

# COD测试方法分析及若干问题探讨

何导天

(珠海市环境保护监测站,广东 珠海 519000)

**[摘要]** 化学需氧量(COD)是水质分析与监测的主要指标之一,能够有效反映废水有机污染的程度。文中介绍了当前3种主要的COD测试方法,并比较分析了它们的优缺点;同时概述了COD快速测定法和分光光度法。最后,提出了COD测试中的一些注意事项。

**[关键词]** 化学需氧量;测试;快速测定法;分光光度法

## Analysis and Discussion of Some Problems for Methods of Determining COD

He Daotian

(Zhuhai Station of Environmental Monitoring, Zhuhai 519000, China)

**Abstract:** Chemical oxygen demand (COD) is one of routine analysis indexes on water quality and reflects water organic pollution effectively. In this paper, three kinds of main method of determining COD introduced and the pluses and minuses to them have been compared with analysing. At the same time, fast methods and spectrophotometric methods determining COD have been summarized. Finally, some attentive proceedings during determining COD are put forward.

**Keywords:** chemical oxygen demand; testing; fast measurement; spectrophotometry

水环境监测中水质分析项目主要有: COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、pH等。其中COD(化学需氧量, Chemical Oxygen Demand)是工业污水和天然水有机物污染的重要评价指标之一,在水质监测和废水处理过程中是一种必测指标。

COD是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时消耗氧化剂的量,它反映了水体受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。无论是有机废水、石化废水、燃料废水、印染废水、制药废水、皮革废水,还是生活污水,都必需经过处理,使其COD值达到环境排污标准要求才允许排放。因此,在日益注重环保的今天,对COD指标的测试就显得尤为重要。

### 1 COD测试主要方法

我国对COD测试方法的研究比较早,最近几年,对COD测试的研究更为活跃,测试手段正不断发展更新,方法相互渗透。COD测试方法有多种:如重铬酸钾法、库仑法、高锰酸钾法、微波法、HACH比色法、闭管回流消解-分光光度法等。其中滴定法(即传统的回流法),是目前实验室普遍采用的一种方法,同时也是我国环境监测标准中规定的测试方

法<sup>[1]</sup>;另外,近年来在欧洲许多地方广泛采用了比色法,比色法测试COD是荷兰人根据比尔定律创造的简便快捷的方法,该方法省时、省力、所需试剂的种类以及消耗试剂量极少,特别适用于经常性的或大批量样品的测定,同时具有很好的重复性<sup>[2]</sup>。笔者就目前3种比较成熟的COD测试方法(回流滴定法、微波法、HACH比色法)进行比较分析,详见表1<sup>[3]</sup>。

### 2 COD测试新方法

由于传统的COD(回流滴定法或重铬酸钾法)测定方法存在着工作量大,消耗试剂多,测试时间长等不足,许多科研人员针对传统COD测试方法的不足,做了大量的改进研究工作,也相继研究开发出了多种COD测试新方法。

#### 2.1 快速测定法

任淑香等<sup>[4]</sup>针对重铬酸钾法测定COD<sub>C</sub>回流时间长的问题进行了改进,将回流时间从2h缩短至0.5h。试验结果表明,改进后的测试方法与重铬酸钾经典法的测定结果相对误差较小(0.9%~1.4%),均在允许的测定误差范围内,提高了COD<sub>C</sub>的测试工作效率,又降低了能源的消耗。丰宝宽

[收稿日期] 2005-02-24

[作者简介] 何导天(1973-)男,广东人,工程师,1993年毕业于广东工业大学,环境监测。

等<sup>[5]</sup>介绍的 COD 快速测定法是通过增大反应溶液的酸度(比标准分析法的硫酸酸度提高 15%~20%),可以增强重铬酸钾的氧化能力和提高溶液的温度,加速氧化反应的进行,从而能够在较短的时间内将溶液中绝大部分的无机物质和大部分的有机还原性物质氧化,达到快速测定的目的。该法对两种不同成分的工业废水 COD 值进行测定,所得结果与标准分析法测定结果进行比较,相对误差小于 5%,且测定结果有着良好的重现性。该快速测定法使用设备简单,无需

