

# LC-4D 化学需氧量测定仪的研制

李玉书<sup>1</sup> 李晓东<sup>2</sup>

(1. 洛阳石化设计研究院; 2. 洛阳高新开发区双阳仪器有限公司)

**摘要** 本文描述一台闭管消解-微库仑滴定 COD 测定仪, 已用于环保、水处理、石油化工等部门。

**关键词:** 化学需氧量 COD 测定仪 闭管消解 库仑滴定 微库仑滴定

## 一、概述

化学需氧量(简称 COD)是水质分析的主要项目之一。标准方法[1]采用开管回流-重铬酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定来测定 COD, 该方法耗费时间长, 试剂消耗大, 操作不便, 因此, 采用微量化、自动化、仪器化的 COD 测定方法将是必然的发展趋势。

在 COD 测定方法中, 通常包括样品消解和剩余的  $K_2Cr_2O_7$  测定。作者比较了目前使用的几种消解方法, 包括开管消解、闭管消解、小型回流消解、微波消解, 认为闭管消解具有试剂用量少, 操作简单, 挥发有机物不会逸出, 外界环境不影响反应物等优点, 因而是消解方法中最佳的。用微库仑滴定法测定剩余的  $K_2Cr_2O_7$ , 因为微库仑法的灵敏度和准确度高, 因而库仑滴定时不需要取全部消解液, 仅需取消解液 0.25ml, 就能满足要求, 从而使电解液用量少, 操作简便。不需要标定溶液, 不要做校正曲线; 少量沉淀物没有干扰; 既可分析高含量, 也可分析低含量。仪器全自动, 因此它与闭管消解结合测定 COD 含量是非常理想的。

作者首先用 LC-4 温度时间控制仪和一台试管消解炉完成闭管消解试验。用 LC-4 通用微机库仑仪完成剩余  $K_2Cr_2O_7$  库仑滴定, 证明了方法的可行性和优越性。在此基础上设计了 LC-4D 化学需氧量测定仪, 并用它到环保站、污水厂、炼油厂取实际样品进行对比实验, 获得非常满意的结果。

该机微库仑滴定部分的设计特点和基本性能与 LC-4 通用微库仑仪<sup>[2]</sup> 基本一致, 只有微库仑部分的微机用单片机和大的液晶屏代替, 以简化仪器结构, 便于广泛推广。

## 二、仪器的组成

1、仪器的外形和结构如图 1 所示

**作者简介:** 李玉书 男 1937 年 10 月出生, 高级工程师, 长期从事分析仪器和分析方法的研究。研究成果曾获一项国家级创造发明奖、两项部级创造发明奖和多项发明专利。

作者联系电话: 0379-65186180

电子信箱: [LYSYQ@126.COM](mailto:LYSYQ@126.COM)



