

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.12.010

过硫酸盐对有机废水 COD_{Cr}测定的干扰及消除

曾晓岚^{1a,1b}, 黄永周^{1a,1b}, 张玉², 罗万申², 李仲^{1a,1b}, 丁文川^{1a,1b}

(1.重庆大学 a.三峡库区生态环境教育部重点实验室;b.低碳绿色建筑国际联合研究中心,重庆 400045;
2.中国市政工程西南设计研究总院有限公司,成都 610081)

摘要:采用过硫酸盐高级氧化技术处理有机废水时通常用化学需氧量(COD)表征处理效果,使用重铬酸钾法测定 COD 时,残余的过硫酸盐对测定结果存在干扰。考察了过硫酸根(S₂O₈²⁻)对 COD_{Cr}干扰情况,分析干扰机理并提出消除干扰的措施。结果表明,水样中残留的 S₂O₈²⁻ 作为还原剂使 COD_{Cr}测定值高于实际值,S₂O₈²⁻ 对不同水样 COD_{Cr}测定干扰程度也不同,在低(0~150 mg/L)、高(0~1 500 mg/L)2种量程的 COD_{Cr}测定组中,S₂O₈²⁻ 与 COD_{Cr}之间分别呈现显著的线性关系,线性关系分别为 $y=36.120 2x+0.571 1$ ($R^2=0.997 9$), $y=45.171 6x+38.031 6$ ($R^2=0.998 4$),1 g 的 S₂O₈²⁻ 对 COD_{Cr}变化值的贡献在低、高质量浓度水样体系中分别为 36.120 2 mg 和 45.171 6 mg。在 COD_{Cr}标准溶液体系以及实际废水体系中,线性方程计算的 $\Delta\text{COD}_{\text{Cr}1}$ (S₂O₈²⁻ 引起的 COD_{Cr}的变化值)与 ΔCOD_2 (COD_{Cr}测定值与原水 COD_{Cr}的差值)占原水 COD_{Cr}的百分比在 10% 以下。通过扣除过硫酸盐引起的 COD_{Cr}变化后的数值能较准确的反映水体实际 COD_{Cr},可用于消除过硫酸盐活化技术处理有机废水时 S₂O₈²⁻ 对 COD_{Cr}测定的干扰。

关键词:重铬酸钾法;有机废水;过硫酸盐;干扰;消除

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2017)12-079-08

Elimination of persulfate interference in determination of COD in organic wastewater

ZENG Xiaolan^{1a,1b}, HUANG Yongzhou^{1a,1b}, ZHANG Yu², LUO Wanshen²,
LI Zhong^{1a,1b}, DING Wenchuan^{1a,1b}

(1a. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education; 1b. National Centre for International Research of Low-Carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, P.R.China; 2. Southwest Municipal Engineering Design and Research Institute of China, Chengdu 610081, P.R.China)

Abstract: As a new advanced oxidation technology, advanced oxidation process of persulfate has been widely used in wastewater treatment and chemical oxygen demand(COD)is usually taken as an important indicator to identify the characteristics of organic wastewater. When COD is determined by potassium dichromate method, the residual persulfate in organic wastewater has interference with the measurement

收稿日期:2017-07-08

基金项目:重庆市自然科学基金项目资助(CSTC,2011BB7099);高等学校学科创新引智计划资助(B13041)。

Supported by Natural Science Foundation of Chongqing(CSTC,2011BB7099) and the 111 Project(B13041).

作者简介:曾晓岚(1972—)女,重庆大学教育部三峡库区生态环境重点实验室副教授,博士,主要从事废水处理理论与技术研究,(E-mail)wendyzeng@cqu.edu.cn。

results. Therefore, the interference mechanism is investigated and the elimination measures of the interference are proposed. The results reveal that COD_{Cr} testing values are higher than the actual values for the reducibility of residual sulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). The interference degree varies with the concentrations of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in the wastewater. The relationship between concentration of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and COD_{Cr} is obviously linear in both high and low COD_{Cr} concentration measuring range. For COD_{Cr} ranging from 0 to 150 mg/L and COD_{Cr} ranging from 0 to 1 500 mg/L, the linear relationship and the contributions of COD_{Cr} concentration variation by 1g $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ are $y=36.120\ 2x+0.571\ 1$ ($R^2=0.997\ 9$), 36.120 2 mg and $y=45.171\ 6x+38.031\ 6$ ($R^2=0.998\ 4$), 45.171 6 mg respectively. In COD_{Cr} standard solution system and the actual wastewater system, the percentage of $\Delta\text{COD}_{\text{Cr}1}$ (contribution value of COD_{Cr} by $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) and $\Delta\text{COD}_{\text{Cr}2}$ (the difference between COD_{Cr} measured value and raw wastewater actual value) is less than 10% of the actual COD_{Cr} in raw wastewater. The actual COD_{Cr} value of water sample could be accurately calculated by deducting $\Delta\text{COD}_{\text{Cr}1}$ based on the linear equation which could effectively eliminate the interference caused by residual $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in COD_{Cr} determination.

