

《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》新旧标准比较

叶敏强, 曹雷, 李秋潼, 张丽

(连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘要:比较了《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》新标准《HJ 828—2017》与旧标准《GB/T 11914—1988》的区别。相较旧标准,新标准主要对取样体积、硫酸汞加入方法和加入量、氯离子浓度粗判、方法检出限和检出下限、质量保证与质量控制等内容进行了修订。针对新标准中校核要求、方法检出限计算及平行双样质量控制方面存在的问题进行探讨。

关键词:水质;化学需氧量;标准;比较

中图分类号:X-65

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)01-0026-03

Comparison of the New and Old Version Standard of Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Dichromate Method

YE Min-qiang, CAO Lei, LI Qiu-tong, ZHANG Li

(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: The new (HJ 828—2017) and old (GB/T 11914—1988) version standard of Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Dichromate Method were compared and discussed. As compared with the old version, the sample volume, the addition amount of mercury sulfate, the method of chloride ion determination, the method determination limit, quality assurance and quality control were revised. The checkout test, the calculation of method determination limit and the problems exist in quality control of parallel sample in new version standard were discussed.

Key words: Water quality; Chemical oxygen demand; Standard; Comparison

化学需氧量(COD_{Cr})是指在一定条件下,经重铬酸钾氧化处理时,水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度^[1]。COD_{Cr}是地表水、生活污水和工业废水监测中的常规分析项目,也是反映水体受污染程度的重要指标^[2]。目前,我国有3个环境质量和23个排放标准^[3]对COD_{Cr}浓度限值和排放限值进行了规定。

当前,COD_{Cr}的主要分析方法有重铬酸盐法、微波消解法、COD_{Cr}快速测定法、分光光度法、流动注射法、电化学法等^[4-8]。重铬酸盐法具有准确度高、精密度高、重现性好等优点,作为国标一直沿用至今。《GB/T 11914—1989》标准已经使用20多年,在实际应用过程中也暴露了一些不足之处,比如《GB/T 11914—1989》中COD_{Cr}测定下限为30 mg/L,而地表水环境质量标准COD_{Cr}的Ⅰ类、Ⅱ类、Ⅲ类和Ⅳ类标准分别为15,15,20和30 mg/L,因此《GB/T 11914—1989》不能满足实际工作的要

求;此外《GB/T 11914—1989》在测定过程中需要大量使用含汞、铬和银等重污染物质,对环境造成严重污染;氯离子干扰消除过程中硫酸汞的过量加入会带来成本增加、污染加重等。因此环保部对《GB/T 11914—1989》标准进行修订,发布《HJ 828—2017》替代《GB/T 11914—1989》,并于2017年5月1号开始实施。现就新标准《HJ 828—2017》与旧标准《GB/T 11914—1989》中的差异性进行比较,并就新标准中存在的问题进行探讨。

1 新旧标准比对

1.1 取样体积由20.0 mL变为10.0 mL

旧标准《GB/T 11914—1989》是由《ISO 6060—1989》转化而来的,旧标准的取样量是《ISO 6060—

收稿日期:2017-08-28;修订日期:2017-11-04

作者简介:叶敏强(1988—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

1989》的两倍,在增加取样量的同时,重铬酸钾溶液和硫酸银-硫酸溶液也同比例增加。这不仅给环境带来了更多的污染负荷,还使贵金属银的使用量增大,极大地增加了 COD_{Cr} 测定的经济成本。新标准将取样量修订为10.0 mL,对不同类型实际水样和同浊度样品开展10.0 mL和20.0 mL两种取样量的对比研究。经 t 检验证明,两种取样方法测定的 COD_{Cr} 值之间没有统计学上的差异,取样量减少为10.0 mL是可行的。

