

# 快速消解分光光度法与重铬酸盐法在测定化学需氧量的比较与应用

## Comparison and Application of Rapid Digestion Spectrophotometry and Dichromate Method in the Determination of Chemical Oxygen Demand

杨婷

Ting Yang

湖北微谱技术有限公司 中国·湖北 武汉 430200

Hubei Microspectrum Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430200, China

**摘要:** 在环境检测分析工作中,常用的化学需氧量的测试方法有重铬酸钾容量法、分光光度法、库仑法、催化消解密闭法等。而使用最普遍的重铬酸钾容量法测定化学需氧量存在消解时间长、二次污染大等问题,且在进行大批量样品测定时工作效率较低,在分析工作中有一定的局限性。因此,本研究主要介绍 HJ/T 399—2007 的快速消解分光光度法与 HJ 828—2017 的重铬酸钾法两种方法在以实际水样和国家标准物质作为测试对象时分析比对其优势与劣势,进而指导实际工作中采取合适分析方法。通过本次实验研究,结果表明 COD 快速消解分光光度法具有操作简单,安全稳定,准确可靠的优势,可广泛用于应急和日常监测。

**Abstract:** In the environmental detection and analysis work, the commonly used test methods of chemical oxygen demand include potassium dichromate volumetric method, spectrophotometry, coulometry, catalytic digestion closed method, etc. However, the most commonly used potassium dichromate volumetric method for the determination of chemical oxygen demand has some problems, such as long digestion time, large secondary pollution, etc., and it has some limitations in the analysis work because of its low efficiency in the determination of large quantities of samples. Therefore, this study mainly introduces the rapid digestion spectrophotometry of HJ/T 399—2007 and the potassium dichromate method of HJ 828—2017, and analyzes and compares their advantages and disadvantages when taking actual water samples and national reference materials as test objects, so as to guide the adoption of appropriate analysis methods in practical work. Through this experimental study, the results show that COD rapid digestion spectrophotometry has the advantages of simple operation, safety, stability, accuracy and reliability, and can be widely used in emergency and daily monitoring.

**关键词:** 化学需氧量; 重铬酸盐; 分光光度法

**Keywords:** chemical oxygen demand; dichromate; spectrophotometry

**DOI:** 10.12346/etr.v4i7.6638

## 1 引言

化学需氧量一定程度反映了水中还原性物质污染的程度,这些物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐等,但一般水和废水中无机还原性物质的数量相对不大,而被有机物污染是很普遍的,因此化学需氧量可作为有机物相对含量的一项综合性指标。重铬酸钾系强氧化剂,对大多数有机物氧化比较完全,在加入催化剂硫酸银的条件下,直链脂肪族化合物可被氧化,对大多数有机化合物氧化率可达到理论值的

95%~100%。重铬酸钾容量法测定化学需氧量虽然准确,但存在以下缺点:回流设备占用的空间大,批量测定困难;耗时太多,每测定一个样需回流 2 个小时;测定过程中,回流水的浪费多;分析费用较高;试剂用量大,耗材成本高;毒性的汞盐易造成二次污染等缺点。而快速消解分光光度法同样也是运用此原理,优势就在于样品试剂用量少、节能、省时、简便快捷,弥补了经典分析方法的不足,同样可以达到很好的精密度和正确度,更适用于水中化学需氧量的检测。

【作者简介】杨婷(1987-),女,中国湖北汉川人,本科,工程师,从事环境监测与保护研究。

## 2 实验过程

### 2.1 主要仪器和试剂

①回流冷却装置、消解管、加热器、离心机、分光光度计、搅拌器、酸氏滴定管、电子天平（精度为 0.0001g）、一般实验室常用仪器和设备。

②硫酸汞（分析纯）、硫酸银（分析纯）、重铬酸钾（分析纯）[溶液 I:  $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.2500 \text{ mol/L}$ , II:  $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$ ]、硫酸亚铁铵溶液 [溶液 I:  $c(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 \cdot H_2O \approx 0.10 \text{ mol/L}$ , 溶液 II:  $c(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 \cdot H_2O \approx 0.01 \text{ mol/L}$ ]，每次临用前标定。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》

