

分析测试

微波消解光度法快速测定无挥发性
废水的化学需氧量吴学深^{1,2}, 夏东升¹, 陆晓华², 曾庆福¹

(1. 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:介绍了一种微波消化制样、分光光度快速测定无挥发性废水化学需氧量的新方法, 确定了微波功率 250 W, 硫酸 硫酸银溶液 10 mL, 消解时间为 10 min 为最佳消解条件, 并于 351 nm 波长处分光光度测定过量 Cr() 的浓度, 结果表明, 吸光度与 COD 值在 0 ~ 400 mg/L 范围内呈良好的线性关系, 能有效排除 Cl⁻ 的干扰, 实际水样测定结果的准确度达到 99%, 精密度小于 4%, 加标回收率达到 98.7%。并与经典重铬酸钾回流法进行了对比, 证实了两种方法处于同一种水平。

关键词: COD; 微波消解; 光度法

中图分类号: X 783 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671 - 3206 (2005) 08 - 0503 - 03

Rapid photometric determination of COD in no-volatility
in waste water with microwave heating sample digestionWU Xue-shen^{1,2}, XIA Dong-sheng¹, LU Xiao-hua², ZENG Qing-fu¹

(1. Institute of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper introduced a new spectrophotometric method for high-speed measurement of COD of no-volatility waste water by using microwave-heating. The optimal condition of digestion was obtained, which indicated that the power of microwave is 250 W, the volume of sulfuric acid and argentine sulfate is 10 mL and the time of digestion is 10 min. The surplus Cr() was determined in 351 nm wavelength by spectrophotometric method and the results showed that values of absorbance and COD are in good linear relation when COD value is 0 ~ 400 mg/L, the interference of Cl⁻ can be removed efficiently, the accuracy is 99%, the precision of the method is less than 4%, and the recovery is 98.7%. The comparison between this method and conventional refluxing method was carried out and testified that two methods are on the same level.

Key words: COD; microwave digestion; spectrophotometry

在水质监测中, 化学需氧量 (COD) 对水质监测有非常重要的意义。目前, 我国测定 COD 的标准方法是重铬酸钾回流法 (GB11914-89)^[1]。该法准确可靠, 但存在测定时间长、操作繁琐等不足^[2]。近年来, 快捷、省试剂、污染小、结果可靠的微波消解法测定 COD 日益引起人们的重视。但由于使用聚四

氟乙烯作消解管, 造价昂贵, 且消解完毕仍需标准硫酸亚铁铵溶液回滴^[3]。本文采用微波消解与光度法结合测定无挥发性废水的 COD, 用普通锥形瓶代替消解管, 反应速度快、操作简便易行、试剂用量少, 适合大批量无挥发性水样分析。并与标准回流法比较, 测定结果一致。

收稿日期: 2005-06-30

基金项目: 国家 863 基金资助项目 (2002AA601300)

作者简介: 吴学深 (1980 -), 男, 湖北房县人, 华中科技大学在读硕士研究生, 师从曾庆福教授和陆晓华教授, 研究方向为水质监测和污染控制。电话: (027) 87611776, E-mail: wxs1980711@163.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

重铬酸钾标准溶液 (0.2500 mol/L):称取预先在 120 ℃下烘干 2 h 的基准重铬酸钾 12.258 g 溶于水中转入 1 L 容量瓶,用水定容。

邻苯二甲酸氢钾标准溶液:基准邻苯二甲酸氢钾在 110 ℃下烘干 2 h 后于干燥器中冷却,称取 0.4253 g 再用水溶解并定容于 1 L 容量瓶中,则为 500 mg/L 的 COD 标准溶液,用时现配。

硫酸 硫酸银溶液:500 mL 浓硫酸中加入 7 g 硫酸银,放置 1~2 d 后使用。

硫酸汞 (碾成粉末状),分析纯。

Cary 50 型紫外-可见分光光度计 (美国 Varian 公司);格兰仕普通家用微波炉。

1.2 实验方法

准确移取待测水样 10 mL 于 50 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 硫酸汞,再加入 5 mL 重铬酸钾溶液和 10 mL 硫酸 硫酸银溶液,充分混匀,放入微波炉中,调整微波功率为 250 W,消解 10 min,取出,冷却至室温,稀释 50 倍,在波长 351 nm 处,以蒸馏水为参比,用分光光度测定过量的重铬酸钾,并作空白校正。

