

重铬酸盐法测定COD_{Cr}实际运用中存在的问题研究

汪万军 杨杰

宜都市环境监测站

摘要：现行水质化学需氧量的测定重铬酸盐法（HJ828-2017），规范了水体中化学需氧量的测定方法，适用于地表水、生活污水和工业废水中化学需氧量的测定。经过几年的实践，发现在实际运用中，存在一些问题，影响测定的准确性。因此，本文探讨了化学需氧量的测定重铬酸盐法（HJ828-2017）在实际工作中遇到的一些问题，并给出一定的建议。

关键词：环境监测；化学需氧量；重铬酸盐法；问题；建议

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2022.17.115

一、引言

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的氧的质量浓度，以mg/L表示^[1]。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度，水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的，因此化学需氧量也作

为有机物相对含量的指标之一，也是我国实施排放总量控制的指标之一。在环境监测中，化学需氧量的测定，是最基础也最普遍的一个分析项目，对于评价水体污染程度具有十分重要的作用。但是在实际的监测活动中，按照现行水质化学需氧量的测定重铬酸盐法（HJ828-2017）进行监测，经过大量实验及不同实验室间的比对分析，发现存在一些问题，需要统一完善，以便于环境监测数据具有可比性，代表性。

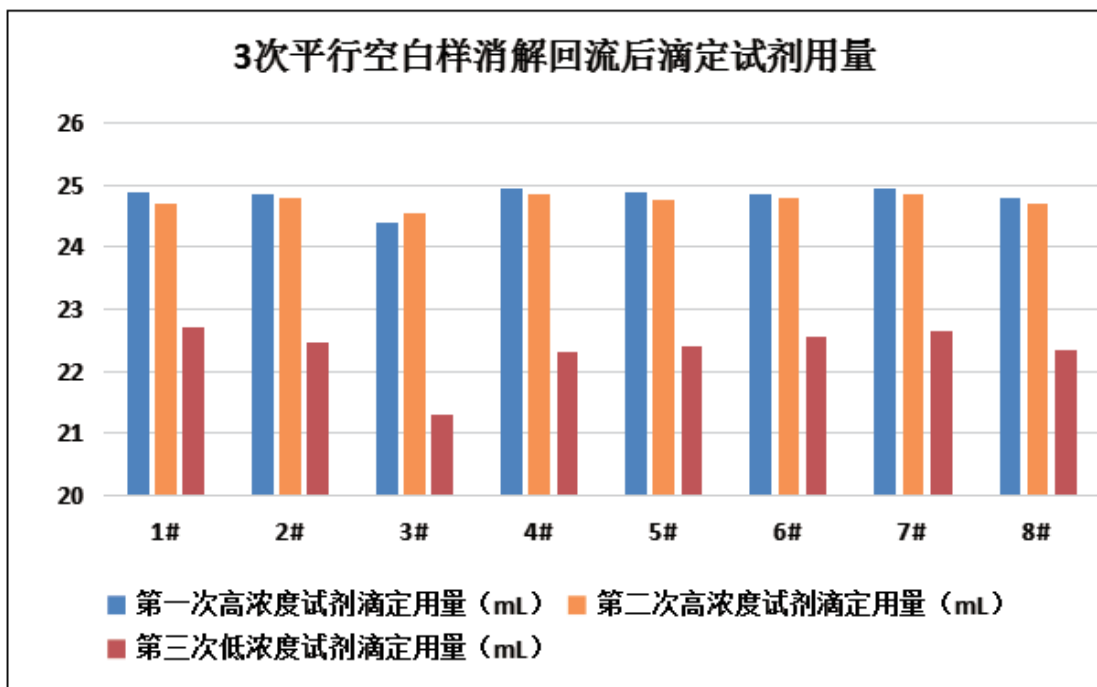
二、实际运用中发现的问题

（一）环境监测设备方面的问题

据调查了解，目前大部分检测公司和监测站所用的加热装置为COD消解回流仪，均采用电热板加热。据研究^[2]，COD消解时加热不均匀，会导致测定结果有误。COD消解回流仪使用一段时间后，由于电炉丝老化等原因，导致发热不均匀，各锥形瓶加热温度不一致。为了验证此问题，我们对实验室8孔COD消解回流仪进行实验，8孔全部做平行空白样，3次分析（两次选用高浓度试剂，一次选用低浓度试剂），3次空白消解回流后滴定结果如下：

