

COD_{Cr} 测定中氯离子的干扰及消除方法研究

施银桃¹, 姜武², 夏东升¹, 李海燕¹, 曾庆福¹

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073; 2 江苏省沐阳县 环境监测站, 江苏 沐阳 223611)

摘要: 通过实验研究氯离子对 COD_{Cr} 测定的干扰程度, 采用硫酸汞掩蔽法、氯离子扣除法、稀释倍数法等方法去除氯离子的干扰, 最终确定出处理的最佳方案是在不掩蔽氯离子条件下, 对水样中氯离子产生的 COD_{Cr} 值进行扣除, 且实验证明此种方法对实际水样同样适用。方法适用氯离子范围为 0~8000mg/l。

关键词: COD_{Cr}; 干扰; 氯离子; 去除

中图分类号: TS195.55

文献标识码: A

文章编号: 1009-5160(2004)-0020-05

化学需氧量(COD)是表征水体中还原性物质污染的综合指标。COD 指标又分重铬酸钾法(COD_{Cr})和高锰酸盐指数(COD_{Mn})。对于工业废水,我国规定用重铬酸钾法。在 COD 测定中,如何有效地去除氯离子的干扰,一直是一个热点研究课题。据相关资料报导,氯离子对 COD_{Cr} 测定干扰的消除及校正方法目前有 COD_{Cr} 催化快速法^[1],以铋为基础的吸附膜法^[2],氯离子干扰扣除法^[3],硫酸汞铬合法和标准曲线法^[4],采用硫酸锰—硫酸—磷酸混合液代替硫酸—硫酸银作为催化剂^[5],硝酸银沉淀法^[6]等。以上各方法各有优缺点,但只是针对某类特定废水,或针对特定 COD_{Cr} 值范围内一定浓度 Cl⁻的影响及其干扰的研究,有些方法仅限于研究使用,方法的最终有效性还有待证实,各方法均有一定的局限性。本文对氯离子在 COD_{Cr} 测定过程中所造成的干扰及其消除方法作了较系统的研究,有效的解决了氯离子浓度在 0~8000mg/l 范围内 COD_{Cr} 的准确测定问题,并采用标准样品及实际废水进行了验证,实验结果可靠。

1 结果与讨论

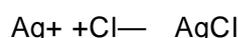
1.1 绘制 COD_{Cr}—氯离子标准曲线

以下实验设计中对 COD_{Cr} 的分析除部分人为控制条件外,其它实验条件严格按国标分析方法(GB11914-89 标准)。分别取氯离子质量浓度为 0、100、200、300、500、800、1000、2000、3000、5000、8000 mg/l 的水样,一组不加硫酸银,而另一组加入硫酸银作为催化剂,以氯离子浓度值为横坐标, COD_{Cr} 值为纵坐标绘制曲线,见图 1。

以上数据表明,在氯离子存在的条件下,硫酸银的加入会影响到实验结果。在未加入硫酸银的实验条件下得出的数据线性条件较好,这是因为在用国标方法测定 COD_{Cr} 中,氯离子的干扰主要表现在以下两个方面:

(1) 消耗催化剂 Ag₂SO₄

酸化的重铬酸钾只能氧化大部分有机物,而加入 Ag₂SO₄ 作催化剂的时候,可较完全氧化直链脂肪族化合物,而当水样中含有氯离子,会发生下列反应:



一方面由于水样中的 Cl⁻消耗了一定量的 Ag⁺而影响了样品的氧化效率,另一方面,产生的 AgCl 也会影响终点观测。

收稿日期: 2004-06-05

作者简介: 施银桃(1975-),女,硕士,研究方向:废水处理。

基金项目: 湖北省教育厅资助重点项目(项目编号: 2004D006); 武汉科技学院资助项目(项目编号: 20032405)。

(2) 消耗氧化剂重铬酸钾

当含氯离子水样中, 加入作为氧化剂的重铬酸钾, 则重铬酸钾在氧化有机物的同时, 当含氯离子水样中, 加入作为氧化剂的重铬酸钾, 则重铬酸钾在氧化有机物的同时, 也会氧化这部分 Cl⁻



消耗了部分氧化剂, 影响测定的准确度, 其反应方程式为:

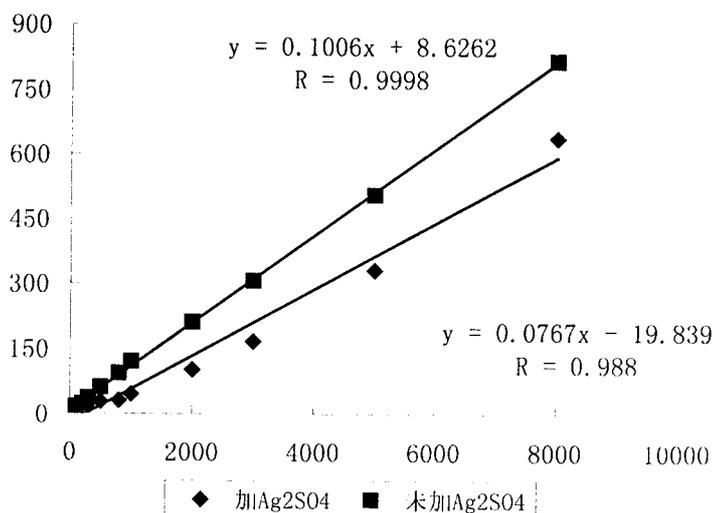
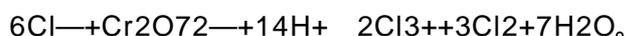


图 1 CODCr—氯离子线性回归曲线

根据计算, 完全氧化 1mg Cl⁻ 相当于消耗 0.226mg 的氧。但是由于在实际实验中, 重铬酸钾对 Cl⁻ 的氧化率也不是百分之百, 会随着实验条件的不同而改变。在仅含氯离子的水样中, 当未加硫酸银时, 氯离子只消耗氧化剂, 因此反应较加硫酸银的氧化程度高些; 而在含有氯离子和有机物的水样中, 反应是非常复杂的, 所以在用国标方法测定 CODCr 中对氯离子的掩蔽或消除是相当重要的。

1.2 不掩蔽氯离子对水样 CODCr 测值的影响—氯离子扣除法消除氯离子干扰

表 1 氯离子扣除法对水样 CODCr 测量值的影响

氯离子浓度 (mg/l)	总 CODCr (mg/l)	氯离子产生的 CODCr (mg/l)	水样 CODCr (mg/l)	绝对误差 (mg/l)	相对误差 (%)
100	469.568	50.600	418.968	18.97	4.7
200	457.424	51.720	405.704	6.82	1.4
300	489.808	80.150	409.658	9.658	2.4
500	493.046	113.344	379.702	-20.298	-5.1
800	509.238	133.584	375.654	-24.346	-6.1
1000	524.256	115.824	408.432	8.432	2.1
2000	573.024	219.456	353.568	-46.432	-11.6
3000	699.008	321.056	377.952	-22.048	-5.5
5000	918.464	512.064	406.4	6.4	1.6
8000	1170.432	827.024	343.408	-56.592	-14.1

注: 平均误差-3.01%

取 CODCr = 800mg/l 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准样品 10ml, 人为地加入定量的氯离子母液, 用蒸馏水调节至 20ml, 使水样中标准 KHP 样品的 CODCr 为 400mg/l, 氯离子质量浓度分别为 0、100、200、300、500、800、1000、2000、3000、5000、8000 mg/l, 在不掩蔽氯离子的情况下按国际方法测定标样与氯离子的总 CODCr 值。标样与氯离子的 CODCr 总值减去氯离子本身产生的 CODCr 值 (预先测定), 其差值即为水样 CODCr 值, 测定结果见表 1。

试验结果表明：不扣除氯离子测定 CODCr 时会产生较大误差,且误差会随氯离子含量的增加而增大。当氯离子浓度大于 2000 mg/l 时,误差整体偏负,原因可能是过多的氯离子与催化剂 Ag₂SO₄ 解离出来的部分 Ag⁺ 发生沉淀反应而使催化剂效率下降。

含氯污水用国标方法在不掩蔽氯离子的情况下测定污水中 CODCr 总值,用 CODCr 总值减去氯离子产生的那部分 CODCr 值能够较准确反映出污水的真实 CODCr 值。

1.3 HgSO₄ 掩蔽法对水样 CODCr 测值的影响—HgSO₄ 掩蔽法消除氯离子干扰

取 CODCr = 800mg/l 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准样品 10ml,人为地加入定量的氯离子母液,调整水样体积为 20ml,使水样中标准 KHP 样品的 CODCr 为 400mg/l,氯离子质量浓度分别为 0、100、200、300、500、800、1000、2000、3000、5000、8000 mg/l,在掩蔽氯离子的情况下按国际方法测定标样 CODCr 值,硫酸汞投加量由氯离子浓度决定,实验条件与实验数据见表 2:

表 2 氯离子(HgSO₄ 掩蔽)对水样 CODCr 测量值的影响

氯离子浓度 (mg/l)	硫酸汞 (g)	水样 COD _{Cr} (mg/l)	绝对误差 (mg/l)	相对误差 (%)
100	0.2	397.700	-2.300	-0.6
200	0.2	414.100	14.100	3.5
300	0.2	393.600	-6.400	-1.6
500	0.2	401.800	1.800	0.5
800	0.2	405.900	5.900	1.5
1000	0.2	406.368	6.368	1.6
2000	0.4	410.352	10.352	2.6
3000	0.6	426.288	26.288	6.6
5000	1.0	450.192	50.192	12.5
8000	1.6	458.600	58.600	14.6

