

微波消解 - 分光光度法测定水中 COD_{Mn} 和 COD_{Cr}

涂杰^{1,2*}, 车平平^{1,2}, 万煌钦^{1,2}, 龚舟^{1,2}

(1. 重庆地质矿产研究院, 重庆 401120; 2. 重庆华地资环科技有限公司, 重庆 401120)

摘要: **目的** 研究采用微波消解-分光光度法测定水中 COD_{Mn} 和 COD_{Cr} 。 **方法** 从检出限、精密度、准确度、线性范围、分析速度、测试成本等多种角度探讨该检测方法, 并与传统国标方法进行比对。 **结果** 实验结果表明, 此方法检测结果与国标法的检测结果相近, 样品加标回收率高, 且检出限更低, 相对标准偏差更低。 **结论** 该方法操作简便快捷, 检测结果准确性好, 精密度高, 检测范围广, 且降低了时间成本和物质成本, 减小二次污染, 适用于地表水、地下水、污水等不同类型水体的检测。

关键词: COD_{Mn} ; COD_{Cr} ; 微波消解法; 分光光度法

Determination of COD_{Mn} and COD_{Cr} in water by microwave digestion-spectrophotometry

TU Jie^{1,2*}, CHE Ping-Ping^{1,2}, WAN Huang-Qin^{1,2}, GONG Zhou^{1,2}

(1. Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing 401120, China;
2. Chongqing Huadi Zihuan Technology Co., Ltd., Chongqing 401120, China)

ABSTRACT: Objective The article studies the determination of COD_{Mn} and COD_{Cr} in water using microwave digestion spectrophotometry. **Methods** Explore this detection method from multiple perspectives such as detection limit, precision, accuracy, linear range, analysis speed, and testing cost, and compare it with traditional national standard methods. **Results** The experimental results show that the detection results of this method are similar to those of the national standard method, with a high recovery rate of sample spiking, a lower detection limit, and a lower relative standard deviation. **Conclusion** It can be seen that the method is easy and fast to operate, with good detection accuracy, high precision, wide detection range, and reduces time and material costs, reducing secondary pollution. It is suitable for the detection of different types of water bodies such as surface water, groundwater, and sewage.

KEY WORDS: COD_{Mn} ; COD_{Cr} ; microwave digestion; spectrophotometry

0 引言

我国是一个水资源匮乏的国家, 人均水资源占有量低, 且长期以来水资源还遭受到水质恶化和水生态系统破坏的严重威胁, 污染事件时有发生^[1]。水中的各种还原性物质如: 有机物、

亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等都是水体污染的主要贡献者, 直接威胁着人类的生存环境和健康^[2]。化学需氧量 COD (Chemical Oxygen Demand) 是反映水中还原性物质多少的一个综合性指标, 表示在一定的条件下, 采用一定的强氧化剂处理水样时, 所消耗的氧化剂量, 其值越高, 水体污染越严重, 是水质监测

* 通信作者: 涂杰, 工程师, 研究方向为地质实验测试。E-mail: 872467122@qq.com

*Corresponding author: TU Jie, Engineer, Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing 401120, China. E-mail: 872467122@qq.com

中重要的常规项目^[3-4]。

化学需氧量(COD)随着检测水样中还原性物质以及检测方法的不同,其测定值也有不同。目前对COD检测的常规方法分别是重铬酸钾回流法(GT/B 11914-1989或HJ 828-2017)和高锰酸盐指数法(GB/T 11892-1989)。高锰酸盐指数法适用于检测地表水、饮用水等水体的化学需氧量即 COD_{Mn} ^[5]。重铬酸钾回流法适用于检测生活污水、工业废水等水体的化学需氧量即 COD_{Cr} ^[6]。国标方法检测的数据准确度高,但也有许多不足之处:(1)样品消解时间长,化学试剂消耗量大,银盐和汞盐的成本较高。(2)前处理产生的挥发性物质和废液,会对环境造成二次污染。(3)分析步骤繁杂,且都依赖手工操作,无法连续自动测定,效率低,不能满足大批量样品的检测。(4)滴定条件要求高,终点不易把控,导致人为误差偏高,影响检测结果的准确性^[7-9]。所以,研究“灵敏度高、精度高、检测限低、重现性好、简捷高效、分析成本低,环境污染小”的检测方法非常有必要。在水样的前处理过程中,使用微波消解仪以电磁波能量来加热样品试剂,可以加快分子运动速度,使消解时间更短,反应更完全^[10-11]。紫外可见分光光度计检测样品时,具有操作简便快捷、灵敏度高、检测结果准确度高,精密度高,再现性好等优点^[12]。本文采用微波消解仪和紫外可见分光光度计联合分析测试水中化学需氧量,可以更好地满足不同浓度、不同水体的检测。此方法既可用于河流、湖泊等定期监测和工业废水、污水的监测;又可用于生活饮用水、地表水、地下水的检测,应用场景十分广泛。

