

化学耗氧量(COD)监测技术的发展及在海洋监测中的应用

靳保辉 何 鹰 庄峙厦 王小如

(厦门大学现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 化学耗氧量 (COD) 是水质监测的一个重要参数, 文章对化学耗氧量监测方法的现状和发展及在海洋监测中的应用做了简要评述。

关键词: 化学耗氧量; 海洋监测; 评述

中图分类号: P734 文献标识码: B 文章编号: 1003-2029 (2003) 01-0077-05

1 前言

近年来随着沿海经济的迅速发展, 我国海洋环境面临着严峻形势。污水排放量的增加和沿海养殖业的兴起, 有机物污染已成为我国近海最突出的一个问题。1993 年由于赤潮的爆发导致我国沿海地区对虾养殖业损失惨重。因而环境的监测在今后的生态环境保护中将担负重要角色, 更好地为国家制定有关海洋活动的政策法规、海洋生态灾害预报和防治技术提供科学数据和依据是非常重要的。目前, 我国海洋有机污染物仍处于污染物调查、监测、评价阶段。化学耗氧量 (COD)、生物需氧量 (BOD) 和总有机碳 (TOC) 是三个评价水体污染的主要因子, 然而由于 BOD 监测的过程长而复杂, TOC 和实际水样的含氧量不能很好的相关, 因此 COD 成为评价水体有机污染的主要因素^[1]。而海水 COD 是海洋环境常规监测最重要的项目之一, 及时准确地监测 COD 具有重要意义。

1994 年我国《水和废水监测分析方法》对 COD 定义为: “化学需氧量, 是指在一定条件下, 用强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量。”目前国内测量化学耗氧量 (COD) 大体还是在实验室平台上进

行, 多采用高锰酸钾法和重铬酸钾回流法。前者适用于地下水和较干净的地表水、饮用水的分析, 包括海水的监测常用高锰酸钾法进行测定, 而对于工业废水和生活污水的分析则多用重铬酸钾回流法。重铬酸钾回流法是我国进行 COD 监测的标准方法。该方法具有测定结果准确, 重现性好等优点, 但消耗大量的浓硫酸和价格昂贵的硫酸银, 为了消除氯离子的干扰, 还需要加入毒性很大的硫酸汞加以掩蔽, 并且分析时间很长。这对于复杂多变的海洋环境, 如污染有机物的结构和浓度在不同海域, 甚至同一海域不同时间均不相同, 多数又相互关联、相互影响; 海洋环境中温度压力变化大; 高浓度离子 (氯离子) 含量相对稳定等, 其结果的准确性和代表性将受到质疑, 满足不了形势的需要。因此, 对区域水质调查中大批样品的测定, 水质在线监测, 标准法并不适用。

近些年来, 针对标准的 COD 监测技术的不足, 广大科研工作者进行了多方面改进, 并提出了很多新方法。本文将对近些年来有关 COD 监测方法的进展及海洋 COD 监测领域的发展作一扼要评述。

2 COD 监测技术进展

2.1 对标准法的改进

除了使用重铬酸钾和高锰酸钾作为氧化剂以外, 碘酸盐、Fenton 试剂和过硫酸盐可做氧化剂, 较普遍使用的还是重铬酸钾, 这也是我国实行的 COD

收稿日期: 2002-04-28; 收修改稿日期: 2002-08-12

基金项目: 国家 863 计划海洋领域资助项目

作者简介: 靳保辉, 男, 1975 年出生, 博士研究生。

监测的标准法。在样品消解、选择高效催化剂和消除干扰等几方面,有关文献已经做过总结^[2,3]。密封催化消解法、快速开管测定法已可以将消解时间从2 h降低为10多 min, Jardim 等人首次将微波炉应用于 COD 测定中水样的消解,消解时间仅需7 min,而且仍有缩短消解时间的空间,这大大减少了 COD 监测时间。实际上,目前 COD 的定义中被氧化剂氧化的不仅是有机物,也包括了无机还原物。这一定义使实际操作容易执行,无须掩蔽或扣除一些少量的无机还原物,但要消除 Cl^- 的影响。这是因为 Cl^- 存在的普遍性和 Cl^- 会消耗催化剂 Ag_2SO_4 产生 AgCl 沉淀从而吸附有机物并影响氧化率。标准法中掩蔽 Cl^- 用毒性很大的硫酸汞,对此所提出的改进方法有:银盐法、扣除法、密封法、标准曲线法。目前,寻找可靠无毒适用的消除 Cl^- 干扰的方法仍是一个值得关注的问题。在标准法中,催化剂的作用是重要的。 Ag_2SO_4 做催化剂有机物氧化率可达到90%。围绕寻找廉价有效的催化剂,国内外工作者做出了大量工作^[2,3]。

