

嘉義市第 37 屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化 學

組 別：國 中 組

作品名稱：水中化學需氧量
快速檢測方法研究

關 鍵 詞：化學需氧量、微波消化

編 號：

水中化學需氧量快速檢測方法研究

摘 要

化學需氧量（Chemical Oxygen Demand，簡稱 COD）是水中有機物污染最常用的指標之一，本研究先以一般傳統的重鉻酸鉀加熱迴流法，檢測 COD 值外，再研究改進找出最快速之檢測方法。我們採集嘉義縣、市主要河川的水樣，作為實驗樣本。改進方法一：使用分解爐消化後以分光光度計檢測。方法二：使用微波消化後再以硫酸亞鐵銨滴定。方法三：使用微波消化後以分光光度計檢測。等三種方法做改進。

經研究初步得知，改進方法一，此法改以分解爐消化代替傳統加熱迴流，並以分光光度計測定吸光值，代替滴定，直接讀取 COD 值，操作較傳統法方便省時；方法二，是將分解爐消化需 120 分鐘，改以微波爐消化僅需 5 分鐘即完成，檢測時間又縮短了約 115 分鐘；方法三，是綜合前兩種方法之優點，使用微波消化，搭配分光光度計檢測 COD 值，是最快速又最準確之方法，是檢測水中 COD 值之最佳方法。

壹、研究動機

近年來，工業相當發達，雖帶給我們便利但對大自然的傷害也是相當的嚴重，其中，排放汙水的情況更是嚴重，河水由清澈變骯髒甚至飄出濃厚的臭氣，水中溶氧降低而化學需氧量(COD 值)增加，影響用水品質。為了減輕這些汙染，我們開始找尋檢測的方法，上網查詢關於 COD 檢測的資料，並向老師請教如何實驗，就此開始我們的研究。

貳、研究目的







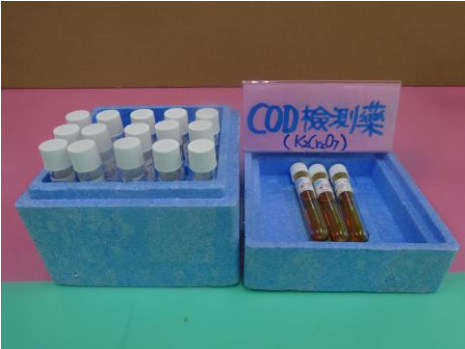

- 一、了解傳統檢測水中 COD 值方法。
- 二、最佳 COD 值檢測方法之探究。
- 三、喚起大家對水體品質之重視，建造水質零汙染之目標。

參、研究設備及器材

一、實驗儀器：溶氧(DO)檢測計、便攜式光度計(portable photometer)、pH 計、COD 分解爐、微波爐、石英消化管、分光光度計(400~900nm)、微量滴定裝置(0.02ml)、微量吸管、電子天平(0.1mg)、容量瓶、錐形瓶、抽濾裝置、筆電、數位相機。

二、實驗藥品：硫酸亞鐵銨、硫酸銀、硫酸汞、重鉻酸鉀、硫酸、去離子水、菲羅啉試劑、COD 標準液、水質樣品(八掌溪、牛稠溪、朴子溪、本市下水道)。

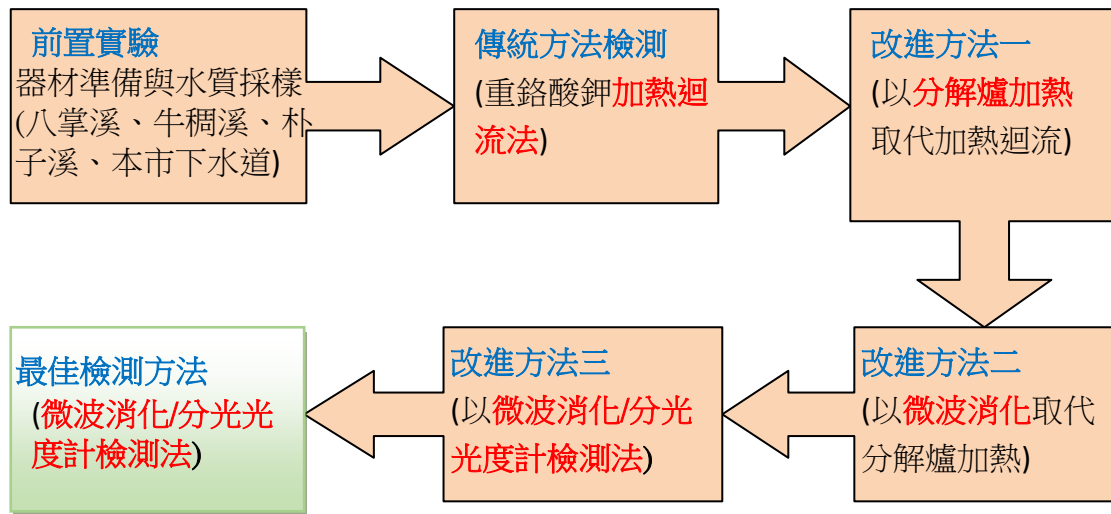
| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>a. 便攜式光度計(portable photometer)</p> | <p>b. 溶氧(DO)檢測計</p> |
|  |  |
| <p>c. pH 及導電度計</p> | <p>d. 減壓抽濾裝置</p> |
|  |  |
| <p>e. 水質分光光度計(400~900nm)</p> | <p>f. COD 分解爐</p> |
|  |  |
| <p>g. 微量滴定裝置及實驗藥品</p> | <p>h. 重鉻酸鉀迴流裝置</p> |

