

文章编号:1001-6112(2012)S1-0084-03

标准曲线校正法 在塔河油田高氯废水 COD 测定中的应用

王博远, 陈红霞

(中国石化西北油田分公司环境监测站, 新疆轮台 841600)

摘要:塔河油田废水中 Cl^- 含量高, 对化学需氧量(COD)的测定产生干扰。文章介绍了一种重铬酸盐法测定油田高氯废水 COD 的改进方法——标准曲线校正法。该方法在不加掩蔽剂 HgSO_4 的条件下, 延后催化剂 Ag_2SO_4 的加入时间, 首先测定含氯水样中 Cl^- 与有机物共同产生的 COD 值(COD_0), 再根据水样中 Cl^- 含量, 查 COD- Cl^- 标准曲线求出 Cl^- 对应的 COD 值(COD_{Cl^-}), 最后求出水样的 COD 值: $\text{COD}_{\text{实测}} = \text{COD}_0 - \text{COD}_{\text{Cl}^-}$ 。经过验证该方法操作简单、准确度高、精密性好, 同时还可避免汞污染环境。

关键词: COD; 氯离子; 标准曲线校正法; 塔河油田

中图分类号: TE45

文献标识码: A

Application of standard curve correction in COD determination of wastewater rich in chlorine in Tahe Oil Field

Wang Boyuan, Chen Hongxia

(Environmental Monitoring Station, SINOPEC Northwest Company, Luntai, Xinjiang 841600, China)

Abstract: The wastewater from the Tahe Oil Field is rich in chloride ion, influencing the COD determination. A standard curve correction method by means of dichromate was introduced in this paper so as to solve the above-mentioned problem. Without the masking agent HgSO_4 and postponing the accession time of the catalyst Ag_2SO_4 , we first determined the generated COD value (COD_0) of chlorine ions and organic compounds in chlorinated water samples. And then, based on the chloride ion content in water samples, we obtained the corresponding COD value of chloride ion (COD_{Cl^-}) according the COD- Cl^- standard curves. Finally, we calculated the COD value of water samples: $\text{COD}_{\text{measured}} = \text{COD}_0 - \text{COD}_{\text{Cl}^-}$. This method has been proved simple, accurate and precise, and can prevent the environmental pollution of mercury.

Key words: COD; chloride ion; standard correction curve method; Tahe Oil Field

塔河油田地区天然水体中 Cl^- 含量较高, 加上油田开采酸压过程加入大量盐酸, 导致废水中 Cl^- 含量极高, 塔河油田工业废水中 Cl^- 平均含量达 1.32×10^5 mg/L, 最高达到 1.82×10^5 mg/L, 其中 COD 与 Cl^- 的质量浓度比值一般为 3 : 10 左右。采用国标重铬酸盐法测定该类水样 COD 时, Cl^- 的影响较大。其原因是, 水中的 Cl^- 极易被氧化剂氧化, 使氧化剂消耗量增加, 严重影响测定结果。根据王金钟等人研究表明^[1], 目前采用的 GB11914-89《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》仅适用于含 Cl^- 质量浓度不大于 1 000 mg/L (稀释后) 的水样^[2]。对于塔河油田高氯低 COD 的废水, 采用国家标准方法所测得的结果误差较大。本文拟采用标

准曲线校正法测定塔河油田高氯废水中的 COD。

1 采用标准曲线校正法测定 COD

研究表明, 氯离子对 COD 值的影响基本稳定且呈一定线性^[1], 因此, 可以采用标准曲线校正法去除 Cl^- 的干扰。该法步骤: 用氯化钠配制不同 Cl^- 质量浓度的水样, 不加掩蔽剂, 测出其 COD 值, 并绘制 COD- Cl^- 标准曲线^[1]。实测水样时, 先在不加掩蔽剂的情况下, 测定水样中 Cl^- 与有机物共同产生的表观 COD 值(COD_0), 另取一份测出其中 Cl^- 的含量, 查 COD- Cl^- 标准曲线求出 Cl^- 对应 COD 值(COD_{Cl^-}), 最后求出水样的 COD 值: $\text{COD}_{\text{实测}} = \text{COD}_0 - \text{COD}_{\text{Cl}^-}$ ^[1,3]。

本文拟采用标准曲线校正法校正高氯废水中

收稿日期: 2011-12-28; 修订日期: 2012-03-19。

作者简介: 王博远(1987—), 男, 助理工程师, 从事环境监测方向相关研究。E-mail: 1258761@qq.com。

Cl⁻对 COD 的影响。为验证标准曲线校正法对消除 COD 测定中 Cl⁻影响的效果,本文用已知质量浓度的自配溶液模拟塔河油田高氯废水。

1.1 实验方法

根据上文所述原理设计如下实验方案:

(1) 测定 Cl⁻ 氧化速度,以确定 Cl⁻ 被完全氧化的时间。测定的样品为分析纯 NaCl 水溶液,由于 Cl⁻ 与催化剂 Ag₂SO₄ 作用产生沉淀而影响测定结果,所以本次测定中不加 Ag₂SO₄;

(2) 不同质量浓度 Cl⁻ 对应 COD 值的测定 ($COD_{Cr(Cl)}$);

(3) 水样表观 COD 值的测定,为避免 Cl⁻ 与催化剂产生沉淀而影响测定结果,测定时要在确定 Cl⁻ 被完全氧化后方可加入催化剂 Ag₂SO₄;

(4) 水样中 Cl⁻ 质量浓度的测定;

(5) 水样实际 COD 值的计算,表观 COD 减去 Cl⁻ 所对应的 $COD_{Cr(Cl)}$ 得出水样的实际 COD。

1.2 Cl⁻ 氧化速度的测定

取 5 份 Cl⁻ 质量浓度为 20 000 mg/L 的 NaCl 溶液 20 mL 于 250 mL 磨口回流锥形瓶中,按重铬酸盐法^[2]测定 COD 值的加热回流方法(不加掩蔽剂)分别加热回流 10, 20, 30, 60, 120 min, 冷却后,用 20~30 mL 蒸馏水冷凝管上端冲洗冷凝管,取下锥形瓶,用水稀释至 140 mL 左右。溶液冷却后,加入 3 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液(用重铬酸钾标准溶液标定)滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点^[2,4]。同时,用重蒸馏水代替水样做空白试验。COD 值计算公式^[2]:

$$COD_{Cr(Cl)}(\text{mg/L}) = [C(V_0 - V_1) \times 8\ 000] / V$$

式中: C 为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L; V_0 为滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL; V_1 为滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL; V 为水样的体积, mL; 8 000 为 $1/4O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

1.3 COD-Cl⁻ 标准曲线的绘制

取一组不同 Cl⁻ 质量浓度的氯化钠溶液 20 mL 于 250 mL 磨口回流锥形瓶中,按 1.2 中的方法加热回流 60 min, 不加掩蔽剂,测定其 COD 值 ($COD_{Cr(Cl)}$),并以 Cl⁻ 质量浓度为横坐标, $COD_{Cr(Cl)}$ 为纵坐标绘制 COD-Cl⁻ 标准曲线^[6]。

1.4 表观 COD 值的测定

取 20 mL 水样于 250 mL 磨口回流锥形瓶中,按 1.2 中的要求加热回流 60 min 后停止加热。略

冷却后,加入 0.3 g 的 Ag₂SO₄,继续回流 1.5 h,冷却后测定其 COD 值^[4]。

1.5 Cl⁻ 的测定

依照国标硝酸银滴定法^[5],吸取 50 mL 水样置于锥形瓶中,另取一锥形瓶加入 50 mL 蒸馏水做空白试验,调节水样 pH 值至 6.5~10.5,加 1 mL 铬酸钾溶液,用硝酸银标准溶液(用氯化钠标准溶液标定)滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为终点;同法做空白滴定^[5]。

2 结果讨论

2.1 Cl⁻ 的氧化速度

依据实验得出 Cl⁻ 氧化速度随时间变化图(图 1)。由图 1 所示,Cl⁻ 被重铬酸钾氧化,60~120 min 回流时间测得的结果没有明显变化^[4]。为确保 Cl⁻ 被完全氧化,本文建议 Cl⁻ 完全氧化时间为 60 min。

2.2 COD-Cl⁻ 标准曲线绘制

Cl⁻ 质量浓度不同的 NaCl 溶液消解测定结果如下表 1 所示,根据表 1 结果绘制 $COD_{Cr(Cl)}$ 与 Cl⁻ 质量浓度的关系曲线(图 2)。

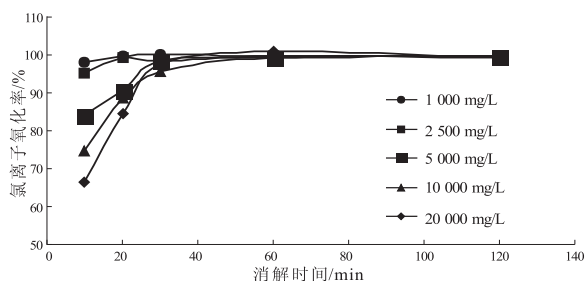


图 1 氯离子氧化速度随时间变化趋势

Fig. 1 Oxidation rate vs. time of chloride ion

表 1 不同 Cl⁻ 质量浓度所测的 $COD_{Cr(Cl)}$

Table 1 Measured $COD_{Cr(Cl)}$ in different Cl⁻ concentrations

$\rho(\text{Cl}^-)$	1 000	2 500	5 000	10 000	15 000	20 000
$COD_{Cr(Cl)}$	26	63	115	219	325	427

