

# 微波密封消解快速测定化学需氧量 Determining COD<sub>Cr</sub> by Sealed Elimination Reaction with Microwave

聂华生 黄靖宏

Nie Huasheng Huang Jinghong

(广西煤炭环境保护监测中心站 南宁市长岗路三里 9 号 530023)

(Guangxi Coal Environmental Monitoring Central Station, 9 Sanli, Changganglu, Nanning, Guangxi, 530023)

**摘要** 用微波密封快速法测定 COD<sub>Cr</sub> 并与国标回流法比较和进行抗干扰实验, 结果表明: 两种方法的线性相关系数  $r_{0.01,8} > 0.999$ , 且微波密封快速测定法消解时间 (0.25 h) 比国际法 (2 h) 短。建议尽快将微波密封快速法纳入国家标准。

**关键词** 微波 消解 化学需氧量 (COD)

中图法分类号 O 652.1

**Abstract** The sealed elimination reaction with microwave (SERM) was used to detect chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>) of polluted water, and compared with national standard reflux method and went through anti-disturbing test. The result showed that the two methods had a high linear correlation coefficient ( $r_{0.01,8} > 0.999$ ), and the eliminating time of SERM (0.25 h) was less than reflux method (2 h). It is suggested that the method should be accepted and involved in the national standard.

**Key words** microwave, eliminate, chemical oxygen demand (COD)

化学需氧量 (COD) 是指在一定条件下, 用强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量<sup>[1~3]</sup>。化学需氧量反映了水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。

水的化学需氧量的测定, 可受加入氧化剂的种类及浓度反应溶液的酸度, 反应温度和时间, 以及催化剂的有无影响, 会获得不同的结果。因而化学需氧量是一个条件性指标, 现常用测定化学需氧量有重铬酸钾法即 COD<sub>Cr</sub> 和高锰酸钾法即 COD<sub>Mn</sub><sup>[1,2]</sup>。

GB11914-89 规定用重铬酸钾回流法测定 COD<sub>Cr</sub><sup>[3]</sup>。该法具有准确性高, 重现性和再现性好的优点, 但存在消解时间长, 效率低, 二次污染大, 氯离子干扰大等不足。微波密封快速法采用了先进的微波技术, 大大缩短了消解时间, 减轻了二次污染, 测定结果可与国标法相媲美。

## 1 实验仪器与材料

### 1.1 仪器

WMX 微波密封消解 COD 快速测定仪及配套消解罐。

### 1.2 试剂

1.2.1 本实验所用试剂如无特殊声明均采用基准试剂和分析试剂。

#### 1.2.2 含 Hg<sup>2+</sup>消解液

称取经 120 °C 烘干 2 h 的基准试剂重铬酸钾 9.806 g, 溶于 600 mL 水中加入硫酸汞 25.0 g, 边搅拌边慢慢加入浓硫酸 250 mL, 冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释到刻度摇匀。该溶液重铬酸钾浓度为 0.200 0 mol/L。用于含 Cl<sup>-</sup> 水样。

#### 1.2.3 无 Hg<sup>2+</sup>消解液

除不加硫酸汞 25.00 g 按 1.2.2 配剂。用于不含 Cl<sup>-</sup> 水样。

#### 1.2.4 试亚铁灵指示液

称取邻菲罗啉 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 1.10 Phenanthroline) 1.485 g, 硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 0.695 g 溶于水中, 稀释到 100 mL, 贮存于棕色瓶中。

#### 1.2.5 硫酸亚铁铵标准溶液

称取 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>FeSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 16.6 g 溶于水中, 边搅拌边缓慢加入浓硫酸 20 mL, 冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中, 加水稀释到刻度, 摇匀, 其浓度约 0.042 mol/L, 临用前用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法: 准确吸取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液于 150 mL 锥形瓶中, 加水稀释至 30 mL 左右, 缓慢加入浓硫酸 5 mL, 摇匀, 冷却后加入 2 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液滴定, 溶液颜色由黄经蓝绿色至红褐色为终点。硫酸亚铁铵溶液浓度按下式计算:

$$C = (0.2000 \times 5.00) / V \quad (1)$$

式中:  $C$ ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L);  $V$ ——硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量 (mL)。

