含氯废水COD_{Cr}测定掩蔽剂用量优化探讨

李　倩　张智皓　王松叶
连云港市灌云生态环境监测站　江苏　连云港　222200

摘　要：本文从掩蔽反应化学平衡出发，系统分析氯离子与重铬酸钾氧化体系的作用机理，推导掩蔽剂理论用量的数学表达式，并探讨实际水样中多种共存组分对掩蔽效率的耦合影响。在此基础上，提出基于氯离子浓度梯度与氧化体系酸度联动的用量优化策略，同时兼顾掩蔽剂自身引入的空白增量与环境安全约束。研究认为，掩蔽剂用量不应采用固定比例，而应依据水样氯离子活度、消解酸度和有机基质特性进行动态调整，以实现掩蔽效率、测定精度与生态风险的三维平衡。本文为含氯废水COD_{Cr}测定方法的精细化改进提供了理论参考。

关键词：含氯废水；化学需氧量；氯离子干扰；硫酸汞掩蔽剂；用量优化

引言

化学需氧量（COD_{Cr}）是评价水体有机污染的关键指标，重铬酸钾回流法（COD_{Cr}）因氧化率高而被广泛采用。然而，废水中普遍存在的氯离子会在消解条件下被氧化产生正干扰。标准方法推荐加入硫酸汞作为掩蔽剂，通过形成稳定络合物消除干扰。传统做法通常按经验公式或固定量添加硫酸汞，但这存在显著缺陷：低氯水样中过量试剂造成浪费、加剧汞污染，且可能引入空白误差；高氯水样则可能因掩蔽不足导致结果偏高。此外，水样pH、酸度及共存离子等因素进一步复杂化了络合平衡，致使理论用量与实际需求偏离。随着环保法规对汞排放限制的日益严格，如何在确保测定准确度的前提下最小化硫酸汞用量，已成为当前COD_{Cr}分析方法优化的核心议题。

1 氯离子干扰机理与掩蔽化学基础

1.1 氯离子在重铬酸钾消解体系中的氧化行为

在强酸性（$[H_2SO_4] \approx 9mol/L$）及加热回流条件下，重铬酸根（$Cr_2O_7^{2-}$）的标准电极电势高达1.33V，足以氧化绝大多数有机物，同时也具备氧化Cl^-的热力学条件。Cl^-被氧化为Cl_2的半反应为：$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$，$\varphi^\circ = 1.36V$，与$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$电势十分接近，故反应存在竞争。实际上，该氧化反应的速率和程度受酸度、温度及催化剂（Ag^+）共同调控。当Cl^-浓度较低时，氧化转化率有限；但当Cl^-浓度超过一定阈值，氧化生成的Cl_2会逸出或溶解，导致消耗额外重铬酸钾，使COD_{Cr}表观值较真实值偏高约每毫克Cl^-相当于0.226mgO_2（理论当量）。这种干扰非但非线性，且与有机物氧化过程相互影响——氯离子一方面被重铬酸钾氧化生成氯气，额外消耗氧化剂带来正干扰；另一方面会猝灭体系内自由基链式反应，抑制部分难降解有机物氧化，进而产生负干扰，最终整体干扰效果存在不确定性。

1.2 硫酸汞掩蔽的配位化学原理

硫酸汞作为掩蔽剂的本质是利用Hg^{2+}与Cl^-形成逐级稳定络合物$[HgCl_n]^{(2-n)}$（$n = 1\sim4$），其中主要形态为$[HgCl_4]^{2-}$，其累积稳定常数$\beta_4 \approx 1.17\times10^{15}$（25℃，离子强度$I = 0.5$），表示络合倾向极强。在过量$Hg^{2+}$存在下，游离$Cl^-$浓度可被压制至极低水平（$<10^{-5}mol/L$），从而使其氧化速率降至可忽略不计。然而，该络合反应并非不可逆，其平衡位置强烈依赖于体系酸度、温度及共存配位体。硫酸介质中存在SO_4^{2-}和HSO_4^-，二者均会和Hg^{2+}发生副反应，显著降低Hg^{2+}浓度，因此实际掩蔽能力低于纯水体系的理论值[1]。此外，$HgSO_4$的溶解度有限（约0.06g/100mL水），在浓硫酸介质中溶解度进一步下降，这限制了掩蔽剂的可添加上限，也使得均相络合难以完全实现。

