

COD 测定方法研究进展

何锡辉¹, 李良万¹, 王 波²

(1. 西华大学理学院, 四川 成都 610039; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要:近年来,许多科学工作者针对标准方法测定化学需氧量(COD)存在的问题和不足开展了大量研究工作。本文作者对掩蔽剂、催化剂、氧化剂、消解方法、结果测定方式等方面的研究新进展进行了整理与分析,并作简要综述。

关键词:COD;测定方法;综述

中图分类号:X830.2

文献标识码:B

化学需氧量(COD)是评价水体受有机物污染程度的重要指标,是对河流和工业废水的研究及污水处理厂的处理效果的一个重要而相对易得的参数,对它的测定是水污染分析中的常规分析工作。标准的 $K_2Cr_2O_7$ 法(COD_{Cr}—GB11914-89)有如下缺点:(1)分析周期长,工作量大,消耗试剂多,能耗高;(2)在分析中要使用银盐、汞盐及铬盐,成本高并造成二次污染;(3)如果待测溶液中含有氯离子、亚硝酸根离子等,它们会与消化剂反应或与催化剂作用,使测定结果产生较大偏差。多年来,环境工作者为克服这些缺点开展了许多研究工作,对 COD_{Cr} 的测定作了一些新的探索,取得了一定进展。一些测定方法已达到了降低成本,减小污染和快速准确测定的目的。本文作者对近年来在 COD 测定方面进行的研究进展作简要综述。

1 对掩蔽剂的研究

为了消除废水中的无机还原性物质如亚硝酸盐、氯离子等被重铬酸钾氧化使 COD 测定结果偏高的影响,往往采用添加掩蔽剂的方法来消除干扰离子的影响。在《水和废水标准检验法》一书中氯离子和亚硝酸盐的干扰是通过加入掩蔽剂硫酸汞和氨基磺酸来消除的。在 COD 标准法中,消除氯离子的干扰要加入 0.4 g 硫酸汞掩蔽剂,这样做,仅单样测定就要向环境排放约 27 g 二价汞离子,我国一年以 COD 测定废液的方式向环境排放的汞数以吨计。因此,COD 测定废液的汞污染问题必须引起足够的

重视。

张莉等^[1]对 COD 在催化快速法中去除氯离子干扰方法问题进行了研究。针对不同氯离子含量制定了去除氯离子干扰的方法。氯离子含量在小于 5 000 mg/L 的水样,只需加入 1~2 滴掩蔽剂(硫酸汞为主要成分),消解后离心 5 min 再进行比色测定,测定结果接近 $K_2Cr_2O_7$ 法测定值,但硫酸汞的用量大大减少了。闫敏等通过在高氯水样中加入适量硝酸银,使水样中的氯离子生成氯化银沉淀,可彻底去除氯离子对 COD 测定的干扰,加入硝酸银的量,应使水样中的氯离子完全沉淀但以不要过量为宜。Vaidya^[2]提出了一种把氯离子转化为 HCl,用铋吸附剂吸附 HCl,从而消除氯离子干扰的无汞密封 COD 值测定法。钱晓荣等用银盐和格(班)试剂代替汞盐作为消除氯离子干扰的掩蔽剂,可以减少汞盐对环境的污染,用硫磷混酸体系提高氧化剂的氧化能力,可以使回流时间由 2 h 缩短到 10 min,测定结果与标准方法很吻合,充分体现了无汞、快速的特点。该法测定中使用成本较高的银盐,从节约银盐角度出发,可用 $(NH_4)_2SO_4$ 回收利用。谢文玉等^[3]用氨基磺酸铵代替氨基磺酸作 NO_2^- 的掩蔽剂,氨基磺酸铵对 NO_2^- 的掩蔽实验结果表明:5 mg 氨基磺酸铵基本上可以掩蔽 1 mg NO_2^- ,它在 0~15 mg 范围内对模拟废水、实际废水与空白实验的 COD_{Cr} 值影响不超过 1%,效果好,而且氨基磺酸铵不易潮解,易保存,所以它是 COD 测定的一种理想掩蔽剂。