为减少样品用量,比色法是一个很好的选择,即检测加入氧化剂反应前后的吸光度来间接得到 COD 值。McNary 等人首次引入了比色法,这种改进使样品和试剂用量减少为原来的5%,并提高了准确性,简化了分析过程。起初比色法有两个显著问题:^①由于催化剂的加入而产生汞盐和银盐沉淀;^④在消解过程中产生酸水混合物的分层现象。当一个温度梯度存在于消解液中时,由于以上原因溶液中会形成不同折射度的条纹线,会严重干扰比色法的定量。因为折射率的变化将引起吸光度显著漂移和读数的不准确。Purnendu^[4]在文章中介绍了一些解决方法,并比较了比色法和滴定法,认为前者更具优越性。比色法已在很大程度上取代了滴定法作为评价 COD 的手段^[5]。由于 Cr^{6+} 的吸光度比 Cr^{3+} 更强,光检测 Cr^{6+} 是更灵敏的方法。

Korenaga 和他的合作者首次将流动注射方法广泛应用于 COD 监测中^[6,7],使得分析监测自动化程度显著提高。Appleton *et al*^[8]和 Novic *et al*^[9]发展了不同的流动注射 COD 监测法,使得该领域的研究十分活跃。Balconi 对流动注射法 COD 监测做了简要评述^[10],通过利用流动注射法使分析速度大大加快,并具有进样少、精密度高的优点。但以上科研工作者均指出了一个应用流动注射法的内在困

难,即标准法和流动注射法所消耗的时间不同(伴随着的是不同的氧化过程的能量消耗)。这意味着最终氧化结果的不明确和所得 COD 值会存在差别。

2.2 电化学方法

最近,电化学方法处理有机废水取得很大进展^[11],它的基本原则就是通过电化学方法降解有机污染物成为 H_2O 和 CO_2 。所以利用电化学监测有机物消解信号,如电位、电流等可以估计 COD 值。库仑法是我国试行的一种测定方法,该法回流时间15 min,用电解产生的亚铁离子作为库仑滴定剂进行库仑滴定,根据消耗的电量求剩余的重铬酸钾的量,从而计算出 COD。

Lee^[12]运用薄层电化学方法在很小的池体积内对水样进行耗竭电解,通过消耗电量求 COD,测定时间约2~6 min。

袁洪志^[13]利用单扫描极谱测定水样中的 COD,其原理是在强酸溶液中用极谱法测定过剩重铬酸钾中六价铬的量,间接求出 COD 值。

另外可利用电位法测 COD,将一定比例的反应溶液回流10 min后,冷却稀释,用示波器指示终点进行示波电位滴定,或根据氧化过程的电势变化,利用 pH 电极或氧化还原电极直接测定电势,从而测定 COD。

由于有机物的降解需要氧,所以有机物的浓度可以通过溶解氧的量来估计。将 TiO_2 微粒悬浮在水样中,通过紫外光辐射,通过氧电极监测在紫外光照射下水样中溶解氧的减少,得出溶解氧浓度的变化与 COD 值有相关性。结合流动注射加 TiO_2 柱加紫外灯加氧电极, Yoon-Chang Kim^[14]构成测定 COD 的系统。Kim 等人将 TiO_2 悬浮液滴在 PTEE 膜上,然后反向吸气,使 TiO_2 颗粒进入膜中,用 O 环将膜加在氧电极上,形成传感器^[15]。在这里 TiO_2 用做无干扰的光催化剂。

值得一提的是薄层电化学方法和氧电极法不再使用有毒的铬盐而是利用体系的电信号,这是未来 COD 监测方法改进发展的一个方向。

2.3 COD 监测技术的发展

实时、现场的大批量样品分析及能够适用复杂条件下的样品分析是对 COD 监测技术的现实要求,在线自动 COD 分析仪器的作用显得十分重要。国内外已有许多类型的 COD 分析仪器,多数采用的是重铬酸钾硫酸回流法消解水样,消解后铬盐排

