

檢測技術

鹵離子對化學需氧量之干擾及其抑制方法

柳鍾坦* 凌文秀**

摘要

本研究之目的在探討鹵離子(Cl^-)對化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)測量時之干擾程度，進而尋求減低干擾之測試方法。利用一簡單裝置以定量吸收反應時所產生之氯氣(Cl_2)，可準確計算出 Cl^- 干擾之程度。實驗結果顯示，現用之標準方法在2,000mg/L Cl^- 時其干擾導致相當明顯之誤差，在100mg/L真正COD時，誤差達+30%以上。而且水中有機物愈少時，誤差愈大。因此，進一步稀釋水樣以減低 Cl^- 濃度並無實益。此外，加熱方式、冷凝方式及硫酸品牌對 Cl^- 干擾均有顯著影響。

建議之改進測試方法有二：

[方法一]

以本研究所使用之方法吸收氯氣，再由實測之COD數據中扣除。此方法可更簡化為：在不同鹵離子含量之水中測量氯氣所造成之COD增量，製成一系列鹵離子干擾校正曲線，用以校正實測之COD數據。

[方法二]

利用現有裝置但簡單修改現用條件如下：(1)稀釋水樣中 Cl^- 至 $\leq 1,000\text{mg/L}$ (2)加少量三價鉻鹽(Cr^{3+})(3)改用0.10N重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)作氧化劑。經過驗證在0~350mg/L COD範圍內方法二之準確性為 $\leq 3\text{mg/L}$ 。若水樣含極大量 Cl^- 時，可稀釋至2,500mg/L Cl^- ，然後用方法一以測量氯氣並取得校正之COD值。

一、前言

化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)為世界通用測量水中有機物質方法之一種。目前除日本少數國家外，世界各國均用重鉻酸鉀(potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)作氧化劑。我國所採用之標準方法^{1,2}係參考美國公共衛生協會(American Public Health

*美國賓州匹茲堡大學化學博士

**台灣工業技術學院化工學士

Association, APHA) 之標準方法而制訂^{3,4}。根據APHA，美國74家化驗室化驗結果顯示此方法之準確性為：200mg/L COD時標準偏差為±13mg/L，在160mg/L COD加上100mg/L 鹵離子(Cl⁻)時，則為±14mg/L。

檢測COD之程序主要為將重鉻酸根(Cr₂O₇²⁻)及有機物在48%硫酸(H₂SO₄)中迴流二小時，此反應條件極強，多數有機物質被近乎完全消化，但也有若干無機物質同時遭受氧化。其中最常發生者為Cl⁻，其結果將使檢測所得之COD數據較實值為高。

Dobbs⁵在1963年首先報告，在反應前添加硫酸汞(mercuric sulfate, HgSO₄)可抑制Cl⁻，使其不產生嚴重干擾。在0mg/L COD及500~1,000mg/L Cl⁻時，添加Hg²⁺之當量必須在原子比Hg/Cl=4/1至5/1時方能有效。

Baumann⁶在1974年報告，在>500mg/L COD及1,000~5,000mg/L Cl⁻情況下加HgSO₄，使其重量為Cl⁻之10倍，即HgSO₄:Cl⁻=10:1，Cl⁻幾乎無干擾。若計算成原子比，則為Hg/Cl=1.2/1。

Baumann之Hg/Cl比例顯然較Dobbs所報告者，即4/1~5/1遠低。可見Cl⁻干擾在低COD水中大(需多HgSO₄來抑制)，在高COD水中小。推據其理由，當為三價鉻(Cr³⁺為Cr₂O₇²⁻還原後之副產物)有協助HgSO₄抑制Cl⁻干擾之功能。

Thompson⁷在1986年報告，添加Cr³⁺有抑制Cl⁻干擾之效果，Cr³⁺甚至可取代HgSO₄。Thompson之數據顯示，在0 mg/L COD及2,000 mg/L Cl⁻情況下，加Cr³⁺，使其量等於所用Cr⁶⁺量之一半，可使Cl⁻干擾降至15mg/L以下。此法若能證實，將可避免使用劇毒之HgSO₄。

APHA在制訂其標準COD測量方法時採用Baumann之HgSO₄:Cl⁻=10:1原則，同時採Cl⁻上限2,000mg/L。此法指定添加1g HgSO₄於50ml水樣中(相等於我國方法：0.4gHgSO₄/20 ml水樣)。在此Cl⁻上限，Hg/Cl=1.2/1。在另一方面，美國標準試驗方法(American Standard Test Method, ASTM)⁸則設Cl⁻上限為1,000mg/L，其Hg/Cl=2.4/1，介於Dobbs及Baumann數據之間。上述諸文獻顯示科學界對於在測COD時，尤其在低COD時，究竟該允許多少Cl⁻存在，或維持何一Hg/Cl比例，尚未達成共識，亦缺乏適用數據可供參考。

我國放流水之COD管制標準漸趨嚴格，目前有少數行業之COD限值已訂於100mg/L。而至87年時，大多數產業將由現值200mg/L或150mg/L降為100mg/L。因此，各業界莫不盡全力去除排放水中之有機物，以期能符合環保標準。工業界排放水中含高量Cl⁻之事業甚多，而水中有機物去除愈多，化驗時Cr³⁺產生愈少，Cl⁻干擾即愈大，此一事實不容忽視。同時，COD許可值降低至100mg/L時，或稀釋以達2,000mg/L Cl⁻時，一切化驗上之誤差均相對變大。有鑑於此，本研究乃直接測量氯氣(Cl₂為Cl⁻干擾之副產物，Cl⁻→1/2Cl₂)，以定量Cl⁻在各種情況下干擾之程度，期對此問題作一較深入之探究，並提供誤差更小之測試方法。

