

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.17.020

# 余氯对化学需氧量测定的影响及改进措施

王文琦<sup>1,2</sup>, 连军锋<sup>1,2</sup>, 朱易春<sup>1,2</sup>, 刘祖文<sup>1,2</sup>, 李凯<sup>2</sup>, 李文涛<sup>3,4</sup>,  
强志民<sup>3,4</sup>

(1. 江西理工大学 河流源头水生态保护江西省重点实验室, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 赣州市流域污染模拟与控制重点实验室, 江西 赣州 341000; 3. 上海交通大学 环境科学与工程学院 绿色造纸与资源循环全国重点实验室, 上海 200240; 4. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 基于活性氯的水处理工艺在废水有机物去除中具有良好的应用前景,但水中余氯对化学需氧量(COD)测定的影响机理和改进措施还尚未明确。针对这一问题,考察了模拟水样和实际水样中不同浓度的余氯对COD测定数据的影响。结果表明,0~120 mg/L的余氯会导致快速密闭消解法和哈希消解分光光度法测得的COD较低,但总有机碳(TOC)浓度未变化,表明余氯并没有真正矿化水中有机物。对于快速密闭消解法,余氯替代 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与有机物发生氧化反应可导致COD测定值减小;对于哈希消解分光光度法,余氯在350 nm波长处的吸光度会降低低量程COD测定方法所得结果。高温消解过程可以排除水中有机物本身对吸光度的干扰,但可能促使余氯与有机物反应生成新的吸光物质导致COD测定值偏低。水样pH对不同COD测定方法中余氯干扰的影响较小,而通过硫酸亚铁铵还原水样中的余氯可使COD的测定准确度达到71.0%~92.8%。

**关键词:** 余氯; 化学需氧量(COD); 掩蔽作用; 改进措施; 总有机碳(TOC)

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)17-0138-08

## Impact of Residual Chlorine on Measurement of COD and Proposed Improvement Strategies

WANG Wen-qi<sup>1,2</sup>, LIAN Jun-feng<sup>1,2</sup>, ZHU Yi-chun<sup>1,2</sup>, LIU Zu-wen<sup>1,2</sup>, LI Kai<sup>2</sup>,  
LI Wen-tao<sup>3,4</sup>, QIANG Zhi-min<sup>3,4</sup>

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Water Ecological Conservation in Headwater Regions, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Ganzhou Key Laboratory of Basin Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 3. State Key Laboratory of Green Papermaking and Resource Recycling, School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 4. Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** The water treatment process utilizing active chlorine demonstrates significant potential

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(8212037); 国家自然科学基金资助项目(51908536)

通信作者: 李文涛 E-mail: wli-sj@sjtu.edu.cn; 连军锋 E-mail: lianjf@jxust.edu.cn

for the removal of organic matters from wastewater. However, the impact of residual chlorine on chemical oxygen demand (COD) measurements, as well as corresponding improvement strategies, remains insufficiently understood. To address this issue, this study investigated the effect of varying residual chlorine in both simulated and actual water samples on COD measurement accuracy. Residual chlorine ranging from 0 to 120 mg/L resulted in a reduction in the measured COD when analyzed using the rapid closed digestion method or the Hach digestion spectrophotometric method. However, the total organic carbon (TOC) in the water remained constant, suggesting that residual chlorine does not effectively mineralize organic matters in aqueous environments. In the rapid closed digestion method, residual chlorine substituted  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and participated in oxidation reactions with organic matters, which resulted in a lower COD measurement. In the case of the Hach digestion spectrophotometric method, the absorbance of residual chlorine at a wavelength of 350 nm interfered with the measurement, thereby reducing the value obtained using the low-range COD measurement method. The high-temperature digestion process effectively eliminated the interference of intrinsic organic matters in water on absorbance measurements. However, it might also promote the reaction between residual chlorine and organic matters, leading to the formation of new absorbent substances, which resulted in a lower measured COD value. The pH of water samples had minimal impact on the interference caused by residual chlorine across different COD determination methods. Nevertheless, the removal of residual chlorine using ammonium ferrous sulfate significantly enhanced the accuracy of COD measurements, improving it to between 71.0% and 92.8%.