1 材料与方法

1.1 COD_{Mn}

高锰酸钾在酸性溶液中,通过微波加热反应,将还原性物质氧化,过量的高锰酸钾用硫酸亚铁铵还原,用紫外分光光度计测定余下的硫酸亚铁铵,测定标准系列的 COD_{Mn} 的吸光度,建立标准曲线,计算得到水样中的 COD_{Mn} 值。

1.1.1 主要试剂与仪器

硫酸溶液(1+3):将1体积硫酸在水浴冷却下缓缓加入3体积水中。

高锰酸钾溶液(0.1 mol/L):称取3.3 g高锰酸钾,溶于水中,定容至1000 mL。煮沸15 min,静置2周,转移至棕色瓶中,置于暗处保存。

高锰酸钾溶液(0.01 mol/L):将上文0.1 mol/L高锰酸钾溶液精准稀释10倍。

硫酸亚铁铵溶液(0.01 mol/L):称取3.95 g硫酸亚铁铵溶于水中,在水浴冷却下缓缓加入20 mL浓硫酸,冷却后转移定容至1000 mL容量瓶中。

缓冲液:40 g乙酸铵加50 mL冰乙酸,用水稀释至1000 mL。

显色剂:0.5% (m/V)邻菲罗啉溶液

COD_{Mn} 标准储备液(100 mg/L):称取预先在110°C烘干恒重的葡萄糖0.1584 g,用纯水溶解后转移定容至1000 mL的容量瓶中,置于冰箱中冷藏备用。

紫外分光光度计:Specord210;微波消解仪:MARS6。

1.1.2 样品测定

取水样20 mL (V)于微波消解罐中,加入1 mL硫酸溶液(1+3),2 mL高锰酸钾溶液(0.01 mol/L),加盖密封后放入微波消解仪中,高火消解5 min,取出冷却后,转移并清洗至50 mL (V_1)比色管中,加入2 mL硫酸亚铁铵溶液(0.01 mol/L),5 mL缓冲液,2 mL显色剂,用纯水定容至刻度线,摇匀,显色10 min后,用1 cm比色皿,以空白为参比,在510 nm处测量其吸光度。取20 mL纯水替代试样,按上述步骤做空白试验。

1.1.3 标准曲线的绘制

精准分取 COD_{Mn} 标准储备液($COD_{Mn}=100$ mg/L):0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL于100 mL容量瓶中,用纯水定容,即得到0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mg/L的 COD_{Mn} 标准系列。分别从标准系列溶液中取20 mL于微波消解罐中,按1.1.2步骤进行,以 COD_{Mn} 浓度值为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

1.1.4 试验数据计算

$$COD_{Mn}(\text{mg/L}) = c_1 \times V_1 \times D / V$$

c_1 —从标准曲线上读到的 COD_{Mn} 浓度(mg/L);

D —水样的稀释倍数。

1.2 COD_{Cr}

在强酸性溶液中,加入过量的重铬酸钾溶液和适量的硫酸汞溶液(掩蔽剂)和硫酸-硫酸银溶液(催化剂),在微波消解仪中设置适当的消解反应时间和功率,消解水样,重铬酸钾通过反应: $K_2Cr_2O_7 + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2K^+ + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 将水样中的还原性物质氧化。反应过程中重铬酸钾中的 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} ,所以消解完的溶液中,既有反应生成的 Cr^{3+} ,也有未反应完的 Cr^{6+} 。当 $COD \leq 150$ mg/L时,在450 nm波长处比色测定消解后剩余的 Cr^{6+} 量;当 $COD \geq 150$ mg/L时,在600 nm波长处比色测定消解生成的 Cr^{3+} 的量。通过测定标准系列的 COD_{Cr} 的吸光度,建立标准曲线,计算得到水样中的 COD_{Cr} 值。

