研究报告

水中总需氧量(TOD)测定方法和实验装置的研究

朱世盛　吴性良　俞文波
(复旦大学化学系)

摘　要

本工作参考了国外有关资料，进行了总需氧量(TOD)测定方法和实验装置的研究. 采用普通氮气为原料气；并选用氧化锆高温固体电解质浓差电池作为氧的检测器；燃烧气用自然冷却和变色硅胶干燥的办法，代替电子致冷器. 冷凝脱水法具有操作简便、快速，重现性较好与COD相关性好等特点，作为评价水质的综合指标之一，有一定的实用价值.

水质的有机污染程度历来用生化需氧量(BOD)或化学需氧量(COD)表示，测定方法麻烦，干扰因素多，条件要求苛刻，需时长，不能满足及时掌握水质的要求. 近年来国外提出了用总需氧量(TOD)作为评价水质的综合指标之一，并已实际应用. 这一方法有操作简便、快速、重现性较好与COD相关性好等特点. 每测一个数据仅需三分钟左右，并且便于做成自动连续监测仪器.

总需氧量是指水中能被氧化的物质（主要是有机物）燃烧变成稳定氧化物所需要的氧量. 测定方法是将水样定量地注入装有铂催化剂的900℃高温燃烧炉，同时通入含有一定量氧气的氮气作为原料气. 水样中还原性物质在铂催化剂作用下被瞬时燃烧氧化. 燃烧后的气体送入氧量检测器，根据燃烧前后原料气中氧量的减少，便可求出水样的TOD值.

构成有机污染物的碳、氢、氮、硫等元素都消耗一定量的氧，基本反应如下：

$$C_aH_bN_cS_dO_e + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + cNO + dSO_2$$

在此情况下氧的消耗量

$$n = 2a + \frac{b}{2} + c + 2d + e$$

例如：邻苯二甲酸氢钾的燃烧反应为：

$$2KHC_6H_4(COO)_2 + 15O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 5H_2O + K_2O$$

则0.851克/升邻苯二甲酸氢钾水溶液的理论TOD值应为1000毫克/升.

本工作参考国外有关报导[1],[2],[3],[4],[5],[6]，进行了总需氧量测定装置和测定方法的研究.

一、实验装置

总需氧量测定装置由5部份组成，装置示意图见图1所示.

1. 原料气供给装置

本装置用普通氮气为原料，经变色硅胶干燥后分为两路，一路进入高温燃烧炉，另一路作为氧化锆氧量检测器的参比气体.

2. 装有铂催化剂的高温燃烧炉

考虑到用微型针筒进样方便，因此采用卧式燃烧炉. 燃烧炉由一根直径20毫米，长约350毫米的石英管置于900℃的管式电炉中构成. 石英管中部装有铂网和表面镀铂

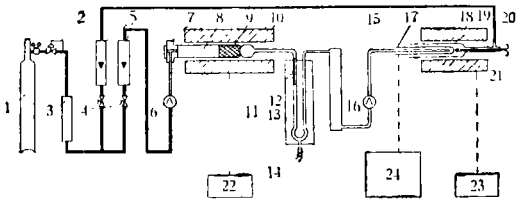


图 1 TOD 测定装置示意图

1.氮气钢瓶 2.稳压阀 3、15.干燥管 4.针形阀 5.流量计 6、16.单向阀 7.进样头 8、18.石英管 9.催化剂 10、19.管形电阻炉 11.毛细管 12. 水夹套 13.冷凝管 14.排水口 17.ZrO_2管 20.参比气入口 21.热电偶 22、23.温度控制器 24.记录仪

的石英小园柱体为催化剂. 园柱体直径约 2 毫米，长约 3 毫米. 填装催化剂的部分共长 50 毫米左右，管口有一不锈钢的进样头和原料气进入口(见图 2). 为防止进样时管内压力骤增而导致原料气倒灌，气体入口处有一单向阀，试样用微型针筒注入，通常每次进样量为 20 微升.

