

文章编号: 0254-5357(1999)03-0185-04

环境水中化学需氧量的反向流动注射分析法研究

陈 慧¹, 安太成¹, 房彦军¹, 全晓塞²

(1. 西北师范大学化学系, 兰州 730070; 2. 宁夏大学化学化工系, 银川 750021)

摘要: 研究了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系反向流动注射分析法测定环境水中化学需氧量(COD)的试验条件。在 2.5~160.0 mg/L 线性范围内, 采样频率达到 25/h, Cl^- 的质量浓度至 2 500 mg/L 无干扰。对 60 mg/L 的标准试样重复测定 11 次, 相对标准偏差为 0.79%, 检出下限为 2.5 mg/L。该法便于实际工作中 COD 的连续监测, 用于河水、池塘水分析, 获得结果与经典的重铬酸钾法相对照, 相关性良好。

关键词: 化学需氧量; 反向流动注射分析; 环境水

中图分类号: X832; O657.32 **文献标识码:** B

化学需氧量(COD)是指在一定条件下, 水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质(特别是有机物)氧化时所消耗的氧化剂量(以 mg/L O_2 计)。它可以表征有机物对水体的污染程度, 是一个重要而易得的参数, 常作为水质分析中有机化合物相对含量的控制指标之一^[1]。

COD 的测定已有近百年历史, 但直到 60 年代才根据所用氧化剂种类的不同逐渐分出重铬酸钾法和高锰酸钾法两大分支^[2]。传统方法以滴定、光度、电化学等手段测定反应后剩余的氧化剂量, 然后计算出 COD 值, 周期长、耗能高、操作繁一直是令人烦恼的问题。多年来, 人们一直致力于现有方法的改进和新方法的开发, 据美国“化学文摘(CA)”报道, 每年与 COD 测定有关的文献为 20~30 篇, 主要研究现有方法的影响因素、方法的改进、快速测定、仪器自动化及与其它综合性指标的相关关系等。其中具有代表性的有密封法^[3]、微波技术^[4]的使用和 COD 自动测定仪的研制^[5]等等。流动注射技术(FIA)^[6]的引入是 COD 测定法的一次飞跃, 使自动连续监测成为现实, 并更好地满足了环境样品在线分析的要求。迄今为止, 已有 20 余篇相关论文发表^[7~9]。但现有方法还有待于完善, 1992 年 Dugin 等研究了 $\text{Ce}(\text{IV})$ 对不同类型废水的氧化能力^[10],

结果表明, 该氧化剂优于目前常用的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 , 氧化能力很强而毒性很小。在此基础上, 本文研究了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系反向流动注射分析法(rFIA)测定环境水样品中 COD 的实验条件。方法缩短了分析周期, 节约了试剂, 避免了测定过程中 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 等带来的二次污染, 便于实际工作中 COD 的连续监测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LZ-2000 型组合式流动注射分析仪(沈阳肇发自动分析研究所), 7350 型分光光度计(上海分析仪器厂); $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液: 称取试剂 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 1.2132 g 用 1.1 mol/L H_2SO_4 溶液定容至 500 mL (6.0×10^{-2} mol/L, 储备液), 使用时以 1.1 mol/L H_2SO_4 溶液稀释 10 倍; COD 标准溶液: 按文献[2]以 $m_{\text{L-谷氨酸}}: m_{\text{乳糖}} = 5:1$, 加水配制。

1.2 试验方法

按图 1 连接系统, 启动仪器, 待工作状态稳定后分别以 1.4 和 0.58 mL/min 的流速将载流(1.1 mol/L 的 H_2SO_4)和水样泵入管路, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 通过进样阀注入体系。混合后依次经过恒温反应盘管(18 m $\times$ 0.7 mm i.d.)、冷却盘管(20 m $\times$ 0.7 mm i.