装配回流冷凝装置,测定周期比标准分析法缩短 1/3~1/2,试剂消耗量也比标准分析法节省 50%以上,是一种简单快速、准确、易操作、低消耗的分析方法,值得试验及推广使用。段文霞等<sup>[6]</sup>从丘林法测定土壤有机质中得到启示,探索了 COD<sub>C</sub>的快速测试法,即火焰加热消化法和油浴消化法。结果表明:该快速法测定 COD<sub>C</sub>是可行的,具有很大的实用性,所需的仪器设备简单,操作方便、快速,结果重现性好,特别适用于现场及简易实验室。

表 1 3种成熟的 COD 测试方法对比分析<sup>[3]</sup>

测试方法	回流滴定法	微波法	HACH 比色法
方法要点	在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液,并在强酸介质下以硫酸银为催化剂,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。	采用硫酸-重铬酸钾消解体系,水样经微波加热(采用频率为 2450MHz 的电磁波能量)消解后,过量的重铬酸钾以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定,计算出 COD 值。	采用美国 HACH 公司特制的瓶装消解液为消解试剂。测试时,加入水样,在 HACH 公司制造的 COD 反应器上加热 2h,待冷却至室温后用 HACH 公司生产的光度计进行比色分析,只读出水样中的 COD 值。
测量范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	30~700	10~3000	0~15000
优点	技术成熟,结果可靠,对仪器要求相对较低	反应时间短,可实现对高氯水的测定	省时,省力,克服了滴定分析可能带来的误差,操作简单,方便,消耗试剂极少
缺点	测试时间长,工作强度大,消耗试剂多,引起误差的原因较多,对高氯低 COD 的水不适用	工作强度较大,消耗试剂多,同时对仪器的要求较高	测试时间稍长,测试费用高
精密度/%	4	3.5	2
检测时间/h	3	1	2.5
氯根影响范围/(mg·L <sup>-1</sup> ) <1000		<2000	<3000

## 2.2 分光光度法

吴秋波等<sup>[7]</sup>采用闭管回流消解-分光光度法测定水样中的 COD,即将试样在密闭的反应管内回流消解后,直接置入分光光度计中测定吸光度,计算出 COD 值。利用该法对实际的酒精废水 COD 进行测定,并与标准回流法进行对照,结果表明:该法与标准回流法具有的可比性,符合日常 COD 测定要求,相对误差小于 5%,测定方法简单,节省了大量回流水,试剂用量少,能够减少二次污染,同时仪器体积小,携带方便,不仅能用于实验室内水样批量测定,还适合于现场监测。然而,由于每次测定所需水样较少(3.00mL),实验人员的操作水平对测定结果的准确度和精密度影响较大。官宝红等<sup>[8]</sup>采用闭管回流分光光度法测定水样的 COD,与标准回流法测定结果相当一致,方法的准确度和精密度符合测试要求。该法与标准法比较,试剂用量减少 90%以上,药剂成本下降 90%以上,测试废液排放量减少 90%以上,成本低、无需滴定、操作简便,易实现数据在线处理,尤其适合室内外批量测试。王淑英等<sup>[9]</sup>用分光光度法测定水样中的 COD,并与标准法进行比较,结果表明:该法测试结果可靠,具有较好的重复性,省时,节约试剂,可消除标准法的二次污染,适合于排放废水中含 COD 值在 500mg/L 以下的单位。孟宪昌等<sup>[1]</sup>用分光光度法测试实际水样的 COD,并与酸性重铬酸钾法的测试结果进行对比,结果表明:该法与酸性重铬酸钾法具有的可比性,相对误差小于 1%,适用于 COD 值在 20~900mg/L 范围内的水和废水的测定,且可以消除氯离子含量低于 500mg/L 的干扰(由于加入少量的硫酸汞与氯离子形成

