

高氯水体中 COD 测定的氯耗氧 曲线校正法分析

陈志军

(新疆博州水文水资源勘测局; 新疆 博乐 833400)

摘 要: 介绍了一种重铬酸钾法测定高氯水体中 COD 的改进分析方法——氯耗氧曲线校正法, 测定中不加
隐蔽剂 HgSO_4 , 通过调整催化剂 Ag_2SO_4 的加入时间, 测得表现 COD 值, 再扣除 Cl^- 对 COD 的贡献值, 得出
实际 COD 值。与标准方法相比, 该法准确度高、精密度好, 还可避免汞盐污染环境。

关键词: COD; Cl^- ; 氯耗氧曲线

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2009)03-0032-04

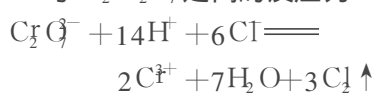
化学需氧量 (COD) 是指在一定条件下, 氧化水体中的还原性物质所消耗的氧化剂的量, 以 O_2 (mg/L) 计。它反映了水体受有机物污染的程度。近年来, 随着人们对盐湖卤水的开发利用, 卤水中的 Cl^- 含量对技术参数影响日益受到了人们的重视, 由于高氯水体中总盐度高、干扰离子浓度大, 很难用国家标准方法中的重铬酸钾测定法^[1]对其作出准确定量测定。

在高氯盐湖中, 因 Cl^- 易受重铬酸钾的氧化, 进而影响测定结果的准确性, 测定时必须对 Cl^- 进行隐蔽或对测定结果进行校正。目前对 Cl^- 含量低于 1 000 mg/L 的水样采用加隐蔽剂 HgSO_4 的方法; 对于高含氯水体, 一些专家学者也提出了一些改进方法^[2-5], 本文拟推荐用氯耗氧曲线校正法测定高氯盐湖水体中的 COD。

1 原 理

COD 是指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量。对特定的物质而言, 当氧化剂浓度、酸度、氧化温度、介质酸度等测定条件一定时, 该物质被氧

化的比例基本恒定, Cl^- 也不例外。在测定条件一定时, Cl^- 被重铬酸钾氧化的比例也是一定值, 即当 Cl^- 浓度一定时, COD_{Cl^-} 也是定值。 Cl^- 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之间的反应为



基于此, 可以绘制氯离子的耗氧曲线, 通过测定含氯废水的表现 COD 值和废水中 Cl^- 的浓度, 再扣除相同条件下 Cl^- 的耗氧量, 可得出高含氯水体中真实 COD 值。

2 主要仪器和试剂

2.1 仪器

全玻回流装置 (250 mL) 标准磨口锥形瓶; 300 mm 长的回流冷凝管; 变阻电炉; 50 mL 酸式滴定管; 150 mL 锥形瓶; 10 mL、20 mL 大肚吸管; 50 mL、100 mL 量筒。

2.2 试剂

$\text{C}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.2500 \text{ mol/L}$ 的重铬酸

收稿日期: 2008-09-01

作者简介: 陈志军 (1978-), 男, 工程师, 主要从事水环境监测评价工作。E-mail: chenzhijun907@163.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钾标准溶液; $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_6\cdot\text{H}_2\text{O}] \approx 0.1\text{ mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准溶液; $C(\text{AgNO}_3) \approx 0.0141\text{ mol/L}$ 的硝酸银标准溶液; $C(\text{NaCl}) = 0.0141\text{ mol/L}$ 的氯化钠标准溶液; 试亚铁灵指示液; 铬酸钾指示液; 浓硫酸; Ag_2SO_4 。

3 实验方法

根据前面的原理设计如下实验方案。第 1 步, Cl^- 的氧化速度测定, 以确定 Cl^- 被完全氧化的时间, 测定的样品为分析纯 NaCl 水溶液, 由于 Cl^- 与催化剂 Ag_2SO_4 作用产生沉淀而影响测定结果, 所以测定中可不加 Ag_2SO_4 ; 第 2 步, 不同浓度 Cl^- 耗氧曲线的测定 ($\text{COD}_{\text{Cl}^-} - [\text{Cl}^-]$); 第 3 步, 水样 Cl^- 浓度的测定; 第 4 步, 水样表观 COD 的测定, 测定时要在确定 Cl^- 被完全氧化后加入催化剂 Ag_2SO_4 , 避免产生沉淀而影响测定结果; 第 5 步, 实际 COD 的计算, 表观 COD 减去 Cl^- 所对应的 COD_{Cl^-} 得出水样的真实 COD 值。

