

# 流动注射法实现 COD 在线快速监测的方法研究

刘清明<sup>1</sup>, 程俊彪<sup>2</sup>

(1. 盐城市亭湖区环境监测站, 江苏 盐城 224002; 2. 泰州澳特仪器有限公司, 江苏 泰州 225300)

**摘要:** 采用流动注射分析技术, 与 COD 在线监测标准方法进行实验比对, 在保证测定结果准确可靠的前提下, 实现 COD 的快速高效测定。流动注射测定 COD 的方法测量范围宽、重现性高、测量速度快、运行成本极低、无二次污染, 能够满足各类在线监测和监管的需要。

**关键词:** 流动注射; COD; 在线监测

中图分类号: X853

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-01-0020-04

## The Research on Flow Injection Technology in COD Online Monitoring

LIU Qing-ming<sup>1</sup>, CHENG Jun-biao<sup>2</sup>

(1. Tinghu District Environmental Monitoring Station, Yancheng, Jiangsu 224002, China; 2. Taizhou Aote Instrument Co. Ltd., Taizhou, Jiangsu 225300, China)

**ABSTRACT:** In order to realize efficient determination of COD and ensure the determination result to be accurate and reliable, the flow injection analysis technology was applied on COD online monitoring and performed comparative tests with COD online monitoring standard method. The method using flow injections to determinate COD online has wide measuring range, high reproducibility, high measuring speed, low operating cost, and no secondary pollution, which can satisfy all kinds of on-line monitoring and supervision.

**KEY WORDS:** flow injection; COD; online monitoring

应用流动注射测定 COD 的方法, 提高了数据的稳定性, 解决了 COD 在线测定数据不准确、试剂消耗大的问题, 测量范围宽、重现性高、测量速度快、运行成本极低、无二次污染。能够对自来水、江河湖泊水、工业污水以及处理前高浓度废水等进行直接测量。可广泛应用于水质自动监测站、污水处理厂、自来水厂、排污监控点、区域分界断面、水质分析室以及各级环境监管机构对水环境的监测。

### 1 在线化学需氧量监测方法的现有技术水平

化学需氧量(COD)是指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量, 反映了水中受还原性物质(主要是有机物)污染的程度<sup>[1]</sup>。通常以 COD 作为表征水体中有机物含量的一项综合性指标。该指标的测定对水污染防治和水质预报等有着重大的意义。传统方法用重铬酸钾氧化水体中有机物, 反应时间长且很难达到终点。《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》(GB 11914—89)规定样品加入后要加热回流 2 h, 使用  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  做催化剂, 回流法分析样

品时间长, 数据存在滞后现象, 给水质的准确预报造成困难, 无法满足 COD 在线测定的需要。为此, 国内外许多研究机构都进行了化学需氧量快速测定方法的研究。1996 年, 哈尔滨工业大学黄遵礼等人提出密封微波消解法, 将消解时间缩短至 20 min, 但密封消解瓶内压力大, 易发生爆炸, 操作有危险<sup>[2]</sup>; 2001 年扬州大学许健、苏州大学周春洪等人以  $\text{CuSO}_4$  作催化剂、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$  作助催化剂将回流时间缩短至 20 min, 但该方法数据重复性较差,  $\text{CuSO}_4$  对比色产生干扰<sup>[3]</sup>; 1997 年平湖市环保局王照龙采用  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  作助催化剂, 减少了  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的用量并在高压条件下将消解时间缩短至 30 min<sup>[4]</sup>。2007 年 12 月 7 日, 国家环境保护总局发布行业标准《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007), 将消解时间规定为 15 min, 但这种快速方法氧化率低, 比色

收稿日期: 2010-11-26; 修订日期: 2010-12-30

作者简介: 刘清明(1970—), 男, 工程师, 本科, 从事环境监测与管理工作。

时数据不稳定,不易实现在线监测<sup>[5]</sup>。

## 2 流动注射法实现 COD 在线监测的方法原理

将一定体积的水样通过六通阀切入到一个运动着的由重铬酸钾酸性溶液组成的连续载流中,被注入的样本形成了一个样品带,并被载带到一个检测器中,样本流过检测器的流通池时,其吸光度连续地发生变化并被记录,从而准确测出水样的化学需氧量。