样品测定：

对于  $COD \leq 50 \text{ mg/L}$  的样品，将水样充分摇匀，取 20.0mL 于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液、10.00mL 重铬酸钾标准溶液 II 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。硫酸汞溶液按  $m(HgSO_4) : m(Cl^-) \geq 20 : 1$  的比例加入。将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢加入 30mL 硫酸银 - 硫酸溶液，以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流 2h。回流冷却后，自冷凝管上端加入 90mL 水冲洗冷凝管，使溶液体积在 140mL 左右，取下锥形瓶。溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液 II 滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准溶液 II 的消耗体积  $V_1$ 。

对于  $COD$  值  $> 50 \text{ mg/L}$  的样品或浓度较高的样品，可选取所需体积 1/10 的水样和 1/10 的试剂，放入硬质玻璃管中，摇匀后，加热至沸腾数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色，应再适当少取水样，重复以上试验，直至溶液不变蓝绿色为止，从而可以确定待测水样的稀释倍数。将水样或稀释后水样充分摇匀，取出 20.0mL 于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液、10.00mL 重铬酸钾标准溶液 I 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。其他操作与  $COD$  值  $\leq 50 \text{ mg/L}$  的样品测定相同。待溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液 I 滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液 I 的消耗体积  $V_1$ 。

空白试验按样品测定相同步骤以 20.0mL 蒸馏水代替水样进行空白试验，记录空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积  $V_0$ 。

在特殊情况下，取样体积可根据需要在 10.0mL 到 50.0mL 之间，硫酸汞溶液按  $m(HgSO_4) : m(Cl^-) \geq 20 : 1$  的比例加入，其余试剂的用量则按比例作相应的调整。

#### 2.2.2 HJ/T 399—2007《快速消解分光光度法》

①样品预处理。水样中含有氯离子会使测定结果偏高，加入适量硫酸汞与氯离子形成可溶性氯化汞配合物，可减少

氯离子干扰，选用低量程方法测定  $COD$ ，也可减少氯离子对测定结果的影响。

②校准曲线的绘制。打开加热器，预热到设定的  $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 。取一只消解管装入 1mL 重铬酸钾，0.50mL 硫酸汞，6mL 硫酸银，摇匀试剂后再拧开消解管管盖。量取相应体积的  $COD$  标准系列溶液沿到管内壁慢慢加入管中。拧紧消解管管盖，手执管盖颠倒摇匀消解管中溶液，用无毛纸擦净管外壁。将消解管放入  $165 \pm 2^\circ\text{C}$  的加热器的加热孔中，加热器温度略有降低，待温度升到设定的  $165 \pm 2^\circ\text{C}$  时，计时加热 15min。从加热器中取出消解管，待消解管冷却至  $60^\circ\text{C}$  左右时，手执管盖颠倒摇动消解管几次，使管内溶液均匀，用无毛纸擦净管外壁，静置，冷却至室温。在  $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  波长处，用 10mm 比色皿，以水为参比液，用光度计测定吸光度值<sup>[1]</sup>。用  $COD$  标准系列使用溶液  $COD$  值对应空白试验测定的吸光度值减去其测定的吸光度值的差值，绘制校准曲线。

③试样的测定。取 3mL 试样，加入 1mL 重铬酸钾，0.50mL 硫酸汞，6mL 硫酸银。按照标准曲线绘制的步骤进行测定。消解管底部有沉淀影响比色测定时，将消解管中上清液转入比色池（皿）中测定。测定的  $COD$  值由相应的校准出线得出<sup>[2]</sup>。