络合物)。张国勋<sup>[10]</sup>等在建立了低浓度 COD 分光光度测定法的基础上,进一步摸索了高浓度 COD 分光光度测定法的测试条件。实验证明,在波长 610nm、重铬酸钾浓度(1/6K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)0.55mol/L 的条件下,可以测定 200~2000mg/L 范围内的 COD,结果令人满意。用该分光光度法测定的 COD 与标准滴定法的 COD 比值在 0.97~1.03 之间。陈玲等<sup>[11]</sup>针对 COD<sub>C</sub>光度法测试中存在对所选标准物的依赖性问题及实际废水复杂性特点,首次提出将高浓度废水本身作为综合标准母液,绘制出特种废水专用工作曲线的改进方。改进后的分光光度法方法重现性好,且精密度高,测试结果与传统标准法有很好的一致性。在单样品测试中,分光光度法测试成本约为传统标准法的 50%,省时、省力,且二次污染小。因此,改进的分光光度法与传统标准法在经济效益及环境效益方面均具有明显优势,在环境科学研究领域及废水水质监测中值得积极推广。陈文春<sup>[12]</sup>用紫外分光光度法测定普通自来水经反渗透(RO)工艺的产水 COD 值,结果发现与酸性高锰酸钾法的测定结果无显著性差异,且精密度更高,完全可以满足纯净水生产、科研中快速测定的需要。

## 3 COD 测试注意事项

COD 的测试受加入氧化剂的种类和浓度、反应溶液的酸度、反应温度、时间和催化剂的有无而获得不同的结果,它是一个条件性指标,对测试操作要求十分严格。

(1)应根据实际废水的水质情况,选择成本较低、测试操作简便的 COD 测试方法。如在现场监测,可采用 COD 快速测定法中的火焰加热法消化法,亦可采用分光光度法中的闭

管回流消解-分光光度法。

(2)为了减少测试结果的误差,不同的COD测试方法对测定水和废水的COD时水和废水(包括稀释后的废水)的移取量不同。如采用快速测定法时,当COD值为400~500mg/L,移取量为1.00mL;当COD值为50~400mg/L,移取量为5.00mL;当水和废水的COD值小于50mg/L时,由于引起较大的分析及计算误差,故不宜采用此法<sup>[5]</sup>。

(3)对于无需回流冷凝装置的COD测试方法,测试水和废水的COD时微沸时间不宜太长,否则,由于长时间的微沸将使部分还原性物质在反应过程中逸失,导致测定结果偏低。为避免挥发性有机物质的逸出,使测定结果更具代表性,更为准确,闭管回流法(采用密闭的反应管消解试样)是最佳的<sup>[13]</sup>。

## 4 结语

COD值能够有效反映废水有机污染的程度,是水质分析与监测的主要项目之一,测定方法目前有很多种。许多研究者对COD的标准测定方法进行改进,使COD测试方法向着自动化、微量化和仪器分析方向发展,如文献<sup>[14,15]</sup>所提到:光催化氧化-溶解氧探测法,单扫描极谱法,薄层化学电池探测法,电化学需氧量转换法等,这些方法具有新颖性和先进性,但实用性和普及性尚有待时日考证。