**Key words:** residual chlorine; chemical oxygen demand (COD); masking effect; improvement strategy; total organic carbon (TOC)

随着生态环境保护要求的提高,目前城镇污水处理厂及工业企业出水水质指标的排放限值越来越低。在《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的基础上,不少省市推出了更为严格的地方标准,如北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)要求2015年以后新建或改扩建的城镇污水处理厂的出水化学需氧量(COD)限值为20或30 mg/L,明显低于国标限值(50或60 mg/L)。在此背景下,提高污水和废水的COD去除率成为很多污水处理系统的头等大事。采用深度处理工艺,如超滤、高级氧化等技术可以有效去除水中的难降解有机物,使出水COD满足当下的严格要求,但处理成本会有较大幅度的增加。部分企业为降低成本,在污水处理系统非法投加“COD去除剂”处理超标废水,使出水COD检测数值降低。如2021年1月,国家生态环境部通报了全国第一起“COD去除剂”事件,某污水处理厂3个月内累计投加131 t“COD去除剂”处理未达标污水,影响恶劣。市面上常见“COD去除剂”的有效成分主要为氯酸钠,研究表明,氯酸盐的加入无法真正降解水中有

有机物,长期依靠这种方式处理超标废水只会降低污水处理效率,增加新的环境污染物并危害人体健康<sup>[1]</sup>。另一方面,通过氯电解或光解产生活性自由基(如 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ )来实现水中难降解有机物的高级氧化去除是一项很有前景的技术。然而,由于高级氧化工艺处理过程中氯的消耗不完全,出水往往残留较高浓度的余氯。目前,关于过氧化氢<sup>[2]</sup>、氯离子<sup>[3]</sup>等还原性物质消耗重铬酸钾,对COD测定产生正干扰的研究较多,而探究余氯等氧化性物质影响的报道还较少。已有研究表明,紫外/氯高级氧化工艺残留的余氯会影响出水COD的测定,但相关机理及改进措施尚待进一步明确<sup>[4]</sup>。基于此,笔者研究水中余氯对COD测定结果的影响,并从测定条件及化学反应原理的角度探究相关机理,最后提出一种COD测定过程中消除余氯干扰的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂与水样

邻苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\cdot(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、次氯酸钠( $\text{NaClO}$ , 32 g/L)、盐酸( $\text{HCl}$ , 12 mol/L)均为分

析纯,相关浓度溶液采用去离子水配制或稀释得到。模拟水样通过 $C_8H_5O_4K$ 配制的储备液稀释而得,COD为100 mg/L,总有机碳(TOC)为37.4 mg/L, $UV_{254}$ 为 $0.704\text{ cm}^{-1}$ ,pH为10.5。实际水样取自江西省赣州市某污水处理厂二沉池出水,COD为24.9 mg/L,TOC为12.0 mg/L, $UV_{254}$ 为 $0.200\text{ cm}^{-1}$ , $NH_3-N$ 为0.7 mg/L,pH为7.0。

## 1.2 实验方法

分别向100 mL待测水样投加不同浓度的NaClO溶液,从而评估余氯对COD测定结果的影响。其中,模拟水样投加的有效氯浓度(以 $Cl_2$ 计)分别为10、20、40、80、120 mg/L,实际水样投加的有效氯浓度分别为10、20、30、40 mg/L。为保证余氯与水样中有机物充分反应,选择30 min作为反应终点。此外,分别在1和10 min进行采样,测定溶液的COD、TOC、游离氯和总氯,探究余氯对COD测定值的影响。通过投加HCl或NaOH改变待测水样的pH,从而探究酸碱度对余氯干扰的影响,并对实际水样进行不消解实验以分析高温消解过程的作用。最后,采用0.1 mol/L的 $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 滴定含有余氯的水样,以试亚铁灵为指示剂,记录溶液中氧化性物质被中和所需的滴定量。

## 1.3 分析检测方法

COD采用哈希消解分光光度法或快速密闭消解法测定。哈希消解分光光度法是指水中有机物在酸性消解条件下与试剂中的重铬酸钾发生反应,将重铬酸盐离子( $Cr_2O_7^{2-}$ )还原为绿色的铬离子( $Cr^{3+}$ ),通过确定 $Cr^{6+}$ 的残留量,利用内置的标准曲线将不同量程对应波长处测得的吸光度换算为试样的COD。测定时将加入2 mL水样的试剂管放入消解仪(DRB200,哈希)中,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热2 h后取出试剂管冷却至室温,使用分光光度计(DR1900,哈希)的测试程序读数,量程为3~150和0~40 mg/L时选择的测试波长分别为420和350 nm。快速密闭消解法是指使用重铬酸钾充分氧化水中的还原性物质,以试亚铁灵作为指示剂,根据硫酸亚铁铵返滴用量计算出水中还原性物质的耗氧量。检测时向3 mL水样中依次加入1 mL掩蔽剂(硫酸汞溶液)、3 mL消解液(0.2 mol/L重铬酸钾溶液)、5 mL催化剂(硫酸-硫酸银溶液),混匀并置于已预热至 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 的多功能数控消解仪(DIS-2A)中,加热15 min后采用0.1和0.05 mol/L的 $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液组

