第9卷 第10期 环境工程学报 Vol. 9, No. 10
2015年10月 Chinese Journal of Environmental Engineering Oct. 2015

溴离子对水体化学需氧量测定的影响

李兆冉[1,2] 盛彦清[1*] 孙启耀[1] 曲瑛璇[1]
(1. 中国科学院烟台海岸带研究所山东省海岸带环境工程技术研究中心,烟台 264003;
2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 通过研究不同溴离子浓度对化学需氧量(COD)测定的影响,探究溴离子浓度与COD之间的相关性。结果表明,在COD_{Cr}真实值一定时,溴离子浓度越高对COD_{Cr}测量值的贡献越大;当溴离子浓度小于200 mg/L时,单位质量的溴离子对COD_{Cr}的贡献高于当溴离子浓度大于200 mg/L;溴离子浓度一定时,当溴离子浓度小于600 mg/L时COD_{Cr}真实值与测量值存在良好的线性关系,当溴离子浓度大于800 mg/L时两者基本无线性关系;当碱性COD_{Mn}真实值一定时,碱性COD_{Mn}测量值受溴离子浓度的影响并不显著,二者几乎无线性关系;在酸性COD_{Mn}真实值一定时,酸性COD_{Mn}测量值随溴离子浓度的增加而增大,两者呈良好的线性关系;在溴离子浓度一定时,碱性和酸性COD_{Mn}真实值与测量值之间都存在良好的线性关系。

关键词 溴离子 COD 碱性COD_{Mn} 酸性COD_{Mn}

中图分类号 X832 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)10-5125-08

Effect of bromide ion in water on chemical oxygen demand determination

Li Zhaoran[1,2] Sheng Yanqing[1] Sun Qiyao[1] Qu Yingxuan[1]
(1. Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The effect of different concentrations of bromide ion on chemical oxygen demand (COD) determination was researched to dicuss the correlation between the concentrations of bromide ion and COD. The results show that the bromide ion contribution to COD_{Cr} values increase as the concentration of bromide ion increase. When the concentration of bromide ion is less than 200 mg/L, the contribution of unit mass bromide ion to COD_{Cr} is larger than that when the concentration of bromide ion is larger than 200 mg/L. When the concentration of bromide ion is less than 600 mg/L, there is a good linear relationship between COD_{Cr} real values and the COD_{Cr} measured values. However, when the concentration of bromide ion is larger than 800 mg/L, there is no linear relationship at a given bromide ion concentration. The influence of bromide ion to alkaline COD_{Mn} measured values is not significant with little correlation relationship at a given alkaline COD_{Mn} real value. Acidic COD_{Mn} measured values increase as the concentration of bromide ion increase with a good linear relationship at a given acidic COD_{Mn} real value. There is a good linear relationship between the real values and the measured values of both acidic and alkaline COD_{Mn}.

Key words bromide ion; COD_{Cr}; alkaline COD_{Mn}; acidic COD_{Mn}

化学需氧量(COD)是评价水体受污染程度的重要指标,其一般可依据测定方法分为铬法COD(COD_{Cr})和锰法COD(COD_{Mn}),其中COD_{Mn}又包括酸性和碱性COD_{Mn}。COD_{Cr}和COD_{Mn}分别指在一定条件下以重铬酸钾和高锰酸钾为氧化剂测定得到的COD。通常,在测定COD的实际操作中,存在着很多不确定性,例如离子干扰、试剂的纯度、实验操作和个人习惯等都会导致测定结果出现偏差[1],其中负离子干扰尤为显著。水样中存在的还原性离子,如Cl^-和Br^-等,往往是导致COD测量值偏离真实值的最主要原因之一,很多学者对此作了研究[2-9]。

鉴于氯离子在水体中存在的普遍性且易被重铬

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41373100);山东省科技惠民计划项目(2013kjhm060308)
收稿日期:2014-07-11;修订日期:2014-09-17
作者简介:李兆冉(1988—),男,硕士研究生,主要从事水污染控制与治理研究工作。E-mail: lizhaoran111@163.com
* 通讯联系人,E-mail: yqsheng@yic.ac.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