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>i.微波石英消化管</p> | <p>j.微波爐</p> |
|  |  |
| <p>k. COD 檢測藥劑</p> | <p>L.微量吸管</p> |
|  |  |
| <p>m.分光光度計(320~999nm)</p> | <p>n.電子天平(0.1mg)</p> |
|  |  |
| <p>o.COD 檢測藥劑</p> | <p>p.各溪流水樣</p> |

▲ 圖 1.研究設備及器材介紹

肆、研究過程及方法

實驗流程：圖 2



▲ 圖 2.實驗流程圖

第一部分、前置實驗與水質採樣

(一)前置實驗

- 1.準備實驗儀器。
- 2.清洗實驗儀器。
- 3.配置實驗藥品:

(1) 0.00833 重鉻酸鉀標準溶液（標定用）：

以試劑水溶解分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）於 1 L 量瓶中，以試劑水定容至標線。

(2) 0.00833M 重鉻酸鉀標準溶液(消化液)：

取 33.4 g 硫酸汞溶於 700 mL 試劑水中後，加入 167 mL 濃硫酸使上述溶液完全溶解，移入 1 L 量瓶，再秤取分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）加入 1 L 量瓶中，完全溶解後以試劑水定容至標線。

(3) 0.025M 硫酸亞鐵銨溶液：

硫酸亞鐵銨滴定溶液，0.025 M：溶解 9.75 g 硫酸亞鐵銨於試劑水中，加入 20 mL 濃硫酸，冷卻後定容至 1 L。使用前標定之。標定方法：取 0.008333M 重鉻酸鉀標準溶液（標定用）10 mL，稀釋至約 100 mL，加入 30 mL 濃硫酸，冷卻至室溫，加入 2 至 3 滴菲羅啉指示劑，以 0.025 M 硫

酸亞鐵銨滴定，當溶液由藍綠色變為紅棕色時即為終點。

$$\text{硫酸亞鐵銨滴定溶液莫耳濃度 (M)} = \frac{0.008333(\text{M}) \times 10(\text{mL}) \times 6}{\text{消耗之硫酸亞鐵銨滴定溶液體積 (mL)}}$$

(4)100ppmCOD 標準液：

在 1 L 量瓶內溶解 0.0850 g 無水鄰苯二甲酸氫鉀（110°C 乾燥至恒重）於試劑水中，定容至標線，本溶液之理論 COD 值為 100 mg/L。在未觀察到微生物生長情況下，此溶液在棕色瓶內可冷藏保存至三個月。此標準溶液可視實際使用需求，依比例配製適當濃度。

(5)0.032M 硫酸銀溶液：使用已配妥之市售品。

(6)菲羅啉(Ferrouin)試劑：使用已配妥之市售品。

(7)試劑水：去離子水(由去離子水製造機取得，嘉義農林試驗所提供)。

(二)水質採樣及現場檢測：(圖 3)

- 1.至八掌溪中埔橋段、牛稠溪嘉義市段、朴子溪及本市下水道等處取水樣，並了解溪流周邊環境(圖 3a~h)，以作為 COD 檢測的參考。
- 2.八掌溪河道有石頭堆積，兩側長滿雜草，附近有砂石場；牛稠溪嘉義市段河道淤泥嚴重，水道兩側長滿雜草；緊鄰頭橋工業區，水質汙濁有異味(圖 3c)；朴子溪河床長滿野草，河道狹小(圖 3e)；嘉義市區下水道有惡臭，家庭廢水居多(圖 2f)。
- 3.採樣後現場立即檢測 pH 值、DO 值、導電度、總固體溶解量等項目，以初步了解水質受汙染之概況(圖 2a~h)。



a.八掌溪橋中埔橋段取水樣



b.八掌溪橋取水並現場初步檢測



圖 3.採集嘉義縣市區溪流水樣

第二部分、水質化學需氧量檢測方法研究

傳統檢測方法~~(重鉻酸鉀加熱迴流法)

