

氯离子对 COD 测定的影响及消除方法

李琪蓉¹ 徐亚荣¹ 李伟²

(1. 中国石油乌鲁木齐石化公司研究院; 2. 中国石油西南油气田分公司)

摘要 为保证测定污水中 COD 数据的准确性, 分析了不同浓度氯离子对污水中 COD 测定的影响, 并对不同浓度氯离子的消除方法进行了实验和探讨。实验结果表明: 当氯离子的质量浓度小于 2000 mg/L 时, 用国标法简单准确, 当氯离子的质量浓度大于 2000 mg/L 小于 20000 mg/L 时, 用氯气校正法更为合适。

关键词 氯离子 COD 氯气校正法

0 引言

在污水排放控制标准中, COD 是实施排放总量控制的重要指标之一。而氯离子又是影响 COD 测定结果的主要因素之一。

国标法采用汞盐法测定 COD, 可消除氯离子干扰^[1]。该方法对氯离子质量浓度小于 2000 mg/L 的水样, 效果显著; 但对于氯离子质量浓度超过 2000 mg/L, 甚至高达 10000~20000 mg/L 时, 氯离子消除不完全, 此时测定值和实际值偏差很大。因此实验室测定 COD 时必须制定出对高氯离子水样消除氯离子的方法。目前对于高氯离子废水的 COD 测定^[2], 有多种消除方法, 如银盐法、降低重铬酸钾浓度法、密封消解法、氯气校正法等。其中, 氯气校正法采用和国标法基本相同的消解条件, 使污染物的消解程度和国标法完全一致, 可保证对比的准确度。本实验就氯气校正法和国标法对日常监测过程中的含氯废水和塔河油田高盐废水的 COD 的测定数据进行了探讨。

1 实验

1.1 实验原理

重铬酸盐法测定水样的 COD 时, 如水样中含有氯离子, 则会消耗一定量的重铬酸钾, 使测定结果偏高, 在水样中加入 HgSO₄, HgSO₄ 络合水样中的氯离子, 生成氯化汞, 反应过程中生成的 Cl₂, 通过用高纯氮气进行吹扫, 然后分别用 NaOH 和 KI 对 Cl₂ 进行吸收, 从而消除水样中的氯离子, 获得准确的 COD 测定值。

1.2 主要实验仪器、试剂和材料

全玻回流装置、加热炉、酸式滴定管; 重铬酸钾

标准溶液、试亚铁灵指示剂、硫酸亚铁铵标准溶液、硫酸-硫酸银溶液、硫酸汞(结晶或粉末)、邻苯二甲酸氢钾、硫代硫酸钠标准溶液(约 0.05 mol/L)、淀粉溶液(1 g/100 mL)、氢氧化钠溶液(2%)、硫酸汞溶液(30%)、硫酸溶液(约 2 mol/L)、碘化钾(KI)、高纯氮气。

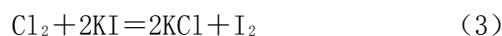
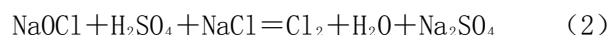
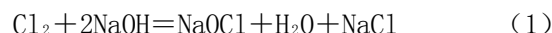
1.3 实验步骤

取试样 20 mL, 氯离子浓度按照 HgSO₄: Cl⁻ = 10: 1 的比例, 添加 30% 硫酸汞溶液, 摇匀, 然后再加入 10 mL 0.25 mol/L 的重铬酸钾溶液, 从冷凝管上端按 50% 体积比缓慢加入硫酸-硫酸银溶液。用导出管浸入 NaOH 吸收液(取 20 mL 2% NaOH 溶液加水稀释至 200 mL)中, 通入高纯氮气(5~10 mL/min), 并开始加热。沸腾回流 2 h 后, 停止加热, 加大氮气流量(30~40 mL/min), 继续吹扫 30~40 min。用蒸馏水洗涤冷凝管及导出管, 回流液按(GB 11914-89)滴定, 得出表观 COD 值。向吸收液中加入 1.0 g 碘化钾, 并用 2 mol/L 硫酸溶液调节 pH 至 2~3, 以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 消耗的硫代硫酸钠换算成氧的质量浓度, 得出氯离子校正值。二者之差, 即为水样 COD 值。空白实验同(GB 11914-89)。

2 结果与讨论

2.1 NaOH、KI 吸收液对测定结果的影响

分别用 NaOH 和 KI 吸收反应生成的 Cl₂ 如下:



其中(1)和(2)为NaOH吸收液反应,(3)和(4)为KI吸收液反应。由于I₂易挥发,观察以上两种吸收液在不同室温下COD的测定效果,发现以KI为吸收液,室温较高时COD测定的误差较大,应先用NaOH吸收,再与KI反应,即可消除室温的影响。

2.2 吸收液反应酸度和气体流速对测定结果的影响

实验表明,当标样的Cl⁻=10000 mg/L, COD=119 mg/L (以下标样均为邻苯二甲酸氢钾标准溶液),控制吸收液的pH值在 2~4 时,测定结果的相对误差在-1%~5%之间;气流速率在 5~12.5 mL/min范围内,相对误差小于 3%。实验结果见表 1、2(以下各表中n为每个数据的平行测定次数)。

表 1 不同的硫酸加入量与标样测定结果 (n=5)

硫酸加入量(mL)	1	4	5	5.5	6	7	8
pH	13	9.6	4	3.6	3	2.8	2
标样实测值(mg/L)	190	169	125	123	123	122	118
相对误差(%)	60	42	5	3.2	3	2.8	-1

表 2 不同气流速率与标样测定结果的比较 (n=5)

