

酸化吹气-重铬酸钾法测定高氯地表水中 化学需氧量

范丽华 施玉格* 达莉芳 段小燕

李刚 李媛 尤斌 贺承启

(新疆维吾尔自治区生态环境监测总站,乌鲁木齐 830011)

摘 要 为研究酸化吹气-重铬酸钾法测定高氯地表水中化学需氧量的适用性,6 家实验室使用酸化吹气-重铬酸钾法对高氯地表水中化学需氧量进行测定。结果表明,方法的检出限为 4 mg/L,6 家实验室对 3 种浓度的标准溶液(氯化物浓度均为 20 000 mg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差范围分别为 3.4%~9.6%、2.9%~4.4%、1.7%~7.5%,实验室间相对标准偏差分别为 3.2%、2.3%、3.4%;对 2 个不同浓度的高氯地表水实际样品进行精密度测定,实验室内相对标准偏差范围为 2.7%~5.7%、2.1%~7.5%,实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、13.4%;对 3 种浓度的标准溶液(氯化物浓度均为 20 000 mg/L)进行准确度测定,实验室内相对标准偏差范围为 -1.0%~11.0%、-3.0%~3.5%、-5.3%~4.0%,室间相对误差的标准偏差分别为 4.0%、2.3%、3.4%。方法去除氯离子干扰效果好,精密度、准确度及检出限较好,适用于高氯地表水中化学需氧量的测定。

关键词 高氯;地表水;化学需氧量;酸化吹气-重铬酸钾法

中图分类号:O655.2

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)05-0097-05

Determination of Chemical Oxygen Demand in High Chloride Surface Water by Adaptability of Acidified Blow-Acidizing-Dichromate

FAN Lihua, SHI Yuge*, DA Lifang, DUAN Xiaoyan, LI Gang, LI Yuan, YOU Bin, HE Chengqi

(Xinjiang Uygur Autonomous Ecological Environmental Monitoring Station, Urumqi, Xinjiang 830011, China)

Abstract In order to study the applicability of blow-acidizing-dichromate method for the determination of chemical oxygen demand in high chloride surface water, we tested the chemical oxygen demand in high chloride surface water in six laboratories based on this established method. The results showed that the detection limit of this method was 4 mg/L, and the precision of three standard solutions (chloride concentration was 20 000 mg/L) was tested in six laboratories, the relative standard ranges in the

收稿日期:2021-01-22 修回日期:2021-07-10

作者简介:范丽华,女,工程师,主要从事水、气、土壤及固废的检测研究。E-mail:365356548@qq.com

* 通信作者:施玉格,女,高级工程师,主要从事环境监测分析研究。E-mail:398971475@qq.com

引用格式:范丽华,施玉格,达莉芳,等. 酸化吹气-重铬酸钾法测定高氯地表水中化学需氧量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5): 97-101.

FAN Lihua, SHI Yuge, DA Lifang, et al. Determination of Chemical Oxygen Demand in High Chloride Surface Water by Adaptability of Acidified Blow-Acidizing-Dichromate[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 97-101.

laboratory are 3.4%–9.6%, 2.9%–4.4%, 1.7%–7.5%, the relative standard deviation(RSD) between laboratories is 3.2%, 2.3%, 3.4%; the precision of 2 practical samples of high chlorine surface water with different concentrations was measured, the relative standard ranges in the laboratory are 2.7%–5.7%, 2.1%–7.5%, the relative standard deviation(RSD) between laboratories is 4.1%, 13.4%; the accuracy of three standard solutions with chloride concentration of 20 000 mg/L was tested, the relative standard ranges in the laboratory are –1.0%–11.0%, –3.0%–3.5%, –5.3%–4.0%, the relative standard deviation(RSD) between laboratories is 4.0%, 2.3%, 3.4%. The method is suitable for the determination of chemical oxygen demand in high chlorine surface water because of its good effect of removing interference of chloride ion, good precision, accuracy and detection limit.