放会造成二次污染, 这是 COD 分析监测技术极需克服的问题。

(1) “微型实验室”技术应用于 COD 监测

近年来, 随着电子技术、新材料、新工艺和新的光学器件的发展, 尤其是计算机技术的日新月异, 分析监测仪器技术有了很大提高。仪器的性能、自动化程度和几何尺寸都达到了新的水平。涌现出了利用传感器在水下直接测量和利用“微型实验室”法开发仪器现场测量两种技术形式, 具有代表性的是美国 YSI 公司的 YSI6820 型和 YSI6920 型多参数水质监测仪、HYDOLAB 公司的 DataSonde4 型和 MiniSonde 型多参数水质监测仪等。以上仪器应用了离子选择电极式传感器进行测量, 该传感器虽有一定优点, 但其受周围环境的影响较大。如温度、酸度、离子强度和悬浮物等, 均可影响其性能。应用光学传感器的仪器产品如: 英国南安普敦海洋中心 (Southampton oceanography center) 的海洋技术部和 Valeport 有限公司联合开发的 Suv6 型光纤传感器, 但目前仅仅是理论上成立, 并无成型产品。应用光纤传感器测定海水有机污染物, 可以连续获得污染物的信息, 不需采样和预处理, 可实现现场实时监测, 但是真正应用于海洋现场测量, 还有许多有待解决的问题, 包括传感器的长期稳定性、使用寿命和选择性等方面。

(2) 湿式臭氧技术应用于 COD 监测

ISCO 生产的 COD 自动测定仪采用臭氧 (O_3) 氧化水中有机物的方法。用一定量饱和 O_3 的酸性水作为氧化剂, 用氧检测器测定水中总含氧量, 然后用蠕动泵逐步加入适量的被测水样, 使臭氧水中剩余的含氧量保持在一定值。此时用另一氧检测器予以测量控制, 从加入的水样量、臭氧水的含氧量和反应后的剩余含氧量计算出水样的 COD。虽然美国 EPA 尚未将其定为标准方法, 但用无害于环境的臭氧代替重铬酸钾将会受到欢迎。

(3) 气相化学发光技术应用于 COD 监测

气相中臭氧可以和多类化合物发生化学发光反应。

O_3 和 NO 可以产生一个明显的近红外化学发光光谱, 光谱中央在 1200 nm 附近。用高温燃烧法 (HTC), 所有键合的含氮化合物均可氧化为 $NO^{[16]}$, 且燃烧产生的产物 CO_2 和 H_2O 不对 O_3 和 NO 的化学发光产生干扰。Thomas^[17] 等人用此法测定

天然水中的总氮量^[17]。硫化物和 O_3 的双分子气相化学发光反应速度很快, 发射光谱在 280 ~ 460 nm 之间。对各种硫化物与臭氧的化学发光反应研究发现它们产生的光谱极其相近。Arora 和 Chatha 证实这些硫化物与臭氧的反应产生的光谱是由激发态 SO_2 产生, SO 为反应中间体。以此反应可测定硫化物含量。具有相似结构或具有相似 (相同) 功能基团的烃类化合物与气相中的亲电氧化剂的反应速率相近。室温条件下, 烯烃 (包括异戊二烯和单萜) 有足够的反应速率和臭氧产生化学发光信号; 室温超过 60 , 芳香烃化合物开始与臭氧发生化学发光反应^[18]; 烷烃和有机氯化物的活性较低, 因此在更高的温度条件下才能发生反应。可通过操纵反应室温度, 几类不同化合物和发光信号能够被分开。当然, 控制反应室温度在较高的条件下 (170), 得到的化学发光信号反映总烃含量。

由此可见水中有机污染物与臭氧发生反应的过程中都有发光现象。在适当的温度条件下污染有机物与臭氧反应, 反应过程中产生的光信号的强弱可以表征水体 COD 的程度。利用该方法来检测水样中的 COD 值, 具有可行性, 而且不需添加任何试剂, 不产生二次污染, 响应速度快, 避免水体高浓度的氯离子对准确度的干扰。

