

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.01.018

屏蔽氯离子干扰高盐榨菜废水中 COD 的测定方法

郭劲松^{1,2}, 林佳琪¹, 方芳¹, 朱友利¹, 鲍振国¹

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045;
2. 中国科学院 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 401122)

摘要:高盐废水中氯离子的存在会严重干扰 COD 的测定,因此,如何屏蔽氯离子干扰准确测定其 COD 的难点之一。为研究高盐榨菜废水中更为准确的 COD 测定方法,实验中采用了 2 种屏蔽氯离子的方法:硫酸汞屏蔽法和硝酸银屏蔽法,屏蔽后再通过传统回流冷凝法来测定实验模拟配水水样中的 COD,并比较两种方法的屏蔽效果。结果表明:硫酸汞屏蔽法的最佳 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 值为 40,此时误差最小,为 1.43%,硝酸银滴定法的误差为 0.21%,得出硝酸银屏蔽法的屏蔽效果较好;再分别用这两种方法屏蔽榨菜废水中的氯离子后测定其 COD 值,结果显示两种方法测定的 COD 相差了 20 mg/L,而硫酸汞屏蔽法更适合于榨菜废水中 COD 的测定。综合以上 2 种方法的屏蔽特点,采用先用硝酸银滴定氯离子浓度,再添加少量的硫酸汞的联合方法测定榨菜废水中的 COD 值,结果表明此方法更可靠。

关键词:化学需氧量;硫酸汞; Cl^- 浓度;屏蔽;硝酸银;榨菜废水

中图分类号:X830.2

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2014)01-117-06

The chloride mask in COD determination of pickled mustard wastewater with high salt

GUO Jingsong^{1,2}, LIN Jiaqi¹, FANG Fang¹, ZHU Youli¹, BAO Zhenguo¹

(1. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing, 401122, China)

Abstract: Chlorides in the wastewater with high salt seriously interrupts the determination of chemical oxygen demand(COD). Therefore, chloride mask in wastewater has been an important and difficult issue in recent years. In the present work, experiment design is used for more accurate and precise COD determination method of pickled mustard wastewater. Two methods for masking chloride are adopted: HgSO_4 masking method and AgNO_3 masking method. After masking chloride, use the traditional reflux digestion method to test COD in the experimental sample. The results show that when the ratio of HgSO_4 to Cl^- is 40, the chloride mask results in a minimum error of 1.43%, and the minimum error is 0.21% when AgNO_3 is used. Obviously, AgNO_3 masking method is superior to HgSO_4 masking method. However, when these two methods are used in pickled mustard wastewater, there is a COD value difference of 20 mg/L and HgSO_4 masking method is more accurate. By considering the characteristics of the two methods above, a combined method is proposed, which AgNO_3 is added equivalently according to

收稿日期:2013-08-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51278509)

作者简介:郭劲松(1963-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事水污染控制理论与技术文献的研究,(E-mail) guo0768@cqu.edu.cn。

the concentration of Cl^- first, and then a few amounts of HgSO_4 are added to prevent the free Cl^- in wastewater. The facts show that combined method is more reliable.

Key words: chemical oxygen demand; mercuric sulfate; concentration of Cl^- ; mask; silver nitrate; pickled mustard wastewater

榨菜的制备需要大量盐腌渍,其废水中通常含有很高浓度浓度的 Cl^- (一般为几万到几十万 mg/L),其对 COD 值(COD 是指在酸性条件下,以硫酸银为催化剂,用重铬酸钾所能氧化的那部分有机物的当量的氧量)的测定干扰十分显著,因为氧化剂重铬酸会氧化氯离子,如式(1):



