

微波消解法与回流法测定高悬浮物地表水中 COD_{Cr} 的方法比较

王平, 李欣 (宁夏回族自治区环境监测中心站, 宁夏银川 750002)

摘要 化学需氧量(COD_{Cr})反映了水中受还原性物质污染的程度,是评价地表水水质的一个重要指标。对于高悬浮物低浓度 COD_{Cr} 水样的测定,回流法和微波消解法两种方法之间有显著性差异,微波消解法 COD_{Cr} 的值高于回流法。在水样中其他成分不变的情况下,悬浮物的含量越高, COD_{Cr} 的测定值也随着增高。为了排除悬浮物的干扰,地表水现场采样时,将水样混匀,然后自然沉降 30 min,取上层非沉降部分,以更为合理地反映水体受还原性物质污染的程度。

关键词 COD_{Cr}; 高悬浮物; 地表水; 回流法; 微波消解法

中图分类号 O657.31 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)30-12116-02

Comparison of Microwave Digestion and Refluxing Method for Determination of High Suspended Substance in Surface Water COD_{Cr}
WANG Ping et al (Ningxia Hui Autonomous Region Environmental Monitoring Central Station, Yinchuan, Ningxia 750002)

Abstract Chemical oxygen demand (COD_{Cr}) reflects water pollution degree by reducing substances, which is an important indicator for evaluating surface water quality. Reflux method and microwave digestion method has significant difference for determination of high suspended solids low concentration COD_{Cr} water sample. COD_{Cr} value increased with suspended substances rising. In order to exclude the interference of suspended substances, surface water sampling on the spot, mixing water, then natural sedimentation 30 min, the upper part non settlement was obtained, so as to more properly reflect water pollution degree by reducing substances.

Key words COD_{Cr}; High suspended solids; Surface water; Reflux method; Microwave digestion method

化学需氧量(COD_{Cr})反映了水中受还原性物质污染的程度,水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水体被有机污染物污染是很普遍的,因此 COD_{Cr} 也作为有机物相对含量的指标之一^[1],是评价地表水水质的一个重要指标。黄河宁夏段因受水土流失的影响,水中悬浮物含量较高,笔者就地表水中高含量悬浮物对 COD_{Cr} 测定结果的影响以及用微波消解法与回流法测定高悬浮物地表水中 COD_{Cr} 的两种方法进行了探讨。

1 材料与与方法

1.1 主要仪器与试剂 CEM 公司的 MARS 微波消解仪,聚四氟乙烯消解罐,250 ml 标准磨口玻璃回流装置。重铬酸钾(1/6K₂Cr₂O₇)标准溶液,硫酸亚铁铵标准溶液,硫酸-硫酸银溶液,试亚铁灵等。

1.2 试验方法

1.2.1 重铬酸钾加热回流测定 COD_{Cr} 的方法。按照(GB11914-89)的要求进行。

1.2.2 微波消解测定 COD_{Cr} 的方法。准确移取 5 ml 水样置于消解罐中,加入 5 ml 重铬酸钾,5 ml 硫酸-硫酸银溶液,摇匀,旋紧密封盖,放入微波消解仪中,样品的消解时间取决于消解罐数目,按照消解罐数 + 2 min 设置消解时间,启动消解仪消解样品。消解结束后取出样品,冷却,以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定剩余的铬酸钾溶液,计算 COD_{Cr} 的测定结果。

2 结果与分析

2.1 两种方法测定结果的比较 该次试验采集地表水黄河断面 1 个水样,混匀,该水样悬浮物含量为 2 296 mg/L;自然沉降 30 min 后,虹吸法取上层非沉降部分作为方法对比水样,此时水样悬浮物含量为 618 mg/L,属于高悬浮物水样,由

两家实验室同时分析 COD_{Cr}。分别采用加热回流法与微波消解法对同一水样测定 6 次,计算标准偏差、相对标准偏差,同批测定国家有证标准物质。按照《环境水质监测质量保证手册》(第二版)^[2],对两种分析方法测得结果有无显著差异进行 *t* 检验。统计量 *t* 值的定义: $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$ 。式中, \bar{x}_1 、 \bar{x}_2

为样本均值; s_1 、 s_2 为样本方差; n_1 、 n_2 为测定次数; f 为自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$; $t_{0.05(f)}$ 为给定 $\alpha = 0.05$ 和自由度 f , 由 *t* 表查得。*t* 值的统计判定: $|t| \leq t_{0.05(f)}$, 测定结果无显著差异; $|t| \geq t_{0.05(f)}$, 测定结果有显著差异。比对数据统计显示,两家实验室用回流法和微波消解法测定高悬浮物地表水中 COD_{Cr}, 两种方法测定结果之间均有显著性差异,微波消解法的值高于回流法的 43% ~ 55%。

COD_{Cr} 是一个条件性指标,可由加入氧化剂的种类及浓度、反应溶液的酸度、反应温度和时间以及催化剂的有无而获得不同的结果。微波消解重铬酸盐法与回流法的分析原理相同,都是在酸性介质中用重铬酸钾氧化水样中还原性物质,过量的重铬酸钾以试亚铁灵做指示剂,用硫酸亚铁铵回滴。两种方法之间的不同处见表 1。虽然微波消解法具有分析成本低、消解时间短、方便快捷、适于批量样品测定^[3]等优点,但由于悬浮物通常吸附有机颗粒,且微波消解能力强于常压下回流的能力,对于高悬浮物低浓度 COD_{Cr} 水样的测定,为使测定结果能真实地反映水体的化学需氧量,应按《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)要求采用经典的回流重铬酸盐滴定法。

