



氯气校正法测定高氯水 COD 方法的标准化研究

王文雷¹, 宋永超¹, 刘金芝¹, 马振国², 王振华³

(1. 山东省生态环境监测中心, 山东济南 250101; 2. 山东益源环保科技有限公司, 山东枣庄 277099;
3. 山东省分析测试中心, 齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东济南 250014)

[摘要] 针对现行测定高氯水中 COD 的标准方法(氯气校正法)存在的检出限高、适用范围窄等问题, 研究了氧化剂浓度、消解回流吸收装置、取样体积、碱液端氯气吸收导管、加热温度等实验条件, 优化后方法的检出限由原方法的 30 mg/L 降至 4 mg/L, 与地表水环境质量标准相衔接, 拓宽了方法适用范围, 解决了当前高氯离子、低 COD 地表水无相应监测方法的技术盲区, 满足当前水环境管理需要。优化方法的试剂使用量较原方法减半, 减少了试剂对环境的二次污染。研究发现, 对同一水样进行多次平行测定, 氯气校正值和表观 COD 并不一定相同或相近, 但表观 COD 扣除氯气校正值后, 真实 COD 具有很好的精密度和正确度, 从微观角度解释了产生该现象的机理。指出测试中需重点关注的加热温度、消解回流吸收装置气密性和材质等关键问题, 方法准确可靠, 精密度和准确度满足要求, 具有普适性, 易推广使用。对高氯地表水和废水水样的测定相对标准偏差范围为 3.6%~6.5%, 加标回收率在 92.4%~94.3%, 结果令人满意。

[关键词] COD; 高氯水; 氯气校正法; 环境管理

[中图分类号] X832 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0162-08

Study on standardization of determination of COD in high chlorine water by chlorine emendation method

WANG Wenlei¹, SONG Yongchao¹, LIU Jinzhi¹, MA Zhenguo², WANG Zhenhua³

(1. Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Ji'nan 250101, China; 2. Shandong Yiyuan Environmental Technology Co., Ltd., Zaozhuang 277099, China; 3. Shandong Analysis and Test Centre, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Ji'nan 250014, China)

Abstract: Aiming at the problems of high detection limit and narrow application range of the current standard method (chlorine calibration method) for the determination of COD in high chlorine water, the experimental conditions such as oxidant concentration, abatement reflux absorption device, sampling volume, chlorine absorption tube at the alkali end and heating temperature were studied. The optimized method reduced the detection limit from 30 mg/L to 4 mg/L, which was in line with the environmental quality standard of surface water. The scope of application of the method was broadened, and the blind area of no corresponding monitoring method for high chloride ion and low COD surface water had been solved to meet the current needs of water environment management. Compared with the original method, the amount of reagent used in the optimized method was reduced by half, reducing the secondary pollution of the environment. It was found that the chlorine calibration value and apparent COD were not necessarily the same or similar for multiple parallel measurements of the same water sample, but the apparent COD had good precision and accuracy after deducting the chlorine correction value, which explained the mechanism of the phenomenon from a microscopic perspective. It was pointed out that the test needs to focus on the key issues such as heating temperature, air tightness and material of the digestion reflux absorption device. The method was accurate and reliable, the precision and correctness met the requirements, it was universal and easy to promote the

[基金项目] 生态环境部 2019 年度国家生态环境保护标准制修订项目(2019-7); 国家自然科学基金(22176104); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2020CXGC010506)

use. The relative standard deviations for the determination of high chlorine surface water and water sample were in the range of 3.6%–6.5%, and the recovery rate were in the range of 92.4%–94.3%, which were satisfactory.

Key words: COD; high chlorine water; chlorine emendation method; environmental management

氯离子是影响水体COD测定的最主要的常见干扰离子^[1-2]。目前测定氯离子质量浓度超过1 000 mg/L的水体(简称高氯水)中COD的方法有:《高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法》(GB/T 31195—2014)、《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132—2003)和《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001)。其中,GB/T 31195—2014适用于炼油催化剂及相应催化材料生产过程产生的高氯高氨废水;HJ/T 132—2003适用于油气田和炼化企业高氯废水化学需氧量的测定,其原理是碱性高锰酸钾法,需知废水中主要污染物,用主要污染物的标准物质开展实验计算K值,间接算出COD。上述两种方法因适用范围或原理等原因,在生态环境系统的使用率不高。而HJ/T 70—2001的适用范围虽然为油田、沿海炼油厂、油库、氯碱厂废水深海排放的高氯废水,但因原理简单,氧化消解条件与现行方法一致,实验装置易组装,仍为生态环境系统测定高氯水的常用方法^[3]。