收稿日期:2006-03-08

作者简介:何锡辉(1972-),男,四川省武胜县人,西华大学理学院讲师,硕士,主要从事废水处理研究。

2 对催化剂的研究

在 COD 测定中,为使有机物充分氧化,样品消解时需加入催化剂。标准法中使用的 Ag_2SO_4 是最常用的一种催化剂,在它的催化下,对有机物的氧化率能达 90%,但其价格昂贵,分析费用高,消解回流时间也长。因此,寻找价格低廉、氧化率高的催化剂或采用其它途径提高氧化率是具有方向性的研究课题。目前,国内外研究者提出的替代催化剂有 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CuO 、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 及 Ag_2SO_4 - MgSO_4 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 CuSO_4 - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - Na_2MoO_4 、 Ag_2SO_4 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - MgSO_4 混合物^[4],既有单组分催化剂,也有多组分催化剂,为替代银催化剂的开发奠定了一定的基础。

李德豪等^[5]以硫酸镁-硫酸铜代替硫酸银作消解的催化剂,微波消解 5 min,在混酸介质 H_3PO_4 - H_2SO_4 的体积比为 4:1,消解液酸度为 50%,催化剂硫酸镁-硫酸铜混合配比范围是 1:1~3:1,其用量 0.4 mL 时,可获得良好的消解效果,其中 1:1 催化体系适用范围较广。此法无需昂贵的银盐催化,节约了贵金属资源,具有消解快速,分析成本低,易于操作的优点。

3 对氧化剂的研究

用化学需氧量作为水体有机污染指标,所有的有机化合物都应该在重铬酸钾体系中被氧化,但实际上并非完全如此。正如标准法中所述,在银离子催化下,直链脂肪族化合物可被完全氧化,但芳香烃如苯和甲苯等氧化率仍然低,吡啶甚至不被氧化,乙醚的氧化率也很低。若这些难氧化有机物恰恰是废水的主要污染成分时,用化学需氧量来衡量水体污染程度就会偏离实际,因此提高氧化剂对难氧化有机物的氧化率是非常重要的。

(1) Inaga Takashi 等以 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 作氧化剂进行 COD 测定,用钼酸铵和硫酸铈来提高氧化能力,开辟了 COD 测定方法的新思路。李可等用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 代替 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作氧化剂,分别对苯、苯甲醛、羟基苯甲醛、甲基苯甲醛模拟废水与实际印钞废水进行比较研究,结果一致表明:硫酸铈法明显优于标准法。该法既提高了对含苯、芳烃类物质的氧化率和 COD 测定的可靠性,又避免了重铬酸钾对环境和分析人员的危害。

(2) 用电化学法产生强氧化剂测定 COD 值,不需外加氧化剂,也不用消解液,是 COD 测定方法上的突破,具有试剂用量少、操作简便、消解时间短等特点。电化学-臭氧氧化与电化学-羟基自由基氧化

测量法在线测定 COD 就属于这种方法。电化学-臭氧氧化法的原理是先用臭氧探头测定出电化学反应产生臭氧的溶解浓度,然后污水和溶有臭氧的稀释水同时进入反应室并发生氧化反应。此后,第二个探头测定出反应室内残余臭氧浓度。通过输送泵控制污水和稀释水混合比例,可计算出水样的 COD 值。如德国 STIP 公司生产的 PHOENIX-1010 型 COD 在线自动监测仪,从样品输入到数据输出时间仅为 3~15 min, COD 范围 10~1 500 mg/L,精度 5%。该仪器主要特点是测量速度快,无二次污染。电化学-羟基自由基氧化法测量 COD 的原理是利用电解产生具有很强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$) (电位达 2.8 V),可迅速直接氧化水体中的有机物。由于水样不需消解,大大缩短了测量时间,克服了传统 COD 测量方法中氯离子干扰与二次污染的问题。这类仪器的代表是德国 LAR 公司生产的 Eloxx100A 型 COD 在线自动监测仪^[6], COD 范围从 1~10 000 mg/L,测量周期 2~6 min。