2 结果与讨论

2.1 最佳消解条件实验

采用不同浓度的邻苯二甲酸氢钾溶液进行消化条件实验。根据分析,选择三因素三水平设计表头 (见表 1)。并分别统计求出三个因素中相同水平的平均结果和极差。

表 1 微波消化三因素三水平

Table 1 Three factors and three levels of microwave digestion

水平	A	B	C
	微波功率 /W	消解时间 /min	硫酸 硫酸银用量 /mL
1	500	8	10
2	300	10	15
3	250	12	20

结果表明,A 因素相同水平中平均结果极差最大,A 为主要因素;水平 A₁、B₂、C₁ 分别在三个因素的水平中平均测定结果最高,即微波功率 250 W,消解时间 10 min,硫酸 硫酸银用量 10 mL 为最佳消解条件。

2.2 重铬酸钾溶液吸收曲线

移取重铬酸钾溶液 10 mL 于 50 mL 锥形瓶中,按试验方法在波长为 200~600 nm 范围内绘制吸收曲线 (见图 1)。

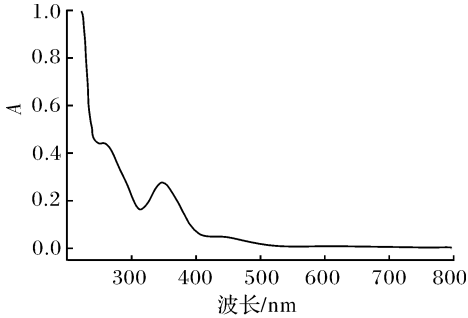


图 1 重铬酸钾吸收曲线

Fig 1 Absorbing curve of potassium dichromate

由图 1 可知,在硫酸介质中,重铬酸钾溶液在 256、351、437 nm 处有吸收峰。对三个波段均绘制标准曲线,进行比较。

2.3 标准曲线与线性范围

分别吸取 COD 理论值为 0、100、200、250、300、400 mg/L 的标准系列,均按实验方法进行消解后测定三个波长处的吸光度,空白校正后,计算回归方程,结果见表 2。

表 2 不同波长处的回归方程比较

Table 2 Regression equation comparison of different wavelength

吸收波长 /nm	回归方程	相关系数 r
256	$A = 0.7844 - 7 \times 10^{-4} \text{COD}$	0.9986
351	$A = 0.5338 - 5 \times 10^{-4} \text{COD}$	0.9996
437	$A = 0.0811 - 7 \times 10^{-5} \text{COD}$	0.9991

结果表明,351 nm 波长处效果最好。如图 2 所示,当 COD 在 0~400 mg/L 的范围内时,吸光度与 COD 值呈良好的线性关系,可根据消解后重铬酸钾的吸光度求得水样的 COD 值。

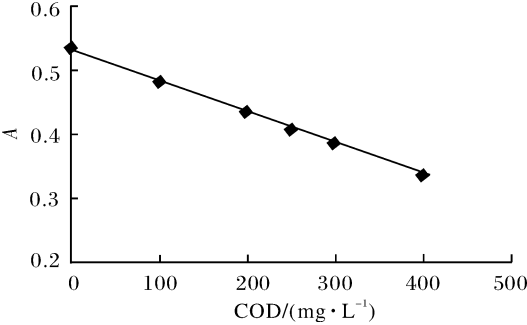


图 2 351 nm 波长处标准曲线

Fig 2 Standard curve of 351 nm wavelength

2.4 Cl⁻ 的干扰和排除

Cl⁻ 的干扰包括 Cl⁻ 的氧化、形成 AgCl 沉淀、Cl⁻ 与 Cr³⁺ 的配合、消耗氧化剂、降低催化剂浓度、影响吸收曲线和测定结果^[4]。本法对不同浓度 Cl⁻ 的干扰进行了实验 (见表 3)。

表 3 含 Cl⁻ 标准水样 COD 的测定

Table 3 Detem nation of standard samples contain ing Cl⁻

标样浓度 /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ 浓度 /(mg·L ⁻¹)	实际测定 COD 值 (5 次)						平均值	相对误 差 /%	相对标准 偏差 /%
100	300	102.1	97.9	101.0	102.9	98.1	100.4	0.4	2.5	
300	700	298.5	303.5	300.5	299.4	304.7	301.3	0.4	1.6	
400	1000	398.4	397.9	399.6	400.1	397.8	398.8	0.3	1.5	

