

高氯低有机物废水 COD_{Cr} 测定方法的标准研究

程龙军¹, 彭娟¹, 杨柳荫², 安晓英³

(1. 深圳市环保科技集团有限公司, 广东深圳 518049; 2. 斯瑞尔环境科技股份有限公司, 广东惠州 516267; 3. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

[摘要] 采用重铬酸钾法测定废水中的 COD_{Cr}, 其中的氯离子也会被重铬酸钾氧化, 从而使测定结果产生正误差, 氯离子含量越高误差越大。在现有标准分析方法(重铬酸钾法)的基础上进行改进, 通过增加掩蔽剂的方式掩蔽高浓度的氯离子, 采用快速密闭消解法测定高氯废水中的 COD_{Cr}。采用改进方法测定 COD_{Cr} 标样(含氯离子质量分数 8%), RSD 分别为 6.58%($n=10$)、5.47%($n=8$)和 5.02%($n=8$); 采用改进方法测定废水样品(含氯离子质量分数 7.76%)和加标样, 平均加标回收率为 93.9%。经验证, 改进方法对于高氯低有机物废水中 COD_{Cr} 的测定具有良好的精密度和准确度, 据此建立了氯离子质量分数不高于 8% 的高氯低 COD_{Cr} 废水 COD_{Cr} 的标准测定方法, 方法 COD_{Cr} 检出限为 6.3 mg/L, 定量下限 25 mg/L。该研究为高氯低 COD_{Cr} 废水无害化处理提供了快速可靠的 COD_{Cr} 测定方法。

[关键词] COD_{Cr}; 高氯低有机物废水; 重铬酸钾法; 快速密闭消解法

[中图分类号] X832 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0129-04

Determination method standard of COD_{Cr} in wastewater with high chlorine and low organic matter

CHENG Longjun¹, PENG Juan¹, YANG Liuyin², AN Xiaoying³

(1. Shenzhen Environmental Technology Group Co., Ltd., Shenzhen 518049, China;

2. 3R Environmental Technology INC., Huizhou 516267, China;

3. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: There were positive errors because of chloride ions being also oxidized by potassium dichromate while potassium dichromate method was used to determine the COD_{Cr} of wastewater, and the errors were greater while the chloride ions content was higher. The existing standard analytical method (potassium dichromate method) was improved. The high concentration of chloride ion was masked by adding masking agent, and the COD_{Cr} of wastewater containing high chloride was determined by fast closed digestion method. The improved method was used to determine COD_{Cr} standard sample (containing 8% chloride), and RSD were 6.58% ($n=10$), 5.47% ($n=8$) and 5.02% ($n=8$). The improved method was used to determine the wastewater samples (containing 7.76% chlorine) and the added standard samples, the average addition recovery rate was 93.9%. It was proved that the improved method had good precision and accuracy in the determination of COD_{Cr} in high chlorine and low organic matter wastewater. A method for COD_{Cr} determination of high chlorine wastewater with chloride ion content of no more than 8% was established. The method detection limit was 6.3 mg/L, the quantitative lower limit was 25 mg/L. The problem of COD_{Cr} determination of high chlorine wastewater was solved, and a fast and reliable COD_{Cr} determination method was provided for the harmless treatment of wastewater with high chlorine and low COD_{Cr}.

Key words: COD_{Cr}; wastewater with high chlorine and low COD; potassium dichromate method; fast closed digestion method

目前,我国水质化学需氧量(COD)测定的标准方法有《水质化学需氧量的测定 重铬酸钾法》(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)、《水和废水监测分析方法》(第4版,增补版)中的快速密闭催化消解法(B)3.3.2(3)、《高氯废水化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001)和《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)等。其中前3种分析方法都要求氯离子质量浓度 $<1\ 000\text{ mg/L}$;HJ/T 70—2001方法中要求氯离子质量浓度 $<20\ 000\text{ mg/L}$,但其操作过程复杂、耗时长且消耗试剂量很大;HJ/T 132—2003方法可用于测定氯离子质量浓度高达几万至十几万 mg/L 高氯废水中的 COD_{Cr} ,但仅适用于油气田和炼化企业的高氯废水,需明确废水中有机物成分和各组分含量,先测定 K 值再换算为 COD_{Cr} 。目前,在对高氯低有机物污染废水进行无害化处理过程中,对其 COD_{Cr} 的检测没有简单易行的方法可选,严重制约了高盐、高氯废水处理处置行业的发展。

