第16卷 第5期 武汉科技学院学报 Vol.16 No.5
2003年10月 JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND ENGINEERING Oct. 2003

COD_{Cr}测定中H_2O_2的干扰及消除方法研究

施银桃，夏东升，李海燕，曾庆福*

（武汉科技学院 环境科学研究所，湖北 武汉 430073）

摘要： 化学需氧量（COD_{Cr}）作为废水性质的一个重要指标被广泛地应用，会受到无机物质双氧水的干扰。通过实验研究双氧水对COD_{Cr}测定的干扰程度，试图探索一种去除的最佳方案。针对水样中的双氧水干扰，探讨温度、双氧水初始浓度、pH值、金属离子、紫外光照等在固定时间里对双氧水分解效果，认为100℃水浴加热和调节水样pH为11是较优的两种去除双氧水方法。

关键词： CODcr； 干扰；双氧水；去除

中图分类号： X832 **文献标识码：** A **文章编号：** 1009－5160（2003）－0017－04

化学需氧量（COD）是指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，结果折算成氧的含量（以mg/l计）。它是表征水体中还原性物质污染的综合性指标。COD指标又分重铬酸钾法（COD_{Cr}）和高锰酸盐指数（COD_{Mn}），前者多用于工业废水的检测，而后者主要是对于一些地表水的检测。我们主要讨论COD_{Cr}的测定。

双氧水（H_2O_2）是一种酸同时也是一种氧化性物质,被广泛应用于生产中，如织物、纸的漂白和许多有机及无机物质的生产过程中，所以在废水的排放中或多或少地有所存在。尽管H_2O_2有着强大的氧化能力，但在反应中如果有更强的氧化物质如高锰酸钾或重铬酸钾等，它则会充当还原物质，所以在国标法中，作为氧化剂的重铬酸钾会与残余的双氧水反应，同时，双氧水也可能与水样中的还原性物质反应。随着反应条件不同，反应机理也不同且相当复杂。因此，在COD_{Cr}测定中，H_2O_2的存在会严重影响其测定。H_2O_2干扰的消除方法在国标中未被提出，而且至今在文献中也没有足够的报导。

目前国内文献中关于H_2O_2的特性及其应用研究较多，但还未见COD_{Cr}测定中H_2O_2的干扰及消除方面的研究报道；国外文献中有部分此方面的研究，如YUN WHAN KANG等[1]通过实验的方法得出一系列经验公式，来扣除双氧水的影响。本论文从双氧水的物理化学性质入手，从温度、双氧水初始浓度、pH值、紫外光、金属离子几个方面探讨了影响双氧水分解的因素，并采用标样进行了实验论证，结果可靠。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

JH-12型COD恒温加热器：青岛崂山电子仪器总厂；

HH4型恒温水浴锅：金坛市新一佳仪器厂。

1.2 实验药品

所有试剂均为分析纯：

(1) 测COD_{Cr}所需药品均按国标GB11914-89标准操作；

(2) H_2O_2母液

用移液管分别移取10ml、1ml的30%的双氧水，溶于水中，置于1000ml棕色容量瓶内用水稀释至标

收稿日期：2003-09-04

作者简介：施银桃（1975-），女，硕士，研究方向：废水处理.

基金项目：武汉科技学院资助项目（项目编号：20032405）.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

线，临用前双氧水浓度用 $KMnO_4$ 溶液标定；

(3) $KMnO_4$ 溶液 C(1/5 $KMnO_4$)=0.1mol/l

称取 3.2g $KMnO_4$ 粉末溶于 1.2L 水中，加热浓缩至 1L，过滤、滤液移入棕色瓶内保存。临用前用草酸钠溶液标定；

(4) KHP 标准溶液 COD=400mg/l

称取基准邻苯二甲酸钾 0.3421g 溶于水，置于 1000ml 容量瓶内，用水稀释至标线；

(5) 配制 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+} 等金属离子母液 100mg/l。

2 结果与讨论

2.1 CODcr-双氧水关系曲线

分别配置不同浓度的双氧水试样，按照国标方法测定水样的 COD_{Cr} 值，结果见表 1：

表 1 不同浓度双氧水产生的 COD_{Cr}

H_2O_2(mg/l)	13.43	26.86	67.15	107.44	129.20
CODcr(mg/l)	13.12	20.50	24.85	49.20	59.04
H_2O_2(mg/l)	134.30	258.40	646.00	1033.60	1292.00
CODcr(mg/l)	65.60	106.60	192.70	303.60	369.00