### 2.3 质控样品

选取从生态环境部标准样品研究所购买的总磷质控样，分别用两种方法测定其含量。

### 2.4 方法比对

由于实际水样基体复杂，对化学需氧量的分析结果有很大影响，为了验证快速消解分光光度法的实用性，由同一个分析员选取实际样品分别用这两个方法进行测定，计算两者之间的相对偏差，进行方法比对验证。

## 3 结果与讨论

### 3.1 方法的检出限

根据标准 HJ168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录 A 方法确定检出限：按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式，计算出溶液中化学需氧量的方法检出限 MDL（平行测定 7 次，详见表 1）。检出限为 2.0，小于方法检出限，符合要求<sup>[3]</sup>。

### 3.2 方法的正确度和精密度

选取有证标准物质采用上述两种方法进行高低浓度测定，结果如表 2，测试结果和平均值均在有证标准物质范围内，相对标准偏差均在 10% 以下，表明两种方法都具有良好的精密度和准确性。

### 3.3 实际样品比对

对不同类型实际样品做 6 次平行测定，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，如表 3。测试结果显示，样品的偏差范围均在 10% 以内，符合标准要求<sup>[4]</sup>。

表1 检出限测试数据

平行样品编号 (mg/L)							化学需氧量
1	2	3	4	5	6	7	
16.2	16.5	15.5	14.8	15.5	15.5	16.2	
平均值 (mg/L)							15.7
S		0.5855			t 值		3.143
检出限 (mg/L)		2.0			方法检出限 (mg/L)		3.0

表2 精密度测试数据

平行号	化学需氧量				
	HJ/T 399—2007		HJ 828—2017		
	B21080087-5	B21070053-4	B21080087-5	B21070053-4	
测定结果 (mg/L)	1	13.7	71.2	13.4	74.3
	2	13.4	71.5	13.9	71.6
	3	14.4	72.9	14.1	71.8
	4	14.4	73.6	14.3	72.4
	5	13.4	70.1	14.6	73.1
	6	13.7	71.9	13.3	70.0
平均值 (mg/L)		13.8	71.9	13.9	72.2
S		0.4590	1.2469	0.5086	1.4574
RSD (%)		3.3	1.7	3.6	2.0

表3 实际样品精密度测试数据

平行号	试样						
	HJ/T 399—2007			HJ 828—2017			
	地表水	工业 废水	生活 污水	地表水	工业 废水	生活 污水	
测定结果 (mg/L)	1	14.4	71.5	35.3	13.9	72.1	33.8
	2	15.5	70.5	36.4	15.2	73.2	34.3
	3	16.2	72.2	36.7	14.8	71.9	35.1
	4	14.8	72.6	36.4	14.4	72.2	33.9
	5	15.5	71.8	35.7	13.7	71.8	36.0
	6	15.5	71.8	36.0	15.4	72.6	35.6
平均值		15.3	71.7	36.1	14.6	72.3	34.8
S		0.6306	0.7146	0.5193	0.6890	0.5215	0.9196
RSD (%)		4.1	1.0	1.4	4.7	0.7	2.6

#### 4 结论

本实验利用以上两种方法对空白,质控样,实际水样分别由同一分析员进行了测试,检出限,精密度和准确度均满足标准方法要求,由于重铬酸钾容量法测定化学需氧量每测定一个样需回流两个小时,回流设备占用的空间大,极大地影响了工作效率,而选用快速消解分光光度法能达到同样的测定效果,但更节省时间和空间,对于处理批量样品也能满足及时性。提高了检测效率,同时减少了有毒有害化学试剂的使用。实际工作中,分析人员可以根据样品的实际情况选

择最适合的方法。

#### 参考文献

- [1] 国家环境保护总局.HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [2] 生态环境部.HJ828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
- [3] 奚旦立.环境工程手册:环境监测卷[M].北京:高等教育出版社,1998.
- [4] 中国环境科学研究院.HJ 168—2020环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020