

关于重铬酸盐法测定高氯废水中化学需氧量的研究

李晓燕 赵晓珍*

青海省核工业检测试验中心, 中国·青海 西宁 810000

摘要: 化学需氧量是水质监测中必不可少的检测项目, 也是水质污染重要的指标。论文主要分析在高氯废水中检测化学需氧量的原理以及具体操作, 分析了样品检测的过程及取样量对结果影响, 原液测试与稀释液测试结果对比及原因分析。

关键词: 高氯废水; 化学需氧量; 影响因素

Research on the Determination of Chemical Oxygen Demand in High Chlorine Wastewater by Dichromate Method

Xiaoyan Li¹ Xiaozhen Zhao*

Qinghai Nuclear Industry Testing Center, Xining, Qinghai, 810000, China

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is an indispensable detection item in water quality monitoring, and also an important indicator of water pollution. In this paper, mainly research the principle and specific operation of testing chemical oxygen demand in high chlorine water samples, the article analyzes the process of sample detection and the influence of sampling amount on the results, comparison of the results of the original liquid test and the diluent test and the cause analysis.

Keywords: high-chlorine wastewater; chemical oxygen demand (COD); factors

1 引言

近年来, 随着中国对生态环境的认识不断提高, 水资源的监测与保护是其中重要的一个环节, 其中化学需氧量是表征水中能被强氧化剂氧化分解的有机物含量的参数, 是应用最广泛的一项重要指标。同时, 化学需氧量的测定, 也可作为过程控制的指标^[1]。

目前, 化学需氧量测定方法主要有两种: ①重铬酸盐法: 遵照国家环境保护标准 HJ 828—2017, 主要操作步骤如 1 图所示。重铬酸盐法的优势是氧化率水平较高, 测量过程中准确性高、重现性好。②快速消解分光光度测定法: 遵照国家环境保护行业标准 HJ/T 399—2007, 该方法的优势在于简洁快速, 但是对于一些城市污水和生活污水及颜色较深

的高氯废水, 其本身的颜色会影响其比色效果, 加上该方法本身再现性及准确度不高, 所以目前主要使用的方法还是重铬酸盐法。

论文运用重铬酸盐法测定高氯废水中化学需氧量。在化学需氧量的测定过程中, 氯离子是主要的无机干扰物之一。标准 HJ 828—2017 重铬酸盐法测定化学需氧量不适用于含氯化物浓度大于 1000mg/L 的水中化学需氧量的测定, 所以对于含氯浓度大于 1000mg/L 的水需进行稀释后测定。

本实验对 CODCr 理论值为 126 ± 15mg/L、150 ± 20mg/L 和 235 ± 10mg/L 的有证质控样溶液进行分析研究, 其中氯离子浓度均为大于 2000mg/L。按照重铬酸盐法, 测定标样中的 CODCr 值。



图 1 化学需氧量测定步骤

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器与试剂见表 1。

表 1 仪器与试剂

实验仪器	RC-108 型标准 COD 消解器 50mL 标准滴定管	
实验试剂	重铬酸钾标准溶液	0.250mol/L
	硫酸银 - 硫酸溶液	
	硫酸汞溶液	
	硫酸亚铁铵标准溶液	0.05mol /L
	试亚铁灵指示剂	

实验过程严格按照环境保护行业标准 HJ/T 399—2007 执行, 采用的空白水样为高纯水, 试验过程双人同时测定。

2.2 实验结果

从表 2 数据可知, 对样品稀释一倍, 如果只减少样品的取样量, 结果影响很大, 与理论值相差两倍多, 其中影响结果的因素很多, 样品的量减半, 但是样品的浓度和样品中

的氯离子浓度并未改变, 其中实验过程中加入的硫酸汞的量为 2mL, 消解后观察到底部有较多白色沉淀, 可以说明氯离子浓度对结果影响较大。

从表 3 结果可知, 对氯离子浓度小于 3000 的样品, 直接用原液测试, 测试过程加入硫酸汞的量为 2mL, 加入硫酸汞后缓慢摇动待反应充分后进行后续操作, 测试结果均在理论值范围内, 双人测定结果均相差不大。在加入的硫酸汞与氯离子的质量比 $\geq 20 : 1$ 时, 氯离子和硫酸汞完全络合, 从而不再消耗重铬酸钾或者络合氯离子。