1.2.1 主要试剂与仪器

重铬酸钾标准溶液(0.2500 mol/L):准确称取预先在120°C烘干恒重的重铬酸钾12.2580 g溶于纯水后转移定容至1000 mL容量瓶,摇匀。

硫酸银-硫酸试剂(1%):向500 mL硫酸中加入5 g硫酸银,放置1~2天,不时搅动,保证其溶解完全。

硫酸汞溶液(5%):称5 g硫酸汞,溶于100 mL硫酸(10%)中。

COD_{Cr} 标准贮备液(5000 mg/L):称取预先烘干恒重的邻苯二甲酸氢钾4.2548 g溶于纯水中,转移至1000 mL容量瓶中,加入20 mL硫酸,定容。

COD_{Cr} 标准储备液(500 mg/L):将上文5000 mg/L COD_{Cr} 标准储备液稀释10倍。

紫外分光光度计:Specord210;微波消解仪:MARS6 紫外分光光度计:Specord210;微波消解仪:MARS6。

1.2.2 样品测定

取水样5.00 mL (V)于微波消解罐中,加入2 mL 硫酸汞溶液(5%),5 mL 重铬酸钾标准溶液($1/6K_2Cr_2O_7=0.2500$ mol/L),7.5 mL 硫酸银-硫酸试剂(1%),加盖密封后放入微波消解仪中,高火消解10 min,取出冷却后,转移并清洗至50 mL (V_1)比色管中,用纯水定容至刻度线,摇匀,用2 cm 比色皿,以空白为参比,根据水样 COD_{Cr} 的大小,选择在合适的波长(450/600 nm)处测量其吸光度。取5.00 mL 纯水替代试样按上述步骤做空白试验。

1.2.3 标准曲线的绘制

精准分取 COD_{Cr} 标准储备液(5000 mg/L):0.00、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0、20.0 mL于100 mL容量瓶中,用纯水定容,得到0.00、100、200、400、600、800、1000 mg/L的 COD_{Cr} 标准系列。分取 COD_{Cr} 标准储备液(500 mg/L):0.00、5.00、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 mL于100 mL容量瓶中,用纯水定容,得到0.00、25、50、75、100、125、150 mg/L的 COD_{Cr} 标准系列。分别从标准系列溶液中取5.00 mL于微波消解罐中,按1.2.2步骤进行,以 COD_{Cr} 浓度值为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.4 试验数据计算

$$COD_{Cr}(\text{mg/L})=c_1 \times V_1 \times D/V$$

c_1 —从标准曲线上读到的 COD_{Cr} 浓度(mg/L);

D —水样的稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 COD_{Mn}

2.1.1 方法检出限和测定下限

将不含 COD_{Mn} 的纯水视作待测样品,重复空白实验平行测定7次,按公式 $MDL=t(n-1,0.99) \times S$ 计算得到此方法的检出限为0.080 mg/L,测定下限位为0.32 mg/L,低于国标方法(GB/T 11892-1989)的测定下限0.50 mg/L,由此可知此方法检出限更低,测量范围更广。

2.1.2 方法准确度和精密度

将 COD_{Mn} 标准储备液稀释成一定浓度梯度:1.50、3.00、4.50 mg/L的标准样品,将各个浓度的样品各取6个做平行试验,得到测试数据见表1。

2.1.3 微波消解-分光光度法与国标方法对实际水样的检测对比

分别用微波消解-分光光度法和国标法(GB/T 11892-1989)将水样1和水样2各做6次平行试验,得到测试数据见表2。

2.1.4 实际水样的加标回收率

在水样1中分别加入 COD_{Mn} 标准储备液(100 mg/L):0.25、0.50、1.00 mL每个加标量分别按试验方法平行测定6次,得到测试数据见表3。