酸钾氧化的特性，使得以往研究多针对水体中氯离子的干扰，却很少关注溴离子对 COD 测定的影响，然而，由于 Br/Br^- 的标准电极电位（1.087 V）远低于 Cl/Cl^-（1.36 V），因此，溴离子比氯离子更易被氧化，其对 COD 测定的影响可能更为明显。近年来，随着溴素在各行各业中应用的日益广泛，溴离子对水质监测的影响及含溴废水的处理也逐步引起了人们的重视[10]。此外，海岸带地表水体（潮汐河道等）及部分海水化工企业（尤其是卤水化工）所排放的废水中溴离子的浓度可高达 2 500 ~ 3 000 mg/L[11]。因此，研究溴离子对 COD 测定的影响，找出它们之间的定量关系对水污染防治具有重要的现实意义。目前只有曹国民等[12]和刘琳娟等[10]研究了水中高浓度溴离子对 COD 测定的干扰，但溴离子对 COD_{Mn} 的干扰尚不明朗。而在水质监测中 COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 都是表征水体被污染程度的重要指标，且在地表水及海水水质评价时，COD_{Mn} 尤为重要。本研究分别定量研究溴离子对 COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 测定的影响，期望能够为含溴水体中 COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 的准确测定提供一定的技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用水样为自配模拟水样。所用药品均为分析纯或以上，主要包括邻苯二甲酸氢钾、溴化钾、葡萄糖、重铬酸钾、硫酸亚铁铵、浓硫酸、硫酸铝钾、钼酸铵、硫酸银、硫酸亚铁、邻菲啰啉、硫酸汞、高锰酸钾、草酸钠、氢氧化钠等。

1.2 实验方法

测定 COD_{Cr} 所需水样的配制：称取 0.8502 g 邻苯二甲酸氢钾（基准）用高纯水（Milli-Q）溶解后，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用高纯水稀释至标线，此贮备液 COD_{Cr} 为 1 000 mg/L。用此贮备液分别配制 COD_{Cr} 为 0、30、80、180、270 和 490 mg/L 的标准使用液系列。取配好的标准使用液加入不同量的溴化钾，使溶液中溴离子浓度分别为 0、50、100、150、200、300、500、600 和 800 mg/L。测定 COD_{Mn} 所需水样的配制：称取 0.1584 g 葡萄糖（优级纯）用高纯水溶解后，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用高纯水稀释至标线，此贮备液 COD_{Mn} 为 100 mg/L。用此贮备液分别配制 COD_{Mn} 为 0、3、5、10、15、25、45 和 55 mg/L 标准使用液系列。取配好的标准 COD_{Mn} 溶液加入不同量的溴化钾，使溶液中溴离子浓度分别为 0、50、100、300、600 和 1 000 mg/L。

COD_{Cr} 的测定采用快速密闭催化消解法[13]，但不加掩蔽剂，本方法是在国标法（采用重铬酸钾—硫酸消解体系）中加入助催化剂硫酸铝钾和钼酸铵，在密闭加压的条件下消解，消解后测定 COD_{Cr}。此方法具有比国标法更快、更简便的优点[14]。酸性 COD_{Mn} 的测定采用高锰酸盐指数酸性法[13]，本方法为国标法即在水样中加入硫酸使呈酸性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，沸水浴加热一定时间，加入过量草酸钠，再用高锰酸钾溶液滴定，计算出酸性 COD_{Mn}。碱性 COD_{Mn} 的测定采用高锰酸盐指数碱性法[13]，本方法为国标法即在水样中加入氢氧化钠溶液使呈碱性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，沸水浴加热一定时间后加酸酸化，加入过量草酸钠，再用高锰酸钾溶液滴定，计算出碱性 COD_{Mn}。

在实验过程中为保证测量的准确性，每个样品的测量值采用 3 个平行样的平均值。实验操作完全按照《水和废水监测分析方法（第 4 版）》的相关要求进行，根据需要选择将水样稀释或选用不同浓度的消解液，以确保实验结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 溴离子浓度对 COD_{Cr} 测定的影响

如图 1 所示，在 COD_{Cr} 真实值一定时，将溴离子浓度分别设定为 0 ~ 200 mg/L 和 200 ~ 800 mg/L 2 个批次，以探究不同浓度区间溴离子对 COD_{Cr} 测量值的影响。其中低浓度区间是为了模拟地表水等含溴较低水体 COD_{Cr} 的测定，高浓度区间是为了模拟含溴工业废水。同时，若将实验放在同一批次进行，每次实验需要测定的样品数过多，易造成实验结果不准确。从图 1 可以看出，COD_{Cr} 真实值相同的两条拟合线在溴离子浓度为 200 mg/L 时并不交汇，这充分表明不同溴离子浓度范围对于 COD_{Cr} 测量值的影响程度不同，即低浓度的影响程度更强（低浓度斜率更大），而且在 COD_{Cr} 浓度较低（< 180 mg/L）时，即使低浓度（< 200 mg/L）的溴离子也会对的 COD_{Cr} 测定产生很大干扰。由图 1 可知，COD_{Cr} 的测量值随着溴离子浓度的增加而增加，这一规律和刘琳娟等[10]发现的高溴废水对水样 COD_{Cr} 的影响随溴浓度的增大而有所增大的规律一致，但她们没有给出相应的解释。本研究认为，出现这种情况可能是由于溴离子易被氧化剂氧化，消耗氧化剂，导致测量结果偏高，反应离子方程式为：

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$6Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Br_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (1)$$

