

## 高氯废水 COD 测定方法的探究

刘娟<sup>1</sup>, 吴浩宇<sup>2</sup>

(1. 中蓝连海设计研究院, 江苏连云港 222004; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

[摘要] 探讨了用于高氯废水 COD 测定时消除氯离子影响的相关改进方法, 认为对不同氯离子浓度和 COD 的水样可分别采用相应的方法。并对其中的分段测定法、氯耗氧曲线校正法进行了实验分析, 得出氯离子质量浓度在 2 000~15 000 mg/L、COD<200 mg/L 时可用分段测定法; 氯离子质量浓度在 2 000~20 000 mg/L、COD>200 mg/L 时可用氯耗氧曲线校正法。这两种方法都可以有效消除氯离子的干扰使结果准确度高、重复性好且操作方便、减少污染。而对氯离子质量浓度>20 000 mg/L、COD<100 mg/L 的水样推荐使用碘化钾碱性高锰酸钾法。

[关键词] 高氯废水; COD 测定; 分段测定法; 曲线校正法

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)04-0066-04

### Discussion on the determination of the COD of high chloride-containing wastewater

Liu Juan<sup>1</sup>, Wu Haoyu<sup>2</sup>

(1. China Bluestar Lehigh Engineering Corp, Lianyungang 222004, China;

2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The improvement methods for eliminating the influence of chloride ions on the determination of the COD of high chloride-containing wastewater are discussed. It is thought that appropriate methods should be used for water samples having different chloride ion concentrations and COD's. Their sectional determination and chloride oxygen demand calibration have been analyzed. When the chloride ion mass concentration is 2 000–15 000 mg/L, and COD is lower than 200 mg/L, sectional determination can be used, while chloride ion mass concentration is 2 000–20 000 mg/L and COD is higher than 200 mg/L, chloride oxygen demand calibration can be used. Both of these two methods can eliminate the interference of chloride ions effectively. The results show that they are characterized by high accuracy, good repetition, easy operation and less pollution. It is recommended that for the water samples having chloride ion mass concentration higher than 20 000 mg/L and COD lower than 100 mg/L, potassium iodide-alkaline potassium permanganate method should be used.

**Key words:** high chlorine-containing wastewater; COD determination; sectional determination; curve calibration

对工业废水中 COD 的测定多采用《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—1989)<sup>[1]</sup>。然而对于含较高浓度氯化物的工业废水, 如采油业、染料化工、有机氯化物、盐湖卤水开发行业废水等, 由于在强酸性条件下测定 COD 时, 其中的氯离子易被重铬酸钾氧化, 因此会影响测定结果的准确性。消除废水中共存氯离子的干扰一直是这些行业废水测定 COD 时的难题。实际操作中对氯离子质量浓度<2 000 mg/L 的水样, 只需加少量硫酸汞掩蔽即可, 而对氯离子质量浓度>2 000 mg/L 的水样也提出了相

关的改进方法<sup>[2-4]</sup>。另外针对油气田等行业氯离子质量浓度高达几万至几十万 mg/L 的高氯废水, 国家环境保护总局也推出了行业标准<sup>[5]</sup>。笔者整理分析了这些改进方法, 并通过实验探究了它们的应用条件, 以供高氯水体 COD 测定时参考。

#### 1 氯离子的干扰

根据 GB 11914—1989 进行 COD 测定时, Cl<sup>-</sup>在回流过程中基本 100% 被氧化, 这就造成了测定时水样中的 COD 偏高。氯离子对重铬酸盐法测定 COD

的干扰主要表现在两方面:一是消耗催化剂硫酸银,氯离子可与银离子形成氯化银沉淀;二是消耗氧化剂重铬酸钾,重铬酸钾在氧化有机物时也氧化水中的氯离子,消耗了部分氧化剂使测定结果偏高,理论上完全氧化 1 mg 氯离子相当于消耗 0.226 mg 氧。