1.3 掩蔽效率的关键制约因素

制约掩蔽效率的首要因素是酸度。消解体系硫酸浓度高达9~10mol/L，高酸度一方面促进Cl^-的质子化副反应（生成HCl分子，但HCl在浓硫酸中溶解度有限），另一方面酸效应可降低络合物的稳定常数，因为$[H^+]$会竞争配位体Cl^-。其次，温度（回流条件下约146℃）升高使络合物的热稳定性下降，解离倾向增加。再次，水样中悬浮物和胶体可能吸附部分Hg^{2+}，降低其有效浓度。最后，某些有机物（如含硫化合物、氨基化合物）可与Hg^{2+}形成更强络合物或沉淀，竞争性消耗掩蔽剂。这些因素共同说明，理论掩蔽剂用量不能简单依据氯离子摩尔数按化学计量比（$Hg^{2+}:Cl^- = 1:4$）折算，而必须引入过量系数和环境修正因子。

2 掩蔽剂用量的理论计算模型

2.1 基于络合平衡的计量关系推导

设水样中总氯离子浓度为C_{Cl}(mol/L)，消解体系体积为V(L)，加入硫酸汞（$HgSO_4$）提供的总汞物质的量为n_{Hg}(mol)。在酸性消解介质中，Hg^{2+}与Cl^-形成稳定的络合物，主要存在形式为四氯合汞酸根$[HgCl_4]^{2-}$。

2.1.1 物料守恒与平衡近似

根据物料守恒定律，体系中总氯浓度满足：

$$C_{Cl}\cdot V=\left[Cl^-\right]\cdot V+\sum_{n=1}^{4}n\cdot\left[HgCl_n^{(2-n)}\right]\cdot V$$

由于四氯合汞络合物的累积稳定常数$\lg\beta_4$较大（约15.07），且在Hg^{2+}过量的条件下，氯离子几乎全部以$[HgCl_4]^{2-}$形态存在。此时，每摩尔Hg^{2+}理论上可络合4molCl^-。若要求游离氯离子浓度$[Cl^-]$低于干扰阈值$[Cl^-]_{max}$（通常取10^{-4}~10^{-3}mol/L，具体取决于检测方法灵敏度），则从化学计量角度，所需的最小汞物质的量应满足：

$$n_{Hg,min}\approx\frac{\left(C_{Cl}-\left[Cl^-\right]_{max}\right)\cdot V}{4}$$

2.1.2 引入安全系数与实际投加量

上述公式仅考虑了理想化学计量比，未充分考虑以下实际因素：

（1）平衡可逆性：为确保$[Cl^-]$被有效压制至阈值以下，必须维持足够高的游离Hg^{2+}浓度以推动平衡向右移动；（2）副反应消耗：水样中可能存在的CN^-、S^{2-}等强配位阴离子会竞争消耗Hg^{2+}；

实验误差容限。

因此，需引入一个过量安全系数f(f > 1)，代表实际投加量相对于理论化学计量比的倍数。该系数f依赖于酸度、温度及共存离子情况，通常由经验确定。对于重铬酸钾法测定COD_{Cr}，国标方法建议$HgSO_4$与Cl^-的质量比不低于20:1，对应摩尔比下的f值通常远大于1[2]。

