

# Research on Application of Pretreatment Method for Chemical Oxygen Demand Analysis in High Chloride Wastewater Samples

Zhenhua Liu<sup>1</sup> Huan Wang<sup>2</sup>

1. Hubei Changheng Qingyi Testing Technology Co., Ltd., Xiangyang, Hubei, 441000, China

2. Wuhan Junteng Testing Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430000, China

## Abstract

In the test standard HJ828—2017 *Determination of Chemical Oxygen Demand of Water Quality Dichromate Method*, the chemical oxygen demand in production wastewater samples is determined by dichromate oxidation and secondary titration of ammonium ferrous sulfate. This standard is applicable to the determination of COD in water with chloride ion content of no more than 1000mg/L. Chlorine correction method is generally used to detect COD in high chlorine wastewater, but this method takes too long, which greatly affects the work efficiency. In this paper, the silver nitrate shielding method is compared with the chlorine correction method. Taking the national standard sample and actual water sample as the research object, the content of chemical oxygen demand is determined. The results show that the optimized method is more suitable for the analysis of chemical oxygen demand in high chlorine wastewater.

## Keywords

perchlorinated wastewater; chemical oxygen demand; water quality monitoring

# 高氯废水样品中化学需氧量分析时的前处理方法的应用研究

刘振华<sup>1</sup> 王欢<sup>2</sup>

1. 湖北长恒清逸检测技术有限公司, 中国·湖北 襄阳 441000

2. 武汉珺腾检测技术有限公司, 中国·湖北 武汉 430000

## 摘要

在检测标准HJ828—2017《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》中, 生产废水样品中化学需氧量采用重铬酸盐氧化, 硫酸亚铁铵二次滴定的方法进行测定, 此标准适用于氯离子含量不大于1000mg/L的水中COD的测定。对于高氯废水中化学需氧量一般采用氯气校正法进行检测, 但是此方法检测时间过长, 极大影响了工作效率。论文采用硝酸银屏蔽法, 与氯气校正法进行比较, 以国家标准样品和实际水样为研究对象, 测定其中化学需氧量的含量。结果表明优化后的方法, 更适用于高氯废水中化学需氧量的分析。

## 关键词

高氯废水; 化学需氧量; 水质监测

## 1 引言

水体中的污染物可分为无机化合物和大量的有机化合物, 它们可以是水体中溶解氧减少或产生毒性, 对生态环境系统造成了影响。目前经过科学家的调查表明, 绝大多数有毒的机物质是致癌物质, 有机物污染指标是水质监测工作中非常重要的监测因子<sup>[1]</sup>。

由于水体中有机物种类很多, 很难分别测定它们的真实含量, 目前多采用需氧量(如五日生化需氧量、化学需氧

量等)或某类有机物(如苯、甲苯等)。鉴于水体中有机化合物污染是很普遍的, 化学需氧量是目前水质监测中最常见检测项目, 是指在一定条件下, 氧化 1L 水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量, 以氧的 mg/L 表示, 反映了水中受还原性物质污染的程度。

对废水化学需氧量的测定, 中国目前主要为重铬酸盐法, 也是国际标准化组织规定的标准方法<sup>[2]</sup>, 但此方法应用于氯离子含量高的废水存在较大误差。由于氯离子会对氧化剂造成一定的消耗, 使化学需氧量测定结果偏大<sup>[3]</sup>。论文选取采用优化后的前处理方法, 用重铬酸盐氧化, 硫酸亚铁铵二次滴定的方法进行测定, 可以有效降低氯离子含量的影

【作者简介】刘振华(1983—), 男, 中国湖北仙桃人, 本科, 工程师, 从事环境中污染物分析研究。

响,获得较好的精密度和正确度,同时节约了检测时间,有效解决了高氯废水样品中化学需氧量含量测定的难题。

## 2 化学需氧量方法简介

常用的化学需氧量检测标准方法如表 1 所示。

表 1 化学需氧量分析方法

序号	方法	方法检出限	应用范围	氯离子浓度
1	HJ/T399—2007 《水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法》	4mg/L	15~1000mg/L	≤1000 mg/L
	HJ828—2017 《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》	4mg/L	16~700mg/L	≤1000 mg/L
3	HJ/T70—2001 《高氯废水化学需氧量的测定氯气校正法》	30mg/L	/	1000~20000mg/L

上述三种方法中只有氯气校正法适用于氯离子超过 1000mg/L 的高氯废水样品中 COD 的测定,但此方法存在检测时间过长的问题,对于第三方检测公司样品量大的情况会造成很大困扰,因此,论文通过对重铬酸盐法进行优化改良,探索高氯废水样品中化学需氧量检测的新方法。

## 3 实验部分

### 3.1 主要实验设备和化学试剂

标准 COD 消解仪: HCA-102 型,泰州市科信仪器有限公司;

多参数水质分析仪: XT18-GDYS-201M 型,长春吉大小天鹅仪器有限公司;

分析天平: ZA505AS 型,上海赞维衡器有限公司;

化学试剂: a. 硫酸: GR; b. 七水合硫酸亚铁、硫酸汞、硫酸亚铁铵、硫酸银、硝酸银、邻菲罗啉、氯化钠: AR; c. 邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾: 基准试剂。