以 COD_{Cr} 对双氧水浓度作线性回归曲线得：COD_{Cr} = 0.274 [H_2O_2] + 18.80 4, R=0.997

由表 1 可知： 双氧水会干扰 COD_{Cr} 的测定，其干扰机理如下[1]：

$K_2Cr_2O_7+3H_2O_2+4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O+3O_2$

而且在实际水样中 H_2O_2 还可能与样品发生反应，影响到测定结果。所以，在测定 COD_{Cr} 前对于水样中的 H_2O_2 干扰应优先去除。

2.2 温度对双氧水分解的影响

取同一批浓度 H_2O_2，置于水浴锅内，改变水浴温度，分别恒温放置 1h、2h 后用 $KMnO_4$ 法滴定 H_2O_2 浓度，结果见表 2：

表 2 温度对双氧水分解的影响

温 度（℃）	20	40	70	85	100
双氧水初浓度（mg/l）	915.2	918.6	915.2	891.4	885.6
1h 双氧水分解率(%)	0.11	1.11	16.0	15.43	16.70
2h 双氧水分解率(%)	0.23	1.85	24.5	28.76	30.52

由表 2 可知：当温度越高的时候，H_2O_2 的分解速度也越大，但是考虑到 H_2O_2 的分解反应是一个放热过程，所以将实验温度控制在 100℃以内。

2.3 H_2O_2 初始浓度对双氧水分解的影响

在 100℃分别选取 H_2O_2 初始浓度为 885.6mg/l 和 176.8mg/l 两种样品进行验证，每两小时取样一次。实验条件与实验记录如下表 3：

表 3 H_2O_2 初始浓度对双氧水分解的影响

双氧水初浓度（mg/l）	1h 分解率(%)	2h 分解率(%)	4h 分解率(%)	6h 分解率(%)
885.6	16.71	30.53	57.05	82.00
176.8	57.69	96.15	100	100

由表 3 可知：在 100℃下双氧水大约每分钟分解 10mg 左右，即此方法可以去除 500mg/l 以下的样品中的双氧水杂质。

2.4 PH 值对双氧水分解的影响

取同一批浓度 H_2O_2 样品，分别在其中加入少量的酸和碱，调节 PH 值在需要的范围，分别放置 1h、2h

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后进行滴定，实验酸碱条件和实验数据见下表 4：

表 4　PH 值条件对双氧水分解的影响

PH 值	2.14	6.90	9.01	10.67
双氧水初始浓度（mg/l）	1173.5	1173.5	1173.5	1173.5
1h 分解率（%）	0.72	2.17	2.90	25.4
2h 分解率（%）	1.45	2.90	4.35	48.6

由表 4 可知：PH 值的变动对双氧水的分解影响较大。当溶液偏酸性的时候，分解近似与通常条件的分解，但当溶液 PH 值偏高的时候，双氧水的分解明显加速。如果溶液的酸碱性变化对水样中物质的平衡不造成影响，则这种方法可以在两小时的时间里处理双氧水浓度在 550mg/l 以下的样品。

2.5 金属离子对双氧水分解的影响

分别选取硫酸钡、五水硫酸铜、七水硫酸锌等六种金属，通过计算配出金属离子浓度为 100mg/l 的溶液，移入一批同样初始浓度的双氧水中，保证双氧水中金属离子浓度在 10mg/l，分别放置 1h、2h 后进行滴定，实验条件和数据见下表 5：

表 5　金属离子对双氧水分解的影响（10ppm）

金属离子	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
双氧水初始浓度（mg/l）	1037.3	1037.3	1037.3	1037.3	1037.3	1037.3
1h 分解率（%）	5.46	3.28	7.21	7.65	6.28	7.92
2h 分解率（%）	6.56	7.65	8.20	11.20	11.58	17.49