3.1 氯离子氧化速度的测定

取 5 份 Cl^- 浓度为 20.000 mg/L 的 NaCl 溶液 20.00 mL 于 250 mL 磨口回流锥形瓶中, 准确加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液及数粒洗净的玻璃珠或沸石, 连接磨口回流冷凝管, 从冷凝管上口慢慢加入 30 mL 浓 H_2SO_4 , 轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀。分别加热回流 10 min 、 20 min 、 30 min 、 60 min 和 120 min 冷却后, 用 90 mL 蒸馏水从上部慢慢冲洗冷凝管壁。取下锥形瓶, 溶液总体积不得少于 140 mL 。溶液再度冷却后, 加入 3 滴试亚铁灵指示液, 用已标定好的硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。用 20.00 mL 重蒸馏水代替水样, 按上述分析步骤求得空白滴定值。按下式计算其 COD 值。

$$\text{COD}_{\text{Cl}^-}(\text{mg/L}) = [(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000] / V$$

式中, C 是硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L); V_0 是滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量 (mL); V_1 是滴定水样时硫酸亚铁铵

标准溶液的用量 (mL); V 是水样的体积 (mL); 8 是氧 ($1/20$) 摩尔质量 (g/mol)。

3.2 氯耗氧曲线的绘制

吸取 Cl^- 浓度不同的 NaCl 溶液 20.00 mL 于 250 mL 磨口回流锥形瓶中, 分别按 3.1 中的要求的方法加热回流 30 min 后测定其 COD 值, 根据测定结果以 Cl^- 浓度为横坐标, COD_{Cl^-} 为纵坐标绘制氯耗氧曲线。

3.3 Cl^- 的测定

取 50 mL 水样, 置于 150 mL 锥形瓶中, 调节水样 pH 值至 $6.5 \sim 10.5$, 加 1 mL 铬酸钾指示液, 用已标定好的硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为终点; 同时做空白滴定。计算公式为

$$\text{Cl}^-(\text{mg/L}) = [(V_2 - V_1) \times C \times 35.45 \times 1000] / V$$

式中, V_1 是蒸馏水消耗硝酸银标准溶液体积 (mL); V_2 是水样消耗硝酸银标准溶液体积 (mL); V 是水样体积 (mL); C 是硝酸银标准溶液浓度 (mol/L); 35.45 是 Cl^- 摩尔质量 (g/mol)。

3.4 表观 COD 的测定

吸取 20.00 mL 水样 (或适量水样稀释至 20.00 mL) 于 250 mL 磨口回流锥形瓶中, 按本文 3.1 中的要求加热回流 30 min 后停止加热, 略冷后, 加入 $0.3\text{ g Ag}_2\text{SO}_4$, 继续回流 1.5 h 冷却后测定其 COD 值。

4 结果讨论

4.1 氯离子的氧化速度

表 1 氯离子受重铬酸钾氧化速度
Table 1 Oxidation rate of Cl^- by potassium dichromate

加热时间 /min	10	20	30	60	120
$\text{COD}_{\text{Cl}^-} / (\text{mg/L})$	446	448	447	445	447

从表 1 可以看出, 在测定条件下, Cl^- 极易

被重铬酸钾氧化, 10 ~120 min回流时间测得的结果间没有明显变化。从确保氯离子被氧化的彻底性和实际测定的时间可行性考虑, 本文推荐的氯离子完全氧化时间为 60 min。

4.2 氯离子浓度与 COD的关系

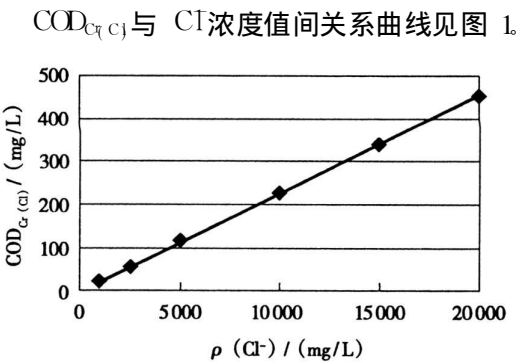


图 1 耗氧曲线图
Fig. 1 Oxygen consumption curve

曲线方程: $COD_{Cr(Cl)} = 0.0223 \times Cl^- + 1.9194$ $r = 0.99995$

方程和曲线图证明, 氯离子极易被氧化, 其被氧化的比例恒定, COD_{Cr(Cl)}与氯离子浓度之间有极其良好的线性关系, 见表 2。

表 2 氯离子浓度与 COD_{Cr(Cl)}关系
Table 2 Relationship between Cl⁻ concentration and COD_{Cr(Cl)} (mg/L)

COD	Cl ⁻					
	1 000	2 500	5 000	10 000	15 000	20 000
1	23	57	115	226	337	451
2	22	57	115	228	335	447
3	23	56	116	222	336	445
均值	23	57	116	225	336	448