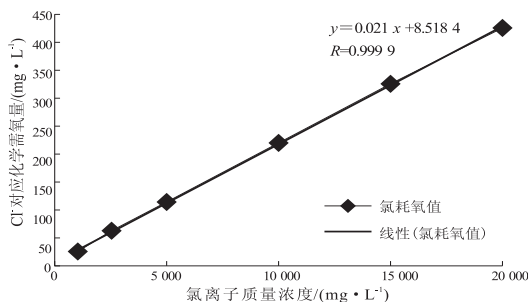


图 2 COD-Cl⁻ 标准曲线

Fig. 2 COD-Cl⁻ standard curve

表2 标准曲线校正法测定结果

Table 2 Determination results of standard curve correction method

混合水样	理论值/(mg·L ⁻¹)		表观 COD _{Cr} 值/ (mg·L ⁻¹)	计算值/(mg·L ⁻¹)		相对误差/ %
	$\rho(\text{Cl}^-)$	COD _{Cr}		COD _{Cr(Cl)}	COD _{Cr}	
1	1 000	250	274	27	247	-1.2
2	2 500	250	304	60	244	-2.4
3	5 000	250	357	115	242	-3.2
4	10 000	250	465	225	240	-4.0
5	15 000	250	573	335	238	-4.8
6	20 000	250	681	449	232	-7.6
7	1 000	500	525	27	498	-0.4
8	2 500	500	556	60	496	-0.8
9	5 000	500	610	115	495	-1.0
10	10 000	500	715	225	490	-2.0
11	15 000	500	821	335	486	-2.8
12	20 000	500	923	449	474	-5.2

由图2并结合图2拟合的方程式可以看出, Cl⁻质量浓度与其对应的 COD_{Cr(Cl)}绘制的COD-Cl⁻标准曲线有很好的线性关系。图2拟合的方程式显示, Cl⁻被氧化的比例恒定,且曲线相关系数可达0.9999。

2.3 实样测定结果分析

用COD标准溶液和分析纯NaCl(以近似塔河油田废水COD与Cl⁻质量浓度的比值)配制COD_{Cr}理论值为250 mg/L, Cl⁻含量分别为1 000, 2 500, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000 mg/L的混合水样6个; COD_{Cr}理论值为500 mg/L, Cl⁻含量分别为1 000, 2 500, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000 mg/L的混合水样6个,用标准曲线校正法测定其COD值,测定结果见表2。

由表2可知, COD_{Cr}理论值为250 mg/L组的相对误差值在-1.2% ~ -7.6%之间,平均为-1.9%; COD_{Cr}理论值为500 mg/L组的相对误差值在-0.4% ~ -5.2%之间,平均为-3.9%。该实验中12个样品的平均相对误差-2.9%;样品的最大相对误差小于10%。由此可见,该方法的准确性较高。COD_{Cr}理论值为250 mg/L组的相对标准偏差为1.94%, COD_{Cr}理论值为500 mg/L组的相对标准偏差为3.3%,由此说明该方法测定的稳定性较好,测定精密度较高。

3 结论

1)用标准曲线校正法测定高氯废水中COD,准确度好,精密度较高。实验所得测定结果平均相对误差-2.9%,最大相对误差小于10%,相对标准偏差小于4.0%。

2)该方法原理清晰明了,操作简单,使用国标重铬酸盐法现有设备即可,不需要添加特殊装置,易于掌握。

3)该方法取消了隐蔽剂HgSO₄的使用,消除了测定过程中因HgSO₄的使用而向环境中排放含汞废水,减轻了环境污染,同时也节约了测定的成本。

4)本方法要求Cl⁻氧化完全,实验条件与操作人员操作的不同会影响Cl⁻的氧化程度,因此该方法适宜在实验条件和操作人员稳定的条件下使用^[1]。

参考文献:

- [1] 王金钟,李啸龙,毕钦祥,等. COD测定中氯离子干扰的影响与消除[J]. 水质监测,2009(12):66-67.
- [2] 中华人民共和国国家标准. GB11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京:中国标准出版社,1990.
- [3] 魏宝梅,邓娟华. COD测定中消除氯离子干扰的方法[J]. 黑龙江科技信息,2008(36):24.
- [4] 陈志军. 高氯水体中COD测定的氯耗氧曲线校正法分析[J]. 盐湖研究,2009,17(3):32-35.
- [5] 中华人民共和国国家标准. GB11896-89 水质氯化物的测定 硝酸银滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2002.

(编辑 黄娟)