### 1.2.6 硫酸-硫酸银催化剂

于 1000 mL 浓硫酸中加入 10 g 硫酸银, 放置 1 d~3 d, 不时摇动使其溶解。

### 1.2.7 硫酸汞

结晶或粉末。

## 2 实验方法

### 2.1 实验原理

微波密封快速法和国标回流法一样采用硫酸-重铬酸钾消解体系, 在硫酸银催化下, 采用 2450MHz 的电磁波 (微波) 能量来加热反应液, 在高频微波的作用下, 反应液的分子产生高速摩擦运动, 使其温度迅速升高, 且采用密封消解方式, 使消解罐内部压力迅速提高到 203 kPa。在高温高压下达到快速消解的目的。消解后过量的重铬酸钾以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液回滴, 根据硫酸亚铁铵的消耗量, 计算出  $COD_{Cr}$  的值。

### 2.2 测定方法

用直吹式移液管准确吸取 5.00 mL 水样置于消解罐中, 准确加入 5.00 mL 消解液和 5.00 mL 催化剂, 摇匀, 旋紧密封盖, 将罐均匀地放入消解炉的腔内, 根据消解罐的数目确定消解时间, 消解完毕冷却后, 打开密封盖, 将反应液移到 150 mL 锥形瓶

表 1 微波密封快速法与国标回流法测定值的比较  
Table 1 Comparison of the determining values between sealed elimination reaction with microwave and national standard (reflux method)

方法 Method	$COD_{Cr}$ 标准值 Standard value $mg \cdot L^{-1}$	$COD_{Cr}$ $mg \cdot L^{-1}$	相对误差 * Relative error (%)	标准差 Standard error	极差 Polar error $mg \cdot L^{-1}$
微波密封快速法 Sealed elimination reaction with microwave	500	498.5	0.30	3.16	6.8
	250	253.0	1.20	3.08	6.9
	125	128.1	2.48	3.04	5.2
	50	51.6	3.20	3.52	8.6
国标回流法 National standard (reflux method)	500	503.2	0.64	4.48	10.5
	250	251.2	0.48	6.43	13.9
	125	126.6	1.30	2.69	6.3
	50	51.6	3.2	3.38	6.7

\* 与标准值比较 Compared with standard values of  $COD_{Cr}$

中, 用蒸馏水冲洗消解罐和盖 3~4 次, 冲洗液并入锥形瓶中, 控制冲洗液 30 mL 左右, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液回滴, 溶液由黄色经蓝绿色至红褐色为终点, 然后按 (2) 式计算  $COD_{Cr}$ 。

$$COD_{Cr} (O_2 \text{ mg/L}) = [(V_0 - V_1) \cdot C \cdot 8 \cdot 1000 / V_2] \quad (2)$$

式中:  $V_0$ ——空白消耗硫酸亚铁铵 (mL);  $V_1$ ——水样消耗硫酸亚铁铵 (mL);  $V_2$ ——水样体积 (mL);  $C$ ——硫酸亚铁铵浓度 (mol/L); 8——氧 ( $1/2 \cdot O$ ) 摩尔质量 (g/mol)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 方法精密度与准确度

为验证微波密封消解快速法测定  $COD_{Cr}$  的精密度与准确度, 本实验采用标准水样, 通过微波密封快速法与国标回流法进行对比实验, 结果见表 1。

由表 1 数据看, 本次实验, 无论是微波密封快速法还是国标回流法的测定结果, 其准确程度基本相同。微波密封快速法的精密度从极差来看, 优于国标回流法, 这是因为前者是在密封状况下消解, 且消解的条件恒定, 如消解时间、消解温度等。

除测定标准水样外, 通过对广西矿井 10 个水样用两种方法进行测定, 并对测定结果进行了数理统计, 求其回归方程,  $Y = bx + a$ ,  $b = 1.0023$ ,  $a = -0.32$ ,  $r = 0.999$

当显著性水平取  $\alpha = 0.01$  水平时,

$$r_{0.01, 8} = 0.765 \quad r > r_{0.01, 8}$$

因此两法在测定样品时不存在显著性差异, 相关系数达 0.999。

### 3.2 抗干扰性能

在测定  $COD_{Cr}$  的实验条件下, 氯离子 ( $Cl^-$ ) 可以完全被氧化, 发生反应:  $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$ , 干扰测定