4.3 实样测定结果分析

1)标准方法误差分析 用氯化钠和邻苯二甲酸氢钾的基准试剂, 配制 COD_{Cr}值为 500 mg/L和 250 mg/L, Cl⁻含量分别为 1 000、2 500、5 000、10 000、15 000和 20 000 mg/L的混合水样 12个, 用重铬酸钾法测定其 COD值, 结果见表 3。

表 3 重铬酸钾法测定高氯水样结果及误差
Table 3 COD results and errors of high chlorine water by potassium dichromate method

混合水样	理论值 / (mg/L)		实测 COD _{Cr} 均值 / (mg/L)	相对误差 / %
	Cl ⁻	COD _{Cr}		
1	1 000	500	522	4.4
2	2 500	500	534	6.8
3	5 000	500	548	9.6
4	10 000	500	566	13.2
5	15 000	500	592	18.4
6	20 000	500	622	24.4
7	1 000	250	271	8.4
8	2 500	250	282	12.8
9	5 000	250	296	18.4
10	10 000	250	312	24.8
11	15 000	250	338	35.2
12	20 000	250	366	46.4

结果表明, 重铬酸钾法测定 COD_{Cr}时, 加入 0.4 g Hg₂SO₄ 使之与 Cl⁻形成络合物以消除干扰, 但络合不完全, 剩余的 Cl⁻被重铬酸钾氧化而使结果产生正误差, Cl⁻浓度越高, 产生的误差就越大。Cl⁻浓度相同的情况下, COD_{Cr}值越

小, 产生的误差越大。
2)氯耗氧曲线校正法测定结果分析 取上述相同的 12个样品, 用氯耗氧曲线校正法测定, 结果见表 4。

结果表明, 12个样品的平均相对误差

—3. 2%, COD_C为 500 mg/L组的相对误差值平均为—2. 7%, 250 mg/L组的相对误差值平均为—3. 7%, 单个样品最大相对误差小于 10%,

说明该方法的准确度好。COD_C为 500 mg/L组的相对标准偏差为 2. 4%, 250 mg/L组的相对标准偏差为 2. 6%, 说明该方法的精密度高。

表 4 氯耗氧曲线法测定结果

Table 4 COD determination results by chlorine consume oxygen method (mg/L)

混合水样	理论值		表观 COD _{Cr} 测定值	计算值		相对误差 /%
	Cl ⁻	COD _{Cr}		COD _{Cr(Cl)}	COD _{Cr}	
1	1 000	500	522	24	498	—0. 4
2	2 500	500	554	58	496	—0. 8
3	5 000	500	605	113	492	—1. 6
4	10 000	500	711	225	486	—2. 8
5	15 000	500	814	336	478	—4. 4
6	20 000	500	916	448	468	—6. 4
7	1 000	250	271	24	247	—1. 2
8	2 500	250	304	58	246	—1. 6
9	5 000	250	357	113	244	—2. 4
10	10 000	250	465	225	240	—4. 0
11	15 000	250	574	336	238	—4. 8
12	20 000	250	678	448	230	—8. 0

5 结 论

- 1)用氯耗氧曲线校正法测定高含氯废水 COD具有操作简单、不需要特殊装置和易于掌握等优点;
- 2)该方法准确度好, 精密度高。平均相对误差—3. 2%, 最大相对误差小于 10%, 相对标准偏差小于 3. 0%;
- 3)由于该方法取消了隐蔽剂 H₂SO₄ 的使用, 不仅节约了成本, 也保护了环境。

参考文献:

[1] GB11914—1989, 水质化学需氧量的测定重铬酸钾法 [S].

[2] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南中册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994

[3] 张吉荣, 倪晓华, 杨玲洁. 高氯离子水样化学需氧量测定方法的探讨 [J]. 仪器仪表与分析监测, 2002 (4): 43—44

[4] 金建忠. 以硫酸锰作催化剂无汞快速测定 COD [J]. 广州化学, 2002, 27 (4): 24—27

[5] 任化琴, 王晓琴, 苏玉芬. COD测定方法的改进 [J]. 河南化工, 2001 (2): 32

Chloride Oxygen Demand Calibration Curve Applied to
COD Determination in High Chloride Water

CHEN Zhi-jun

(Hydrology and Water Resources Survey Bureau of Boertala Prefecture, Boite 833400 China)

Abstract: An improved method chloride oxygen demand calibration curve applied to COD determination in high chloride water, is proposed in the paper. Not using masking agent HgSO₄, the method gets apparent COD value by adjusting adding step of catalyst Ag₂SO₄, then actual COD value by removing chlorides contribution. Compared with standard method, the method has better accuracy and precision, and can avoid mercury contamination into environment.

Key words: COD, Cl⁻, Chloride oxygen demand calibration curve