

文章编号:1674-6139(2009)06-0124-03

重铬酸钾法测定 COD 中的干扰及消除

孙冬月¹, 官香元²

(1. 大连东泰有机废物处理有限公司, 辽宁 大连 116035; 2. 大连东泰产业废弃物处理有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘要:化学需氧量(COD)是描述水质有机物污染程度、评价水质好坏和污水治理效果的重要指标之一。目前, COD的测定大都采用重铬酸钾硫酸回流法。当水体中存在Cl⁻、NO₂⁻、S²⁻、Fenton等物质时, 会影响化学需氧量的测定结果。讨论了采用重铬酸钾法测定化学需氧量时, 以上几种物质对测定结果的干扰情况。着重探讨各种影响因素在不同情况下的消除方法以及各种消除干扰方法的优缺点。

关键词: COD; 干扰; 消除

中图分类号: X52

文献标识码: A

Elimination of Interference on COD Measurement by K₂Cr₂O₇ Method

Sun Dongyue¹, Guan Xiangyuan²

(1. Dalian Dongtai Organic Waste Treatment Co., Ltd., Dalian 116035, China;

2. Dalian Dongtai Industrial Waste Treatment Co., Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is one of the important indicators to describe the degree of organic pollution of water quality, evaluate water quality and effectiveness of sewage treatment. At present, the sulfuric acid potassium dichromate reflux method is the most use to determine COD. If existing materials such as Cl⁻, NO₂⁻, S²⁻, Fenton reagent in the water, they will influence the result of chemical oxygen demand (COD) measurement. The article discussed that when we determine COD with K₂Cr₂O₇, what the interference situation of the result would be. The article is emphasized discussing the method of removing various influencing factors and explained the virtue and shortcoming of the method.

Key words: Chemical Oxygen Demand (COD); interference; elimination

COD是描述水质有机物污染程度、评价水质好坏和污水治理效果的重要指标之一。它是指在酸性条件下, 用强氧化剂处理水样时消耗氧化剂的量, 以氧的mg/L来表示。目前, COD的测定大都采用重铬酸钾硫酸回流法(简称标准法)^[1]。该法的优点如下: (1) K₂Cr₂O₇容易提纯, 可直接准确称量配制标准溶液, 无需标定; (2) K₂Cr₂O₇标准溶液非常稳定, 可长期保存; (3) 对大多数有机物氧化率较高, 对一般水样的氧化率达到90%; (4) 方法的重现性好, 准确度和精密度高; (5) 适用范围广, 对于工业废水、生活污水均适用。

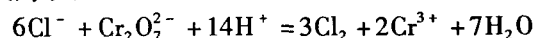
近年来水质污染日益严重, 污染种类日益复杂, 水处理剂次氯酸钠、硫化物、Fenton试剂等的使用, 对COD测定产生了很大的干扰。对准确研究体系

中有机物的降解规律和程度产生了不利影响。因此有必要对COD测定中产生的干扰进行消除。

1 Cl⁻的干扰及消除

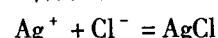
1.1 Cl⁻的干扰

在COD测定中, 根据重铬酸钾氧化反应及氯离子反应的电极电位^[2]可知, 重铬酸钾完全可以氧化氯离子:



氯离子对重铬酸钾的消耗使得测定结果比实际COD值偏高。

由于体系中加硫酸银作催化剂, 氯离子将与银离子生成氯化银沉淀, 使催化剂中毒, 从而消耗Ag₂SO₄, 降低反应速度:



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。

收稿日期: 2009-04-08

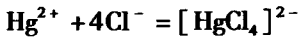
作者简介: 孙冬月(1976-), 女, 助理工程师, 研究方向: 水质分析与监测。

从肖^[3]通过实验得出随着氯离子浓度的增加,化学需氧量也随着增加,氯离子使测得实际样品的化学需氧量比理论值高,氯离子浓度与COD值之间呈线性关系。因此,氯离子的干扰不容忽视。

1.2 Cl⁻干扰的消除

1.2.1 HgSO₄掩蔽法

当水中氯离子含量高于30 mg/L时,需加硫酸汞消除干扰,硫酸汞应加在其它试剂之前。



[HgCl₄]²⁻既难离解又可溶,可以消除Cl⁻干扰,使用0.4 g硫酸汞络合氯离子的最高量可达40 mg,如取用20.00 mL水样,最高可络合2 000 mg/L氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低,亦可少加硫酸汞,使保持硫酸汞:氯离子=10:1(W/W)即可^[1]。张翠粉^[4]研究当硫酸汞与氯离子的比为10:1、20:1、30:1、40:1时的掩蔽能力。实验结果当硫酸汞:氯离子=10:1,硫酸汞的量不足以屏蔽氯离子,测定结果与真值存在较大偏差;当硫酸汞:氯离子达20:1时,则对氯离子能达到较好的屏蔽效果,使误差降至较低水平,再增加硫酸汞的量已无多大意义。

