

# HACH 化学需氧量测定仪测定 矿区水质可行性探讨

郭芳芳

(煤炭开采国家工程技术研究院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:**使用 HACH 测试仪与重铬酸盐法测定标准物质以及矿区水体 COD 并进行比对分析,实验表明,标准物质相对误差 $<5\%$ ,矿区水体环境样品标准偏差在 $5\% \sim 20\%$ 。使用 HACH 测定仪对同一标准物质平行量取 6 份试样,其标准差为 $2.31 \text{ mg/l}$ ,相对偏差 RSD 为 $3.19\%$ 。结果表明,HACH 测定仪测定标准物质其准确度和精密度满足监测要求,用重铬酸盐法和 HACH 测试仪两种方法测定矿区环境样品没有显著性差异,具有可比性,满足矿区水质监测需求。

**关键词:**HACH 化学需氧量 矿区水质 比对

中图分类号:X832 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2017)02-0052-03

## FEASIBILITY STUDY ON TESTING OF MINING AREA WATER QUALITY BY HACH COD DETECTOR GUO FANGFANG

GUO Fang-fang

(Coal mining national engineering technology research institute, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Comparing and analyzing the experimental results of the standard materials and the COD of the mining area water by HACH detector and dichromate method indicates that the relative deviation of the standard materials  $<5\%$  and the standard deviation of the mining area water samples are between  $5\% \sim 20\%$ . The standard deviation of using HACH detector test standard materials of 6 parallel samples is  $2.31 \text{ mg/l}$ , and the relative deviation is  $3.19\%$ . These data shown that the accuracy and preciseness of HACH detector can meet the requirement of testing standard materials. There is no significant difference in testing the mining area water samples between HACH detector and dichromate method. So HACH detector is fully meet the requirements of monitoring the mining area water quality.

**Key words:** HACH COD Mining area water Comparison

化学需氧量反映水体中受还原性物质污染的程度,是我国实施排放总量控制的重要指标之一,是企业污染物排放、环境水质状况等水质监测

项目的重要指标。随着社会的发展,环境保护日益重要,环境监测的技术方法也需要不断简捷、快速、精准。传统的 COD 检测方法具有耗时长,污染大等缺点,HACH 测定 COD 具有操作过程简单、快速、经济,而且可将 COD 测试过程产生的二次污染降低到最低限度,为验证该方法准确度及精密度以及研究两种方法的差异性,本文以矿区

收稿日期:2016-10-21

攻关项目:安徽省科技攻关项目(1604a0802115)

作者简介:郭芳芳,女,1982 年出生,安徽蚌埠人,工程师,主要从事环境监测技术工作

水质为例,采用 HACH 公司开发的 COD 快速消解测定与传统重铬酸盐法对标准物质及矿区环境水样进行比对实验。

## 1 比对实验

### 1.1 重铬酸盐法

取摇匀的水样 20.00 mL,加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液和几颗防爆沸石,加 0.4 g 硫酸汞,摇匀,加入 30 mL 硫酸-硫酸银试剂,在电炉上加热至沸腾两小时(温度设置为 185 °C)。冷却后,用 20~30 mL 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后,取下锥形瓶,再用水稀释至 140 mL 左右。溶液冷却至室温后,加入 3 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗毫升数。测定水样的同时,以 20.00 mL 重蒸馏水,按同样步骤做空白试验。记录滴定用量<sup>[2]</sup>。

### 1.2 HACH 化学需氧量测定方法

HACH COD 测定仪是由美国 HACH 公司研制开发的,该方法使用现成的已加入试剂的反应瓶,无需对试剂进行混合、转移和标定等操作,只需在消解液中加入 2.00 mL 样品,摇匀后放入反应器中在 150 °C 密闭加热 120 min,关闭消解仪 20 min 左右将溶液冷却至 120 °C 左右,将溶液摇匀后冷却至室温,再进行比色,低量程(3~150 mg/l)在 420 nm 波长处测定样品的 COD 浓度值,调用仪器内置的标准曲线得出测定结果。

该仪器配备的 COD 消解器(DR200)设计紧凑,可同时放置 30 个反应管。当 COD<sub>Cr</sub>3~150 mg/l 时,在 420 nm 比色测定反应瓶中剩余的 Cr<sup>6+</sup>的量;当 COD<sub>Cr</sub>>150 mg/l 时,在 620 nm 比色测定反应瓶中剩余的 Cr<sup>3+</sup>的量。但是与此同时,由于反应管既用来加热,又直接用来比色,重复使用使得反应管玻璃外壁易被磨损,影响样品吸光度的读取,从而给测定带来了越来越大的误差。所以,反应管在使用几个月之后应该定期更换,并在比色时注意放置反应管保持固定的方向,以提高测定的精度<sup>[3]</sup>。

### 1.3 实验主要仪器及材料

实验采用美国 HACH 生产的 DR5000 分光光度仪和 DRB200 消解仪,如图 2、图 3。

#### 1.3.1 主要试剂材料



图1 DR5000分光光度仪



图2 DRB200 消解仪

硫酸银,分析纯;硫酸汞,分析纯;硫酸;硫酸-硫酸银;重铬酸钾标准溶液(0.025 mol/l);邻苯二甲酸氢钾标准溶液;化学需氧量 HACH 预装试剂。

#### 1.3.2 样品前处理

水样来自于矿区井下抽采的矿井水及矿区生活污水水样,采集的水样应尽快分析,如不能尽快分析时,应加入硫酸至 pH <2,置于 4 °C 下保存,保存的时间不超过 7 d。采集水样的体积不得少于 100 mL。矿井水采用定量中速滤纸过滤,并在取样前摇匀水样;生活污水取样前摇匀;如水中氯离子浓度较高,需加入适量硫酸汞以消除氯离子的干扰;高浓度水样须进行样品稀释后再进行取样。