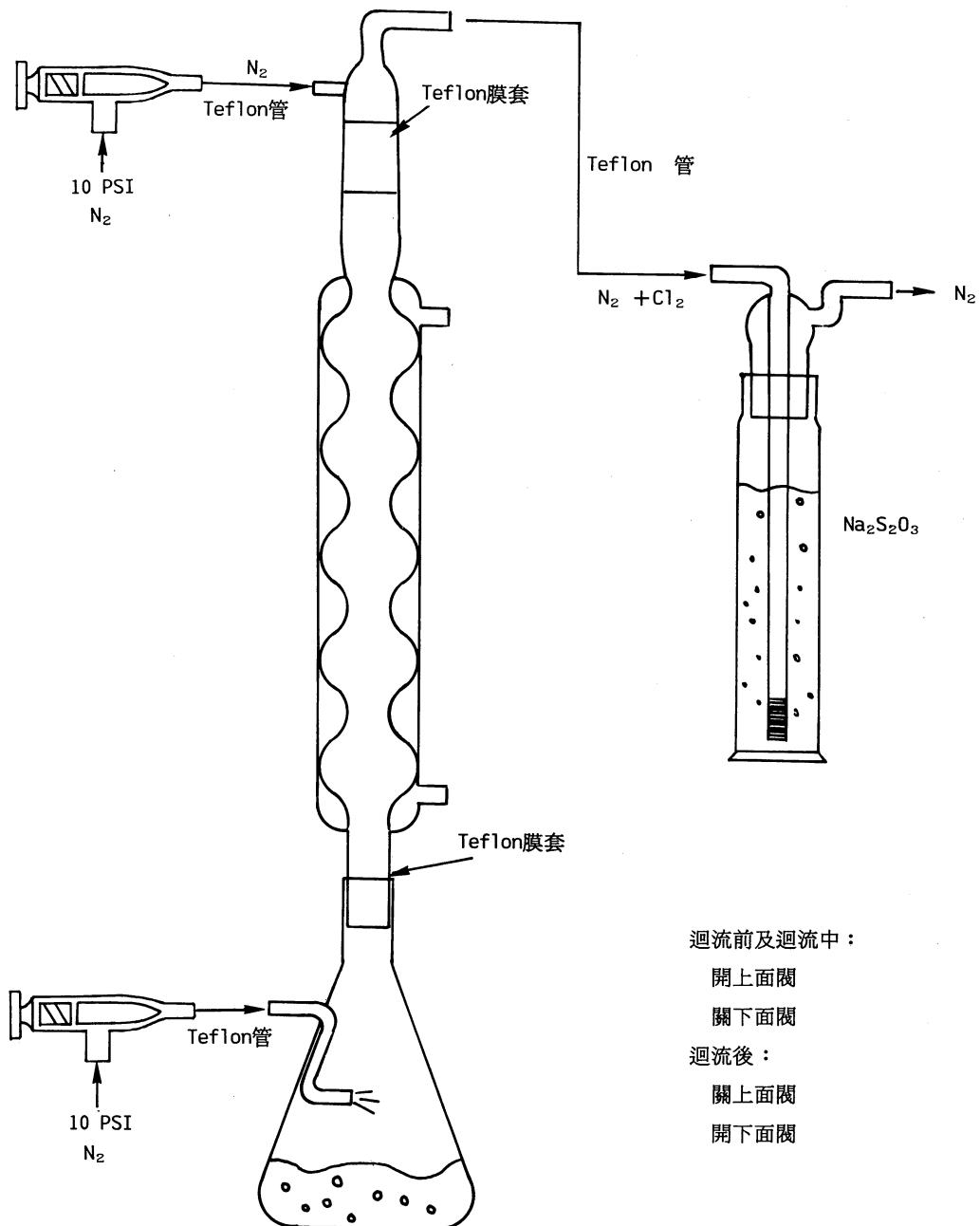


圖1 COD測量及Cl₂吸收裝置

二、實驗方法

2.1 測量COD

一切裝置及操作完全遵照環保署方法515.1。故操作步驟僅簡述如下¹：

1. 在一 250ml三角瓶中依次加入下列化學試劑*：

- 20.0 ml水樣**
- 0.4 g HgSO₄
- 數粒沸石
- 2.0 ml硫酸試劑（含Ag⁺）
- 10.0 ml 0.25N K₂Cr₂O₇
- 28.0 ml硫酸試劑（含Ag⁺）

2. 回流 2小時 (440 Watts/55.4cm², On-Off 恒溫式加熱盤，指標2)

3. 冷卻，加水至約 140ml

4. 以0.1 N硫酸亞鐵錳(FAS)滴定，用數滴菲囉林(ferroin)作指示劑

5. 同樣以蒸餾水作空白試驗

6. 計算

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{(A-B) \times N \times 8,000}{\text{水樣 ml 數}}$$

A : 空白消耗之FAS ml數***

B : 水樣消耗之FAS ml數

N : FAS 之濃度

[註] *全部試劑為德國Merck之GR級

. **經活性碳及離子交換處理之純水，導電度<1μS/cm

***測Cl⁻干擾時，用通N₂之空白（見2.2節）

2.2 測量Cl⁻干擾

1. 原理

Cl⁻被K₂Cr₂O₇氧化後產生氯氣(Cl⁻ → 1/2 Cl₂)。此Cl₂可用氮氣(N₂)帶至吸收液中(0.002 N Na₂S₂O₃)，再以K₂Cr₂O₇滴定殘餘之Na₂S₂O₃（在稀硫酸中操作，用KI及澱粉作指示劑）：