## 2 消除氯离子干扰的方法

### 2.1 硝酸银沉淀法

硝酸银沉淀法是利用  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{AgCl}$  沉淀的原理,首先测出水样中氯离子的含量,再向待测水样中加入相当量的硝酸银固体,充分搅拌使反应完全,离心取其上清液用重铬酸钾法测 COD。此法测定结果较稳定,但硝酸银价格昂贵使分析成本提高,对氯离子质量浓度  $>10\,000\text{ mg/L}$  且 COD 较小的水样尤其不适用。另外若水样中存在悬浮物,水中的有机物和胶体会与氯化银形成共沉淀,从而使测定的 COD 偏低。

### 2.2 硫酸汞掩蔽法

水样中少量的氯离子可通过加硫酸汞掩蔽的方法消除干扰,硫酸汞的加入量应 10 倍于氯离子含量。重铬酸钾标准法中加入 0.4 g 硫酸汞就可消除氯离子质量浓度为  $2\,000\text{ mg/L}$  水样中氯离子对 COD 测定的干扰。

对于氯离子质量浓度  $>2\,000\text{ mg/L}$ , COD  $>250\text{ mg/L}$  的水样可做定量稀释,使氯离子质量浓度降至  $2\,000\text{ mg/L}$  以下再进行测定,以减少氯离子对 COD 的影响和减少硫酸汞的用量,此法可得较准确结果。但对于氯离子质量浓度高于  $2\,000\text{ mg/L}$ , COD 低于  $250\text{ mg/L}$  的水样此法不再适用。

### 2.3 密封消解法

密封消解法采用增加反应压力、提高氧化剂浓度的方法,提高了氧化剂的氧化能力使反应更彻底。由于密封增加了反应压力,加快了反应速度,从而缩短了 COD 的测定时间,具有耗时短、试剂用量少的优点。高氯废水用密封消解法测定时氯离子的干扰远小于重铬酸钾标准法,测定结果较准确。适宜测氯离子质量浓度为  $2\,000\sim 10\,000\text{ mg/L}$  的水样。

### 2.4 氯气校正法

氯气校正法是在重铬酸钾标准法的基础上改进的测高氯废水 COD 的方法。其通过导入高纯氮气的方法将被氧化的氯离子所生成的氯气导出,再用质量分数 2% 的氢氧化钠溶液吸收;再向吸收液中加入碘化钾,调 pH 约 2~3,以淀粉做指示剂用硫

代硫酸钠标液滴定。消耗的硫代硫酸钠量换算成消耗氧的质量浓度,即为氯离子校正值。用硫酸亚铁铵滴定法测得的 COD 为表观 COD。表观 COD 与氯离子校正值之差为所测水样的真实 COD。该法适用于氯离子含量  $<20\,000\text{ mg/L}$  的高氯水样,测定结果准确度高、稳定性好,但需使用高纯氮气,操作较麻烦,且增加了成本。

### 2.5 银柱法

银柱法是利用银离子与氯离子反应生成难溶化合物的原理,其以 732 型树脂为载体,酸化后用硝酸银溶液浸泡。 $\text{Ag}^+$  置换了其中的  $\text{H}^+$ ,当  $\text{Cl}^-$  经过该树脂时便与柱中的  $\text{Ag}^+$  结合成难溶物氯化银,从而将  $\text{Cl}^-$  固定在树脂中。滤液中残留的少量氯离子可用硫酸汞掩蔽法消除其影响。此法可有效消除氯离子干扰,测定的 COD 结果可靠。

### 2.6 碘化钾碱性高锰酸钾法

在碱性条件下,将过量高锰酸钾溶液加入到盛有适量待测水样的碘量瓶中,摇匀后立即放入沸水浴中加热 60 min,以充分氧化水中还原性物质。取出碘量瓶冷却至室温后加叠氮化钠溶液消除亚硝酸盐影响,加氟化钾消除铁干扰,加碘化钾还原剩余的高锰酸钾,以淀粉做指示剂,用硫代硫酸钠滴定被氧化生成的碘,换算成氧的浓度,用  $\text{COD}_{\text{OH-KI}}$  表示。