合滴定。TOC采用总有机碳分析仪(multi N/C 2100,德国耶拿)测定, $UV_{254}$ 采用紫外分光光度计(LIV-1800)测定。游离氯和总氯分别采用哈希余氯(1407099-CN)和总氯(1406499-CN)粉枕包在分光光度计(DR1900,哈希)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 余氯对模拟水样COD的影响

模拟水样中加入不同浓度的NaClO后,分别采用哈希消解分光光度法和快速密闭消解法测得的COD如图1所示。

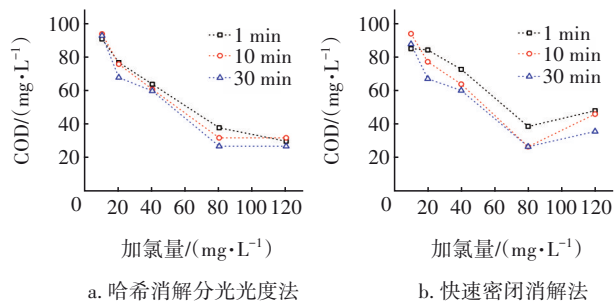


图1 模拟水样中不同加氯量对COD测定的影响

Fig.1 Effect of chlorine dosage on COD measurement in simulated water samples

由图1可知,随着NaClO投加量的增加,两种方法测得的COD均呈下降趋势。在加氯量不超过80 mg/L时,两种方法对同一水样测试结果的偏差介于0~19%之间,说明二者具有较好的一致性。当加氯量增大至120 mg/L时,哈希消解分光光度法测得的COD进一步下降至27 mg/L,而快速密闭消解法测得的COD上升约10%,原因可能在于后者对水中氯离子的干扰消除不彻底。赵靖等<sup>[5]</sup>采用快速密闭消解法测定溶液COD时,发现其中共存的121.8 mg/L氯化钠会使测定值偏高,与本研究观察到的现象类似。姚亮等<sup>[6]</sup>通过对比实验,验证了上述两种检测方法在空白样品、标准样品和色度较低的实际水体中对COD测定结果的一致性。与传统重铬酸钾消解法相比,哈希消解分光光度法的实验过程简单,适用于应急或大批样品检测,且对环境造成的二次污染小,因此,后续实验重点针对该方法展开。随着放置时间增加,水样的COD测定值略有下降。以哈希消解分光光度法测定结果为例,加氯量为40 mg/L的模拟水样的COD在1 min内从100 mg/L降至64 mg/L,30 min后进一步降至60 mg/L;而加氯量为80 mg/L的模拟水样放置1和30 min后的COD分别

为38和27 mg/L。对不同加氯量下各放置时间(1、10和30 min)的COD测定结果进行显著性分析,发现 $P=0.054>0.050$ ,说明放置时间并未导致COD测定值出现显著性差异。

表1为不同加氯量下模拟水样中游离氯、总氯和TOC浓度变化。可知,尽管COD测定值随着NaClO投加量的增大而降低,但不同加氯量下模拟水样的TOC差别不大且与放置时间无关。具体而言,原水样的TOC为37.4 mg/L,而加氯后水样的TOC介于35.4~40.1 mg/L之间,相对偏差不超过7.2%。这表明虽然上述两种COD测定方法均得到了有机物被矿化的“结果”,但实际上水样中TOC浓度并未发生变化。这与氯酸盐存在时废水COD测定值的下降情况类似<sup>[1]</sup>,即此时有机物仅仅是在COD测定过程被“去除”了。事实上,在不同加氯量及放置时间的模拟水样中对余氯(游离氯)和总氯浓度进行检测

时发现,静置后余氯和总氯的测定值均与NaClO的投加浓度接近(相对偏差不超过20%),表明活性氯的消耗基本为0,这间接验证了水样中没有发生有机物的氯化反应。因此,余氯仅在COD测定过程中产生影响,并未实现对水中有机物的矿化去除。

对30 min时采用哈希消解分光光度法测得的模拟水样中COD与余氯浓度( $\leq 80$  mg/L)进行线性回归分析,发现二者具有良好的线性相关性( $R^2=0.99$ ),1 mg/L的余氯可导致COD测定值降低0.96 mg/L。值得注意的是,部分文献开展了利用高浓度次氯酸钠去除废水COD的效率评估研究,如甲基橙废水加氯后COD去除率达53%<sup>[7]</sup>,碱性玫瑰精废水加氯后COD去除率达88%<sup>[8]</sup>,但由于上述研究并未对废水的TOC及余氯浓度进行同步测定,所以氯化过程对废水中有机物的真实矿化率有待进一步检验。

