, 因此, 对高浓度段 COD 水样 COD 测定的适宜波长为 600 nm。

2.2 低浓度段 (COD 0~150 mg/L) 水样 COD 测定

2.2.1 440 nm 处操作条件对水样吸光度测定影响

(1) 操作条件对水样吸光度测定的影响。

表2 重铬酸钾加入量对 COD 为 50 mg/L 水样吸光度波动性的影响

$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	平行样吸光度测定值						相对标准偏差
0.02	-0.157	-0.158	-0.158	-0.156	-0.152	-0.156	1.427
0.05	-0.167	-0.167	-0.171	-0.173	-0.158	-0.170	3.148

由表 2 可以看出, 对于 COD 比较低的水样, 在保证有机物氧化完全的基础上, 加入的重铬酸钾浓度低, 水样吸光度数据的离散性就小、波动就小。所以, 在进行水样 COD 测定的时候, 加入的重铬酸钾浓度应尽量与水样 COD 大小匹配。

(2) 适宜的测定条件。

当重铬酸钾投加浓度 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.02$ mol/L, COD 为 10~50 mg/L 时, 水样 COD 与吸光度的变化关系如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 标线的 $R^2=0.9997$, 说明通过吸光度可以很精确地反映水样 COD。根据重铬酸钾与 KHP 反应的电子转移数, 对于本实验规定的水样

对不同的 COD 水样, 在加入使 KHP 完全氧化且存在不同过量程度的重铬酸钾的情况下, 其吸光度的变化见表 1。

表1 波长 440 nm 处重铬酸钾浓度与 COD、吸光度的变化关系

重铬酸钾 浓度/ (mol·L ⁻¹)	吸光度值					拟合直线 方程
	COD/(mg·L ⁻¹)					
	50	75	100	125	150	
0.05	-0.167	-0.255	-0.331	-0.417	-0.489	y=-302.28x; R ² =0.998 3
0.05	-0.171	-0.254	-0.327	-0.420	-0.493	y=-301.14x; R ² =0.998 2
0.08	-0.164	-0.254	-0.340	-0.412	-0.484	y=-303.35x; R ² =0.996 1
0.08	-0.183	-0.235	-0.321	-0.398	-0.462	y=-315.69x; R ² =0.987 1
0.1	-0.150	-0.262	-0.320	-0.427	-0.465	y=-307.85x; R ² =0.978 0
0.1	-0.158	-0.242	-0.335	-0.397	-0.499	y=-305.5x; R ² =0.995 3

注: x 为水样加入重铬酸钾反应后的吸光度, y 为水样 COD。

从表 1 可以看出, 随着加入的重铬酸钾溶液浓度的增大, 测得的数据相对于拟合直线的偏离程度增加 (R^2 减小), 拟合直线斜率的波动性也增加; 相同 COD 水样吸光度离散程度增大, 因此重铬酸钾浓度对水样吸光度的波动影响显著。可使测得数据相对于拟合直线的偏离程度最小、拟合直线斜率的波动性最小的重铬酸钾的加入浓度为 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05$ mol/L。

COD 为 50 mg/L 的水样, 当重铬酸钾的加入浓度 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 分别为 0.02、0.05 mol/L 时, 其吸光度变化如表 2 所示。

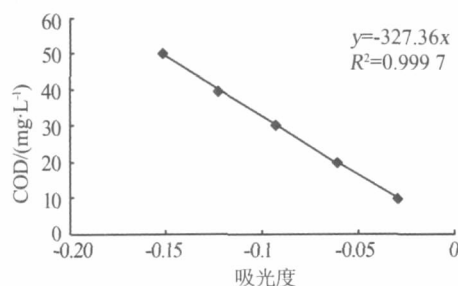


图4 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.02$ mol/L 时低浓度段 COD (0~50 mg/L) 与吸光度的关系

体积和试剂加入体积, 完全氧化 COD=50 mg/L 的 KHP 需加入重铬酸钾的浓度 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0125$ mol/L, 为确保 KHP 完全氧化, 需考虑过量投加重铬

酸钾,根据标线所达到的 R^2 值,确定重铬酸钾投加浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

当重铬酸钾投加浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05 \text{ mol/L}$, COD 为 50~150 mg/L 时,水样 COD 与吸光度的变化关系见图 5。

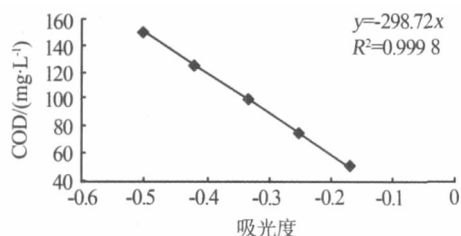


图 5 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05 \text{ mol/L}$ 时低浓度段 COD (50~150 mg/L) 与吸光度的关系