Keywords: potassium dichromate method; organic wastewater; persulfate; interference; elimination

过硫酸盐活化技术近年来在有机废水处理领域应用广泛^[1-2]。与以产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为主要活性物种降解有机物的原理不同^[3],该技术主要通过一些活化方式如热活化、过渡离子活化以及紫外光活化等使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 转化为更多的高活性自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)^[4-5], $\cdot\text{SO}_4^-$ 的标准氧化还原电位($E^0=2.5\sim 3.1\text{ V}$)接近甚至超过 $\cdot\text{OH}$ ($E^0=1.8\sim 2.7\text{ V}$)^[6-7],理论上可持续有效地降解甚至矿化大部分有机污染物且具有较好的经济效益。通常需要测定 COD 来表征过硫酸盐处理有机废水的效果,但处理后的水样中不可避免的还残留些许的过硫酸盐, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 含有一个过氧键($-\text{O}-\text{O}-$),具有较强氧化性,当遇到氧化性更强的物质时将表现为还原性。化学需氧量(COD)从某种程度上反映的是水样中还原性物质被氧化时消耗氧化剂的量,目前,COD 测定方法主要有高锰酸钾法和重铬酸钾法,由于后者重铬酸钾具有非常强的氧化性,几乎可以完全氧化水中的有机物和还原性的无机物质,成为国际上普遍采用的 COD 标准测定法,但在采用重铬酸钾 COD 测定经过硫酸盐处理的有机水样时残余的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 就可能被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化,给 COD_{Cr} 测定带来干扰,影响结果的准确性^[5,8]。

高级氧化技术处理有机废水时引进的某些化学试剂或与其有机物质反应后残余组分对 COD 的测定都可能会带来不同程度的干扰,国内学者刘生宝等^[9]研究了 Fenton 技术中残余组分如 Fe^{2+} 和 H_2O_2 对 COD 的干扰,发现影响值同残余组分浓度成一定线性关系,通过测定值乘以折减系数满足精度要求。国内外文献对于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 处理有机废水应用有较多报导,Deng 等^[10]采用热活化过硫酸盐技术处理垃圾渗滤液时,考虑了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 COD 测定的影响,尽量使引入的过硫酸盐反应殆尽再进行 COD 测定,此法效率偏低,操作有难度,且 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 难以完全耗尽,比较耗费能量。Kehinde 等^[11]研究环境条件对过硫酸盐氧化处理纺织废水的影响时对 COD 的测定忽略了引入 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 质量浓度的影响。

目前,有机废水的处理越来越倾向于采用过硫酸盐高级氧化技术,与其相关的 COD 测定技术的改良也一直是众多研究者的兴趣所在。笔者研究了水样中引入 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 质量浓度与 COD_{Cr} 测定值的关系,发现呈良好的线性相关性,且考察了所得线性关系在不同水样体系包括几类实际环境水体中的适用性,从而为消除 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 COD_{Cr} 测定的影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1)仪器:HACH DR1010 分光光度计;HACH DRB 200 消解器;HACH COD 10 mL 消解比色管;艾科浦超纯水机;TOC 测定仪 HTY-DI1500;BSA124S-CW 电子天平。

2)试剂:过硫酸钾(分析纯);1,2-苯二甲酸单钾盐(KHP,优级纯);重铬酸钾(分析纯);硫酸汞(分析纯);硫酸银(分析纯);浓硫酸(分析纯)。

1.2 测定方法

本实验测定 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 原理同碘量滴定法类似,采用分光光度法间接测定水溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子质量浓度^[12]。首先向 50 mL 比色管中加入 0.2 g NaHCO_3 和 4 g KI,然后加入有 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的水样,然后定容利用