氯离子的存在消耗了氧化剂,导致 COD 值偏高。如何降低或消除氯离子的影响,是近年来国内外研究高盐情况下 COD 测定的难点之一。

目前国内 COD 的测定方法主要分为传统回流冷凝方法(GB11914—89^[1])、传统方法的改进法、COD 快速消解测定仪以及碱性高锰酸钾法。这些方法测定时间长、药耗量大,二次污染严重。自 2005 年开始,国外出现了微波消解法^[2], Domini 等^[3]优化微波消解法,提出超声波辐射消解法。国内袁英贤等^[4]把微波消解和分光光度计相结合,提出微波消解一分光光度法,节省时间又简化操作。且产生的废酸量少于传统法,二次污染问题明显较传统法低^[5],说明微波消解是 COD 测定今后的一种发展趋势。

高盐废水中 COD 的测定方法有硫酸汞添加法、硝酸银—硫酸铬钾代替硫酸汞法^[6-7]、氯耗氧曲线校正法^[8]、氯气校正法^[9]、银柱法^[10]等。国外测 COD 的方法与国内标准方法的原理一致,依据《水和废水检验标准方法》(APHA, 1999)^[11],均为回流法。伦敦帝国理工学院的 Vyrides 与 Stuckey^[12]研究高盐低 COD 的废水,根据邻苯二甲酸氢钾与重铬酸钾的二级反应:

$$-d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/dt = kn[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Org}], \quad (2)$$

$$-d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/dt = kn[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Cl}^-], \quad (3)$$

认为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Cl^- 的反应速率比与有机物的反应速率低,得出增加有机物浓度会降低氯离子干扰,重铬酸钾会更倾向于与有机物反应;或降低 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度,使其只与有机物反应,由此限制氯离子干扰。

以上研究都能在一定范围内测定含盐水样的 COD 值,但是在样品测试前并不清楚其中的有机物含量是很多方法实际应用的障碍,也是如今测试方法不可避免的难点。

鉴于目前高盐废水中 COD 测定方法的研究状

况,本实验采用 GB11914—1989 来测定 COD,通过比较 2 种屏蔽氯离子的方法——硫酸汞屏蔽法和硝酸银屏蔽法,以获得更为准确的屏蔽方法,并用于榨菜废水中 COD 的测定,以期为榨菜废水中 COD 的精确测定提供理论支撑。

1 仪器与试剂

1.1 主要仪器

全玻璃回流装置:250 mL 标准磨口圆底烧瓶,接入 300 mm 的回流冷凝管,冷凝管顶端倒扣一个 100 mL 的烧瓶,以防加热时蒸发的水汽从顶端溢出。

加热装置:电炉。

滴定装置:50 mL 酸式滴定管,50 mL 棕色滴定管,250 mL 锥形瓶。

1.2 试剂与实验水样

COD 测试试剂:邻苯二甲酸氢钾溶液($C(\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824 \text{ mmol/L}$);氯化钠标准溶液($C(\text{NaCl}) = 0.0141 \text{ mol/L}$, $C(\text{Cl}^-) = 500 \text{ mg/L}$)。

消解液:重铬酸钾标准溶液($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.10 \text{ mol/L}$)。

催化剂:硫酸银—硫酸试剂($C(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ g/L}$, H_2SO_4);硫酸亚铁铵标准溶液($C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.10 \text{ mg/L}$);1,10-菲绕啉指示剂($C = 15 \text{ g/L}$)。

屏蔽 Cl^- 试剂:硫酸汞 HgSO_4 ,硝酸银标准溶液($C(\text{AgNO}_3) = 0.0141 \text{ mol/L}$)。

实验模拟水样含 500 mg/L Cl^- 的标准 COD 值为 200 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液。

实际榨菜废水:根据《GB11896—89 水质》^[13]测得废水中含 Cl^- $8.90 \times 10^4 \text{ mg/L}$,由于氯离子质量浓度太高,实验测定时应先作定量稀释 200 倍,稀释后含 Cl^- 445 mg/L ,一定程度上减缓了氯离子的干扰,测量结果也会具有较高准确度。

2 实验方法

准确取 20 mL 含 Cl^- 的邻苯二甲酸氢钾模拟水样加入圆底烧瓶中,此时水样中 Cl^- 为 $0.02 \text{ L} \times 500 \text{ mg/L} = 10 \text{ mg}$,再加入 10 mL 重铬酸钾溶液和一定量的屏蔽剂,混匀。然后加入 30 mL 催化剂硫酸银,在加热沸腾下消解 2 h,冷却后用硫酸亚铁铵