由表 5 可知：很多金属离子的存在都会使双氧水分解加速，但是由于金属离子的投加可能会对 COD 测定产生影响，而且，金属离子所造成的分解程度较低，达不到去除所要求的去除量，所以这种方法不适合进行干扰的消除。

2.6 紫外光照对双氧水分解的影响

考虑到双氧水分解过快可能造成的危险，我们采用 300W 紫外光灯，将低浓度的双氧水，置于光照之下 1h、2h，取出进行滴定，实验数据如下表 6：

表 6　紫外光照对双氧水分解的影响

双氧水初始浓度（mg/l）	1h 后双氧水浓度（mg/l）	2h 后双氧水浓度（mg/l）	1h 分解率（%）	2h 分解率（%）
612.0	442.0	306.0	27.8	50

由表 6 可知：紫外光灯的照射会加速双氧水的分解，但是单纯依靠紫外光效果不是很明显，而且在实际水样中，双氧水在紫外光作用下会产生部分自由基，会与有机物进一步反应。所以此种方法不适宜于进行干扰的消除。

2.7 标准样品混合水样的测定

通过前面的实验，认为水浴加热和调节 PH 值为碱性能使双氧水有效分解。而金属离子和紫外光照则效果不佳，所以在这里对前面两种方法进行混合水样的检验，取两份理论 COD_{Cr} 值为 400mg/l 的邻苯二钾酸氢钾（KHP）标准水样，分别加入同样浓度的 H_2O_2，分别在 100℃水浴和 PH=11 下值处理 2h 后进行 COD_{Cr} 测定，结果见表 7。

表 7　双氧水消除方法对标准水样 COD_{Cr} 测定的影响

处理方法	KHP 标样 COD_{Cr}（mg/l）	H_2O_2 浓度（mg/l）	KHP+H_2O_2 处理前 COD_{Cr}（mg/l）	处理前所测结果相对误差(%)	KHP+H_2O_2 处理后 COD_{Cr}（mg/l）	处理后所测结果相对误差(%)
水浴 100℃	394.00	58.68	454.00	15.23	398.00	1.01
PH 值=11	397.27	58.68	447.35	12.61	403.21	1.50

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表 7 可见，双氧水干扰消除前，测量结果与实际水样相对误差均大于 12%，双氧水干扰消除后，测量结果与实际水样相对误差均小于 2%，说明 100℃水浴加热和调节 PH 值等于 11 这两种消除方法在水样的测定中十分有效，而且均不会对环境造成影响，所以是可行的办法。

3 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 COD_{Cr} 值时双氧水干扰非常明显。实验通过四种方法进行比较，认为采用水浴加热和调节 PH 值为碱性这两种方法相对要求较低，而且能够较好的分解双氧水，实际标准水样的检验结果也是如此，因此两种方法可有效消除 COD_{Cr} 测定中的双氧水干扰问题。

参考文献：

[1] Yun Whan Kang. Correction of Hydrogen Peroxide Interference On Standard Chemical Oxygen Demand Test[J]. Wat. Res ., 1999, 33(5): 1247~1251 .

[2] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编: 第一版[M]. 北京：中国标准出版社，1996, 12：280~283.

Study on the Interference and Removal Method of Hydrogen Peroxide in Chemical Oxygen Demand Determinations

SHI Yin-tao, XIA Dong-sheng, LI Hai-yan, ZENG Qing-fu

(The Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: Chemical Oxygen Demand, widely used as an indicator to identify the characters of wastewater, could be disturbed by hydrogen peroxide. This work has been carried out to study the interference of hydrogen peroxide in Chemical Oxygen Demand determinations under different conditions. The effects of temperature, initial concentration，PH, metal ion nd ultravioletlight irradiation, on the decompose of hydrogen peroxide were investigated. Results show that both heating and adjusting PH of the sample are effective methods.

Key Words: Chemical Oxygen Demand; interference; hydrogen peroxide; removal

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net