3次平行空白样消解回流后滴定试剂用量

杯位	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
第一次高浓度试剂滴定用量（mL）	24.90	24.85	24.40	24.95	24.90	24.85	24.95	24.80
第二次高浓度试剂滴定用量（mL）	24.70	24.80	24.55	24.85	24.75	24.80	24.85	24.70
第三次低浓度试剂滴定用量（mL）	22.70	22.45	21.30	22.30	22.40	22.55	22.65	22.35



通过以上实验数据比较可以得出，3#孔位的数据明显偏低，由于加热温度不一致导致消解效率不同，使得平行样数据出现大的偏离。通过跟市中心监测站及其他实验室交流，发现此问题普遍存在。有的实验室对COD消解回流仪加热温度进行了校准，对受热不均匀的孔位做了标记予以剔除，而部分实验室未采取有效措施，来避免消解温度不一致所引起的误差。

(二) 高低浓度试剂选择的问题

水质化学需氧量的测定重铬酸盐法（HJ828-

2017）规定：对于化学需氧量 $\leq 50\text{mg/L}$ 的水样，选用 0.025mol/L 的重铬酸钾溶液和 0.005mol/L 的硫酸亚铁铵溶液进行测定；对于化学需氧量 $> 50\text{mg/L}$ 的水样，选用 0.25mol/L 的重铬酸钾溶液和 0.05mol/L 的硫酸亚铁铵溶液进行测定^[1]。

在使用HJ 828-2017对我市某工业园区污水处理厂出口水样COD_{Cr}进行监测时发现，在使用 0.025mol/L 的重铬酸钾测定的COD_{Cr}为 30mg/L ，用 0.25mol/L 的重铬酸钾测定的COD_{Cr}为 120mg/L 。经多次多个实验室同步分析，结果均出现上述差异。

同一水样选用高、低浓度重铬酸钾溶液测定COD_{Cr}值（宜都监测站）

序号	1# (mg/L)	2# (mg/L)	3# (mg/L)	4# (mg/L)	5# (mg/L)	6# (mg/L)	平均值 (mg/L)
0.25mol/L重铬酸钾	118	121	119	121	120	122	120
0.025mol/L重铬酸钾	29	30	28	31	29	31	30

同一水样选用高、低浓度重铬酸钾溶液测定COD_{Cr}值（污水厂实验室）

序号	1# (mg/L)	2# (mg/L)	3# (mg/L)	4# (mg/L)	5# (mg/L)	6# (mg/L)	平均值 (mg/L)
0.25mol/L重铬酸钾	118	123	119	120	118	115	119
0.025mol/L重铬酸钾	32	30	29	34	28	31	31

针对上述问题，我站于2019年向生态环境部部长信箱进行咨询，并得到“关于COD测定的问题！的回复”：《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828-2017）中规定：当COD_{Cr} $\leq 50\text{mg/L}$ 时，应选用 0.025mol/L 的重铬酸钾标准溶液进行测定；当COD_{Cr} $> 50\text{mg/L}$ 时，应选用 0.25mol/L 的重铬酸钾标准溶液进行测定。实际监测工作中，应当首先粗略判断样品中COD_{Cr}浓度范围，然后选择合适浓度的重铬酸钾标准溶液进行测定。此外，还应当检查空白试验测定值是否异常以及样品中是否存在氯离子干扰等。可参考如下方法粗略判断未知水样中COD_{Cr}浓度范围：首先假设样品COD_{Cr} $\leq 50\text{mg/L}$ ，取 10.0ml 水样，加入重铬酸钾标准溶液（ 0.025mol/L ）、硫酸亚铁铵标准溶液（ $\approx 0.005\text{mol/L}$ ）及其他相应试剂，摇匀后加热至沸腾数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。若呈蓝绿色，说明样品COD_{Cr} $> 50\text{mg/L}$ ，应按照规定使用 0.25mol/L 的重铬酸钾溶液。对于污染严重的样品，也可通过上述方法粗略判断应当稀释的倍数^[3]。