针对HJ/T 70—2001中存在的检出限过高、适用范围窄等问题,笔者研究了氧化剂浓度、消解回流吸收装置、取样体积等实验条件,将试剂使用量减少为原方法的一半,减少对环境的二次影响,同时大幅降低方法检出限,拓宽了方法的适用范围,可解决当前高氯离子低COD地表水无相应监测方法的技术难题,满足当前地表水环境管理的需要,并讨论加热温度、消解回流吸收装置的气密性和材质等因素对测定结果的影响,以期方法的标准化提供一定基础。

1 实验原理

在水样中定量加入硫酸汞和重铬酸钾溶液,并在强酸介质下用银盐作催化剂,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,由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度,即为表观COD。水样中未络合的氯离子经重铬酸钾氧化后以氯气形式导出,用氢氧化钠溶液吸收后,用硫代硫酸钠滴定,得到氯离子校正值。水样真实的COD为表观COD与氯离子校正值之差^[4]。

2 实验部分

2.1 试剂与材料

重铬酸钾标准溶液, $c_{\text{H}}(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.250 \text{ mol/L}$: 准确称取12.258 0 g重铬酸钾溶于水中,转移至1 000 mL容量瓶中,定容至刻线。

重铬酸钾标准溶液, $c_{\text{L}}(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.025 0 \text{ mol/L}$: 将重铬酸钾标准溶液(c_{H})稀释10倍。

硫酸银-硫酸溶液:称取10 g硫酸银,加到1 L硫酸中,放置1~2 d使之溶解,混匀,使用前小心摇匀。

硫酸汞溶液, $\rho(\text{HgSO}_4)=300 \text{ g/L}$:称取30 g硫酸汞溶于100 mL硫酸溶液(1+9)中,混匀。

硫酸亚铁铵标准溶液 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}$:称取19.5 g硫酸亚铁铵溶解于水中,加入10 mL浓硫酸,待溶液冷却后稀释至1 000 mL,每日临用前用重铬酸钾标准溶液 c_{H} 标定。

硫酸亚铁铵标准溶液 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.005 \text{ mol/L}$:将 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 溶液稀释10倍,每日临用前用重铬酸钾标准溶液 c_{L} 标定。

试亚铁灵指示剂:溶解0.7 g七水合硫酸亚铁于50 mL水中,加入1.5 g 1, 10-菲罗啉,搅拌至溶解,稀释至100 mL。

淀粉溶液, $\rho=10 \text{ g/L}$:称取1.0 g可溶性淀粉,用少量水调成糊状,慢慢倒入100 mL沸水,继续煮沸至溶液澄清,冷却后存于试剂瓶中,临用现配。

硫代硫酸钠标准滴定液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.02 \text{ mol/L}$:称取5.0 g硫代硫酸钠溶于新煮沸并已冷却的水中,加0.5 g无水碳酸钠,转移至1 000 mL棕色容量瓶,定容至刻线,摇匀后于棕色试剂瓶中保存。若溶液呈现浑浊时,必须过滤,0~4 °C下可保存6个月,临用前进行标定。

硫代硫酸钠标准滴定液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$:将 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 溶液稀释2倍后得到,临用前进行标定。

氢氧化钠溶液, $\rho(\text{NaOH})=20 \text{ g/L}$ 。

防爆沸玻璃珠。

氯气:纯度>99.9%。

2.2 实验装置

全玻璃回流吸收装置:250 mL插管三角烧瓶,球形冷凝管,玻璃导管,250 mL吸收瓶,气体流量控制器,控制精度为±1 mL/min,采用普通电炉(或等效加热消解装置)加热,见图1。