$S_2O_8^{2-}$ 与 I^- 充分混匀反应后在特定波数下测定吸光度从而间接得到 $S_2O_8^{2-}$ 离子质量浓度。

考虑低质量浓度 COD 测定时仪器误差的影响可能会大于高质量浓度的 COD,因此针对低、高质量浓度(分别为 0~150 mg/L 和 0~1 500 mg/L)COD 范围采用 HACH 1010 分别进行测定,类似于分段重铬酸钾测定 COD 的思想,对不同范围内的 COD 采用不同重铬酸钾质量浓度,低量程组选用 4.903 2 g/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液,高量程组选用 49.032 g/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液。两种量程的 COD 测定原理分别如下:

低量程组是指在(440±20) nm 波长处测定溶液中残余 $Cr_2O_7^{2-}$ 和生成的 Cr^{3+} 两种铬离子总吸光度,绘制总吸光度变化值与水样 COD_{Cr} 值的标准曲线,从而计算出水样 COD_{Cr} 值。高量程组是指在(600±20) nm 波长处测定水样中 Cr^{3+} 的吸光度,通过 Cr^{3+} 的吸光度变化值与水样 COD_{Cr} 值之间的正比例关系得出相应标准吸光度曲线,从而计算出水样中的 COD_{Cr} 值^[13]。本实验分别在波长 420 nm 和 610 nm 处进行吸光度测量。

1.3 研究方法

实验初始阶段将 $S_2O_8^{2-}$ 标准溶液作为管理水样对 COD_{Cr} 全程空白值进行测定,即配制梯度 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度去离子水系列溶液,然后分别测定 COD_{Cr} 值,绘图得到的结果符合数理统计线性规律;取一定量的有机废水样,测定 COD_{Cr} 值,记有机废水样 COD_{Cr} 测定值与去离子水体系中梯度 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度对应的 COD_{Cr} 值之和为 COD_{Cr}' ,继续向有机废水样中添加梯度 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度后直接测定相应的化学需氧量记为 COD_{Cr}'',通过比较 COD_{Cr}' 和 COD_{Cr}'' 是否一致,来分析判断是否可以通过扣除水样中对应的 COD 值或采用折减系数来消除 $S_2O_8^{2-}$ 对有机废水 COD_{Cr} 测定的影响或校正测定值。

2 结果与讨论

2.1 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度与 COD_{Cr} 的关系

由于高质量浓度和低质量浓度的重铬酸钾的氧化性不同,导致生成物的价态也可能不同,另外 HACH 1010 测定分低、高 2 种不同的量程,因此在研究不同水样体系中 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度与 COD_{Cr} 值的关系时也需要从 2 个量程组分别考察起,尽量消除由于仪器误差等不确定性因素对测定结果带来的干扰。

准确配制低、高 2 种质量浓度组(0.5~2.5 g/L)及(1.0~20.0 g/L)的过硫酸根离子溶液(以过硫酸钾为溶质,去离子水为溶剂)并测定其对应的 COD_{Cr} 值,实验结果如图 1 所示。通过对实验数据进行统计和回归分析,发现这 2 种数值即 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度 COD_{Cr} 和之间确实存在着线性关系,无论在低量程组还是高量程组中,线性关系都比较良好,线性方程分别为低量程组: $y = 36.120 2x + 0.571 1$, $R^2 = 0.997 9$,高量程组: $y = 45.171 6x + 38.031 6$, $R^2 = 0.998 4$,其中 y 代表 COD_{Cr} 值, x 代表 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度, R 为相关系数。

