

无汞盐密封法测定高氯浓度水样的化学需氧量

刘云

(山东省环境监测中心站, 济南 250013)

摘要 提出了一种以重铬酸钾为氧化剂,以6%硫酸银代替硫酸汞作为掩蔽-催化剂消除高氯离子干扰,测定化学需氧量(COD)的无汞密封新方法。研究了反应温度、反应时间和硫酸银浓度等测定条件。该法可以避免汞盐对环境的污染,适合测定多种类型的水样。该法测定结果的相对标准偏差为1.4% ($n=8$),平均加标回收率为98.5%。

关键词 化学需氧量 高氯离子 干扰 无汞密封法

测定废水的化学需氧量(COD)常会遇到含氯离子较高的废水,如氯碱工业废水、染料生产盐析废水、石油开采废水等,这些废水中高浓度氯离子直接影响COD测定的准确性。COD是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗氧化剂的量,它是表征水体中还原性物质的综合指标。目前COD的测定普遍采用标准法——重铬酸钾法^[1,2],该方法在测定高浓度氯离子废水时存在较大的误差,其主要原因是氯离子在强酸性溶液中很容易被重铬酸钾氧化而使COD测定值产生正偏差。尽管在标准方法测定中采用硫酸汞作为掩蔽剂来消除氯离子的干扰,但硫酸汞掩蔽效果差且易对环境造成二次污染。笔者提出了一种以硫酸银作掩蔽-催化剂测定COD浓度的新方法,该方法用于实际高氯浓度废水的测定,COD浓度在500 mg/L以下时,无需稀释,测定结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硫酸银-硫酸试剂:6%。称取30 g Ag_2SO_4 于500 mL浓硫酸中,放置3~4 d使之完全溶解,使用前小心摇动混匀,其它低浓度硫酸银-硫酸试剂均由此试剂用硫酸稀释而成;

重铬酸钾标准储备溶液: $c_{1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.2500$ mg/L。将优级纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在105℃干燥2 h,称取12.258 g 溶于水中,定容至1000 mL;

重铬酸钾标准工作溶液: $c_{1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.0250$ mg/L。取一定体积的重铬酸钾标准储备溶液稀释10倍;

硫酸亚铁铵标准储备溶液:0.025 mol/L。称取9.850 g 分析纯 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,加20 mL浓硫酸,冷却后稀释至1000 mL。每日使用前予以标定;

硫酸亚铁铵标准工作溶液:0.0025 mol/L。由硫酸亚铁铵标准溶液稀释而成。

试亚铁灵指示剂:称取硫酸亚铁0.695 g 溶于水中,加入分析纯邻菲咯啉1.4850 g,定容至100 mL;

邻苯二甲酸氢钾标准溶液:4.1648 mmol/L。称取105℃干燥2 h的邻苯二甲酸氢钾0.8502 g 溶于水中,定容至1000 mL,混匀,该标准溶液的理论COD值为1000 mg/L,其它低浓度标准溶液由该溶液稀释而成;

COD标准样品:编号3100130,国家环境保护总局标准样品研究所;

实验所用试剂均为分析纯,实验用水由纯水机制得(电导率 $<0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$);

酸式滴定管:50 mL。

1.2 实验方法

用移液管准确吸取2.00 mL水样于20 mL玻璃管中,加入1.00 mL蒸馏水于玻璃管中,用刻度吸管吸取5 mL 6%的 Ag_2SO_4 ,缓慢加至玻璃管中,用移液管准确吸取2.00 mL的重铬酸钾标准储备溶液至玻璃管中,加盖密封摇匀,放在消化支架上,置于恒温箱中,于150℃加热45 min。

取出样品冷却至室温,转移至150 mL锥形瓶中,以实验用水清洗管壁,使总体积约40 mL,加入1~2滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,使溶液由黄色经蓝绿色变为红褐色,即为终点,记录硫酸亚铁铵的消耗量,再取3.00 mL蒸馏水按照上述步骤测定空白值。

对于COD值小于50 mg/L的水样,应采用低浓度的重铬酸钾标准溶液氧化,加热后采用低浓度的

硫酸亚铁铵标准滴定溶液回滴。水样中的 COD 按式(1)计算:

$$X = \frac{c(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0} \quad (1)$$

式中: X ——水样中的 COD, mg/L;

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——空白消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——水样消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——水样取样体积, mL;