表1 不同加氯量下模拟水样中游离氯、总氯和TOC浓度变化

Tab.1 Change in concentrations of free chlorine, total chlorine and TOC in simulated water samples with different chlorine dosages

加氯量/(mg·L <sup>-1</sup> )	10			20			40			80			120			
	时间/min	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30
游离氯/(mg·L <sup>-1</sup> )		8	9	8	17	17	17	35	39	39	79	81	80	119	118	120
总氯/(mg·L <sup>-1</sup> )		9	9	9	18	18	18	38	38	38	77	76	80	117	118	119
TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )		37.2	36.3	36.1	35.4	36.9	37.2	38.0	37.9	37.7	40.1	39.3	38.5	39.4	38.4	35.8

## 2.2 余氯对实际水样COD的影响

为探究上述COD掩蔽现象在实际水质分析中的影响,采集江西省赣州市工业园区某污水处理厂二沉池出水进行检测。由于原水COD较低,因此投加的NaClO浓度也相应降低。实际水样在不同加氯量下的COD测定结果(哈希消解分光光度法)见图2。

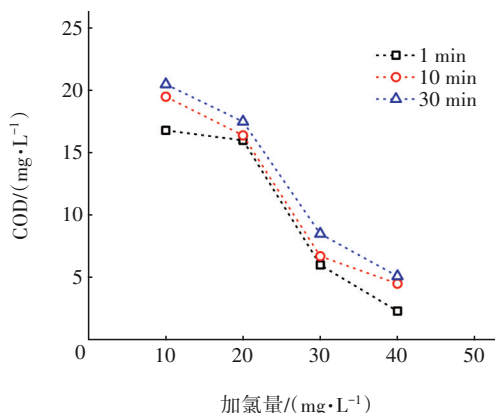


图2 实际水样中不同加氯量对COD测定的影响

Fig.2 Effect of chlorine dosage on COD measurement in actual water samples

与模拟水样的结果类似,实际水样的COD测定值也随着加氯量的增大而降低。当加氯量为10、20、30、40 mg/L时,放置30 min后水样的COD测定值与原水测定值相比分别下降了17.7%、29.7%、65.9%和79.5%。低加氯量下COD的降幅较小,主要原因是水中存在较多耗氯物质(如氨氮),使水样中余氯浓度明显低于NaClO的投加浓度。

不同加氯量下实际水样中游离氯、总氯、TOC和氨氮的浓度变化如表2所示。

由表2可以看出,在加氯量不超过20 mg/L的条件下,静置30 min后实际水样中余氯浓度仅约为加氯量的35%。水样中的总氯浓度略高于游离氯浓度,但是也仅为加氯量的32%~51%。与模拟水样不同,余氯存在时实际水样的COD测定值随放置时间的增加而增大,这与氨氮在放置30 min时对余氯的消耗更完全有关。由表2还可以看出,随着放置时间的增加,实际水样中余氯和氨氮浓度(初始浓度为0.70 mg/L)均呈下降趋势,对COD测定结果的负

干扰程度也降低。分析实际水样在余氯存在时的 TOC 浓度发现,不同加氯量均未使水样的 TOC 下降

(初始浓度为 12.0 mg/L),说明余氯并未使有机物发生矿化。

表 2 不同加氯量下实际水样中游离氯、总氯、TOC 和氨氮浓度变化

Tab.2 Change in concentrations of free chlorine, total chlorine, TOC and NH<sub>3</sub>-N in actual water samples with different chlorine dosages

加氯量/(mg·L <sup>-1</sup> )	10			20			30			40		
	时间/min	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10
游离氯/(mg·L <sup>-1</sup> )	2.5	3.4	3.4	7.2	6.0	7.0	17.3	16.6	14.0	26.0	25.0	19.0
总氯/(mg·L <sup>-1</sup> )	5.9	5.7	5.1	11.2	10.0	8.0	20.0	15.9	13.0	29.3	25.0	21.0
TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	17.4	20.4	20.8	24.1	18.3	17.8	15.3	14.8	15.1	17.6	17.7	18.1
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.24	0.08	0.07	0.12	0.08	0.08	0.29	0.18	0.04	0.18	0.06	0.06