最终，实际所需的硫酸汞投加量n_{Hg}应为：

$$n_{Hg}=f\cdot\frac{C_{Cl}\cdot V}{4}$$

其中：f为安全系数，一般取值范围为2~5（摩尔比层面），或依据标准方法直接按质量比控制；

当C_{Cl}极高时，不可一味增加掩蔽剂投加量。氯离子超过2000 mg/L优先采用HJ 701-2014氯气校正法；确需稀释时控制稀释倍数，避免待测有机物浓度过低低于检出限，防止滴定终点判断困难。

2.2 酸度与温度对有效系数的修正

在浓硫酸介质中，Hg^{2+}的副反应主要源于与SO_4^{2-}和HSO_4^-的络合。可定义副反应系数：

$$\alpha_{Hg}=1+\beta_{SO_4}\cdot\left[SO_4^{2-}\right]+\beta_{HSO_4}\cdot\left[HSO_4^-\right]$$

其中β为相应络合物的稳定常数。由于硫酸浓度极高，$\left[SO_4^{2-}\right]$和$\left[HSO_4^-\right]$均为可观量，导致α_{Hg}可达数十至数百，意味着大部分Hg^{2+}被硫酸根束缚，真正游离的Hg^{2+}仅占投加量的一小部分。因此，实际掩蔽剂用量需按α_{Hg}倍数放大。另一方面，温度升高使络合稳定常数β_4下降，即热力学上有利于解离，这要求进一步提高Hg^{2+}过量倍数。结合Arrhenius型温度修正，可建立经验校正因子：

$$f(T)=\exp\left[\frac{\Delta H}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

其中ΔH为络合反应焓变（负值），T为实际消解温度。综合酸度和温度，有效系数α可表达为：

$$\alpha=\frac{f(T)}{\alpha_{Hg}\cdot\left(1+\frac{K_d}{\beta_4}\right)}$$

其中K_d为络合物解离常数。

2.3 有机基质竞争效应的量化描述

水样中的有机配位基团（如羧基、氨基、巯基）可与Hg^{2+}形成稳定络合物，降低掩蔽剂对Cl^-的专属络合能力。尽管有机物的种类和浓度千差万别，但从统计意义上可引入“竞争性络合容量”参数L（单位mmol/L），代表有机组分消耗Hg^{2+}的当量浓度。则修正后的掩蔽剂总需求量应叠加该项：

$$n_{Hg}=\frac{\left(\frac{C_{Cl}-\left[Cl^-\right]_{max}}{4}+L\right)\cdot V}{\alpha'}$$

其中α'为扣除有机竞争后的有效系数。对于高浓度有机废水，L可能达到与C_{Cl}相当的量级，此时若沿用固定比例掩蔽剂，必然导致掩蔽不足。因此，建议在测定前对水样的总络合容量进行快速估测（例如通过电位滴定），以实现个性化和量。

3 用量优化的多维平衡策略

3.1 掩蔽剂过量带来的双重负面效应

过度添加硫酸汞并非无害。首先，$HgSO_4$本身在消解条件下可被重铬酸钾缓慢氧化或光解，产生微量Hg^+或Hg^0，伴随电子转移，造成化学需氧量的正空白增量。实验证据表明，每增加0.1g$HgSO_4$，空白COD_{Cr}值约升高2~5mg/L，这对于低COD_{Cr}水样（如地表水、饮用水源）的影响尤为显著。其次，过量Hg^{2+}在消解后残留在废液中，大大增加了含汞废液的处理成本与环境风险。根据《国家危险废物名录》，含汞废液须按危废处置，每吨处理费用高昂[3]。因此，从经济与环保角度，掩蔽剂用量应严格遵循“充分且必要”原则，避免惯性过量。