收稿日期: 1998-11-27; 修订日期: 1999-03-31

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目和甘肃省环保局科学技术资助项目(ZS 98F-A 24058-Y)。

作者简介: 陈慧(1945-), 女, 江苏海门人, 教授, 主要从事环境污染治理及环境分析化学的研究。

d.)、检测器,在320 nm波长处连续记录吸光度值。

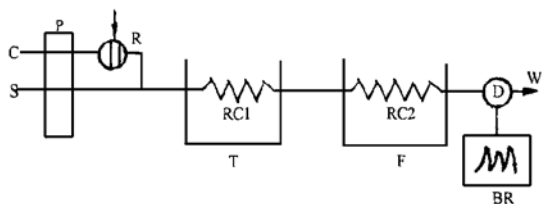


图1 测定COD流程图

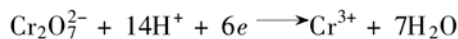
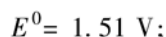
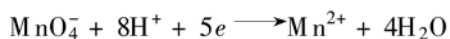
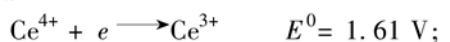
Fig. 1 Flow chart of determination of COD

C—载流(carrier stream); S—样品(sample); RC1(2)—反应管1,2(reaction coil 1,2); W—废液(waste); R—试剂(reagent); P—蠕动泵(peristaltic pump); T—热水浴(warm water bath); F—冷水浴(cool water bath); D—检测器(detector); BR—记录仪(recorder)。

2 结果与讨论

2.1 反应体系的确定

Ce(IV)作为氧化剂的突出优点是氧化能力强,这为高灵敏度、低检测限、宽容的测定条件提供了前提。相对重铬酸钾和高锰酸钾,其标准电极电位值比较如下:



显然 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的电极电位可借增大 H_2SO_4 浓度而提高,但这将带来 Cl^- 氧化率的升高^[2],而且还需考虑泵管对浓酸的耐受力;但 Ce(IV) 的氧化能力对酸度不敏感,故可采用较低浓度的 H_2SO_4 , 本文选用 1.1 mol/L 的 H_2SO_4 。与铬、汞、银盐的危害性^[11]不同,铈盐毒性很小,这也是采用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 体系的另一个优点。

2.2 测定波长的选择

波长扫描结果(图2)表明,测定过程中氧化剂部分发生下列转化: $\text{Ce}^{4+} + e \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$, Ce(IV) 在 320 nm 波长处有最大吸收,且在试验条件下体系内其它共存成分不干扰其测定。

2.3 反应体系温度的选择

为了加快反应速度,提高氧化率,获得较高的灵敏度和采样频率,必须对反应体系加热。但温度太高时气泡所产生的噪声使测定的重现性变差,精密密度下降,检测限随之升高。加反压圈可抑制气泡的影响,但却使体系的压力升高,考虑到在高压下运行时有多不便^[12],反压圈不能太长。本实验中用水浴控制温度在 98 °C,反压圈为 4 m × 0.7 mm i. d.。

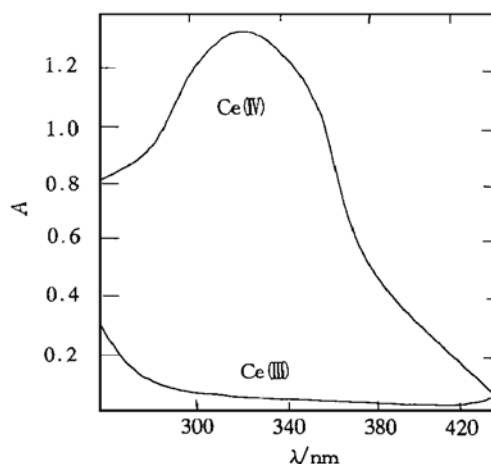


图2 Ce(IV)和Ce(III)的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectra of Ce(IV) and Ce(III)

2.4 试剂浓度的选择

为了使氧化反应快速、完全地进行,以获得高的测定灵敏度,因此试剂应以较高浓度的方式注入^[13],但考虑到仪器的使用范围和试剂的溶解度,实验了一定范围内测定灵敏度与试剂浓度的关系(图3),本文选用 6.0 mmol/L 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 。

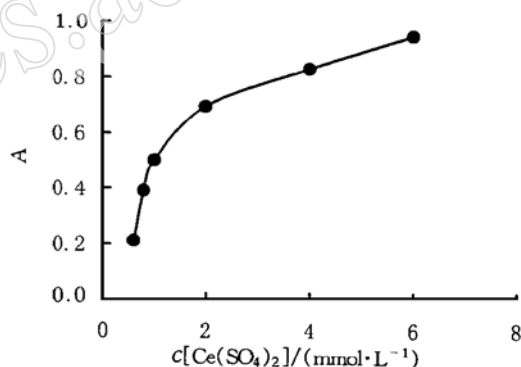


图3 峰高与试剂浓度的关系

Fig. 3 The relationship between peak height and reagent concentration

2.5 采样环体积的确定

根据 FIA 理论,试剂的分散系数(D_R)受注入体积的影响,减少注入体积是稀释注入试剂的最好方法,此时 D_R 足够大,恰好符合反向流动注射分析(rFIA)获得高灵敏度的条件要求^[14]。因此本实验中采用较高浓度较小体积($V_R = 30 \mu\text{L}$)的注入方式,可以减少由峰展宽度带来的携出,降低试剂消耗,对测定的快速化、经济化也很有利。