表 3 低浓度段 COD 测定结果与国标法测定结果的比较

条件	平行样 COD 测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					COD 平均值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		标准偏差/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
1	61.8	59.7	60.8	59.5	59.2	60.5	60.3	0.95	1.58
1-GB	59.1	60.6	62.3	61.4	60.1	59.8	60.6	1.30	2.15
2	22.5	24.3	23.2	23.5	23.3	22.9	23.3	0.61	2.61
2-GB	23.6	23.0	22.1	21.9	23.5	24.1	23.0	0.77	3.80

注:条件 1 指 COD 在 50~150 mg/L, $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 为 0.05 mol/L; 条件 2 指 COD 在 0~50 mg/L, $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 为 0.02 mol/L。

根据表 3 结果,进行 F 检验与方差分析(显著性水平 $\alpha=0.05$),结果表明,COD 测定结果与国标法测定结果无显著差异。加标回收结果表明,其加标回收率为 95.3%~104.4%,表明 COD 测定结果的准确度和精密度都较高。

2.2.2 600 nm 处测定条件对水样吸光度测定影响

对于 COD 为 50~150 mg/L 的水样,利用反应产生的 Cr(III) 在 600 nm 处的光吸收,在 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05 \text{ mol/L}$ 的条件下进行 COD 的测定,结果见表 4。

表 4 波长 600 nm 处吸光度与 COD 关系

编号	吸光度值 COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					拟合直线方程
	50	75	100	125	150	
平行样 1	0.021	0.031	0.044	0.051	0.061	$y=2412.0x$; $R^2=0.9920$
平行样 2	0.020	0.033	0.041	0.052	0.057	$y=2480.0x$; $R^2=0.9776$
平行样 3	0.021	0.032	0.042	0.053	0.059	$y=2429.4x$; $R^2=0.9886$
平行样 4	0.022	0.031	0.042	0.050	0.060	$y=2457.3x$; $R^2=0.9937$

根据表 4 经计算可知,对 COD 分别为 50、75、100、125、150 mg/L 的水样,测定结果的相对标准偏差分别为 3.89%、3.02%、2.90%、2.51%、2.88%。

由表 4 可以看出,在 600 nm 处,对于 COD 为 50~150 mg/L 的水样,各组数据拟合直线斜率及线性

由图 5 可以看出,通过吸光度可以很精确地反映水样 COD。根据重铬酸钾与 KHP 反应的电子转移数,对于本实验规定的水样体积和试剂加入体积,完全氧化 COD=150 mg/L 的 KHP 需加入重铬酸钾的浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.0375 \text{ mol/L}$,为确保 KHP 完全氧化,需考虑过量投加重铬酸钾,根据标线所达到的 R^2 值,确定重铬酸钾投加浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05 \text{ mol/L}$ 。

6-硝基-1,2 重氮氧基萘-4-磺酸是制造酸性媒介染料的中间体,采集其生产废水,以稀释后的废水平行样进行 COD 测定。COD 测定结果与国标法^[3]测定结果的比较如表 3 所示。

回归系数 R^2 均存在明显差异,低 COD 水样吸光度数据离散程度比高 COD 水样大;低 COD 水样吸光度值波动性造成的影响比高 COD 水样大。对于 COD 为 0~50 mg/L 的水样,当采用 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.02 \text{ mol/L}$ 时,也存在类似的情况。如前所述,在 600 nm 波长处,虽然 Cr(III) 有较强的光吸收^[2],但低浓度段 COD 水样将 Cr(VI) 还原生成 Cr(III) 的量较低,吸光度受环境、仪器、人为操作波动因素影响较大。因此,对于低 COD 水样,在波长 440 nm 处进行 COD 测定比在波长 600 nm 处更合适。

2.3 高浓度段(COD 为 150~1 500 mg/L)水样 COD 测定

对于高 COD 水样,重铬酸钾被还原生成 Cr(III) 的浓度较高,所以高 COD 水样的 COD 适合在 600 nm 波长处测定。

对 COD 为 150~1 500 mg/L 的水样,在加入使 KHP 完全氧化且存在不同过量程度的重铬酸钾的情况下,其吸光度的变化见表 5。根据重铬酸钾与 KHP 反应的电子转移数,对于本实验规定的水样体积和试剂加入体积,完全氧化 COD=1 500 mg/L 的 KHP 需加入重铬酸钾的浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.375 \text{ mol/L}$,为确保 KHP 完全氧化,考虑过量投加重铬酸钾,其浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 分别为 0.5、1.0、1.5 mol/L。

