

## HZ-HJ-SZ-0107

### 水质—化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)的测定—催化快速法

#### 1 范围

本方法适用于焦化、造纸、石化、化工、印染、皮毛、制革、酿造、试剂、冶金、木材加工、日化、助剂、制药、化肥及食品加工等多种工业废水中化学需氧量的测定。

当使用30mm光程比色皿时，不经稀释的废水，COD值测定范围为60~1000 mg/L。

氯离子浓度高于900mg/L干扰测定。故在消化水样前加入硫酸汞，使其与氯形成络合物以消除干扰。氯离子高于900mg/L的水样，应先做定量稀释，使Cl<sup>-</sup>含量降至900mg/L以下，再行测定。

#### 2 原理

在强酸性溶液中，加入一定量重铬酸钾作氧化剂，在专用复合催化剂存在下，于165℃恒温加热消化水样10min，重铬酸钾被水中还原性物质(主要是有机物)还原为三价铬，在波长610nm处，测定三价铬含量。根据三价铬的量换算成消耗氧的质量浓度。

#### 3 试剂

3.1 重蒸馏水：不含有机物的蒸馏水(参见《水和废水监测分析方法》第三版11页(7))。

3.2 浓硫酸：98%。

3.3 专用氧化剂。

3.4 专用催化剂。

3.5 催化剂使用液：将专用催化剂用浓硫酸稀释10倍后使用。

3.6 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：COD值为1000 mg/L。

称取预先在105~110℃烘干2h的基准或优级纯邻苯二甲酸氢钾 (HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOK) 0.4251g溶于少量水中，转移至500mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。现配现用。

3.7 掩蔽剂：称取7.0 g硫酸汞(A.R)，用新配制的硫酸(20+80) 100mL溶解。

#### 4 仪器

4.1 分光光度计，30mm比色皿。

4.2 恒温消化装置：交流电源220V、50Hz；功率200W；温控165℃±0.5℃；10个以上加热反应孔穴。

4.3 专用反应管：磨口具塞刻度试管，耐温高于200℃，容积15mL，12mL处有定量刻线，高度不低于16cm。

#### 5 操作步骤

5.1 吸取3mL混合均匀的水样(或适量水样稀释至3mL)置于专用反应管中，加入1mL掩蔽剂，摇匀。再加入1mL专用氧化剂，摇匀；最后垂直快速加入5mL催化剂使用液。

5.2 将反应管依次置于恒温加热装置的孔穴内(严禁加盖消化)，当温度回升到165℃开始计时，消化水样19min，取出反应管，室温下冷却，再水冷数分钟，用水定容至12mL刻度线，加盖摇匀，冷至室温后待测定。

5.3 于619nm波长处，用30mm的比色皿，以水作参比液，测定吸光度并做空白校正，从校准曲线(或经回归方程计算出的)查出COD值。

5.4 校准曲线的绘制：向一系列专用反应管中，分别加入0、0.15、0.30、0.90、1.50、2.40和3.00mL邻苯二甲酸氢钾标准溶液(相对应的COD值为0、50、100、300、500、800和1000mg/L)用水补足至3mL，然后按照与测定水样相同的步骤操作。

从测得的吸光度经空白校正后以吸光度对COD值绘制校准曲线(或计算回归方程)。

#### 6 结果计算

$$\text{COD值 (mg/L)} = \frac{3m}{V}$$

式中：m—由校准曲线查得(或经回归方程计算出)的COD值；

V—水样试份体积(mL)；

3—试份最大体积(mL)。

## 7 精密度和准确度

用国家环保总局标样所配制的COD值为166.3 mg/L的水质标样及实际废水样品做为统一样品，经6个实验室做同步测定进行验证实验，结果见表4。

表4 室内、空间相对标准偏差及回收率(n=6)

| 废水<br>类型     | 标样   | 焦化   | 石化   | 化工   | 造纸  | 制药  | 日化  | 冶金   | 化肥  | 食品<br>加工 | 木材<br>加工 | 皮毛  | 制革   | 助剂  | 酿造   | 试剂  | 印染  |
|--------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|----------|----------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| COD值 (mg/L)  | 165  | 339  | 435  | 230  | 854 | 611 | 408 | 85.1 | 117 | 973      | 209      | 200 | 1505 | 427 | 1023 | 510 | 440 |
| 室内相对标准偏差 (%) | 0.67 | 2.6  | 2.2  | 1.1  | 1.3 | 1.8 | 1.3 | 4.9  | 2.7 | 1.8      | 2.0      | 2.3 | 0.9  | 1.7 | 3.4  | 1.4 | 1.4 |
| 室间相对标准偏差 (%) | 1.2  | 4.6  | 3.1  | 3.4  | 4.5 | 5.8 | 3.9 | 9.2  | 8.8 | 3.4      | 4.4      |     |      |     |      |     |     |
| 回收率(%)       | 99.2 | 98.7 | 98.2 | 97.9 | 102 | 102 | 101 | 105  | 101 | 94.2     | 97.6     |     |      |     |      |     |     |

### 注意事项

- (1) 样品消化过程需在通风柜内进行。溶液酸度较大，操作时防止意外烧伤。
- (2) 如全部试剂加入后溶液颜色不匀，将其充分冷却后摇匀，再进行消化。
- (3) 对于本方法尚未涉及的废水类型，需经与标准方法进行对比实验后，再决定可否适用。
- (4) 在标准系列中，若在消化冷却后，于试管底部析出极少量沉淀物(硫酸汞)，对测定结果无影响。
- (5) 对于COD值高于1000mg/L的水样，也可采用增加苯二甲酸氢钾标准溶液的浓度，换用较短光程比色皿的办法，来扩大COD值的上限浓度。
- (6) 将采集的样品，先用浓硫酸调节pH<2后，再取样测定。
- (7) 当Cl<sup>-</sup>>900 mg/L时，亦可提高掩蔽剂中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度，但必须保持20% (V/V)的硫酸酸度。

## 8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南(中册)，pp. 446~448，中国环境科学出版社，北京，1997。