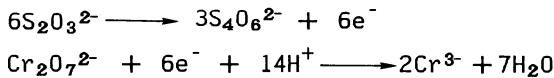
(1) Cl⁻干擾



(2) Cl₂吸收



(3) 殘餘吸收液滴定



2. 裝置

見圖1。

3. 試劑

- $Na_2S_2O_3$: 0.002 N, 用 100ml吸收 Cl_2 , 取 40ml滴定
- 滴定用 $K_2Cr_2O_7$: 0.00125 N
- KI : 少量, 量不拘
- Starch : 1 ml新鮮溶液(1 %)
- 酸化用 H_2SO_4 : 10ml 6N稀酸

4. 步驟

- (1) 在加熱前開啓上方Teflon閥維持少量 N_2 氣泡通過吸收液。
- (2) 在迴流時維持此氣流, 但氣泡會變成間歇散發(bursts)。
- (3) 回流完畢後關閉上方Teflon閥, 等二分鐘, 然後開啓下方Teflon閥輸入 N_2 , 吹出 Cl_2
(避免吹出吸收液)。
- (4) 20分鐘後關閉 N_2 , 同時打開迴流管頂端連接處, 讓內外氣壓平衡。
- (5) 取 40ml吸收液, 用 0.00125N $K_2Cr_2O_7$ 滴定 (終點藍紫色)。
- (6) 另作一COD加吸收液(100ml $Na_2S_2O_3$)通 N_2 之空白試驗。

5. 計算

(1) 水樣中 Cl^- 產生之干擾為

$$Cl^- (\text{mg/L}) = (X - Y) \text{ml} \times \frac{100 \text{ ml}}{40 \text{ ml}} \times \frac{N}{1000 \text{ ml}} \times 71 \text{ g/mole} \times 1000 \text{ mg/g} \times \frac{1000 \text{ ml}}{20 \text{ ml}}$$

$$= (X - Y) \times N \times 8875$$

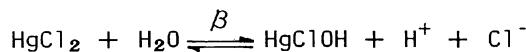
 X : 40ml空白吸收液所需 $K_2Cr_2O_7$ ml Y : 40ml吸收液所需 $K_2Cr_2O_7$ ml N : $K_2Cr_2O_7$ 濃度, 實際表達 $Na_2S_2O_3$ 之濃度 ($N=M$) 或 Cl_2 之量(2) 1mg/L Cl^- = 0.225 mg/L COD(3) 在水樣中 Cl^- 干擾換算成COD為

$COD \text{ mg/L} = (X - Y) \times N \times 1997$

三、實驗結果及討論

一般認為, 添加 Hg^{2+} 可使 Cl^- 產生非離子化之 $HgCl_2$, 如此可使一定量之 Cl^- 遭受抑

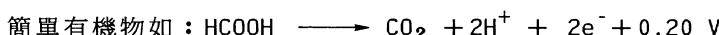
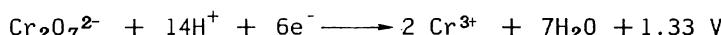
制。但 HgCl_2 之離子化程度 (degree of ionization)⁹ 並非為 0, 而是 < 0.01。又 Ciavatte¹⁰ 之 1989 年報告中提及，在 25°C 時， HgCl_2 於酸性中進行水解，其平衡反應為：



$$\log \beta = -9.56 \pm 0.05$$

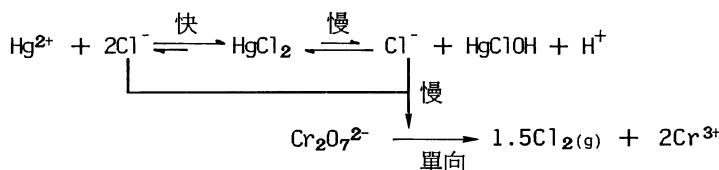
由熱力學 (thermodynamics) 推論，在高溫時 (143°C) $\log \beta$ 應遠大於此值。

由電動勢 (electromotive force, EMF) 考量，在 25°C 時：



可見 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 消化有機物之趨向非常大，在室溫時即可自然進行；但 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化 Cl^- 之趨向則不然，在室溫時不進行。由 Cl_2 在迴流時始產生之事實判斷，此氧化／還原反應 (redox) 電位僅在高溫時變成正值，但不致很大。

由動力學 (Kinetics) 討論，以下為綜合反應：



其速率決定因素 (rate determining factor) 為游離 Cl^- 之濃度，但最終取決於 Hg^{2+} 及 Cl^- 之濃度比例： $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比例愈大， Cl^- 可被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化之程度愈小（在單位時間內）。

根據 Thompson⁷, Cr^{3+} 可與 Cl^- 生成錯合離子 (complex ions)，其抑制 Cl^- 干擾之功能與 Hg^{2+} 相似，甚至可取代 Hg^{2+} ，但此論點並無其他文獻佐證。若純由化學平衡觀之， Cr^{3+} 本身為 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 還原後之副產物，其存在應可抑制緩慢進行之 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ 氧化反應 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2$)。

正因 Cl^- 在測 COD 時經過複雜之錯合、離子化、水解及氧化，而諸文獻之數據也各有其特定條件，是否適用於標準方法以測定高 Cl^- 水中之低 COD 值，尚待考證。本研究現按標準方法測量 Cl_2 之釋出量來確定 Cl^- 在迴流時干擾之程度。實驗在一切均按照 515.1 方法下，測 2,000mg/L 及 1,000mg/L Cl^- 之干擾情況，結果分別討論如下：

1. 2,000mg/L Cl^- (實際：1910 ± 40 mg/L)

實驗結果在表 1、圖 2 顯示，結果分析如下：

(1) 本研究所用之方法證明為簡易、直接、而且準確。不論 COD 多寡，從 0 至 500mg/L (本研究範圍)，均可用同一 0.25N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消化有機物。不論 Cl^- 如何干擾，其準確性 (表 1 中之校正 COD) 均在數 mg/L 之內。