表 5 重铬酸钾浓度与吸光度、COD 之间的关系

重铬酸钾 浓度/(mol·L ⁻¹)	吸光度值						拟合直线方程
	COD/(mg·L ⁻¹)						
	150	300	600	900	1 200	1 500	
0.5	0.056	0.116	0.243	0.369	0.492	0.607	y=2 458.9x; R ² =0.999 7
0.5	0.056	0.117	0.242	0.368	0.490	0.605	y=2 467.0x; R ² =0.999 8
1.0	0.059	0.119	0.247	0.372	0.490	0.610	y=2 448.7x; R ² =0.999 8
1.0	0.057	0.125	0.243	0.382	0.493	0.614	y=2 427.1x; R ² =0.999 2
1.5	0.049	0.124	0.245	0.371	0.502	0.609	y=2 435.0x; R ² =0.998 2
1.5	0.049	0.111	0.240	0.368	0.501	0.613	y=2 440.4x; R ² =0.998 7

从表 5 可以看出,在加入的重铬酸钾过量程度不是很大,即 $c(1/6K_2Cr_2O_7) \leq 1.0$ mol/L 时,水样 COD 随吸光度变化的线性关系及直线斜率的稳定性均较好,拟合直线可用经过原点的直线表示,斜率差异最大不超过 2%。当加入的重铬酸钾过量程度较大时,如 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=1.5$ mol/L,其数据点偏离拟合直线程度相对较大。所以,水样 COD 测定所加

入的重铬酸钾以过量程度较小为宜。

综合考虑,在高浓度段(COD 为 150~1 500 mg/L)水样 COD 的测定采用 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.5$ mol/L 重铬酸钾较为适宜。

采集不同时段 6-硝基-1,2 重氮氧基萘-4-磺酸生产废水,稀释后得平行样进行 COD 测定。COD 测定结果与国标法^[3]测定结果的比较如表 6 所示。

表 6 高浓度段 COD 测定结果与国标法测定结果的比较

条件	平行样 COD 测定值/(mg·L ⁻¹)						COD 平均值/(mg·L ⁻¹)	标准偏差/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
1	472.2	488.0	477.5	482.8	480.2	474.9	479.3	5.69	1.19
1-GB	465.4	493.7	470.1	476.9	468.2	485.9	476.7	11.11	2.33

注:条件 1 指 COD 为 150~1 500 mg/L,加入的重铬酸钾浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.5$ mol/L。

根据表 6 的结果,进行 F 检验与方差分析(显著性水平 $\alpha=0.05$),结果表明,COD 测定结果与国标法测定结果无显著差异。加标回收结果表明,其加标回收率为 95.3%~102.2%,表明 COD 的测定可达到较高的准确度和精确性。

3 结论

(1)对于低浓度段 COD(0~150 mg/L)水样,其 COD 适合在 440 nm 波长处测定;当加入的重铬酸钾浓度与水样 COD 大小不匹配时,将导致吸光度发生较大的波动;采用 $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 为 0.02、0.05 mol/L 的重铬酸钾溶液,分别对 COD 为 0~50、50~150 mg/L 的水样进行 COD 测定,能够获得较高的精密度与准

确度,且测定结果的稳定性好。

(2)对于高浓度段 COD(150~1 500 mg/L)水样,其 COD 适合在 600 nm 波长处测定,较理想的重铬酸钾投加浓度为 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.5$ mol/L。

[参考文献]

- [1] HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
- [2] 韦连喜,何艳,李朝晖.分光光度法测 COD 的应用研究[J].环境科学与技术,2004,27(5):33-34.
- [3] GB 11914—1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].

[作者简介] 汪昆平(1965—),2005 年毕业于重庆大学,博士,副教授。电话:13983899523, E-mail: hjwkp@126.com。

[收稿日期] 2011-03-24(修改稿)

·简讯·

青岛市蓝色经济区加快建设海水淡化项目

青岛市政府日前举行了青岛市蓝色经济区建设情况新闻发布会,会上介绍了在青岛市蓝色经济区建设中,一个重要的民生工程就是扩大海水直接利用范围和规模,探索淡化海水进入市政管网进行城市供水的运营模式。青岛市有关方面与西班牙合作建设的百先海水淡化项目将成为青岛市蓝色经济区建设中的重要内容,预计日处理海水能力将达

10 万 t。百先海水淡化项目位于李沧区印江路,目前主体工程已经完成。今年设备将运送到工厂,年底开始调试。明年,青岛市居民可以通过家中水龙头喝到淡化海水。百先海水淡化项目建成投产后,可满足青岛 50 万人的日常生活用水需求。

(本刊通讯员沈镇平供稿)