标液滴定得出 COD 值。

根据不同的屏蔽剂,屏蔽氯离子分为 HgSO_4 屏蔽法和 AgNO_3 屏蔽法 2 种方法。

2.1 HgSO_4 屏蔽法

按 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 质量比为 0、10、20、40、60 分别将 0、100、200、400、600 mg 的 HgSO_4 加入模拟水样,混合均匀后,再按回流冷凝法操作。

其反应原理为 Cl^- 与 HgSO_4 形成既难离解而又可溶的 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$,可以消除 Cl^- 的干扰。



此反应属可逆反应,为使氯离子最大限度地被硫酸汞络合,比较不同 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 倍比下 COD 的测定结果,得出 HgSO_4 与 Cl^- 的最佳倍数。

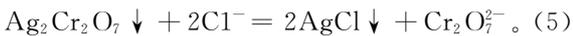
2.2 AgNO_3 屏蔽法

先在水样中加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液,然后用硝酸银溶液对模拟水样进行滴定至出现砖红色沉淀为止,再按标准回流冷凝法操作。

加热回流 2 h 后,若溶液仍有砖红色沉淀,再加入数滴氯化钠至砖红色沉淀刚好消失为止,然后进行 COD 测定,消除 Cl^- 的干扰。

反应原理为 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$,这一过程主要是消除溶液中 Cl^- 干扰。

$2\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \downarrow$ (砖红),证明 Cl^- 沉淀完全。



这一过程主要是释放 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,因为 AgCl 的溶度积为 1.8×10^{-10} ,比 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的溶度积 2.0×10^{-7} 小,所以这种转化完全可以实现。

通过以上 2 种方法的屏蔽实验,比较 2 种屏蔽方法的效果并用于榨菜废水中 COD 的测定。

3 实验结果与讨论

3.1 重铬酸钾氧化法

为绘制回流冷凝法的标准曲线,配制了 9 个不同浓度的标准溶液(50、100、150、200、250、300、350、400、500 mg/L)进行测定,结果如表 1 和图 1 所示。

由表 1 和图 1 可知,无氯离子干扰时,COD 为 50~500 mg/L 的绝对误差为 -6.13~5.1 mg/L,相对误差为 -1.23%~2.66%,符合 GB 11914-89 中的标准偏差小于 20 mg/L,相对标准偏差小于 4.0%的要求。

表 1 不含氯离子的 COD 值

标准 COD 值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	实测 COD 值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	绝对 误差	相对误差/ %
50	51.33	1.33	2.66
100	100.99	0.99	0.99
150	151.02	1.02	0.68
200	205.13	5.13	2.57
250	249.00	-1.00	-0.40
300	303.46	3.46	1.15
350	355.10	5.1	1.46
400	402.02	2.02	0.51
500	493.87	-6.13	-1.23

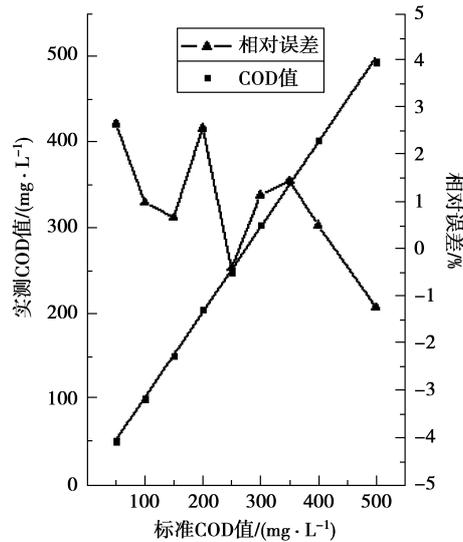


图 1 COD 标准曲线 ($y=0.99x+3.38, r^2=0.9994$)