对实际水样 COD 测定值(30 min)与余氯浓度进行线性回归分析,可知二者同样具有良好的线性相关性( $R^2=0.97$ ),1 mg/L 余氯可导致 COD 测定值降低 0.49 mg/L。张森等<sup>[4]</sup>考察了 3 种不同水样,发现水质对余氯干扰 COD 测定的影响存在差异,干扰程度为模拟水样(COD=250 mg/L)>煤化工废水(COD=111 mg/L)>去离子水(COD=0 mg/L),1 mg/L 余氯导致的 COD 下降值分别为 0.71、0.64 和 0.33 mg/L。综合本研究结果与文献数据,可知余氯对不同水样的 COD 测定值均产生负干扰作用,且干扰程度随水样中有机物浓度的增加而呈增大趋势。值得注意的是,有机物组成的差异同样会影响余氯的干扰程度,例如本研究中的模拟水样与上述研究中煤化工废水的 COD 浓度相近,但是干扰程度分别为 0.96 和 0.64。

### 2.3 余氯干扰机制及影响因素探究

#### 2.3.1 余氯吸光度的影响

哈希消解分光光度法利用内置的标准曲线将对应波长处测得的吸光度换算为试样的 COD,而 NaClO 在两种 COD 量程(0~40 和 3~150 mg/L)的检测波长下均有一定吸收。具体而言,每 10 mg/L 的余氯可增加 350 nm 波长处吸光度 0.03 cm<sup>-1</sup>(未调 pH)或 0.02 cm<sup>-1</sup>(pH=2),增加 420 nm 波长处吸光度 1.9×10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>(未调 pH)或 5.4×10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup>(pH=2)。图 3 为采用哈希消解分光光度法测得的 COD 与溶液吸光度的关系。当 COD 量程为 0~40 mg/L 时,样品溶液在 350 nm 波长处的吸光度每增加 0.018 cm<sup>-1</sup>会引起 1 mg/L COD 测定值的降低;当 COD 量程为 3~150 mg/L 时,样品溶液在 420 nm 波长处的吸光度每增加 0.003 cm<sup>-1</sup>会引起 1 mg/L COD 测定值的降低。因此,低量程 COD 测定方法受样品吸光度的影响更

大。本研究实验条件下,加氯量为 40 mg/L 的实际水样放置 10 min 后余氯浓度为 25 mg/L,对应 350 nm 处的吸光度为 0.050 cm<sup>-1</sup>,理论上可导致 COD 测定值下降 2.8 mg/L;加氯量为 40 mg/L 的新模拟水样(COD=30 mg/L)放置 10 min 后余氯浓度为 38 mg/L,对应 350 nm 处的吸光度为 0.076 cm<sup>-1</sup>,理论上可导致 COD 测定值下降 4.2 mg/L;加氯量为 80 mg/L 的模拟水样(COD=100 mg/L)放置 10 min 后余氯浓度仍为 80 mg/L,对应 420 nm 处的吸光度为 4.3×10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>,理论上可导致 COD 测定值下降 0.14 mg/L。然而,上述水样中 COD 测定值的实际下降幅度均显著大于余氯吸光度可导致的理论变化,说明余氯对水样中 COD 测定的干扰还存在其他作用途径。

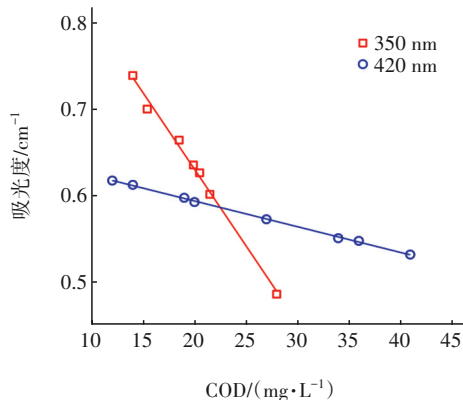


图 3 COD 测定值与溶液吸光度的关系

Fig.3 Correlation between the measured COD value with absorbance of the solution

#### 2.3.2 水样 pH 的影响

由于污染物种类或浓度的差异,不同废水的 pH 具有多样性。为考察这一因素带来的影响,配制加氯量为 80 mg/L 的模拟水样(COD=100 mg/L),将 pH 分别调整为 2.1、3.7、7.3 和 9.5,水样放置 30 min 后各项指标的检测结果见图 4。可知,当 pH=2.1 时,

COD测定值为46 mg/L,游离氯为51 mg/L,总氯为53 mg/L。水样中游离氯浓度较理论加氯量降低超过33%,原因在于当pH较低时,NaClO部分转化为Cl<sub>2</sub>从水中逸出,从而导致测得的氯浓度降低。当pH为3.7、7.3和9.5时,NaClO溶液的主要成分为HClO和ClO<sup>-</sup>,此时COD的测定值分别降至21、21、14 mg/L,与未改变pH时的测定结果(27 mg/L)不存在显著差异。缪佳等<sup>[1]</sup>向电镀废水中投加氯酸盐,同样发现pH不会影响氯酸盐对COD测定的掩蔽作用,与本研究结果类似。4种pH条件下,除pH=2.1时Cl<sub>2</sub>逸散导致游离氯浓度及COD干扰程度下降外,其他pH条件下COD测定结果较理论值的偏差在79%~86%之间,差异较小,说明pH并非影响余氯对水样COD测定干扰的关键因素。

