

# 废水中残留过硫酸盐对 COD 检测的干扰及消除方法

黄丽坤<sup>1</sup>, 徐媛媛<sup>1</sup>, 李哲<sup>1</sup>, 王广智<sup>2\*</sup>, 刘华<sup>1</sup>, 王东东<sup>2</sup>, 冯丽娜<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076;

2. 哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:**为研究活化过硫酸盐氧化法处理有机废水时残留的过硫酸盐对水样 COD 测定产生的误差影响, 考察了过硫酸根对 COD 测定的影响情况, 分析干扰机理并提出消除影响的优化方法。研究表明, 可将 352、420 nm 作为测定过硫酸盐阴离子的波长, 以忽略来自试剂基质的光谱干扰。过硫酸盐活化处理水样后, 溶液中若含有较高浓度过硫酸根离子(0~25 g/L), 浓度测定方法为稀释水样后于 352 nm 处测定吸光值, 线性关系方程式为  $y=0.0214x-0.0013$ ,  $R^2=0.9992$ ; 若含有低浓度过硫酸根(0~2.5 g/L), 应在未稀释水样的情况下于 420 nm 处测定吸光度, 线性关系方程式为  $y=0.2556x-0.006$ ,  $R^2=0.9993$ ; 过硫酸盐浓度与其消耗 COD 值之间的线性关系方程为  $y=18.83894x-7.11549$ ,  $R^2=0.99926$ 。

**关键词:**过硫酸盐; COD; 吸光度; 干扰; 消除

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0248-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.050

## Interference of residual persulfates in wastewater to COD detection and elimination

HUANG Li-kun<sup>1</sup>, XU Yuan-yuan<sup>1</sup>, LI Zhe<sup>1</sup>, WANG Guang-zhi<sup>2\*</sup>, LIU Hua<sup>1</sup>,  
WANG Dong-dong<sup>2</sup>, FENG Li-na<sup>2</sup>

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** To study the influence of residual persulfates during the treatment of organic wastewater by activated persulfate oxidation on the determination of COD in water samples, the influence of persulfate ion on the determination of COD is investigated, the interference mechanism is analyzed and the optimized method to eliminate interference is proposed. Research results show that 352 nm and 420 nm wavelengths can serve as the determination of persulfate anions to ignore the spectral interference from the reagent matrix. If the solution contains a high concentration of persulfate ion (0~25 g·L<sup>-1</sup>) after water sample has been treated by persulfate activation, the absorbance value of diluted water sample at 352 nm is determined, the linear relation equation is  $y=0.0214x-0.0013$ ,  $R^2=0.9992$ . If the solution contains a low concentration of persulfate ion (0~2.5 g·L<sup>-1</sup>), the absorbance shall be determined at 420 nm for un-diluted water sample, and the linear relation equation is  $y=0.2556x-0.006$ ,  $R^2=0.9993$ . A linear equation between the concentration of persulfates and COD value consumed is  $y=18.83894x-7.11549$ ,  $R^2=0.99926$ .

**Key words:** persulfates; COD; absorbance; interference; elimination

高级氧化技术 (advanced oxidation process, AOP) 由于具有反应速度快、适用范围广、处理效果好、环保无公害等优点, 广泛应用于难降解有机废水的处理。其中, 基于硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 氧化原理的活化过硫酸盐氧化法因高效、环保、安全、经济等优势, 成为当前有机废水处理研究领域的热点<sup>[1-4]</sup>。该技术通过加热、紫外照射、加入过渡离子等方式进行活化<sup>[5-8]</sup>, 使  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  转化成更具活性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 在常

见的氧化剂中,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的标准还原电位 ( $E_0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$ ) 仅次于  $\text{F}_2$  ( $E_0 = 3.06 \text{ V}$ )<sup>[9-11]</sup>, 半衰期较  $\cdot\text{OH}$  长, 从而使污染物与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  接触时间变长, 且作用有效 pH 范围广<sup>[12-13]</sup>, 有机废水的处理越来越倾向于过硫酸盐氧化技术<sup>[14-15]</sup>。COD 可反映废水中有有机物的相对含量, 国际上普遍用重铬酸钾法进行测定, 而水样经过硫酸盐处理后会有过硫酸根残留, 过硫酸根中含有强氧化性的  $-\text{O}-\text{O}-$ , 重铬酸钾法测