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 硝酸银屏蔽法

取 2 份 10.0 ml 水样,首先加入重铬酸钾标准溶液,缓慢加入 AgNO<sub>3</sub> 固体粉末,摇动混匀,待出现砖红色沉淀后停止。

#### 3.2.2 氯离子含量的检测

取 10.0 mL 硝酸银屏蔽后的含氯水样,利用 XT18-GDYS-201M 型多参数水质分析仪,对高氯废水中氯离子含量进行测试。

#### 3.2.3 硫酸汞的使用量

由于氯离子可与硫酸汞经回流后形成可溶于水的氯汞配合物,硫酸汞的使用量取决于氯离子的含量。经过硝酸银屏蔽法处理后的高氯废水水样,用 XT18-GDYS-201M 型多参数水质分析仪测试其氯离子含量远小于 1000 mg/L,此处最大加入量定为 2 mL。

#### 3.2.4 实际水样分析

取另一份 10.0 mL 经硝酸银屏蔽后的含氯水样于锥形瓶中,加入 2 mL HgSO<sub>4</sub> 溶液摇动后将锥形瓶连接到标准 COD 消解仪冷凝管下端,再缓慢加入 15m 硫酸银-硫酸溶液,不断摇动锥形瓶,使溶液充分混合均匀,然后加热,自溶液开始沸腾起开始计时,保持微沸回流 2 h。回流冷却后,加入 40~50 mL 水冲洗冷凝管,取下锥形瓶。溶液冷却至室温后,加入 3 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

#### 3.2.5 空白试验

按以上相同步骤以 10mL 超纯水代替实际水样进行空白试验。

#### 3.2.6 质控样品

用邻苯二甲酸氢钾和氯化钠配制二组不同浓度的质控样,采用以上相同步骤测定其化学需氧量。

#### 3.2.7 硝酸银屏蔽法与氯气校正法的方法比对验证

由于生产废水水质基体复杂,所包含的还原性物质种类较多<sup>[5]</sup>,会对化学需氧量的检测结果有很大影响,为了验证硝酸银屏蔽法对实际废水样品的实用性,将从襄阳某企业资源回收公司采集的 2 份高氯废水水样,委托本地另外一家第三方监测公司采用氯气校正法进行方法比对。

## 4 结果与讨论

### 4.1 方法检出限

根据 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》<sup>[6]</sup>中附录 A 中规定:

$$\text{滴定法方法检出限: MDL} = k_{\lambda} \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}, \text{如表 2 所示。}$$

取水样 10mL,计算该方法废水中化学需氧量的方法检

表 2 方法检出限计算

项目	k	λ	ρ (g/mL)	V <sub>0</sub> (mL)	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>0</sub> (g/mol)	V <sub>1</sub> (mL)	检出限 (mg/L)
COD	2	0.167	0.00195	0.05	294	284	10	3.36

出限为：3.36mg/L（小于4mg/L）。

#### 4.2 方法的正确度和精密度

采用邻苯二甲酸氢钾和氯化钠配制二组不同浓度的质控样，采用优化后的硝酸银屏蔽法进行预处理，重铬酸盐氧化，硫酸亚铁铵二次滴定的方法进行测定。化学需氧量的检测结果和相对标准偏差详见表3。

从表3可以看出，检测结果及平均值都在保证值范围内，

相对标准偏差为1.9%~3.5%，小于10%，表明此前处理方法都具有良好的正确度和精密度，满足检测方法要求。

#### 4.3 方法比对验证结果

两种方法的比对结果如下见表4。

从表4可以看出，两种方法相对偏差为1.7%~3.3%，小于10%，符合HJ/T373—2007《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范方法》要求。

表3 精密度和正确度计算

有证标物		氯离子含量 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准物质含量 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
COD	ZK111001	2000	104	101	106	102	99	96	101	100 × (1 ± 5%)	3.5
	ZK111002	5000	258	261	250	248	254	253	254	250 × (1 ± 5%)	1.9

表4 方法比对计算

样品编号		氯离子含量 (mg/L)	硝酸银屏蔽法 (mg/L)	氯气校正法 (mg/L)	相对偏差 (%)
化学需氧量	CHQY1110S1-1	5684	386	412	3.3
	CHQY1110S2-1	1566	92	89	1.7

### 5 结语

论文利用硝酸银屏蔽法对高氯废水中氯离子进行预处理，重铬酸盐氧化，硫酸亚铁铵二次滴定的方法进行测定，质控样检测结果及平均值都在保证值范围内，相对标准偏差为1.9%~3.5%，小于10%，表明此前处理方法都具有良好的正确度和精密度；同时考虑到生产废水水质基体复杂的应用问题，将采集到的高氯废水水样委外采用氯气校正法进行方法比对验证，两种方法相对偏差为1.7%~3.3%，小于10%，说明两种方法检测结果无明显差异。

由于氯气校正法所需的检测时间为5~6h，硝酸银屏蔽法具有操作相对简单，便于理解和掌握，检测时间为2~3h，可明显提升检测效率，因此硝酸银屏蔽法在高氯废水化学需氧量的检测中是值得推荐使用的；但是此改进

方法属于非标方法，如果第三方检测公司需要使用，必须先提交计量认证申请通过后才能使用。

#### 参考文献

- [1] 奚旦立.环境监测[M].北京:高等教育出版社,2019.
- [2] 韩莉,郭林洁.高氯离子废水中低化学需氧量的简易快速检测[J].青岛理工大学学报,2019,40(5):96-97.
- [3] 刘招椿.化学需氧量测定中氯离子的干扰及消除方法[J].化学工程与装备,2021(1):241-242.
- [4] 中国环境监测总站.HJ 828—2017 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S].北京:中国环境出版社,2017.
- [5] 杨海博.高氯离子废水中低化学需氧量的简易快速检测[J].质量与检测,2020(1):35-36.
- [6] 中国环境科学研究院.HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020.