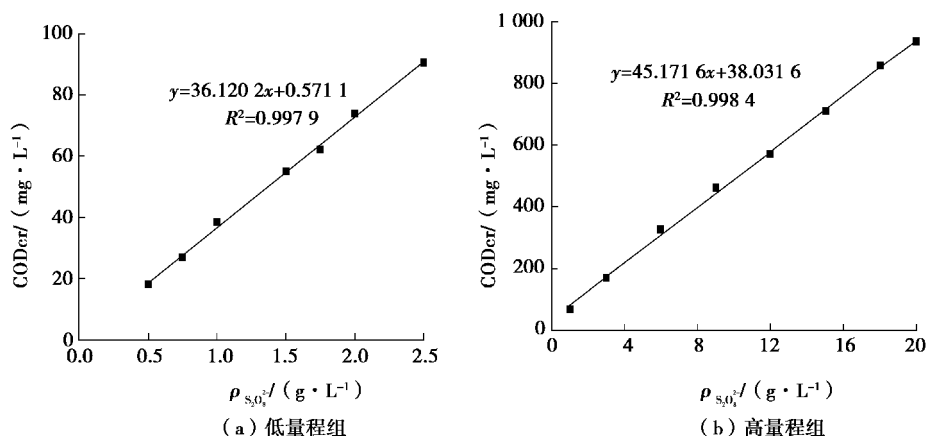
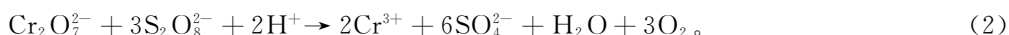
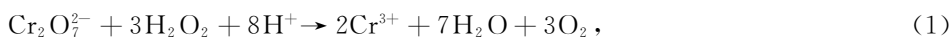


图 1 去离子水体系 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度与 COD_{Cr} 值关系

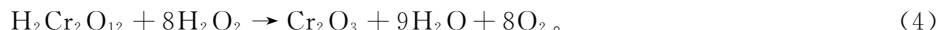
Fig.1 Relationship between $S_2O_8^{2-}$ and COD in ultrapure water

由此可以判断在采用重铬酸钾法测定 COD 时, $K_2Cr_2O_7$ 与水样中 $S_2O_8^{2-}$ 发生了某种程度上的化学反应,导致氧化剂消耗量的增加。参考 $Cr_2O_7^{2-}$ 与 H_2O_2 在酸性条件下的反应方程式(1)^[14] 推测 $Cr_2O_7^{2-}$ 与 $S_2O_8^{2-}$ 的反应方程式可能如式(2)。



根据方程式(2),理论上,1 g $S_2O_8^{2-}$ 对 COD_{Cr} 变化的贡献值为 83.34 mg,但据图 1 分析可得,低、高质量

浓度组中 1 g $S_2O_8^{2-}$ 引起的 COD_{Cr} 变化值分别为 36.12 mg 和 45.17 mg。由此推测 COD_{Cr} 测定过程中,可能还存在除 $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ 外的其他反应。Meyer 和 Pietsch 曾提出酸性条件下, $Cr_2O_7^{2-}$ 与 H_2O_2 反应会有 $H_2Cr_2O_{12}$ 生成,其不稳定又会转化为 Cr_2O_3 ^[15],如式(3),(4)。因此本实验中, $Cr_2O_7^{2-}$ 与 $S_2O_8^{2-}$ 反应过程中可能还会有稳定性较强的氧化铬沉淀(Cr_2O_3)生成。



2.2 COD 标准溶液体系中 $S_2O_8^{2-}$ 引起的 COD_{Cr} 变化

已知每克邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶于 1 L 水中对应 COD 为 1 776 mg/L 计算,分别配制 2 组质量浓度梯度的 COD 标准溶液(30, 60, 90 mg/L; 300, 500, 800 mg/L),分别加入不同剂量的 $S_2O_8^{2-}$,经过 150 °C 消解 2 h 后,冷却至常温,测定水样吸光度以确定 $S_2O_8^{2-}$ 变化值,测定 COD_{Cr} 值同已知质量浓度进行比较。

结果如表 1 和表 2 所示。表 1 显示消解后低质量浓度 COD 标准溶液中 $S_2O_8^{2-}$ 的剩余质量浓度值与实际加入的 $S_2O_8^{2-}$ 量差值仅为实际加入 $S_2O_8^{2-}$ 的 0.40% ~ 4.20%;表 2 显示消解后高质量浓度 COD 标准溶液中 $S_2O_8^{2-}$ 的剩余质量浓度值与实际加入的 $S_2O_8^{2-}$ 量差值仅为实际加入 $S_2O_8^{2-}$ 的 0.71% ~ 6.51%。说明在 COD 标准溶液消解前后 $S_2O_8^{2-}$ 没有显示量的差异,而且无论 KHP 配制质量浓度高低, COD 测定结果并未发生实质性变化,因此过硫酸盐活化技术处理的实际有机废水样残余 $S_2O_8^{2-}$ 在消解过程中产生硫酸根自由基降解 COD 标准溶液的情况可以排除。