收稿日期: 2020-09-09; 修回日期: 2021-05-28

基金项目: 哈尔滨商业大学青年创新人才项目 (2020CX02); 哈尔滨商业大学青年创新人才培养计划 (18XN041); 哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室开放项目 (QA202018)

作者简介: 黄丽坤 (1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向为环境污染控制技术, hitwgz@126.com; 王广智 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污水深度处理及再生利用、污泥处理处置, 通讯联系人, hlk1980@163.com。

COD时会再被重铬酸钾氧化<sup>[10,16]</sup>,干扰COD的测定,产生实验误差<sup>[17]</sup>。因此本文中研究了水样中过硫酸根浓度与特定波长下吸光值的关系,并通过在COD标准溶液中过硫酸根质量浓度与吸光度关系进行对比以确定该方法的适用性,为消除过硫酸根对COD测定的干扰提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

本实验研究要求一定的准确度和精确度,因此对试剂纯度要求较高。实验中所用到的材料与试剂有过硫酸钠(质量分数99.99%,上海阿拉丁公司),碘化钾,氢氧化钠,浓硫酸,硫酸银,硫酸汞,重铬酸钾,碘化汞,磷酸二氢钾,磷酸氢二钾(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);实验过程用水均为去离子水。

### 1.2 实验方法

#### (1)测定波长的确定

配制过硫酸盐/KI/NaHCO<sub>3</sub>溶液(1 mL 15 mg/L 过硫酸盐溶液+4 g KI+0.2 g NaHCO<sub>3</sub>/50 mL)、过硫酸盐溶液(15 mg/L 过硫酸盐)、KI溶液(4 g/50 mL)、NaHCO<sub>3</sub>溶液(0.2 g/50 mL)、KI/NaHCO<sub>3</sub>溶液(4+0.2 g/50 mL),在200~550 nm波长范围内进行紫外扫描。

#### (2)过硫酸盐浓度方法的优化

向50 mL比色管中加入0.2 g碳酸氢钠和4 g碘化钾,加入1 mL含S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的水样,定容,静置15 min以充分反应溶解。接着利用过硫酸根与碘离子充分反应后在特定波长下测定其吸光度。

考虑低浓度过硫酸盐测定时仪器误差的影响可能会大于高浓度的过硫酸盐,因此针对低、高浓度(分别为0~2.5、0~40 g/L)过硫酸盐范围用去离子水配制高、低浓度梯度(分别为0.5、10、20、30、40 g/L和0.05、1、1.5、2、2.5 g/L)的过硫酸根离子溶液,采用分光光度法分别进行测定,验证时用1 000 mg/L COD标准溶液配制相同梯度的高、低浓度过硫酸盐溶液。

#### (3)过硫酸盐浓度与COD的关系确定

配制浓度梯度为5、10、15、20、25 g/L的过二硫酸钾溶液备用,向50 mL聚密封塞的加热管中准确吸取2 mL水样,加入1 mL掩蔽剂,混匀。然后加入2 mL消解液和3 mL催化剂,旋紧密封盖,混匀,接着放入加热器中计时加热,待反应完全去除加热管

冷却后滴定硫酸亚铁铵标准溶液,同时做空白实验。

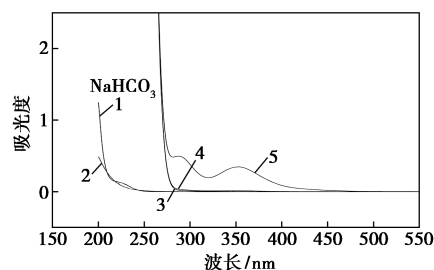
### 1.3 分析方法

紫外-可见光谱仪型号为日本岛津UV-2550;过硫酸盐浓度采用分光光度法进行测定,所用紫外分光光度计型号为北京普析通用仪器有限责任公司T6新世纪。COD则采用快速密闭消解法进行测定,所用消解仪为欧陆科仪有限公司ET3150B。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定波长的确定

图1为过硫酸盐/KI/NaHCO<sub>3</sub>、过硫酸盐、KI、NaHCO<sub>3</sub>、KI/NaHCO<sub>3</sub>在200~550 nm波长下的紫外波谱图。由图可知,过硫酸盐/KI/NaHCO<sub>3</sub>反应呈姜黄色,最大吸收波长为287、352 nm。过硫酸盐在低于300 nm处存在吸收峰,单独KI在低于320 nm处有小的吸收峰,KI和NaHCO<sub>3</sub>以恒定的量加入,对吸收无影响,且在400 nm后无吸收峰。因此,选择352、420 nm作为测定过硫酸盐阴离子的波长,以忽略来自试剂基质的光谱干扰。需要注意的是,由于污水含有很多物质,当背景样品在352 nm或420 nm处显示吸光度,接近从标准中获得的吸光度时,应考虑背景吸光度,否则应避免使用该方法。