3.2 硫酸汞屏蔽氯离子干扰的实验

硫酸汞屏蔽氯离子干扰实验的结果如表 2 所示。

表 2 硫酸汞屏蔽 Cl^- 实验结果

$\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 倍数	测得 COD 值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准 COD 值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	绝对误差/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/ %
0	229.51	200	29.51	14.75
10	207.74	200	7.74	3.87
20	204.50	200	4.50	2.25
40	202.87	200	2.87	1.43
60	203.25	200	3.25	1.63

由表 2 可知,除了第 1 组实验未添加 HgSO_4 外,其余 4 组按不同 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 倍比设计。增加硫酸汞浓度,COD 测定值的相对误差减小,尤其 40 倍时达最小,而 60 倍时与 40 倍时的测定值相差不明显,再增加硫酸汞也不会有显著差别,所以最佳 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 倍数为 40,此时相对误差为 1.43%,且 2~5 组实验的相对误差均在 4% 以下。说明传统的硫酸汞屏蔽法对于 COD 为 200 mg/L、氯离子为 500 mg/L 时的水样测定较为有效准确。局限在于此法中硫酸汞具有毒害性,对环境造成的二次污染严重。

有时用硫酸汞屏蔽氯离子时不容易得到较好的测定精确度,这是因为有研究指出在 Cl^- 质量浓度 $< 20\ 000\ \text{mg/L}$ 或 $\text{Cl}^-/\text{COD} < 20^{[15]}$ 的废水中测 COD 才会比较准确,而本实验水样 Cl^- 质量浓度只有 500 mg/L。

理论上,重铬酸钾完全氧化 1 mg Cl^- 要消耗 0.266 mg 的 COD^[16]。本实验结果却与此数值差异较大,如表 2 第 1 组实验中,不添加硫酸汞时,得出含盐模拟水样的表观 COD 值为 229.51 mg/L。表面上看,是水样中 500 mg/L 的氯离子消耗多余的 29.51 mg/L,相当于 1 mg 氯离子实际才消耗 0.059 mg COD,与理论值 0.266 mg 相差了 4.5 倍。

为寻找原因,参考邢长城等^[15]的研究,与本实验结果作比较。文献中采用快速消解法(催化剂为 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$)测定高氯废水 COD 时,如表 3,模拟水样为邻苯二甲酸氢钾标准溶液(COD = 500 mg/L),加入一定质量浓度梯度的 Cl^- 。作者根据图 2 圈中的数字得出了氯耗 COD 曲线,并由此得出:完全氧化 1 mg Cl^- 要消耗 0.237 mg COD,此结果与理论值 0.266 mg 接近,但作者未指明如何扣除催化剂硫酸银与氯离子反应的影响。因此,需进一步加深对邢长城等的研究的学习和探讨,以更充分的机理研究对实验进行分析。

Cl^- 加入量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	500	1 000	2 000	4 000	10 000
COD测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	514.5	632.0	751.5	998.0	1 460.3	2 361.2
绝对误差		14.5	117.5	237.0	470.0	945.8
相对误差/%		2.8	22.8	46.1	91.4	189.1

图 2 文献^[15]中生活污水的 COD 在不同 Cl^- 含量下的测定值

其实在本实验中,多余的 29.51 mg/L 并不能真正代表模拟配水水样中 500 mg/L 氯离子所消耗的 COD。因为在回流过程中加入的 30 mL 催化剂 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中含有 207.44 mg 银,若硫酸

银全部解离成 Ag^+ :



从式(6)可换算得出,理论上 207.44 mg 的 Ag^+ 可以与 68.27 mg Cl^- 生成 AgCl 沉淀。实验中 20 mL 模拟配水水样中含 500 mg/L Cl^- ,只含 10 mg Cl^- ,可知 207.44 mg Ag^+ 相对于 10 mg Cl^- 过量, Cl^- 应该全部沉淀为氯化银。但是还残留了氯离子消耗多余的 29.51 mg/L 的 COD,这可能是因为 Ag_2SO_4 在浓硫酸溶液中 Ag^+ 只是部分解离,所以只沉淀了水样中部分的 Cl^- ,剩余的氯离子则被强酸性介质中的重铬酸钾氧化,从而产生干扰。