此法测 COD 时若水样中含有氧化性物质需先用硫代硫酸钠滴定测出并消除其影响。由于本方法与重铬酸钾法的氧化条件不同,对同一水样的测定结果也有差别。我国的水污染排放标准中 COD 是指重铬酸钾法的测定结果,所以需将碘化钾碱性高锰酸钾法求出的  $\text{COD}_{\text{OH-KI}}$  转化为  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  来衡量,计算公式为:  $\text{COD}_{\text{Cr}} = \text{COD}_{\text{OH-KI}} / K$ 。其中  $K$  是转换系数,可以通过先选取有代表性的水样,然后分别用重铬酸钾法和碘化钾碱性高锰酸钾法测其 COD,并分别记为  $\text{COD}_1$ 、 $\text{COD}_2$ ,再通过  $K = \text{COD}_1 / \text{COD}_2$  计算出  $K$ 。

碘化钾碱性高锰酸钾法的测定结果是可靠的,其检测范围较窄,检出限为  $0.20\sim 62.5\text{ mg/L}$ ,适用于油田气和炼化企业氯离子含量高达几万甚至十几万  $\text{mg/L}$  的高氯废水 COD 的测定。

### 2.7 分段测定法

#### 2.7.1 原理

氯离子对重铬酸钾法测 COD 影响很大,尤其氯离子浓度较高时。在消除氯离子干扰的研究中发现,当氧化剂浓度降低时其对氯离子的氧化能力也

在减弱,而对有机物的影响却不大。据此在 COD 的测定中可以采用较低浓度重铬酸钾做氧化剂以减少氯离子对测定结果的影响。

### 2.7.2 实验方法

用邻苯二甲酸氢钾和氯化钠配制 COD 为 100 mg/L, 氯离子质量浓度分别为 2 000、4 000、8 000、15 000 mg/L 的 4 种标准水样。每种标准样均分别取 20、10、5 mL, 各加入 0.4 g 硫酸汞掩蔽, 分别采用 0.25、0.05、0.025 mol/L 重铬酸钾溶液做为消解液, 相应用 0.10、0.02、0.01 mol/L 硫酸亚铁铵溶液做滴定液, 做了对比实验。结果如表 1 所示。

表 1 配水样 COD 在不同 Cl<sup>-</sup>浓度和不同氧化剂浓度下测定结果

配水样	理论值/(mg·L <sup>-1</sup> ) COD	Cl <sup>-</sup>	氧化剂浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	取样量/mL	实测 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
1	100	2 000	0.25	20	104.9	4.90
2	100	2 000	0.05	10	102.6	2.60
3	100	2 000	0.025	5	102.1	2.10
4	100	4 000	0.25	20	116.1	16.10
5	100	4 000	0.05	10	103.9	3.90
6	100	4 000	0.025	5	103.0	3.00
7	100	8 000	0.25	20	129.5	29.50
8	100	8 000	0.05	10	105.6	5.60
9	100	8 000	0.025	5	104.2	4.20
10	100	15 000	0.25	20	156.3	56.30
11	100	15 000	0.05	10	108.7	8.70
12	100	15 000	0.025	5	106.9	6.90

### 2.7.3 结果与讨论

实验数据显示对高氯水样加 0.4 g 硫酸汞掩蔽, 使用 0.05、0.025 mol/L 的重铬酸钾消解的测定结果相对误差分别<8.70%、<6.90%; 而用 0.25 mol/L 重铬酸钾消解的测定结果误差却达 56.3%。说明采用低浓度的重铬酸钾做消解液可有效降低氯离子对 COD 的影响; 且氧化剂浓度不同时氯离子对 COD 的影响也是不同的, 随氧化剂浓度降低氯离子对 COD 的影响也是减弱的。