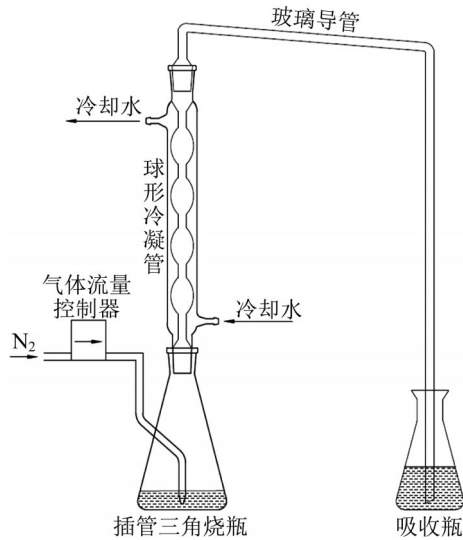


图1 全玻璃回流吸收装置

Fig. 1 Glass reflux absorption device

2.3 实验步骤

取10.0 mL试样置于250 mL插管三角烧瓶中,根据水样中氯离子浓度,按 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^-)=7.5:1$ 加入硫酸汞溶液,充分摇匀后加入5.00 mL重铬酸钾标准溶液和几粒防爆沸玻璃珠,摇匀。取20.0 mL氢氧化钠溶液于吸收瓶内,加水稀释至200 mL,其余操作和结果计算同HJ/T 70—2001,硫酸汞、硫酸银和回流后加水量见表1。

表1 氯离子不同时试剂的用量

Table 1 Amount of reagents under different chloride ion conditions

氯离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	30% HgSO_4 溶液 加入量/mL	$\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 加入量/mL	回流后 加水量/mL
1 000	0.3	15	40
2 000	0.5	16	41
3 000	0.8	16	42
4 000	1.0	16	43
6 000	1.5	17	44
8 000	2.0	17	46
10 000	2.5	18	47
12 000	3.0	18	48
15 000	3.8	19	50
18 000	4.5	19	52
20 000	5.0	20	54

3 结果与讨论

3.1 低浓度氧化体系的选择

重铬酸钾法测定水中COD是国内一直沿用的经典方法。《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)规定:当 $\text{COD}<50\text{ mg/L}$ 时,选用低浓度氧化体系,即重铬酸钾标准溶液 $c_L(1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 为 0.025 0 mol/L ;当 $\text{COD}>50\text{ mg/L}$ 时,选用高浓度氧化体系,即重铬酸钾标准溶液 $c_H(1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 为 0.250 mol/L 。鉴于COD为条件指标,本研究遵从不变氧化剂种类、氧化消解体系、回流时间等条件参数,保留了经典方法的基本框架,在HJ/T 70—2001基础上,引入 $c_L(1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 为 0.025 0 mol/L 的低浓度氧化体系,研究其可行性。

笔者课题组设计了“氯离子氧化实验”:用基准氯化钠试剂配制不同质量浓度的氯离子溶液,不加硫酸汞掩蔽剂和硫酸银催化剂,在重铬酸钾氧化体系中进行消解,产生的氯气经碱液吸收后滴定。溶液中的氯离子由于无硫酸汞络合剂的掩蔽作用,理论上全部被氧化成氯气,转移至碱性吸收液中,因此氯离子被氧化产生的COD应与碱性吸收液测定值相等。该实验除不加硫酸汞掩蔽剂和硫酸银催化剂外,其余均按照实验步骤的条件测定,在低浓度氧化体系中氯离子氧化实验测定结果见表2。

表2 不同质量浓度氯离子溶液的COD测定结果

Table 2 Results of COD for different mass concentration of chloride ion solution

氧化剂/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	理论COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RE/%
0.025 0	75	17.0	16.5	2.9
	100	22.6	22.3	1.3
	150	33.9	33.2	2.1
	200	45.2	44.8	0.9

氯离子标准氧化电位为1.36 V,重铬酸根在酸性介质的标准氧化电位为1.33 V,标准状态下重铬酸根不能氧化氯离子,但在强酸性介质中加热回流的条件下,其氧化电位升高,可氧化氯离子,COD测定值与理论值相近,因此可参照HJ 70—2001方法原理,引入低浓度氧化体系,将未完全络合而被氧化为氯气的氯离子导出至碱液中吸收,得到氯气校正值,进而得到真实COD。

为进一步验证低浓度氧化体系测定的可行性,对 COD(29.4±1.9) mg/L 标准样品配制成的不同氯离子浓度的样品进行测定,结果见表 3。

表 3 低浓度氧化体系中不同氯离子浓度标准样品的测定结果

Table 3 Results of standard samples with different chloride ion concentrations in low concentration oxidation systems

氧化剂/ (mol·L ⁻¹)	氯离子 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	表观 COD/ (mg·L ⁻¹)	氯气 校正值/ (mg·L ⁻¹)	COD 测定值/ (mg·L ⁻¹)	RE/%
0.025 0	1 000	35.7	5.6	30.1	2.4
	2 000	36.2	8.0	28.2	-4.1
	5 000	34.5	4.8	29.7	1.0
	10 000	40.6	9.4	31.2	6.1
	20 000	40.8	11.0	29.8	1.4