8000—— $1/4 O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

2 结果与讨论

2.1 反应温度

用邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行实验,当反应温度为 120 ~ 140℃ 时氧化不完全,回收率小于 75%,当温度大于 145℃ 时可完全氧化,回收率达 98%,考虑到温度过高易产生爆沸,本实验选择反应温度为 150℃。

2.2 反应时间

用邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行试验,反应温度控制在 150℃,当反应时间为 15 min 时,样品氧化不完全,回收率小于 85%;反应时间为 25 min 和 30 min 时,样品能够完全氧化,回收率大于 95%,考虑到水样成分的复杂性,本实验选择反应时间为 45 min。

2.3 硫酸银的加入量

在酸性介质中,重铬酸根容易将氯离子氧化,同时氯离子又广泛存在于各种废水中,因此氯离子是 COD 测定的主要干扰物。标准法采用硫酸汞去除干扰,其原理是在加热前向水样中添加 10 倍于氯离子量的硫酸汞,使之与氯离子反应生成难离解的可溶性络合物,由文献[3]报道,当水样中氯离子浓度大于 1 000 mg/L 时,测定结果明显偏高,而且水样中 COD 浓度愈低,测定值偏离就越大,当氯离子浓度超过 1 000 mg/L 时, COD 实际值不能低于 250 mg/L^[4]。

汞盐不仅有较强的毒性,而且对较高浓度氯离子掩蔽效果不佳,为此笔者提出了以硫酸银作为掩蔽-催化剂。氯离子在反应体系中与银离子反应生成不溶于硫酸的氯化银沉淀。采用硫酸银为掩蔽

剂,能有效抑制氯离子的干扰,并且抗氯离子干扰能力优于标准法,同时硫酸银又作为反应的催化剂,缩短反应时间,使反应更完全。通过试验,可根据水样中氯离子浓度来确定掩蔽-催化剂的用量,既可有效地排除氯离子的干扰,又能降低分析成本,节约贵重试剂。以纯水配制不同浓度的氯离子做空白实验,加入一定量低浓度的硫酸银溶液,硫酸银不足以掩蔽全部氯离子,剩余的氯离子将加入的重铬酸钾全部还原后,氯离子尚有剩余,故无法测出 COD 值;继续增大硫酸银溶液的浓度,硫酸银仍不足以掩蔽全部氯离子,加入重铬酸钾后将剩余氯离子全部氧化,重铬酸钾尚有剩余,故可测出 COD 值,但此值并非为水样中 COD 值,而是氯离子产生的测定正干扰值;继续增大硫酸银溶液的浓度,硫酸银足以掩蔽全部氯离子并有足够剩余浓度充当催化剂,此时可以完全掩蔽氯离子的干扰,故此时测定 COD 值为 0。

在不同浓度的氯离子存在下测定 COD 标准样品所需加入硫酸银的量,在不同浓度氯离子存在下加入不同浓度的硫酸银, COD 测定结果在标准样品浓度范围内,说明硫酸银的加入量完全避免了氯离子的干扰。

硫酸银浓度达到 6% 时可以消除水样中氯离子浓度为 25 000 mg/L 的干扰。理论而言,继续增大硫酸银浓度,可以消除水样中更高浓度氯离子的干扰,在实际监测中,6% 硫酸银浓度已可以满足工作需要,故本实验选择加入浓度为 6% 的硫酸银。

2.4 实际样品测定、精密度及回收率试验

按照实验方法测定不同浓度的水样,首先粗略估计氯离子浓度,根据氯离子含量确定所需加入硫酸银量,然后比对标准法和本实验方法的测定结果,比对结果列于表 1。精密度和回收试验结果列于表 2、表 3。

表 1 实际样品 COD 测定结果 ($n=8$)

样品名称	氯离子浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	硫酸银/%	标准法测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	本方法测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
石油开采废水	1.72×10^4	5	-	454
石化废水	2.31×10^4	6	-	72.9

表 2 方法精密度试验结果 ($n=8$)

样品	COD 测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%
石化废水	71.3	73.2	71.9	73.8	72.9	1.4
	74.0	72.6	72.2	74.2		

由表 1 ~ 表 3 可以看出,在高浓度氯离子存在下,标准方法无法测出水样的 COD 值。本方法通过加入适量硫酸银,可以完全消除氯离子的干扰,且方

表3 方法回收试验结果($n=6$)

样品	本底值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/ %
石化废水	72.9	100	170.1	96.2
		100	169.8	95.7
		100	172.0	98.8
		100	174.2	101.8
		100	171.3	97.8
		100	173.5	100.8