实验表明对于氯离子质量浓度 2 000~15 000 mg/L, COD<200 mg/L 的水样可采用稀释水样和低浓度氧化剂相结合的分段测定法测 COD, 即将高氯水样稀释后用<0.25 mol/L 的重铬酸钾消解。这种分段测定的方法可消除氯离子的干扰, 获得较准确的结果, 且操作简便。

## 2.8 氯耗氧曲线校正法

### 2.8.1 原理

用重铬酸钾法测 COD 时, 当氧化剂浓度、酸度、氧化温度等条件一定时氯离子被氧化的比例是一

定值, 即当反应条件相同、氯离子浓度一定时氯离子的耗氧量(COD<sub>Cl</sub>)也是定值, 因此可以绘制氯离子的耗氧曲线。通过测定水中氯离子的浓度, 可以从曲线上查出相同条件下该浓度氯离子的耗氧量。测定水样的表观 COD 扣除该水样氯离子的耗氧量, 再乘以相应校正系数可得含氯水样的真实 COD。

### 2.8.2 实验方法

(1) 确定氯离子被重铬酸钾氧化的速度。取 5 份相同体积的氯离子质量浓度均为 10 000 mg/L 的氯化钠标准溶液, 均加 10 mL 0.25 mol/L 重铬酸钾、30 mL 浓硫酸, 因催化剂硫酸银与氯离子反应会影响测定结果, 所以此测定中不加硫酸银。将上述 5 份溶液分别煮沸回流 10、20、30、60、120 min, 同时做空白样, 按重铬酸钾法滴定氯离子被重铬酸钾氧化的速度。实验结果见表 2。

表 2 氯离子被重铬酸钾氧化速度

加热时间/min	10	20	30	60	120
COD <sub>Cl</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2 210	2 232	2 240	2 225	2 239

实验显示回流时间为 10、20、30、60、120 min 时氯离子的耗氧量分别为 2 210、2 232、2 240、2 225、2 239 mg/L, 没有明显的变化, 说明氯离子易被重铬酸钾氧化。推荐回流时间为 30 min。

(2) 绘制氯离子耗氧曲线。分别配制氯离子质量浓度为 2 500、5 000、7 500、10 000、12 500、15 000 mg/L 的水样, 按 2.8.2 (1) 方法回流 30 min, 测定 COD, 并绘制氯离子耗氧曲线, 结果见图 1。

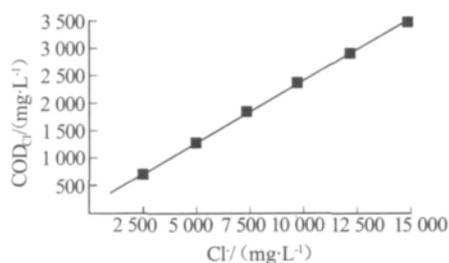


图 1 氯离子耗氧曲线

由图 1 可知, 氯离子质量浓度与 COD<sub>Cl</sub> 成线性关系, 其回归方程为: COD<sub>Cl</sub>=0.224[Cl<sup>-</sup>]+1.9。理论上 1 mg 氯离子完全被氧化相当于消耗 0.226 mg 氧, 故本实验条件下氯离子的氧化率为 99.1%。

(3) 高氯水样 COD 的测定。配制 COD 为 200 mg/L, 氯离子质量浓度分别为 2 000、4 000、6 000、8 000、10 000 mg/L 的标准水样, 按 2.8.2 (1) 方法回流 30 min, 稍冷, 加入 0.3 g 硫酸银催化剂继续回流 1.5 h, 按重

铬酸钾标准法测 COD,得水样的表观 COD。用硝酸银滴定法测定水样中氯离子的浓度,从耗氧曲线上查出该浓度氯离子的耗氧量  $COD_{Cl}$ ,则该水样的真实 COD 为: $COD_{\text{真值}}=k(COD_{\text{表观}}-COD_{Cl})$ , $k$ 为校正系数。实验结果如表 3 所示。另以 COD 为 200 mg/L、氯离子质量浓度为 5 000 mg/L 的标准水样做精密度试验,结果见表 4。