注:平均误差 4.1%

试验结果表明:当[Cl⁻] $<$ 2000mg/l 时,平均误差 $<$ 1%;当[Cl⁻] $>$ 2000mg/l 时,误差较大;当[Cl⁻] $>$ 5000mg/l 时,平均误差 $>$ 12%。在水样中含有较低浓度的氯离子时,可以采用硫酸汞掩蔽氯离子,能得到不错的掩蔽效果,但实验所需汞盐会污染环境;而当氯离子浓度较大时即使采用硫酸汞掩蔽氯离子,水样 CODCr 值仍然偏高,并且误差随氯离子含量的增加而增大。

1.4 稀释倍数法消除氯离子对水样 CODCr 值的影响—稀释倍数法消除氯离子干扰

在 CODCr = 800mg/l 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准样品中人为地加入定量的氯离子母液,使水样中标准 KHP 样品的 CODCr 为 400mg/l,氯离子质量浓度分别为 0、100、200、300、500、800、1000、2000、3000、5000、8000 mg/l,对于氯离子浓度大于 2000mg/l 的水样按照一定比例稀释至氯离子 $<$ 2000mg/l,然后按国标方法加入 HgSO₄,在掩蔽氯离子的情况下测定标样 CODCr 值,测定结果见表 3:

试验结果表明:当[Cl⁻] $<$ 1000mg/l 时,误差为负值,可能原因是水中 Cl⁻ 要消耗一部分催化剂,从而影响到 CODCr 测定。当 Cl⁻ 含量较高时,误差为正值。但是此方法操作过程相对复杂,可能会造成实验过程中的误差偏大。

1.5 实际水样的测定

在掩蔽和不掩蔽氯离子的条件下,分别测定染料废水和武汉科技学院抱朴苑中污水的 CODCr 含量:

1.5.1 染料废水的测定

取 0.6g 染料配成 1000ml 溶液,每次吸取 10ml,用氯离子母液和蒸馏水配成 20ml 样品,使其中氯离子浓度分别为 300, 1000, 3000mg/l,检验前面的消除干扰方法在实际水样中的效果。实验平行 3 次取样测定,取平均值。实验条件与数据记录分析如表 4 所示:

表 3 稀释倍数法消除氯离子对水样 CODCr 值的影响

Cl ⁻ (mg/l)	稀释倍数	HgSO ₄ (g)	水样 CODCr (mg/l)	绝对误差 (mg/l)	相对误差(%)
100	—	0.4	380.107	-19.893	-5.0
200	—	0.4	388.203	-11.797	-2.9
300	—	0.4	389.418	-10.582	-2.7
500	—	0.4	393.466	-6.534	-1.6
800	—	0.4	398.323	-1.677	-0.4
1000	—	0.4	400.752	0.752	0.19
2000	—	0.4	410.467	10.467	2.6
3000	1.5	0.4	420.182	20.182	5.1
5000	2.5	0.4	477.664	77.664	19.4
8000	4	0.4	391.846	-8.154	-2.0

注: 平均误差-1.26%

由表 4 结果可见: 当染料废水中含有不同量氯离子, 采用不同的掩蔽法, 所测结果误差不同, 氯离子浓度越高, 误差越大。当染料废水中氯离子含量大于 3000mg/l 时, 稀释倍数法产生的误差最大。从含不同浓度氯离子染料溶液的 CODCr 结果来看, Cl⁻ 扣除法产生的误差最小。

表 4 不同 Cl⁻ 干扰消除方法对染料废水 CODCr 测定值的影响

氯离子浓度(mg/l)	Cl ⁻ 干扰消除方法	HgSO ₄ (g)	加氯 COD _{Cr} 测定总值 (mg/l)	Cl ⁻ 干扰产生 的 COD _{Cr} (mg/l)	消除干扰 后 COD _{Cr} 值(mg/l)	不加 Cl ⁻ 所 测 COD _{Cr} 标样(mg/l)	相对误差(%)
300	Cl ⁻ 扣除法	0	202.400	30.36	172.040	174.064	1.2
300	HgSO ₄ 掩蔽法	0.2	179.124	—	179.124	174.064	2.9
1000	Cl ⁻ 扣除法	0	231.84	44.704	187.136	169.344	10.5
1000	HgSO ₄ 掩蔽法	0.2	181.440	—	181.440	169.344	6.7
3000	Cl ⁻ 扣除法	0	301.392	166.620	134.772	164.304	-18.0
3000	HgSO ₄ 掩蔽法	0.6	194.544	—	194.544	164.304	18.4
3000	稀释一倍后加入 HgSO ₄	0.4	223.712	—	223.712	164.304	36.2