表3结果表明,低浓度氧化体系具有较好的准确度。相关方法标准指出:确定水样加热回流后,溶液中重铬酸钾剩余量应以加入量的 1/5~4/5 为宜^[5]。按此计算,低浓度氧化体系的表观 COD 在 80 mg/L 以下,均可获得较好的准确度。

为进一步验证低浓度氧化体系测定 COD 为 50 mg/L 样品的准确度,配制 COD 为 50 mg/L、Cl⁻ 为 20 000 mg/L 的标准溶液进行测定,实验结果见表 4,可见测定结果具有很好的精密度和准确度。

表 4 低浓度氧化体系 COD 测定结果

Table 4 Results of COD in low concentration oxidation systems

氧化剂/ (mol·L ⁻¹)	表观 COD/ (mg·L ⁻¹)	氯气 校正值/ (mg·L ⁻¹)	COD 测定值/ (mg·L ⁻¹)	RE/%	RSD/%
0.025 0	53.1	2.6	50.5	1.0	1.5
	53.4	2.4	51.0	2.0	
	53.7	3.0	50.7	1.4	
	53.3	3.0	50.3	0.6	
	56.3	4.7	51.6	3.2	
	55.9	3.5	52.4	4.8	

综上,低浓度氧化剂可作为该方法的一种选择,方法规定低浓度氧化体系用于测定 COD<50 mg/L 的样品,高浓度氧化体系用于测定 COD>50 mg/L 的样品,与 HJ 828—2017 保持一致。

3.2 取样体积的选择

文献[2]指出:当样品取样体积过小时,氧化剂量相对比较大,使结果偏高;而样品取样体积过大时,消耗了一定量的氧化剂,使其氧化能力减弱,结果偏低,应用方差分析确定合理的样品取样体积。

标准方法的样品取样体积和氧化剂用量是经实验确定的条件参数,本研究参照 HJ 828—2017,将 HJ/T 70—2001 规定的取样体积由 20.0 mL 减至 10.0 mL,氧化剂用量由 10.0 mL 减至 5.00 mL,同步减少硫酸汞、硫酸银等试剂的用量。用 10.0、20.0 mL 两种取样体积,对高氯基体有证标准物质、自配高氯基体标准溶液、地表水和石化废水样品进行测定,结果见表 5。

表 5 不同取样体积的水样 COD 测定结果

Table 5 Results of COD in water samples with different sampling volumes

项目	水样 1[COD (163±17) mg/L, Cl ⁻ 2 000 mg/L]	水样 2(COD 20 mg/L, Cl ⁻ 15 000 mg/L)	地表水样品 (Cl ⁻ 11 000 mg/L)	石化废 水样品(Cl ⁻ 2 000 mg/L)
取样 20.0 mL	171	21.1	38.1	114
	162	19.1	39.6	104
	160	18.9	39.7	109
	159	20.5	42.2	116
	173	20.9	41.8	106
	167	20.7	42.6	111
均值	165	20.2	40.7	110
RE/%	1.2	1.0	—	—
RSD/%	3.6	4.8	4.4	4.2
取样 10.0 mL	168	19.1	37.1	107
	179	21.0	38.2	102
	164	19.0	39.2	112
	159	20.7	38.1	111
	158	21.2	37.9	115
	169	20.9	41.3	106
均值	166	20.4	38.6	108
RE/%	1.8	2.0	—	—
RSD/%	4.7	4.9	3.8	4.4

表5显示,测定结果的相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD)均在 5% 以内,测定结果的准确度和精密度能够满足质量控制要求,经 *t* 检验,两种取样方式不存在显著性差异,说明取样量减半至 10.0 mL 可行。

3.3 氯气校正值的差异

实验发现,对同一水样的多次测定,氯气校正值和表观 COD 并不一定相同或相近,但表观 COD 扣除氯气校正值后,真实 COD 具有很好的精密度和准确度,不同类型水样的测定结果见表 6。

针对上述实验现象,笔者课题组组织 3 家实验室,分发同一高氯水样分别测定,数据统计发现同样的情况。分析原因认为:体系中的汞离子和氯离子发生络合反应, $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$, 络合物的稳定常数非常大 ($K_{\text{稳}} = 1.2 \times 10^{15}$, 25 °C), 当消解温度升

