

# 高氯低 COD 废水中 COD 的测定

成国飞<sup>1</sup> 陈荣<sup>2</sup>

(1. 浙江省上虞市水务集团有限公司; 2. 杭州沁欣环保科技有限公司)

**摘 要** 以某污水厂的高氯低 COD 生化出水为研究对象,探讨了硫酸汞加入量、 $K_2Cr_2O_7$  溶液浓度、反应酸度、取水样量等参数对 COD 测定的影响,探讨消除该厂  $Cl^-$  干扰最简单有效方法,结果表明:控制硫酸汞与氯离子比为 15 : 1(质量比)、 $K_2Cr_2O_7$  浓度为 0.18 mol/L、水样稀释 0.75 倍、 $Ag_2SO_4-H_2SO_4$  加入量为 28 mL,皆可有效减少氯离子的干扰。该方法相对氯气校正法,操作简单、准确可靠。

**关键词** 高氯低 COD 废水 COD 测定 重铬酸钾法 氯气校正

## 0 引 言

国家标准 GB 11914—89《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》<sup>[1]</sup>(以下简称重铬酸钾法)是我国现行化学需氧量 COD 测定方法中最常用的一种分析方法。该方法是在强酸性溶液中,以一定量的重铬酸钾氧化水中还原性物质,过量的重铬酸钾以 1,10-菲罗啉-亚铁作指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾,根据用量计算出水中还原性物质消耗氧的质量浓度。COD 的测定范围为 30~700 mg/L,主要用于工业分析。

有学者<sup>[2]</sup>曾对重铬酸钾法的适用范围和  $Cl^-$  的干扰程度进行了研究,发现  $Cl^-$  的干扰程度与有机物浓度有很大的关系,即有机物浓度越高则  $Cl^-$  的干扰越小,反之则干扰越大。当  $COD > 500$  mg/L、 $Cl^- < 20000$  mg/L 时,无明显干扰;当 COD 为 200~350 mg/L、 $Cl^- < 20000$  mg/L 时,会产生较大干扰;当  $COD < 100$  mg/L、 $Cl^-$  为 2000~20000 mg/L 时,会产生非常大的误差。针对汞盐法的局限性,重铬酸钾法明确规定,当  $Cl^- > 1000$  mg/L 时,COD 的最低允许值是 250 mg/L,若低于此值则测定结果的准确度不可靠。

某污水处理厂生化出水 COD 与  $Cl^-$  浓度不在国标重铬酸钾法的测定范围,重铬酸钾法已不能满足 COD 测定要求。故选择更加准确且方便的 COD 测定方法是该厂急需解决的问题。为此,对重铬酸钾法进行改进,根据现阶段对高氯废水处理方法的有关研究成果,筛选合理的、适合该污水厂出水性质的简便有效的 COD 测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器、试剂、水样

$Ag_2SO_4-H_2SO_4$  试剂(10 g~1000 mL); $K_2Cr_2O_7$  标准溶液( $c_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} \approx 0.250$  mol/L); $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  标准溶液(浓度约 0.10 mol/L);浓硫酸(AR 级); $HgSO_4$ (AR 级);1,10-菲罗啉-亚铁指示剂;防爆沸玻璃珠;回流装置;加热装置;酸式滴定管;氮气流量计等。

该污水处理厂进管废水以染料、涂料、制药废水为主,具有水质复杂、可生化性差、色度高、毒性大、处理难度大等特点。实验用水取自其生化出水,COD 为 200~300 mg/L(重铬酸钾法)、 $Cl^-$  约 3000 mg/L、pH 为 7~8。

### 1.2 方法

针对该厂实际情况,对重铬酸钾法进行改进,并将中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 70—2001《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》<sup>[3]</sup>(以下简称氯气校正法)的测定结果作为标准值,与之进行对比,寻求准确且方便的 COD 测定方法。

消除或降低  $Cl^-$  干扰的方法已有较多报道,但都有不同的局限性<sup>[4-5]</sup>。如①KI 吸收校正法,该法须在标准方法测试装置的基础上增设惰性气体供气设施和  $Cl_2$  吸收装置,并用碘量法分析  $Cl_2$  产生量,该法测定较为繁琐,测试费用较高;②半密封联合测定法,该法中加入硝酸银使  $Cl^-$  生成  $AgCl$  沉淀,该方法能够去除  $Cl^-$  的干扰,但会消耗大量的贵金属,对 SS 和胶

体物质较多的水样有较大的负误差。本研究以实际废水为对象,通过改变硫酸汞与  $\text{Cl}^-$  的质量比、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液浓度、反应酸度、取水样量等参数,探讨消除该厂  $\text{Cl}^-$  干扰最简单有效方法,为高氯低 COD 废水的化学需氧量测定提供参考和依据。