(一)方法概要：

- 1.此法係環保署自中華民國 98 年 7 月 14 日環署檢字第 0980060634D 號公告，實施迄今。
- 2.化學需氧量（Chemical Oxygen Demand，簡稱 COD）是水中有機物污染最常用的指標之一，本方法之測定程序為是在消化管中依序加入過量之重鉻酸

鉀，硫酸及水樣後，於密閉消化管中在 150 °C 下加熱迴流；待反應完成後，以硫酸亞鐵銨滴定溶液中殘餘之重鉻酸鉀，由所使用之硫酸亞鐵銨體積，即可換算求得水樣中之化學需氧量。

(二)適用範圍：

本方法適用於氯離子濃度小於 2,000 mg/L，COD 值介於 10 至 220 mg/L 水樣之分析。若水樣 COD 值太高時，則須予適當稀釋後才能進行檢測。

(三)檢測步驟：(圖 4)

- 1.取 10.00ml 水樣與 6.00ml 0.00833M 重鉻酸鉀標準溶液，小心地加入平底蒸餾瓶中，蓋妥蓋子並倒轉數次使完全混合。
- 2.加熱迴流 2 小時溫度維持 150 ±2°C。
- 3.加熱反應完成後冷卻至室溫，將溶液倒入三角瓶中。
- 4.滴加 2~3 滴菲羅啉(Ferrouin)試劑，以 0.025 M 的硫酸亞鐵銨溶液滴定。滴定終點會有明顯的顏色變化，由藍綠色改變成紅棕色。
- 5.同時以試劑水進行空白試驗。
- 6.重複實驗三次。
- 7.結果處理：

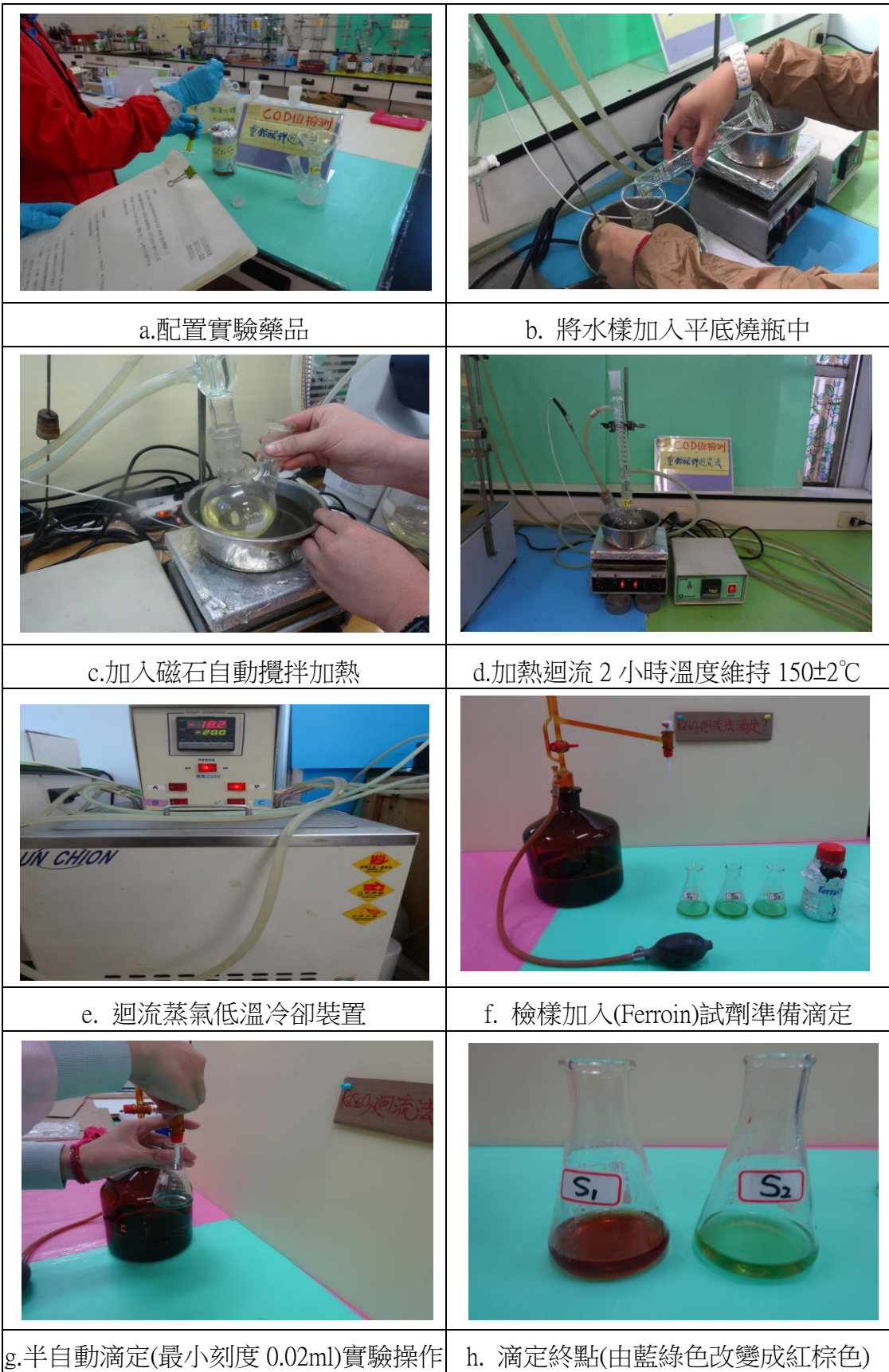
$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{(A-B) \times C \times 8000}{V}$$