根据部长信箱的回复，首先选用低浓度试剂进行粗判，该工业园区污水处理厂出口水样不会变为蓝绿色，那么测出来该水样COD_{Cr}为 30mg/L 。但是该水样中存在某种或者几种物质，不能被 0.025mol/L 的重铬酸钾溶液氧化，而能被氧化性更强的 0.25mol/L 的重铬酸钾溶液

氧化。这种物质我们没有能力分析出来，但确实导致在选用高、低浓度试剂测定COD_{Cr}时结果相差很大。针对这种选用低浓度试剂测出来COD_{Cr} $\leq 50\text{mg/L}$ ，而选用高浓度试剂测出来COD_{Cr} $> 50\text{mg/L}$ 的水样，情况比较特殊，应该综合分析后有个统一的规定，而不是直接选用低浓度试剂检测。

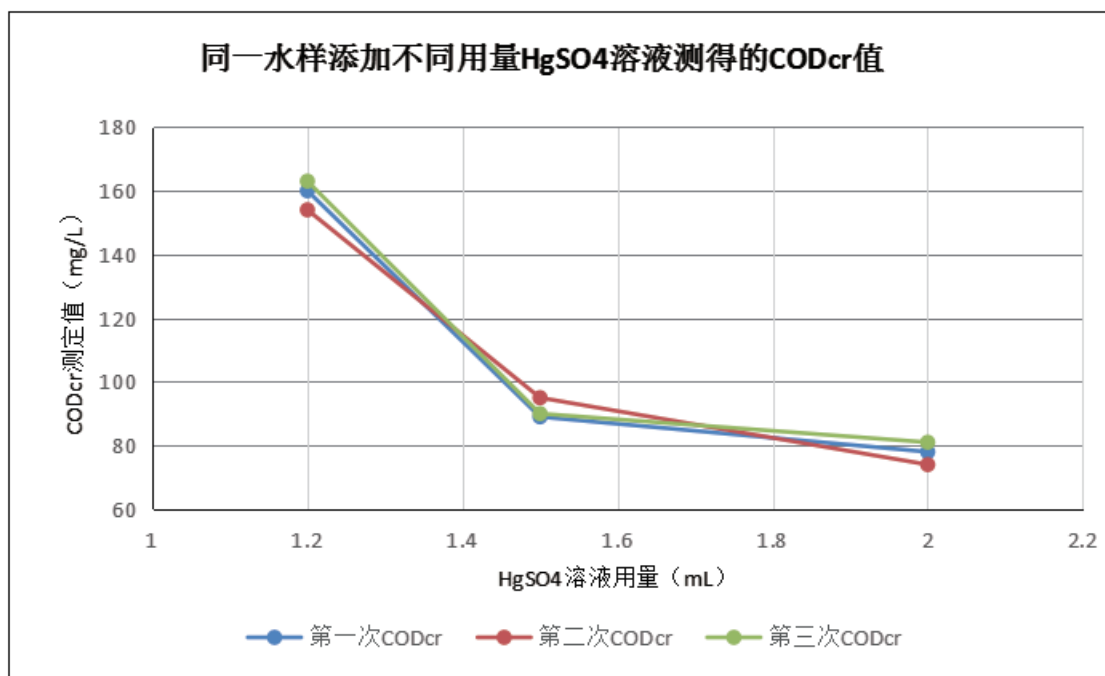
(三) 硫酸汞用量的问题

重铬酸钾法测定COD_{Cr}的主要干扰物为氯化物，氯离子的存在对化学需氧量的干扰是正干扰，氯离子高，化学需氧量测出来的值也就偏高，氯化物的干扰可通过将硫酸汞加入其中进行去除，其原理为硫酸汞结合样品氯离子，形成具有一定稳定性的络合物，避免了酸性条件下氯离子还原重铬酸钾标准溶液^[4]。硫酸汞溶液的用量可根据水样中氯离子的含量，按质量比 $m[\text{HgSO}_4]:m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2ml （按照氯离子最大允许浓度 1000mg/L 计）^[1]。

