

化学需氧量现有2种标准分析方法若干问题研究

王荟, 赵敏敏, 吴仲夏, 孙慧婧

(江苏省环境监测中心, 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏 南京 210019)

摘要:《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)和《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001)是测定水中 COD_{Cr} 现有有效的2种标准方法。针对这2种方法存在的问题,通过实验给出操作建议。指出,对高氯废水稀释后采用《HJ 828—2017》方法测定水中 COD_{Cr} 时,稀释倍数太大或稀释后 COD_{Cr} 质量浓度 < 20 mg/L,将降低测定结果的准确度;采用《HJ/T 70—2001》方法测定高氯废水中 COD_{Cr} 时,硫酸亚铁铵浓度应为 0.10 mol/L;《HJ 828—2017》方法中高、低质量浓度分界点建议从 50 mg/L 改为 60 mg/L,试验结果可行且对部分行业排放标准适用性更好;鉴于低浓度样品的精密度的结果相对偏大,建议按照 COD_{Cr} 的浓度大小分级设定精密度的质控要求,更加科学合理。

关键词: 化学需氧量;标准方法;水样稀释;硫酸亚铁铵;精密度

中图分类号: X832; O655

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2021)04-0030-03

Research of Two Current Analytical Methods of the Chemical Oxygen Demand

WANG Hui, ZHAO Min-min, WU Zhong-xia, SUN Hui-jing

(Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: “Water quality-Determination of chemical oxygen demand-Dichromate method” (HJ 828—2017) and “High chlorine wastewater-Determination of chemical oxygen demand-Chlorine emedation method” (HJ/T 70—2001) are currently two effective methods for determination of COD_{Cr} in water. This paper probes into the problems existing in the two methods. It is pointed out that the accuracy of the result will be reduced if the dilution ratio is too large or the diluted COD_{Cr} value is less than 20 mg/L when the method of “HJ 828—2017” is used to measure COD_{Cr} in high chlorine wastewater. When “HJ/T 70—2001” is used to determine the concentration of COD_{Cr} in high chlorine wastewater, ferrous ammonium sulfate should be 0.10 mol/L. If the cut-off point of high and low concentration can be changed from 50 to 60 mg/L in the “HJ 828—2017” method, the test results are more feasible and more applicable to some industries. The precision of low concentration samples is generally on the high side, and it is more scientific and reasonable to set the precision requirement according to the COD_{Cr} concentration level.

Key words: Chemical oxygen demand ; Standard method; Water dilution; Ferrous ammonium sulfate; Precision

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,是反映水体受污染程度的重要指标。《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)和《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001)是测定水中 COD_{Cr} 现有有效的2种标准方法^[1]。前者主要用于分析氯离子质量浓度 < 1 000 mg/L 的水样,后者则用于分析氯离子质量浓

度为 1 000 ~ 20 000 mg/L 的水样。这2种方法互相补充,基本能够满足水中 COD_{Cr} 的测定需求,但方法中仍存在一些不完善之处。例如,在高氯废水中 COD_{Cr} 测定方式的选择和硫酸亚铁铵的浓度等要求不够明确;对高、低浓度的分界点及精密度等质控指标的设置,其合理性存在一定问题。现在实际工作应用及实验研究的基础上,对该方法存在的不足进行研究和探讨,以期为分析人员提供参考。

收稿日期:2021-02-27;修订日期:2021-04-26

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(2005)

作者简介:王荟(1976—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测实验室分析与管理工作。

1 高氯废水监测方式的选择

1.1 存在问题

《HJ 828—2017》规定,该标准不适用于氯离子质量浓度 > 1 000 mg/L(稀释后)的水中 COD_{Cr} 的测定。即样品经稀释后,若氯离子质量浓度 < 1 000 mg/L,可以使用该方法。从样品测定的工作量或烦琐程度上看,采用方法《HJ 828—2017》,其工作量大大低于采用方法《HJ/T 70—2001》。采用方法《HJ/T 70—2001》测定时,若氮气流量控制不稳或不准,将会致使氯气校正值偏低,从而导致 COD_{Cr} 值偏高。因此,很多检测单位遇到高氯废水样品,会将其稀释到氯离子质量浓度 < 1 000 mg/L 后采用方法《HJ 828—2017》测定。