表1 Cl_2 對COD之干擾EPA 515.1 法，吸收 Cl_2

單位：mg/L

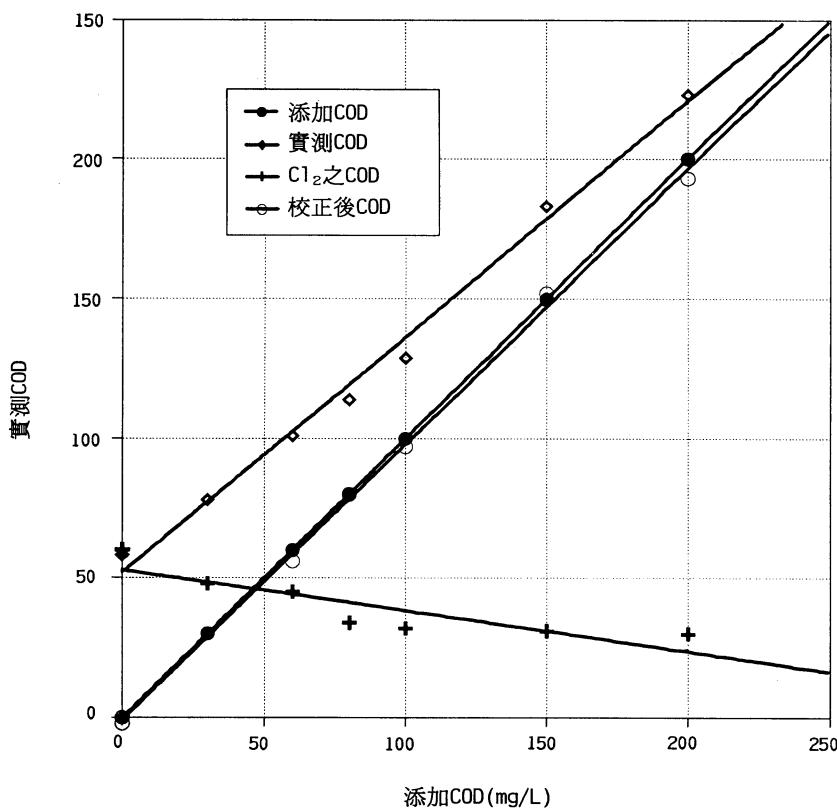
NO.	A 添加 COD	B 實測 COD	C Cl_2 之 COD	D=B-C 校正後 COD	E=D-A 誤 差
1	0	55	54	1	+1
2	0	67	70	-3	-3
3	0	60	63	-3	-3
4	0	50	51	-1	-1
1~4 平均值		58	60	-2	-1.5
5	30	79	45	34	+4
6	30	79	46	33	+3
7	30	76	50	28	-2
8	30	76	50	26	-4
5~8 平均值		78	48	30	+0.3
9	60	103	48	55	-5
10	60	104	51	53	-7
11	60	97	35	62	+2
9~11 平均值		101	45	56	-3.3
12	80	113	30	83	+3
13	80	114	37	77	-3
12~13 平均值		114	34	80	0
14	100	131	36	95	-5
15	100	127	27	100	0
14~15 平均值		129	32	97	-2.5
16	150	183	31	152	+2
17	200	223	30	193	-7
18	300	322	20	299	-1
19	400	412	11	401	+1
20	500	508	9	499	-1

[註] $\text{Cl}^- = 1910 \pm 40 \text{ mg/L}$

(2)測COD之化學反應並不是絕對穩定。受不明影響（可能為極微量不純物或玻璃表面狀況作觸媒劑），實測之COD值（B項）及 Cl_2 值（C項）在小幅範圍內跳動，而且當

有機物愈少時變動愈大，在0 mg/L COD時變動為+9，-8（1~4行，B值）。當有機物含量增加時變動縮小。此不穩定性符合（但小於）APHA所報告者：有±14mg/L 偏差。但本研究所用方法之優點在於：不論個別實測之COD值如何變動，Cl₂值也隨之變動，故校正後之誤差(E)極小。

- (3)在2,000mg/L Cl⁻附近，Cl⁻有顯著之干擾，正如前述諸理由，Cl⁻干擾與COD含量呈直線性反比之關係（圖2）。在無COD時，Cl⁻干擾為60mg/L（以COD值表達）。在500mg/L COD時仍有9mg/L干擾（表1）。