基于上述结论, 为了进一步验证原液测试结果与稀释后测试结果的一致性, 上表是进一步验证稀释一倍后的结果, 可以得出稀释后结果也在理论值范围内 (见表 4), 但是结果稳定性较差, 相对标准偏差较大, 与原液测试结果分布如图 2 所示, 3 个有证质控样的原液平均值均高于稀释液平均值, 其原因是当水样中含有氯离子时, 氯离子会和催化剂硫酸银反应, 导致催化剂失去活性。因为有证质控水样机体比较简单, 催化剂的催化用处不大, 当样品中存在氯离子时, 会导致测定的 COD 值的偏高。

表 2 样品取样量减少后的 CODCr 测定值

标样名	理论值	样品取样量 mL	CODCr 测定值 mg/L	平均值	相对标准偏差 %	相对误差 %
1	126 ± 15	5	367 328 349	348	5.61	3.83
2	150 ± 20	5	454 479 488	474	3.72	2.77
3	235 ± 10	5	535 547 560	547	2.28	1.54

表 3 样品原液 CODCr 测定值

标样名	理论值	原液取样量 mL	第一人测定				第二人测定			
			CODCr 测定值 mg/L	平均值	相对标准偏差 %	相对误差 %	CODCr 测定值 mg/L	平均值	相对标准偏差 %	相对误差 %
1	126 ± 15	10	131 130 132	131	0.76	0.51	130 130 131	130	0.44	0.34
2	150 ± 20	10	154 152 154	153	0.75	0.58	154 155 154	154	0.37	0.29
3	235 ± 10	10	234 234 232	233	0.49	0.38	232 234 234	233	0.49	0.38

表 4 样品稀释液 CODCr 测定值

标样名	理论值	稀释液取样量 mL	第一人测定				第二人测定			
			CODCr 测定值 mg/L	平均值	相对标准偏差 %	相对误差 %	CODCr 测定值 mg/L	平均值	相对标准偏差 %	相对误差 %
1	126 ± 15	10	138 137 139	138	0.72	0.48	136 138 137	137	0.73	0.49
2	150 ± 20	10	168 160 165	164	1.77	1.36	164 165 165	165	0.35	0.27
3	235 ± 10	10	240 242 241	241	0.41	0.28	245 243 242	243	0.63	0.46

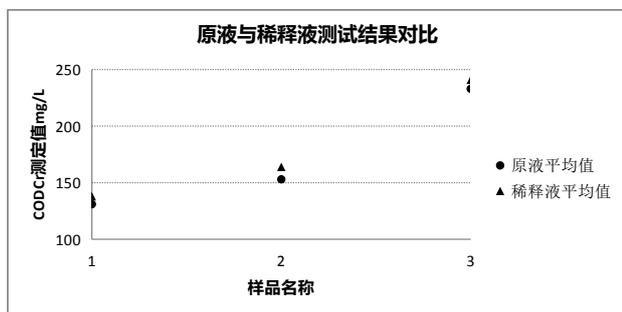


图 2 样品原液与稀释液测试结果对比

3 结论

①对于高氯废水，必须严格按照要求进行稀释，如果只减少样品的加入量，结果偏差并不成比例，偏差较大。

②当水样机体简单，样品中含氯化物浓度为 2000mg/L，直接对相应的原液进行测试，测试结果均在理论值范围内，

测试过程中加入 2mL 硫酸汞对样品进行预处理，说明硫酸汞容易与氯离子络合成 $HgCl-(HgCl_4)^{2-}$ 。

③当样品稀释一倍与原液测试结果进行对比发现，原液平均值均高于稀释液平均值，其原因是当水样中含有氯离子时，氯离子会和催化剂硫酸银反应，导致催化剂失去活性。因为有证质控水样机体比较简单，催化剂的催化用处不大，当样品中存在氯离子时，会导致测定的 COD 值的偏高。

参考文献：

[1] 王俊荣.高氯离子低浓度化学需氧量水样测定方法的研究[D].济南:山东大学,2005.

作者简介: 李晓燕(1990-),女,中国青海海东人,本科,助理工程师,从事生态环境监测及检测研究。

通讯作者: 赵晓珍(1989-),女,中国青海湟中人,硕士,工程师,从事生态环境监测及检测研究。