所以如何在测定含盐废水 COD 时,准确地通过计算扣除那部分氯离子的干扰,以得到实际废水 COD 值的方法值得商榷。也有研究^[17]指出催化剂可以用硫酸镍代替硫酸银,硫酸镍不会与氯离子反应,适用于高氯废水的测定。

3.3 硝酸银屏蔽氯离子干扰的实验

通过硝酸银滴定模拟水样,回流冷凝,测得 COD 值为 199.59 mg/L,绝对误差 0.41 mg/L,相对误差 0.21%,此结果明显小于硫酸汞误差最小值 1.43%,所以从这点可以推出硝酸银沉淀法优于硫酸汞添加法。

另外硫酸汞添加法不如硝酸银滴定法的原因还在于即使添加硫酸汞,氯离子也不能全部屏蔽。Canelli 等^[14]曾研究在 HgSO_4 存在的情况下,氯电极随 NaCl 增加的响应,结果发现当氯离子从 100 mg/L 增至 1 g/L 时,氯电极的电位从 230 mV 降到 170 mV。这证明即使 HgSO_4 可以屏蔽氯离子,但不能屏蔽全部游离的氯离子。硝酸银则可以与水中氯离子全部反应,而且氯化银沉淀解离度相当小,因此可以达到几乎 100% 的屏蔽。

值得注意的是硝酸银滴定时终点的要求是出现棕红色沉淀($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\downarrow$)。在本实验中,滴定终点虽然较为明确,但很容易滴定过量。不过即使稍微过量导致生成较多的重铬酸银沉淀,但在回流 2 h 后,也大致看不见棕红色沉淀,因为重铬酸银在加热时会分解,再度生成重铬酸,所以整体上重铬酸钾浓度并没有改变,由此保持较高的精确度。所以,此法的另一优越性在于滴定时操作要求较为宽松,回流冷凝完后只要不出现棕红色沉淀,则结果仍然精确。避免滴定过量的另一解决方法便是首先测出水样中氯离子的含量,再向待测水样中加入当量的硝酸银,使其刚好反应完全。

3.4 屏蔽榨菜废水中氯离子干扰的实验

首先采用硫酸汞添加法屏蔽废水中氯离子的干

扰,测定榨菜废水中的 COD。由 3.2 节,实际榨菜废水稀释 200 倍后的氯离子质量浓度为 445 mg/L,与 3.2 节模拟配水水样中的 500 mg/L 相近,所以采用 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 最佳倍比为 40,测得的 COD 值为 200.4 mg/L。

另外采用硝酸银沉淀法屏蔽废水中氯离子的干扰。榨菜废水稀释 200 倍后的 pH 为 5.44,用 NaOH 调节至 7.00。硝酸银滴定屏蔽废水中氯离子后,经过重铬酸钾回流法,测定废水 COD 为 182.19 mg/L。值得一提的是在滴定实际榨菜废水过程中,滴定过程会出现终点推迟的情况,这与 3.2 节中滴定邻苯二甲酸氢钾模拟水样的情况有所不同。分析认为榨菜废水中含有细小的带负电荷的有机物胶体,当硝酸银过量时, Ag^+ 会吸附在 AgCl 沉淀上,使氯化银沉淀显正电性,带正电的氯化银会与带负电的有机物胶体聚合沉淀,延迟滴定终点,同时造成水中有机物浓度降低,最后导致测定的 COD 偏低;还有另一种可能^[18]是氯化银会与水中有机物形成共沉淀。可见,硝酸银的滴定量在实际废水 COD 的测定中至关重要。