表 2 两种方法的抗干扰性能比较

Table 2 Comparison of the resistance to interference between the two methods

测定方法 Method	COD <sub>Cr</sub> 标准值 Standard value (mg·L <sup>-1</sup> )	COD <sub>Cr</sub> 实测值 COD <sub>Cr</sub> observational value (mg·L <sup>-1</sup> )				
		100 *	200 *	500 *	1000 *	平均值 *
微波密封快速法 Sealed elimination reaction with microwave	500	495.4	502.2	500	496.4	498.5
	250	255.6	248.7	254.8	253.0	253.0
	125	130.6	128.5	127.7	125.4	128.1
	50	51.5	47.2	52.1	54.8	51.40
国标回流法 National standard (reflux method)	500	505.2	497.3	502.6	507.8	503.2
	250	247.4	250.2	246.7	260.6	251.2
	125	123.8	127.3	125.3	130.1	126.6
	50	50.5	52.8	48.2	54.9	51.6

\*Cl<sup>-</sup> mg·L<sup>-1</sup>

表 3 微波密封快速法与国标回流法的异同点

Table 3 Comparison of the properties between the sealed elimination reaction with microwave and national standard (reflux method)

项目 Item	微波密封快速法 The method of sealed elimination reaction with microwave	国标回流法 National standard (reflux method)
消解体系 Eliminating system	硫酸—重铬酸钾体系, 硫酸银催化 Hg <sup>2+</sup> 为掩蔽剂 Sulfuric-dichromate system, silver sulfate catalyze Hg <sup>2+</sup> (masking agent)	硫酸—重铬酸钾体系, 硫酸银催化 Hg <sup>2+</sup> 为掩蔽剂 Sulfuric-dichromate system, silver sulfate catalyze Hg <sup>2+</sup> (masking agent)
消解过程 Eliminating process	密封有压, 不需冷却水 Sealed/ pressure, without cooling water	敞口常压, 需要冷却水 Open/ normal pressure, with cooling water
消解试剂 Eliminating agents (mL)	消解液+ 催化剂+ 试样= 5+ 5+5 Eliminating solution+ catalyzer+ sample= 5+ 5+ 5	消解液+ 催化剂+ 试样= 10+ 30+ 20 Eliminating solution+ catalyzer+ sample = 10+ 30+ 20
消解时间 Eliminating time (h)	0.25	2

结果。本实验配制了不同浓度的 Cl<sup>-</sup> 的标准水样进行抗干扰实验, 以 Hg<sup>2+</sup> 为掩蔽剂, 结果见表 2。

由表 2 数据可知, 当 Cl<sup>-</sup> 含量较低时, 两者测值基本一致, 但当 Cl<sup>-</sup> 含量增高到一定程度时, 国标回流法测值有偏高的趋向。显然微波密封快速法, 由于采用密封消解方式, 在消解时, 消解罐压力迅速提高到 203 kPa, 可以抑制氯离子被重铬酸钾氧化而生成氯气, 再加入适当量的 Hg 作掩蔽剂, 可以提高对氯离子含量高的水样的 COD<sub>Cr</sub> 的测定精度。

### 3.3 两法异同

两法异同见表 3。

由表 3 可知, 两法虽用同一消解体系, 但微波密封快速法, 在消解时由于密封并在一定的压力下进行, 它不仅可阻止 Cl<sup>-</sup> 被氧化放出氯气, 还大大缩短了消解时间, 提高了测试效率, 而且改善了操作条件, 便于批量分析, 其次所消耗的试剂也仅是国标回流法的 1/4, 节省试剂, 减少环境污染。

### 3.4 结语

微波密封快速法测定 COD<sub>Cr</sub>, 消解时间短, 效率高, 便于批量分析, 节省大量试剂和能源, 不仅经济实用, 而且减少了对环境的二次污染, 其分析准确度、精密度可与现行国标回流法相媲美, 经数理统计计算, 两法线性相关系数  $r_{0.01, 8} > 0.999$ , 抗干扰性能优越。建议尽快纳为国家标准。

致谢

李勇、陈惠芳等同志参加了本实验, 在此表示感谢。

### 参考文献

- 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆等. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 5.
- 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆等. 水和废水监测分析方法指南. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 12.
- GB11914-89. 水质、化学需氧量的测定: 重铬酸盐法. 北京: 中国标准出版社, 1989. 12, 25.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)