表6 不同类型水样COD测定结果

Table 6 Results of COD in different types of water samples

项目	水样1[COD(163±17) mg/L, Cl ⁻ 2 000 mg/L]			水样2(COD 20 mg/L, Cl ⁻ 15 000 mg/L)			地表水样品 (Cl ⁻ 11 000 mg/L)			石化废水样品 (Cl ⁻ 2 000 mg/L)		
	表观 COD	氯气 校正值	真实 COD	表观 COD	氯气 校正值	真实 COD	表观 COD	氯气 校正值	真实 COD	表观 COD	氯气 校正值	真实 COD
测定值/ (mg·L ⁻¹)	244	76	168	23.7	4.6	19.1	41.2	4.1	37.1	163	56	107
	322	143	179	28.3	7.3	21.0	42.0	3.8	38.2	221	119	102
	252	88	164	30.2	11.2	19.0	48.0	8.8	39.2	191	79	112
	238	79	159	27.6	6.9	20.7	50.7	12.6	38.1	178	67	111
	271	113	158	34.7	13.5	21.2	43.3	5.4	37.9	208	93	115
	265	96	169	29.1	8.2	20.9	46.2	4.9	41.3	156	50	106
均值	265	99.2	166	28.9	8.6	20.3	45.2	6.6	38.6	186	77.3	108
标准偏差	30	25	7.7	3.6	3.2	0.9	3.7	3.4	1.5	25	26	4.7
RSD/%	11	25	4.7	12.5	37	4.5	8.2	53	3.9	13	34	4.4

高至微沸,四氯合汞络合物稳定性开始降低^[6],解离出的氯离子增多;上述络合反应在消解体系中是动态的可逆平衡,溶液中的氯离子处于大量络合与少量解离的状态,解离状态的少量氯离子与六价铬离子在微观上的“碰撞”具有一定概率,即在消解过程中部分或全部被氧化生成氯气被碱液吸收,解离状态的氯离子的量是随机、不确定的,仍有一定概率未被氧化而重新处于络合状态,体现在宏观上为氯离子在体系中的氧化存在随机性,因此造成表观COD不同。

虽然氯气校正值在一定范围内存在随机性,但也有一定的范围。笔者课题组统计实验数据显示:低浓度氧化体系的氯气校正最大值为30 mg/L左右,高浓度氧化体系的氯气校正最大值为200 mg/L左右。

3.4 消解回流装置的优化

HJ/T 70—2001中的“图1 回流吸收装置”规定:导管连接处可用一定长度的硅橡胶接管连接。而实验中发现硅胶管对测定结果有一定影响。课题组在吸收导管中连接一段长3 cm的硅胶管,分别用高、低浓度氧化体系测定,结果显示:低浓度氧化体系的氯气校正值均为零,高浓度氧化体系的氯气校正值较纯玻璃接管的大幅降低。这是因为实验室所用硅胶管大都由天然橡胶制成,而天然橡胶是一种不饱和橡胶,会与氯气发生化学反应。为避免氯气与导管、接管发生反应,可选用玻璃管或聚四氟乙烯管等惰性材质;考虑到聚四氟乙烯管的弹性,以其作为接管不便,建议实验装置的导管和接管采用玻璃材质,连接处以磨口连接,既方便实验连接,又保证氯气校正值的准确。

消解回流装置常有多处磨口连接,连接处的气密性会直接影响生成的氯气能否完全被碱液吸收,影响氯气校正值的大小,进而影响测定结果的准确性,因此应优先选择气密性较好的玻璃器皿开展气密性初判:吸收瓶加入一定量实验用水,连接实验装置,各磨口端处淋洗少量实验用水浸湿连接端,以便在连接处形成水膜层密封可能存在的微小缝隙,低温加热插管三角烧瓶,导管末端吸收瓶内应有气泡连续冒出,关闭加热开关,吸收瓶内液体若有倒吸现象,初步判断该装置的气密性尚可。为保证近3个小时消解氮吹过程中的气密性较好,可在消解装置的各磨口连接处,用少量实验用水进行“水封”,以便保证磨口连接处水膜层的持续密封效果。

3.5 碱液端氯气吸收导管的选择

氯气能溶于水,并与碱液反应,HJ/T 70—2001规定消解过程中产生的氯气通过尖嘴吸收导管至稀氢氧化钠溶液中吸收。为提高氯气吸收效果,设计了氯气“二次吸收导管”,其结构示意见图2。进气口通过压力缓冲区与一次吸收管垂直连接一体;二次吸收罩包裹于一次吸收管的外侧,并与二次吸收管连通。其原理示意见图3。

