

# 化学需氧量 COD 测试中以无汞试剂取代汞法探讨试验

新疆化工设计研究院环保站 杨薇 赵秀珍

X832-02

**摘要** 以硝酸银代替硫酸汞络合氯离子的干扰,可使 COD 废液排入下水前已除去金属汞,避免了一类污染物汞对环境的潜在危害。

**关键词** 化学需氧量 测试 试剂取代 探讨 COD, 废水监测,

## 1 化学需氧量 COD 测试方法

化学需氧量 COD 是水和废液分析中广泛应用的有机物污染监测指标,它反映了水中还原性物质被污染的程度,是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的 mg/l 来表示。目前对工业废水检测,按国家 GB 标准中重铬酸钾法,所测得的值称为化学需氧量。

## 2 反应原理

在强酸性溶液中,一定量的重铬酸钾氧化水中还原性物质,过量的重铬酸钾以试剂亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据用量计算出水中还原性物质消耗氧的量。即称耗氧量 COD。

在化学需氧量 COD 测试中,加入氧化剂的种类及浓度、反应溶液酸度、反应温度和时间、试剂的加入顺序等条件对测定结果均有影响,因此化学需氧量亦是一条件性指标,必须严格按操作步骤进行。在 COD 测定中氯离子有干扰,采用硫酸汞标准法消除氯离子的干扰。

## 3 实验步骤

3.1 吸取 50.0ml 混合均匀的水样(或

适量水样稀释至 50.0ml 置于 500ml 磨口锥形瓶中,加入 25ml 重铬酸钾标准溶液,慢慢加入 75ml 硫酸银—硫酸溶液和数粒玻璃珠(以防爆沸),轻轻摇动锥形瓶,使溶液混匀,加热回流时间 2h。

3.2 冷却后先用少许水冲洗冷凝器壁,然后取下锥形瓶,用水稀释至 350ml(溶液体积不应少于 350ml,否则因酸度太大终点不明显)。

3.3 取下冷却后的锥形瓶,加 2~3 滴(约 0.10~0.15ml 试剂亚铁灵作指示剂,用 0.25mol/l 硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点,记录硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数。

3.4 计算:  $\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2\text{mg/l})$

$$= \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V}$$

式中, C—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/l);

$V_0$ —滴定空白时硫酸亚铁铵标准液用量(ml);

$V_1$ —滴定水样时硫酸亚铁铵标准液用量(ml);

V—水样的体积(ml)

8—氧( $\frac{1}{2}\text{O}$ )摩尔质量(g/mol)

3.5  $\text{HgSO}_4$  作氯离子掩蔽剂的潜在危

害

以水样中含  $\text{Cl}^- > 30\text{mg/l}$  需加  $\text{HgSO}_4$  0.4克为例,说明汞的量及危害,0.4克  $\text{HgSO}_4$  含  $\text{Hg} 270.5\text{mg}$  (纯汞),工业废水排汞最高允许浓度为  $0.05\text{mg/l}$ ,若要达标排放,需要用  $5.4\text{m}^3$  水来稀释方可外排,排到何处都会造成潜在的危害,临近水源地或在水源地上游是严禁排放的,这仅仅是一个水样作一次,如果一个水样要作两平行样和两空白,这样汞的排出量将会造成百倍增加,水样中  $\text{Cl}^-$  浓度  $> 30\text{mg/l}$  相应  $\text{HgSO}_4$  量要增加,这个敏感的污染因子悄然以分析方法而带入排污渠道造成潜在危害,如何消除这种潜在危害呢?为此查阅有关资料,并在化验分析中曾尝试过以  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$  代替它,从理论上讲  $K_{\text{sp}}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 1.3 \times 10^{-18}$ ,  $K_{\text{sp}}\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$ ,从溶度积考虑,  $\text{AgCl}$  已是相当稳定了。

#### 4 无汞 COD 分析方法的提出

4.1 以硝酸银代替硫酸汞的可能性及其加入量的选择:

以  $\text{Ag}^+$  代替以后,  $\text{Hg}^{2+}$  既是氧化还原反应的催化剂,又是  $\text{Cl}^-$  的掩蔽剂,对某些难氧化的有机物或对含氯离子高、含有机物低的水样,  $\text{Ag}^+$  的加入量又如何确定,其催化和掩蔽的实际效果如何?唯有通过实验才能作出结论。为此进行了下面的试验:对含有  $\text{Cl}^-$  浓度各异的  $50\text{ml}$  COD 为  $100\text{PPm}$  的标准溶液样品中,分别加入  $25\% \text{AgNO}_3$  溶液:  $1.0, 2.0, 3.0, 4.0\text{ml}$ ,其它操作步骤同前,然后进行回流测定,  $\text{AgNO}_3$  溶液加入量增加,浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的加入量也要相应增加,以使  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体积/消化液总体积保持在  $51.6 \sim 53\%$ ,其它条件同前所述分析方法,实验结果(见表1)。

从表1中可以看出,添加  $25\% \text{AgNO}_3$  溶液时,测定 COD 结果已达到标准方法测

定的 COD 值。说明  $\text{AgNO}_3$  完全可以代替  $\text{HgSO}_4$  以消除氯离子的干扰,  $25\% \text{AgNO}_3$  溶液加入量在  $1 \sim 4\text{ml}$  的范围内,结果无明显