## 参考文献

- [1] 国家环保局.水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第3版)[M].北京:中国环境科学出版社,1997.354-356
- [2] 陈振民,孙艳丽,刘道伟,等.提高化学需氧量比色分析精度的研究[J].中国环境监测,2004,20(4):29-31.
- [3] 姜军.水质COD测试方法选择[J].天津化工,2001,3:25-26
- [4] 任淑香,哈庆来.快速测定COD<sub>C</sub>的方法[J].化学工程师,2001,87(6):35-36
- [5] 丰宝宽,黄宝菊.快速测定水和废水的COD[J].青岛建筑工程学院学报,1995,16(4):41-45
- [6] 段文霞,徐可南,徐洁泉,等.COD<sub>C</sub>快速测试法的探索[J].四川环境,1995,14(2):60-63
- [7] 吴秋波,李坚斌,刘慧霞,等.闭管回流消解-分光光度法测定COD的研究[J].甘蔗糖业,2004,6:21-23
- [8] 官宝红,吴祖成,徐根良,等.闭管回流分光光度法测定化学需氧量的方法研究[J].浙江大学学报(理学版),2001,28(4):428-433
- [9] 王淑英,贡燕君.分光光度法与标准法测定水质中COD的对比实验[J].环境保护科学,1997,23(2):14-17
- [10] 张国勋,朱文,王锐,等.光度法测定高浓度化学需氧量[J].环境污染与防治,1996,18(6):24-27
- [11] 陈玲,程五良,蒋柱武,等.COD<sub>C</sub>的分光光度法测定及综合效益分析[J].同济大学学报,2002,30(2):723-727
- [12] 陈文春.紫外分光光度法在纯水COD测定中的应用[J].水处理技术,1998,24(6):333-335
- [13] Zerbe J, Siepak J. Comparison of methods for determination of chemical oxygen demand COD in waste waters[J]. Chemia Analytyczna, 1999,44(2):263-267
- [14] Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, et al. Photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination based on oxygen electrode[J]. Anal Chem, 2000,72(14):3379-3382
- [15] Dan D Z, Dou F L, Xiu D J, et al. Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed-acid digestion and single sweep polarography[J]. Analytica Chimica Acta, 2000,420(1):39-44

(上接第47页)

第1和第2粒径级的降尘样品中残渣晶格态的Pb相对较高。Zn几乎全部分布在前3种形态中,不溶物态中的Zn可以忽略不计,说明元素Zn很活泼。1、2、3粒径级的溶解态与可交换态含量相差不大,但均高于4、5粒径级,表明在小颗粒中Zn更为活泼。Cr的主要形态为残渣晶格态,平均占71.7%,水可溶态与可交换态的含量仅占2.6%,且随粒径增大而减小,说明Cr很不活泼,其活性随粒径增大而减小。4种元素的活性大小顺序为Zn>Pb>Cu>Cr,且小颗粒的金属元素较为活泼。

自然界中有许多含铜锌的矿物,但气溶胶中细颗粒部分的Cu、Zn主要来源于垃圾处理、废物焚烧和工业排放等人为因素。环境中的Pb是汽车尾气的标识性元素,Cr则来源于金属冶炼与垃圾燃烧。总的来说,人为来源元素的环境可交换态的比例都比较高,它们通过干、湿清除过程沉降到地表后,可以直接进入水循环,对人类和环境的危害较大。铁锰氧化物态和有机物态在适当的条件下,可以与土壤或空气中的其他物质发生化学反应,生成易溶于水的化合物进入生态环境中,对环境影响较大。残渣晶格态非常稳定地,沉降到地表后不易进行迁移和转化,对环境的影响较小,其危害主要在于颗粒物本身对人的呼吸道及肺的机械损害<sup>[5]</sup>。

## 3 结论

降尘中Cu、Pb、Zn、Cr四种元素在各种态中的分布是有差异的。Cu的主要形态为有机结合态,Pb的主要形态为铁锰氧化物结合态,Zn的主要形态为铁锰氧化物结合态,Cr主要形态为残渣晶格态。4种元素的活性大小顺序为Zn>Pb>Cu>Cr,小颗粒中的有毒金属元素较为活泼,对环境和生物体有更大的危害。

## 参考文献

- [1] 单孝全,王仲文.形态分析与生物可给性[J].分析试验室,2001,20(6):103-108
- [2] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedures for the Speciation of Particulate Trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979,51:844-851
- [3] Lopez-Sanchez J F, Rubio R, Rauret G. Comparison of Two Sequential Extraction Procedure for Trace Metal partitioning in Sediments Intem J. Environ[J]. Anal Chem., 1993,51:113-121
- [4] Paola Adamo, S Dudka, M. J. Wilson. Distribution of trace elements in soils from the SUDBURY smelting area (Ontario, Canada) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 137: 95-116
- [5] Dockery D W, Pope C A. Acute respiratory effects of particulate air pollution[J]. Annu Rev Public Health, 1994, 15: 107-132