

硫酸汞消除氯离子对水中 COD_{Cr} 的测试影响研究

龙道蓉 (黄山市黄山区生态环境执法监测站, 安徽 黄山 245700)

摘要: 能否准确测定水中化学需氧量 (COD_{Cr}) , 对于反映水质污染状况至关重要。本研究在精确量化水中高浓度氯离子对 COD_{Cr} 影响效应的基础上, 系统探究了硫酸汞对 COD_{Cr} 测试结果的修正作用。结果显示, 水中氯离子对 COD_{Cr} 测试结果的影响大小与氯浓度呈明显的线性关系, 添加硫酸汞可有效屏蔽低量氯的影响, 研究结果可为水中 COD_{Cr} 的准备测定提供方法参考。

关键词: COD_{Cr}; 氯离子; 测定; 影响程度

1 引言

随着经济社会的不断发展, 工业排放废水日益复杂, 准确测定水质指标对于综合反映水污染程度至关重要。化学需氧量 (COD_{Cr}) 是一种反映水体中还原性污染物质的常用指标, 是指在一定反映条件下, 选用重铬酸钾作为氧化剂氧化废水水样所消耗的试剂量以 O₂ 计的数值, 惯用单位为 mg/L, 理论上, 该指标通常可用来反映污染水体中可化学氧化有机物、硫离子、亚铁离子以及亚硝酸根离子等还原性物质的含量。不过在实际中, 它通常用于衡量水体受有机物污染的程度, 常用的水体有工业企业排放的各类废水、地表水体、地下水体以及各类污染处理厂排放的处理水等。鉴于 COD_{Cr} 实际应用中的重要性, 它能否准确测定直接影响到对水体有机污染程度的正确判定。

若被测试水体中含有高浓度氯离子时, 高温条件下氯离子也会被氧化剂氧化, 从而致使重铬酸钾的消耗量高于理论值, 进一步导致 COD_{Cr} 的测试结果高于其实际值, 引起对水体污染状况的误判, 进而影响到水质管理决策。

通过文献调研可知, 水中氯离子对 COD_{Cr} 的测试影响屡有报道, 且均得出有影响的结论, 但目前测试影响的屏蔽方法研究还较为滞后, 严重阻碍了 COD_{Cr} 指标在环境污染评价及其控制中的具体应用。本研究拟在量化水中高浓度氯离子对 COD_{Cr} 测试结果影响的基础上, 提出相应的消除措施并进行验证, 以期高氯废水的 COD_{Cr} 精确测定提供理论基础和方法参考。

2 实验

2.1 实验试剂

K₂Cr₂O₇ 标准使用液 (0.2500mol/L)、指示剂试亚铁灵、滴定液 0.1mol/L 硫酸亚铁铵、硫酸和硫酸银混合溶液、浓硫酸、硫酸汞、邻苯二甲酸氢钾配置的 COD 标准液 (300mg/L)。

2.2 所用实验仪器

COD 消解仪、锥形瓶、鼓风干燥器、1L 容量瓶、酸式滴定管 (50mL)、烧杯、不同规格移液管等。

2.3 实验方法

①以邻苯二甲酸氢钾为溶质, 准确配置 8 份 COD_{Cr} 浓度为 500mg/L 的标准溶液, 然后添加氯化钾使得溶液中氯离子浓度分别为 50、150、200、300、450、550、600、800mg/L。移取被测水样 20mL 以及 10mLK₂Cr₂O₇ 标准使用液分别加入 8 个磨口锥形瓶中, 另取 2 瓶分别移入蒸馏水 20mL 和 K₂Cr₂O₇ 标准使用液 10mL 作为空白。按照标准程序在 COD 消解仪内进行消解, 待溶液自然冷却后, 分别采用硫酸亚铁铵溶液滴定, 并计算数据;

②以邻苯二甲酸氢钾精确配置 COD_{Cr} 为 300mg/L 的废水水样, 并分别加入氯化钾使溶液内氯离子浓度为 500 和 1000mg/L, 各将 4 份氯含量不同的水样加入锥形瓶内, 并如上设置 2 组对照试验, 4 组氯离子浓度为 500mg/L 的废水水样中分别加入 0.1、0.2、0.3 和 0.4g 的硫酸汞, 另外 4 组含氯离子浓度为 1000mg/L 的水样中也分别加入 0.1、0.2、0.3 和 0.4g 的硫酸汞, 10 组水样中均加入 10mLK₂Cr₂O₇ 标准使用液, 按照标准方法加热回流, 然后进行滴定和数据计算。

3 结果与分析

3.1 氯离子对 COD_{Cr} 测试影响的量化结果

本试验量化了水中不同含量氯离子对 COD_{Cr} 测试结果的影响程度。由表 1 中结果可知, 存在于水中的氯离子会使 COD_{Cr} 的测定结果失真, 且失真程度与水中氯离子浓度关系密切。整体而言, 水中氯离子浓度越大, COD_{Cr} 的测试数值与理论值偏差就越大, 更甚者, 当水中氯含量达 800mg/L 时, COD_{Cr} 的测试数值与实际量竟相差 200mg/L, 高于理论值的 60%, 影响非常严重。