根据标准方法附录A，增加测定中硫酸汞的用量，对COD_{Cr}的测定无不利影响^[1]。但是在实际检测某企业污水处理站出口水样时，发现两个实验室测定的COD_{Cr}值相差较大，后经过分析比对，发现所添加 HgSO_4 溶液用量不同。为了验证这个情况，我们实验室对该企业污水处理站出口同一水样添加不同 HgSO_4 溶液用量，测定得到了不同的COD_{Cr}，具体实验分析数据如下：

同一水样添加不同用量HgSO₄溶液测得的COD_{Cr}值

HgSO ₄ 溶液用量	粗判Cl ⁻ 含量	第一次COD _{Cr}	第二次COD _{Cr}	第三次COD _{Cr}	COD _{Cr} 均值	相对标准偏差
1.2mL	600mg/L	160mg/L	154mg/L	163mg/L	159mg/L	2.9%
1.5mL	600mg/L	89mg/L	95mg/L	90mg/L	91mg/L	3.6%
2.0mL	600mg/L	78mg/L	74mg/L	81mg/L	78mg/L	4.5%



根据以上测定结果可以看出该企业污水处理站出口水样Cl⁻含量粗判为600mg/L，按标准方法^[1]应该加入1.2mLHgSO₄溶液屏蔽氯离子的干扰。但是实际检测中，加入1.2mLHgSO₄溶液后，继续增加HgSO₄溶液的用量，COD_{Cr}继续降低。但是加入1.2mLHgSO₄溶液和1.5mLHgSO₄溶液的锥形瓶中，消解后出现有少量白色沉淀。经推断，水样在消解过程中，产生了新的Cl⁻，若不增加HgSO₄的用量，新的Cl⁻对COD_{Cr}的测定造成了正干扰。

三、结论及建议

(1) 当前大部分实验室使用的COD消解回流仪，确实会因为受热不均匀，导致实验结果产生误差。建议定期开展温度校准，并进行实验比对，确保消解温度的一致性；

(2) 由于重铬酸钾的氧化性跟浓度有很大的关系，COD_{Cr}测定时高、低浓度试剂的选择，对于特殊的水样会造成截然不同的测定结果。为了能得到更准确的测定结果，标准方法可以增加更加具体的试剂选择规

定，以便于我们适用于更加复杂的情况；

(3) 硫酸汞用量的多少，在个别水样分析中确实对COD_{Cr}的测定结果造成很大的影响。实际分析中，是严格按照质量比m[HgSO₄]: m[Cl⁻] ≥ 20: 1的比例加入，还是直接加入最大量2ml，建议标准方法做出明确规定，确保检测数据的准确性，可比性。

参考文献

[1] 生态环境部. 水质化学需氧量的测定 - 重铬酸盐法. HJ 828—2017 [S].

[2] 靳楠. 关于重铬酸盐法测定化学需氧量的几点体会[J]. 绿色科技, 2018 (20): 161-162.

[3] 生态环境部. 部长信箱来信选登. 关于COD测定的问题! 的回复 [EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/hdjl/hfhz/201905/t20190529_704732.shtml.

[4] 史斌, 陈晶, 金扬旸. 硫酸汞用量对化学需氧量测定的影响[J]. 环境与发展, 2019 (02): 121-122.

作者简介: 汪万军 (1985-), 男, 湖北宜昌, 土家族, 大学本科, 中级工程师, 研究方向: 环境监测。