于干燥的 250 mL 锥形瓶中加入 0.4 g  $\text{HgSO}_4$ ,准确加入 20.00 mL 水样、10.00 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液及数粒防爆沸玻璃珠,摇匀。将锥形瓶接到回流冷凝装置冷凝管下端,接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30 mL  $\text{Ag}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$  试剂,加热,自溶液开始沸腾起回流 2 h。冷却后,用 20~30 mL 蒸馏水自冷凝管上端冲洗冷凝管后,取下锥形瓶,再用水稀释至 140 mL 左右。溶液冷却至室温后,加入 3 滴 1,10-菲罗琳-亚铁指示剂,用  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液滴定,溶液颜色由黄色变为蓝绿色最后变为红褐色即为终点。同时做空白实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸汞加入量对 COD 测定的影响

重铬酸钾法测定 COD 时, $\text{Cl}^-$  的存在影响其测定值,这主要是因为酸性条件下, $\text{Cl}^-$  被  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化,给测定带来正误差,反应方程式为:



重铬酸钾法中,加入的硫酸汞能与水样中的  $\text{Cl}^-$  形成具有一定稳定性的络合物,从而阻止在酸性条件下的  $\text{Cl}^-$  还原  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液,其反应式为:



分别向三份 20 mL 废水中分别加入 1.0 g、2.0 g、4.0 g 的  $\text{HgSO}_4$ ,再分别加入 30 mL 浓硫酸,然后各取上清液少许,加蒸馏水至 20 mL,加  $\text{AgNO}_3$ ,均有白色  $\text{AgCl}$  沉淀生成。而用 20 mL 蒸馏水加入 1.0 g  $\text{HgSO}_4$  进行同样试验,则无  $\text{AgCl}$  沉淀生成。由此可知, $\text{HgSO}_4$  难以将废水中  $\text{Cl}^-$  完全屏蔽。

向水样中分别加入  $\text{HgSO}_4$  0.4、0.6、0.9、1.2、1.5 g,得到相应的一组 COD 值,对比结果见表 1。

由表 1 可知,使用重铬酸钾法测定结果与氯气校正法相对误差达 11.1%。加大  $\text{HgSO}_4$  的用量,当  $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-)$  (质量比)为 15 : 1 时,可以屏蔽  $\text{Cl}^-$ ,测定结果与氯气校正法相对误差为 1.5%。

### 2.2 重铬酸钾浓度对 COD 测定的影响

降低  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  浓度,减小  $\text{Cl}^-$  被  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化带来的正误差。取水样后,分别加入浓度为 0.25、0.20、0.18、0.15、0.10、0.05 mol/L 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶

液,按实验方法操作,结果见表 2。

表 1  $\text{HgSO}_4$  加入量与 COD 的关系

| 序号 | $\text{Cl}^-$ 浓度 / (mg/L) | $\text{HgSO}_4$ 加入量 / g | $\text{HgSO}_4$ 与 $\text{Cl}^-$ 的质量比 | COD / (mg/L) | 相对误差 / % |
|----|---------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------|----------|
| 1  | 氯气校正法                     |                         |                                      | 258.4        | —        |
| 2  | 3000                      | 0.4                     | 6.7 : 1                              | 287.2        | 11.1     |
| 3  | 3000                      | 0.6                     | 10 : 1                               | 276.4        | 7.0      |
| 4  | 3000                      | 0.9                     | 15 : 1                               | 258.8        | 1.5      |
| 5  | 3000                      | 1.2                     | 20 : 1                               | 258.8        | 1.5      |
| 6  | 3000                      | 1.5                     | 25 : 1                               | 266.6        | 3.1      |

表 2  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  浓度对 COD 测定的影响

| 序号 | $\text{Cl}^-$ 浓度 / (mg/L) | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度 / (mol/L) | COD / (mg/L) | 相对误差 / % |
|----|---------------------------|------------------------------------------------|--------------|----------|
| 1  | 氯气校正法                     |                                                | 266.4        | —        |
| 2  | 3000                      | 0.25                                           | 292.6        | 9.8      |
| 3  | 3000                      | 0.20                                           | 270.2        | 1.4      |
| 4  | 3000                      | 0.18                                           | 268.4        | 0.7      |
| 5  | 3000                      | 0.15                                           | 260.6        | -2.2     |
| 6  | 3000                      | 0.10                                           | 252.4        | -5.2     |
| 7  | 3000                      | 0.05                                           | 232.6        | -12.7    |

从表 2 可知,降低  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的浓度,COD 值显著降低。低浓度氧化法可以降低对  $\text{Cl}^-$  的氧化能力,同时也降低了对其它有机物的氧化能力,实验确定  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  浓度为 0.18 mol/L 时,能有效减少  $\text{Cl}^-$  的干扰。

### 2.3 反应酸度对 COD 测定的影响

为抑制反应(1)正反应进行,减小反应酸度,实验结果见表 3。

由表 3 可知,酸度对 COD 测定的影响较大。这是因为反应(1)平衡常数与  $\text{H}^+$  浓度的 14 次方成反比,减小酸度,抑制反应向正方向进行。 $\text{Ag}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$  加入量为 28 mL 时,能消除  $\text{Cl}^-$  的干扰,此时相对误差 1.1%。