[註] $Cl^- = 1910 \pm 40 \text{ mg/L}$

圖2 Cl₂對COD之干擾EPA 515.1 法，吸收Cl₂

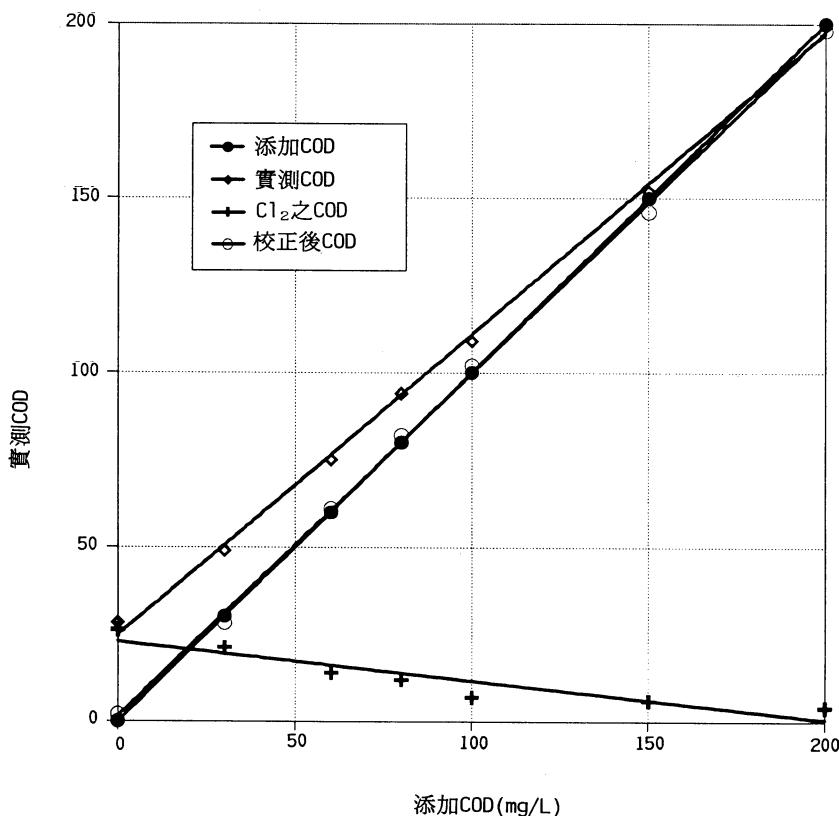
- (4)假定原水含≤2,000mg/L Cl⁻，不必稀釋，若以100mg/L COD為管制值來判斷，當水樣中含真正COD<60mg/L時，雖有Cl⁻干擾，實際測得之COD值尚不致超過限值（表1，1~8行）。但水樣含≥60mg/L真正COD時，實測為129mg/L，超過限值甚多（表1，14，15行）。若以200mg/L COD為管制值，實測COD值即超過限值（表1，9行）。水樣含100mg/L真正COD時，則水樣含160~200mg/L COD者亦遭遇同樣困擾，但程度略輕微。

(5)若原水需經稀釋以達 $\leq 2,000\text{mg/L Cl}^-$ 時，有機物(COD)也隨之稀釋。由表1及圖2數據可見，在COD降低時，Cl⁻干擾增加；若乘以稀釋倍數，誤差更大。

(6)雖然一般檢驗方法建議，在COD<50mg/L時改用0.025 N K₂Cr₂O₇作消化液，但在實際操作時無從預知COD是否<50mg/L，故一般仍由0.25N K₂Cr₂O₇做起。在此情況下，即使水中真正COD值為<50mg/L，但實測之COD值因受Cl⁻干擾將提高至>50mg/L(表1，1~8行)，故此建議並無實質之助益。

2. 1,000mg/L Cl⁻ (實際：960±40mg/L)

實驗結果在表2、圖3顯示。水含1,000 mg/L Cl⁻時所得之數據，其表達之意義與2,000mg/L Cl⁻者雷同，僅Cl⁻干擾之程度明顯降低。但若1,000mg/L Cl⁻之水樣係由原水稀釋更多倍而得，Cl⁻干擾也因COD之被稀釋而增大，所有之結果及誤差均需乘以稀釋倍數，故最後結果與2,000mg/L Cl⁻者相差無幾。



[註] Cl⁻=960±40 mg/L

圖3 Cl₂對COD之干擾EPA 515.1 法，吸收Cl₂

表 2 Cl₂對COD之干擾EPA 515.1 法，吸收Cl₂

單位：mg/L

NO.	A 添加 COD	B 實測 COD	C Cl ₂ 之 COD	D=B-C 校正後 COD	E=D-A 誤 差
1	0	28	26	2	+2
2	30	49	21	28	-2
3	60	75	14	61	+1
4	80	94	12	82	+2
5	100	109	7	102	+2
6	150	152	6	146	-4
7	200	202	4	198	-2
8	300	302	5	297	-3
9	400	400	4	396	-4
10	500	498	1	497	-3

[註] Cl⁻ = 960 ± 40 mg/L3. 綜觀之，本研究數據顯示APHA之原則^{3,4}

HgSO₄ : Cl⁻ = 10:1及指定加1g HgSO₄在50ml水樣中，並不能適用於含2,000mg/L Cl⁻之水樣(Hg/Cl=1.2/1)，尤其不適用於低COD值之水樣(真正COD≤100mg/L)。

在另一方面，雖然ASTM8所採用之上限1,000mg/L Cl⁻(Hg/Cl=2.4/1)在化驗時較少誤差，但稀釋愈多，COD就愈小，Cl⁻干擾則愈大，並無實益。在愈來愈低之COD管制值情況下，APHA方法之準確性實有改進之必要。

此外，比較不同化驗室之結果發現，同樣用515.1法，各家結果不盡相同，其程度已超越COD方法本身(不計Cl⁻干擾)之標準偏差±13mg/L範圍。例如，同一排放水(含1,490mg/L Cl⁻)：A71, B98, C137mg/L COD。經進一步研究，發現標準方法有數種可變因素直接影響結果，茲一併討論如下。

(1) 加熱之方式可影響結果。APHA方法僅建議供應「至少1.4W/cm²」熱量，無特定數值。市售之加熱器多為On-Off恆溫控制式，無溫度指示，各品牌及各形式之供熱量及面積也各異，因此三角瓶底之表面溫度(比液體高)自亦不同。硫酸本身之沸騰點在300°C左右，迴流時只有水被揮發及冷凝，硫酸液體(約48%)之溫度則隨供熱量而改變。

表3之數據顯示用不同加熱指標時實測之COD值各不相同。所謂之「迴流」，實際在液體溫度137°C時即開始，COD值實測為85mg/L(添加60mg/L COD, 2,000mg/L Cl⁻)。當加熱指標為3時，實測為108mg/L，差別達23mg/L之巨。用一般用之加熱板(hot plate)時，COD值則更高。

表3 加熱方式對COD測量之影響

加熱盤* 溫度指標	迴流溫度 °C	實測 COD (mg/L)	平均
(150°C油浴)	137**	84,85	85
1.5	141	92,93,93	93
2.0	143	95,99,101	98
3.0	145	103,108,113	108