1.2 实验及建议

测定4组污水处理厂高氯废水样品(氯离子质量浓度为 1 000 ~ 2 000 mg/L)时发现,当样品中 COD_{Cr} 质量浓度为 30 ~ 40 mg/L 时,把样品稀释2倍后,采用《HJ 828—2017》中的低浓度方法测定的结果与直接采用《HJ/T 70—2001》中高氯废水方法测定的结果差异较大,二者相对偏差为 10% ~ 20%,多次测定结果均表现为稀释后的测定结果偏高;当样品中 COD_{Cr} 质量浓度为 40 ~ 100 mg/L 时,2种方法的测定结果比较接近,相对偏差 < 10%;当样品中 COD_{Cr} 质量浓度 > 100 mg/L,氯离子质量浓度为 1 000 ~ 2 000 mg/L 时,稀释2倍后,2种方法测定结果的相对偏差 < 10%,结果见表1。

表1 某污水处理厂水样 COD_{Cr} 测定结果^①

样品 编号	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		相对偏 差/%
	采用《HJ/T 70—2001》	采用《HJ 828—2017》	
S1-1	46	53	7.1
S1-2	46	50	4.2
S1-3	42	44	2.3
S2-1	32	40	11.1
S2-2	30	42	16.7
S2-3	30	38	11.8
S3-1	55	61	5.2
S3-2	74	75	0.7
S3-3	51	55	3.8
S4-1	92	98	3.2
S4-2	89	95	3.3
S4-3	96	99	1.5

①氯离子粗测质量浓度均为 1 400 ~ 1 500 mg/L。

为进一步了解稀释操作对样品测定结果的影响,将质量浓度为 174 mg/L 的 COD_{Cr} 标准样品分

别稀释 8, 4 和 2 倍,稀释后的 COD_{Cr} 样品质量浓度分别为 22, 44 和 87 mg/L,氯离子质量浓度均 < 1 000 mg/L。每个浓度平行测定 3 次,分别采用《HJ 828—2017》中低浓度和高浓度方法进行测定,结果见表2。由表2可见,44 和 87 mg/L 这2个质量浓度测定的相对误差均 < ±5%,而 22 mg/L 的样品其测定相对误差为 13.6% ~ 27.3%,远大于前2个高浓度样品。究其原因,一是稀释倍数大引起的误差;二是样品浓度较低,接近方法测定下限(16 mg/L),导致测定结果偏差较大。结合表1和表2的实验结果,当对样品稀释后采用《HJ 828—2017》方法测定高氯废水中的 COD_{Cr} 时,应在氯离子质量浓度稀释至 < 1 000 mg/L 的前提下,尽量确保稀释后的 COD_{Cr} 质量浓度 > 20 mg/L 为宜。

表2 COD_{Cr} 高氯标准样品稀释后的测定结果^① mg/L

ρ (标 准样 品)	测定结果		相对 偏差 /%
	采用《HJ 828—2017》 低浓度模式	采用《HJ 828—2017》 高浓度模式	
22	28		27.2
	26		18.2
	25		13.6
44	43		-2.3
	42		-4.5
	45		2.3
87		83	-4.6
		87	0
		89	2.3

①氯离子粗测质量浓度均为 500 ~ 1 000 mg/L。

2 高、低浓度界限划分的适用性

2.1 存在问题

《HJ 828—2017》规定,水样 COD_{Cr} 质量浓度 ≤ 50 mg/L 属于低浓度范畴,反之属于高浓度范畴。2种浓度范围的样品使用的滴定剂硫酸亚铁铵标准溶液的浓度分别为 0.005 和 0.050 mol/L,差异较大。1 mL 约为 20 滴,经核算,高、低2种浓度测定模式在滴定时,每滴硫酸亚铁铵分别相当于 2 和 0.2 mg/L 的 COD_{Cr}。很明显,在分析高浓度样品时,分析人员对滴定终点的判断将会对分析结果的精密度产生较大影响,导致绝对偏差增大。

2.2 实验及建议

分别配制质量浓度为 52 和 58 mg/L 的 COD_{Cr} 标准样品,采用高、低2种浓度测定模式分别平行测定 6 次,考察测定质量浓度为 50 ~ 60 mg/L 样品的差异,结果见表3。由表3可见,对于质量浓度

为 52 mg/L 的标准样品,采用高、低浓度模式测定时,结果分别为 49 ~ 56 mg/L 和 49 ~ 52 mg/L;对于质量浓度为 58 mg/L 的标准样品,采用高、低浓度模式测定时,结果分别为 53 ~ 62 mg/L 和 54 ~ 59 mg/L。故当 COD_{Cr} 质量浓度为 50 ~ 60 mg/L 时,采用低浓度模式的测定结果其精密度更高。

表 3 不同测定模式的比较 (n = 6)