表1 硝酸银溶液加入量的选择

| Cl <sup>-</sup> 含量<br>(mg/l) | AgNO <sub>3</sub> 溶液加入量<br>(ml) |       | 25% AgNO <sub>3</sub> 溶液 |       |       |       | 标准法<br>测定值<br>(mg/l) |
|------------------------------|---------------------------------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|----------------------|
|                              | COD<br>测定值<br>(mg/l)            |       | 1.0                      | 2.0   | 3.0   | 4.0   |                      |
| 100.0                        |                                 | 100.0 | 100.0                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0                |
| 200.0                        |                                 | 101.0 | 100.0                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0                |
| 500.0                        |                                 | 102.0 | 103.0                    | 102.0 | 102.0 | 101.0 | 101.0                |
| 800.0                        |                                 | 103.0 | 103.0                    | 102.0 | 103.0 | 103.0 | 103.0                |
| 1000.0                       |                                 | 106.0 | 107.0                    | 107.0 | 106.0 | 106.0 | 106.0                |
| 1600.0                       |                                 | 115.0 | 117.0                    | 117.0 | 115.0 | 109.0 | 109.0                |
| 2000.0                       |                                 | 120.0 | 119.0                    | 120.0 | 119.0 | 110.0 | 110.0                |

的差异。为节约贵重金属,本试验分析结果告诉我们,加  $1\text{ml}$   $25\% \text{AgNO}_3$  溶液时,为防止  $\text{AgCl}$  沉淀的解离,  $\text{Cl}^-$  含量在  $1600\text{mg/l}$  以上的水样可加  $1\text{ml}$   $50\%$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液。

#### 5 讨论

5.1  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  均可作 COD 分析中氯化物的掩蔽剂,  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  中的  $\text{Ag}^+$  与水样中的  $\text{Cl}^-$  结合成细小的  $\text{AgCl}$  沉淀出来,大大降低了水中  $\text{Cl}^-$  浓度,从而减少了  $\text{Cl}^-$  对测定物的干扰,  $\text{AgNO}_3$  与  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  溶液作掩蔽剂效果一样,但  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  微溶于水,溶于浓硫酸中。测定水样时,先加入固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,因固体溶于水而影响与  $\text{Cl}^-$  的反应速度,若先加入酸性  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  溶液,则有些低沸点有机化合物会因  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和水样混合后发热而逸出,使分析结果偏低,因为  $\text{AgNO}_3$  溶于水,所以用  $\text{AgNO}_3$  作为  $\text{Cl}^-$  掩蔽剂更合适。

5.2  $\text{AgNO}_3$  溶液的加入,水样应在不断摇动的情况下一滴滴地加入,以免造成沉淀剂局部过量致使沉淀不(下转第56页)

表1 改造前后主要消耗指标

| 项 目      | 原料消耗 |                   | 电    | 蒸汽  | 脱盐水 | 冷却水 | 能 耗   |            |
|----------|------|-------------------|------|-----|-----|-----|-------|------------|
|          |      |                   | kW·h | t   | t   | t   | GJ    | 标煤<br>(kg) |
| 常压重油气化   | 重油   | 0.95t             | 1600 | 7.5 | 5.2 | 930 | 73.15 | 2500       |
| 换热式天然气转化 | 天然气  | 713m <sup>3</sup> | 900  | 自平衡 | 3.5 | 200 | 36.37 | 1243       |

#### 4.1.2 经济效益

天然气价格较高,而煤、电价格相对便宜,换热式转化工艺不消耗燃料天然气,则天然气用量低于外热式,吨氨生产成本与外热式相比,降低约80元,与常压油气化工艺相比,降低约200元。

#### 4.1.3 环境效益

以重油为原料生产合成氨主要污染源来自重油裂解过程中产生的炭黑废水。年产6万t合成氨,排放废水量约302万m<sup>3</sup>,其浓

度:SS为936mg/l, CN<sup>-</sup>0.233mg/l, 油类4.48mg/l。炭黑废水未经处理排放,对本地区的地下水和周围环境造成一定的污染。

以天然气为原料,在转化工艺过程中不产生工艺废水;净化过程中产生的冷凝液采用汽提法回收其中的气体,而冷凝液回锅炉,无废液排放;只是废锅不定期有少量排污,且不含有害成份。采用天然气为原料代替以重油为原料造气以后,本地区的环境污染将会得到较为彻底的改善。

(上接第48页)

完全。加入AgNO<sub>3</sub>溶液后应放置5~15分钟,使Cl<sup>-</sup>完全被络合,亚稳态的AgCl沉淀转化为稳定态的沉淀,否则Cl<sup>-</sup>的抑制效果将会明显降低。

5.3 汞法仅在于它不使用汞盐,避免了汞的二次污染,对于常见的大部分废水都可用本法,对含Cl<sup>-</sup>很高的废水、先除Cl<sup>-</sup>后再

测COD完全可行。

#### 参 考 文 献

- [1] 中国环境科学出版社,环境“监测分析方法”
- [2] 《环境监测》,中国环境科学出版社,“环境监测技术”
- [3] 武汉大学教研组,“分析化学”

#### 化工动态

### 环境保护再立新规

在未来几年中,我国将在环境保护方面推出新的举措。国家环保局有关领导说为解决以煤碳为主的能源结构问题和燃煤污染,我国政府已决定,到2000年,全国大中城市停止原煤散烧,全面使用固硫型煤和其它清洁燃料。

另外,我国到2000年,将全部停止使用含铅汽油。目前北京已率先停止使用含铅汽油,上海、天津、广州也将在今年内全部使用无铅汽油。