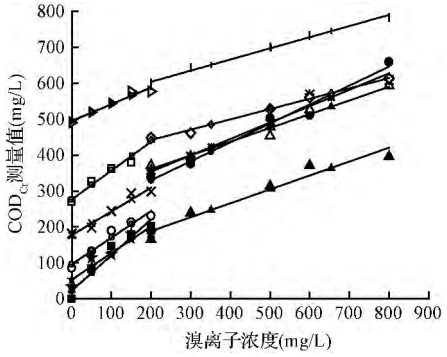


图 1　COD_{Cr}真实值一定时溴离子浓度与 COD_{Cr}测量值之间的关系

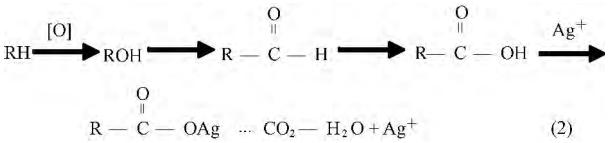
Fig. 1　Relationship between concentrations of bromide ion and COD_{Cr} measured values under a given COD_{Cr} real value

表 1　图 1 的图例及其对应含义

Table 1　Graphic symbols of Fig. 1 and their corresponding meanings

图例	含义	相应的拟合线斜率	R^2
■	COD_{Cr}真实值为 0 mg/L	0.9964	0.9367
▲	COD_{Cr}真实值为 0 mg/L	0.3871	0.9404
✕	COD_{Cr}真实值为 30 mg/L	0.7423	0.8991
●	COD_{Cr}真实值为 30 mg/L	0.5269	0.9786
□	COD_{Cr}真实值为 80 mg/L	0.7423	0.9518
△	COD_{Cr}真实值为 80 mg/L	0.3819	0.9775
✕	COD_{Cr}真实值为 180 mg/L	0.6598	0.9489
✱	COD_{Cr}真实值为 180 mg/L	0.4565	0.9695
▭	COD_{Cr}真实值为 270 mg/L	0.8050	0.9672
◇	COD_{Cr}真实值为 270 mg/L	0.2871	0.9927
▷	COD_{Cr}真实值为 490 mg/L	0.4562	0.9462
+	COD_{Cr}真实值为 490 mg/L	0.3104	0.9880

此外,重铬酸钾在酸性介质中要将有机物进行氧化,需要 Ag^+ 的催化作用。水样中的有机物首先被氧化成有机酸,有机酸再与 Ag^+ 作用,生成有机酸盐,然后又发生脱羧反应,生成二氧化碳和水。如此循环重复,最后使有机物碳链全部变成二氧化碳和水[15]。



在无 Ag^+ 存在时,氧化反应仅停留在生成有机酸这一步,氧化率极低。水样中的溴离子与 Ag^+ 反应,生成 AgBr 黄色沉淀,使 Ag^+ 浓度降低,使有机酸变成二氧化碳和水的过程变缓,进而影响测定结果。当溴离子浓度为 0 ~ 200 mg/L 时,单位质量的溴离子对 COD_{Cr}的平均贡献值(各拟合曲线的斜率平均值)为 0.7337 mg/mg,当溴离子浓度为 200 ~ 800 mg/L 时,单位质量的溴离子对 COD_{Cr}的平均贡献值为 0.3917 mg/mg,这与曹国民等[12]得出的在有机物浓度一定时,溴离子浓度越小,单位质量溴离子对 COD_{Cr}的贡献越大的结论相一致,但他们没有做出解释。本研究认为,这可能是因为随着溴离子浓度的增大,未被氧化的溴离子的量增加,而在计算单位质量溴离子对 COD_{Cr}的贡献时,是以加入的溴离子的量为分母,而不是以实际反应的溴离子的量为分母。此外溴离子浓度越大,越容易和 Ag^+ 反应,减缓氧化还原反应速率。这都有可能导致出现溴离子浓度越大,单位质量溴离子对 COD_{Cr}的贡献越小。

另外,同一批次实验中溴离子浓度与 COD_{Cr} 测量值呈良好的线性关系,但是溴离子浓度区间相同的各个批次拟合线的斜率却并不相同。这可能是由于每次实验的操作条件不可能完全相同,因而造成各个批次拟合线的斜率存在细小的差别,同时也验证了溴离子对 COD_{Cr} 测定的敏感性。因此,在 COD_{Cr}真实值一定时,通过大量实验找出溴离子浓度与 COD_{Cr}测量值之间特定数学表达式的做法是可行的。在溴离子浓度为 0 ~ 200 mg/L 和 200 ~ 800 mg/L 时,溴离子浓度与 COD_{Cr}测量值之间特定数学表达式分别可以式(3)和(4)表示。

$$Y_1 = 0.7337X + 0.9615C + 18.412 \quad (3)$$

$$Y_2 = 0.3917X + 0.7668C + 167.55 \quad (4)$$

式中: Y_1 为溴离子浓度为 0 ~ 200 mg/L 时 COD_{Cr}的测量值(mg/L); Y_2 为溴离子浓度为 200 ~ 800 mg/L 时 COD_{Cr}的测量值(mg/L); X 为溴离子浓度(mg/L); C 为 COD_{Cr}的真实值(mg/L)。