图 1 仪器的外型

整机由主机、消解炉、滴定池和搅拌器组成。主机通过电缆与消解炉相连，通过信号线与电解线与滴定池相连。

2、主机电路结构：主机电路方块如图 2 所示。

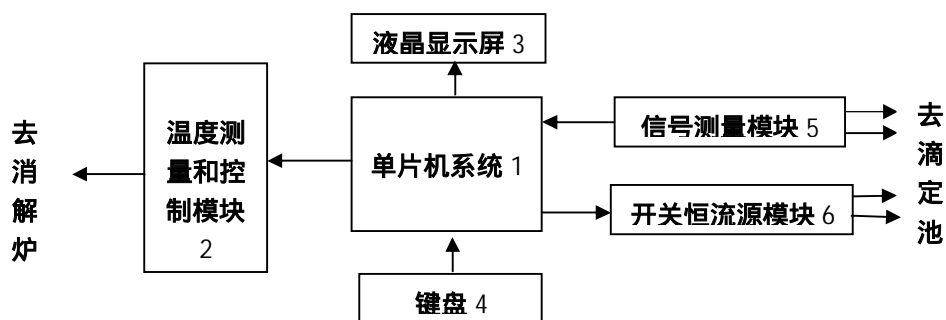


图 2 主机电路方块图

它是由单片机系统 1、温度测量和控制模块 2、液晶显示屏 3、键盘 4、信号测量模块 5 和开关恒流源模块 6 组成。

3、微库仑滴定时，液晶显示的图形和参数如图 3 所示。

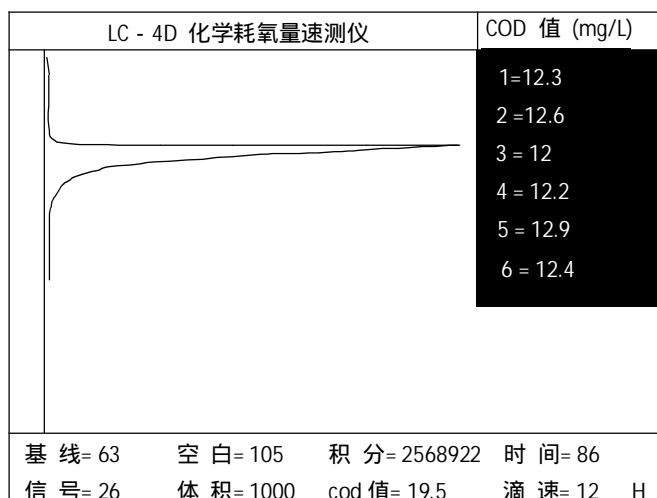


图 3 微库仑滴定时显示的图形和参数

4、消解时，液晶显示的图形和参数如图 4 所示。

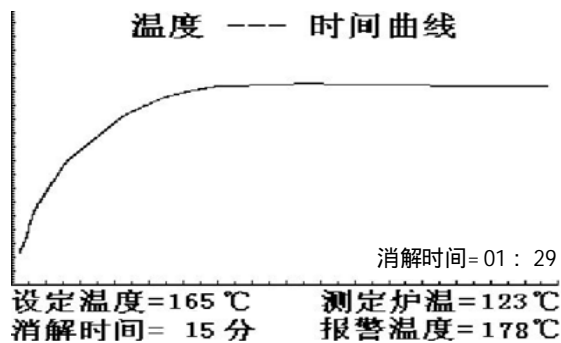


图 4 消解时显示的图形和参数

### 三、主要特点和基本参数

1、主要特点：

- 1) 省电、省时、省试剂。
- 2) 无需标定滴定溶液，无需作校正曲线。
- 3) 不受样品颜色和颗粒影响。
- 4) 适用范围广，从低到高均可测定。
- 5) 用汉字显示温度和时间，有完整的升温曲线。
- 6) 采用全数字化的微库仑技术，准确度和灵敏度都很高。

2、主要参数：

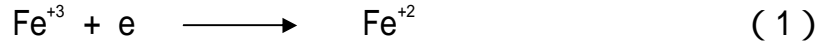
- 1) 与标准方法结果完全一致。
- 2) 精密性：室内相对偏差<4%；室外相对偏差<5%。
- 3) 测量范围：2 ~ 5000mg/l。
- 4) 一次消解时间：10-15 分钟。
- 5) 一次滴定时间：1 ~ 2 分钟。
- 6) 电炉功率：300W。
- 7) 控温精度：±2 。
- 8) 一次消解样品：>16 个。

### 四、试验结果

仪器采用的闭管消解同目前的标准方法[3]的闭管消解条件完全一致，其中消解试剂 4 毫升，样品 2 毫升，消解温度 165 度。下面列举有关重铬酸钾标准溶液的微库仑数据以及用该仪器实际测定的标准 COD 数据。

- 1、用标准浓度的重铬酸钾溶液验证电解效率。

当使用 3% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V/V)的水溶液作为电解液时，阴极上的电解反应为：



测定 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液时，滴定池中的反应为：

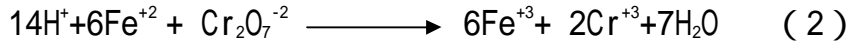


表 1 列举了加到滴定池中的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的量和测得的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 量，两者结果在误差范围内。说明电解效率为 100%。

表 1 标准 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液测定结果

K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 加入量 (ug)	测定次数	测量平均值(ug)	准确度 %	精密度 %
78.4	10	78.64	+0.31	0.59
39.2	10	38.83	-0.94	0.56
19.6	10	19.11	-2.5	0.64
9.8	10	9.61	-1.9	0.62

## 2、空白值测定：

方法的测定下限，主要由空白值测定的绝对误差来决定。表 2 列举了一组空白值的测定结果。数据表明，测定下限为 3mg/l 左右。

表 2 空白值测定结果

测定值 (mg/L)								均值 (mg/L)	相对 偏差 %	极差 值 mg/L
246.3	244.1	244.1	245.5	244.7	244.1	246.5	246.6	245.2	0.4	2.5

## 3、COD 标样的测定：

测 COD 值为 10-180 的标样，结果列于表 3。数据表明，测定值和标称值基本一致。

表 3 标准 COD 样品的测定

标准 COD 值 (mg/L)	平行测定值 (mg/L)								均值 mg/L	相对偏 差%
10.6	12.5	11.5	10.7	12.2	12.2	13.1			12.0	6.9
26.5	27.7	26.7	27.8	28.8	27.8				27.8	2.7
53	53.5	53.6	54.3	54.6	52.2	55.8			54	2.2
78.6	74	75	74.2	72.3	74.4	72			73.7	1.6
180	184.6	182.8	182.1	183.8	185.9	183.6	185.1	184.7	184	0.68

有关消解和微库仑滴定的条件以及和标准方法的对比数据，将在国内有关杂志发表。

## 五、结论

- 1、闭管消解省时，省电，省试剂，操作简单，是较好的消解方法。
- 2、微库仑法测定消解剩余  $K_2Cr_2O_7$ ，适用范围宽，灵敏度高，准确度高，不需标定溶液，不需做校正曲线，是与闭管消解结合的最佳测定 COD 的方法
- 3、闭管消解-微库仑滴定测定 cod 含量，具有推广价值。

## 参考文献

- 1、GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法。
- 2、LC-4 通用微库仑仪的研制。
- 3、HJ/T 399-2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法。

**Development of LC-4D chemical oxygen demand measurement Instrument.** Li YuShu<sup>1</sup>, Li XiaoDong<sup>2</sup>  
(1.Luoyang Petrochemical Design Research institute; 2.Luoyang high-tech development zones Shuangyang Instrument Co., Ltd.)

This paper describes a COD measurement instrument by digestion closed digestion microcoulometric titration, have been used for environmental protection, water treatment, oil and chemical industry etc.