由于海水成分的复杂, 必然导致光谱测量的干扰。如硫化物与臭氧 (280 ~ 400 nm) 和氮化物与臭氧的化学发光反应 (590 ~ 3 000 nm) 会干扰碳化物和臭氧反应 (400 ~ 600 nm) 的光谱检测; 高温下固体颗粒物在红外区产生干扰等等。另外由于各成分与臭氧反应的速率常数不同, 产生的发射光谱的强弱有很大差异, 如烷烃和臭氧反应活性很低, 其光谱强度较弱。同时各成分谱峰相互重叠, 这给复杂水样的检测带来了困难。目前国内外已开展这方面的研究, 进一步建立和完善该监测技术。

对于海洋中的 COD 监测, 现有的现场技术还不过关, 测量仍以实验室分析为主。面对日益恶劣的海洋环境和介质的复杂性, 测量仪器必须可以对海水中污染有机物等物质进行现场监测。

3 COD 技术在海洋监测方面的应用

海洋中有机污染物应引起特别重视。有机污染物有以下几个特点:

(1) 种类多: 美国环保局确定的 129 种优先污染物中, 有机物占 114 种, 这些有机物绝大多数可经各种途径进入海洋。

(2) 许多有机物毒性大: 现已查明大多数有机物均含有不同程度的毒性, 而且相当数量的有机物具有“三致”效益(即致癌、致畸、致突变)。

(3) 污染物数量大: 据 1981~1987 年全国海岸带和海涂资源综合调查的资料, 沿海各省市海岸带排入海洋的有机污染物为 258.1 万 t, 占污染物总量的 97.5%。海岸带有机污染物由河流排海的大约占 2/3, 由沿海城市如工厂直接或间接排放占 1/3。估计每年陆上排海的有机污染物超过 600 万 t。

(4) 污染面广: 大多数有人类活动的地方均有一定程度的有机物污染。

近年来随着沿海经济的发展, 沿海地区的污染情况也在加剧, 保护海洋环境日益迫切, 而首要任务就是有效的监测海洋水质的变化。自从 1978 年我国第一次进行海洋环境污染监测(渤海)以来, 从而使我国海洋环境监测事业得到迅速发展。根据 1993 年的监测方案规定: 河口、海湾和近海区水质监测每年 3 次, 近岸区每年 2 次。港口、入海河口、排污口水质监测每年 3 次。

海洋中的有机污染一般用化学耗氧量来衡量, COD 值是海洋污染物监测的一个重要指标, 国内

外对 COD 监测相当重视, 如香港地区发展了一个长期海洋水质监测系统, 从 1987 年到 1997 年在 64 个检测站对 24 种关键成分(principal component analysis)进行分析。其中 6 种(Cr, Cu, Ni, COD, Zn, Mn)被定为重点监测对象, 建立起一套较为详尽的信息资料库, 对污染预警、污染来源及防治起到了重要的作用^[20]。另外进行了山东半岛荣成湾月湖水水质 COD 监测, 大连湾水质 COD 监测等。韩国对 Keonggi 湾进行了连续 18 a 的水质动态监测, 考察了海水中的溶解氧(DO)、COD、硝酸根和磷酸根等因子。分析了该地区的长期水质变化情况及原因^[21]。可见海洋水质的 COD 监测是一个重要的并且长期复杂的工作。

4 结论

COD 监测技术从传统的重铬酸钾滴定法到现在的各类 COD 测定仪, 其自动化程度不断提高, 监测时间显著减少, 监测结果更加可靠。随着海洋开发程度的提高和对海洋环境的重视, COD 监测技术在海洋环境监测方面的应用日益广泛。同时由于海洋环境的复杂, 对 COD 监测的要求也更加苛刻, 因此开发研制现场、快速、自动连续且适应海洋监测环境的 COD 测量仪势在必行。