A:空白(試劑水)消耗硫酸亞鐵銨滴定液之體積(mL)

B:水樣消耗硫酸亞鐵銨之體積(mL)

C:硫酸亞鐵銨滴定液之莫耳濃度(M)

V:水樣體積(mL)



▲ 圖 4.傳統方法(重鉻酸鉀加熱迴流法)操作情形

改進方法一：分解爐 / 分光光度計檢測法

一、改進說明：1.以分解爐加熱取代一般的加熱迴流。

2.以分光光度計取代滴定，在波長 620nm 讀取 COD 值。

二、實驗步驟：(圖 5)

(一)將水樣置入分解爐中，150°C 持溫消化 2hr.

1.開啟 COD 分解爐，預熱至 105°C。

2.打開 COD 試劑管(內含重鉻酸鉀-硫酸液等)加入 2mL 水樣。

3.充分搖盪混合，置入預熱好的分解爐中，150°C 持溫加熱 2hr.後取出冷卻。

(二)以分光光度計讀取 COD 值

5.打開分光光度計，輸入波長 620nm，以純水當空白組，放入樣品槽中。

6.按下 Zero 鍵，歸零(螢幕會顯示 0，mg/L)。

7.置入加熱 2hr.後，已冷卻的待測水樣，讀取 COD 值，並記錄。

8.重複實驗三次。

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| a.準備各溪流水樣 | b.準備 COD 分解爐 | c.研究檢測方法 |
|  |  |  |
| d.以分解爐加熱消化 2hr. | e.輸入波長 620nm 並以純水當空白組，開始檢測 | f.讀取 COD 值並記錄 |

▲ 圖 5.改進方法(一)實驗情形

改進方法二：微波消化 / 滴定檢測法

一、改進說明：1.以微波消化取代分解爐加熱。

2.消化後未被還原的重鉻酸鉀以硫酸亞鐵銨定量。

二、實驗步驟：

1.樣品微波消化(圖 6)

(1)分別取各水樣 3.0ml 放入消化管中，依序加入重鉻酸鉀 2.0ml，及硫酸銀 5.0ml，攪拌均勻。

(2)鎖緊微波消化管蓋。

(3)準備空白樣品（純水）1 個，COD 標準液 1 個，和待測水樣 4 個，共 6 個樣品。

(4)將 6 個樣品以等距方式置於微波消化爐置物盤之圓周邊，確保受熱均勻。

(5)將微波爐設定 600-800 功率，中高火微波消化 5 分鐘。

(6)消化完畢，置入冰浴中冷卻至室溫再取出。

2.消化後未被還原的重鉻酸鉀定量(圖 7)

〈實驗說明〉

(1)水樣中加入以定量的重鉻酸鉀溶液，以銀鹽做催化經微波消化後，以菲羅啉(Ferrouin)為指示劑，用硫酸亞鐵銨滴定水樣中未被還原的重鉻酸鉀，由消耗硫酸亞鐵銨的量，計算化學需氧量(COD)

$$(2). \text{COD}(\text{mg}/\text{L}) = \frac{(\text{A}-\text{B}) \times \text{C} \times 8000}{\text{V}}$$

A:空白(純水)消耗硫酸亞鐵銨滴定液之體積(mL)

B:水樣消耗硫酸亞鐵銨之體積(mL)

C:硫酸亞鐵銨滴定液之莫耳濃度(M)

V:水樣體積(mL)

〈滴定步驟〉

(1)取已消化後之 6 支消化管，打開分別收入三角瓶中，並以試劑水淋洗消化管數次，一併收入溶液中，並置入小磁石

(2)在溶液中滴加 2~3 滴 Ferrouin 試劑，在磁石攪拌下以 0.025M 硫酸亞鐵銨滴定到由藍綠色轉為紅棕色，停止滴定

(3)同時以試劑水(純水)進行 Blank Test

(4)紀錄消耗 0.025M 硫酸亞鐵銨溶液之體積(mL)

$$(5) \text{計算 COD 值。} \text{COD}(\text{mg}/\text{L}) = \frac{(\text{A}-\text{B}) \times \text{C} \times 8000}{\text{V}}$$