吸收装置的进气口与大气相通,浸没在液体中,一次吸收管内的液面与外面的液面一致;二次吸收罩内液面低于一次吸收管内液面,高于一次吸收管的管嘴;二次吸收管浸在液面下,管内液面位于二次吸收管的管嘴处。此时,一次吸收管内的液面的压强等于大气压强。当进气口接通气体后,气体给液体一个反作用力,当一次吸收管内的液面下降到尖嘴下面时,二次吸收罩内液面的压力等于大气压加外面液体的压力($P_1=P$ 大气压+ ρgh_1);而此时,二次吸收管口的压

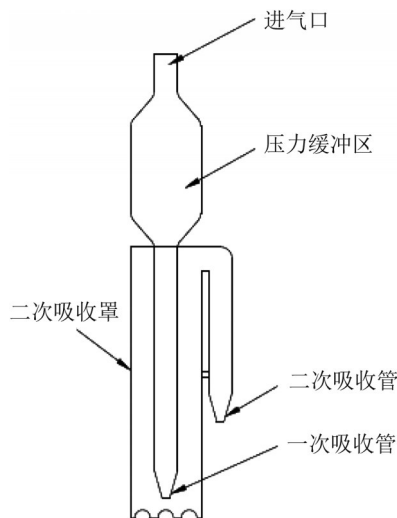


图2 二次吸收装置结构

Fig. 2 Structure of secondary absorption device

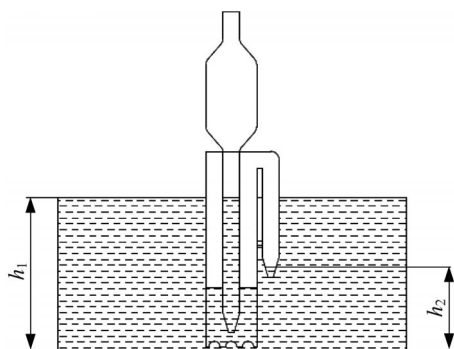


图3 二次吸收装置原理示意

Fig. 3 Schematic diagram of the principle of secondary absorption device

力($P_2=P_{\text{大气压}}+\rho gh_2$);因为 $h_1>h_2$,所以会形成一个压力差,迫使二次吸收罩内的气体从二次吸收管内冒出,使气体被再一次吸收。气体通过一次吸收管进入液体,以气泡形式冒出积攒在二次吸收罩内,在形成压力差之前,二次吸收罩内的气体一直在吸收液的上面,延长了气体与吸收液接触的时间。

为对比固定氮气流量下,尖嘴吸收导管和二次吸收导管对氯气的吸收效率,用 $c_{\text{H}}(1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 为0.250 mol/L的高浓度氧化体系开展了氯离子氧化实验,结果见表7。

从表7可知,900 mg/L的氯离子(对应COD为203 mg/L)产生的氯气被吸收液吸收,测定值与理论值一致,说明氯气校正值<200 mg/L时,尖嘴吸收导管和二次吸收导管均有较好的吸收效果,满足一般样品的测定。实际工作可能遇到基体复杂的特殊水

表7 不同吸收导管的氯离子氧化实验测定结果

Table 7 Results of chloride ion oxidation experiments with different absorption catheters

$\text{Cl}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	测定次数	尖嘴吸收导管		二次吸收导管	
		氮吹流量 5 mL/min	氮吹流量 10 mL/min	氮吹流量 5 mL/min	氮吹流量 10 mL/min
		测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
500 (理论COD 113 mg/L)	1	109	108	110	116
	2	108	110	107	114
	3	116	113	106	113
	均值	111	110	108	114
	RE%	-1.8	-2.7	-4.4	0.9
700 (理论COD 158 mg/L)	1	155	162	153	160
	2	160	159	157	155
	3	154	161	155	153
	均值	156	161	155	153
	RE%	-1.3	1.9	-1.9	-3.2
900 (理论COD 203 mg/L)	1	200	206	198	206
	2	198	201	196	200
	3	197	204	193	196
	均值	198	204	196	201
	RE%	-2.5	-0.5	-3.4	-1.0

样,如特殊的基体可能影响硫酸汞的络合效果,使氯气校正值较普通水样的偏高,鉴于二次吸收装置改变了气体在吸收液中的线路,延长了吸收时间,增大吸收效率,对氯气校正值偏高的特殊水样的吸收效果更有保障,在实际工作可选用二次吸收导管,或对水样适当稀释后选用尖嘴吸收导管。