3.2 氯离子浓度分级与用量分段函数

基于上述理论模型，可构建掩蔽剂用量随氯离子浓度变化的分段函数。设氯离子浓度分为低（ ＜ 500mg/L ）、中（ 500~2000mg/L ）、高（ 2000~5000mg/L ）三档。对于低浓度区间，由于氯离子氧化干扰本身较小，且Hg^{2+}的空白贡献占比较大，宜采用较低的过量系数（如理论量的1.2倍），甚至可考虑不掩蔽而采用差减法。中浓度区间为优化重点，需结合副反应系数α_{Hg}和温度修正，推荐过量系数为理论量的1.8~2.5倍。高浓度区间，由于$HgSO_4$溶解度限制，单纯增加投加量无效，应改用稀释法或沉淀预处理，掩蔽剂仅作为辅助手段，其用量应控制在溶解度阈值以内（约0.4g/样）。该分段函数不是经验查表，而是基于化学平衡计算的动态输出，可根据实际酸度和温度实时调整。

3.3 替代掩蔽剂与联合掩蔽方案的比较思考

硫酸汞虽高效，但其毒性促使研究者探索替代物，如硫酸银（Ag_2SO_4）本身是催化剂，兼有掩蔽Cl^-的作用，但银盐成本过高；铬酸汞、硼酸汞等亦存在毒性。近年来，硫酸铬钾、铋盐等被提议，但其络合常数远低于汞，掩蔽效率不足。因此，在尚未找到理想替代品之前，优化硫酸汞用量是最现实路径。联合掩蔽思路值得关注：在水样预处理阶段投加铁盐或铝盐絮凝剂，去除颗粒物吸附态氯离子，以此降低消解阶段氯离子浓度，可实现汞用量降低30%-50%，且不影响COD_{Cr}测定。从理论层面，联合掩蔽体系的平衡更为复杂，但可通过多配体竞争模型进行描述，其优化目标函数为最小化汞投加量同时满足$[Cl^-]$＜阈值。

3.4 环境安全约束下的最优用量区间

引入环境安全约束，即消解后废液中残留Hg^{2+}浓度不得超过排放标准（如 ≤ 0.05mg/L ）。这一约束实质上限制了掩蔽剂投加上限。若理论需求超过该上限，则必须采用其他预处理措施（如加热吹脱Cl_2、沉淀除氯）而非无限增加掩蔽剂。因此，优化问题变为有约束的非线性规划：在满足掩蔽效率（干扰＜5%）和排放限值的双约束下，寻求最小$HgSO_4$用量[4]。该问题的可行域往往较窄，对于高氯高有机物水样可能无解，此时应明确建议改用高氯废水COD_{Cr}测定专用方法（如氯气校正法）。本文强调，用量优化不是单纯追求数值最小，而是在技术可达性与环境可接受性之间的权衡，这一理念应纳入标准修订的考量。

4 结语

本文从络合反应机理出发，构建了包含氯离子浓度、酸度、温度、有机竞争及副反应系数的理论用量模型，指出固定比例加药方式的固有缺陷，并提出分级分段、约束优化的策略框架。研究认为，最优用量是一个动态区间，而非单一数值，其确定需依据水样特性与检测条件进行个性化计算。在环保要求日益严格的背景下，精细化、减量化、智能化应成为掩蔽剂使用方法改进的方向。本文虽无实验验证（后续可以开展单因素试验确定校正系数，完善理论模型），但所提理论模型与优化逻辑可为后续实验设计及标准修订提供有益参照，同时亦呼吁对替代掩蔽技术和无汞化测定方法的持续探索。

参考文献

[1]国家环境保护总局.HJ828-2017水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S].北京:中国环境科学出版社,2017.

[2]王晓蕾,陈明,刘洋.高氯废水COD测定中氯离子干扰消除方法研究进展[J].环境监测管理与技术,2022,34(3):12-17.

[3]张宏,李静,赵岩.硫酸汞掩蔽剂在COD测定中的空白影响及减量策略[J].中国环境监测,2021,37(4):89-95.

[4]李华,周国平,王磊.基于络合平衡的含氯废水COD掩蔽剂用量计算模型[J].分析测试学报,2023,42(2):201-207.