## 3 流动注射法测定 COD 技术方案

### 3.1 流动注射分析技术(Flow Injection Analysis, FIA)简介

FIA 的定义:在热力学非平衡条件下,在液流中重现地处理试样或试剂区带的定量流动分析技术。典型的 FIA 仪由以下几部分组成:载流驱动系统 P、注射器 V、反应器 R、流通式检测器 D、信号读出装置、记录仪、计算机等(图 1)。

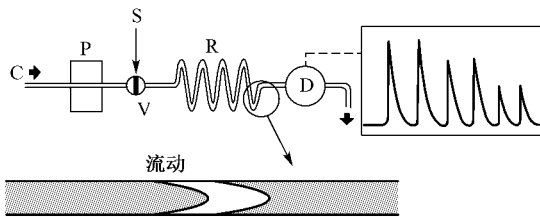


图 1 FIA 仪工作原理结构

FIA 与其他分析技术的区别在于 3 个共存的要素(或基石):(1)试样的注入;(2)高度重现的时间控制;(3)受控制的分散。最后一项是 FIA 的核心。

### 3.2 使用 FIA 技术测定 COD 的优越性

在 FIA 中试样与载流(试剂)的混合总是不会完全的,然而,对于一个固定的实验装置而言,只要流速不变,在一定的留存时间内分散状态高度重现。这就是利用 FIA 可以得到重现性良好的分析结果的原因。利用其峰宽信息,可直接测量很高浓度的 COD。利用其高灵敏度,可测很低的浓度。微径毛细管流动装置可方便、安全地产生高温高压,使测定速度大大加快,实现真正意义上的在线监测。

鉴于其微量分析技术及相对比较分析的特征,试剂使用量少且可反复使用,大大节约了运行成本。

FIA 易于实现自动化,结构简单,故障率很低。使用 FIA 技术实现 COD 在线监测,具有适应性广、效率高、消耗低、精度高等优点。

### 3.3 COD 在线分析流程

如图 2 所示,载流液(含重铬酸钾的稀硫酸)由恒流泵输送至直径为 0.8 mm 的反应管道中,当注入阀将水样(20  $\mu$ L)切入反应管道后,试样带被载流液推进并在推进过程中渐渐扩散,样品和试剂呈现梯度混合,梯度混合区带在高温高压条件下快速消解,流过流通池,由光电比色计测量并记录液流中的  $\text{Cr}^{6+}$  对 610 nm 波长和 420 nm 波长(仪器自动切换)光吸收后透过光强度的变化值,获得有相应峰高和峰宽的响应曲线,经比较计算得出水样中 COD 的浓度。该方法的最主要特征是,整个反应和测量过程是在一根毛细管中流动进行的。

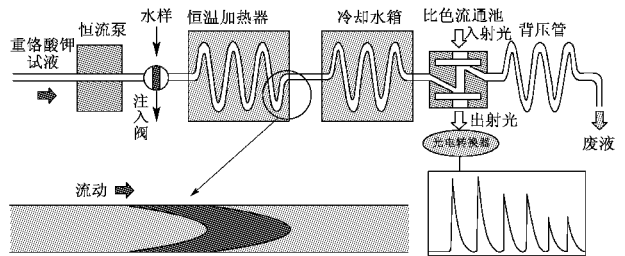


图 2 COD 在线分析流程

### 3.4 主要技术与性能指标

测量范围:4 ~ 500 000 mg/L;

测量精度: < 2% F.S.;

重复性误差:  $\leq 1\%$ ;

最短测量周期:7 min;

相关系数:0.999 6。

## 4 关键技术

“控制的扩散”是流动注射分析的核心,样品在整个反应过程中均应处于层流状态,进入比色皿尤其重要,吸光值的变化完全取决于此时样品反应扩散后的浓度梯度变化,因而采用了 0.8 mm 毛细管流动比色皿,使得样品在整个反应过程和检测过程真正实现了层流及受控制的扩散。