根据式(3)和(4),在已知溴离子浓度的前提下,即可通过 COD_{Cr}的测量值求得 COD_{Cr}的真实值。这对于分析评估水质污染情况,制定相应的对策具有重要的意义。尤其,在没有找到合适的用来掩蔽溴离子的掩蔽剂的前提下[10,12,16],运用式(3)和(4)得到高溴水体中的 COD_{Cr}真实值对于水质监测显得尤为重要。为进一步探索溴离子浓度对 COD_{Cr}测量值的影响,对 COD_{Cr}真实值与测量值在不同溴离子

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

浓度下的相关性进行了分析，结果见图 2。

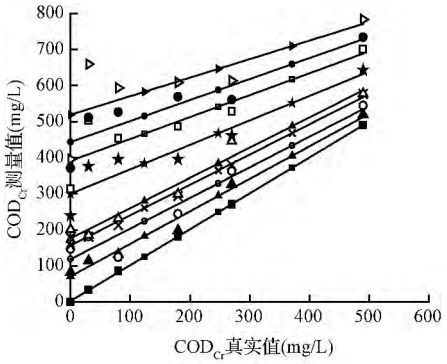


图 2 溴离子浓度一定时 COD_{Cr} 真实值与测量值之间的关系

Fig. 2 Relationship between COD_{Cr} real values and measured values under a given bromide ion concentration

表 2 图 2 的图例及其对应含义

Table 2 Graphic symbols of Fig. 2 and their corresponding meanings

图例	含义	相应的拟合线斜率	R^2
	Br^- 浓度为 0 mg/L	0.9944	0.9999
	Br^- 浓度为 50 mg/L	0.9010	0.9860
	Br^- 浓度为 100 mg/L	0.8489	0.9441
	Br^- 浓度为 150 mg/L	0.8386	0.9926
	Br^- 浓度为 200 mg/L	0.8389	0.9691
	Br^- 浓度为 300 mg/L	06775	0.8875
	Br^- 浓度为 500 mg/L	0.6068	0.7943
	Br^- 浓度为 600 mg/L	0.5816	0.8370
	Br^- 浓度为 800 mg/L	0.5137	0.5663

由图 2 可知，当溴离子浓度为 0 mg/L 时，拟合线的 R^2 值并不是等于 1，说明 COD_{Cr} 测量值和 COD_{Cr} 真实值并不是完全拟合，这是由于快速密闭消解法测定 COD_{Cr} 时，消解温度、消解时间、测定范围等因素都会影响测定结果[17]。在溴离子浓度一定时，随着 COD_{Cr} 真实值的增大，COD_{Cr} 测量值总体呈增加趋势；在溴离子浓度较小时，COD_{Cr} 真实值和测量值之间存在良好的线性关系，随着溴离子浓度增大到一定程度，COD_{Cr} 真实值和测量值之间的线性关系减弱。当溴离子浓度达到 800 mg/L 时，可认为 COD_{Cr} 真实值和测量值之间没有线性关系。这可能是由于随着溴离子浓度的增加，消耗的氧化剂增加，使得氧化剂的量不足以将邻苯二甲酸氢钾全部氧化。另外，溴离子浓度的增加使催化剂中毒严重，催化效果降低，这都有可能会导致 COD_{Cr} 真实值和测量值之间线性关系减弱甚至不存在。因此，当溴离子浓度过高时，为了保证测量的准确性建议对水样进行适当稀释后再行测量。此外，通过表 2 可以看出，随着溴离子浓度的增大，拟合线的斜率逐渐减小，说明单位质量溴离子对于 COD_{Cr} 的贡献随溴离子浓度的增加而减小，这与上面得到的溴离子浓度越小，单位质量溴离子对 COD_{Cr} 的贡献越大的结论相一致。

2.2 溴离子浓度对碱性 COD_{Mn} 测定的影响

由图 3 可知，在碱性 COD_{Mn} 真实值一定时，碱性 COD_{Mn} 测量值随着溴离子浓度的增大而增加的变化趋势并不显著，两者几乎不存在线性关系。这与丁涛等[18]通过研究氯度对碱性高锰酸钾法测定 COD 的影响得出的氯离子质量浓度对碱性 COD_{Mn} 的影响不明显的结论相类似，说明溴离子对碱性 COD_{Mn} 的影响和氯离子相似。本研究认为，溴离子浓度对碱性 COD_{Mn} 的影响不明显可能是由于在碱性介质中，$KMnO_4$ 的氧化能力降低，MnO_4^-/Mn^{4+} 的标准电极电位(0.588 V)远低于 Br/Br^-(1.087 V)，因此，溴离子不能被碱性 $KMnO_4$ 氧化。但盐度对碱性 COD_{Mn} 测定的影响依然存在[19]，溴离子的存在对高锰酸钾参与的氧化还原反应起到了盐度催化作用，加速了氧化还原反应的反应速度。此外，总加热时间、沸腾时间、冷却速度等都会导致碱性 COD_{Mn} 在测定时存在不确定性[19]。因此，在碱性 COD_{Mn} 真实值一定时，通过大量实验找出溴离子浓度和碱性 COD_{Mn} 测量值之间特定数学表达式的做法是不可行的。