(6)重複實驗三次。

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| a.配置實驗藥品 | b.準備 COD 石英消化管 | c.準備各溪流水樣 |
|  |  |  |
| d.將水樣放入消化罐中並加入重鉻酸鉀及硫酸銀攪拌均勻 | e.置入微波爐中加熱5min | f.微波消化 5 分鐘後取出置入冰浴中冷卻至室溫 |

▲ 圖 6.樣品微波消化實驗過程

| | |
|---|--|
|  |  |
| a.取出消化管水樣並倒入三角瓶中 | b. 滴定實驗操作 |
|  |  |
| c.水樣加入 Ferroin 為指示劑，用硫酸亞鐵銨滴定水樣中未被還原的重鉻酸鉀(滴定前溶液呈藍綠色) | d.滴定終點溶液呈紅棕色，紀錄消耗硫酸亞鐵銨的量，計算化學需氧量 COD 值 |

▲ 圖 7.微波消化後以硫酸亞鐵銨定量定量情形

改進方法三：微波消化 / 分光光度計檢測法

- 一、改進說明：1.以微波消化取代分解爐加熱。
2.以分光光度計檢測，取代以硫酸亞鐵銨滴定法定量。

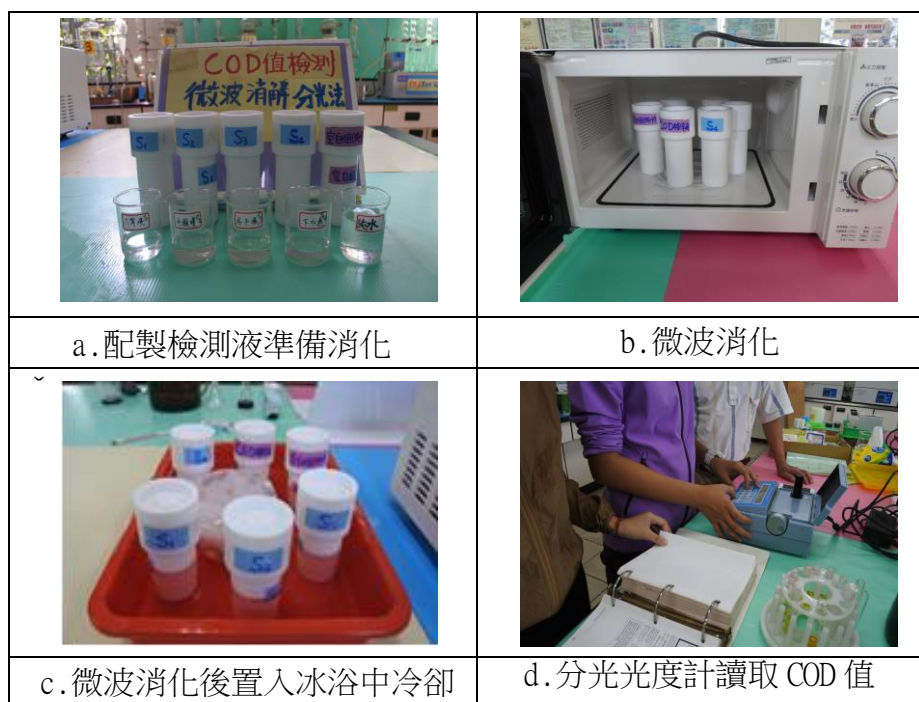
二、實驗步驟：

1.樣品微波消化(圖 6a-f)

- (1)分別取各水樣 3.0ml 放入消化罐中，依序加入重鉻酸鉀 2.0ml，及硫酸銀 5.0ml，攪拌均勻。
- (2)鎖緊微波消化罐蓋。
- (3)準備空白樣品(試劑水)1個，COD 標準液 1個，和待測水樣 4個共 6個樣品。
- (4)將 6個樣品以等距方式置於微波消化爐置物盤之圓周邊，確保受熱均勻。
- (5)將微波爐設定 600-800 功率，中高火微波 消化 5 分鐘。
- (6)消化完畢，靜待 10 分鐘冷卻至室溫取出。

2.消化後由以分光光度計讀取 COD 值(圖 8)

- (1)消化完畢，冷卻至室溫取出消化罐。
- (2)打開分光光度計，輸入波長 620nm。
- (3)以純水當空白組，放入樣品槽中。
- (4)按下 Zero 鍵，歸零(螢幕會顯示 0，mg/L)。
- (5)置入已冷卻的待測水樣，讀取 COD 值，並記錄。
- (6)重複實驗三次。