表1 标准样品测试数据表

Table 1 Standard sample testing data

浓度(mg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	极差(mg/L)
1.50	1.54	1.58	1.48	1.46	1.52	1.47	1.51	3.18	0.12
3.00	2.99	2.93	3.07	2.91	3.01	2.90	2.97	2.26	0.17
4.50	4.54	4.44	4.58	4.45	4.49	4.60	4.52	1.47	0.16

表2 实际样品测试数据对比表

Table 2 Comparison of actual sample test data

浓度(mg/L)		1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	极差(mg/L)
验证法	水样1	1.23	1.18	1.25	1.28	1.19	1.23	1.23	3.18	0.11
	水样2	2.32	2.39	2.33	2.41	2.38	2.36	2.37	1.46	0.09
国标法	水样1	1.27	1.27	1.29	1.17	1.22	1.23	1.24	3.56	0.12
	水样2	2.48	2.33	2.42	2.35	2.46	2.30	2.39	3.03	0.18

表3 实际样品加标回收测试数据表

Table 3 Actual sample spiked recovery test data

浓度(mg/L)		1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	加标回收率(%)
加标0.25		1.72	1.61	1.70	1.66	1.71	1.67	1.68	2.59	90.6
加标0.50		2.22	2.07	2.24	2.18	2.07	2.13	2.15	3.41	92.7
加标1.00		3.21	3.05	3.11	3.17	3.04	3.20	3.13	2.34	95.3

通过分析表1、表2、表3数据可发现:此次试验中,将高中低3种标准品平行测试6次,其相对标准偏差分别3.18%、

2.26%、1.47%，最大绝对偏差分别为 0.12、0.17、0.16 mg/L，平行测定结果的相对相差均小于 10%，与标准样品的相对误差均小于 6.00%。取水样 1 做加标回收试验，加标量由低高，测得加标回收率分别为 90.6%、92.7%、95.3%，均大于 90.0%。在实际水样的测试中，与国标方法相比较，两种方法的测定值比较接近，相对偏差较小，相对标准偏差分别为 3.18%、1.46% 和 3.56%、3.03% 最大绝对偏差分别为 0.11、0.09 和 0.12、0.18 mg/L。可得本试验方法的相对标准偏差和绝对偏差都较低，且均小于国标方法的测定计算值，样品加标回收率较高，可判定该方法的精密度和准确度高，检测数据可靠，能够满足水样的分析测试。

2.2 COD_{Cr}

2.2.1 方法检出限和测定下限

将不含 COD_{Cr} 的纯水视作待测样品，重复空白实验平行测定 7 次，按公式 $MDL=t(n-1,0.99) \times S$ 计算得到此方法

的检出限为 3.00 mg/L，测定下限为 12.0 mg/L，低于重铬酸钾回流法 (HJ 828-2017) 的检出限 4.00 mg/L 和测定下限 16.0 mg/L，由此可知此方法检出限更低，测量范围更广。

2.2.2 方法准确度和精密度

将 COD_{Cr} 标准储备液稀释成一定浓度梯度 (mg/L): 60、120、300、600 的标准样品，将各个浓度的样品各取 6 个做平行试验，得到测试数据见表 4。

2.2.3 微波消解 - 分光光度法与标准方法对实际水样的检测对比

分别用微波消解 - 分光光度法和重铬酸钾回流法 (HJ 828-2017) 将水样 3 和水样 4 各做 6 次平行试验，得到测试数据见表 5。

2.2.4 实际水样的加标回收率

在水样 3 和水样 4 中分别加入 COD_{Cr} 标准储备液 (5000 mg/L): 0.50、1.00 和 2.00、3.00 mL，每个加标量分别按试验方法平行测定 6 次，得到测试数据见表 6。

表 4 标准样品测试数据表
Table 4 Standard sample testing data

浓度 (mg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	最大相对相差 (%)
60	58	60	64	64	58	61	61	4.24	9.51
120	125	123	119	126	122	123	123	1.89	5.22
300	306	295	308	300	294	285	298	2.77	7.56
600	612	598	616	623	582	599	605	2.48	6.83

表 5 实际样品测试数据对比表
Table 5 Comparison of actual sample test data

浓度 (mg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	最大相对相差 (%)	
验证法	水样 1	53	53	49	50	50	52	51	3.07	6.49
	水样 2	311	311	313	311	333	323	317	2.86	6.84
国标法	水样 1	51	48	49	51	52	52	51	3.36	8.41
	水样 2	330	325	307	306	324	316	318	3.13	7.68

