

高氯离子低浓度 COD 水样的分析技术

王俊荣

(滨州市环境保护监测站, 山东 滨州 256618)

摘要 :分析了氯离子的干扰机理和重铬酸钾氧化法测定 COD 质量浓度的方法原理,进行了氯离子消解时间实验,提出了测定 COD 质量浓度的方法:先不加硫酸银,只加重铬酸钾和浓硫酸,加热 0.5 h 后取出,冷却 5 min 后加入 0.3 g 硫酸银,继续加热回流 1.5 h,测定总的表观 COD 质量浓度值,经氯离子表观 COD 质量浓度校正后,测定高氯离子水样中低浓度 COD 质量浓度值。该法能较准确的反映水样的 COD 质量浓度,且结果重复性好,无污染,成本低,是值得推广的清洁分析方法。

关键词 :COD 浓度;高氯离子;分析技术

中图分类号 :X832 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2005)04-0071-03

Analysis techniques of low COD in water sample with high chlorine ion

WANG Jun-rong

(Binzhou Environmental Monitoring Station, Binzhou 256618, China)

Abstract :The interference mechanisms of chlorine ion and the method and principle of measurement of COD using the potassium dichromate oxidation method were analyzed. Based on the digestion time experiment on chlorine ion, a method was proposed to measure COD. First, potassium dichromate and oil of vitriol were heated for 0.5h without silver sulphate added. Then, 0.3g silver sulphate was added into the mixture after a 0.5h-cooling. The total apparent COD was measured when the heating and recycling process was continued for 1.5h. The low COD in water samples with high chlorine was rectified by the apparent COD curve of chlorine ion. This method, with the advantages of high duplicate, no pollution, low cost, can well reflect the COD in waters and is a cleaning analysis method worthy of use in practice.

Key words :COD; high chlorine ion; analysis techniques

COD 指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量,它是表征水体中还原性物质的综合性指标。水体中氯离子的存在对 COD 的测定产生严重的正干扰,在 GB 11914—89《水质化学需氧量的测定——重铬酸钾法》中规定:氯离子质量浓度低于 1000mg/L 时,加入 $HgSO_4$ 以消除干扰,对于氯离子质量浓度高于 1000 mg/L 的样品应先作定量稀释,使之降低至 1000mg/L 以下再测定。试验发现,高氯离子低浓度 COD 水样稀释后,即使采用 $HgSO_4$ 掩蔽氯离子,测得水样的 COD 值仍然偏大,并且误差随着氯离子浓度的增加而增大^[1]。因此,在 COD 的测定中,关于如何消除氯离子的干扰问题已成为广大环境监测工作者关注的热点问题。

滨州市位于山东省北部,靠近渤海,海河流域 5 条大的河流均从该市入海,入海河口氯离子含量很高,而 COD 质量浓度较低(一般在 50 ~ 100 mg/L 左右);另外,一些化工废水和海产品加工废水的氯离子浓度很高,而国家要求的排放标准很低($\rho(COD) < 150 mg/L$,直接入海的 $\rho(COD) < 100 mg/L$),因此,COD 测定中氯离子干扰问题一直难以解决。目前报道消除氯离子干扰及校正方法主要有硫酸汞络合法、硝酸银沉淀法、碘化钾溶液吸收法和校准曲线法等,本文采用先不加硫酸银,只加重铬酸钾和浓硫酸,加热 0.5 h 后再加硫酸银,而后继续加热回流 1.5 h 的方法消除氯离子干扰。经实验,精密度和准确度均很好,不但减轻了银盐和汞盐的二次污染,而

且节约了试剂,是值得推广的清洁分析。

1 氯离子干扰机理^[2]

1.1 消耗氧化剂

在测定 COD 的实验条件下,氯离子可以完全被氧化。理论上计算,氧化 1 mg 氯离子相当于消耗 0.226 mg 的氧,由于消耗了氧化剂,产生正干扰。

1.2 消耗催化剂

在硫酸-重铬酸钾氧化体系中,硫酸银是催化剂,使氧化反应更加完全。当水样中含有氯离子时,将与银离子生成氯化银沉淀,使催化剂中毒,降低了样品的氧化程度,产生负干扰。氯化银沉淀也会被重铬酸钾氧化,消耗氧化剂,而且生成的白色沉淀使滴定终点颜色发灰,难以准确滴定。