针对以上现状,深圳市环保科技集团有限公司与全国废弃化学品处置标准化技术委员会以及斯瑞尔环境科技股份有限公司、杭州立佳环境服务有限公司等多家单位联合申请了《高氯废水中化学需氧量的测定方法》(计划编号:2019-0310T-HG)化工行业标准。该标准应“工业和信息化部办公厅关于印发2019年第1批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函〔2019〕126号”要求,2020年完成报批。本研究就标准中的方法建立以及试验验证等进行了介绍。

1 方法建立

截至到目前,关于高氯废水 COD_{Cr} 测定方法研究的报道有很多,主要有以下几种方法:(1)完全氧化-曲线校正法^[1-4]。该方法先测定 COD_{Cr} 与氯离子浓度关系,建立曲线方程;测定样品时先测定氯离子浓度,计算出氯离子对 COD_{Cr} 的贡献值,在不掩蔽氯离子的情况下测定总 COD_{Cr} ,将总 COD_{Cr} 减掉氯离子对 COD_{Cr} 的贡献值,即得到样品 COD_{Cr} 值,对于高氯低有机物的样品采用该方法引起的误差比较大。(2)氯离子去除法^[5]。该方法在加入氧化剂前,先加入过量的硫酸,于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴去除氯离子,消除高浓

度氯离子对 COD_{Cr} 测定结果的影响。该方法不适用于存在挥发性或热不稳定性有机物样品的测定。(3)加强掩蔽法^[6]。通过提高掩蔽剂的浓度有效掩蔽氯离子,消除氯离子对 COD_{Cr} 测定结果的影响,本方法具有简便快捷的特性。

结合以上方法的应用情况,参考国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》(第4版,增补版)中的快速密闭催化消解法(B)3.3.2(3),在此基础上进行改进,提高掩蔽剂的用量,建立了高氯低有机物废水 COD_{Cr} 的快速测定方法。

2 方法验证

2.1 仪器

XJ-IV型COD消解装置,25 mL COD消解管,25 mL酸式滴定管。

2.2 试剂

试验所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和按GB/T 6682—2008描述的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、制剂和制品,在没有注明其他规定时,均应符合HG/T 3696.1、HG/T 3696.3中的规定。

消解剂〔重铬酸钾标准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \approx 0.05\text{ mol/L}$ 〕:准确称取2.451 g重铬酸钾[(105 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的基准试剂]、50 g硫酸铝钾和10 g钼酸铵溶于500 mL水中,向其中加入200 mL硫酸,冷却后转移至1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

催化剂(硫酸银-硫酸溶液):准确称取4.4 g硫酸银,加入到500 mL硫酸中,放置1~2 d使之溶解,或超声溶解,并混匀。使用前小心摇匀。

掩蔽剂(硫酸汞溶液,300 g/L):准确称取30.0 g硫酸汞溶于100 mL(1+9)硫酸溶液中,摇匀。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $[c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2) \approx 0.02\text{ mol/L}]$:按HG/T 3696.1中硫酸亚铁铵标准滴定溶液稀释5倍配制。该溶液现用现标定。

氯化钠储备液(氯离子质量分数20%):称取32.9 g经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧2 h后的氯化钠,将其溶于100 mL水中。

COD_{Cr} 标准储备液(COD_{Cr} 为5 000 mg/L):将邻苯二甲酸氢钾在 $105 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘至恒重后,称取1.063 7 g于烧杯中,加水约20 mL,溶解后转移至

250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

2.3 试验

取 3.00 mL 试样于 25 mL COD 消解管中,加入一定体积的掩蔽剂充分震荡约 10 s。放置 5~10 min 后,加入 3.00 mL 消解剂,充分摇匀,再加入 5 mL 催化剂,摇匀后加盖拧紧。放入 COD 消解装置中,于 (160±1) °C 消解约 30 min。稍冷后转移至 150 mL 锥形瓶中,用 20~30 mL 水洗涤消解管并一并转入锥形瓶中。补加 (1+1) 硫酸溶液 30 mL (如无沉淀出现则无需添加),补水至 80~100 mL,摇匀。冷却后加入 3~4 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。溶液颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点,记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积。试验需有双空白,以 3 mL 水代替样品,其他过程与样品处理及测定过程完全一致,包括加入的试剂种类和量也需一致(掩蔽剂、消解剂和催化剂)。