为保证吸收效果,氮气流量应适中,流量太小,产生的氯气不能及时被吹出,流量过大,产生的氯气被碱液吸收不充分,建议氮气流量保持在5~10 mL/min。实验中建议选用250 mL吸收瓶,此时吸收液高度约为8 cm,吸收管尖端应尽可能在液面以下,一般 ≥ 4 cm。

3.6 加热温度

加热温度对测定结果有重要影响,相关标准方法规定:消解时应使溶液缓慢沸腾,不宜爆沸^[1]。如出现爆沸,说明溶液中出现局部过热,会导致测定结果有误。文献[7]报道,消解温度过高,重铬酸钾分解逐渐显著,当硫酸体积分数为78.3%时,消解温度在160℃以上,重铬酸钾分解加剧,至240℃重铬酸钾完全分解。课题组采用低浓度氧化体系,对氯离子质量浓度为10 000 mg/L、COD为50 mg/L的标准样品在不同加热温度下进行实验,结果见表8。

由表8可以看出,加热温度对测定结果有重要影响:加热温度过低,会导致消解不充分,造成测定结

表8 不同消解温度下COD的测定结果
Table 8 Results of COD at different digestion temperatures

温度/℃	测定值/(mg·L ⁻¹)				均值/(mg·L ⁻¹)
120	41.3	37.6	39.3	35.8	38.5
145	48.6	51.3	52.1	48.8	50.2
165	51.8	52.7	49.6	48.9	50.8
180	61.9	69.3	71.2	65.6	67
190	77.2	84.7	91.8	86.4	85

果偏低;加热温度过高,易产生爆沸,测定结果有误。消解温度通常控制在145~165℃,保持消解液处于微沸的平稳回流状态。实验过程中,应注意区分加热装置的加热温度和消解温度,加热装置显示的加热温度与溶液的消解温度未必完全一致,受加热装置供热结构和加热方式的影响,加热温度通常高于消解温度。各实验室在实际工作中,应事先优化加热温度,一般由低到高逐渐升高加热装置的加热温度,直至达到微沸状态,试验出最合适的消解温度。此外,为保证所有样品加热温度相近,建议手工搭建多联共加热方式的消解装置,提高实验室样品分析效率。

3.7 检出限和测定范围

采用基准氯化钠试剂自配氯离子质量浓度为1 000、5 000、10 000、20 000 mg/L, COD为20 mg/L的标准溶液,按实验条件进行测定,结果见表9,按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)规定计算检出限,以最大值作为检出限。

表9 不同氯离子质量浓度的标准溶液测定结果
Table 9 Results of standard solutions with different mass concentrations of chloride ions

测定次数	测定结果/(mg·L ⁻¹)			
	1 000 mg/L Cl ⁻	5 000 mg/L Cl ⁻	10 000 mg/L Cl ⁻	20 000 mg/L Cl ⁻
1	21.4	21.2	20.1	22.4
2	23.0	21.1	20.2	20.7
3	21.8	21.4	20.2	21.3
4	21.2	20.8	21.0	19.5
5	21.5	19.0	21.5	20.8
6	20.3	19.6	20.7	20.0
7	19.7	19.6	21.2	21.0
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	1.1	1.2	0.6	0.9
检出限/(mg·L ⁻¹)	3.4	3.5	1.7	2.7

从表9可见,检出限测定结果与氯离子质量浓度无关,引入低浓度氧化体系后,检出限可降低至3.5 mg/L,按相关规定数据修约为4 mg/L;以4倍检出限计测定下限,本方法的测定下限为16 mg/L,与《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅰ类标

准值15 mg/L相当,拓宽了原方法的适用范围,满足当前环境管理的需要。

标准方法指出,溶液中剩余氧化剂量以1/5~4/5为宜^[5]。对于高浓度氧化体系0.250 mol/L重铬酸钾而言,4/5氧化剂完全消耗时对应的理论COD为800 mg/L。配制了COD为700 mg/L、不同氯离子质量浓度的系列标准溶液,按实验条件测定,结果见表10。

表10 系列标准溶液的测定结果
Table 10 Results of series of standard solutions

COD/(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	表观COD/(mg·L ⁻¹)	氯气校正值/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)
700	10 000	748	48.4	700
		714	21.0	693
		720	30.0	690
		727	29.8	697
		734	34.9	699
	20 000	730	34.6	695
		722	29.4	693
		717	20.6	696