▲圖 8.重鉻酸鉀分光光度計製作

伍、研究結果

第一部分：前置實驗

(一) 嘉義市郊區溪流現況及水樣採集(圖 9)

| | |
|---|--|
| <p>嘉義市區下水道： 嘉義市區下水道有惡臭，有塑膠廢棄物等垃圾漂浮，家庭廢水居多。</p> |  |
| <p>牛稠溪：牛稠溪河道淤泥嚴重，水道兩側長滿雜草；緊鄰頭橋及民雄工業區，水質汙濁，聞到有異味。</p> |  |
| <p>八掌溪：掌溪河道亦有淤泥，水道兩側長滿雜草；上游有砂石場及農民種植柑橘、水果及高山茶。</p> |  |
| <p>朴子溪： 朴子溪河床長滿野草並有很多廢棄物，河道狹小且疏於管理。</p> |  |

▲ 圖 9.嘉義市郊區溪流現況及水樣採集

(二)初步檢測各溪流水樣各項水質

結果：(表 1-1~1-5)

表 1-1.溪流水樣酸鹼度(PH 值)檢測結果

| 水源 | 自來水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|----|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 7.5 | 7.6 | 7.2 | 7.2 | 7.1 |
| 2 | 7.4 | 7.4 | 7.2 | 7.1 | 7.3 |
| 3 | 7.6 | 8.0 | 7.2 | 7.1 | 7.2 |
| 平均 | 7.5 | 7.6 | 7.2 | 7.1 | 7.2 |

表 1-2.溪流水樣導電度(COND 值)檢測結果

| 水源 | 自來水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|----|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 417 | 481 | 958 | 1193 | 647 |
| 2 | 422 | 481 | 958 | 1198 | 647 |
| 3 | 421 | 482 | 956 | 1197 | 649 |
| 平均 | 420 | 481 | 957 | 1196 | 648 |

表 1-3.溪流水樣總溶解固體量(TDS)值檢測結果

| 水源 | 自來水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|----|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 257 | 319 | 644 | 814 | 428 |
| 2 | 260 | 320 | 645 | 813 | 427 |
| 3 | 263 | 318 | 643 | 812 | 428 |
| 平均 | 260 | 319 | 644 | 813 | 428 |

表 1-4.溪流水樣溶氧量(DO)值檢測結果

| 水源 | 自來水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|----|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 8.20 | 2.83 | 2.33 | 2.61 | 0.48 |
| 2 | 8.10 | 2.80 | 2.35 | 2.63 | 0.50 |
| 3 | 8.30 | 2.84 | 2.32 | 2.63 | 0.46 |
| 平均 | 8.20 | 2.83 | 2.33 | 2.62 | 0.48 |

表 1-5.溪流水樣餘氯(DPD)值檢測結果

| 水源 | 自來水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|----|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0.18 | 0.56 | 0.47 | 0.48 | 0.53 |
| 2 | 0.20 | 0.55 | 0.49 | 0.52 | 0.56 |
| 3 | 0.22 | 0.57 | 0.48 | 0.51 | 0.56 |
| 平均 | 0.20 | 0.56 | 0.48 | 0.50 | 0.55 |

第二部分：以傳統檢測 COD 值方法。

1. 實驗結果：(表 2)

(1) 水樣 10.00ml 滴定消耗硫酸亞鐵銨之體積(mL)

八掌溪(0.640ml)、牛稠溪(4.045ml)、朴子溪(2.540ml)、下水道(4.440ml)

(2) 計算 COD(mg/L)值：

八掌溪(12mg/L)、牛稠溪(80mg/L)、朴子溪(50mg/L)、下水道(88mg/L)

(3) 各溪流水樣 COD 值比較：下水道 > 牛稠溪 > 朴子溪 > 八掌溪

表 2. 各溪流水樣消耗硫酸亞鐵銨之體積(mL)及 COD 值(mg/L)

| 實驗項目 | 試劑水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 實驗次數 | | | | | |
| 1 | 0.040 | 0.645 | 4.285 | 2.525 | 4.462 |
| 2 | 0.040 | 0.640 | 3.900 | 2.560 | 4.438 |
| 3 | 0.040 | 0.635 | 3.950 | 2.535 | 4.420 |
| 消耗硫酸亞鐵銨 之平均體積 | 0.040 | 0.640 | 4.045 | 2.540 | 4.440 |
| COD 值 | ---- | 12 | 80 | 50 | 88 |

**本實驗使用半自動微量滴管裝置滴定(最小刻度 0.02ml)

第三部分：改進檢測 COD 值方法研究

改進方法一：分解爐 / 分光光度計檢測法

實驗結果：1. 水樣 2.00ml 以分解爐消化，再用分光光度計，讀取水樣 COD 值。

2. 各溪水 COD 值及比較：(表 3)