分析比较 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 结果如图 2 所示。从图 2(a),图 2(b)可以看出 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 差异较小;在低质量浓度的 COD 标准溶液中 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 差值为 0.1 ~ 6.1 mg/L,为原水有机物产生 COD_{Cr} 值的 0.43% ~ 9.67%;高质量浓度组中 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 差值为 2 ~ 83 mg/L,为原水有机物产生 COD_{Cr} 值的 0.07% ~ 8.92%。说明在 COD 标准溶液体系中 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度- COD_{Cr} 线性方程能较好的反映实际的 COD 差异。

表 1 低量组 COD 标准溶液体系中 $S_2O_8^{2-}$ 的质量浓度变化

Table 1 The variation of COD concentration in low concentration standard $S_2O_8^{2-}$ solution

编号	初始投加量/(g · L ⁻¹)	KHP 体系 2 h 后/(g · L ⁻¹)		
		$COD_{Cr}=30$ mg/L	$COD_{Cr}=60$ mg/L	$COD_{Cr}=90$ mg/L
1#	0.25	0.26	0.25	0.26
2#	0.50	0.51	0.49	0.49
3#	0.75	—	—	0.78
4#	1.00	1.04	1.00	1.01
5#	1.25	—	—	1.22
6#	1.50	1.44	1.52	1.44
7#	2.00	2.01	2.03	—
8#	2.50	2.51	2.43	—

表 2 高量组 COD 标准溶液体系中 $S_2O_8^{2-}$ 的质量浓度变化

Table 2 The variation of COD concentration in high concentration standard $S_2O_8^{2-}$ solution

编号	初始投加量/(g · L ⁻¹)	KHP 体系 2 h 后/(g · L ⁻¹)		
		$COD_{Cr}=300$ mg/L	$COD_{Cr}=500$ mg/L	$COD_{Cr}=800$ mg/L
1#	1.00	1.01	1.07	1.07
2#	3.00	3.08	3.15	2.94
3#	6.00	6.13	5.77	5.85
4#	9.00	9.10	8.68	8.79
5#	12.00	12.22	12.16	12.14
6#	15.00	15.47	15.18	15.11
7#	18.00	17.76	18.13	—
8#	20.00	19.77	19.77	—