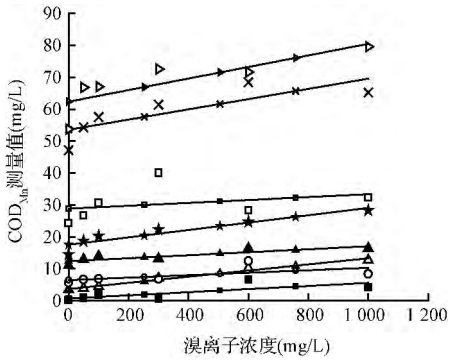


图 3 碱性 COD_{Mn} 真实值一定时溴离子浓度与碱性 COD_{Mn} 测量值之间的关系

Fig. 3 Relationship between concentration of bromide ion and alkaline COD_{Mn} measured values under a given alkaline COD_{Mn} real value

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　图 3 的图例及其对应含义

Table 3　Graphic symbols of Fig. 3 and their corresponding meanings

图例	含义	相应的拟合线斜率	R^2
■	碱性 COD_{Mn} 真实值为 0 mg/L	0.0049	0.5607
△	碱性 COD_{Mn} 真实值为 3 mg/L	0.0096	0.9813
○	碱性 COD_{Mn} 真实值为 5 mg/L	0.0039	0.3841
▲	碱性 COD_{Mn} 真实值为 10 mg/L	0.0047	0.7587
★	碱性 COD_{Mn} 真实值为 15 mg/L	0.0115	0.8753
□	碱性 COD_{Mn} 真实值为 25 mg/L	0.0045	0.6365
×	碱性 COD_{Mn} 真实值为 45 mg/L	0.0160	0.6557
▶	碱性 COD_{Mn} 真实值为 55 mg/L	0.0181	0.6733

为进一步探索溴离子浓度对碱性 COD_{Mn} 测量值的影响,在相同的溴离子浓度前提下,考察不同碱性 COD_{Mn} 真实值与测量值之间的关系,结果见图 4。由图 4 可知,在溴离子浓度一定时,随着碱性 COD_{Mn} 真实值的增大,碱性 COD_{Mn} 测量值呈上升趋势; 碱性 COD_{Mn} 真实值和测量值之间存在良好的线性关系。这可能是由于溴离子对碱性 COD_{Mn} 的测定在数值上影响不大,碱性 COD_{Mn} 真实值在数值上起主要作用。但从图中可以看出,各拟合线的斜率随着溴离子浓度的增大大致呈增加趋势,这可能是由于溴化盐的存在对反应起到了盐度催化作用,这和氯化盐的存在对高锰酸钾参与的氧化还原反应起到盐度催化作用相似[20]。溴离子浓度增高,溶液盐度增大,在相同的实验条件下,高锰酸钾对本底物的氧化率提高,从而影响了碱性 COD_{Mn} 的测定,使测量值偏高,且溴离子浓度越大,其催化作用越明显,对测量的影响越大。

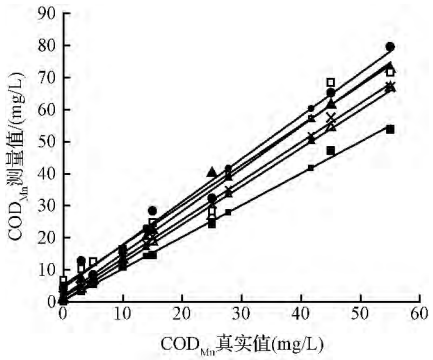


图 4　溴离子浓度一定时碱性 COD_{Mn} 真实值与测量值之间的关系

Fig. 4　Relationship between alkaline COD_{Mn} real values and measured values under a given bromide ion concentration

表 4　图 4 的图例及其对应含义

Table 4　Graphic symbols of Fig. 4 and their corresponding meanings

图例	含义	相应的拟合线斜率	R^2
■	Br^- 浓度为 0 mg/L	0.9917	0.9972
△	Br^- 浓度为 50 mg/L	1.1915	0.9967
×	Br^- 浓度为 100 mg/L	1.2124	0.9985
▲	Br^- 浓度为 300 mg/L	1.3238	0.9920
□	Br 浓度 $^-$ 为 600 mg/L	1.2485	0.9728
●	Br^- 浓度为 1 000 mg/L	1.3407	0.9857