### 1.4 比对实验

#### 1.4.1 标准样品准确度

为验证 HACH 测定 COD 的准确度,对照质量浓度为 50.0 mg/l 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液及

表1 标准样品准确度测试

样品号	标准值 (mg/l)	重铬酸盐法		HACH测定方	
		均值测定 结果(mg/l)	相对误差 (%)	法均值测定 结果(mg/l)	相对误差 (%)
标准物质 52.0±2.5	52.0±2.5	51.0	-1.92	52.0	0.00
		51.0	-1.92	50.0	-3.85
标准物质 72.4±4.9	72.4±4.9	74.5	2.90	72.0	-0.55
		74.5	2.90	74.0	2.21
标准溶液 50.0	50.0	52.3	4.60	52.0	4.00
		50.0	0.00	51.0	2.00

质量浓度为 52.0±2.5 mg/l、72.4±4.9 mg/l 的标准物质进行平行双样的测试,测试结果如表 1:

测试结果表明,HACH 测定 COD 及重铬酸盐法测定标准物质及标准溶液,其测定值和理论值的相对误差<5%,表明两种方法测试标准溶液及标准物质的准确度较好。

#### 1.4.2 精密度试验

表2 标准物质精密度测试

样品类型	测定值(mg/l)						标准偏差 (mg/l)	相对标准 偏差(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#		
标准物质	73.0	72.0	72.0	71.0	72.0	74.0	2.31	3.19

使用 HACH 测定仪对同一标准物质平行量取 6 份试样,按照 1.1.2 测试方法,测试结果见表 2:

测试结果表明,平行测试的 6 组数据,标准差为 2.31 mg/l,相对偏差 RSD 为 3.19%,表明重复性较好,符合分析要求。

#### 1.4.3 环境样品对比分析

为验证重铬酸盐法和 HACH 测试 COD 方法两种方法的可比性,分别选取矿区总排水、矿井水样、生活污水、水样进行对比分析(表 3)。

表3 矿区各类环境样品比对分析

样品	重铬酸盐 法测定 (mg/l)	HACH 测 定(mg/l)	标准偏差 (mg/l)	相对标准 偏差(%)
张集矿总排水	53.6	54.0	0.20	0.37
顾桥矿总排水	17.3	18.0	0.35	1.98
顾北矿生活水进口	87.0	84.0	1.50	1.75
张集矿生活水进口	25.7	29.0	1.65	6.03
张集西区生活水出口	10.8	8.0	1.40	14.8
潘三矿生活水出口	21.2	23.0	0.90	4.07
潘二矿矿井水进口	64.6	67.0	1.20	1.82
潘一东矿矿井水进口	33.8	36.0	1.10	3.15
顾桥南区矿井水出口	9.8	7.0	1.40	16.6
张集矿矿井水出口	13.8	13.0	0.40	2.99

从表 3 可看出,张集西区生活水出口和顾桥南区矿井水出口样品含量小于 10 mg/l,其相对标准偏差<20%,偏差略大,但在标准允许范围内;

其他样品含量范围 10~100 mg/l,相对标准偏差<10%,表明两种方法测定矿区生活水、矿井水、总排废水的相对标准偏差符合分析要求,具有可比性。

## 2 结论

实验数据表明,使用 HACH 仪器测定标准溶液、标准物质准确度较好,相对误差<5%;标准物质的精密度较好,标准差为 2.31 mg/l,相对偏差 RSD 为 3.19%。

同时对标准物质及矿区环境样品分别使用重铬酸盐法及 HACH 测定仪测定比对实验,数据表明,两种方法测试标准物质的准确度均较好,符合测定要求。矿区环境样品标准偏差和相对标准偏差在 5%~20%内,符合分析要求。

采用美国 HACH 公司推出的 DR5000 型 COD 测试仪和 DRB200 消解器联合使用测定矿区废水,与传统的重铬酸盐法测定 COD 有很好的可比性,基本符合矿区水质 COD 监测的要求。

DR5000 型分光光度仪器测试 COD 有几点好处:COD 分析所需的化学组份按一定比例制备而成的预制试剂管可大大节省试剂配制所需时间,整个分析过程,包括水样的消解,比色测定等步骤,所需时间小于 3 h;HACH 公司开发的 COD DRB200 消解仪替代了传统的 COD 电炉回流装置,可同时消解多达 30 个水样;只需要少量试剂,对环境产生的二次污染小;精心设计的试剂管可防止有机物的挥发以及样品的溢出,确保了消解过程的安全性。

在试验过程中,为能获得更加可靠的数据结果,总结几点注意事项:

校准移液枪或移液管,确保样品吸取准确;如发现空白值较高的情况,测试前将所用玻璃器皿用铬酸洗液润洗后再用清水洗净,去离子水冲洗,晾干备用;比色测试时,消解管壁要用软布将外壁擦拭干净,尽量朝一个方向进行测试,以免产生误差。

## 参考文献

- [1]陈瑞娟等,三种方法测定不同水质化学需氧量的比对分析[J],环境科学导刊,2015,35(3):101
- [2]《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》GB 11914-89,中国标准出版社。
- [3]梁柱,化学需氧量测定方法研究[J],硕士学位论文,2006,5-6。