Keywords high-chlorine; surface water; chemical oxygen; blow-acidizing-dichromate method

前言

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氧的质量浓度,以 mg/L 表示^[1]。COD_{Cr}的多少反映了水中受还原性物质污染的程度,近 20 年来,大量工业和生活污水不达标排放加重了水体污染,已成为影响人类健康的重要化学物质。COD_{Cr}已经成为我国衡量环境水质和污染源排放的重要指标。

水体中的氯离子一直是影响 COD_{Cr}测试结果的主要干扰物质,理论上氧化 1 mg 氯离子相当于 COD_{Cr}值增加 0.226 mg。当前,国内外用于高氯水质 COD_{Cr}检测的方法有氯离子校正曲线法^[2]、加酸搅拌-氢氧化钙吸收法^[3]、氯气校正法^[4]、硝酸银沉淀法^[5]、增加硫酸汞用量^[6]等。我国适用于地表水水质监测的标准有《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)、《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007)^[7],两种方法氯离子浓度上限均为 1 000 mg/L,不适用于高氯地表水的测定。因此十分有必要采用一种适用于高氯地表水 COD_{Cr}测定的方法。

酸化吹气-重铬酸钾法是指在高氯离子水样中加入适宜浓度的硫酸,在加热及吹气条件下使氯离子以氯化氢(HCl)的形式释放出,达到驱除氯离子干扰的目的,产生的废气氯化氢(HCl)用一定浓度体积的氢氧化钠(NaOH)吸收避免外排至环境中。驱除氯离子后,在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液,并在强酸介质下以银盐作催化剂,经沸腾回流后,以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾,由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。为验证该方法的适用性,组织 6 家实验室对方法的检出限、精密度及准确度

等方法特性指标进行了验证,为高氯地表水化学需氧量的测定提供方法参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂材料

实验所用仪器和设备主要有恒温水浴-酸化吹气装置(图 1)、COD_{Cr}回流装置、COD_{Cr}加热装置、酸式滴定管、万分之一天平等。

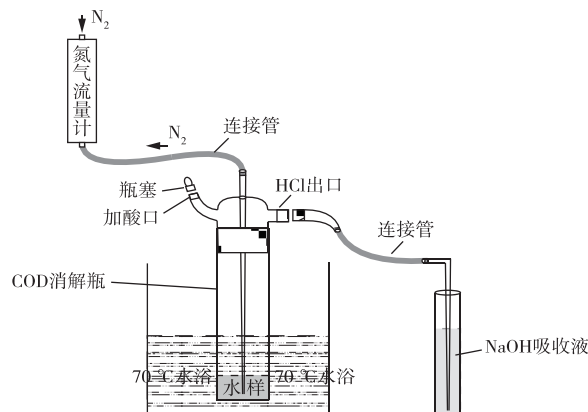


图 1 恒温水浴酸化吹气装置

Figure 1 The device of constant temperature water bath acidification blowing.

氢氧化钠、硫酸、硫酸银、硫酸汞、硫酸亚铁铵均为分析纯试剂,重铬酸钾(基准试剂)、邻苯二甲酸氢钾(基准试剂),试亚铁灵指示剂、沸石。

1.2 实验方法

取 10.0 mL 充分摇匀的水样于 COD_{Cr}消解瓶中,移至已提前预热至 70 °C 的恒温水浴-酸化吹气装置中,将 COD_{Cr}消解瓶固定以保持稳定,按图 1 连接酸化吹气装置,氯化氢吸收管中加 50 mL 氢氧化钠溶液。趁热从加酸口加入 20 mL 硫酸溶液 I,接通氮气,检查装置的气密性后,以 400 mL/min 的速度吹气 50 min。

酸化吹气结束后,关闭氮气,取下连接管,取出 COD_{Cr}消解瓶,向驱除氯离子后的样品中加入 2 mL 硫酸汞溶液、5.0 mL 重铬酸钾标准溶液、0.15 g 硫酸银、沸石,摇匀。将 COD_{Cr}消解瓶连接到回流装置冷凝管下端,不断旋动 COD_{Cr}消解瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h。回流并冷却后,自冷凝管上端加入 45 mL 水冲洗冷凝管,取下 COD_{Cr}消解瓶。

溶液冷却至室温后,加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液的颜色

由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗体积 V₁。COD_{Cr}浓度 > 50 mg/L 的样品可稀释后测定。