### 2.4 取样量对 COD 测定的影响

取不同量的废水样,加蒸馏水至 20.00 mL,降低氯离子浓度。结果见表 4。

表 3 反应酸度对 COD 测定的影响

| 序号 | Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>加入量/mL | COD/<br>(mg/L) | 相对误差/<br>% |
|----|---------------------------------------------------------------------------|----------------|------------|
| 1  | 氯气校正法                                                                     | 238.6          | —          |
| 2  | 30                                                                        | 267.8          | 12.2       |
| 3  | 28                                                                        | 241.2          | 1.1        |
| 4  | 26                                                                        | 220.4          | —7.6       |
| 5  | 24                                                                        | 187.6          | —21.4      |
| 6  | 20                                                                        | 122.2          | —48.8      |

表 4 取样量对 COD 测定的影响

| 序<br>号 | 取样量/<br>mL | Cl <sup>-</sup> 浓度/<br>(mg/L) | HgSO <sub>4</sub> 加<br>入量/g | COD/<br>(mg/L) | 相对误差/<br>% |
|--------|------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|------------|
| 1      |            |                               |                             | 226.4          | —          |
| 2      | 20.00      | 3000                          | 0.4                         | 256.6          | 13.3       |
| 3      | 15.00      | 2250                          | 0.4                         | 230.2          | 1.7        |
| 4      | 10.00      | 1500                          | 0.4                         | 222.2          | —1.8       |
| 5      | 5.00       | 750                           | 0.4                         | 188.6          | —16.7      |
| 6      | 1.00       | 150                           | 0.4                         | 162.2          | —28.3      |

由表 4 可知,随取样量的减少,Cl<sup>-</sup> 浓度降低,对 COD 测定的干扰也减少,但稀释的倍数过大,其 COD 值过小,氧化剂剩余量相对过大,从而导致误差较大。所以选用 15.00 mL 水样比较合适,即将水样稀释 0.75 倍。

2.5 与其它 COD 测定方法的比较

采用无汞盐分析法。分别采用 0.25 mL 50% 硝酸银溶液和 0.25 mL 20% 硫酸铬钾<sup>[6]</sup> 溶液代替重铬酸钾法中的 HgSO<sub>4</sub>、COD,快速测定<sup>[7]</sup> 该污水厂生化出水中的 COD,并与氯气校正法进行比较,相对误差分别为—3.9% 和—9.6%。可见,前者由于降低了 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cr<sup>3+</sup> 的条件电位,抑制了 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的氧化速率和氧化能力,导致结果偏低;后者明显没有达到

反应时间、反应酸度等要求,测定结果明显偏低。故对于该污水厂生化出水 COD 的测定,上述两种方法均不可行。

3 结 论

实验表明,为减少该污水厂生化出水氯离子的干扰,对重铬酸钾法进行改进,得出较适宜的分析方法为:

- ◆ 按硫酸汞与氯离子之比(质量比)为 15 : 1 投加硫酸汞作掩蔽剂(原方法为 6.7 : 1);
- ◆ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液浓度可降至 0.18 mol/L(原方法 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 浓度为 0.25 mol/L);
- ◆ 将水样稀释 0.75 倍(原方法不稀释);
- ◆ Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量减少至 28 mL(原方法 30 mL)。

以上任一措施皆能有效减少该厂生化出水氯离子的干扰,结果可靠,相对于氯气校正法操作简单方便。此结果也扩展了重铬酸钾法的使用范围,进一步完善了高氯低 COD 废水化学需氧量的测定方法。

参 考 文 献

[1] 国家环保总局.水和废水监测分析方法指南[M].北京:中国环境科学出版社,1997:127-131.

[2] 杨俊仕,谢翼飞,李旭东,等.高氯废水中低 COD 简易分析方法研究[J].油气田环境保护,2002,12(3):22-25.

[3] HJ/T 70—2001 高氯废水-化学需氧量的测定-氯气校正法(S).

[4] 韩相奎,王鹤立,姚秀芹,等.高氯离子废水 COD 的吸收测定方法研究[J].中国环境监测,1996,12(1):19-22.

[5] 尹代益,徐荣等.高含氯根废水中 COD 的测定方法研究[J].石油与天然气化工,1993,22(1):66-69.

[6] 韦利杭,李震宇.排除 COD 无汞快速测定法中氯离子干扰的方法[J].化工环保,2003,23(6):366-368.

[7] 韦利杭.高氯废水中 COD<sub>Cr</sub> 的快速测定[J].中国环境监测,1997,13(4):42-44.

(收稿日期 2010-04-09)  
(编辑 王 薇)

好 消 息

自 2011 年起,《油气田环境保护》期刊由季刊改为双月刊,欢迎新老朋友继续给予关注与关爱,并欢迎继续投稿、订阅、刊登广告。

《油气田环境保护》编辑部  
2010 年 12 月