但是由于硫酸汞剧毒,对环境和人体危害较大,产生二次污染。按常规测定中要加入0.4 g硫酸汞来消除氯离子的干扰^[1],仅单个样测定就向环境排放约0.27 g二价汞离子。因此,COD测定废液的汞污染问题必须引起足够的重视。近年来,无汞盐法测定COD方面的研究很多,胡国强^[5]在废水中COD的无汞盐法测定中采用MgSO₄为催化剂,Ag₂SO₄为Cl⁻的掩蔽剂,消除了汞的二次污染。

1.2.2 稀释样品法

当水样中氯离子含量高于1 000 mg/L时应先作定量稀释,使含量降低至1 000 mg/L以下再进行测定^[1]。稀释法适用于高COD(COD>300 mg/L),高Cl⁻浓度(Cl⁻浓度>2×10⁴ mg/L)水样分析。对COD较低的水样,如低于100 mg/L,采用此法误差较大,应考虑用其他方法^[6]。闫敏等^[7]研究当水样COD较低,而氯离子含量又非常高,采用稀释样品加硫酸汞难以准确测定COD,采用加硝酸银沉淀水样中的氯离子后再进行测定比较准确。

1.2.3 硝酸银沉淀法

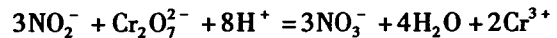
当水样COD较低,而氯离子含量又非常高,采用加高浓度硝酸银沉淀水样中的氯离子后再进行测定,测定结果稳定、可靠、重现性较好,对解决低COD高氯根干扰这种特殊问题提供了一条可行的方案。

硝酸银加入量应视Cl⁻浓度而定,加多会消耗昂贵的金属银,而且会与溶液中的SO₄²⁻离子结合形成Ag₂SO₄沉淀,影响滴定终点的观察;加少达不到预期效果,这就要求在加入AgNO₃之前首先要测定水样中Cl⁻浓度,进而确定所需要AgNO₃的量。或者利用氯化银的溶解度小于重铬酸银溶解度,生成的砖红色重铬酸银沉淀来指示滴定终点,确定AgNO₃的加入量^[8]。陈荣平^[9]实验得出,当Ag⁺与Cl⁻物质的量比为1.5:1时,其COD测定值与不含Cl⁻的水样的COD测定值最接近。

2 NO₂⁻的干扰及消除

2.1 NO₂⁻的干扰

NO₂⁻干扰主要是消耗K₂Cr₂O₇的量,可能发生如下反应:

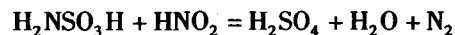


使测定结果偏高。谢文玉等^[10]实验得出在0 mg/L~200 mg/L NO₂⁻范围内,NO₂⁻与COD_{cr}有良好的线性关系。据文献^[11]介绍1 mg NO₂⁻相当于0.347 0 mgCOD_{cr}。

2.2 NO₂⁻干扰的消除

2.2.1 氨基磺酸法

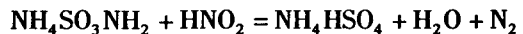
NO₂⁻干扰可通过加入H₂NSO₃H来消除。其原理为:



每1 mg NO₂⁻加入10 mg氨基磺酸,可消除NO₂⁻的干扰^[12]。但氨基磺酸易潮解,不耐保存,从而使其应用受到限制。

2.2.2 氨磺酸铵法

通过研究发现氨基磺酸可以掩蔽NO₂⁻是由于氨基在起作用,由此可选用一种更为稳定的试剂氨磺酸铵(不潮解)来做掩蔽剂,其原理为:



谢文玉^[10]等研究得出对于1 mg NO₂⁻加入15 mg氨磺酸铵的COD_{cr}与未加NO₂⁻的标准水样所消耗的COD_{cr}相比,相对偏差为2.18%。

3 S²⁻的干扰及消除

3.1 S²⁻的干扰

S²⁻能被重铬酸钾氧化,使COD_{cr}测定值偏高。

3.2 S²⁻干扰的消除

3.2.1 理论计算扣除法

测定含S²⁻水样时,可预先测定其原始浓度,然后在假定其定量氧化的基础上,通过计算从COD中扣除S²⁻所消耗氧的量。氧化1 mg S²⁻成SO₄²⁻需2

mg 氧,从所测 COD 值中扣除,即得到实际水样的 COD 值。亚硫酸盐,硫代硫酸盐的氧化产物与 S^{2-} 的氧化产物相同,都是硫酸盐,二者的需氧量也可按此法计算^[13]。

这种方法理论上是合理的,但实际上很难做到, S^{2-} 容易被空气氧化,保证不了其原始浓度的准确性。

3.2.2 酸化吹气法

S^{2-} 容易被空气氧化,测定水样前,向其水样中通入空气,使水样中的 S^{2-} 氧化生成单质 S 沉淀除去^[14]。

郭玉文等^[15]将水样加硫酸调至 $pH < 2$,经 S^{2-} 处理装置吹气 30 min,将处理前后的水样进行 COD_{Cr} 分析。结果表明,处理前水样随着 S^{2-} 浓度的增大其相对误差也逐渐增大,而处理后水样相对误差 $< 10\%$ 。