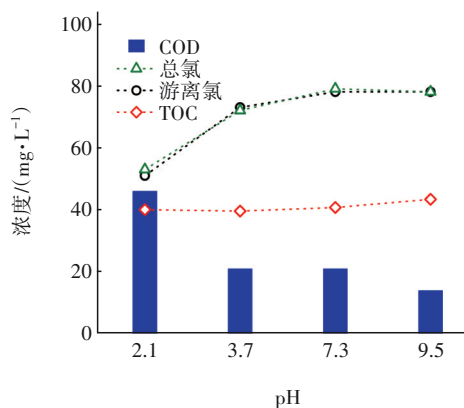
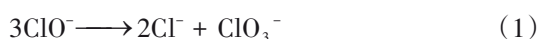


图4 不同pH对加氯后模拟水样COD、TOC、总氯和游离氯的影响

Fig.4 Effect of pH on COD, TOC, total chlorine and free chlorine of the chlorinated simulated water samples

### 2.3.3 高温消解的作用

测定水样COD时,无论采用何种方法均需经过高温消解阶段,而ClO<sup>-</sup>在加热条件下会发生歧化反应产生ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,如下式所示:



无论是ClO<sup>-</sup>还是ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,其标准电极电势均高于Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(三者分别为1.63、1.49和1.33 V)<sup>[9]</sup>。因此,水样中的ClO<sup>-</sup>和ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>在高温消解阶段会优先与体系中的还原性有机物发生反应,从而减少Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的消耗量。常用的COD消解滴定法(如快速密闭消解法)使用Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O回滴试剂中过量的Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>,而当ClO<sup>-</sup>或ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在时,Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>消耗量减少,Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O用量增多,导致COD测

定值变小。理论上,ClO<sup>-</sup>与O<sub>2</sub>的物质的量之比为2:1,即1 mol的ClO<sup>-</sup>相当于0.5 mol的O<sub>2</sub>,转换为浓度单位表明1 mg/L的余氯可导致COD测定值下降0.225 mg/L。本研究采用的快速密闭消解法中,余氯对水样COD测定值的干扰程度高于上述理论比例,说明还存在除ClO<sup>-</sup>或ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>替代Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>作为有机氧化剂外的其他影响途径,有待进一步研究。

哈希消解分光光度法对Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的消耗量通过测定溶液在350或420 nm处的吸光度确定,吸光度越大表明残余的Cr<sup>6+</sup>浓度越高。为评估高温消解过程的影响,向实际水样加入浓度为0、10、20、30、40 mg/L的NaClO后,按照哈希消解分光光度法流程将混合水样加入到试剂管内,后将后续的高温消解改为室温放置,2 h后使用哈希分光光度计内置的检测程序得到的水样“COD”见表3。

表3 不同加氯量下未高温消解测得的实际水样“COD”

Tab.3 “COD” of actual water samples without digested at high temperature under different chlorine dosages

项目	加氯量/(mg·L <sup>-1</sup> )					
	0	10	20	30	40	
COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	1 min	11.5	6.0	8.2	6.7	4.3
	10 min	11.5	8.7	9.8	4.2	3.4
	30 min	11.5	14.2	11.1	4.6	3.5

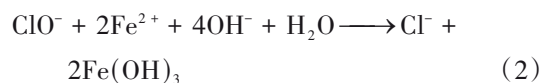
对未投加NaClO的实际水样不经高温消解过程直接静置后测试得到的“COD”为11.5 mg/L,低于水样的真实COD(24.9 mg/L),其原因在于实际水样在350 nm波长处存在一定的吸光度(约0.166 cm<sup>-1</sup>),导致低估了Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的消耗量。这部分有机物经高温消解后不再显色,从而可得到真实的COD。由表3可知,投加不同浓度NaClO后实际水样的“COD”相比于水样的真实COD同样出现了下降,且低于高温消解后水样的COD测定值。例如,当加氯量为20 mg/L时,水样在放置30 min后未高温消解的“COD”为11.1 mg/L,明显低于高温消解后的COD测定值(17.5 mg/L)。如前文所述,一方面,余氯本身在350 nm处的吸光度可导致COD测定值存在一定程度的偏差(如7 mg/L余氯可导致1.2 mg/L COD的偏差);另一方面,实际水样中未消解有机物的吸光度可导致COD测定值偏差13.4 mg/L(参照未加氯的实际水样)。综上,对于哈希消解分光光度法,高温消解可以排除有机物本身吸光度对COD测定的干