法具有较高的精密度,平均回收率为98.52%。

4 结论

测定高氯浓度水样的化学需氧量时,采用硫酸汞作为掩蔽-催化剂,掩蔽效果好,避免了剧毒试剂

硫酸汞对环境的污染,同时该法具有操作简单,精密程度高的特点,对不同类型废水样品的测定结果令人满意。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.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,2002:210-213.
- [2] 隋峰,于清,王晓云.重铬酸钾标准法测定化学需氧量的改进[J].化学分析计量,2005,14(4):48-49.
- [3] 韦利杭.一种快速测定COD的方法[J].环境污染与防治,1995,13(4):42-44.
- [4] 国际标准化组织.水与大气质量分析方法国际标准[M].刘振庄,译.北京:中国环境科学出版社,1990:12-15.

DETERMINATION OF COD IN WASTEWATER EFFLUENTS BY MERCURY-FREE CLOSE-TUBE METHOD

Liu yun

(Shandong Provincial Environmental Monitoring Centre, Jinan 250013, China)

ABSTRACT A new method for the determination of COD was established. In this method potassium dichromate was used as oxidant and silver sulfate inhibitor to elimination of chloride ion interference instead of mercury sulfate. The reaction conditions such as reaction time, reaction temperature and silver sulfate concentration were investigated. The new method can avoid pollution to environment. The method can be used to determine various water samples. The RSD was 1.4% ($n=8$), and the average recovery was 98.5%.

KEYWORDS COD, high-chloride ion, interference, mercury-free close-tube method

国家质检总局等对“巴拿马药物中毒事件”开展调查

针对新闻媒体前期报道的“巴拿马药物中毒事件”,我国政府高度重视,已要求国家质检总局、海关总署、国家食品药品监督管理局等部门组成联合调查组,对事件展开深入调查。目前,调查组已在北京、江苏两地同步开展工作,向相关企业和当事人调查了解相关情况。

针对目前有关媒体报道的巴拿马、多米尼加牙膏中含有二甘醇成分的情况,国家质检总局、海关总署等部门予以高度关注,并组成联合调查组开展调查工作。

我国政府一向高度重视食品、药品安全工作,致力于建立健全食品药品安全监管体系,并加强执法监管,坚决打击食品、药品违法违规生产和经营行为。(志)

武大在全国高校率先建实验室废水处理站

不久前,全国首座高校实验室废水处理站在武汉大学建成。运行后,实验室废水中的重金属、有机物等污染物将被提取,不再随水外排。

据《长江日报》报道,在我国,高校化学实验室产生的废水一般不经处理或简单处理后直接排入地下污水管网,送到大型生活污水处理厂集中处理。由于实验室污水成分复杂,特别是含有的铅、汞、镉、铬等重金属,生活污水处理厂的设施对其“无能为力”,最后只能排入江河。

环保专家介绍,由于实验室废水量特别少,全国各地的高校还没有一座专业的处理站。近年,武汉市环保部门要求

各高校兴建实验室废水处理站。武汉大学率先响应,投资近200万元修建实验室废水处理站。(李)

少数纺织品发现致癌成分

不久前,国家质检总局对床上用品、大衣产品、毛绒面料产品、毛衣的产品质量进行了监督抽查,抽样合格率分别为61.7%、75.4%、76%、91.4%。其中在床上用品、大衣产品、毛绒面料产品的样品中,发现个别产品含有禁用的致癌可分解芳香胺染料。

据悉,国家质检总局已责成有关质量技术监督部门严格按照产品质量法等有关法律法规的规定,对抽查中产品质量不合格的企业依法进行处理、限期整改。

可分解芳香胺染料又叫偶氮染料,即由可致癌芳香胺合成的染料,可分解芳香胺染料是由24种可致癌芳香胺合成,它们危害比甲醛更大,而且可分解芳香胺染料没有特殊气味、不溶于水,无法消除,更无法凭感官鉴别,只有通过专门的仪器才能检测出来。

据介绍,我国早在20世纪80年代末、90年代初就进行了医学研究,发现经常接触联苯胺的人膀胱癌的发病率是正常人群的28倍。联苯胺可以导致膀胱癌、输尿管癌和肾盂癌,潜伏期长达20年。含这类有毒染料的服装在与人体接触的过程中,染料不可避免地会被皮肤吸收。轻者会出现头疼、恶心、疲倦、失眠、呕吐、咳嗽等不良症状;重者则会导致膀胱癌、输尿管癌、肾癌等恶性疾病。(宝)