2 结果与讨论

2.1 氯离子对化学需氧量测定的影响

按照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)对含不同氯离子浓度的水样化学需氧量值进行测定,得到化学需氧量的实测值,并与标准值进行比较,实验数据如表 1 所示。

表 1 不同氯离子浓度对水样化学需氧量测定的影响
Table 1 Effect of different concentration of chloride ion on determination of chemical oxygen demand in water samples

序号	加入氯离子量/ (mg · L ⁻¹)	实测值/ (mg · L ⁻¹)	平均值/ (mg · L ⁻¹)	偏差/ %	标准值/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/ %	回收率/ %
1	0	24.91 22.72	23.82	4.6	25	-4.7	95.3
2	100	26.65 23.20	24.92	6.9	25	-0.30	99.7
3	300	22.63 23.83	23.23	2.6	25	-7.1	92.9
4	600	25.09 23.53	24.31	3.2	25	-2.8	97.2
5	1 000	25.94 30.28	28.11	7.7	25	12.4	112
6	2 000	33.57 32.01	32.79	2.4	25	31.2	131
7	4 000	38.95 33.61	36.28	7.4	25	45.1	145
8	8 000	63.94 60.63	62.28	2.7	25	149	249
9	10 000	77.31 69.64	73.48	5.2	25	194	294
10	16 000	10.73 14.54	12.64	15.0	5	153	253
11	20 000	回流后浑浊呈绿色且冷却后滴加试亚铁灵指示剂后溶液显桔红色,无法测定					

从表 1 中可看出,当氯离子浓度在 1 000 mg/L 以下时,可得到良好的相对误差(-7.1%~12.4%)和回收率(92.9%~112%);当氯离子浓度在 1 000 ~ 10 000 mg/L 时,误差为 31.2%~194%,回收率为 131%~294%;当氯离子浓度在 10 000 mg/L 以上时,无法测定。且将氯离子浓度为 8 000 mg/L 的水样稀释后测定结果的相对误差为 153%,回收率为 253%,与理论标准值偏离较大。

2.2 酸化吹气消除氯离子对化学需氧量测定的干扰
分别对氯离子浓度小于 1 000 mg/L 的 3 个实

际地表水样品进行分析测定。先采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)法平行测定 6 次,再分别对每个样品加入 20 000 mg/L 氯化物,按照酸化吹气-重铬酸钾法对每个样品进行平行 6 次测定,相对标准偏差范围分别为 25.8%、9.2%、6.9%,与 HJ 828—2017 法测定结果的相对偏差范围分别为 5.2%、5.1%、4.7%,表明酸化吹气前处理方法能够较好地消除氯离子对化学需氧量测定的干扰。结果详见表 2。

表 2 酸化吹气消除氯离子的干扰
Table 2 Eliminating the interference of
chloride ion by acidizing and blowing

项目	样品 1	样品 2	样品 3	
HJ 828—2017 法加氯前 测定结果/(mg·L ⁻¹)	1	4.80	23.2	46.8
	2	4.70	22.5	47.8
	3	2.60	22.0	43.3
	4	3.40	23.1	42.9
	5	2.80	21.9	42.1
	6	3.50	23.2	45.6
平均值 $\bar{x}_1$ /(mg·L ⁻¹)	3.60	22.6	44.8	
标准偏差 S_1 /(mg·L ⁻¹)	0.93	0.603	2.32	
相对标准偏差 RSD_1 /%	25.7	2.7	5.2	
加氯 20 000 mg/L, 酸化吹气测定结果/(mg·L ⁻¹)	1	4.33	22.9	42.0
	2	3.00	24.1	43.8
	3	2.74	23.6	36.8
	4	2.90	23.9	43.7
	5	2.30	27.8	39.6
	6	4.25	28.4	39.0
平均值 $\bar{x}_2$ /(mg·L ⁻¹)	3.25	25.0	40.8	
标准偏差 S_2 /(mg·L ⁻¹)	0.84	2.28	2.82	
相对标准偏差 RSD_2 /%	25.8	9.2	6.9	
两种方法的相对偏差 RD /%	5.2	5.1	4.7	