(3) 改进消解液以提高氧化能力。1967 年,Jeris 最早提出用硫磷混酸(1:1)代替 H_2SO_4 消解回流,因溶液沸点提高,消化时间减少至 15 min。赵钦勋等加大硫酸浓度至 20.2 mol/L,提高 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化电位,加快了反应速度,回流时间缩短 20 min。胡国强等^[7]以 H_2SO_4 - H_3PO_4 混酸代替 H_2SO_4 ,同时以 Ag_2SO_4 - MgSO_4 为催化剂,消解 45 min,测定废水 COD 取得了满意的结果。

4 对消解方法的研究

为了缩短分析时间,消化方式进行的研究工作主要表现在以下几方面。

(1) 密封消解法。在 165℃ 下,将样品密封加热进行消解,消解时间为 15~20 min,消解时管内压力接近 0.2 MPa。由于密闭,挥发性有机物不能逸出,测定结果更为准确。密封消解法测定废水中的 COD 具有简便、快速、节约试剂、省水、省电、省时、少占用实验室空间等优点。杨明平等^[8]研究表明,对于焦化厂废水的 COD_{Cr} 测定,是将 2.50 mL 水样置于 50 mL 比色管内,加消化剂 2.50 mL,催化剂 3.50 mL,在 150±1℃ 下消化 2 h。结果表明:氯离子对 COD 的干扰值与氯离子浓度无多大联系,氧化剂浓度对氯离子的干扰影响不大,比标准方法更准确地分析废水的 COD 值。这是由于密封,提高了反应压力及氧化剂的氧化能力,加快了反应速度。该法具有耗时短,试剂消耗量只有其 1/10,节省操作费 85%,也可进行批量分析,工作效率是标准法的 5

倍,二次污染小等优点。

(2)开管消解法。沈觐杭等^[9]率先提出开管消解法,它的测定原理与标准回流法相同,首先将水样 1.00 mL 放在开口的试管内,加入 0.04 g 硫酸汞,然后加入 1.00 mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液和 3 mL 硫酸银-硫酸溶液,于 165 °C 加热 12 min 以完成消解反应,冷却至室温后,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。并对实际废水用快速开管法及标准法进行对比实验,结果表明,两种方法测定结果符合较好,方法的准确度及精密度均较高。该方法操作简单、省时,可同时消解十几甚至几十个水样,适用于大批量样品的测定,用药量约为标准法的 1/10,而且消解比较安全,所以该法可代替标准法用于废水化学需氧量的测定。

(3)微波消解法。微波消解法的原理是在微波作用下快速加热消解液,从而缩短了消解时间。微波消解法与标准法一样,采用硫酸-重铬酸钾消解体系。最大特点是利用频率为 2450 MHz 的电磁波给反应液加热,在高频微波的作用下,反应液分子会产生摩擦运动。此法分开管和密封两种消解方式。密封消解可以使消解罐压力迅速提高到 203 KPa,因此该法消解反应时间短,并可实现对高氯水的测定。李德豪等^[5]用微波对水样进行消解测定,微波消解功率一般为中火,时间 5-6 min 为宜,测定结果与标准方法十分接近,在允许的误差范围内。同时提出,易氧化有机污染物和组成复杂的有机污染物所需消化时间不同,应根据不同水质进行确定。该法不仅快速,且取样体积小、试剂用量少,无冷却用水,能减轻银盐、汞盐、铬盐造成的二次污染,该法对氯离子干扰的抑制效果也优于标准方法。