参考文献

- 1 Jones B M, Sakaji R H, Daughton C G. Comparison of Microcolorimetric and Macrocolorimetric methods for Chemical Oxygen Demand of Oil Shale Wastewaters. *Anal Chem*, 1985, 57 (12): 2334~2337.
- 2 杨先锋, 但德忠. 化学耗氧量(COD)测定方法的现状及最新进展. *重庆环境科学*, 1997, 19 (04): 55~59.
- 3 吕正中, 谭爱民, 张磊, 张心英. 化学需氧量测定方法综述. *工业水处理*, 2000 (10): 9~11.
- 4 Purnendu K, Dasgupta and Kaj Petersen. Kinetic Approach to the Measurement of Chemical Oxygen Demand with an Automated Micro Batch Analyzer. *Anal Chem*, 1990, 62 (04): 395~402.
- 5 Jirka A M, Carter M J. Micro Semi-Automated Analysis of Surface and Wastewaters for Chemical Oxygen Demand. *Anal Chem*, 1975, 47 (08): 1397~1402.
- 6 Korenaga T. Flow Injection Analysis using Potassium Permanganate: An approach for Measuring Chemical Oxygen Demand in Organic Wastes and Waters. *Anal Lett*, 1980, 13 (A11): 1001~1011.
- 7 Korenaga T, Ikatsu H. The determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters with Dichromate By flow Injection Analysis. *Anal Chim Acta*, 1982, 141: 301~309.
- 8 Appleton J M H, Tyson J F, Mounce R P. The Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters and Effluents By flow Injection Analysis. *Anal Chim Acta*, 1986, 179: 269~278.
- 9 Novic M, Pihlar B, Duler, M. Use of flow Injection analysis Based on iodometry for automation of dissolved oxygen (Winkler method) and Chemical Oxygen Demand (dichromate method) determinations. *Fresenius' Z Anal Chem*, 1988, 332 (07): 750~755.
- 10 Balconi M L, Borgarello M, Ferraroli R, Realini F. Chemical Oxygen Demand determination in well and liver waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step. *Anal Chim Acta*, 1992, 261: 295~299.

- 11 Cominellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Electrochim Acta*, 1994, 39 (11/12): 1857 ~ 1862.
- 12 Lee K H, Ishikawa T, McNiven S, Nomura Y, Sasaki S, Arikawa Y, *et. al.* Chemical Oxygen Demand sensor employing a thin layer electrochemical cell. *Anal Chim Acta*, 1999, 386: 211 ~ 220.
- 13 袁洪志. COD 的极谱法研究. *环境科学与技术*, 1994, 64 (02): 26 ~ 28.
- 14 Yoon-Chang Kim, Satoshi sasaki, Kazuyoshi Yano, Kazunori Ikebukuro, Kazuhi Hashimoto and Isao Karube. Relationship between theoretical oxygen demand and photocatalytic chemical oxygen demand of specific classes of organic chemicals. *Analyst*, 2000, 125 (11): 1915 ~ 1918.
- 15 Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, Hashimoto K, Ikebukuro K, Karube I. Photocatalytic Sensor for chemical oxygen demand determination Based on Oxygen Electrode. *Anal Chem*, 2000, 72 (14): 3379 ~ 3382.
- 16 Drushel H V. Determination of Nitrogen in Petroleum Fractions by Combustion with Chemiluminescent Detection of Nitric oxide. *Anal Chem*, 1977, 49 (07): 932 ~ 939.
- 17 Thomas A, Frankovich, Ronald D, Jones A rapid, precise and sensitive method for the determination of total nitrogen in natural waters. *Mar Chem*, 1998, 60 (04): 227 ~ 234.
- 18 Bruening W, Concha F J M. Selective Detector for Gas Chromatography Based on the Chemiluminescence of Ozone Reactions. *J Chromatography*, 1975, 112: 253 ~ 265.
- 19 范志杰. 我国海洋倾废活动的发展历程. *交通环保*, 1994, 15 (05): 24.
- 20 Shin P K S, Lam W K C. Development of a Marine Sediment Pollution Index. *Environmental pollution*, 2001, 113 (03): 281 ~ 291.
- 21 Soo Park, Gyung Yun Park, Soung. Long-term Trends and Temporal Heterogeneity of Water Quality in Tidally Mixed Estuarine Waters. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40 (12): 1201 ~ 1209.

The Development of COD Determination Technology and its Application in Monitoring Marine Environment

Jin Baohui He Ying Zhuang Zhixia Wang Xiaoru

(The Key Laboratory of Analytical science of MOE, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is one of the important parameter in water quality monitoring. The status at present and the trends of development for monitoring COD and the application in marine monitoring are briefly reviewed.

Key words: COD; marine monitoring; water quality monitoring