而 HgSO_4 屏蔽 Cl^- 时生成的络合物 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 呈负电性,不会与水中有机物胶体反应,所以硫酸汞屏蔽法屏蔽实际榨菜废水氯离子的结果比硝酸银屏蔽法更为精确。硫酸汞屏蔽后测得废水的 COD 值 200.4 mg/L,与硝酸银屏蔽后废水的 COD 值为 182.19 mg/L 相差 20 mg/L 左右。按 3.2 节表 2 “ $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 40$ ” 时,其模拟水样 (COD = 200 mg/L, $C(\text{Cl}^-) = 500 \text{ mg/L}$) 1.43% 的误差计,矫正后 COD 为 197.53 mg/L。再次说明硝酸银滴定时 AgCl 的确与榨菜废水有机物胶体发生吸附,致使测得的 COD 值偏低了。

从 3.2、3.3 节的实验结果和分析中也可以看出:采用硫酸汞添加法时,废水 COD 值普遍偏大,因为 Canelli^[14] 采用氯电极分析发现 HgSO_4 可以屏蔽氯离子,但是仍存在游离的氯离子,从而使 COD 值偏大;而采用硝酸银滴定法时,有机物与氯化银形成共沉淀,COD 普遍偏小。

由上述,本研究设计了这 2 种方法相结合,以减小实验误差。实验采用先硝酸银滴定,再添加硫酸汞的联用方法。首先,为避免过量氯化银与有机物吸附沉淀,即避免硝酸银滴过量,采用当量硝酸银添加法。根据 20 mL 水样中氯离子的含量 445 mg/L,向榨菜废水中加入当量的硝酸银,使氯离子完全反应沉淀,再加入少量硫酸汞,以防止有多余游离的氯离子与重铬酸钾反应。经回流冷凝测得此时 COD

为 197.98 mg/L,与硫酸汞屏蔽氯离子后废水的 COD 测定结果相差不大,且与其矫正结果几乎相等。此联合方法较硫酸汞单独屏蔽法的优点在于硫酸汞的添加量大量减少:在硫酸汞屏蔽法中最佳倍比 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 40$ 时,投加到榨菜废水中的硫酸汞量为 0.356 g,而在联合方法中只需投加不到 0.1 g 便足够。所以,联合方法更可靠,故而可行。

4 结 论

1) 硫酸汞屏蔽法在测含 Cl^- 模拟水样中,按不同 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 倍比来屏蔽 Cl^- ,其相对误差均在 4% 以下。随着硫酸汞浓度的增加,COD 值的相对误差逐渐减小且在 40 倍时达最小,所以最佳倍数为 40 倍,相对误差为 1.43%。

2) 采用硝酸银屏蔽法进行含 Cl^- 模拟水样的测定。测得绝对误差 0.41 mg/L,相对误差 0.21%,明显小于硫酸汞误差最小值 1.43%,所以认为硝酸银沉淀法优于硫酸汞添加法。此法另一优点是对硝酸银滴定终点的要求较宽松,适当过量仍可以保持较高的精确度。

3) 采用硫酸汞屏蔽法和硝酸银屏蔽法分别屏蔽榨菜废水中的氯离子,回流冷凝后测得的 COD 值分别为 200.4 mg/L、182.19 mg/L。与结论 2) 相反,硫酸汞屏蔽法更适合于实际榨菜废水的测定。

4) 综合考虑 2 种方法的优缺点,笔者提出了两者联用法:先滴定与氯离子浓度当量的硝酸银,再添加少量的硫酸汞。既避免了硝酸银过量,又使得氯离子的屏蔽更完全,测得榨菜废水 COD 值为 197.98 mg/L。该联用方法可靠且可行,为高盐废水氯离子的屏蔽提供了新思路。

参考文献:

- [1] 国家技术监督局. GB11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [2] Dharmadhikari D M, Vanerkar A P, Barhate N M. Chemical oxygen demand using closed microwave digestion system[J]. Environment Science Technology, 2005, 39(16): 6198-6201.
- [3] Domini C E, Hidalgo M, Marken F, et al. Comparison of the three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 561(1/2): 210-217.
- [4] 袁英贤, 丁少军, 陈寒玉. 微波消解-分光光度法测定 COD 的研究[J]. 环境工程, 2007, 25(5): 76-81.