将 COD_{Cr} 的测定偏差值与水中氯离子含量相关并作图 (图 1), 发现两者间有明显的相关关系, 线性程度高达 99.9%。它们之间的相关关系式为 $y=0.202x-0.43$, 式中 x 指的是水中氯含量, y 指的是 COD_{Cr} 的测试数值与理论数值的差值。据此关系, 当已知水中氯离子浓度时, 若可使用常规的重铬酸钾法测出水中 COD_{Cr} 的含量, 就可以根据关系曲线测算出 COD_{Cr} 的实际值。但不难发现, 该关系仅仅在本研究的氯离子浓度 50~800mg/L 内

有效,当氯含量超过此范围时,该线性关系是否成立需进一步考察和试验验证。此外,以此关系式,若水中氯离子含量为0时,偏差值为-0.43mg/L,得出的测试值为299.5mg/L,仅发生0.2%的偏差,准确度非常高。

表1 水中氯离子对COD_{Cr}的影响关系

氯离子浓度 (mg/L)	测得 COD (mg/L)	实际 COD (mg/L)	COD 测试偏差
50	310	300	10
150	331	300	31
200	339	300	39
300	362	300	62
450	388	300	88
550	410	300	110
600	421	300	121
800	463	300	163

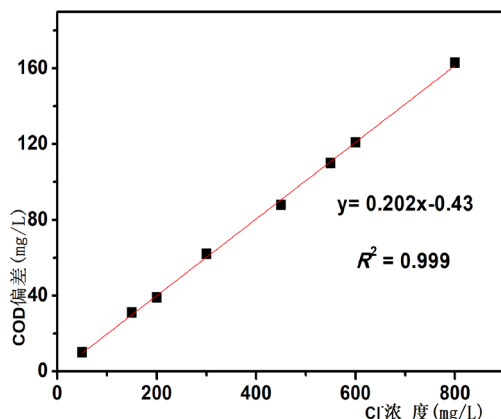


图1 水中氯离子浓度与COD_{Cr}测定值的关系

3.2 硫酸汞对COD_{Cr}测试中氯离子影响的消除效应

本节系统考察了硫酸汞对水中氯离子影响COD_{Cr}测试结果的屏蔽作用,具体试验结果见图2和表2。根据图表可知,在COD_{Cr}测试过程中引入硫酸汞以后,可一定程度上降低水中氯离子的影响,但屏蔽效果不仅与加入的硫酸汞量存在明显关系,而且还与水中氯离子的区间范围有关。具体为,当水中氯含量较低时,硫酸汞的屏蔽作用较为突出,当氯离子浓度为500mg/L时,0.3-0.4g的硫酸汞几乎可完全消除氯离子的影响;而当氯含量达到100mg/L时,即使加入0.4g硫酸汞,COD_{Cr}测试值仍然存在一定的偏差。

由上可知,硫酸汞对氯离子影响COD_{Cr}测试效果的屏蔽作用不仅与氯含量有关,也与硫酸汞的投加量密切相关,且无论氯离子处于何种范围,该屏蔽作用总是与硫酸汞投加量呈显著正相关,即硫酸汞的加入量越大,

屏蔽效果就越明显。由此显见,加入适量的硫酸汞是COD_{Cr}测试过程中屏蔽氯离子影响的有效措施。

表2 硫酸汞对COD_{Cr}测试中氯离子的消除作用

氯离子浓度 (mg/L)	硫酸汞 (g)	测得 COD (mg/L)	理论 COD (mg/L)	波动差值 (mg/L)
500	0.1	350	300	50
500	0.2	320	300	20
500	0.3	309	300	9
500	0.4	302	300	2
1000	0.1	390	300	90
1000	0.2	341	300	41
1000	0.3	332	300	32
1000	0.4	308	300	8

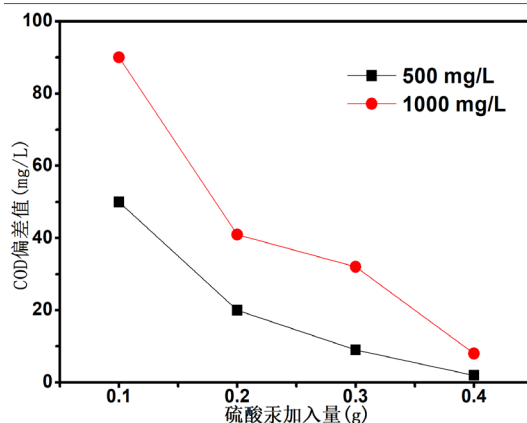


图2 硫酸汞消除氯离子影响COD_{Cr}测试的情况

4 结论

本文以水中COD_{Cr}测试受氯离子影响的实际问题为导向,在量化氯离子影响的基础上,提出了消除氯对COD_{Cr}测试的可行措施,且设计了相关试验进行验证。在合适的范围内,水中氯离子对COD_{Cr}测试的干扰程度与其含量呈显著正相关,且证实硫酸汞可消除低浓度氯离子对COD_{Cr}测试结果的影响,本研究可为复杂废水中COD_{Cr}的准确测定提供一定的方法指导和技术参考。

参考文献:

- [1] 陈超,钱玉亭.重铬酸钾法测特定化学需氧量几种屏蔽氯离子干扰方法比较[J].环境科学导刊,2014,33(01):99-100.
- [2] 张秀霞,秦丽姣,李玉国,徐娜娜,李秀玲,赵朝成.不同来源废水COD、TOC与Cl⁻的关系[J].环境工程学报,2011,5(04):851-855.
- [3] 闫敏,商连,朱浚黄.COD测定中消除氯离子干扰的方法[J].中国给水排水,1998,4(04):42-44.