

# 皂化残液化学需氧量的快速测定方法研究

李光科<sup>①</sup> 侯宝花<sup>a</sup>

(山东石大科技集团公司 山东省东营市北二路能源巷 1 号 257061)

<sup>a</sup>(中国石油大学重质油国家重点实验室 山东省东营市 257061)

**摘 要** 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末处理皂化残液沉淀  $\text{Ca}^{2+}$  可以消除  $\text{CaSO}_4$  对光度法测定结果的干扰, 催化剂  $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4$  配比为 80 : 20, 通过正交设计法得到消化最佳实验条件为: 消化温度  $175^\circ\text{C}$ 、浓硫酸用量  $30\text{mL}$ 、催化剂用量  $0.2\text{g}$ 、消化时间  $15\text{min}$ 。本法测定的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值与标准回流法所得结果一致, 且本法比标准回流法省时。

**关键词** 皂化残液, 化学需氧量, 分光光度法。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2007)03-0438-03

## 1 前言

环氧丙烷生产过程中氯丙醇的皂化程度可以用皂化残液 COD 的大小来表征, 快速测定皂化残液 COD 能够及时将皂化反应状况反馈到反应操作岗位, 对反应操作起到指导作用。皂化残液中含有 3%—4% 的  $\text{CaCl}_2$  和少量未反应的氯丙醇以及其他有机物,  $\text{Ca}^{2+}$  的存在对 COD 测定过程中滴定终点的判断或光度法比色产生干扰。标准回流法用时长, 耗用贵重的银盐<sup>[1]</sup>。本文以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为沉淀剂来消除  $\text{Ca}^{2+}$  产生的  $\text{CaSO}_4$  对光度法的干扰, 采用无银复合催化剂代替  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  作为消化反应的催化剂, 以光度法代替滴定法对皂化残液 COD 的测定进行了研究。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

722 型分光光度计(无锡创想分析仪器有限公司)、800 型实验离心机(江苏省金坛市文华科教实验仪器厂)、HY-7012 型 COD 恒温加热器(青岛恒远智能仪器有限公司)。重铬酸钾( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.25\text{mol/L}$ )标准溶液; 复合催化剂( $0.2\text{g/mL}$ );  $\text{HgSO}_4$ ( $0.3\text{g/mL}$ ); COD 标准溶液( $\rho_{\text{Cl}} = 3.00 \times 10^4\text{mg/L}$ ,  $\rho_{\text{OD}} = 0\text{—}2000\text{mg/L}$ ); 氯离子标准储备液( $\rho_{\text{Cl}} = 3.00 \times 10^4\text{mg/L}$ ); 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (分析纯), 实验用水为蒸馏水。

### 2.2 实验方法

量取  $10\text{mL}$  皂化残液于离心试管中, 加入  $0.5\text{g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 搅匀, 离心  $5\text{min}$ 。依次移取  $5.0\text{mL}$  上层清液、 $10.0\text{mL}$  蒸馏水、 $1.0\text{mL}$  复合催化剂( $0.2\text{g/mL}$ )、 $5.0\text{mL}$  硫酸汞( $0.3\text{g/mL}$ )加入到 COD 加热管中, 振摇  $1\text{min}$ , 加入  $10.0\text{mL}$  重铬酸钾、 $30\text{mL}$  浓硫酸, 放入两粒防沸玻璃珠, 安装空气冷凝管, 将 COD 加热管放到预先升温到  $175^\circ\text{C}$  的加热器内。物料沸腾后计时, 回流加热  $15\text{min}$  取下 COD 加

① 联系人, 电话: (0546) 8397577; 手机: (0) 13954669332; E-mail: hbh3366@163.com

作者简介: 李光科(1968—), 男, 河北省邢台市人, 工程师, 从事光谱分析与化学分析工作。

收稿日期: 2007-01-24; 接受日期: 2007-01-29

热管,同时以 5.0mL 氯离子标准储备液代替样品做空白样。放冷将混合物转入 100mL 容量瓶中,以氯离子标准储备液反应液为参比,在波长 600nm 下测量样品反应液的吸光度<sup>[2]</sup>,将吸光度值代入 COD 计算公式中求得样品的 COD 值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 加入量

以铬酸钾为指示剂,以硝酸银标准溶液为滴定液滴定皂化残液,测得皂化残液中 Cl<sup>-</sup> 含量约为 30g/L。据此换算出皂化残液中 Ca<sup>2+</sup> 浓度约为 16.9g/L。含高 Ca<sup>2+</sup> 待测样品加入硫酸后, Ca<sup>2+</sup> 与催化剂中的硫酸反应生成不溶于水的 CaSO<sub>4</sub> 沉淀,使得消化后的混合溶液混浊不透明,影响了用硫酸亚铁铵标准溶液滴定时终点的观察或比色法中吸光度的测定。以粉状 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为 Ca<sup>2+</sup> 沉淀剂,使用固体沉淀剂克服了液体沉淀剂对待测样品浓度的影响。使用离心机加速了沉淀的形成,缩短了沉淀时间。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的加入量以计算量 0.5g 为宜。

表 1 催化剂配比对 COD 回收率的影响

标准样品 (mg/L)	NiSO <sub>4</sub> (%)	CuSO <sub>4</sub> (%)	COD (mg/L)	COD 回收率 (%)
2000	100	0	1872	93.6
	80	20	2010	100.5
	60	40	1972	98.6
	40	60	1882	94.1
	20	80	1738	86.9
	0	100	1694	84.7

