

HACH 仪器法与回流法测定 COD 的对比实验

皮仙宏 (云南省环境监测中心站, 云南 昆明 653400)

摘要: 化学需氧量测定方法是否快捷、准确, 决定了水质监测/检验的工作效率及数据的可靠性。HACH 仪器法操作简单、数据可靠, 具有测定范围广、试剂用量小、对环境二次污染小等优点。

关键词: 化学需氧量; HACH COD 测定仪; 监测分析

中图分类号: X83 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006—947X (2004) 增—0196—02

化学需氧量是衡量水体中有机物相对含量的一个重要的指标, 因而, 找到准确便捷的测定化学需氧量的方法就成了水质监测/检测工作者的研究重点。

1 测量原理

用强氧化剂(重铬酸钾)氧化水中的有机物, 计算出与水中有机物等价的氧量。当污水中只含有可被微生物降解的有机物, 且不含有毒物质时, COD 测定结果可以生物需氧量(BOD)提供很好的依据。

经典回流法采用在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 并在强酸介质下以银盐作催化剂, 经沸腾回流后, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

美国 HACH 公司制造的 COD 测定仪原理为: 采用已知浓度的重铬酸钾溶液在硫酸—硫酸银作用下在封闭反应瓶中被还原, 在一定波长下测定重铬酸钾的吸光值, 仪器自动将吸光值转换成消耗氧的质量浓度。

2 两种方法的比对实验

2.1 实验试剂

(1) 回流法: 0.2500mol/L 重铬酸钾溶液, 约 0.1mol/L 硫酸亚铁铵溶液(临用前用重铬酸钾溶液标定), 1% 硫酸—硫酸银溶液, 硫酸汞粉末或晶体, 试亚铁灵指示液。

(2) HACH 仪器法: 试剂随仪器配带。

2.2 实验过程

(1) 回流法: 取 20.00ml 混合均匀水样置于

50ml 回流瓶中, 加入 10.00ml 重铬酸钾标准溶液及数粒玻璃珠, 连接冷凝管, 从冷凝管上口慢慢加入 30ml 硫酸—硫酸银溶液, 混匀后加热回流 2h。冷却后以试亚铁灵作指示剂、用硫酸亚铁铵溶液滴定至红褐色。并以 20.00ml 蒸馏水按同样步骤作空白试验, 以硫酸亚铁铵溶液消耗量计算结果。

(2) HACH 仪器法: 将加热器升温至 150℃, 在装有试剂的反应瓶中加入 2.00ml 水样, 另加入 2.00ml 蒸馏水作空白, 定时加热 2h 冷却至室温后比色读取结果。

2.3 实验结果

分别使用 HACH 仪器法和回流法对已知样、未知样、污水等不同的样品进行测定, 结果见表 1。

表 1 HACH 仪器法与经典回流法测定结果对照

理论值	HACH 仪器法测定结果	经典回流法测定结果
152 (±6) mg/L (已知样编号为 3190127)	151mg/L	153.7mg/L
179 (±6) mg/L (已知样编号为 250001 - 8800134)	172mg/L	178.5mg/L
考核未知样	236mg/L	236.8mg/L
某污水处理 厂样品	处理前 367mg/L	363.2mg/L
	处理后 54mg/L	50.4mg/L

由表 1 可知, HACH 仪器法测定已知样偏差 < 5%, 结果准确可靠。

2.4 用邻苯二甲酸氢钾标准液检查 HACH 仪器法测定的精确度

标准液配制方法: 将干粉状邻苯二甲酸氢钾(KHP)在 105—110℃烘干 1—2h, 称取 850mg, 用去离子水溶解, 稀释至 1L。该溶液相当于 1000mg/L 的 COD 标准贮备液。

表 2 精确度测度

量程 (mg/L)	贮备液取 用量 (ml)	理论值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	相对偏差
0~40	3.00	30	32 29	30.5	4.9%
0~150	10.00	100	103 106	104.5	1.4%
0~1500	100.00	1000	990 1021	1005.5	1.5%

由表 2 知, 精确度测定符合要求。

3 讨论

(1) 经典回流法除常用实验室仪器外还需: 全玻璃回流装置、加热装置、酸式滴定管等, 使用过程中需大量回流水, 所需试剂用量较大, 故对环境造成的二次污染影响较大。

HACH COD 测定仪体积小, 对实验环境要求不高, 无回流水限制, 由以下参数可看出其优点:

温度调节范围: 100~155℃

定时器: 定时时间 0~120min, 带有警铃和自动关闭系统

加热箱: 可拆卸式, 黑色铝, 11.4cm × 11.4cm × 6.3cm

外型尺寸: 20.3cm 长, 12cm 宽, 30.5cm 高

重量: 净重 3.5Kg

与经典回流法比较, COD 测定仪测定步骤较回流法更简单, 只需将少量的水样滴入装有包括催化剂和氯补偿剂的试剂 (该试剂随仪器配带) 反应瓶中, 然后对反应瓶加热 2h 并冷却至室温后比色直接读取结果。省去了硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾、再由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度的烦琐过程; 仪器还带有定时器, 其加热过程自动完成, 与回流过程相比, 大大节省了人力、物力、财力; 其警铃和自动关闭系统, 使用起来十分省时、省力, 充分体现了人性

化。总体而言, HACH COD 仪器具有使用便捷、操作简单, 试剂用量小, 对环境造成的二次污染影响较小等优点。

表 3 HACH 仪器法与经典回流法试剂用量对照

	重铬酸钾溶液 (ml)	硫酸-硫酸银溶液 (ml)	回流水	样品 (ml)
HACH 仪器法	0.75	2.25	不需要	2.00
回流法	25.00	30	需大量 自来水	20.00

(2) 与回流法相比, HACH 仪器法测定范围更广

表 4 HACH 仪器各量程的最低检出限

量程范围 (mg/L)	最低检出限 (mg/L)
0~40	0.2
0~150	2
0~1500	23

采用回流法未经稀释水样的测定上限是 700mg/L, 低于 10mg/L 时测定准确度较差; 由表 3、表 4 可以看出, HACH 仪器法测定范围更广, 可根据不同水样选择不同量程, 从而避免了因稀释水样带来的误差, 同时也能保证低含量样品的测定准确。

(3) 测定 COD 时, 氯是主要的干扰物质。HACH 仪器法在每个反应瓶中加入硫酸汞, 以消除氯干扰。如果水样中氯含量高, 稀释水样; 如果水样 COD 值很低, 不宜稀释, 加入 0.5g 硫酸汞, 则会产生沉淀干扰比色测定, 但对滴定法测定无影响。因此, 在水样中含有大量氯且 COD 值很低的情况下, 仍然可用 HACH 仪器法, 只需将比色这一步骤换成滴定即可。

Comparative Experiment on Determining COD by HACH Instrument and Backflow

PI Xian - hong

(Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034, China)

Abstract: Chemical oxygen demand is an important index in water quality monitoring and detecting. Whether the determining method is quick and accurate or not directly decides the reliability of monitoring data and the work efficiency. COD detector made by HACH company is characterized by simple operation and reliable data, and has such advantages as wider determination range, less reagent used, and less secondary pollution to environment.

Key words: COD; HACH COD detector; monitoring analysis