2.3 酸化吹气-重铬酸钾法适用性研究

为验证酸化吹气-重铬酸钾法测定高氯地表水化学需氧测定的适用性,组织 6 家实验室对方法的检出限、精密度及准确度等方法特性指标进行了验证。

2.3.1 检出限

6 家实验室对氯离子浓度为 20 000 mg/L、COD_{Cr}理论浓度分别为 20 mg/L 和 10 mg/L 的邻

苯二甲酸氢钾标准溶液进行测定,每家实验室平行测定 7 次,测定结果见表 3。

表 3 方法检出限、测定下限测试结果

Table 3 Detection limit and lower limit of determination of the method /(mg·L ⁻¹)				
实验室号	试样 COD _{Cr} (10 mg/L)		试样 COD _{Cr} (20 mg/L)	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	1.70	6.80	2.38	9.52
2	2.51	10.1	2.19	8.76
3	2.76	11.1	2.87	11.5
4	2.09	8.36	2.93	11.8
5	3.03	12.2	2.67	10.7
6	1.09	4.36	2.30	9.20

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)中规定,该方法的检出限为 4 mg/L,低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 I 类标准值 15 mg/L,满足日常环境监测需求。

2.3.2 精密度

1) 标准溶液精密度实验

6 家实验室分别对氯化物浓度为 20 000 mg/L、COD_{Cr}理论浓度分别为 10、20、40 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行测定,每个样品平行测定 6 次,测定结果见表 4。测定结果表明,6 家实验室的实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~9.6%、2.9%~4.4%、1.7%~7.5%,实验室间相对标准偏差分别为 3.2%、2.3%、3.4%。

表 4 标准溶液精密度测定结果

Table 4 Precision test results of standard solution /(mg·L ⁻¹)									
实验室号	10 mg/L			20 mg/L			40 mg/L		
	$\bar{x}_i$	S_i	实验室内 $RSD^{1)}$	$\bar{x}_i$	S_i	实验室内 $RSD^{1)}$	$\bar{x}_i$	S_i	实验室内 $RSD^{1)}$
1	10.3	0.566	5.5	20.2	0.759	3.8	41.6	2.08	5.0
2	10.2	0.677	6.7	20.3	0.589	2.9	40.4	0.648	1.7
3	10.3	0.753	7.4	20.0	0.816	4.1	40.7	3.02	7.5
4	11.1	0.716	6.5	19.4	0.756	3.9	37.9	2.72	7.2
5	10.4	0.995	9.6	20.5	0.887	4.4	40.9	2.04	5.0
6	10.6	0.378	3.4	20.7	0.590	2.9	39.3	0.755	2.0
$\bar{x}_i$	10.5			20.2			40.1		
S'	0.331			0.454			1.33		
实验室间 $RSD'^{1)}$	3.2			2.3			3.4		

注: ¹⁾单位为%,下同。

2) 实际样品精密度实验

6 家实验室分别对样品 1(艾比湖某点位水样)和样品 2(喀什噶尔河某断面水样),COD_{Cr}浓度分别大于 50 mg/L(含氯离子浓度约 42 000 mg/L,稀释 5 倍测定),10~50 mg/L(含氯离子浓度约

2 000 mg/L)的高氯地表水实际样品进行测定,每个样品平行测定 6 次,测定结果见表 5。测定结果表明,6 家实验室的实验室内相对标准偏差为 2.7%~5.7%、2.1%~7.5%,实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、13.4%。

表 5 实际样品精密度测试结果
Table 5 Precision test results of real samples

实验室 号	样品 1			样品 2		
	$\bar{x}_i$	S_i	实验室内 $RSD^{1)}$	$\bar{x}_i$	S_i	实验室内 $RSD^{1)}$
1	131	4.85	3.8	24.9	0.690	2.8
2	129	7.05	5.5	23.4	0.846	3.7
3	136	3.61	2.7	26.8	0.537	2.1
4	125	3.92	3.2	32.6	1.99	6.2
5	138	7.82	5.7	27.5	2.04	7.5
6	126	7.01	5.6	32.0	0.807	2.6
$\bar{\bar{x}}_i$	131			27.9		
S'	5.27			3.73		
实验室内 $RSD'^{1)}$	4.1			13.4		