扰,但无法消除余氯对COD的掩蔽作用。究其原因,可能在于余氯与水样中的有机物在高温消解阶段反应生成了酸性重铬酸钾也无法氧化的、且在350或420 nm处具有明显吸光度的物质。因此,余氯存在条件下实际水样COD的准确测定还需结合其他技术方法。

#### 2.4 余氯干扰的还原消除方法

为排除余氯对水样COD测定的干扰,采用还原剂滴定的方式将水中余氯转化为氯离子,新生成的

氯离子可被硫酸汞固定从而不影响最终的COD测定。将0.1 mol/L硫酸亚铁铵作为还原剂,以试亚铁灵为指示剂,记录溶液由黄色变成红褐色(反应终点)时还原剂的用量。NaClO溶液和Fe<sup>2+</sup>在碱性条件下发生反应,如下式所示:



不同加氯量的模拟水样在余氯被完全还原时消耗的硫酸亚铁铵用量见表4。

表4 余氯干扰的硫酸亚铁铵还原消除方法研究结果

Tab.4 Test results of Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O reduction method for elimination of chlorine interference

模拟水样 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	加氯量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硫酸亚铁铵投 加量/mL	COD测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准偏 差/%	加标量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加标样COD 测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加标回收 率/%
100	20	0.070	92.80±1.92	2.07	50	137	88.4
100	40	0.140	89.60±5.03	5.61	50	136	92.8
100	80	0.250	76.60±1.82	2.38	50	124	94.8
100	120	0.400	71.00±3.61	5.08	50	116	90.0

对水样的余氯浓度和硫酸亚铁铵实际投加量进行线性拟合,发现二者具有较好的相关性( $R^2=0.99$ )。具体关系为 $y=0.0033x$ ,其中, $y$ 为0.1 mol/L硫酸亚铁铵用量,mL; $x$ 为余氯浓度,mg/L。根据式(2)给出的化学计量关系可以得到硫酸亚铁铵的理论投加量,且实际投加量与理论投加量之间的相对误差最大仅14.1%,说明还原法对消除余氯干扰具有较好的理论基础。硫酸亚铁铵还原处理前后模拟水样的COD测定值见图5。含有4种不同余氯浓度(20、40、80和120 mg/L)的模拟水样在使用硫酸亚铁铵滴定后的COD测定值分别达到理论值的92.8%、89.6%、76.6%和71.0%,相对标准偏差(RSD)分别为2.07%、5.61%、2.38%和5.08%。此外,向模拟水样加入50 mg/L的COD标准溶液后,重复上述实验,测得加标后的水样COD及对应的加标回收率表明,含余氯的水样在测定COD前采用硫酸亚铁铵进行还原处理是一种有效消除余氯干扰的方法。有研究<sup>[9]</sup>针对ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>对COD测定的干扰提出使用一种亚硫酸盐体系进行还原消除,这与本研究的解决思路相似,不同的是使用亚硫酸盐体系时建议采用的处理温度为60℃,并需控制水中ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度低于5 mmol/L,反应时间为20 min。而本研究只需在室温条件即可进行,且对处理水样的余氯浓度不作限制。需要说明的是,由于本研究检测水样的

数量和条件有限,余氯干扰COD测定的还原消除法还需要基于后续实验进一步优化。

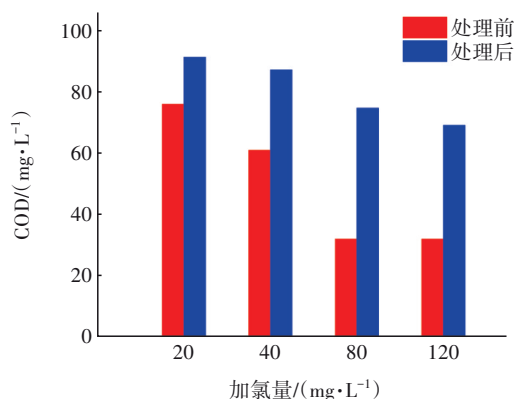


图5 加氯模拟水样还原处理前后的COD测定值

Fig.5 Measured COD values of the chlorinated simulated water samples with or without reduction treatment

### 3 结论

① 余氯的存在会使得水样COD测定值降低,1 mg/L的余氯会导致模拟水样和实际水样的COD测定值分别下降0.96和0.49 mg/L。加氯静置30 min后模拟水样中的余氯浓度基本等于理论加氯量,且模拟水样和实际水样的TOC均未发生明显变化,表明余氯并未真正矿化水中的有机物,仅在检测过程中掩蔽了COD。