ρ(标准样品) /(mg · L ⁻¹)	测定项目	测定结果	
		低浓度模式	高浓度模式
52	测定浓度/(mg · L ⁻¹)	49 ~ 52	49 ~ 56
	平均值/(mg · L ⁻¹)	50.7	54.0
	标准偏差/(mg · L ⁻¹)	1.5	2.9
	变异系数/%	3.0	5.4
58	测定浓度/(mg · L ⁻¹)	54 ~ 59	53 ~ 62
	平均值/(mg · L ⁻¹)	56.3	57.2
	标准偏差/(mg · L ⁻¹)	2.0	3.7
	变异系数/%	3.5	6.4

在《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)等行业或地方标准中,60 mg/L 被定为一级标准的浓度限值。当水样质量浓度为 50 ~ 60 mg/L 时,样品测定的精密度就显得尤为重要,此时应采用《HJ 828—2017》中低浓度测定模式。

3 精密度控制指标设置的合理性

3.1 存在问题

《HJ 828—2017》要求每批样品应做 10% 的平行样,相对偏差 ≤ ±10%。这对高浓度样品来说可以实现的,但对于浓度接近方法测定下限的低浓度样品来说比较困难,尤其是含有一定悬浮物的样品。

3.2 实验及建议

现对某一质量浓度在检出限附近的地表水样品进行 6 次重复测定,测定结果分别为 5,6,7,5,6 和 5 mg/L,而 5 和 7 mg/L 之间的相对偏差为 16.7%,超出了《HJ 828—2017》的质控要求。《水和废水监测分析方法》(第 4 版)和《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》要求按照样品浓度大小对精密度进行分段评价:当样品质量浓度为 5 ~ 50 mg/L 时,平行样相对偏差 ≤ ±20%;当样品质量浓度为 50 ~ 100 mg/L 时,平行样相对偏差 ≤ ±15%;当样品质量浓度 ≥ 100 mg/L 时,平行样相对偏差 ≤ ±10%。文献[2-5]与本研究结果一致,认为上述质控指标分级设定更加科学和客观。

4 氯气校正法中硫酸亚铁铵浓度的确定

《HJ/T 70—2001》中规定,硫酸亚铁铵标准滴定溶液参照“GB 11914”系列标准执行,由于《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—1989)于 2017 年被《HJ 828—2017》替代而作废。新标准中取样体积从原标准的 20 mL 降至 10 mL,硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度也从 0.10 mol/L 降低为 0.05 mol/L。但高氯废水测定方法《HJ/T 70—2001》中的取样体积依然是 20 mL,如果硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度随着《HJ 828—2017》改为 0.05 mol/L,首先在技术层面上没有必要,其次根据滴定原理和公式,空白样品的硫酸亚铁铵标准溶液滴定体积将 > 50 mL。由于滴定管的体积为 50 mL,所以需要二次滴定,从而存在增大方法误差的风险。因此,测定高氯废水中 COD_{Cr} 时,建议硫酸亚铁铵标准滴定溶液仍然采用 0.10 mol/L。

5 结语

《HJ 828—2017》和《HJ/T 70—2001》是现有有效测定 COD_{Cr} 的标准方法,但方法中仍有不完善之处。现提出若干存在问题,并通过实验给出操作建议:当对样品稀释后采用《HJ 828—2017》方法测定高氯废水中 COD_{Cr} 时,稀释倍数太大或稀释后 COD_{Cr} 的质量浓度 < 20 mg/L 时,将降低测定结果的准确度;《HJ 828—2017》中高、低浓度分界点建议设为 60 mg/L;鉴于低浓度样品的精密度结果相对偏大,建议按照 COD_{Cr} 浓度大小分级设定精密度的质控要求;测定高氯废水中 COD_{Cr} 时,硫酸亚铁铵浓度应为 0.10 mol/L。

[参考文献]

- [1] 叶敏强,曹雷,李秋潼,等.《水质-化学需氧量的测定-重铬酸盐法》新旧标准比较[J].环境监控与预警,2018,11(1): 26-28.
- [2] 孙娟,张沁雨,徐荣,等.高氯废水化学需氧量分析方法综述[J].化学分析计量,2020,29(2):128-131.
- [3] 王亮,盛文龙,付胜楠,等.高氯废水化学需氧量测定方法研究进展[J].环境研究与监测,2018,31(4): 21-25.
- [4] 孙兵.两种化学需氧量的测定方法对比研究[J].广东化工,2020,47(14):154-155.
- [5] 柏赞刚.环境监测 3 种不确定度评定方法的比较——以水中化学需氧量的测定为例[J].环境监控与预警,2018,10(1): 34-41.

栏目编辑 周立平