高氯废水中的 COD_{Cr} 按公式(1)进行计算。

$$w=\frac{c(V_0-V_1)\times 8\,000}{V_2}$$
 (1)

式中:w——高氯废水中的 COD_{Cr},mg/L;
c——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度, mol/L;
V₀——滴定空白试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值,mL;
V₁——滴定试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积,mL;
V₂——取样体积,mL。

每批样品至少做 2 个空白试验,以滴定空白试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值计入试验数据处理。每批样品应做 10% 平行样,若样品数少于 10 个,应至少做 1 个平行样。平行样的相对偏差:COD_{Cr} 测定值≤100 mg/L 试样不得超过 15%;COD_{Cr} 测定值>100 mg/L 试样不得超过 10%。

2.4 结果与讨论

2.4.1 氯离子质量分数上限的确定

重铬酸钾法测定水和废水 COD_{Cr} 加入掩蔽剂硫酸汞的原理是硫酸汞能够与氯离子发生反应,生成难电离的 HgCl₂, 可避免游离态的氯离子被氧化剂氧化造成 COD_{Cr} 测定结果偏高,该反应中硫酸汞与氯离子的质量比为 4.18:1。按取样量 3.00 mL,掩蔽剂(硫酸汞溶液)质量浓度为 300 g/L 计算,不同氯离子含量的样品需要加入掩蔽剂的量见表 1。为了抑

制 HgCl₂ 的电离一般掩蔽剂需过量。

表 1 掩蔽剂与氯离子完全反应对应用量

Table 1 The dosage of shelter agent for complete reaction with chloride ion

氯离子质量分数/%	5	6	7	8	9	10	12
HgSO ₄ /g	0.63	0.75	0.88	1.00	1.13	1.26	1.51
掩蔽剂/mL	2.09	2.51	2.93	3.35	3.77	4.18	5.02

按照标准方法,测定水和废水 COD_{Cr} 过程中加入 25 mL 消解管中样品和试剂的总体积约为 11 mL,加入掩蔽剂的体积过大将很难摇匀,故以掩蔽剂的加入量为 5 mL 进行试验。用氯化钠储备液配制含氯离子质量分数分别为 2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、6.0%、7.0%、8.0%、9.0%、10.0%、11.0% 的溶液,各溶液中 COD_{Cr} 均为 0。以此 12 个溶液为样品分别取 3.00 mL 于 25 mL 消解管中,按“2.3 试验”步骤测定 COD_{Cr},测定结果见表 2。

表 2 不同浓度氯离子溶液 COD_{Cr} 测定结果

Table 2 COD_{Cr} results of different concentrations of chloride ion solution

序号	1	2	3	4	5	6	7
氯离子质量分数/%	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	4.5	5.0
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	0	0	1.1	0	0	-2.6	2.6
序号	8	9	10	12	13	14	
氯离子质量分数/%	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	-2.6	0	1.2	6.1	3.7	6.1	

从测定结果看,当掩蔽剂用量为 5 mL 时,样品中氯离子质量分数在 10% 以下时对 COD_{Cr} 测定的影响基本可以忽略。考虑掩蔽剂的配制误差和加入体积的误差,当掩蔽剂用量为 5 mL 时,确定样品中氯离子质量分数为 8%。

2.4.2 标样的测定

(1) 标样的配制。

用 COD_{Cr} 标准储备液和氯化钠储备液稀释配制标样:标样① COD_{Cr} 100 mg/L,氯离子质量分数 8%;标样② COD_{Cr} 50 mg/L,氯离子质量分数 8%;标样③ COD_{Cr} 30 mg/L,氯离子质量分数 8%。

(2) 标样的测定。

按照建立的方法测定上述 3 个标样,掩蔽剂的加入体积为 5 mL,测定结果见表 3。

从表 3 可以看出,该方法对含氯离子质量分数 8% 的标样的 COD_{Cr} 测定结果具有良好的精密度和准确度。

表3 含氯离子质量分数8%的 COD_{Cr} 标样测定结果Table 3 The results of COD_{Cr} standard samples with 8% chlorine ion