(1) 毛细管与毛细管之间采用铂金毛细管连接,有效地防止了管道的腐蚀,同时确保试样流通不会产生黏滞现象,不会产生紊流。

(2) 近年来,激光技术飞速发展,将其应用在流动比色光源上取得了很好的效果。

激光穿透力强、射程远、线光源光强稳定、波长可调,在 0.8 mm 孔径的比色皿中穿插而过几乎不发生任何漫反射,直接用光电池接收,省去了复杂的聚焦透镜等光学系统,吸光值数据稳定(图 3)。

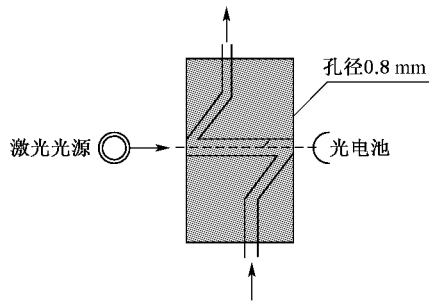


图 3 激光光源经过比色皿工作示意

### 5 试剂

为了提高反应速度,体现在线监测的快捷高效、结果的准确可靠,对消解液的配制进行了调整。

催化剂:称取 2.00 ~ 2.15 g  $Ag_2SO_4$  溶于 500 mL 优级纯浓硫酸中,多次间隔摇匀至溶解。

氧化剂:将重铬酸钾在  $(120 \pm 2)^\circ C$  下干燥至恒重,称取 2.45 g 重铬酸钾置于烧杯中,加水 50 mL,搅拌下缓慢加入 400 mL 硫酸,溶解冷却后转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。溶液可稳定保存 6 个月。

助催化剂:称取 0.80 ~ 15.15 g  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , 0.48 ~ 10.23 g  $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$ , 2.25 ~ 5.15 g 柠檬酸,磨匀后溶于 500 mL 浓硫酸中。

掩蔽剂:称取 10 ~ 65 g  $Hg_2SO_4$  溶于 20% 的硫酸中。

### 6 与标准方法的比对实验

分别使用流动注射法与快速消解法对中低浓度的 COD 标准溶液进行比对测定实验,比对结果列于表 1—3。

表 1 同一实验室平行 6 次测定 511 mg/L COD 标准溶液吸光值

	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
标准法 消解 15 min 吸光值	1.832	1.841	1.839	1.835	1.843	1.839
Mo <sub>4</sub> 型 消解 5 min 吸光值	1.846	1.844	1.846	1.855	1.847	1.867
Mo <sub>4</sub> 型 消解 15 min 吸光值	1.973	1.978	1.977	1.977	1.976	1.971

表 2 同一实验室平行 6 次测定 132 mg/L COD 标准溶液吸光值

	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
标准法 消解 15 min 吸光值	0.474	0.465	0.469	0.479	0.482	0.476
Mo <sub>4</sub> 型 消解 5 min 吸光值	0.475	0.470	0.478	0.488	0.485	0.483
Mo <sub>4</sub> 型 消解 15 min 吸光值	0.642	0.638	0.641	0.638	0.639	0.640

表 3 同一实验室分别测定 100, 200, 300, 400, 500 mg/L COD 标准溶液

	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	400 mg/L	500 mg/L	相关系数 r
标准法 消解 15 min 吸光值	0.364	0.536	0.782	1.195	1.790	0.996 5
Mo <sub>4</sub> 型 消解 5 min 吸光值	0.792	0.781	0.786	1.179	1.798	0.999 3
Mo <sub>4</sub> 型 消解 15 min 吸光值	0.801	1.079	1.266	1.498	1.865	0.999 8

由实验数据可以看出:Mo<sub>4</sub>型氧化液消解 5 min 即可达到标准氧化液消解 15 min 的效果,将 Mo<sub>4</sub>型氧化液用于流动比色可大大加快反应速度,缩短测量时间,是 COD 在线测定的有力保证条件。

### 7 结论

(1) 及时快捷 采用流动注射法实现 COD 在线监测,使用  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$  作为消解液,柠檬酸作为助催化剂,明显加快了消解液与水中有机物的反应速度,在 165 $^\circ C$  下消解 5 min 即可达到标准法消解 15 min 的吸光值,可以