(4)非消解法。赵勇等^[10]对郑州市金水河、东风河、熊耳河三条河流中水的电导率和 COD 值之间的关系进行连续测定,发现废水的电导率和其 COD 两者之间存在着线性关系。这种方法缩短了实验时间,减轻了二次污染,节约时间、经费。对同一废水测定的电导率和 COD 数据进行分析,得到的线性回归方程及置信 y_1 和 y_2 图形可预测同样废水的 COD 值。但不同河流、不同污水的电导率和 COD 之间相关性是有差异的,没有一个统一的关系,要针对不同的污水建立各自 COD 和电导率的线性关系,计算 COD 的值,从而避免了实验的繁琐,减轻了二次污染,节约时间和费用,克服了标准法测定时间长和氯离子干扰的缺点。

用生物法测量化学需氧量是另一个不需消解的快速测定方法。它是在特殊的生物反应器内利用水

样进行生物基质(细菌)的驯化培养,使生物基质可以快速降解水样中有机物。测量过程是:首先对生物反应器中的水样进行曝气,使水样的溶解氧达到饱和浓度,测量出溶解氧的浓度作为溶解氧的初始值;然后停止曝气,让生物反应器中的生物基质迅速分解水样中的有机物,并且消耗水样中的氧;在测量周期结束时,再对生物反应器内水样的溶解氧浓度进行测量。通过水样在一个测量周期内溶解氧浓度的差值,计算出生物基质的氧吸收率。测量周期 10 ~ 30 min,测量误差 $\leq 5\%$ 。该方法主要特点是可同时进行 COD、BOD、TOC 显示;结构简单,操作方便;不需化学试剂,无排放污染;运行维修费用低,测量快速,精度高。蓝星水处理技术有限公司利用这一原理生产了 LXWA-O 型 COD 水质在线自动监测仪。

5 对结果测定方式的研究

由于分光光度法简便、快速、准确,因而在水质监测中得到应用。当水体清洁($COD_{Cr} \leq 150$ mg/L)时,在波长 420 nm 处通过比色测定反应瓶中剩余的 Cr^{6+} 的量;当 $COD_{Cr} \geq 150$ mg/L 时,在波长 610 nm 处通过比色测定反应瓶中生成的 Cr^{3+} 的量。肖开提等^[11]在 H_2SO_4 介质中,用 $K_2Cr_2O_7$ 同 COD 水样反应,反应后水相中过量的六价铬以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式被三辛胺(TOA)萃取到有机相中,而生成的 $Cr(III)$ 则留在水相。用原子吸收光谱法(AAS)测定有机相中的 $Cr(VI)$ 或水相中的 $Cr(III)$ 都可求得 COD 含量。本法简便快速,需样量少,且测定结果同标准方法一致。陈玲等^[12]发现在波长 610 nm 处和一定浓度范围内, Cr^{3+} 的质量浓度与其吸光度值存在线性关系, $K_2Cr_2O_7$ 溶液在此波长下无吸收,并首次提出将高浓度废水本身作为综合标准母液,按比例稀释后进行 ρ COD_{Cr} 测定,绘制出特种废水专用工作曲线的改进方法。线性相关系数在 0.99 以上,此法取水样 2.5 mL,0.1 mL 专用氧化剂,4.8 mL 复合催化剂,165 °C 时在快速测定仪中恒温 15 min 消解后冷却测定,成本仅为传统方法的 50%,且省时,省力,二次污染小。

梁高亮等^[13]采用流动注射法分析测定消解所剩余的 $Cr(VI)$,并用连续流动分析系统(Continuous Flow Systems),在反应完全的基础上,于波长 420 nm 处测定其吸光度。该法 COD 的检出限 1.3 mg/L,加标回收率为 89%~102.49%,测定速度可达到 35 个/h,实现了 COD 在线自动监测。本方法比传