1.2 增加硝酸银法对氯离子浓度进行粗略判定

新标准增加附录A:氯离子含量的粗判方法,采用经典的银盐溶液滴定法,根据滴加硝酸银溶液的滴数简便快速换算出氯离子含量,从而确定硫酸汞加入量。

1.3 加入的氯化物掩蔽剂硫酸汞由固体改为溶液

旧标准中加入0.4 g硫酸汞固体掩蔽氯离子的干扰,是按照最大的氯离子质量浓度1000 mg/L且过量20倍计算的。实际操作过程中,多数情况下是用药匙粗略添加,宁多勿少以保证过量。过量使用硫酸汞则会导致成本增加、污染加重等。新标准改为加入硫酸汞溶液,增加了附录A:氯离子含量的粗判方法,根据 $m[\text{HgSO}_4]:m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$,确定硫酸汞溶液加入量,减少汞污染和分析成本,且更方便可行。

1.4 明确方法检出限、测定下限及结果表达

旧标准只给出测定范围为3~700 mg/L,未给出方法检出限。新标准明确了取样体积为10.0 mL时,方法检出限为4 mg/L,测定下限为16 mg/L,未经稀释的水样测定上限为700 mg/L,并明确测定结果<100 mg/L时保留至整数位,测定结果 ≥ 100 mg/L时,保留3位有效数字。

1.5 细化了质量保证和质量控制内容

新标准对空白试验、精密度控制和准确度控制进行了规定,要求每批样品至少做两个空白试验、10%的平行样和至少一个有证标准样品或质控样品。若样品数少于10个,应至少做一个平行样,平行样的相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 。标准样品或质控样品测定值应在保证值范围内或达到规定的质量控制要求,确保样品测定结果的准确性。

1.6 规范了化学需氧量的英文缩写

《HJ 828—2017》将化学需氧量的符号表示为 COD_{Cr} ,以区别高锰酸盐指数符号 COD_{Mn} ,更切合日常工作的表达习惯。

2 新标准存在问题探讨

新标准对旧标准存在的不足进行修订,并明确给出了方法检出限、测定下限、有效数字保留要求等,但在执行过程中仍存在部分问题,值得进一步探讨。

2.1 遗漏校核试验

旧标准中7.6要求按照测定试料(7.8)提供的方法分析20.0 mL邻苯二甲酸氢钾溶液(4.7)的 COD_{Cr} 值,要求测定理论 COD_{Cr} 值为500 mg/L的标准溶液测得值大于该值的96%,用以检验操作技术及试剂纯度,而新标准中未提及该内容。因此建议新标准参考《GB/T 11914—1989》增加校核试验内容:按样品测定的方法取10.00 mL理论 COD_{Cr} 值为500 mg/L的邻苯二甲酸氢钾溶液用以检验操作技术及试剂纯度。如果测得值大于理论值的96%,即认为实验步骤基本适宜,否则必须寻找失败原因,反复实验使之达到要求。

2.2 方法检出限计算

新标准方法检出限按照样品分析的全部步骤,对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 分别为10和20 mg/L左右的样品进行测定,计算7次平行测定的标准偏差,按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。式中MDL为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度,为 $n-1$,置信度为99%时的 t 分布(单侧), $n=7$ 时, $t_{(6,0.99)} = 3.143$; S 为 n 次平行测定的标准偏差。7家验证单位的方法检出限、测定下限验证报告见表1。

7家验证单位对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为10 mg/L的样品检测并计算得到的检出限为0.48~3.99 mg/L,测定下限为1.93~16.0 mg/L,对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为20 mg/L的样品检测并计算得到的检出限为1.36~6.25 mg/L,测定下限为5.46~25.0 mg/L。《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)附录A中A.11.②规定MDL值计算出来后,需判断其合理性。对于针对单一组分的分析方法,如果样品浓度超过计算的方法检出限10倍,或者样品浓度低于计算出的方法检出限,则都需要调整样品浓度重新进行测定。新标准验证报告中验证单位B和C对10 mg/L样品测定计算MDL分别为0.48和0.99 mg/L,验证单位B对20 mg/L样品测定计算MDL为1.36 mg/L,以上结果样品浓度均超过计算的MDL 10倍,根据要求需要调整样品浓度重新进行测定。对于MDL最终确定,新标准取7家验证