2.6 反应管长的确定

COD 测定的反应属于慢反应。对于反应缓慢的体系, FIA 法多采用停流技术^[15]来增加留存时

间,获得更多的产物以提高测定的灵敏度。但利用停流技术不能体现 FIA 的快速特点,纵然可以借助于微波消解技术缩短反应时间,但亦有其不足^[16,17],尤其对于现场分析显得不太方便。本文用适当增加反应管长的方式增加留存时间,获得理想的灵敏度。在常规的 FIA 中,这样做必然伴随样品带的分散增大,最终导致采样频率和灵敏度的降低。但在 rFIA 中,注入的是试剂,样品分散系数 D_S 与试剂分散系数 D_R 存在 $1/D_S = 1 - 1/D_R$ 的关系, D_R 愈大, D_S 就愈小,样品稀释的程度就愈小;而且增大 D_R 更有利于反应的进行,试剂过度稀释的不足可以增大其浓度补偿。因此,在一定范围内适当增加反应管长度,灵敏度非但不会降低,反而会有所提高,其它一些报道^[18]也证实了这一点。本实验中灵敏度与管长关系如图4所示,由图4可知选用18 m 的反应管就可获得较理想的灵敏度。

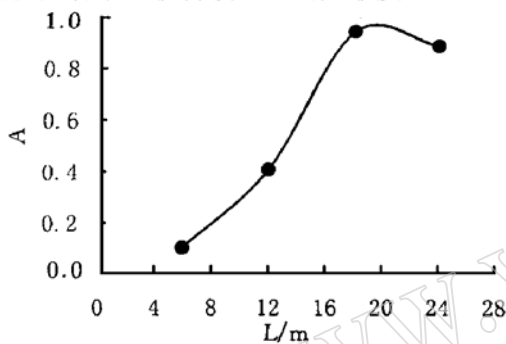


图4 峰高与反应管长的关系

Fig.4 The relationship between peak height and length of the reaction coil

2.7 流速的确定

依照 Li Yonghua 等对分散系数随流速变化规律的研究^[19],结合 rFIA 的实际情况,最恰当的选择是:采用合适的流速,以获得足够的试剂分散和足够的留存时间,从而在得到较高灵敏度的同时保证一定的采样频率。本实验证明了这一点,即在 2.0 mL/min 处有一极值,故本实验流速选择此值。

2.8 Cl^- 对测定的干扰

Cl^- 对测定的干扰主要与温度、压力有关。温度升高时 Cl^- 氧化率随之增大^[2],对测定的干扰增强,但在本实验条件下 Cl^- 的氧化率不高。压力的影响可以从以下平衡看出: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$,即压力升高时平衡的移动使 Cl^- 的干扰减小。密封法即依照此原理降低了 Cl^- 对测定的影响。本实验中使用的反压圈使体系压力升高,从而满足了抑制 Cl^- 干扰的要求,因此在实验中不加汞盐的条件下, Cl^- 的质量浓度达 2 500 mg/L 时亦无干扰。

2.9 工作曲线、精密度和检测限

按照实验方法绘制 $Ce(SO_4)_2-H_2SO_4$ 体系 rFIA 光度法工作曲线, COD 以 O_2 (mg/L) 计,其线性范围为 2.5~160.0 mg/L。线性回归方程的相关系数 $r = 0.9994$ 。用 60 mg/L COD 标准试样重复进样 11 次测定,相对标准偏差为 0.79%,依文献^[20]计算,该方法检测下限为 2.5 mg/L。