表 6 实际样品加标回收测试数据表
Table 6 Actual sample spiked recovery test data

浓度 (mg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)	加标回收率 (%)
加标 0.50	98	98	99	97	98	97	98	0.85	93.7
加标 1.00	148	149	145	146	147	147	147	1.00	96.0
加标 2.00	239	243	240	241	236	239	240	1.01	94.3
加标 3.00	344	332	336	345	346	343	341	1.66	96.7

通过分析表 4、表 5、表 6 数据可发现：此次试验中，将一定梯度由低到高的 4 种标准样品平行测试 6 次，其相对标准偏

差分别为 4.24%、1.89%、2.77%、2.48%，最大相对相差分别为 9.51%、5.22%、7.56%、6.83%，均小于 10%，与标准样品的相

对偏差均小于5.00%。取水样3和水样4做加标回收试验,加标量由低到高,测得加标回收率分别为93.7%、96.0%、94.3%、96.7%,均大于90.0%。在实际水样的测试中,与重铬酸钾回流法(HJ 828-2017)相比较,两种方法的测定值非常接近,相对偏差较小,相对标准偏差分别为3.07%、2.86%和3.36%、3.13%,最大相对相差分别为6.49%、6.84%和8.41%、7.68%。可得本试验方法的相对标准偏差和相对相差都较低,且均小于国标方法的测定计算值,样品加标回收率较高,可判定该方法的精密度和准确度高,检测数据可靠,能够满足水样的分析测试。

3 讨论与结论

本文探讨了利用微波消解-分光光度法测定化学需氧量较小的相对清洁水体的 COD_{Mn} 和化学需氧量较大的相对污染水体的 COD_{Cr} 。该方法的检测结果与传统方法相近,准确度高,且相比传统方法有许多优势:(1)效率更高,实验时间更短。(2)取样量减少,试剂耗材减少,实验成本降低,对环境二次污染降低。(3)可同时处理多个样品,对大批量样品的分析更有优势。(4)检测范围更宽,精密度更高,人为误差更低。(5)避免复杂的计算过程,检测结果通过仪器读取,更加直观高效。该方法可以满足不同水体,不同浓度的水样的化学需氧量的检测需求,应该加以推广。

参考文献

- [1] 陈淑美,于侣仙,林志峰,等. 水源水、饮用水中氯仿、四氯化碳含量与微核率相关性研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(01): 55-58.
- [2] 许建华,万英,汤利华,等. 微污染原水的生物接触氧化法预处理技术研究[J]. 同济大学报, 1995, 23(04): 376-381.

- [3] 陈丽琼,茹婉红,胡勇,等. 高锰酸盐指数测定方法的现状及研究动态[J]. 环境科学导刊, 2013, (02): 32.
- [4] 陈丽琼,胡勇. 化学需氧量测定方法的现状及研究动态[J]. 环境科学导刊, 2009, 28(06): 5.
- [5] GB 11892—89 水质 高锰酸盐指数的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [6] HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定重铬酸盐法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [7] 周遗品,刘洁萍,陈于泉,等. 微波密封消解快速测定高锰酸盐指数的研究[J]. 仲恺农业技术学院学报, 1992, 12(04): 32-35.
- [8] 强洪,隋北平,朱若华. 密封消解法测定COD的研究[J]. 分析实验室, 2006, 25(02): 77-78.
- [9] 孙国良,陈金媛,张巧余. 微波消解法测定高锰酸盐指数[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(03): 179-181.
- [10] 王照丽,罗娅君,李薇,等. 微波消解法测定工业废水中的化学需氧量[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S1): 71-74.
- [11] 杜建侠,杨媛媛,荣沙沙,等. 微波消解法测定水中化学需氧量[J]. 江西化工, 2023, 39(01): 33-35.
- [12] 胡璇,郑波,贾倩. 测定化学需氧量的新型分光光度法[J]. 中国环保产业, 2014, (01): 31-33.

作者简介



涂杰, 工程师, 研究方向为地质实验测试。