② 对于快速密闭消解法,余氯替代Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>与

有机物发生氧化反应从而减少了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的消耗量,这是导致COD测定值降低的一个重要原因;对于哈希消解分光光度法,余氯在350 nm的吸光度造成低量程COD测定方法存在一定偏差。消解过程一方面可以排除水样本身带来的吸光度干扰,但另一方面会促使余氯与水中有机物反应生成新的吸光物质,导致溶液吸光度增大,COD测定值降低。此外,水样的pH对COD测定中余氯干扰的影响可忽略。

③ 采用硫酸亚铁铵还原水样中的余氯可以提高COD测定结果的准确性,其中硫酸亚铁铵的投加量可通过与余氯反应的化学计量比例确定。对4种余氯浓度(20、40、80、120 mg/L)的水样进行还原消除后,COD测定结果的RSD分别为2.07%、5.61%、2.38%和5.08%,加标回收率的实验结果分别为88.4%、92.8%、94.8%和90.0%,表明水样在测定COD前采用硫酸亚铁铵进行还原处理是一种有效消除余氯干扰的方法。

#### 参考文献:

- [1] 缪佳,陈开榜,朱佳,等. 氯酸盐对电镀废水COD检测的掩蔽机理初步分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 80-84.  
MIU Jia, CHEN Kaibang, ZHU Jia, *et al.* Preliminary analysis of masking mechanism of chlorate on COD detection in electroplating wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(23): 80-84 (in Chinese).
- [2] 王亚林,徐乾前,章琴琴.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 对COD测定的干扰及消除研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(12): 52-56, 60.  
WANG Yalin, XU Qianqian, ZHANG Qinqin. Study on the interference of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on COD test and the correction method [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(12): 52-56, 60 (in Chinese).
- [3] 李小燕,邹绍锋,王瑜,等. 浅析氯离子对化学需氧量测定的影响[J]. 石油化工应用, 2021, 40(6): 119-122.  
LI Xiaoyan, ZOU Shaofeng, WANG Yu, *et al.* Analysis of the influence of chloride ion on the determination of chemical oxygen demand [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2021, 40(6): 119-122 (in Chinese).
- [4] 张森,李文涛,连军锋,等. 紫外/氯工艺去除煤化工高盐废水中有机物的研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(21): 82-88.  
ZHANG Miao, LI Wentao, LIAN Junfeng, *et al.* UV/chlorination process for the removal of organics in high salinity wastewater from coal chemical industry [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(21): 82-88 (in Chinese).
- [5] 赵靖,魏慧贤,高海燕,等. 废水COD测定中Cl<sup>-</sup>干扰排除方法研究[J]. 应用化工, 2017, 46(8): 1630-1634.  
ZHAO Jing, WEI Huixian, GAO Haiyan, *et al.* Cl<sup>-</sup> interference elimination method in the COD measurement of wastewater [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(8): 1630-1634 (in Chinese).
- [6] 姚亮,杨丹丹,蔺亚宁. 哈希比色法与重铬酸钾法测定水中COD的对比分析[J]. 油气田环境, 2012, 22(5): 62-64.  
YAO Liang, YANG Dandan, LIN Yaning. Comparison study on COD determination by Hash colorimetry and dichromate titration [J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2012, 22(5): 62-64 (in Chinese).
- [7] 肖方,高江林,郑广宏,等. 次氯酸钠处理甲基橙废水的试验研究[J]. 生物化工, 2020, 6(4): 108-109, 113.  
XIAO Fang, GAO Jianglin, ZHENG Guanghong, *et al.* Experimental study on methyl orange-containing wastewater treatment by sodium hypochlorite [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2020, 6(4): 108-109, 113 (in Chinese).
- [8] 张欣,衣守志,陈辉霞,等. 次氯酸钠氧化降解碱性玫瑰精生产模拟废水研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(8): 887-890.  
ZHANG Xin, YI Shouzhi, CHEN Huixia, *et al.* Study on oxidation degradation of simulated rhodamine B wastewater by sodium hypochlorite [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(8): 887-890 (in Chinese).
- [9] XIAO H J, YAN W, ZHAO Z K, *et al.* Chlorate induced false reduction in chemical oxygen demand (COD) based on standard dichromate method: countermeasure and mechanism [J]. *Water Research*, 2022, 221: 118732.

作者简介:王文琦(1998-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,研究方向为水处理高级氧化技术。

E-mail: 1143179741@qq.com

收稿日期:2023-02-14

修回日期:2023-03-26

(编辑:沈靖怡)