3 实际样品的测定

该方法用于实际样品分析,并用重铬酸钾法对照测定获得满意的结果,分析结果如表1所示。

表1 标准样品^①与实际样品的 COD 分析结果

Table 1 Analysis results of standard samples and practical samples

$\rho(COD) / (mg \cdot L^{-1})$

样品名 samples	本法 this method					铬法 Cr method				
	分次结果 found		$\bar{x}$	RSD/ %		分次结果 found		$\bar{x}$	RSD/ %	
标样 1 (standard 1)	146.2	145.5	144.0	145.0	0.60	144.0	145.0	145.5	148.0	3.0
	144.8	144.5				151.5	154.0			
标样 2 (standard 2)	80.6	79.6	80.0	80.0	0.64	74.2	75.5	78.6	78.2	4.5
	80.4	79.4				79.7	83.0			
池塘水 (pool water)	70.7	69.5	70.6	70.1	0.76	64.7	65.2	68.6	67.9	4.1
	70.0	69.7				70.4	70.6			
河水 (river water)	20.4	20.7	20.5	20.6	0.80	19.3	21.0	20.7	20.1	3.9
	20.8	20.7				20.0	19.3			

①按文献[2]提供的方法自行配制。

4 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(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 354~363.
- [2] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 225~240.
- [3] Jeris J S. Determination of Chemistry Oxygen Demand by Flow-injection[J]. *Water and Wastes Engineering*. 1967, 45(7): 89.
- [4] 高歧. 微波消解测定环境水样中化学需氧量的研究[J]. 分析试验室. 1995, 14(6): 60.
- [5] Purnendu K, Dasgupta, Kaj Retersen. Kinetic Approach to the Measurement of COD with an Automated Micro Bath Analyzer[J]. *Anal Chem*. 1990, 62(4): 395.
- [6] Korenaga T. Application of Flow-injection Analysis in the Determination of COD[J]. *Bunseki Kagaku*. 1980, 29: 222.
- [7] Korenaga T, Zhou X J, Kimiko Okada C. Using Cerium (IV) Sulphate as Oxidizing Agent[J]. *Anal Chim Acta*. 1993, 272(2): 237.
- [8] Tian Lirong, Wu Saoming. Determination of Chemistry Oxygen Demand in Aqueous Environmental Samples by Segmented Flow-injection Analysis[J]. *Anal Chim Acta*. 1992, 261(2): 301.
- [9] Novic M, Pihlar B. On-line Determination of Chemistry Oxygen Demand by Flow-injection Analysis[J]. *Anal Chem*. 1988, 61(3): 750.
- [10] Dugin G V. Segmental Flow-injection Analysis: Device and Application[J]. *Khim*. 1992(1): 47.
- [11] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 269~285.
- [12] 徐燕军, 李冠斌, 胡之德. 微波炉在流动注射中的在线应用[J]. 分析化学. 1996, 24(4): 483.
- [13] Kenneths, Petty R. Determination of Phosphate in Seawater by Flow-injection Analysis with Injection of Reagent[J]. *Anal Chem*. 1982, 54(7): 1185.
- [14] 张爱梅, 王怀生. 微波消解法测定化学需氧量的若干问题[J]. 分析试验室. 1992, 11(6): 30.
- [15] Ruzicka J, Hansen E H. 流动注射分析(第二版)[M]. 方肇伦译. 北京: 北京大学出版社, 1991. 27~54.
- [16] Balconi M L, Borgarello M, Ferraroli R. Chemical Oxygen Demand Determination in Well and River Waters by Flow-injection Analysis Using a Microwave During the Oxidation Step[J]. *Anal Chim Acta*. 1992, 261(2): 295.
- [17] 但德忠, 罗方若. COD测定的新方法——微波炉消解法[J]. 理化检验(化学分册). 1997, 33(3): 136.
- [18] 张志琪, 刘永鹏. 反向流动注射光度法测定化学需氧量[J]. 分析试验室. 1995, 14(6): 31.
- [19] Li Yonghua, Ma Huichang. Two Reends of Samples Dispersion Variation with Carrier Flow Rate in Single Flow-injection Manifold[J]. *Talanta*. 1995, 42(12): 2033.
- [20] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 233~264.

Study on Determination of COD in Natural Water by Reversed Flow Injection Analysis

CHEN Hui¹, AN Tai-cheng¹, FANG Yan-jun¹, QUAN Xiao-sai²

(1. Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Department of Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A system of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ for determination of COD in natural water samples by reversed flow injection analysis is discussed. In the linear range of 2.5~160.0 mg/L for COD concentration, the sampling frequency of 25/h is obtained. Up to 2500 mg/L of Cl^- does not interfere with determination of COD. The detection limit of the method for COD is 2.5 mg/L. Precision of the determination for the sample with 60 mg/L of COD is 0.79% RSD ($n=11$). The method has been applied to the on-line determination of COD in river and pool water and the results are in agreement with traditional method using potassium dichromate.

Key words: chemical oxygen demand(COD); reversed flow injection analysis; natural water