- YUAN Yingxian, DING Shaojun, CHEN Hanyu. Determination of COD_{Cr} with microwave digestion-spectrophotometry [J]. Environmental Engineering, 2007, 25(5): 76-81.
- [5] 蒋欣, 陈剑宁, 罗声, 等. 微波消解光度法测定 COD 及综合效益分析[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(9): 44-45.
- JIANG Xin, CHEN Jianning, LUO Sheng, et al. Detection of COD_{Cr} by microwave digestion photometric method and its unified benefits analysis [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(9): 44-45.
- [6] 韦利杭. 高氯废水中 COD_{Cr} 的快速测定[J]. 中国环境监测, 1997, 13(4): 42-44.
- WEI Lihang. Determination of COD in wastewater samples containing high chloride level by a rapid method[J]. Environmental Monitoring in China, 1997, 13(4): 42-44.
- [7] Thompson K C, Mendham D, Best D, et al. Simple method for minimizing the effect of chloride on the chemical oxygen-demand test without the use of mercury salts[J]. Analyst, 1986, 111: 483-485.
- [8] 林诗敏, 王弗跃, 白书明. 差减法测定高氯废水的 COD 值[J]. 中国给水排水, 2009, 25(24): 79-81.
- LIN Shimin, WANG Fuyue, BAI Shuming. Determination of COD of high chloride wastewater by subtraction method[J]. China Water and Wastewater, 2009, 25(24): 79-81.
- [9] 常光玲, 刘云, 邱晓国. 无汞高银低压消解法与氯气校正法测定高氯水体中化学需氧量的比较研究[J]. 化学分析计量, 2009, 18(2): 40-42.
- CHANG Guangling, LIU Yun, QIU Xiaoguo. Research on determination of COD in high chlorine water by mercury-free, high-silver, low-pressure digestion method compared with chlorine emendation method[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2009, 18(2): 40-42.
- [10] 田桂芝, 孙彩兰, 许云峰. 还原性物质对化学需氧量 (COD)测定的影响及消除方法[J]. 辽宁城乡环境科技, 2007, 27(1): 53-64.
- TIAN Guizhi, SUN Cailan, XU Yunfeng. The effects and degradation methods of reducible matters on measurement of chemical oxygen demand (COD)[J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Science and Technology, 2007, 27(1): 53-64.
- [11] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[S]. Washington, DC: American Public Health Association, 1999.
- [12] Vyrides I, Stuckey D C. A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 979-982.
- [13] 国家环境保护局. 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, 1990.
- [14] Canelli E, Mitchell D G, Pause R W. Improved determination of chemical oxygen demand in water and wastes by a simplified acid dichromate digestion[J]. Water Research, 1976, 10(4): 351 - 355.
- [15] 邢长城, 孙也. COD 快速消解法测定高含氯废水的探讨[J]. 能源环境保护, 2008, 22(5): 32-34.
- XING Changcheng, SUN Ye. Study on the COD fast determination in wastewater with high concentration of chloride[J]. Energy Environmental Protection, 2008, 22(5): 32-34.
- [16] 赵亚乾. Cl⁻, NH₃ 和 H₂O₂ 对 COD 测定的影响[J]. 上海环境科学, 1995, 14(8): 32-34.
- ZHAO Yaqian. Effect of chloride, ammonia and hydrogen peroxide on COD measurement [J]. Shanghai Environmental Science, 1995, 14(8): 32-34.
- [17] 宋志铭, 赵淑芳, 刘春颖. 以硫酸镍为催化剂测定高氯废水 COD_{Cr} 的研究[J]. 环境科学管理, 2011, 36(6): 97-99.
- SONG Zhiming, ZHAO Shufang, LIU Chunying. Study on COD_{Cr} Measurement in High-chlorine wastewater with nickel sulfate as catalyst [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(6): 97-99.
- [18] 刘娟, 吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. 工业水处理, 2011, 31(4): 66-69.
- LIU Juan, WU Haoyu. Discussion on the determination of the COD of high chloride-containing wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(4): 66-69.