1—NaHCO<sub>3</sub>; 2—过硫酸盐; 3—KI/NaHCO<sub>3</sub>; 4—KI;  
5—过硫酸盐/KI/NaHCO<sub>3</sub>

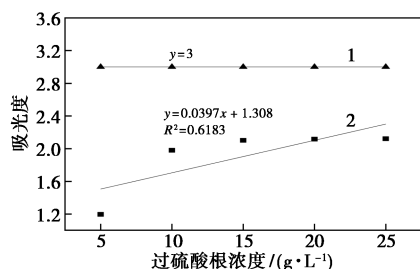
图1 过硫酸盐测量体系的紫外吸收图谱

### 2.2 过硫酸盐浓度方法的优化结果分析

#### (1)高浓度过硫酸盐浓度测定方法的优化

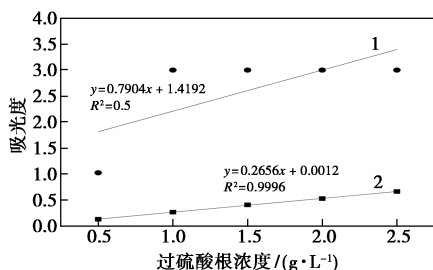
稀释前,高浓度过硫酸盐溶液浓度与在352 nm和420 nm处吸光度关系如图2所示,由于浓度过高在352 nm处均达到限值3.00,且在420 nm处的数据准确度极低,故将过硫酸盐溶液稀释100倍后,继续按照分光光度法对稀释后的高浓度梯度过硫酸盐溶液进行吸光度测量,测量结果如图3所示。此时,在352 nm与420 nm处均呈一定的线性关系,比较而言,高浓度过硫酸盐溶液在稀释100倍后352 nm处测吸光度准确度更高, $R^2 = 0.9992$ ,故初步确定

水样中若含有高浓度过硫酸盐需稀释 100 倍在 352 nm 处测吸光度求其浓度值更准确。



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 2 去离子水体系过硫酸根浓度(高浓度)-吸光度关系曲线

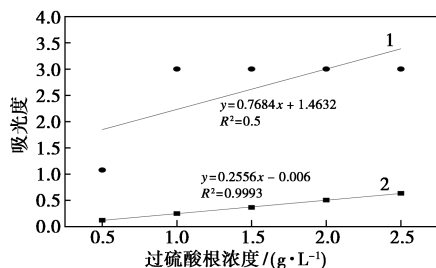


吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 3 去离子水体系过硫酸根浓度(高浓度稀释 100 倍)-吸光度关系曲线

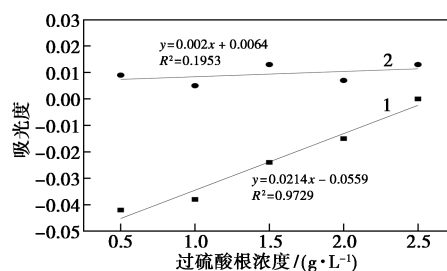
(2) 低浓度过硫酸盐浓度测定方法的优化

稀释前,低浓度过硫酸盐溶液浓度与在 352 nm 和 420 nm 处吸光度关系如图 4 所示。发现,低浓度过硫酸盐在 420 nm 处测定比 352 nm 处更为准确,  $R^2=0.9993$ 。同样的,将水样稀释 100 倍继续测定吸光度,测定结果如图 5 所示,发现稀释后浓度与 420 nm 处测定的吸光度并无太大线性关系,且虽然在 352 nm 处存在线性关系,  $R^2=0.9729$ ,但与未稀释的水样浓度与吸光度关系比较而言,水样中若含有低浓度过硫酸根,在未稀释水样情况下 420 nm 处测定吸光度更为准确。



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 4 去离子水体系过硫酸根浓度(低浓度)-吸光度关系曲线