表 2 正交试验表

水平/因素	A	B	C	D
1	165	25	10	0.1
2	175	30	15	0.2
3	185	35	20	0.3

#### 3.2 复合催化剂配比的选择

本研究以 NiSO<sub>4</sub> 和 CuSO<sub>4</sub> 为催化剂,固定催化剂用量 0.2g,改变 NiSO<sub>4</sub> 和 CuSO<sub>4</sub> 的比例(质量比),以化学滴定法测得 COD 的大小,如表 1。

由表 1 可以看出,当 NiSO<sub>4</sub> 与 CuSO<sub>4</sub> 以 80:20 配比时,在一定条件下,COD 的回收率可达 100.5%,故本研究以 NiSO<sub>4</sub>:CuSO<sub>4</sub>=80:20(m/m) 复合催化剂为消化反应催化剂。

#### 3.3 消化条件的优化

影响消化的条件主要有消化温度(A)、硫酸体积(B)、消化时间(C)、催化剂用量(D)。本研究选取消化温度(A)、硫酸体积(B)、消化时间(C)、催化剂用量(D)四个因素,每个因素选取三个水平,如表 2 所示。

组成的三水平四因素正交试验表及考察的吸光度结果如表 3。

表 3 正交实验结果表

实验	水平组合				A	B	C	D	吸光度
	A	B	C	D					
1	1	1	1	1	165	25	10	0.1	0.214
2	1	2	2	2	165	30	15	0.2	0.356
3	1	3	3	3	165	35	20	0.3	0.310
4	2	1	2	3	175	25	15	0.3	0.374
5	2	2	3	1	175	30	20	0.1	0.428
6	2	3	1	2	175	35	10	0.2	0.392
7	3	1	3	2	185	25	20	0.2	0.342
8	3	2	1	3	185	30	10	0.3	0.401
9	3	3	2	1	185	35	15	0.1	0.342
K <sub>1</sub>					0.297	0.289	0.337	0.325	
K <sub>2</sub>					0.399	0.396	0.358	0.360	
K <sub>3</sub>					0.363	0.349	0.361	0.359	
R					0.102	0.107	0.024	0.035	

由表 3 吸光度极差的大小可以看出:对吸光度影响作用的大小顺序依次是硫酸体积> 消化温度> 催化剂用量> 消化时间。遵循指标最大水平的原则,本工艺的最佳工艺条件为:消化温度 175℃、硫酸用量 30mL、催化剂用量 0.2g、消化时间 20min,消化 20min 与消化 15min 相比吸光度变化很小,为满足快速测定的需要,消化时间选取 15min 为宜。

### 3.4 校准曲线的制作

分别以 COD 200、400、600、800、1000、1200、1400、1600、1800mg/L 的标准溶液为样品,在一定条件下反应后,以氯离子标准储备液反应液为空白,测量标准溶液反应液的吸光度。以吸光度为横坐标、COD 为纵坐标,得 COD-吸光度曲线,如图 1。

将吸光度和 COD 进行回归,得到回归线方程为  $COD (mg/L) = 4506.69A + 1.6$ ,相关系数为 0.9998。

### 3.5 加标回收率

随机取两个皂化残液样品,分别用标准回流法和本研究快速法分析 5 次,得到两组结果值。再分别在这两个样品中添加邻苯二甲酸氢钾标准物质,重新用快速法分析,得到回收率值。由表 4 可以看出,用此快速法测定样品的加标回收率在 97.0%—98.5% 之间。

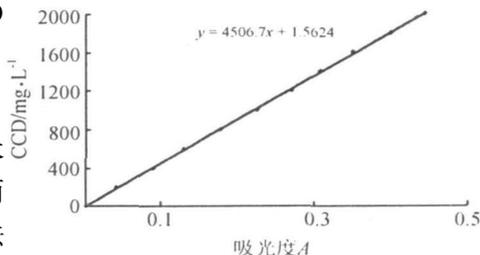


图 1 COD-吸光度曲线图

表 4 样品的测定

样品	标准回流法 (mg/L)	快速法 (mg/L)	RSD (%)	加标值 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)
1	856	843	0.98	200	1040	98.5
2	543	540	1.50	200	734	97.0

## 4 结论

- (1) 以  $Na_2CO_3$  为  $Ca^{2+}$  沉淀剂能消除  $CaSO_4$  对比色法测定结果的干扰。
- (2) 用复合催化剂硫酸镍:硫酸铜= 80:20(m/m) 代替贵重的银盐不仅能节约成本,而且能缩短分析周期。
- (3) 运用光度法代替化学滴定法使操作变得更加简单,尤其适于大批量样品的测定。

## 参考文献

- [1] 姚淑华,石中亮,宋守志等.用开管法快速测定废水的COD[J].化工环保,2004,24(2):138—140.  
[2] 王振辉.分光光度法测定COD[J].环境保护科学,2003,29(116):43—47.

## A Quick Method for Determination of Chemical Oxygen Demand of Saponification Residue

LI Guang-Ke HOU Bao-Hua<sup>a</sup>

(Shtar Science & Technology Group Co., Dongying, Shandong 257061, P. R. China)

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, P. R. China

**Abstract** Saponification residue liquid was treated with sodium carbonate powders. The influence of  $CaSO_4$  on determination of the method can be eliminated. Catalyst  $NiSO_4$  and  $CuSO_4$  were mixed with the ratio of 80:20. The experimental conditions were optimized as the temperature of 175℃, with the addition of sulfuric acid 30mL, catalyst 0.2g and the reaction time 158min. The results were in accordance with those by normal circumfluence method with less time.

**Key words** Saponification Residue, Chemical Oxygen Demand, Spectrophotometry.