实验表明,当 Cl⁻ 浓度低于 1000 mg/L 时,在水样消解前加入 0.2 g 硫酸汞能有效抑制 Cl⁻ 的氧化,防止 AgCl 沉淀生成,消除对比色的影响。

2.5 精密度和准确度实验

分别取 COD 浓度为 250 mg/L 和 400 mg/L 的标准水样,做平行实验,验证本方法的准确度和精密度(见表 4)。

表 4 本方法的精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy of the method

标样浓度 /(mg·L ⁻¹)	5 次平行测定结果						平均值	相对误 差 /%	相对标准 偏差 /%
250	255.2	246.4	250.4	251.2	250.8	250.8	250.8	0.3	1.43
400	400.8	401.2	400.0	398.8	395.2	399.2	399.2	-0.2	1.74

由表 4 可知,本方法的精确度和精密度均较好,方法可行。

2.6 实样对比及回收实验

分别取不同的水样(100 mL)按本法和经典法(重铬酸钾法)分析,并加入适量标准邻苯二甲酸氢钾试剂 0.0170 g(COD 为 200 mg/L)做回收实验,结果见表 5。

由表 5 可知,两种方法的测定结果基本一致,本法测定结果的平均回收率为 97.8%,相对标准偏差小于 4%,符合检测分析方法的要求。

表 5 水样分析与回收实验 (n = 5)

Table 5 Analysis of samples and test of recovery

水样名称	本法 /(mg·L ⁻¹)	RSD /%	回收率 /%	重铬酸钾法 /(mg·L ⁻¹)	RSD /%	回收率 /%
染料废水 1	786.4	2.61	97.5	791.6	2.35	98.1
染料废水 2	564.2	3.78	97.4	566.8	2.94	97.8
生活污水 1	399.9	1.66	99.1	402.1	1.35	98.4
生活污水 2	334.0	1.63	98.2	331.9	1.94	98.3

2.7 实验结果显著性检验

对以上四个水样的两种方法的测定结果进行 F 检验与 t 检验,F 值为 1.02,远小于 F_表(F_表 = 6.39, P = 95%,双边)^[5]。t 值为 0.11,远小于 t_表(t_表 = 3.355, P = 95%,双边),均无显著性差异,两组数据间不存在系统误差,证明两种方法处于同一水平,微波消解光度法具有良好的准确性,能满足一般水样的分析要求。

3 结论

微波消解光度法测试成本低、操作简单、试剂用量小、速度快、测定的准确度和精密度均较好,适用于大批量无挥发性水样的测定,可作为经典重铬酸钾回流法的替代方法。

参考文献:

[1] GB11914-89 水质、化学需氧量的测定:重铬酸盐法[S].

[2] 刘帅霞,邢天来,董晓琳. 化学需氧量的三种测定方法的比较[J]. 中国给水排水,2004,20(1): 95-97.

[3] 高尚阳,管 棣,胡运良. 微波加热快速测定环境水样中的 COD_{cr}[J]. 环境科学,1994,13(1): 79-80.

[4] 艾 智. 微波消化光度法测定化学需氧量[J]. 理化检验 2 化学分册,2000,36(7): 299-301.

[5] 武汉大学. 分析化学(第三版)[M]. 北京:高等教育出版社,1995.

(上接第 491 页)

3 结论

以十四酸为原料,通过上述合成工艺路线所得化合物(3)经过元素分析和 R、¹H NMR 表征确证为 α-(对硝基苯氧基)十四酸酐肼。

参考文献:

[1] 水 川,裕 树. 1H 吡唑 [5,1-C][1,2,4]三唑化合物的合成方法[P]. JP:平 3-220191, 1991-09-27.

[2] Nobuo F. Recent advances in magenta coupler technologies[J]. J Soc Photogr Sci Tech, 1992,55(3): 192-198.

[3] Tadahisa S, Toshio K. A novel heterocyclic magenta dye-forming coupler for color photographic: Synthesis of 1H-

pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole[J]. J Synth Org Chem, 1991,49(6): 541-553.

[4] 孙立成,杨锦宗. 二当量品成色剂的最新进展[J]. 感光材料,1989,(1): 8-13.

[5] Koshevar V D, Sergeev B I, Yakovlev A A, et al Adhesive application of images[P]. SU: 207809, 1986-01-30.

[6] Iijima T, Kumashiro K, Kashiwagi H, et al Silver halide color photographic material[P]. EP: 178788, 1986-04-23.

[7] 李春荣,刘 江. α-十四酸衍生物的合成[J]. 陕西化工,1997,26(3): 26-27.