2 方法原理

在硫酸-重铬酸钾氧化体系下,硫酸银起催化作用。其催化机理为:有机物中含羟基的化合物在强酸性介质中首先被重铬酸钾氧化为羧酸,这时,生成的脂肪酸与硫酸银作用生成脂肪酸银,由于银原子的作用,使羧基易断裂而生成二氧化碳和水,并进一步生成新的脂肪酸银,其碳原子要较前者少一个。如此循环重复,逐步使有机物全部氧化成二氧化碳和水。由此可见,银的作用是非常大的,无硫酸银存在时,氧化反应仅停留在生成羧酸这一步,氧化率极低,而氧化氯离子的反应则不需要硫酸银作催化剂^[2]。本研究正是基于这一点,开始 0.5 h 不加硫酸银,使重铬酸钾氧化氯离子,使之成氯气跑掉,而后加入硫酸银,使绝大部分有机物被氧化,从测得的总的表观 $\rho(\text{COD})$ 值中减去 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 值,即为水样的 $\rho(\text{COD})$ 值。

3 实验部分

3.1 仪器

a. JHR-1 型节能 COD 恒温加热器及与加热器配套的加热管、空气冷凝管和加热管支架;

b. 50 mL 酸式滴定管、电磁搅拌器及配套的搅拌磁子;

c. 素烧磁粒、温度计(0~200℃)。

3.2 试剂

a. 重铬酸钾标准溶液(1/6K₂Cr₂O₇ = 0.2500 mol/L) 试亚铁灵指示液、硫酸亚铁铵标准溶液(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O ≈ 0.1 mol/L]。

b. 氯化钠标准溶液:将氯化钠(基准或优级纯)置于坩埚内,用 500~600℃ 加热 40~50 min。冷却后称取 3.2969 g 溶于蒸馏水,置于 100 mL 容量瓶

中,用水稀释至标线,此溶液每 mL 含 20 mg 氯离子。

c. 邻苯二甲酸氢钾标准溶液:称取预先在 115℃ 烘干 2 h 的基准或优级纯邻苯二甲酸氢钾 0.4251 g 于重蒸馏水中,转入 1000 mL 容量瓶内,用重蒸馏水稀释至标线,使之成为 500 mg/L 的 COD 标准溶液。在低温(4℃)冷藏条件下可保存约 40 d。

d. 浓硫酸、硫酸银、硫酸汞、硝酸银。

3.3 分析方法

$\rho(\text{COD})$ 按节能加热法进行测定, $\rho(\text{Cl}^-)$ 采用硝酸银滴定法进行测定^[3]。

3.4 操作步骤

3.4.1 氯离子消解时间实验

将氯化钠标准溶液稀释成 $\rho(\text{Cl}^-)$ 浓度分别为 1000、1500、2000、2500、3000、3500 mg/L 的溶液各 2 份于加热管中,准确加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液及 30 mL 浓硫酸,一份加热回流 0.5 h,另一份加热回流 2 h,测定 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 值,结果列表 1。

表 1 氯离子消解时间实验

$\rho(\text{Cl}^-)$ (mg·L ⁻¹)	Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 值 (mg·L ⁻¹)	
	消解 0.5 h	消解 2 h
1000	225	223
1500	333	335
2000	450	447
2500	548	545
3000	667	666
3500	788	790

3.4.2 含不同浓度氯离子标准溶液 COD 的测定

配制含 $\rho(\text{Cl}^-)$ 分别为 1000、3000、5000、7000、10000、14000 mg/L, $\rho(\text{COD})$ 为 100 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,按顺序每两个一组,分别取样 20.00、10.00、5.00 mL 于加热管中,稀释至 20.00 mL,准确加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液及 30 mL 浓硫酸,加热 0.5 h 后取出,冷却 5 min 后加入 0.3 g 硫酸银,继续加热 1.5 h,测定标准溶液与氯离子总的表观 $\rho(\text{COD})$,然后再减去由 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ - $\rho(\text{Cl}^-)$ 回归方程计算出的 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 值,即为标准溶液的 $\rho(\text{COD})$ 值,结果列于表 2。

表 2 含不同浓度氯离子标准溶液 COD 测定结果

$\rho(\text{Cl}^-)$ (mg·L ⁻¹)	总的表观 $\rho(\text{COD})$ (mg·L ⁻¹)	Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ (mg·L ⁻¹)	标准溶液 $\rho(\text{COD})$ (mg·L ⁻¹)	绝对误差 (mg·L ⁻¹)	相对误差 /%
1000	322	222	100	0	0
3000	769	670	99	-1	-1
5000	1220	1118	102	2	2
7000	1663	1566	97	-3	-3
10000	2342	2238	104	4	4
14000	3239	3134	105	5	5

3.4.3 准确度、重复性和对比实验

将化工厂废水样(经硝酸银滴定法测定其 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 $4\ 280\ \text{mg/L}$)和含 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 $5\ 000\ \text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{COD})$ 为 $100\ \text{mg/L}$ 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,用稀释后加硫酸汞掩蔽法(标准方法)和本法各平行测定 6 次,进行准确度、重复性和对比实验,结果列于表 3。