[註] Cl^- : 2,000mg/L, COD: 60mg/L

* : 加熱盤—德國Gerhardt, 2,700 W, 六盤, On-Off恆溫控制式, 實測每盤為440 W/55.4cm²或7.9 W/cm²

** : 徹流開始點

為求標準化, 建議在每個單獨加熱盤裝設溫度計(On-Off 恆溫式) 或Watt計(constant-on), 而且規定加溫至迴流及迴流之保溫數據及時間。

(2)鹵離子干擾程度及實測之COD值又受 H_2SO_4 品質之影響。表4數據顯示, 若以德國Merck之GR級 H_2SO_4 (96.0%)為基準來作比較(1,2行), 德國之X牌 H_2SO_4 (95.6%)使 Cl^- 干擾有微量明顯之提昇, COD值也隨之增加(3,4行)。台灣之Y牌 H_2SO_4 (97.5%)導致相當嚴重之 Cl^- 干擾及COD提昇, 添加100mg/L COD時, 實測竟為180及205mg/L,(5,6行), 即使扣除 Cl^- 干擾, 其誤差尚有+34%之多。此極高及不穩定數據顯示, Y牌 H_2SO_4 中含不純物, 不但催化 Cl^- 干擾, 而且其本身消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

另一次要原因為: Y牌 H_2SO_4 濃度偏高, 故影響迴流溫度, 也影響結果。表4之第7,8行數據顯示, 多加0.5ml Merck H_2SO_4 , 使 H_2SO_4 量等於台灣之Y牌者(30.5ml 96.0% = 30.0ml 97.5%), 兩 H_2SO_4 之迴流溫度均昇高一度, 由143°C昇至144°C。Merck之COD值及 Cl^- 干擾均昇高10mg/L, 但校正後(扣除 Cl_2)之COD值仍反映真正之COD值。因此標準方法似宜指定用某一特定 H_2SO_4 , 以求統一。

此外, 一般添加硫酸用之指針式分注器(dispensette)若不校正會產生誤差。而硫酸在空氣中吸水極快, 舊硫酸濃度較低。此等因素均影響結果。

(3)不同冷凝管影響 Cl_2 之逸出, 故也被發現影響COD結果。雖然標準方法指定用直型管或球型管以便利 H_2SO_4 之添加, 各化驗室用法不一, 也有用蛇型管者。實驗發現 Cl_2 因比空氣重而不易完全逸出, 在加冷水稀釋時有部份溶回 H_2SO_4 中(Cl_2 在水中溶解度為: 30°C, 1.77ml/L水, 在酸中溶解更多⁹)。在用FAS滴定時, Cl_2 被視作殘留之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 因而COD數據反而降低。表5之結果顯示:

- 最有效之去除 Cl_2 方法是在當 H_2SO_4 尚在高溫時通入 N_2 (1,2行)。
- 用球型冷凝管時 Cl_2 較易逸出, 上述反效果不甚明顯, (3~6行)。通 N_2 後COD僅回昇1mg/L(7,8行)。

- 用蛇型管冷凝時，因冷卻效果高， Cl_2 溶回 H_2SO_4 較多，故 COD 值明顯下降，可達 12mg/L 之多（9~13行）。通入 N_2 後，COD 明顯回昇（14~16行）。

表 4 硫酸對 COD 之影響 EPA 515.1 法，吸收 Cl_2

單位：mg/L

NO.	硫 酸*	A 添加 COD	B 實測 COD	C Cl_2 之 COD	D=B-C 校正後 COD	E=D-A 誤 差
1	Merck GR	100	131	36	95	-5
2	Merck GR	100	127	27	100	0
1~2 平 均 值			129	32	97	-2.5
3	X 牌	100	142	39	103	+3
4	X 牌	100	143	37	106	+6
3~4 平 均 值			143	38	105	+4.5
5	Y 牌	100	180	50	130	+30
6	Y 牌	100	205	71	134	+34
5~6 平 均 值			193	61	132	+32
7	Merck GR 多加 0.5ml	100	141	42	99	-1

[註] Cl^- : $1910 \pm 40 \text{ mg/L}$ * 硫酸試劑(含 $\text{Ag}_2\text{S}\text{O}_4$)，30ml/20ml 水樣為
Merck GR : 96.0%

X : 德國，Analytical Reagent, 95.6%

Y : 台灣，高純度級，97.5%

30.5ml Merck 之濃度等於 30.0ml Y 者

7. 改進方法

以上數據及討論顯示現行之方法實有改進之必要以符合現代之需要。改進方法有二，建議如下：

[方法一]

本研究所用之方法 (Cl_2 校正法) 證明可在任何狀況下準確測量到真實 COD 值。此方法雖需另加 Cl_2 吸收裝置，但由圖 2、圖 3 可見， Cl^- 干擾之程度與水中有機物之量成直線形反比，其直線之斜度 (slope) 則隨水中之 Cl^- 含量改變。故此方法又可簡化：在不同 Cl^- 含量下製造一系列之 Cl^- 干擾對 COD 之直線以此為校正標準。當測試水樣時，先測 Cl^- 含量，依此查得 Cl^- 干擾校正值即可。故在日常操作時，並無必要另加 Cl_2 吸收裝置。用此簡化法之先決條件為：前述各種影響條件 (加熱、冷凝、硫酸等) 均須標準化。