统的标准分析方法不仅节省了大量的人力和物力,而且提高了监测的时效性,解决了大量的环境水样要求在相应较短的时间内报出结果的难题。

杨泽玉等^[14]根据重铬酸钾消解废水后其最终还原产物 Cr^{3+} 浓度与 COD 值成正比关系,以及在碱性条件下, $\text{Luminol-H}_2\text{O}_2\text{-Cr}^{3+}$ 体系产生很强的化学发光的原理,提出了一种用光电二极管做检测器测定水体化学需氧量的新方法。本方法线性范围为 $2.1 \sim 600 \text{ mg/L}$, $r^2 = 0.9974$;检出限为 2.1 mg/L ;对实际废水消解后 Cr^{3+} 的发光强度进行分析,取得了令人满意的结果。如果将本方法与微波消解以及流动注射方法联用,将为开发一种快速、准确而又结构简单的 COD 在线自动监测仪开辟一条全新的途径。袁洪志^[15]首次提出用示波极谱二次导数法测定水体中 COD。其原理是在强酸性溶液中用重铬酸钾将水样中的还原性物质氧化,用极谱导数法测定过量的 Cr^{3+} ,根据消耗的 Cr^{6+} 求出 COD 值。本法测定 Cr^{6+} 浓度范围为 $1 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$,回流时间从 2 h 缩短至 15 min ,重现性好、稳定、灵敏度高、干扰少,测定速度快,分析成本降低 70% 。

6 结语

对化学需氧量(COD)测定方法在掩蔽剂、催化剂、氧化剂、消解方法、结果测定方式等几个方面所进行的研究工作达到了缩短时间、降低分析费用和减少二次污染的目的,为改善 COD 测定方法作了有益的工作,但这都只是对标准方法的局部改进。保护环境是一个严峻的问题,对水体进行有效的监测从而掌握、控制水体污染状况,需要快速发现异常,迅速准确做出水质污染预报,及时跟踪污染源,因此必须对水体的化学需氧量建立一套集灵敏、准确、快速、稳定、方便、无二次污染为一体,且具有经济效益

和环境效益的新方法,从而能够实现连续监测。从长远来看,COD 在线自动监测必将成为今后研究的主要方向。

参 考 文 献

- [1] 张莉,许智,张成福.在催化快速法中 Cl^- 干扰去除方法探讨[J].环境工程,2003,1(21):59-61.
- [2] Vaidya Bikas, et al. Reduction of Chloride Ion Interference in Chemical Oxygen Demand (COD) Determinations Using Bismuth-based Adsorbents[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 357(1): 167-175.
- [3] 谢文玉,陈少华,邝美玉.在 COD_Cr 测定中消除亚硝酸根干扰的研究[J].环境工程,2002,20(5):62-64.
- [4] Sun J H, et al. Rapid Determination of Wastewater COD Using Catalysis[J]. J. Environ. Sci., 1996, 8(2): 212-217.
- [5] 李德豪,李连香,邱冬梅,等.无银催化-微波消解快速测定污水中化学需氧量研究[J].环境工程,2002,20(5):52-54.
- [6] Mike P Line, 刘学文.一种新型的 COD 在线自动监测仪[J].中国仪器仪表,2001,(6):14-17.
- [7] 胡国强,张玉林,仲仪,等.废水中 COD 的无汞盐法测定[J].上海环境科学,1991,10(8):27-29.
- [8] 杨明平,彭荣华,肖秋车,等.密封法测定焦化厂废水的 COD[J].化工环境,2002,22(4):232-234.
- [9] 沈颢杭,陈立波. COD 快速开管测定法研究[J].环境工程,1994,12(1):40-42.
- [10] 赵勇,李有,王永刚,等.城市污水中电导率与 COD 相关性分析[J].重庆环境科学,2003,25(2):36-38.
- [11] 肖开提,阿布力孜,王吉德.原子吸收法测定环境水样中化学需氧量[J].分析实验室,1999,(3):90-93.
- [12] 陈玲,程五良,蒋柱武. COD_Cr 的分光光度法测定及综合效益分析[J].同济大学学报,2002,30(6):725-727.
- [13] 梁高亮,张志军,吴建勋.连续流动分析测定环境水样中的 COD_Cr [J].环境科学动态,2005,(2):44-45.
- [14] 杨泽玉,胡涌刚.化学发光-化学需氧量测定新立法[J].分析化学,2003,31(12):1430-1432.
- [15] 袁洪志. COD 的极谱法研究[J].环境科学与技术,1994,64(2):26-28.