2.3　溴离子浓度对酸性 COD_{Mn} 测定的影响

由图 5 可知,在酸性 COD_{Mn} 真实值一定时,酸性 COD_{Mn} 测量值随着溴离子浓度的增加而增大; 两者呈良好的线性关系。这主要是由于酸性高锰酸钾的氧化能力强,MnO_4^-/Mn^{2+} 的标准电极电位(1.49 V)远高于 Br/Br^-(1.087 V),因此,可以将溴离子氧化,导致测量值升高。在酸性 COD_{Mn} 真实值一定时,可以通过大量实验得出溴离子浓度与酸性 COD_{Mn} 测量值之间特定的数学表达式,表达式可用式(5)来表示。

$$Y = 0.1140X + 1.0288C + 1.0138 \qquad (5)$$

式中: Y 为酸性 COD_{Mn} 的测量值(mg/L); X 为溴离子浓度(mg/L); C 为酸性 COD_{Mn} 的真实值(mg/L)。各拟合线的斜率比较接近,基本上不受酸性 COD_{Mn} 真实值的影响。这与陈红英等[20]通过实验得到的水中氯离子质量浓度与酸性 COD_{Mn} 有良好的线性关系,而且线性回归斜率比较接近,基本不受本底 COD_{Mn} 值的影响的结论相类似,说明溴离子和

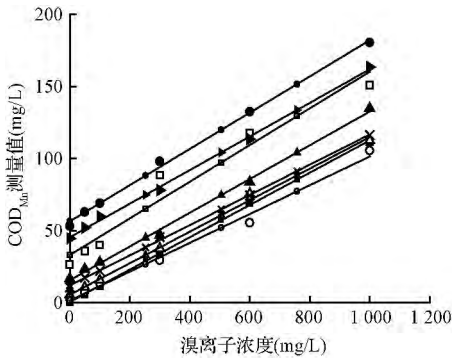


图 5　酸性 COD_{Mn} 真实值一定时溴离子浓度与酸性 COD_{Mn} 测量值之间的关系

Fig. 5　Relationship between concentration of bromide ion and acidic COD_{Mn} measured values under a given acidic COD_{Mn} real value

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 5 图 5 的图例及其对应含义

Table 5 Graphic symbols of Fig. 5 and their corresponding meanings

图 例	含 义	相应的拟合线斜率	R^2
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 0 mg/L	0.1119	0.9996
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 3 mg/L	0.0999	0.9916
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 5 mg/L	0.1092	0.9970
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 10 mg/L	0.1047	0.9992
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 15 mg/L	0.1169	0.9971
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 25 mg/L	0.1271	0.9581
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 45 mg/L	0.1164	0.9980
	酸性 COD_{Mn} 真实值为 55 mg/L	0.1256	0.9976

氯离子对于酸性 COD_{Mn} 测定的影响很相似。本研究认为，单位质量的溴离子对酸性 COD_{Mn} 的贡献值基本不受酸性 COD_{Mn} 真实值的影响可能是由于在根据国标法测定酸性 COD_{Mn} 时，当酸性 COD_{Mn} 高于 10 mg/L 需稀释后再行测定，这就使得每次测定时高锰酸钾都能很好的将溴离子进行氧化，不会出现氧化剂不足的情况，从而使得单位质量的溴离子对酸性 COD_{Mn} 的贡献基本一致。由表 5 可知，单位质量的溴离子对酸性 COD_{Mn} 的平均贡献值（各拟合曲线的斜率平均值）为 0.1140 mg/mg，明显低于单位质量的溴离子对 COD 的平均贡献值。这与理论情况相矛盾，在酸性介质中 MnO_4^- 的氧化性大于 $Cr_2O_7^{2-}$ 的氧化性（$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 和 MnO_4^-/Mn^{2+} 的标准电极电位分别为 1.33 V 和 1.49 V），且 1 mol 的溴离子消耗 MnO_4^- 的量（0.2 mol）大于消耗 $Cr_2O_7^{2-}$ 的量（0.167 mol），因此理论上单位质量的溴离子对酸性 COD_{Mn} 的平均贡献值要高于对 COD_{Cr} 的平均贡献值。实验结果表明，测定含有高溴水体中的酸性 COD_{Mn} 和 COD_{Cr} 时可能受到多种因素的影响，如反应条件、催化剂和反应速率等，而不是完全按照理论情况进行的。

由图 3 和图 5 可知，溴离子对酸性 COD_{Mn} 值的影响显著于溴离子对碱性 COD_{Mn} 值的影响。这主要是由于酸性高锰酸钾的氧化性高于碱性高锰酸钾，在酸性介质中，MnO_4^-/Mn^{2+} 和 Br/Br^- 的标准电极电位分别为 1.49 V 和 1.087 V，溴离子易被酸性 $KMnO_4$ 氧化，反应的的离子方程式为：

$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O \quad (6)$$

因此，当溴离子浓度和 COD_{Mn} 真实值一定时，酸性 COD_{Mn} 值比碱性 COD_{Mn} 值大。为进一步探究溴离子浓度对酸性 COD_{Mn} 测量值的影响，对酸性 COD_{Mn} 真实值与测量值在不同溴离子浓度下的相关性进行了分析，结果见图 6。