广泛应用于工业废水中 COD 的测定,对于水质预报及突发环境污染事故的应急监测有着十分重要的意义。

(2) 数据稳定可靠 流动注射法 COD 在线监测,解决了标准方法使用  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  作催化剂,反应时间长、数据不同步的难题,使用  $\text{Mo}_4$  型催化剂反应速度明显加快,氧化反应基本完全,数据稳定,5 min 内吸光值仅在千分位有微小变动。

(3) 降低成本  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  价格昂贵且无法回收,标准方法中大量使用造成了样品分析单次成本的提高,重金属还对环境造成二次污染。本方法引入  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  消解

液,价格低廉,易于分解,减少二次污染,完全能满足分析的要求。

#### [参考文献]

(上接第16页)

化合物检出限较高。

(3) 各实验室都具备了较好的实验室内质量控制技术,  $RSD$  均  $\leq 15\%$ 。

(4) 快速溶剂萃取-柱净化-GC/MS 方法具有较好的实验室适用性,已经具备建立方法的基础;索氏萃取-柱净化-GC/MS 和微波萃取-柱净化-GC 两种方法的精密度和准确度较好,实验室适用性也比较好的。

(5) 同一种方法中,6 种化合物的加标回收率之间存在差异,而且不同方法中的变化规律不一致,一般在 70% ~ 115% 之间,个别化合物偏高或偏低。

(6) 加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS 和加速溶剂萃取-GPC-GC/MS 两种方法相比,后者 6 种化合物的加标回收率都低于前者,但是否完全由净化方法所引起,有必要统一萃取方法细节后进一步研究确定。

#### [参考文献]

- [1] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:11-13.  
[2] 金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M].

- [1] HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].  
[2] 黄毅. 微波密封消解法测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值[J]. 上海环境科学,1996,15(5):32-34.  
[3] 许健,周春洪,屠一峰. 快速测定 COD 最佳催化消解体系研究[J]. 分析实验室,2001,20(6):17-19.  
[4] 王照龙. 利用助催化剂高压测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ [J]. 干旱环境监测,1997,11(1):43-45.  
[5] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京:科学出版社,1999.

- 北京:清华大学出版社,1990:266-275.  
[3] 朱媛媛,田靖,王伟,等. 土壤中 15 种酞酸酯类化合物测定[J]. 中国环境监测,2009(2):79-83.  
[4] 陈丽旋,曾锋,崔昆燕. 微波辅助萃取与超声波萃取、索氏萃取环境样品中邻苯二甲酸酯的方法比较及其应用[J]. 广西师范大学学报:自然科学版,2003,21(z5).  
[5] 李立忠,崔龙哲,孙杰,等. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解[J]. 环境科学与技术,2005(4).  
[6] 陈莎,曹莹,苏粤,等. 微波萃取气相色谱法测定底泥中邻苯二甲酸酯[J]. 北京工业大学学报:自然科学版,2009(4).  
[7] 张万峰,王雅辉,李冬梅. GC/MS 测定土壤中的酞酸酯[J]. 黑龙江环境通报,2009,33(1):84-85.  
[8] 胡恩宇,母应锋,王美飞,等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法分析土壤中的酞酸酯[J]. 现代科学仪器,2010(6).  
[9] 皮仙宏. 加速溶剂萃取法(ASE)测定土壤中酞酸酯类有机物[J]. 环境科学导刊,2008,27(6):98-100.  
[10] 张小辉,王晓雁. 气相色谱-质谱联用法测定土壤中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 岩矿测试,2010,29(5):531-534.  
[11] 邵昶铭,朱文萍. 快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-GC/MS 分析土壤中酞酸酯(PAEs)[J]. 干旱环境监测,2009,23(2).  
[12] 王玲玲,王潇磊,刘丹,等. 土壤介质中酞酸酯类污染物分析方法研究[J]. 中国环境监测,2009,25(4).  
[13] 罗财红,郭志顺,孙静. 快速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定沉积物中的酞酸酯[J]. 色谱,2010,28(5):481-490.