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

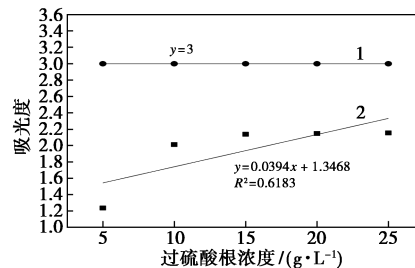
图 5 去离子水体系过硫酸根浓度(低浓度稀释 100 倍)-吸光度关系曲线

2.3 COD 标准溶液体系中过硫酸盐浓度引起的吸光度的变化

为验证上述测量手段是否可行,遂用 COD 标准液来配制过硫酸盐溶液,并采用分光光度计法检验。

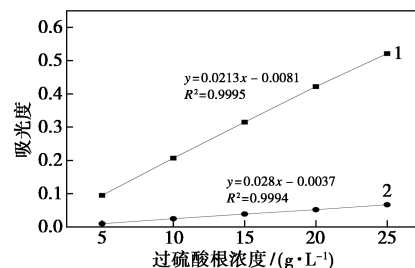
(1) 高浓度过硫酸盐浓度引起的吸光度的变化

稀释前,高浓度过硫酸盐溶液浓度与在 352 nm 和 420 nm 处吸光度关系如图 6 所示。同样的,溶液在 352 nm 处达到限值,且在 420 nm 处二者并无太大线性关系。稀释 100 倍后,数据如图 7 所示,在 352 nm 与 420 nm 处,过硫酸盐浓度与吸光度之间均表现出线性关系,且 352 nm 处更优,  $R^2=0.9995$ ,与去离子水配制溶液得到的结论相同,且经过图 8 对比发现,COD 标准溶液配制的过硫酸盐溶液测得



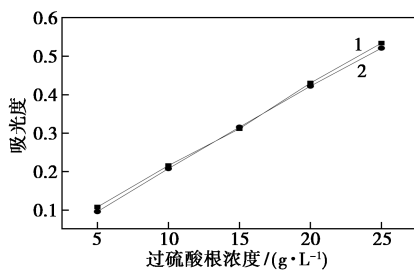
吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 6 COD 标准溶液体系过硫酸根浓度(高浓度)-吸光度关系曲线



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 7 COD 标准溶液体系过硫酸根浓度(高浓度稀释 100 倍)-吸光度关系曲线



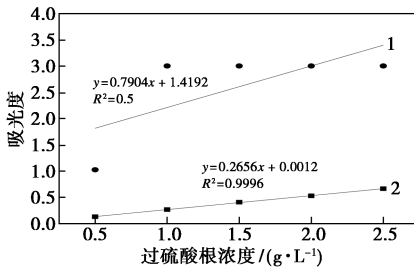
1—去离子水配制;2—COD 标准溶液配制

图 8 去离子水体系与 COD 标准溶液体系对比 (高浓度)

的吸光度与去离子水配制的溶液吸光度之间差值仅为后者的 1.29%~9.52%,则说明,溶液中若含有较高浓度过硫酸根离子(0~25 g/L),浓度测定方法为稀释水样后 352 nm 处测定吸光值,该方法适用于高浓度过硫酸根残留的水样中过硫酸根浓度的确定。

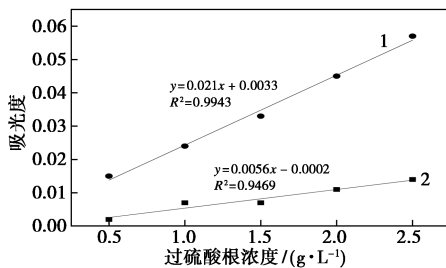
(2)低浓度过硫酸盐引起的吸光度的变化

稀释前,低浓度过硫酸盐溶液浓度与在 352 nm 和 420 nm 处吸光度关系如图 9 所示。同样的,低浓度过硫酸盐在 420 nm 处测定更准确, $R^2 = 0.9996$ 。将水样稀释 100 倍继续测定吸光度,测定结果如图 10 所示,发现稀释后浓度与 420 nm 处测定的吸光度并无太大线性关系,且虽然在 352 nm 处存在线性关系, $R^2 = 0.9943$ ,但与未稀释的水样浓度与吸光