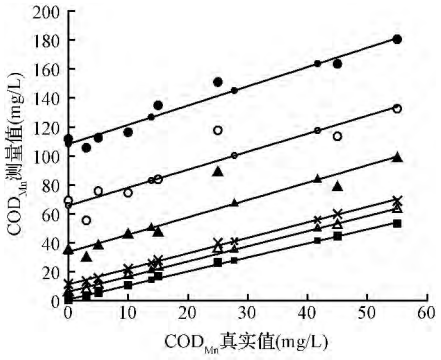


图 6 溴离子浓度一定时酸性 COD_{Mn} 真实值与测量值之间的关系

Fig. 6 Relationship between acidic COD_{Mn} real values and measured values under a given bromide ion concentration

表 6 图 6 的图例及其对应含义

Table 6 Graphic symbols of Fig. 6 and their corresponding meanings

图 例	含 义	相应的拟合线斜率	R^2
	Br^- 浓度为 0 mg/L	0.9678	0.9977
	Br^- 浓度为 50 mg/L	1.0447	0.9938
	Br^- 浓度为 100 mg/L	1.0704	0.9976
	Br^- 浓度为 300 mg/L	1.1972	0.8401
	Br^- 浓度为 600 mg/L	1.2409	0.8585
	Br^- 浓度为 1 000 mg/L	1.3296	0.9544

由图 6 可知，当溴离子浓度为 0 mg/L 时，拟合线的 R^2 值也不等于 1，说明酸性 COD_{Mn} 测量值和酸性 COD_{Mn} 真实值并不是完全拟合，这是由于酸性 COD_{Mn} 是一个相对的条件指标，加热反应的时间、滴定温度与速度及滴定终点的判断等因素都会影响其滴定结果[2]。在溴离子浓度一定时，随着酸性 COD_{Mn} 真实值的增大，酸性 COD_{Mn} 测量值增加；两者存在良好的线性关系。这可能是由于随着酸性

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

COD_{Mn}真实值的增大，酸性 COD_{Mn}测量值必然也会增大。此外，酸性 COD_{Mn}真实值不同，单位质量的溴离子对 COD_{Mn}测量值的影响几乎一致。在实际测量中可以通过测量溴离子浓度、酸性 COD_{Mn}测量值得到酸性 COD_{Mn}真实值，尽管这种方法有些麻烦，但是却可以得到准确的数据，使其能更真实地反映水体的污染情况，就目前来说，测定含高溴水体酸性 COD_{Mn}的合适方法尚未找到，该方法在评价水质受污染程度方面具有重要的现实意义。

3　结　论

通过测定溴离子浓度、COD_{Cr}测量值可以得到 COD_{Cr}真实值，当溴离子浓度超过 800 mg/L 时，应将水样稀释后再测定。虽然溴离子对碱性 COD_{Mn}测定的影响要低于酸性 COD_{Mn}，但是在已知溴离子浓度、碱性 COD_{Mn}测量值时，并不能通过数学关系得到碱性 COD_{Mn}真实值。

溴离子对 COD_{Cr}和 COD_{Mn}的测定都有很大的影响，在 COD_{Cr}和 COD_{Mn}的真实值较小而溴离子浓度高时影响尤为显著。通过测量溴离子浓度和 COD 测量值得到 COD 真实值，了解溴离子对 COD_{Cr}和 COD_{Mn}测定的影响，选择合适的方法来检测水体中的污染程度，对于工业废水和海水 COD 的测定是十分重要的。

参 考 文 献

[1] Drolc A.，Cotman M.，RoŠ M. Uncertainty of chemical oxygen demand determination in wastewater samples. Accreditation and Quality Assurance，**2003**，8(3-4)：138-145

[2] Kayaalp N.，Ersahin M. E.，Ozgun H.，et al. A new approach for chemical oxygen demand (COD) measurement at high salinity and low organic matter samples. Environmental Science and Pollution Research，**2010**，17(9)：1547-1552

[3] 崔娜. 高氯离子废水低浓度 COD 的分析技术. 中国环境监测，**2003**，19(2)：45-46，54
Cui Na. Techniques of low COD analysis of waste water with high chloride. Environmental Monitoring in China，**2003**，19(2)：45-46，54(in Chinese)

[4] 王俊霞，王文才，王俊荣，等. 高氯离子低浓度 COD 水样的分析技术. 中国环境监测，**2006**，22(2)：4-6
Wang Junxia，Wang Wencai，Wang Junrong，et al. The technology of measuring low COD in high chloride water samples. Environmental Monitoring in China，**2006**，22(2)：4-6 (in Chinese)

[5] Sara A.，Goncalo ğlu B. I. Determination of real COD in highly chlorinated wastewaters. Clean-Soil，Air，Water，**2008**，36(12)：996-1000