序号	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)										RSD%	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		平均
标样①	107.1	101.2	98.2	98.2	97.0	92.2	92.2	95.2			97.7	5.02
标样②	49.7	48.3	47.3	52.2	53.6	53.6	47.6	53.3			50.7	5.47
标样③	32.8	32.8	35.2	30.3	35.7	32.7	35.7	29.8	32.7	35.7	33.3	6.58

2.4.3 方法准确度和精密度试验

以深圳市环保科技集团有限公司含铜蚀刻废液综合利用某生产工段产生的废水经无害化处理工艺处理后的出水(氯离子质量分数7.76%)作为分析对

象,进行方法准确度和精密度试验。其中加标样的操作:取3.00 mL样品于25 mL消解管中,向其中加入1.00 mL COD_{Cr} 为100 mg/L的标样,混匀,相当于加标量为33.33 mg/L。试验结果见表4。

表4 废水样品精密度试验和加标回收率试验结果

Table 4 The results of precision experiment and recovery experiment of waste water samples

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值	RSD/%
样品 $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	19.8	22.6	22.6	25.3	25.3	22.6	19.8	22.6	19.8	22.6	22.6	22.3	8.65
加标样 $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	52.9	50.1	55.6	52.9	54.5	55.6						53.6	3.92
加标回收率/%	91.8	83.4	99.9	91.8	96.6	99.9						93.9	6.71

由表4可知,样品 COD_{Cr} 平均测定结果为22.3 mg/L, RSD为8.65%;加标样 COD_{Cr} 平均测定结果为53.6 mg/L, RSD为3.92%,加标回收率平均为93.9%, RSD为6.71%。结果表明:改进方法用于高氯低有机物废水样品 COD_{Cr} 的测定具有良好的准确度和精密度。

2.4.4 方法检出限和方法定量下限

方法检出限是以水作空白,以含氯离子质量分数为8%的氯化钠溶液作为样品进行测定,平行测定的结果分别为2.27、-2.27、0.00、0.00、-2.27、0.00、-2.27、2.27、0.00、4.53、0.00 mg/L。以测定结果的3倍标准偏差作为方法的检出限,计算得到方法检出限为6.3 mg/L。以检出限的4倍作为方法的定量下限,计算得到定量下限为25 mg/L。

3 结论

在国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》(第4版,增补版)中快速密闭催化消解法(B)3.3.2(3)的基础上进行改进,提高掩蔽剂的用量,成功建立了氯离子质量分数不高于8%的高氯废水 COD_{Cr} 的测定方法,方法检出限为6.3 mg/L,定量下限25

mg/L。通过测定标样和废水样品(包括加标样)对改进方法进行验证,结果表明,改进方法用于高氯低有机物含量废水 COD_{Cr} 的测定具有良好的精密度和准确度,解决了高氯低 COD_{Cr} 废水 COD_{Cr} 测定的难题,为高氯低 COD_{Cr} 废水无害化处理提供了快速可靠的 COD_{Cr} 测定方法。

参考文献

- [1] 刘潇. 高氯废水 COD 测定探究[J]. 资源节约与环保, 2018, 193(1): 44.
- [2] 曲秋玲, 焦欣伟. 关于高氯废水中氯离子对 COD 分析结果影响的实验讨论[J]. 科技资讯, 2017, 15(14): 85-86.
- [3] 赵波锐, 赵波, 谢春, 等. 高氯离子浓度对测定 COD 的影响及消除方法[J]. 中国给水排水, 2015, 31(24): 112-115.
- [4] 鲁凤芹, 王晓辉. 完全氧化法测定高氯废水 COD_{Cr} [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2013, 34(5): 492-495.
- [5] 陈廷祥, 高云, 寿培峰, 等. 氯碱化工高氯废水中 COD 的检测[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 787-790.
- [6] 高斐, 杨海东, LI Nan. 对国标法(HJ 828—2017)测定高氯废水 COD_{Cr} 分析方法的改进[J]. 环保科技, 2018, 24(3): 47-51.

[作者简介] 程龙军(1981—), 硕士, 工程师。E-mail: clj451@163.com。

[收稿日期] 2021-07-15(修改稿)