

# COD<sub>Cr</sub> 测定中硫酸汞用量对氯离子掩蔽效果的影响

吴斌

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,杭州 311201)

**摘要:**为了研究 COD<sub>Cr</sub> 测定中硫酸汞用量对氯离子掩蔽效果的影响,在 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> 分别为 10:1、20:1、30:1 的情况下测定邻苯二甲酸氢钾溶液的 COD<sub>Cr</sub>。结果表明,当 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> 达 30:1 时,对氯离子含量在 10 000 mg/L 以下的水样,均可取得较好的掩蔽效果。

**关键词:**硫酸汞;氯离子;COD

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)04-0061-02

## EFFECT OF THE AMOUNT OF MERCURY SULFATE ON THE MASKING EFFECT OF CHLORINE ION ON THE DETERMINATION OF COD<sub>Cr</sub>

WU Bin

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:**In order to study the effect of the amount of mercury sulfate on the masking effect of chlorine ion on the determination of COD<sub>Cr</sub>,in the context of HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> respectively for 10:1、20:1、30:1,to determine the COD<sub>Cr</sub> of potassium hydrogen phthalate solution The results show that,when the HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> is 30:1, the chlorine ion content in water samples below 10 000 mg/L,all can achieve an idea masking effect.

**Key words:** mercury sulfate;chlorine ion;COD

化学需氧量 COD 是以化学方法测量水样中能被氧化的有机物的量(我国规定用重铬酸钾法),以氧的量(mg/L)表示,COD<sub>Cr</sub> 是我国实施排放总量控制的指标之一。

由于氯离子能被重铬酸钾氧化,通过  $2Cl^{-} + 1/2O_2 = Cl_2 + [O]^{-}$  公式计算,理论上氧化 1 mgCl<sup>-</sup> 需要消耗 0.226 mg 的氧<sup>[2]</sup>;国标法测定 COD<sub>Cr</sub>,若不投加掩蔽剂 HgSO<sub>4</sub>,氧化 1 mgCl<sup>-</sup> 相当于消耗 0.223 mg 的氧<sup>[3]</sup>,与理论计算值十分接近。

国家标准方法 GB11914-89 适用于氯离子低于 1 000 mg/L 水样的 COD<sub>Cr</sub> 测定;在监测分析中,也发现含高浓度氯离子的废水测定结果有所偏差。本实验采用邻苯二甲酸氢钾配制 COD<sub>Cr</sub> 为

500 mg/L 的水样,研究不同浓度氯离子的水样在 COD<sub>Cr</sub> 测定时,掩蔽剂 HgSO<sub>4</sub> 投加量对测定结果的影响。

### 1 实验仪器和试剂

邻苯二甲酸氢钾溶液:称取 0.8502 g 预先在 105 °C 烘干 2 h 的基准级邻苯二甲酸氢钾,溶于水后移入 1 000 ml 容量瓶,稀释至标线(此溶液 COD<sub>Cr</sub>=1 000 mg/L)。

20 000 mg/L 氯化钠溶液:称取 32.9577 g 预先在 550 °C 烘干 1 h 的分析纯氯化钠,溶于水后移入 1 000 ml 容量瓶,稀释至标线。

2 000 mg/L 氯化钠溶液:用 50 ml 移液管吸取 20 000 mg/L 氯化钠溶液,移入 500 ml 容量瓶内,稀释至标线。

其余试剂与实验仪器同《水质化学需氧量的测定(重铬酸钾法)》(GB11914-89)。

## 2 实验方法和结果

用吸量管吸取 10 ml 邻苯二甲酸氢钾溶液至 250 ml 磨口锥形瓶内, 分别加入 2ml、5 ml、10 ml 的 2 000 mg/L 氯化钠溶液, 用蒸馏水补足锥形瓶内水样至 20 ml。上述水样的理论 COD<sub>Cr</sub> 均为 500 mg/L, 氯离子含量分别为 200 mg/L、500 mg/L、1 000 mg/L, 各水样中投加不同量的 HgSO<sub>4</sub>, 使 HgSO<sub>4</sub> 与 Cl<sup>-</sup> 的重量比分别为 10:1、20:1、30:1。