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

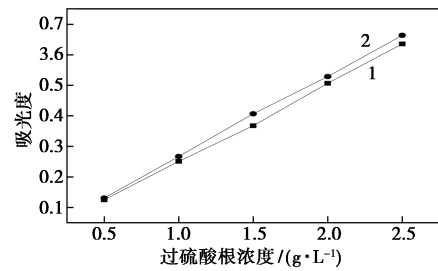
图 9 COD 标准溶液体系过硫酸根浓度 (低浓度)-吸光度关系曲线



吸光度:1—352 nm;2—420 nm

图 10 COD 标准溶液体系过硫酸根浓度 (低浓度稀释 100 倍)-吸光度关系曲线

度关系比较而言,水样中若含有低浓度过硫酸根(0~2.5 g/L),在未稀释水样情况下 420 nm 处测定吸光度更为准确。与去离子水配制溶液得到的结论相同,且经过图 11 对比发现,COD 标准溶液配制的过硫酸盐溶液测得的吸光度与去离子水配制的溶液吸光度之间差值仅为后者的 4.34%~7.11%,因此该方法适用于低浓度过硫酸根残留的水样中过硫酸根浓度的确定。



1—去离子水配制;2—COD 标准溶液配制

图 11 去离子水体系与 COD 标准溶液体系对比(低浓度)

2.4 过硫酸盐浓度对 COD 变化值的贡献

通过高/低过硫酸盐浓度与特定波长下的吸光值之间的线性关系方程可以确定待测水样中过硫酸盐的浓度,然后根据过硫酸盐浓度与 COD 的关系来确定待测水样中剩余过硫酸盐对 COD 的贡献值,用测得水样的 COD 减去过硫酸盐带来的 COD 值,即为最终待测水样的 COD 值。因此,还需测定过硫酸盐浓度与其消耗 COD 值之间关系的过硫酸根标准曲线,去离子水配制浓度梯度为 5、10、15、20、30、40 g/L,过硫酸盐溶液用快速密闭消解法分别测定其 COD,结果如图 12 所示。分析可知,1 g 过硫酸根会贡献 18.838 94 mg COD。

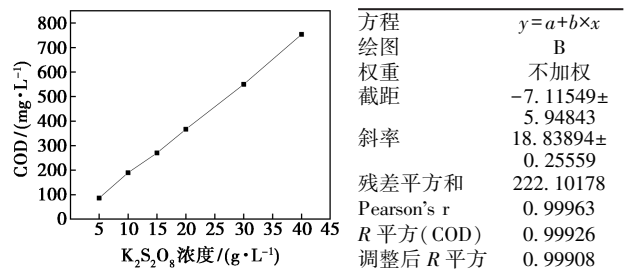


图 12 过硫酸根浓度-COD 关系曲线

同时与 COD 标准溶液(COD = 1 033.63 mg/L)配制的相同浓度梯度的过硫酸根溶液 COD 进行对比,如图 13 所示,其中图中  $\Delta\text{COD}_1$  表示加入过硫酸根的 COD 标准溶液 COD 与 COD 标准溶液的 COD 的差值, $\Delta\text{COD}_2$  表示去离子水配制的过硫酸盐溶液

COD 值,在过硫酸盐浓度范围在 0~40 g/L 时,标准溶液下实测与理论所测的 COD 差值为 COD 标准溶液 COD 的 0.37%~3.11%。由此说明在 COD 标准溶液体系中,该线性方程( $y=18.838\ 94x-7.115\ 49$ )能较好地反映 COD 的实际差异。

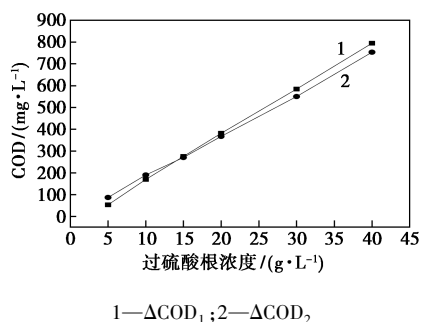


图 13 COD 标准溶液体系中  $\Delta\text{COD}_1$  与  $\Delta\text{COD}_2$  的比较

### 3 结论

352、420 nm 作为测定过硫酸盐阴离子的波长,以忽略来自试剂基质的光谱干扰。

过硫酸盐活化处理水样后,溶液中若含有较高浓度过硫酸根离子(0~25 g/L),浓度测定方法为稀释水样后 352 nm 处测定吸光值,线性关系方程式为  $y=0.021\ 4x-0.001\ 3$ ,  $R^2=0.999\ 2$ 。

过硫酸盐活化处理水样后,水样中若含有低浓度过硫酸根(0~2.5 g/L),应在未稀释水样情况下 420 nm 处测定吸光度,线性关系方程式为  $y=0.255\ 6x-0.006$ ,  $R^2=0.999\ 3$ 。

过硫酸盐浓度与其消耗 COD 值之间的线性关系方程为  $y=18.838\ 94x-7.115\ 49$ ,  $R^2=0.999\ 26$ 。

### 参考文献

[1] 黄智辉,纪志永,陈希,等.过硫酸盐高级氧化降解水体中有机

污染物研究进展[J].化工进展,2019,38(5):2461-2470.