下水道(90 mg/L) > 牛稠溪(83 mg/L) > 朴子溪(51 mg/L) > 八掌溪(14 mg/L)

表 3. 各溪流水樣之 COD 值(mg/L)

| 實驗項目 | 試劑水 (空白組) | COD100 (對照組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|------|--------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 實驗次數 | | | | | | |
| 1 | 0 | 99.7 | 14 | 82 | 53 | 93 |
| 2 | 0 | 99.5 | 15 | 85 | 50 | 90 |
| 3 | 0 | 99.6 | 13 | 82 | 50 | 87 |
| 平均 | ---- | 99.6 | 14 | 83 | 51 | 90 |

改進方法二：微波消化 / 滴定檢測法

1. 實驗記錄：(表 4)各溪流水樣 3ml 消耗 0.025M 硫酸亞鐵銨體積及比較
八掌溪(0.265ml)、牛稠溪(1.300ml)、朴子溪(0.835ml)、下水道(1.405ml)
2. 實驗結果：(表 4)
 - (1)各溪流水樣之 COD 值及比較(表 5)
下水道(91)>牛稠溪(84)>朴子溪 (53) >八掌溪 (15)

表 4.各溪流水樣（3ml）消耗硫酸亞鐵銨之體積(mL)及 COD 值(mg/L)

| 實驗項目 | 試劑水 (空白組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 實驗次數 | | | | | |
| 1 | 0.040 | 0.261 | 1.297 | 0.842 | 1.427 |
| 2 | 0.040 | 0.275 | 1.298 | 0.838 | 1.390 |
| 3 | 0.040 | 0.259 | 1.305 | 0.825 | 1.398 |
| 消耗硫酸亞鐵銨 之平均體積 | 0.040 | 0.265 | 1.300 | 0.835 | 1.405 |
| COD 值 | ---- | 15 | 84 | 53 | 91 |

改進方法三：微波消化 / 分光光度計檢測法

實驗結果 1：微波消化完成的檢測液(圖 10)



▲ 圖 10.微波消化完成的各溪水檢測液

實驗結果 2：(表 5)

(1) 各溪水 COD 值：

八掌溪(17mg/L)、牛稠溪(86mg/L)、朴子溪(56mg/L)、下水道(95mg/L)

(2) 各溪水 COD 比較：

下水道(95mg/L) > 牛稠溪(86 mg/L) > 朴子溪(56mg/L) > 八掌溪(17 mg/L)

表 5.各溪流水樣之 COD 值(mg/L)

| 實驗項目 | 試劑水 (空白組) | COD100 (對照組) | S1(八掌溪) (實驗組) | S2(牛稠溪) (實驗組) | S3(朴子溪) (實驗組) | S4(下水道) (實驗組) |
|------|--------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 實驗次數 | | | | | | |
| 1 | 0 | 99.7 | 16 | 82 | 53 | 94 |
| 2 | 0 | 99.5 | 17 | 84 | 58 | 93 |
| 3 | 0 | 99.6 | 18 | 92 | 57 | 98 |
| 平均 | ---- | 99.6 | 17 | 86 | 56 | 95 |

綜合結果：傳統重鉻酸鉀迴流法與各改進方法比較

1.無論使用傳統重鉻酸鉀迴流法、分解爐/分光光度計法、微波消化/滴定法或微波消化/分光光度計法，所測得之 COD 值大小順序有一致性，即：

下水道 > 牛稠溪 > 朴子溪 > 八掌溪

2.同一溪水之檢樣，分別以傳統重鉻酸鉀迴流法、分解爐/分光光度計法、微波消化/滴定法及微波消化/分光光度計法，所測得之 COD 值，有略為增加之趨勢，應可推測汙水中所含有機汙染物，被重鉻酸鉀氧化劑消化的更完全，所導致之結果。

表 6.各種方法檢測水樣 COD 值比較

| 水 源 | 八掌溪 (實驗組) | 牛稠溪 (實驗組) | 朴子溪 (實驗組) | 下水道 (實驗組) |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| COD 檢測值(mg/L) | | | | |
| 傳統重鉻酸鉀迴流法 | 12 | 80 | 50 | 88 |
| 改進方法(一) 分解爐/分光光度計法 | 14 | 83 | 51 | 90 |
| 改進方法(二) 微波消化/滴定法 | 15 | 84 | 53 | 91 |
| 改進方法(三) 微波消化/分光光度計法 | 17 | 86 | 56 | 95 |

陸、討論

一、前置實驗

採樣與保存：採集各溪水，水樣需以玻璃瓶或塑膠瓶採集至少 250 mL 之樣品，如無法於採樣後立即分析，應以濃硫酸調整 pH 值至 2 以下，並於 4°C 冷藏，保存期限 7 天。