用国家标准方法 GB11914-89 分别测定上述水样的 COD<sub>Cr</sub>, 每组水样进行三次平行实验; 另外, 用未加氯离子的水样做对比参考, 结果见表 1。

表 1 不同 HgSO<sub>4</sub> 投加量对较低浓度氯离子水样的影响

序号	氯离子浓度 (mg/L)	硫酸汞投 加量(g)	平均测试结 果(mg/L)	绝对误差 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0	0	503.33	-	-
		0.04	525.67	22.34	4.44
2	2000	0.08	512.30	8.97	1.78
		0.12	504.38	1.05	0.21
		0.10	527.59	24.26	4.82
3	5000	0.20	521.09	17.76	3.53
		0.30	508.84	5.51	1.09
		0.2	523.65	20.32	4.04
4	10000	0.4	512.02	8.69	1.73
		0.6	504.76	1.43	0.28

用 20 000 mg/L 氯化钠溶液代替上述实验中的 2 000 mg/L 氯化钠溶液, 重复上述实验, 分析在氯离子浓度较高, HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> 仍为 10:1、20:1、30:1 的情况下, 能否消除氯离子对 COD<sub>Cr</sub> 测试结果的影响, 结果见表 2。

## 3 结果分析

实验结果显示, 当水样氯离子含量小于 2 000 mg/L 时, 在 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup>=10:1 的情况下, 测得的 COD<sub>Cr</sub> 仍偏高; 加大 HgSO<sub>4</sub> 的量, 在 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup>=30:1 时, 测得的 COD<sub>Cr</sub> 已经十分接近未加氯化钠的对照实验, 说明在该投加比时氯离子屏蔽较完

全, 几乎不影响 COD<sub>Cr</sub> 的测定结果。

表 2 不同 HgSO<sub>4</sub> 投加量对较高浓度氯离子水样的影响

序号	氯离子浓度 (mg/L)	硫酸汞投 加量(g)	平均测试结 果(mg/L)	绝对误差 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0	0	503.33	-	-
		0.40	519.36	16.03	3.18
2	2000	0.80	514.50	11.17	2.22
		1.20	503.39	1.05	0.01
		1.00	523.31	19.98	3.97
3	5000	2.00	520.26	16.93	3.36
		3.00	509.65	6.32	1.26
		2.00	539.42	36.09	7.17
4	10000	4.00	526.97	23.64	4.70
		6.00	515.35	12.02	2.39

水样氯离子含量加大为 5 000 mg/L 和 10 000 mg/L, 在 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup>=30:1 时, 虽然误差有所增大, 但是小于国家标准规定的实验室内允许的相对误差 5%。从实验结果分析, 当 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup> 达 30:1 时, 对氯离子含量在 10 000 mg/L 以下的水样, 均可取得较好的掩蔽效果。

## 4 讨论

在测定含高浓度氯离子的水样时, 保持 HgSO<sub>4</sub>:Cl<sup>-</sup>=30:1, 可以较好的屏蔽氯离子的影响, 该法较《高氯废水化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T70-2001) 简单易行, 准确性也符合要求。

硫酸汞有毒, 对人体和环境会产生危害, 取用时必须佩戴防护器具; 对实验废液应进行收集, 可以采用硫化物共沉淀法, 或铁屑还原法进行处理, 去除废液中的汞。

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 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
- [2] 赵亚乾. Cl<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 COD 测定的影响[J]. 上海环境科学, 1995, 14(8): 32-34
- [3] 罗平, 邹家庆, 陆雪梅. 高浓度含盐废水 COD 测定中 Cl<sup>-</sup> 的影响及消除[J]. 南京化工大学学报, 1999, 21(6): 76-78
- [4] 沈澄英. 掩蔽剂硫酸汞用量对水样中 COD<sub>Cr</sub> 测定的影响[J]. 安徽化工, 2014, 40(6): 96-98