表 3 准确度、重复性和对比实验

对比实验	化工厂废水样($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				标准溶液($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			
标准方法	121	118	117	均值	106	103	106	均值
测定值	125	115	123	120	102	104	108	105
本法	116	110	117	均值	96	103	97	均值
测定值	119	114	115	115	101	102	105	101
两法相对偏差/%	2.1				1.9			
本法标准偏差($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.1				3.5			
本法相对标准偏差/%	2.7				3.5			
本法相对误差/%					1			

4 结果与讨论

a. 氯离子消解时间实验。由表 1 可知, $\rho(\text{Cl}^-)$ 与表观 COD 测定值之间有良好的线性关系,回归方程为

$$\text{表观 } \rho(\text{COD}) = b\rho(\text{Cl}^-) + a$$

其中: $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 Cl^- 质量浓度, b 为回归方程系数, a 为截距。

消解 0.5 h: Cl^- 表观 $\rho(\text{COD}) = 0.224\rho(\text{Cl}^-) - 1.5$ 相关系数 $r = 0.9996$;

消解 2 h: Cl^- 表观 $\rho(\text{COD}) = 0.224\rho(\text{Cl}^-) - 3.8$ 相关系数 $r = 0.9994$ 。

实验表明,消解 0.5 h 与消解 2 h 的 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 之间无显著性差异,且与理论上氯离子完全被氧化时的表观 $\rho(\text{COD})$ 相当,氯离子氧化率为 99%。

b. 含不同浓度氯离子标准溶液 COD 测定结果。由表 2 可知,先加热消解 0.5 h 后,再加硫酸银加热消解 1.5 h,测定总的表观 $\rho(\text{COD})$ 值,减去由消解 0.5 h 的 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ ($\rho(\text{Cl}^-)$ 回归方程计算出的 Cl^- 表观 $\rho(\text{COD})$ 值),测定样品的真实 $\rho(\text{COD})$ 值的方法,其相对误差均在国家规定的允许误差之内(用重铬酸钾法测定不同浓度 COD 的准确度允许误差分别为: $\rho(\text{COD})$ 在 $5 \sim 50\ \text{mg/L}$ 时,实验室内相对误差 $\leq \pm 15\%$; $\rho(\text{COD})$ 在 $50 \sim 100\ \text{mg/L}$ 时,实验室内相对误差 $\leq \pm 10\%$; $\rho(\text{COD})$ 大于 $100\ \text{mg/L}$ 时,实验室内相对误差 $\leq \pm 5\%$ ^[41])。

c. 准确度、重复性和对比实验。由表 3 可知,本法与标准方法测定结果之间相对偏差在允许范围之内,并具有良好的准确性和重复性,且不使用剧毒的硫酸汞,是值得推广的清洁分析方法。

参考文献:

- [1] 罗平, 邹家庆, 陆雪梅. 高浓度含盐废水 COD 测定中 Cl^- 的影响及消除[J]. 南京化工大学学报, 1999, 21(6): 76 ~ 78.
- [2] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 225 ~ 235.
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 180 ~ 182, 219 ~ 223.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. (第 2 版). 北京: 北京化工出版社, 1994. 442.

(收稿日期: 2004-11-29 编辑: 高渭文)

(上接第 36 页)

- [6] 李如忠, 王超, 汪家权, 等. 基于未确知信息的河流水质模拟预测研究[J]. 水科学进展, 2004(1): 35 ~ 39.
- [7] Jager H I, Sale M J, Schmoyer R L. Cokriging to assess regional stream quality in the southern Blue Ridge Province[J]. Water Resour Res, 1990, 26(7): 1401 ~ 1412.
- [8] Seo D J, Krajewski W F, Bowles D S. Stochastic interpolation of rainfall data from rain gages and radar using cokriging. 1: design of experiment[J]. Water Resour Res, 1990, 26(3): 469 ~ 477.
- [9] 陶月赞, 郑恒强, 汪学福. 用 Kriging 方法评价地下水监测网密度[J]. 水文, 2003(2): 46 ~ 48.

- [10] 王同生, 朱威. 流域分质水资源量的供需分析[J]. 水利规划设计, 2000(4): 46 ~ 48.
- [11] 刘兰芬, 张祥伟, 夏军. 河流水环境容量预测方法研究[J]. 水利学报, 1998(7): 16 ~ 20.
- [12] 周孝德. 水环境容量计算方法研究[J]. 西安理工大学学报, 1999, 15(3): 1 ~ 6.
- [13] 顾圣华. 长江口环境用水量计算方法探讨[J]. 水文, 2004(6): 35 ~ 37.
- [14] 谭炳卿, 张国平. 淮河流域水质管理模型[J]. 水资源保护, 2001(3): 15 ~ 17.
- [15] 程绪水, 沈哲松. 沙颍河水利工程调度对改善淮河水质的影响分析[J]. 水资源保护, 2004, 20(4): 25 ~ 27.

(收稿日期: 2005-03-04 编辑: 傅伟群)