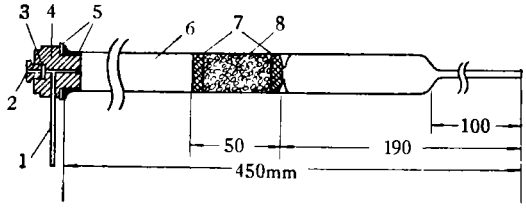


图 2 高温燃烧管

1.原料气入口 2.进样口孔 3.针刺橡皮 4.不锈钢进样头 5.硅橡胶密封圈 6.石英管 7.铂网 8.镀铂石英圆柱体

3. 燃烧气脱水装置

由高温燃烧炉出来的燃烧气含有来自试样的水份，它将影响燃烧气中氧的分压，因此在进入氧量检测器之前，应将气体进行脱水干燥. 我们采用自然冷却和硅胶干燥的办法脱水，使进样前后燃烧气中水蒸气分压相同，并同氧量检测器中参比气体的水蒸气分压一致.

4. 氧化锆高温固体电解质浓差电池氧量检测器

装置所用的氧化锆高温固体电解质浓差电池和其它电池一样，由两个半电池组成，一个是参比半电池，它由参比电极和已知氧含量的参比气组成，另一个是测量半电池，它由测量电极和待测气体组成，中间用固体电解质连接. 我们以铂作两个电极，含氧量一定的原料气为参比气. 固体电解质为氧化锆(ZrO_2). 这种氧化锆中加有一定量的氧化钇(Y_2O_3)，并经高温焙烧成为稳定的萤石立方晶系的固熔体，我们所用固体电解质的组成为$(ZrO_2)_{0.9}\cdot(Y_2O_3)_{0.1}$. 由于晶体内部份四价锆被三价的钇所置换，形成了氧的空穴，它在高温下就变成良好的氧离子导体. 电池的结构原理略.

5. 多量程长图式记录仪

装置中用的记录仪是上海自动化仪表二厂生产的 1 毫伏—— 1 伏多量程长图式记录仪.

二、实验部份

试　　剂

邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准溶液（TOD 1 毫克/毫升)——称取分析纯邻苯二甲酸氢钾 $C_6H_4C_2O_4KH$ 0.851 克溶于水，移入 1000 毫升容量瓶，正确稀释至刻度.

蔗糖溶液（TOD 1 毫克/毫升）——称取分析纯蔗糖 0.893 克溶于水，稀释至 1000 毫升.

尿素溶液（TOD 1 毫克/毫升)——称取分析纯尿素 0.75 克溶于水，稀释至 1000 毫升.

氮气——市售纯氮（含氧量 0.2% 和 0.75% 两种).

仪　　器

见第一部份实验装置.

操 作 步 骤

1. 接通电源，调节炉温，燃烧炉温度为 900℃，ZrO_2 氧量检测器炉温为 750℃.

2. 将总需氧量测定用邻苯二甲酸氢钾标准溶液(TOD 1 毫克/毫升),按一定比例稀释成 TOD 值为 20 至 200 毫克/升和100至800毫克/升的两组工作溶液.

3. 接通气源，调节原料气和参比气的流量.

4. 记录仪放在合适的量程，并使基线位于离零点 10 格左右的位置.

5. 依次将不同 TOD 值的一组工作溶液各取 20 微升,用微型针筒注入燃烧炉，从记录仪上测得峰高,每一溶液重复测定三次,取平均值，将峰值电动势对溶液 TOD 值作图，即得工作曲线.

6. 将被测水样 20 微升同样注入燃烧炉，从记录仪读得峰高,根据工作曲线,即可查得总需氧量. 水样的 TOD 值大于 1000 毫克/升时,应予以适当稀释再行测定.