[6] 李生，张晓霞，褚彬. 高氯废水中 COD 测定方法探讨. 周口师范学院学报，**2007**，24(5)：85-86
Li Sheng，Zhang Xiaoxia，Zhu Bin. Discussion on the methods for COD measurement in high-chlorine waste water. Journal of Zhoukou Normal University，**2007**，24(5)：85-86 (in Chinese)

[7] 李琪蓉，徐亚荣，李伟. 氯离子对 COD 测定的影响及消除方法. 油气田环境保护，**2008**，18(2)：32-34
Li Qirong，Xu Yarong，Li Wei. Effect and elimination of chloridion to COD determination in sewage. Environmental Protection of Oil & Gas Fields，**2008**，18(2)：32-34(in Chinese)

[8] Tian Dongmei，Deng Guichun，Zhang Yuyang，et al. Removal chloride ion by adsorption and microwave digestion in the determination of chemical oxygen demand. Chinese Journal of Analytical Chemistry，**2002**，30(5)：522-526

[9] 张秀霞，秦丽姣，李玉国，等. 不同来源废水 COD、TOC 与 Cl^- 的关系. 环境工程学报，**2011**，5(4)：851-855
Zhang Xiuxia，Qin Lijiao，Li Yuguo，et al. Correlations between chlorine ion，COD and TOC in wastewaters from different sources. Chinese Journal of Environmental Engineering，**2011**，5(4)：851-855(in Chinese)

[10] 刘琳娟，邱燕，胡小玲. 废水中 COD 的测定——高浓度氯及溴离子干扰的消除. 理化检验 (化学分册)，**2014**，50(5)：586-588
Liu Linjuan，Qiu Yan，Hu Xiaoling. Elimination of interferences by Cl^- and Br^- in high concentrations in the determination of COD in waste water. PTCA (Part B: Chem. Anal)，**2014**，50(5)：586-588(in Chinese)

[11] 朱建华，马淑芬，刘红研. 溴素生产应用现状分析及展望. 矿产综合利用，**2004**，(2)：36-41
Zhu Jianhua，Ma Shufen，Liu Hongyan. Analysis and prospects for present status of production and utilization of bromine. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，**2004**，(2)：36-41(in Chinese)

[12] 曹国民，盛梅，钟晨，等. 工业废水中溴离子对 COD 测

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

定的影响. 中国给水排水,2007,23(20):85-88
Cao Guomin,Sheng Mei,Zhong Chen,et al. Effect of bromide ion in industrial wastewater on chemical oxygen demand determination. China Water & Wastewater,2007,23(20):85-88(in Chinese)

[13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社,2002:216-219,223-227

[14] 刘蕊,胡本涛. 重铬酸钾法与快速测定法测定化学需氧量的比较. 黑龙江环境通报,2009,33(2):24,29
Liu Rui,Hu Bentao. Compare of potassium dichromate method and rapid determination method in COD determining. Heilongjiang Environmental Journal,2009,33(2):24,29(in Chinese)

[15] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册). 北京:中国环境科学出版社,1990,230-235

[16] Belkin S.,Brenner A.,Abeliovich A. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand—I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation. Water Research,1992,26(12):1577-1581

[17] 迟玉霞,尚金燕,翟璨,等. 快速密闭催化消解法测定COD影响因素探讨. 化工生产与技术,2011,18(5):52-54,58
Chi Yuxia,Shang Jinyan,Zhai Can,et al. Discussion on the influence factors of COD determination using fast air-tight catalysis and digestion method. Chemical Production and Technology,2011,18(5):52-54,58(in Chinese)

[18] 丁涛,柳黎明,姚富威,等. 氯度对酸(碱)性高锰酸钾法测定COD的影响研究. 中国计量学院学报,2013,24(4):360-363
Ding Tao,Liu Liming,Yao Fuwei,et al. Effect of chlorine concentration on COD determination with acid potassium permanganate method. Journal of China Jiliang University,2013,24(4):360-363(in Chinese)

[19] 吕永哲,王增长. 碱性高锰酸盐指数测定的影响因素. 山西能源与节能,2010,(2):57-61
Lv Yongzhe,Wang Zengzhang. Factors influencing of determination of alkaline permanganate index. Shanxi Energy and Conservation,2010,(2):57-61(in Chinese)

[20] 陈红英,张林厂. 氯离子质量浓度与高锰酸盐指数的相关关系. 浙江工业大学学报,2011,39(4):411-414
Chen Hongying,Zhang Linchang. The correlation between chloride ion concentration and permanganate index value. Journal of Zhejiang University of Technology,2011,39(4):411-414(in Chinese)

[21] 张云. 酸性高锰酸盐指数的准确测定及影响因素探讨. 地下水,2010,32(1):111-112
Zhang Yun. Exploration on the influence factors of determination in potassium permanganate index. Underground Water,2010,32(1):111-112(in Chinese)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net