表5 殘餘Cl₂對COD之影響EPA 515.1 法，不同冷凝管

單位: ppm

NO.	冷凝管 之種類	A 添加 COD	B 實測 COD	C=B-A 誤 差	說 明
1	球 型	100	131	+31	迴流時通N ₂ 除Cl ₂ (Cl ₂ : 36)
2	球 型	100	127	+27	迴流時通N ₂ 除Cl ₂ (Cl ₂ : 27)
1~2 平均值			129	+29	
3	球 型	100	130	+30	標準515.5 操作
4	球 型	100	129	+29	
5	球 型	100	125	+25	
6	球 型	100	125	+25	
3~6 平均值			127	+27	
7	球 型	100	124	+24	冷卻後通N ₂ 除Cl ₂
8	球 型	100	132	+32	
7~8 平均值			128	+28	
9	蛇 型	100	118	+18	515.1 操作，用蛇型管
10	蛇 型	100	120	+20	
11	蛇 型	100	120	+20	
12	蛇 型	100	110	+10	
13	蛇 型	100	115	+15	
9~13 平均值			117	+17	
14	蛇 型	100	125	+25	冷卻後通N ₂ 除Cl ₂
15	蛇 型	100	127	+27	
16	蛇 型	100	127	+27	
14~16 平均值			126	+26	

Cl⁻: 1910±40mg/L

〔方法二〕

另一改進方法為利用現有測試之設備（不用吸收液），僅在其他條件上作修改。改進由Kinetics方向著手，改變各種離子之濃度或活性，期影響各平衡反應之速率。可變更之離子有四，茲依其實用上之可接受性排列及討論如下：

1. 減低Cr₂O₇²⁻濃度，量不變

現用之方法為加10ml 0.25 N K₂Cr₂O₇，此量可用以消化20ml水樣中1,000mg/L

有機物。在限值為 200 及 100mg/L COD 時似無必要保持如此大量之氧化劑。過剩之 $K_2Cr_2O_7$ 愈多，氧化 Cl^- 之速率愈高。反之，減低氧化劑濃度應可降低 Cl^- 被氧化之速率。

2. 減低 Cl^- 濃度 (稀釋水樣)

在限定添加 0.4g $HgSO_4$ 之標準方法下，減低 Cl^- 可使 $HgCl_2$ 更穩定。但必需考慮者為：稀釋時有機物也減少，測 COD 之準確度可能受影響。

3. 增加 Cr^{3+} 量 (添加)

Cr^{3+} 是氧化反應之副產物。量增加時，氧化反應會遲緩。 Cr^{3+} 毒性遠比 Hg^{2+} 及 Cr^{6+} 低。雖然 Cr^{3+} 呈綠色，但對 FAS 滴定並不造成困擾。

4. 增加 Hg^{2+} 量 (添加)

使 $HgCl_2$ 更穩定。但其劇毒性會造成二次公害。

此部份研究乃將此四種可變因素作不同之組合來做實驗，測量在最壞的情況之下 (0mg/L COD)，純由 Cl^- 干擾之結果。實驗數據在表 6 (2,000mg/L Cl^-) 及表 7 (1,000mg/L Cl^-) 列出。

表 6 在不同條件下 Cl^- 對 COD 之干擾

項目	條件			COD (mg/L)		說明
	H_2SO_4 (g)	$K_2Cr_2O_7$ (N)	Cr^{3+} 鹽*	實測	Cl_2	
1	0.4	0.25	0	61	60	515.1 法
2	0.4	0.25	0.2	21	無吸收液	
3	0.4	0.25	0.2	22	20	
4	0.4	0.15	0.2	9	9	
5	0.4	0.15	0.3	8	8	
6	0.4	0.125	0.2	11	13	
7	0.4	0.10	0.2	11	14	
8	0	0.25	0.2	156	無吸收液	
9	0	0.25	0.2	150	無吸收液	[7] 法
10	0	0.10	0.2	115	無吸收液	
11	0.8	0.25	0	30	28	
12	0.8	0.25	0.2	17	無吸收液	

[註] Cl^- : 1910 ± 40 mg/L, COD : 0mg/L

* : Cr^{3+} 鹽 : $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (含 10.42% Cr^{3+})，添加 0.2g/20mL
水樣時等於水中含 480mg/L COD 時所產生之副產物

表 7 在不同條件下Cl⁻對COD之干擾

項目	條件			COD (mg/L)		說明
	H ₂ SO ₄ (g)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (N)	Cr ³⁺ 鹽*	實測	Cl ₂	
1	0.4	0.25	0	28	26	515.1 法
2	0.4	0.25	0	26	23	
3	0.4	0.15	0	16	13	
4	0.4	0.10	0	12	14	
5	0	0.10	0.2	42	無吸收液	[7] 法
6	0	0.10	0.2	49	54	
7	0.4	0.25	0.2	5	11	
8	0.4	0.125	0.2	4	5	
9	0.4	0.125	0.2	5	5	
10	0.4	0.10	0.2	5	1	方法二 (見表8)
11	0.4	0.10	0.2	4	0	

[註] Cl⁻ : 960±40mg/L, COD : 0mg/L*: Cr³⁺ 鹽：見表6之說明

表 6 之數據分析如下：

- 在2,000mg/L Cl⁻水中，添加Cr³⁺有顯著正面效果（比較1行及2,3行），Cl⁻干擾由60mg/L降至20mg/L。降低Cr₂O₇²⁻濃度也有顯著效果（4~7行）。但在此雙重效果下Cl⁻干擾仍在10mg/L左右。
- Thompson⁷所建議之方法：以Cr³⁺取代Hg²⁺，其可行性未能被證實。大量Cl⁻干擾存在（8~10行，>100mg/L干擾），銀離子也被沉澱成AgCl，由此可見，Cr³⁺之功能不在錯合及穩定Cl⁻，只在遲緩單向反應之速率。
- 增加HgSO₄至0.8g，不論有否添加Cr³⁺，並不能有效去除Cl⁻干擾（11,12行）。