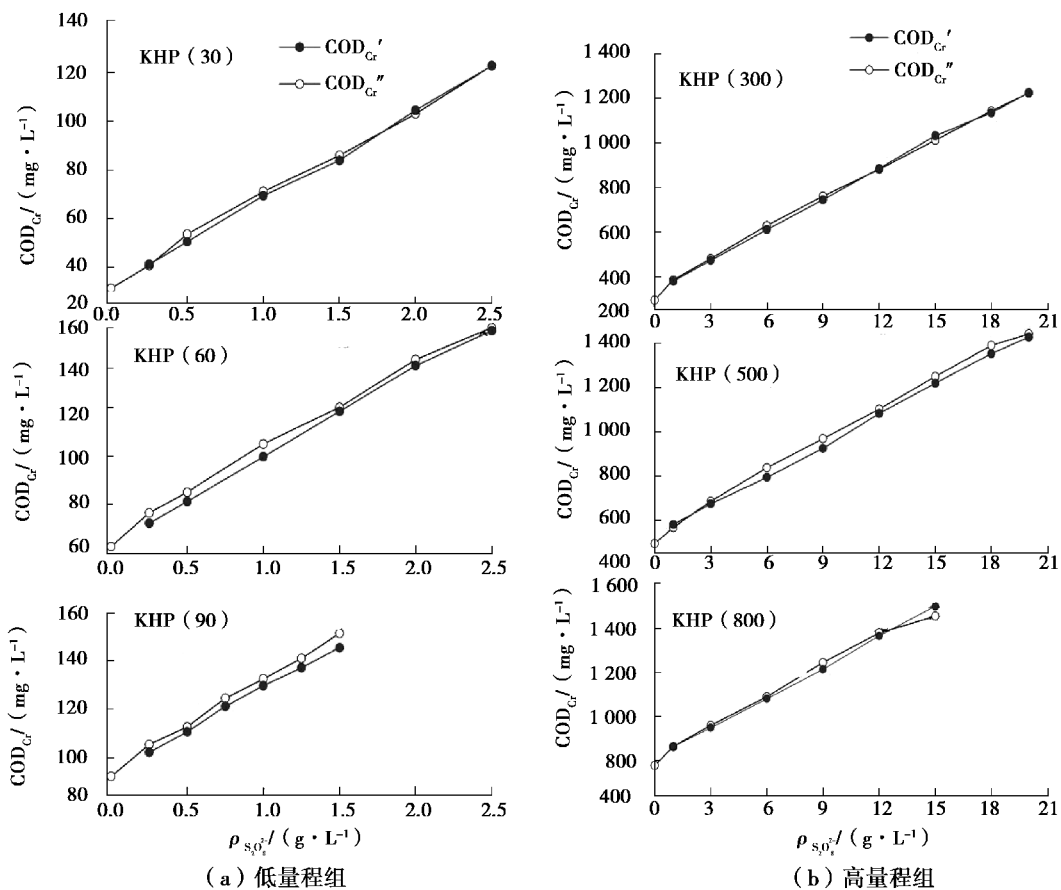


图 2 COD 标准溶液体系中 COD_{Cr}'与 COD_{Cr}''的比较

Fig.2 Comparison of COD_{Cr}' and COD_{Cr}'' in standard COD solution system

2.3 实际废水体系中 S₂O₈²⁻ 引起的 COD_{Cr}变化

实际废水体系成分复杂,在不具备过硫酸盐活化技术条件下,其中某些物质可能也具备催化 S₂O₈²⁻ 反应或分解的能力。为了分析对实际环境废水体系 COD_{Cr}测定的影响,重复上述考察 COD 标准溶液体系中线性关系适用性的实验步骤,以分析消除 S₂O₈²⁻ 对于水体有机物 COD_{Cr}测定值的干扰是否适用于实际废水体系。

考察垃圾渗滤液反渗透后(RO)出水,向其中添加适量 S₂O₈²⁻ 然后进行测定。由表 3 计算得知,2 h 后 S₂O₈²⁻ 的剩余质量浓度与实际加入 S₂O₈²⁻ 的量最大差值仅为实际加入的 0.52%~8.45%,S₂O₈²⁻ 含量在实际水样体系中没有发生明显的变化,说明在上述废水体系中 S₂O₈²⁻ 处于比较稳定的状态。

表 3 实际废水体系中 S₂O₈²⁻ 的质量浓度变化

Table 3 The variation of S₂O₈²⁻ in environmental water solution 2 h later

编号	初始投加量/(g·L ⁻¹)	环境水样体系 2 h 后/(g·L ⁻¹)	
		渗滤液 RO 出水(62.7 mg/L)	
1#	0.25	0.27	
2#	0.50	0.51	
3#	0.75	0.76	
4#	1.00	1.04	
5#	1.25	1.28	
6#	1.50	1.55	
7#	2.00	2.10	

继而对机械厂乳化液的混凝处理出水和垃圾渗滤液 MBR 出水分别研究,实验结果如表 4 所示。据表 4 可知,反应 2 h 后实际废水体系中 $S_2O_8^{2-}$ 的测定值相对于实际加入 $S_2O_8^{2-}$ 量几乎没有变化,变化波动范围仅 0.07%~4.92%,说明 $S_2O_8^{2-}$ 在水样中基本没有发生反应。

过硫酸盐具有强氧化性,但在一般常规条件下还不能发挥很好的氧化效力,只有在一定条件下或配合先进活化技术使发生 $S_2O_8^{2-} \rightarrow \cdot SO_4^-$ 时才可以达到去除有机物的目的。实际水样成分尽管复杂,但总体在常规条件下不影响 $S_2O_8^{2-}$ 。

表 4 实际废水体系 $S_2O_8^{2-}$ 的质量浓度变化

Table 4 The variation of $S_2O_8^{2-}$ in environmental water solution 2 h later

编号	初始投加量/($g \cdot L^{-1}$)	环境水样体系 2 h 后/($g \cdot L^{-1}$)	
		渗滤液 MBR 出水(494 mg/L)	乳化液混凝出水(875 mg/L)
1#	1.00	1.05	1.03
2#	3.00	3.00	3.02
3#	6.00	5.88	6.26
4#	9.00	8.89	9.39
5#	12.00	12.22	12.57
6#	15.00	15.30	—
7#	18.00	18.84	—
8#	20.00	20.14	—