3) 准确度实验

6 家实验室分别对氯化物浓度为 20 000 mg/L、 COD_{Cr} 理论浓度分别为 10、20、40 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行测定,每个样品平行测定 6 次,测定结果见表 6。6 家实验室的室内相对误差范围分别为 $-1.0\% \sim 11.0\%$ 、 $-3.0\% \sim 3.5\%$ 、 $-5.3\% \sim 4.0\%$ 。实验结果表明,6 家实验室平行测定结果的相对误差满足《水和废水监测分析方法(第四版)》实验室质控指标体系中含量为 5~50 mg/L 的 COD_{Cr} 样品其室内相对误差 $\leq 15\%$ 的要求,准确度较高。

表 6 标准溶液准确度测试结果
Table 6 Accuracy test results of standard solution

实验室 号	10 mg/L		20 mg/L		40 mg/L	
	$\bar{x}_i$	实验室内 $RE^{1)}$	$\bar{x}_i$	实验室内 $RE^{1)}$	$\bar{x}_i$	实验室内 $RE^{1)}$
1	10.3	3.0	20.2	1.0	41.6	4.0
2	9.9	-1.0	20.3	1.5	40.4	1.0
3	10.3	3.0	20.0	0.0	40.7	1.8
4	11.1	11.0	19.4	-3.0	37.9	-5.3
5	10.4	4.0	20.5	2.5	40.9	2.3
6	10.6	6.0	20.7	3.5	39.3	-1.8
实验室内 $\overline{RE}^{1)}$	4.3		1.0		0.4	
实验室内 $S_{\overline{RE}}^{1)}$	4.0		2.3		3.4	

3 结论

方法的检出限、精密度、准确度实验结果表明,酸化吹气-重铬酸钾法具有较高的精密度和准确度,检出限能满足国家标准 GB 3838—2002 要求,可适用于高氯地表水化学需氧量的测定。

参考文献

[1] 环境保护部. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法: HJ 828—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.

Ministry of Environmental Protection. Water quality-determination of the chemical oxygen demand-dichromate method: HJ828—2017 [S]. Beijing: China Environment Publishing House, 2017.

[2] 刘娟, 吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. 工业水处理, 2011, 31(4): 66-69.

LIU Juan, WU Haoyu. Discussion on the determination of the COD of high chloride-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(4): 66-69.

[3] Deutsches Institut Für Normung (DIN). German standard methods for examination of water, waste water and sludge; Summary action and material characteristic parameters (Group H); Determination of the chemical oxygen demand (COD) in the range over 15 mg/l (H41) DIN: 38409-41—1980 [S]. German: Deutsches Institut für Normung (DIN), 1980.

[4] 全国稀土标准化技术委员会 (SAC/TC 229). 稀土废渣、废水化学分析方法 第 2 部分: 化学需氧量 (COD) 的测定: GB/T 34500.2—2017[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2007.

National Rare Earth Standardization Technical Committee (SAC/TC 229). Chemical analysis methods for rare earth residue and waste water-Part 2: Determination of chemical oxygen demand (COD): GB/T 34500.2—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.

[5] 全国海洋标准化技术委员会 海洋环境保护分技术委员会 (SAC/TC 283/SC 1). 海洋石油勘探开发生活污水化学需氧量的测定 硝酸银屏蔽-重铬酸盐氧化法: HY/T 264—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

Sub-technical Committee on Marine Environmental Protection, National Technical Committee on Marine Standardization (SAC/TC 283/SC 1). Domestic sewage from off shore petroleum exploration and production-determination of chemical oxygen demand silver nitrate shielding dichromate oxidation method: HY/T 264—2018[S]. Beijing: China Standard Press, 2018.

[6] 张晓刚, 张淑侠, 雷亮, 等. 高氯钻井废水低 COD 分析方法改进[J]. 化学分析计量, 2013, 22(3): 20-22.

ZHANG Xiaogang, ZHANG Shuxia, LEI Liang, et al. Improvement of the high chloride drilling wastewater with low COD analysis method[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22(3): 20-22.

[7] 国家环境保护总局. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of the chemical oxygen demand fast digestion-spectrophotometric method: HJ/T 399—2007[S]. Beijing: China Environmental Science Publishing House, 2007.