

快速测定工业废水化学需氧量

李光科^① 侯宝花^a

(山东石大科技集团公司 山东省东营市北二路能源巷 1 号 257061)
a(中国石油大学重质油国家重点实验室 山东省东营市 257061)

摘 要 通过实验得出消解最佳实验条件为: 催化剂 $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4$ 配比为 80 : 20, 消解温度 185℃, 消解时间 15min。本法测定的 COD_G 值与标准回流法所得结果一致, 但本法比标准回流法省时。

关键词 化学需氧量, 工业废水, 无银催化剂。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2007)04-0563-03

1 前言

标准回流法用时长, 耗用贵重的银盐^[1]。本文采用无银复合催化剂代替 Ag_2SO_4 作为消解反应的催化剂, 以光度法代替标准回流法对化工污水 COD 的测定进行了研究。该法全部分析时间仅 30min。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LFH2001 型 COD 自动分析仪(胜利油田龙发工贸有限责任公司)。

消化液: 称量 20g 硫酸汞(HgSO_4) 溶于适量加有 20mL H_2SO_4 (1+9) 的蒸馏水中, 再加入在 120℃ 干燥 2h 并在干燥器中冷却至室温的重铬酸钾 24.5160g(优级纯), 搅拌溶解, 移入 1000mL 容量瓶中, 加蒸馏水稀释至刻度线。

复合催化剂: 称取 8.0g NiSO_4 和 2.0g CuSO_4 , 加入到 1000mL 浓硫酸中, 每隔一段时间振摇一次, 溶解后使用。

COD 标准溶液: 称取经 105℃ 干燥 2h 并在干燥器中冷却至室温的邻苯二甲酸氢钾 0.8502g(优级纯), 溶于适量蒸馏水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 加蒸馏水稀释至刻度线, 得 COD 标准储备液($\rho_{\text{COD}} = 1000\text{mg/L}$)。用移液管分别移取此标准储备液 50.0、100.0、150.0、200.0mL 定容于 250mL 容量瓶中, 得到 COD 分别为 200、400、600、800mg/L 的标准溶液。

文中未标注试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

2.2 仪器工作原理

在强酸溶液中, 定量的重铬酸钾氧化水样中的还原性物质, 在一定的消解温度下, 六价铬被水中还原性物质还原为三价铬, 在一定波长下, 用光度法测定三价铬的吸光度, 通过吸光度与水样

① 联系人, 电话: (0546) 8397577; 手机: (0) 13954669332; E-mail: hbh3366@163.com

作者简介: 李光科(1968—), 男, 河北省邢台市人, 工程师, 从事光谱分析与化学分析工作。

收稿日期: 2007-02-13; 接受日期: 2007-02-26

COD 值的线性关系进行定量分析测定。仪器由水样采集单元、计量单元、分析试剂储存单元、控制和数据处理单元、消解反应单元、光学分析单元、废液储存单元等组成。通常的在线检测流程为：冲洗→加样→加热→消解→冷却→比色→废液排空→冲洗→加空白样(蒸馏水)→比色→废液排空→计算COD值。

2.3 实验方法

2.3.1 校准曲线的制作

(1) 断开采样泵电源,切断水样采集桶与通道 4 电磁阀之间的连接胶管,取水样采集桶,用胶管将标样杯与通道 4 电磁阀连接好,以备作校准曲线时存放标准溶液用。(2) 点击“线性校正”,出现“线性校正”界面,翻页至“校正曲线”页面,将参数 K 值设为 1, b 值设为 0,按“保存”按钮保存设置,退出窗口。(3) 取 COD 为 200、400、600、800、1000mg/L 标样,分别作 COD 分析,得到 5 个数据,称之为吸光度值;(4) 将 5 组 COD 和吸光度值输入校正依据页面数据区,按“计算”按钮,进入校准曲线页面,得到线性校准曲线及参数 k 、 b 和相关系数,根据线性校准曲线图判定哪一组数据偏差较大,有针对性地取相应的标样重新测定吸光度值,直至线性校正曲线图中 5 个蓝色的点非常靠近红色的斜线,且参数区中的相关系数大于 0.9900 时,按“保存”按钮,退出窗口。

2.3.2 样品的分析

(1) 接通采样泵电源并恢复采集桶与通道 4 电磁阀之间的连接胶管。(2) 点击“自动分析”或“手动分析”仪器均能照既定程序分析水样。

3 结果与讨论

3.1 复合催化剂配比的选择

本研究以 $NiSO_4$ 和 $CuSO_4$ 为催化剂,固定催化剂用量 0.2g,改变 $NiSO_4$ 和 $CuSO_4$ 的比例(质量比),以化学滴定法测得 COD 的大小,如表 1。