由表10可见,表观COD在750 mg/L以下,测定结果仍具有较好的精密度和准确度,规定本方法测定上限为700 mg/L,与HJ 828—2017保持一致。

3.8 实际样品的测定

选取入海控制断面地表水水样和石化企业废水实际样品进行测定,根据样品加入不同质量浓度的COD标准样品,测定加标后质量浓度,计算加标回收率,结果见表11。

表11 实际样品的加标测试结果
Table 11 Results of spiking test of actual samples

项目	测定质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标后测定质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%	平均加标回收率/%
地表水入海控制断面水样, Cl ⁻ 为11 000 mg/L	25.3	20.0	43.6	85.0	92.4
	27.5		45.3	93.5	
	25.1		44.5	89.5	
	28.4		46.3	98.5	
	27.2		45.6	95.0	
	26.1		45.2	93.0	
RSD/%	4.9	—	2.1	5.1	—
项目	测定质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标后测定质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%	平均加标回收率/%
石化废水水样, Cl ⁻ 为8 200 mg/L	116	100	201	94.0	94.3
	110		198	91.0	
	103		203	96.0	
	98		197	90.0	
	113		206	99.0	
	102		203	96.0	
RSD/%	6.5	—	1.7	3.6	—

从表11可知,地表水实际水样测定均值为26.6 mg/L, RSD为4.9%,地表水加标回收率均值为92.4%,RSD为5.1%;石化废水实际水样测定均值为107 mg/L, RSD为6.5%,地表水加标回收率均值为94.3%,RSD为3.6%。该方法具有较好的精密度和准确度。

4 结论

针对HJ/T 70—2001在使用过程中存在的问题,系统研究了氧化剂浓度、消解回流吸收装置优化、取样体积量化等实验条件,将方法检出限由30 mg/L降低至4 mg/L,拓宽了适用范围,满足当前环境管理的要求。指出实验的加热温度、消解回流吸收装置的气密性和材质等需注意的关键问题,方法准确可靠,精密度和准确度满足要求,具有普遍适用性,易于推广使用。

参考文献

- [1] HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
HJ 828—2017 Water quality: Determination of the chemical oxygen demand: Dichromate method[S].
- [2] 魏复盛,徐晓白,闫吉昌. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 236—237.
WEI Fusheng, XU Xiaobai, YAN Jichang. Guide to analytical methods for water and wastewater monitoring[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 236—237.

- [3] 彭跃,胥学鹏,张丽华,等. 氯气校正法测定高氯废水中化学需氧量方法的改进[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 55—56.
PENG Yue, XU Xuepeng, ZHANG Lihua, et al. Improvement of the determination method of COD in high chlorine wastewater[J]. Environmental Monitoring in China, 2005, 21(2): 55—56.
- [4] HJ/T 70—2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法[S].
HJ/T 70—2001 High-chlorine wastewater determination of chemical oxygen demand chlorine emendation method[S].
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210—213.
Ministry of ecology and environment. Analytical methods for water and wastewater monitoring[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 210—213.
- [6] VYRIDES I, STUCKEY D C. A modified method for the determination of chemical oxygen demand(COD) for samples with high salinity and low organics[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 979—982.
- [7] 杨国梁. 关于COD分析的若干问题[J]. 环境污染与防治, 1982, 5(7): 25—27.
YANG Guoliang. Some questions about COD analysis[J]. Environmental pollution and control, 1982, 5(7): 25—27.

[作者简介] 王文雷(1979—), 硕士, 高级工程师。E-mail: wangwenlei@shandong.cn。通讯作者: 王振华, 博士, 副研究员。E-mail: wangzhzh@qhu.edu.cn。

[收稿日期] 2023-03-06(修改稿)

·国内外水处理技术信息·

一种上流式流化床反应装置、处理抗生素废水的方法——李宁, 梁澜, 陈冠益, 等. CN 113634201A

本发明公开了一种上流式流化床反应装置、处理抗生素废水的方法。上流式流化床反应装置, 包括: 反应器、分离器、水气管、第一出水管, 水气管, 用于向反应器中输入空气和废水; 反应器内部设置气石, 用于通过曝气将磁性催化剂悬浮在废水中进行催化降解反应; 第一出水管设置在反应器顶部, 与分离器连接, 用于将降解后的废水排入分离器中; 分离器底部设置永磁铁, 用于分离降解后的废水中残留的磁性催化剂, 并排出降解后的废水。