气流速率(mL/min)	1	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5
标样实测值(mg/L)	129	123	122	122	121	122	124	131
相对误差(%)	8	3.6	2.5	2.4	2	2.7	4	10

表 3 不同氯离子浓度标样添加硫酸汞的测定结果 (n=5)

标样 (mg/L)		HgSO ₄ :Cl ⁻	COD 测定值 (mg/L)	相对误差 (%)	备注
COD	Cl ⁻				
119	5000	40:1	122	2.4	
119	8000	25:1	118	-0.8	Cl ⁻ =20000 mg/L
119	16000	12.5:1	119	0	添加硫酸汞
119	20000	10:1	125	4.9	
140	10000	10:1	140	0	Cl ⁻ =10000 mg/L
140	16000	6:1	138	-1.3	添加硫酸汞
140	20000	5:1	140	0	

用国标法和氯气校正法进行测定,测定结果见表 5。

表 6 为对塔河油田高盐废水分别用国标法和氯气校正法进行测定的结果。由表 5 和表 6 可以看出,

2.3 空白值测定

分别按Cl⁻=20000mg/L、Cl⁻=10000mg/L添加硫酸汞,测定氯离子浓度不同、COD相同的标样(邻苯二甲酸氢钾),测定结果见表 3。

由表 3 可知,HgSO₄:Cl⁻在 40:1~5:1 之间,对测定结果没有影响。考虑到样品中残留的氯离子将与硫酸银反应生成氯化银沉淀,使反应体系中硫酸银的浓度降低,而COD为条件实验,故选用高氯废水进一步考察。同时测定不同氯离子浓度,相同COD的水样。分别选用Cl⁻=4200mg/L、13500mg/L的废水,添加氯化钠,配成氯离子浓度为 4200~10000mg/L、13500~20000 mg/L的系列水样,按不同比例添加硫酸汞,测定结果见表 4。

由表 4 可知,当HgSO₄:Cl⁻<7:1 时,测定结果将会不稳定。因此当测定氯离子浓度不同的一批水样时,为减少空白值的测定,建议可按氯离子浓度的高低适当进行分组,并按分组中最高氯离子浓度决定硫酸汞的加入量,其比例为HgSO₄:Cl⁻=7.5:1 为宜。

3 氯气校正法与国标法测定结果对比

对 COD=119 mg/L 的标样,分别添加氯化钠配制成浓度分别为 3400、6000、10000mg/L 的标样,同时

使用氯气校正法,测定结果并没有因氯离子浓度的增加而升高,因此,氯气校正法可消除高浓度的氯离子对 COD 测定的干扰。

表4 不同氯离子浓度水样添加相同硫酸汞的测定结果(n=5)

样品编号	Cl ⁻ (mg/L)	HgSO ₄ : Cl ⁻	COD (mg/L)	备注
塔油-1	13500	10:1	232	
	13500	7:1	229	
	13500	5:1	248	
	13500	3:1	249	
塔油-2	13500	11:1	152	Cl ⁻ =15000 mg/L 添加硫酸汞
	17000	8.8:1	150	
	20000	7.5:1	154	
RJ-1	4200	18:1	71.2	Cl ⁻ =7500 mg/L 添加硫酸汞
	7000	11:1	70.6	
	10000	7.5:1	71.5	
RJ-2	4200	12:1	50.4	Cl ⁻ =5000 mg/L 添加硫酸汞
	7000	7:1	50.0	
	10000	5:1	64.1	

表5 氯离子浓度不同、COD相同的标样测定结果(n=5)

方法	Cl ⁻ 浓度 (mg/L)		
	3400	6000	10000
国标法	302	446	597
氯气校正法	118	122	126

表6 塔河油田高盐水样测定结果(n=4)

编号	Cl ⁻ 浓度 (mg/L)	COD测定结果 (mg/L)	
		国标法	氯气校正法
塔G1	11500	321	120
塔G2	7000	564	172
塔G3	10000	449	109
塔G4	8100	281	114

4 氯气校正法准确度分析

氯离子浓度大于2000mg/L而小于20000mg/L的不同浓度的标样进行测定,气吹速度控制在5~12.5 mL/min,滴定时吸收液的酸度控制在2~4,结果见表7。由表7可知测定结果的相对误差在-1.5%~5%之间, $RSD \leq 5.0\%$ 。

对塔河油田高盐废水进行测定,条件同上,其结果均值、 RSD 见表8。由表8可知,氯离子浓度为3500~20000mg/L高氯废水,使用氯气校正法测定,分析结果的 $RSD \leq 7.5\%$ 。

5 结论

◆ 氯气校正法对标样和高氯废水的实际水样分析表明, RSD 分别小于5.0%和7.5%,证明该方法适于

表7 标样测定结果(n=7)

标样浓度		测定结果		
COD (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	结果均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
71.9	10000	70.5	-1.5	3.0
71.9	20000	74.8	4.0	5.0
119	3000	123	3.1	2.0
119	10000	125	4.8	3.9

表8 水样测定结果

编号	Cl ⁻ 浓度 (mg/L)	测定次数	结果均值 (mg/L)	RSD (%)
塔1-1	3500	7	160	3.0
塔1-2	5000	7	321	7.2
塔2-3	8000	7	206	7.5
塔4-4	14000	6	133	6.8
塔7-5	20000	7	164	2.5

高氯废水COD的测定。

◆ 在测定水样的COD时,当氯离子的质量浓度小于2000 mg/L时,用国标法简单准确,当氯离子的质量浓度大于2000mg/L而小于20000mg/L时,用氯气校正法更为合适。

参考文献

- [1] 《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB11914—89)
- [2] 魏复盛,齐文启,孙宗光等编写.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社

(收稿日期 2008-03-21)

(编辑 黎英)