表 1 方法检出限、测定下限验证报告^[3]

验证单位	10 mg/L 样品				20 mg/L 样品			
	平均值	标准偏差	检出限	测定下限	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
A	9.3	1.27	3.99	16.0	18.4	1.30	4.09	16.4
B	9.9	0.15	0.48	1.93	19.5	0.43	1.36	5.46
C	11.2	0.89	2.79	11.2	18.8	0.84	2.65	10.6
D	9.2	1.20	3.77	15.1	19.0	1.99	6.25	25.0
E	9.3	0.91	2.86	11.4	19.4	0.93	2.91	11.6
F	8.4	0.74	2.31	9.2	19.3	0.87	2.75	11.0
G	10.4	0.32	0.99	4.0	20.5	1.33	4.18	16.7

单位对 10 mg/L 样品测定 7 次计算得出的检出限的最大值作为新标准的检出限,而对 20 mg/L 样品测定 7 次计算出的检出限最大值为 6.25 mg/L,新标准检出限规定为 4 mg/L 是否合适值得商榷。

2.3 质量保证和质量控制中规定平行样的相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 不合理

新标准 12.2 中精密度控制要求每批样品应做 10% 的平行样,平行样的相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 。这对于高浓度样品来说是可以实现的,但对于 COD_{Cr} 值低于 100 mg/L 且悬浮物较多的样品,由于取样不均匀^[9],较难达到相对偏差不超过 $\pm 10\%$,这将导致质控数据合格率偏低。建议按照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)^[10] 和环保部《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》规定执行,即样品质量浓度 < 50 mg/L 时,平行样相对偏差不超过 $\pm 20\%$,样品质量浓度为 50 ~ 100 mg/L 时,平行样相对偏差不超过 $\pm 15\%$,样品含量 ≥ 100 mg/L 时,平行样相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 。

3 结语

新修订标准将取样体积减半,减少了样品测定过程带来的环境污染;硫酸汞加入方法由固体改为溶液形式来对氯化物进行掩蔽,增加硝酸银法对氯离子浓度进行粗略判定,硫酸汞溶液加入量可根据样品中氯离子含量按比例加入,使得操作更简便、

减少有毒物质硫酸汞的使用;明确给出了方法的检出限和测定下限,对计算结果有效数字保留位数进行了规定;增加了质量保证和质量控制内容。但是新修订标准中校核要求、方法检出限的统计及平行双样质量控制要求存在一定问题。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国环保部. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法: HJ 828—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [2] 郑青, 韩海波, 周保学, 等. 化学需氧量(COD)快速测定新方法研究进展[J]. 科学通报, 2009(21): 3241 - 3250.
- [3] 中华人民共和国环保部. 《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(征求意见稿)编制说明[Z]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [4] 倪翠芳, 高晨, 王芬. 电化学催化氧化法快速测定化学需氧量[J]. 科技通报, 2013, 29(4): 180 - 182.
- [5] JARDIM W F, ROHWEDDER J J R. Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion[J]. Water Research, 1989, 23(8): 1069 - 1071.
- [6] 郑海蓉, 克选. COD 快速测定仪与国标回流法两种 COD 测定方法的比较[J]. 甘肃科技, 2016, 32(19): 35 - 36.
- [7] 方应森, 韩瑞瑞. 快速测定废水化学需氧量(COD)的分光光度法[J]. 嘉兴学院学报, 2012, 24(3): 54 - 58.
- [8] 刘清明, 程俊彪. 流动注射法实现 COD 在线快速监测的方法研究[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(1): 20 - 23.
- [9] 李娅娅. 水质化学需氧量测定全程质量控制[J]. 中国渔业质量与标准, 2014, 4(2): 10 - 15.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境出版社, 2013.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据 - 数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。