1.5.2 武汉科技学院抱朴苑废水的测定

武汉科技学院抱朴苑中污水的 CODCr 含量, 测定结果如下表 5:

表 5 不同 Cl⁻ 干扰消除方法对生活污水 CODCr 测定值的影响

氯离子 浓度 (mg/l)	Cl ⁻ 干扰消除方法	HgSO ₄ (g)	加氯后 CODCr 测定 总值 (mg/l)	Cl ⁻ 干扰产 的 CODCr (mg/l)	消除干扰后 CODCr 值 (mg/l)	不加 Cl ⁻ 所测 CODCr 标样 (mg/l)	相对误差 (%)
300	Cl ⁻ 扣除法	0	116.464	30.36	86.104	81.120	6.1
300	HgSO ₄ 掩蔽法	0.2	86.613	—	86.612	81.120	6.8
1000	Cl ⁻ 扣除法	0	178.397	44.704	133.693	127.829	4.6
1000	HgSO ₄ 掩蔽法	0.2	120.047	—	120.047	127.829	-6.1
3000	Cl ⁻ 扣除法	0	292.900	166.624	126.276	114.858	9.9
3000	HgSO ₄ 掩蔽法	0.6	134.938	—	134.938	114.858	17.5
3000	稀释一倍后加入 HgSO ₄	0.4	78.981	—	78.981	114.858	-31.2

实验的总体趋势是国标方法测定高氯污水的 CODCr 值大于水样的真实 CODCr 值, 并且误差随氯离子含量的增加而增大。不掩蔽氯离子所得水样总 CODCr 值减去氯离子本身产生的 CODCr 值, 其差值与水样真实 CODCr 值相比无明显差异。而稀释倍数法产生的误差最大。

2 结论

通过一系列实验,可以得出以下结论:重铬酸钾法测定水样 CODCr 值时氯离子的干扰确实存在,而且每 mg 氯离子近似产生 0.2mg/l 的 CODCr 值。为了准确测定水样的 CODCr 值,氯离子的掩蔽或消除是必不可少的。考察了几种氯离子消除方法,比较了其优缺点:硫酸汞掩蔽法,该方法对于低浓度的氯离子干扰能起到相当好的效果,但随着氯离子浓度的增加误差也会不断增大,而且其中的汞盐对环境会产生影响;稀释倍数法,该方法在实际废水的测定中产生的误差超出了误差允许范围;不掩蔽氯离子的情况下进行氯离子的扣除,此方法一旦将氯离子标定,扣除之后的计算值与理论值接近,在误差范围内,而且对环境不会造成额外的负担。所以氯离子的扣除法是以上几种方法中的最优方案,可用于氯离子浓度在 0~8000mg/l 的含氯水样。

重铬酸钾法测定水样 CODCr 中氯离子的干扰对测定结果的影响相当大,所以这个课题长期以来被广为研究。到现在国内外已经有了许多较成熟的方法改善或消除这种现象,但是这些方法对实验的条件要求过高(如铋吸收法等),现在实验室里推广还比较困难。而以上讨论的方法兼顾了成本和环境多方面的因素,可以被实验室广泛施用。

参考文献:

- [1] 张莉,等. COD 催化快速法中氯离子干扰问题及去除方法探讨[J]. 环境工程, 2003, 21(1): 59~61.
- [2] Bikas vaidya. Reduction of Chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents[M]. ANALYTICA CHEMICA ACTA, 1997.357.167~175.
- [3] 王志强,等. CODcr 测定中氯离子的影响及消除[J]. 石油化工, 1998, (27): 284~286.
- [4] 张松滨,等. 用 MnSO₄ 作催化剂测定废水中的 COD[J]. 分析与检测, 2001, 21(3): 171~173.
- [5] 翁平,等. ADC 生产废水中高浓度氯离子对 CODcr 测定的干扰及消除方法的研究[J]. 福建化工, 2001, (1): 24~27.
- [6] 戴竹青. 高氯离子废水化学需氧量分析的研究[J]. 中国环境监测, 2002, 18(3): 21~25.

The Effect and Elimination of Chlorion Interference in the Determination of CODCr of Sewage Water

SHI Yin-tao¹, JIANG Wu², XIA Dong-sheng¹, LI Hai-yan¹, ZENG Qing-fu¹

(1 The Research Centre of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan Hubei 430073 China;
2 Jiangsu Environmental Monitoring Station, MUYANG Jiangsu 223611, China)

Abstract: This work has been carried out to study the interference of chloride ion in Chemical Oxygen Demand determinations under different conditions. Several methods (mask chloride ion by the addition of mercuric sulfate, silver nitrate deposition, subtracting chloride ion, dilution etc) have been investigated. The result shows this is the best method of removing chloride ion available for most wastewater samples.

Key Words: Chemical Oxygen Demand; interference; chloride ion; removal