[2] 赵文莉,王广智,弋凡,等.过硫酸盐活化技术的研究进展[J].现代化工,2018,38(7):53-56.

[3] 周玉璇,李一平,龙涛,等.可见光活化过硫酸盐降解双(2-氯乙基)醚[J].环境污染与防治,2020,42(4):442-448.

[4] Kang Y G, Vu H C, Chang Y Y, et al. Fe(III) adsorption on graphene oxide: A low-cost and simple modification method for persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124012-124040.

[5] 陈立湘,柯水洲,朱佳,等.亚铁活化过硫酸钠氧化预处理电镀废水[J].化工环保,2019,39(2):148-152.

[6] 王奎涛,邵永,肖蕾,等.过二硫酸钠活化技术的研究[J].现代化工,2016,36(12):86-89,91.

[7] 钟欣,吴迪,张凯欣,等.光助 Fe/BiOCl 活化过硫酸盐降解橙黄 II [J].环境化学,2019,38(12):2860-2868.

[8] 高耀文,张晖.高级氧化技术再生吸附剂的研究进展[J].化工环保,2016,36(4):357-363.

[9] Hussain I. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术对典型有机污染物降解的研究[D].广州:华南理工大学,2013.

[10] 曾晓岚,黄永周,张玉,等.过硫酸盐对有机废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  测定的干扰及消除[J].重庆大学学报,2017,40(12):79-86.

[11] 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,2015,9(12):5659-5664.

[12] Yu Z Y, Bensimon M, Laub D, et al. Accelerated photodegradation (minute range) of the commercial azo-dye Orange II mediated by  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /Raschig rings in the presence of oxone [J]. Molecular Catalysis A Chemical, 2007, 272(1): 11-19.

[13] 秦宝雨,唐海,严律,等.紫外活化过硫酸盐/甲酸体系还原水中 Cr(VI) 机理及影响因素 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2121-2129.

[14] 陈晓晰,王卫平,朱凤香,等. UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 降解偶氮染料 A07 的研究:动力学及反应途径 [J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1533-1537.

[15] 王展,陆永生,吴祖龙,等.过硫酸盐对 COD 测定的干扰及消除研究 [J]. 工业水处理, 2014, 34(8): 78-81.

[16] 周明毅,魏琛,盛贵尚,等.紫外活化过硫酸钠降解水中三唑酮的效能 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 810-817.

[17] 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. ■

## 科莱恩扩大排放控制催化剂产能,以满足全球日益增长的需求

科莱恩催化剂业务单元将扩大和提升其排放控制催化剂的产能,以满足全球日益增长的需求,尤其是来自中国的需求。最近公司在德国 Heufeld 新增的一座新升级的生产设施正式投入运营,该工厂配备了专门用于排放控制催化剂的尖端生产设备;与 2019 年相比,此类催化剂的产能增加了 100%。该工厂在严格的质量控制下运行,并通过了 ISO 9001、ISO 14001 和 ISO 50001 认证。

科莱恩高级副总裁兼催化剂业务单元总经理司徒浩(Stefan Heuser)表示:“随着全球政府排放控制标准日趋严格,客户可以依靠我们供应充足的创新型 EnviCat 催化剂,有效且经济地达成最严格的排放目标。”

科莱恩 EnviCat 排放控制催化剂经证实可去除有害化

合物,其转化率高达 99% 以上。该催化剂适用于从化工厂到固定式发动机和涡轮机在内的各类废气减排。EnviCat 系列可提供用于去除各种有害排放物的催化剂,包括挥发性有机化合物(VOC)、碳氢化合物、一氧化碳、二氧化氮、氧化氮和氨。

中国已出台严格的新法规以改善空气质量。在 2020—2021 年上半年期间,已有 56 家国内化工生产商决定采用科莱恩排放控制催化剂升级其化工生产设施。该强劲的增长源自多种排放控制应用,如丙烷脱氢(PDH)、丙烯酸、丙烯腈以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的生产。科莱恩的先进技术可帮助用户达到严格的政府排放控制标准和可持续发展的法规要求。

(何玮)