2.2 高含量悬浮物对 COD_{Cr} 测定结果的影响 采集了黄河流域 12 个点位的地表水样,分别分析原水样、自然沉降 30 min 后的水样中的 COD_{Cr} 和悬浮物以及上清液中的 COD_{Cr}, 分析结果见表 2。从表 2 可见,对于所有的点位, COD_{Cr} 测定结果为原水样 > 沉降 30 min 后水样 > 上清液,说明在水样中

表 1 两种分析方法的不同处

分析方法	取样量 ml	消解装置	氧化剂重铬酸钾的	氧化剂重铬酸钾	催化剂硫酸银体积	消解时间	回滴用硫酸亚铁铵浓度
			浓度//mol/L	的体积//ml	ml	min	mol/L
回流法	20	全玻回流装置	0.025	10	30	120	0.010
微波消解法	5	微波炉	0.100	5	5	20	0.021

其他成分不变的情况下,悬浮物的含量越高,COD_{Cr}的测定值也随之增高。此外,悬浮物含量越高的点位,3种取样方式下,同一水样 COD_{Cr}测定值的差距也越大。

表 2 悬浮物和 COD_{Cr}关系 mg/L

水样编号	原水样		沉降 30 min 后水样		上清液中 COD _{Cr}
	悬浮物	COD _{Cr}	悬浮物	COD _{Cr}	
1	162	23	55	15	7
2	141	26	85	18	6
3	185	28	82	16	8
4	140	25	82	16	6
5	185	23	55	17	7
6	104	18	93	15	6
7	452	38	146	18	12
8	439	41	83	20	9
9	463	39	101	19	10
10	504	38	298	21	11
11	414	37	169	20	8
12	592	34	195	20	9

3 结论

(1)对于高悬浮物低浓度 COD_{Cr}水样的测定,回流法和

(上接第 12094 页)

警,以指导灾害防御,减轻气象灾害对越冬蔬菜生产的影响。但这些指标是通过近几年几次低温冻害的监测和总结获得的,还不够稳定可靠,将在今后的试验和生产实践中总结和完善的。

(2)北方冷凉地区冬季反季节蔬菜生产,防御低温冻害是关键。一是应加强温室蔬菜生产气象监测,掌握低温冻害的天气特征,积极开展设施农业温室蔬菜生产气象预报预警服务。二是做好温室防寒保暖工作。在冬季寒冷、雪日多、日照少的年份,当地冬季用不加温温室生产喜温蔬菜很不安全,即使采取严密的防寒措施,冬季遭受严重低温冻害的风险性也很大,不易安全越冬,会导致严重经济损失,因此当地冬季 1~2 月不宜用日光温室生产喜温蔬菜,可以栽培一些耐寒的北方叶类蔬菜。如果要在严冬季节生产黄瓜、茄子、

微波消解法两种方法之间有显著性差异,微波消解法测定的值高于回流法,应按《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)要求采用经典的重铬酸盐回流滴定法。

(2)对于泥沙含量较高的黄河地表水样,在水样中其他成分不变的情况下,悬浮物的含量越高,COD_{Cr}的测定值也随着增高。

(3)在目前我国地表水因受水土流失的影响,水中悬浮物含量普遍较高的情况下,为了排除悬浮物的干扰,地表水现场采样时,将水样混匀,然后自然沉降 30 min,虹吸法取上层非沉降部分,吸取时吸管进水嘴插至水样表层 5 cm 位置,以减少悬浮物取样不均匀造成的误差,更为合理地反映水体受还原性物质污染的程度。

参考文献

- [1] 国家环境编号总局水和废水监测分析方法编委.水和废水监测分析方法[M].第四版增补版.北京:中国环境科学出版社,2002:210-213.
- [2] 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].2版.北京:化学工业出版社,1994:263-264.
- [3] 冯灵芝,俞芬芬.微波消解法与回流法测定 COD 的比较试验[J].上海环境科学,2010,29(3):137-138.

西红柿和青椒等果类喜温蔬菜,应具备人工辅助加温设备,切实加强低温冻害的防控措施。

参考文献

- [1] 吴国兴.黄瓜保护地栽培[M].北京:金盾出版社,2002.
- [2] 孙秋良,王贤.蔬菜冬季栽培新技术[M].北京:科学技术文献出版社,1997.
- [3] 王富,许向阳.塑料大棚和日光温室番茄栽培[M].北京:中国农业出版社,1999.
- [4] 李美荣,刘映宁,赵军,等.陕西省关中地区大棚蔬菜低温冻害预报服务方法[J].干旱地区农业研究,2007,25(5):204-207.
- [5] 田平,李健凌,段世萍,等.梯度低温对开花结果期番茄的影响[J].安徽农业科学,2011,39(11):6374-6377.
- [6] 祝旭东,刘景云.合理施肥对日光温室春茬黄瓜生育及产量的影响[J].园艺与种苗,2011(1):32-36.
- [7] 苏琴.节能日光温室蔬菜冬季施肥技术[J].内蒙古农业科技,2012(1):67.
- [8] 米国全,程志芳,赵肖斌,等.水氮耦合对日光温室番茄产量和土壤水、氮利用率的影响[J].华北农学报,2013(4):174-178.