所选实际废水体系分别代表 2 种 COD 质量浓度组,垃圾渗滤液反渗透出水 COD 值较低,代表低质量浓度组,而机械加工厂乳化液的混凝处理出水和垃圾渗滤液 MBR 出水 COD 值一般较高,代表高质量浓度组。计算 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 比较结果分别如图 3 所示。在低质量浓度组的实际废水体系中 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 差值为 0.1~5.2 mg/L,为原水 COD_{Cr} 的 0.11%~8.92%; 高质量浓度组中 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 差值为 1~45 mg/L,为原水 COD_{Cr} 的 0.36%~9.56%。说明 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度-COD_{Cr} 线性方程依然适用于在实际废水体系中消除 $S_2O_8^{2-}$ 对 COD_{Cr} 测定的干扰。

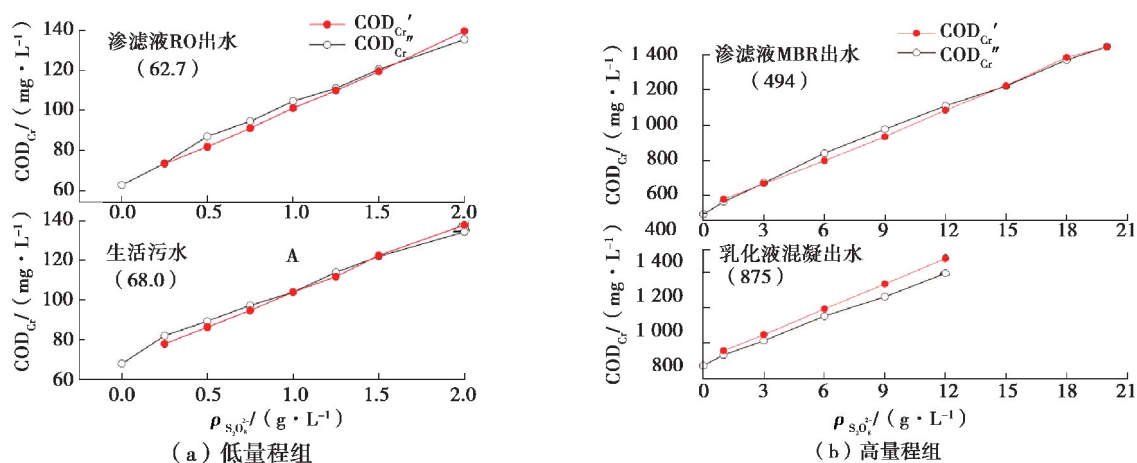


图 3 实际废水体系中 COD_{Cr}' 与 COD_{Cr}'' 的比较

Fig.3 Comparison of COD_{Cr}' and COD_{Cr}'' in environmental water solution

2.4 体系中 TOC 的测定

实验中探讨了 $S_2O_8^{2-}$ 是否会对 TOC 测定造成干扰的实验,即通过用邻苯二甲酸氢钾配置一定质量浓度的 TOC 溶液,然后在其中投加不同质量浓度的 $S_2O_8^{2-}$,使用 TOC 测定仪测定 TOC 值,实验结果见图 4。

由图可以看出,随着 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度的提高,测定得到的 TOC 值较空白水样 TOC 值偏差越来越大,但不同质量浓度 $S_2O_8^{2-}$ 下的 TOC 测定值与 TOC 准确值最大相差也才接近 1.9%,几乎可以忽略。由此可得,在测定体系中 TOC 时,过量的过硫酸盐对 TOC 的测定影响相对 COD 的测定是几乎可以忽略的。因此在采用过硫酸盐高级氧化技术处理有机废水时,鉴于废水水质,在水样有机物质含量不高时,COD 测定误差较 TOC 大,建议采用 TOC 代替 COD 来表征水质处理效果。

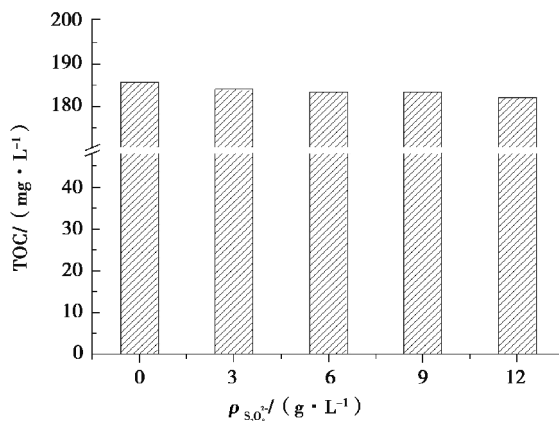


图 4 $S_2O_8^{2-}$ 对 TOC 测定的干扰

Fig.4 The disturbance of $S_2O_8^{2-}$ to the determination of TOC

3 结 论

着重就过硫酸盐活化技术处理有机废水后水样中残余过硫酸根离子对 COD 测定影响进行研究,发现和提出类似标准曲线校正的扣除法消除 $S_2O_8^{2-}$ 干扰,并进行方法适用性的检验,从 COD 低量程和高量程 2 种情况对 COD 标准溶液体系和实际水体进行研究。结果表明:

1) 在去离子水体系中,引入的 $S_2O_8^{2-}$ 质量浓度与 COD_{Cr} 测定值之间具备较好的线性相关性,在低(COD_{Cr}=0~150 mg/L)、高(COD_{Cr}=0~1 500 mg/L)2 种质量浓度 COD_{Cr} 测定组中,线性关系方程分别为 $y=36.120 2x+0.571 1(R^2=0.997 9;x,g/L;y,COD_{Cr} mg/L)$, $y=45.171 6x+38.031 6(R^2=0.998 4)$ 。

2) 上述线性方程可用于 COD 标准溶液体系和实际环境水体 COD_{Cr} 测定时消除 $S_2O_8^{2-}$ 的干扰。

3) 针对有机质含量不高的水样,采用测定 TOC 代替 COD 受到环境及技术因素影响较小,更能准确反映处理效果。

参考文献:

- [1] 高焕方,龙飞,曹园城,等.新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展[J].环境工程学报,2015,12(9):5659-5664.
GAO Huanfang, LONG Fei, CAO Yuancheng, et al. Advances in degradation of organic pollutants by novel persulfate activated technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 12(9):5658-5664. (in Chinese)
- [2] 马京帅,吕文英,刘国光,等.热活化过硫酸盐降解水中的普萘洛尔[J].环境化学,2017,2(36):1-8.
MA Jingshuai, LYU Wenying, LIU Guoguang, et al. Degradation of propranolol in aqueous solution by heat-activated persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2017, 2(36):1-8. (in Chinese)
- [3] 王伟,初本莉,王嘉承.过硫酸盐法和芬顿法降解有机物的对比研究[J].广州化工,2013,22(44):4-7.
WANG Wei, CHU Benli, WANG Jiacheng. The comparative study of degradation of organic pollutants between persulfate method and Fenton method[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 22(44):4-7. (in Chinese)
- [4] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J]. Chemical Reviews, 1962, 62(3): 185-203.
- [5] Ghaly M Y, Farah J Y, Fathy A M. Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation[J]. Desalination, 2007, 217(1/2/3): 74-84.
- [6] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons,

- hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [7] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(3):1027-1284.
- [8] 郭玉文,袁东.对 COD_{Cr} 测定干扰因素及其消除方法的探讨[J].*环境工程*,2007,25(6):73-75.
GUO Yuwen, YUAN Dong. Discussion on the interference factors and its eliminating methods in the determination of COD_{Cr}[J]. *Environmental Engineering*, 2007, 25(6): 73-75. (in Chinese)
- [9] 刘生宝,刘芬,蓝明菊.Fenton 技术中残余组分对 COD 测定的干扰和消除研究[J].*当代化工*,2016,45(6): 1152-1155.
LIU Shengbao, LIU Fen, LAN Mingju. Interference and elimination of residual components on the standard COD test in Fenton technology[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2016, 45(6): 1152-1155.
- [10] Deng Y, Ezyske C M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate[J]. *Water Research*, 2011, 45(18):6189-6194.
- [11] Kehinde FO, Abdul Aziz H. Influence of operating conditions on the persulfate oxidation of textile waste water at ambient temperature[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 802(34): 454-459.
- [12] Liang C, Huang C F, Mohanty N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9):1540-1543.
- [13] 谭庆欢.配制 COD 试剂替代美国哈希 COD 试剂[J].*现代物业*,2012(5):153-155.
TAN Qinghuan. Preparation of COD agent instead HACH-COD reagent[J]. *Modern Property Management*, 2012(5): 153-155. (in Chinese)
- [14] Snell F D, Hilton C L, Ettore L S. Encyclopedia of industrial chemical analysis[J]. *Organophosphorus Compounds*, 1966, 4(1):17-19.
- [15] Partington E J R. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie[J]. *The Jphys.chem*, 1934(2):307-307.

(编辑 郑洁)