4 Fenton 试剂的干扰及消除

4.1 Fenton 试剂的干扰

Fenton 法是一种很有效的高级氧化法,但是由于过氧化氢在 COD 的测定过程中会被重铬酸钾氧化而造成测定值偏高。当废水含有过氧化氢时,化学需氧量测定将受到以下两方面的干扰^[16](1)因过氧化氢的还原作用而消耗重铬酸钾,如果在经硫酸酸化后的过氧化氢溶液中加入重铬酸钾,这时就会生成不稳定的深蓝色的过氧铬酸($H_2Cr_2O_{12}$);(2)在测试中含有的过氧化氢样品有可能被加入的每一种物质活化,发生 Fenton 反应。

姜科军等^[17]实验得出,在同一废水中一定浓度范围内,加入不同浓度双氧水对化学需氧量的影响有正比例影响,并随着加入双氧水浓度增大而增大,且线性关系良好。

4.2 Fenton 试剂干扰的消除

4.2.1 碱性环境加热法

高浓度的过氧化氢溶液对温度比较敏感,温度升高、阳光直射都能使其迅速分解,可以采用在强碱性的环境中加热来消除过氧化氢的干扰。但是这种方法也有一些弊端:废水中含有一些挥发性有机物,加热时这部分有机物会挥发掉,造成 COD 下降;其次,当过氧化氢的浓度越来越低时,分解速度越来越慢,最终还是有一定的过氧化氢残留在样品中,影响 COD 测定。

4.2.2 H_2O_2 与 COD 关系图法

在纯水中加入不同量的 H_2O_2 ,测定其 COD,找出 COD 与 H_2O_2 含量的关系。把这种关系代入实际废水处理中,消除 H_2O_2 干扰。张乃东等^[18]通过实验线性回归得出 $50 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ H_2O_2 和 COD 关系,在实

际废水中测定标准差为 3.392,变异系数为 0.017。

但是此种方法也有一些缺陷,因为在做过氧化氢的影响时,是用纯水来做溶剂,与废水中的情况有一定的差别,即使知道了废水中过氧化氢的含量,有时做出来的值与实际值也有很大差别。

5 结论

化学需氧量作为水体受有机污染的综合指标,在水处理过程中必须快速准确测定其值。对于不同水样 COD 的测定,其干扰影响因素是不同的,必须了解水样特征,选择适用的消除干扰方法,才能做到数据的准确可信。

参考文献:

- [1] 国家环保局.水和废水检测分析方法编委会.水和废水监测分析方法.第四版[M].北京:中国环境科学出版社,2002:210-213.
- [2] 李华昌,等.实用化学手册[M].北京:化学工业出版社,2006:312-318.
- [3] 丛俏. Cl^- 、 NH_4^+ 对化学需氧量测定的影响及消除的研究[J].渤海大学学报(自然科学版),2005,26(3):209-213.
- [4] 张翠粉. COD 测定中硫酸汞消除氯离子干扰的探讨[J].内蒙古环境保护,2005,17(1):26-27.
- [5] 胡国强. 废水中 COD 的无汞盐法测定[J].海洋环境科学,1991,10(8):27-29.
- [6] 田桂芝,等. 测定化学需氧量(COD)的影响因素及改进方法[J].广州化工,2007,35(5):60-63.
- [7] 闫敏,等. COD 测定中消除氯离子干扰的方法[J].中国给水排水,1998,14:38-40.
- [8] 杨士建. 分析废水中化学需氧量时消除氯离子干扰的方法改进[J].能源环境保护,2003,17(4):28-29.
- [9] 陈荣平. 重铬酸钾法测定 COD 影响因素的研究[J].化学工业与工程技术,2007,28(6):54-56.
- [10] 谢文玉,等. 在 COD_{Cr} 测定中消除亚硝酸根干扰的研究[J].环境工程,2002,20(5):62-64.
- [11] 城乡建设环境保护部环境保护局.环境监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1986:153.
- [12] 魏复盛主编.水和废水检测分析方法指南(上册)[M].北京:中国环境科学出版社,1990:225-238.
- [13] 吴帮灿.现代环境检测技术[M].北京:中国环境科学出版社,1999:210-211.
- [14] 周跃龙. 测定 COD 影响因素的分析[J].江西农业大学学报,2003,25(3):787-788.
- [15] 郭玉文,等. 对 COD_{Cr} 测定中干扰因素及其消除方法的探讨[J].环境工程,2007,25(6):73-75.
- [16] 邓小晖,等. 过氧化氢对化学需氧量测定影响的探讨[J].上海化工,2008,33(4):11-13.
- [17] 姜科军,等. 双氧水对废水化学需氧量测定的影响[J].石油化工环境保护,2003,26(1):36-38.
- [18] 张乃东,等. Fenton 体系中 COD 的测定[J].哈尔滨商业大学学报,2001,17(2):27-28.