表 7 之數據分析如下：

- 與表6(2,000mg/L Cl⁻)比較，表7(1,000mg/L Cl⁻)顯示Cl⁻干擾已顯著減低，其他可變因素效果也較凸顯。用標準方法時，Cl⁻干擾已降為25mg/L左右（1,2行）。降低Cr₂O₇²⁻濃度時（3,4行）Cl⁻干擾下降至15mg/L左右。
- Thompson⁷之方法（5,6行）在1,000mg/L Cl⁻時仍導致大量Cl₂產生（約等於50mg/L COD）。
- 在添加KCr(SO₄)₂·12H₂O(0.2g)及降低Cr₂O₇²⁻濃度之雙重影響下，Cl⁻干擾幾近

全被抑制。用 0.125 N $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 時 Cl^- 干擾降至 6mg/L，用 0.10 N $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 時幾乎無 Cl_2 可被測得 (10, 11行)。

至此，方法二已成形，茲建議如下：

(1) 用一般化學方法測水樣中之 Cl^- 濃度。若某類水樣已知含相當量之 Cl^- ，則可測導電度 ($\mu \text{S}/\text{cm}$) 以粗估 Cl^- 之濃度：在 $\text{pH}=5\sim 9$ 範圍內， $1/3 \times \mu \text{S}/\text{cm} = \text{mg}/\text{L} \text{Cl}^-$ 。

(2) Cl^- 濃度太高時，稀釋水樣至 $\text{Cl}^- \leq 1,000 \text{mg}/\text{L}$ 。

(3) 用 515.1 法，但稍作修改：

- 在加 HgSO_4 後另加 0.2g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (高純度)。
- 不用 0.25N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，改用 10.0ml 0.10 N (可消化 400mg/L 有機物)。
- 實測之 COD 值乘以稀釋倍數即為真正 COD 值。

用此方法測不同 COD 之結果可參考表 8。最右側數據顯示此方法之不確定性，在 0~350mg/L COD 範圍內不超過 3mg/L。此法實際應用可以 COD 範圍為 350mg/L 再乘以稀釋倍數。

表 8 建議之方法二與 EPA 515.1 法之比較

單位 mg/L

真正 COD	515.1 法+吸收液*			方 法 二**			
	515.1 法 實 測	Cl_2	校 正	實 測	Cl_2	校 正	不用吸收液 實 測
0	60	60	0	4	2	2	2
30	81	49	32	33	2	31	30
60	104	46	58	62	2	60	60
80	117	35	82	81	2	79	82
100	132	33	99	101	1	100	99
150	185	32	153	151	0	151	149
200	226	31	195	199	1	198	197
300	322	21	301	299	0	299	297
350	—	—	—	349	0	349	347
400	415	12	403	***	—	—	—
500	511	10	501	***	—	—	—

[註] $\text{Cl}^- : 1,000 \text{mg}/\text{L}$

* : EPA 515.1 法+吸收液即為建議之方法一

** : 建議之方法二為不用吸收液者

*** : 超過使用範圍

四、結論及建議

以上所提之數據證明，水樣含 $1,000\text{mg/L Cl}^-$ 時，其干擾已足使標準COD測試方法產生明顯誤差。含 $2,000\text{mg/L Cl}^-$ 時誤差更大。水中有機物愈少時， Cl^- 干擾將愈大，其他操作細節之不統一，亦會影響測試結果之再現性。隨環保要求及排放水水質之提昇，此檢測方法之準確性確有提昇之必要。現建議之改進方法有二：

1. 用吸收液吸收氯氣以定量之，並實測COD值中扣除。此方法可簡化為：在不同鹵離子含量之水中測量氯氣所造成之COD增量，製成一系列鹵離子干擾校正曲線，用以校正實測之COD數據。

2. 用現有設備，但作以下三點更改：

- 稀釋水樣至 $\leq 1,000\text{mg/L Cl}^-$ 。
- 添加 $0.2\text{g KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或等量 Cr^{3+} 之其他藥劑。
- 改用 $10.0\text{ml, } 0.1\text{ N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作為氧化劑。

方法2.之可適用範圍為 $0\sim 350\text{mg/L COD}$ 乘以稀釋倍數，其在 350mg/L COD 以內之不確定性僅為 $\leq 3\text{mg/L}$ 。

當水樣含極大量 Cl^- 時（如海水），大量稀釋至 $1,000\text{mg/L Cl}^-$ 之手段不符實際。但可稀釋至 $2,500\text{mg/L Cl}^-$ 後用方法(1)以準確測量之。水含 $2,500\text{mg/L Cl}^-$ 及 25mg/L COD 時，實測為 87mg/L ，但校正（扣除 Cl_2 ）後為 23mg/L COD 。

五、參考文獻

1. 中華民國行政院環保署檢驗方法 515.1。
2. 經濟部中央標準局，中國國家標準CNS 3752-K 9003, 1981。
3. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Ed., p.505-554, 1976.
4. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th Ed., p.489-493, 1981.
5. Dobbs, R.A. and Williams, R.T., Elimination of Chloride Interference in the Chemical Oxygen Demand Test, Analytical Chemistry, Vol. 35, No. 8, p.1064-1067, 1963.
6. Baumann, F.J., Dichromate Reflux Chemical Oxygen Demand, Analytical Chemistry, Vol. 46, No. 9, p.1336-1338, 1974.
7. Thompson, K.C., Mendham, D., Best, D., and de Cassers, K.E., Simple Method for Minimising the Effect of Chloride on the Chemical Oxygen Demand Test Without the Use of Mercury Salts, Analyst, Vol. 111, p.483-485, 1986.

8. 美國 ASTM Method D 1252-78 , Test for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand)of Water.
9. Partington, J.R., A Text-Book of Inorganic Chemistry, 6th Ed., Macmillan & Co.Ltd, London, p.208, 1961.
- 10 Ciavatta, L. and Grimaldi, M., The Hydrolysis of Mercury(II)Chloride, $HgCl_2$, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 30, No. 2, p. 563~581, 1968.