表 3 工作曲线校正法测定 COD 的结果

氯离子质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	表观 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	真实 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
2 000	651.5	202.6	1.3
4 000	1 103.1	201.4	0.7
6 000	1 557.2	203.2	1.6
8 000	2 013.0	207.8	3.9
10 000	2 464.7	208.6	4.3

表 4 精密度试验

表观 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	真实 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
1 326.9	202.8	1.4
1 330.1	207.2	3.6
1 327.8	204.4	2.2
1 321.3	191.6	4.2
1 328.0	205.0	2.5

### 2.8.3 结果与讨论

上述实验表明氯离子易被重铬酸钾氧化,此实验条件下的氧化率接近为 100%。在氧化条件相同的情况下等量的氯离子的耗氧量为定值,氯离子的浓度与其耗氧量成线性关系。所以可以通过测出氯离子的浓度得到其所产生的  $COD_{Cl}$ ,进而求出高氯水样的真实 COD。用此方法做了准确度和精密度实验,表 3 和表 4 显示此方法测 COD 的相对误差最大为 4.3%,相对标准偏差是 2.7%。可以认为结果可靠,能满足实验要求。并且此法取消了掩蔽剂硝酸汞的使用,节约了成本,也保护了环境。

(上接第 54 页)

的高效脱色剂絮凝剂具有独特的脱色能力,应用于高色度印染废水处理时脱色效果显著,色度去除率可达 90%。其使用时以 pH 中性为适宜条件。

(2)本实验高效脱色剂絮凝剂 A 剂的有效质量浓度为 100~120 mg/L,B 剂的最佳质量浓度为 150 mg/L,阳离子 PAM 的最佳质量浓度为 0.5 mg/L。

(3)采用高效脱色剂絮凝剂处理后,污水处理系统的出水水质达到了《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—1992) 级排放标准。

(4)改进的加药方案运行成本低,且系统出水水质

### 3 结论

(1)在 COD 的测定中氯离子影响结果的准确性,且误差随氯离子浓度的增大而增大。

(2)分段测定法具有操作简单、易于掌握的优点,结果准确度较高,最大相对误差<9%。氯离子质量浓度在 2 000~15 000 mg/L、COD<200 mg/L 的工业废水推荐用分段测定法。

(3)工作曲线校正法测定结果准确性高,稳定性好,相对误差<5%、相对标准偏差<3%;省去了掩蔽剂硫酸汞的使用,保护了环境。推荐用于氯离子质量浓度在 2 000~20 000 mg/L、COD>200 mg/L 的化工废水 COD 的测定。

(4)对氯离子质量浓度>20 000 mg/L、COD 较低的油气田等行业的工业废水推荐用碘化钾碱性高锰酸钾法测 COD。

#### [参考文献]

- [1] 国家环保总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:211-213.
- [2] 姜波,杨士建.测定 COD 用硝酸银消除氯离子干扰[J].环境监测管理与技术,2003,15(5):37.
- [3] 张翠粉.COD<sub>Cr</sub>测定中硫酸汞去除氯离子干扰的探讨[J].内蒙古环境保护,2005,17(1):26-27.
- [4] 王新.高氯废水中化学需氧量的测定[J].辽宁化工,2004,33(11):680-682.
- [5] HJ/T 132—2003 高氯废水化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法[S].

[作者简介] 刘娟(1983—),2005年毕业于安徽省淮北煤炭师范学院,电话:18951259933,E-mail:qianchenghejuan@126.com。

[收稿日期] 2011-01-10(修改稿)

量好,具有切实可行性。

#### [参考文献]

- [1] 戴日成,张统,郭茜,等.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,26(10):33-37.
- [2] 高华星,程树军,曹永东.高分子絮凝剂用于染色废水处理研究[J].环境污染与防治,1993,15(6):2-5.

[作者简介] 刘向朝(1982—),2006年毕业于天津商业大学工学院,工程师。电话:022-26689366,E-mail:lxz8275@126.com。

[收稿日期] 2010-10-10