重鉻酸鉀標準溶液有標定用和消化用兩種；使用時不能混淆，消化用的配製是做為水樣消化用之標準溶液，需加入硫酸汞配製，作為標定之溶液則不需加硫酸汞。

COD 標準溶液：本實驗配製溶液之理論 COD 值為 100 mg/L，在未觀察到微生物生長情況下，此溶液在棕色瓶內可冷藏保存至三個月；此標準溶液可視實際使用需求，依比例配製適當濃度。

二、水中化學需氧量 COD 檢測方法研究

傳統方法：密閉式重鉻酸鉀迴流法係環保署於 98 年 7 月 14 日公告之方法。目前檢測汙水中之 COD，大部分採用此方法。測定程序為是在消化管中依序加入過量之重鉻酸鉀於水樣後，於密閉消化管中在 150 °C 下加熱迴流 2 小時；再以硫酸亞鐵銨滴定溶液中殘餘之重鉻酸鉀，換算得水樣中之 COD 值，此方法程序繁複且曠日廢時。又不同來源的水樣其基質各不相同。若分析之水樣中所含有機質濃度太高時，可能在樣品消化時因密閉試管中壓力過大而爆裂，因而造成實驗室與人員安全的危害。因此使用本方法時，分析人員須先瞭解水樣基質並判斷本法的適用性，以免造成傷害。

重鉻酸鉀迴流法加熱過程中若發現反應太劇烈時，應即切斷電源，停止加熱。重新取該水樣，予適度稀釋，及添加試劑後，先不加蓋子，置於加熱板塊中加熱，觀察其反應是否仍然劇烈；若是，則繼續予以稀釋，直至不起劇烈反應為止。選擇最適當之稀釋倍數，再依指定步驟進行分析。

改進方法一：使用分解爐消化後以分光光度計讀取 COD 法，此法以分解爐消化代替傳統迴流，並以分光光度計代替滴定，讀取 COD。較傳統法省時快速。

改進方法二：微波消化滴定法，此法又比方法一更為快速，是將分解爐消化改以微波消化，只需 5 分鐘。檢測時間又縮短了約 115 分鐘。

改進方法三：微波消化後，再以分光光度計讀取 COD 值。此法又將方法二之滴定法，改以分光光度計直接讀取 COD 值，是最快速、方便又最經濟環保之方法，值得參考使用。

三、其他

密閉式重鉻酸鉀迴流法適用範圍： $[Cl^-] < 2000 \text{ mg/L}$ ，試樣 COD 應在 10~220 mg/L 之內；若 $\text{COD} > 220 \text{ mg/L}$ ，則稀釋後再測定。水樣中含氯離子，會

被重鉻酸鉀氧化生成 Cl_2 (氯)而產生干擾，可加入硫酸汞予以排出。水樣中亞硝酸鹽濃度干擾可忽略，若高濃度亞硝酸鹽產生之干擾，可依每一毫克亞硝酸鹽加入 10mg 胺基恆酸 (sulfamic acid) 來排除之。其他無機鹽類如： Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 容易與重鉻酸鉀反應，造成干擾。

柒、結論

- 一、水中之有機質與所加入的重鉻酸鉀消化試劑，反應越完全，則 COD 檢測值會比較高，較接近實際值。
- 二、不同檢測法之 COD 測值比較：
微波消化/分光光度計法 > 微波消化滴定法 > 分解爐及分光光度計法 > 傳統重鉻酸鉀迴流法。
- 三、微波消化可使水樣較完全的消化，再配合分光光度計法，迅速讀取 COD 值，亦即微波消化/分光光度計法，是水中 COD 檢測，最快速且操作最簡單，使用藥品量最少，為最環保、最經濟且最快速的檢測法，可視為是 COD 檢測的最佳方法 COD 值，值得大家參考使用。
- 四、化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand，簡稱 COD) 是水中有機物污染最常用的指標之一，在人民生活用水品質日益受重視的今天，研發一種快速兼具低汙染且經濟的方法是很必要的。使用石英消化管做為汙水與氧化劑的消化反應，耐熱堅固可多次使用，經濟實用，值得推廣使用。

捌、參考資料

- 一、郭重吉，國中自然與生活科技(六)第冊 3 章，大氣與水，2017，南一出版社。
- 二、葉名倉，高中基礎(一)，第 4 章，常見的化學反應，2017，南一出版社。
- 三、黃得時，高中基礎地科(二)，第 3 章，水質汙染，2017，龍騰出版社。
- 四、黃榮茂、王禹文編譯，化學化工百科辭典，1992，曉園出版社。
- 五、行政院環保署，密閉式重鉻酸鉀迴流法，中華民國 98 年 7 月 14 日環署檢字第 0980060634D 號公告。
- 六、行政院環境保護署。1998 年 6 月。修訂已公告無機類水質檢測方法，EPA-87-1302-03-01 計畫報告