(编校:李 蓝)

mized product can meet the requests of the mechanical behaviors and the molding process conditions. As a result, the volume of the product is reduced, which reduces the material nearly by 23%. It is of great practical value to put the results into use.

Key words: plastic article; CAE; optimization; filling flow; analysis

Analysis of the Reasons for the Usage of Inlays Block Splicing in Drawing Die Profile

XIANG Hong-ying (School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039 China). JOURNAL OF XIHUA UNIVERSITY. v. 25, no. 3. PP. 44-45, 3/2006. (ISSN 1673-159X; In Chinese)

Abstract: In view of the high strength steel plate and the thick sheet forming in drawing die profile for the ordinary Mo-Cr cast iron or the HT300 cast iron manufacture, the serious wear and the workpiece nap tension fracture will quickly appear in its drawing mold. In this article the author proposes to use high strength high wear resistant material and the structural style by inlaying the blocks together, gives the forming modular design and the issues which should be paid attention in forging block design as well. The practical application proves that this structure can effectively solve the problem involved.

Key words: the high strength steel plate; the thick sheet; the casting spatial chilled steel; the forging inlay puts together the structure

Investigation of the Instantaneous Discharge Flow in High Pressure Vane Pump

WANG Zheng-rong (College of Fluid Power and Control Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050 China), NA Yan-qing, et al. JOURNAL OF XIHUA UNIVERSITY. v. 25, no. 3. PP. 46-47, 3/2006. (ISSN 1673-159X; In Chinese)

Abstract: Aiming at the problem that the process of back-filling through silencing grooves on bushing is the main influential factors of discharge flow ripple, which will create the worse condition in high-pressure vane pumps. The example for VQ35 pump and the simulation of discharge flow in high pressure Vane within vane pump are conducted. The results obtained show that the main affecting factors of discharge flow are pressure of pump and the bulk modulus of fluid in high pressure vane pump.

Key words: high pressure vane pump; discharge flow; uneven coefficient of flow

Recursive Algorithm and Programming for Matrix Crout's Factorization

ZHI hui-lai (School of Energy and Environment, Xihua University, Chengdu 610039, China), ZHANG li-da. JOURNAL OF XIHUA UNIVERSITY. v. 25, no. 3. PP. 48-50, 3/2006. (ISSN 1673-159X; In Chinese)

Abstract: Applying Crout's factorization of matrix $A_{n \times n}$ to matrix $A_{m \times n}$ that has m rows and n columns this paper develops a new recursive algorithm of Crout's factorization of matrix on the basis of thorough study of the traditional iterative algorithm. In the realization of algorithm, the data is skillfully dealt, so the interim data and the result have the form of fraction. The advantage is that the results obtained from the method are absolutely exact and the method successfully solves the problem of data's exactness. Besides it conforms to readers' reading habit compared to double or float forms. After running it, the results show that the algorithm is reasonably designed and the program runs at high proficiency and exactness.

Key words: matrix; crout's factorization; algorithm; program

Recent Advance in Determination Methods of COD

HE Xi-hui (School of Physics-chemistry, Xihua University, Chengdu 610039 China) LI Liang-wan, et al. JOURNAL OF XIHUA UNIVERSITY. v. 25, no. 3. PP. 51-54, 3/2006. (ISSN 1673-159X; In Chinese)

Abstract: Aiming at the problems and shortcomings involving the determination of chemical oxygen demand (COD) determination using standard method recent years, many research works on the determination of COD focus on masking agent, catalyzer, oxidizer, slaking methods and methods of result determination in order to overcome these problems. In this paper, some improvements for determination method are described and reviewed in brief.

Key words: COD; determination method; overview

Research on Tryptic Hydrolytic Course of Casein

LI Pei-jun (School of Bioengineering of XiHua University, Chengdu 610039 China), YUAN Yong-jun, et al. JOURNAL OF XIHUA UNIVERSITY.