由表 1 可以看出,当 $NiSO_4$ 与 $CuSO_4$ 以 80 : 20 配比时,在一定条件下, COD 的回收率可达 100.5%,故本研究以 $NiSO_4 : CuSO_4 = 80 : 20(m/m)$ 复合催化剂为消解反应催化剂。

表 1 催化剂配比对 COD 回收率的影响

标准样品 (mg/L)	$NiSO_4$ (%)	$CuSO_4$ (%)	COD (mg/L)	COD 回收率 (%)
500	100	0	468.0	93.6
	80	20	502.5	100.5
	60	40	493.0	98.6
	40	60	470.5	94.1
	20	80	434.5	86.9
	0	100	423.5	84.7

3.2 消解温度的选择

固定消解时间 15min,改变消解温度,考察消解温度对 COD 1000mg/L 的标样消解液吸光度的影响,结果见表 2。

由表 2 可以看出,随着消解温度的升高,消解液的吸光度先是较快上升,至消解温度 185℃ 时不再上升,因此,本研究选择 185℃ 为适宜的消解温度。

表 2 消解温度对吸光度的影响

温度(℃)	165	175	185	195
吸光度	0.266	0.281	0.294	0.294

3.3 消解时间的选择

固定消解温度 185℃,改变消解时间,考察消解时间对 COD 1000mg/L 的标样消解液吸光度的影响,结果见表 3。

表 3 消解时间对吸光度的影响

时间(min)	5	10	15	20
吸光度	0.243	0.286	0.294	0.294

由表3可以看出,固定消解温度,随着消解时间的延长,消解液的吸光度至消解时间15min时不再上升,因此,本研究选择消解时间15min为适宜的消解时间。

3.4 校准曲线

按2.3.1校准曲线的制作步骤,每个样品分析3次,取3次结果的平均值作为该样品的消解液吸光度 A 。以吸光度为横坐标,COD值为纵坐标,得COD-吸光度曲线,如图1。

将吸光度和COD进行回归,得到回归线方程为 $\text{COD}(\text{mg/L}) = 3433.0A - 39.50$,相关系数为0.9975。

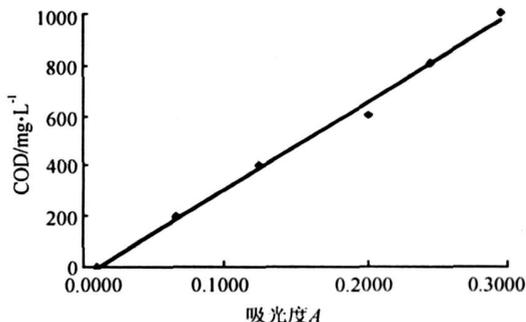


图1 COD-吸光度曲线图

3.5 方法的精密度^[2]

取COD浓度为500mg/L的标准水样做快速法平行试验,实验结果如表4所示。

3.6 快速法与标准法的对比实验

对同一样品,进行快速法和标准法的测定,实验结果如表5所示,由实验结果可以看出,两种方法相对误差较小,具有可比性。

表4 快速法精密度

理论COD值 (mg/L)	快速法COD值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
500	498.6	516.3	6.60	1.29
	515.5	508.7		
	510.5	514.3		

表5 样品测定结果比较

水样 编号	快速法COD值 (mg/L)	标准法COD值 (mg/L)	相对误差 (%)
1#	450.6	444.6	1.35
2#	360.8	350.1	3.06
3#	575.4	568.0	1.30

4 结论

采用复合催化剂 $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4$ (80:20质量比)代替昂贵的硫酸银催化消解水样,用光度法对消解液进行测定;该法与标准回流法相对误差较小,且节省分析时间,适宜大批量样品分析。

参考文献

[1] 姚淑华,石中亮,宋守志等.用开管法快速测定废水的COD[J].化工环保,2004,24(2):138-140.

[2] 武汉大学分析化学编写组.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2001.

Quick Determination of Chemical Oxygen Demand in Industrial Waste Water

LI Guang-Ke HOU Bao-Hua^a

(Sinar Science & Technology Group Co., Dongying, Shandong 257061, P. R. China)

^a(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, P. R. China)

Abstract The best experimental condition was found by research as: 80:20 ratio of the catalyst NiSO_4 and CuSO_4 , the temperature of 185°C, the reaction time of 15min. The results were in accordance with those by normal circumfluence method. This method is advantageous of less time.

Key words Chemical Oxygen Demand, Industrial Waste Water, Silver-Free Catalyst.