实 验 结 果

1. TOD值同峰高的关系——邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶液的工作曲线,见图 3. 记录仪记录的曲线图形如图 4 所示.

取理论 TOD 值为 0—200 毫克/升和 0—800 毫克/升的两组邻苯二甲酸氢钾溶液作 TOD 值同峰值电动势的关系[见图 3 (a)、(b)].

实验条件: 原料气 N_2 中含氧量 0.2%; 原料气流量 88 毫升/分; 参比气流量 111 毫升/分; 燃烧炉温 900℃; 氧量检测器炉温 750℃;进样量 20 微升.

表 1 TOD 值同峰值电动势的关系(一)

KHP 溶液的 TOD (毫克/升)	0	20	40	60	80	100	120	160	200
峰值电动势(毫伏)	0.02	0.13	0.31	0.48	0.66	0.80	0.96	1.36	1.63
	0	0.14	0.40	0.47	0.64	0.85	1.01	1.38	1.80
	0	0.12	0.28	0.48	0.65	0.80	1.00	1.31	1.73
平均值(毫伏)	0.01	0.13	0.33	0.48	0.65	0.82	0.99	1.35	1.72

记录仪量程: 2毫伏

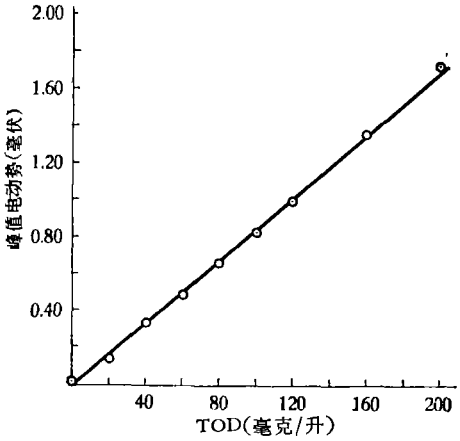
表 2 TOD 值同峰值电动势的关系(二)

KHP 溶液的 TOD (毫克/升)	0	100	200	300	400	500	600	800
峰值电动势(毫伏)	0.10	0.70	1.85	2.32	3.85	5.00	6.30	8.76
	0	0.90	1.95	2.90	4.08	5.00	5.70	8.45
	0	0.85	1.80	3.30	3.90	4.95	6.15	8.40
	0	0.85	1.80	2.75	3.65	5.05	5.50	7.75
平均值(毫伏)	0.02	0.83	1.85	2.82	3.87	5.00	5.90	8.35

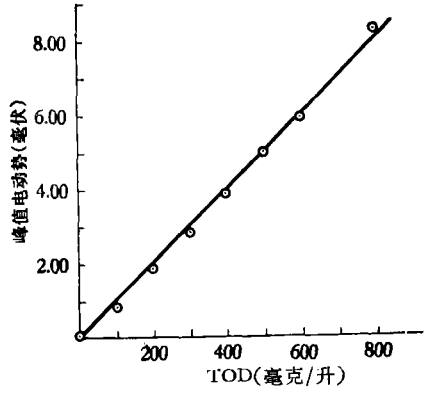
2. 原料气流量同峰值电动势的关系 原料气流量的变化在一定范围内，使峰值电动势随着流量增大而稍有降低，并使峰的形状稍变窄(见图 5).

表 3 原料气流量同峰值电动势的关系

原料气流量(毫升/分)	29	41	55	73	88	103	115	128	150
峰值电动势(毫伏)	3.45	3.28	3.23	3.04	3.04	2.90	2.90	2.73	2.55
	3.35	3.25	3.35	2.96	2.94	2.81	2.86	2.62	2.49
	3.45	3.28	3.15	3.05	2.99	2.94	2.79	2.65	2.59
平均值(毫伏)	3.42	3.27	3.25	3.02	2.99	2.88	2.85	2.66	2.54



(a) 0—200 毫克/升



(b) 0—800 毫克/升

图 3 TOD 值同峰值电动势的关系

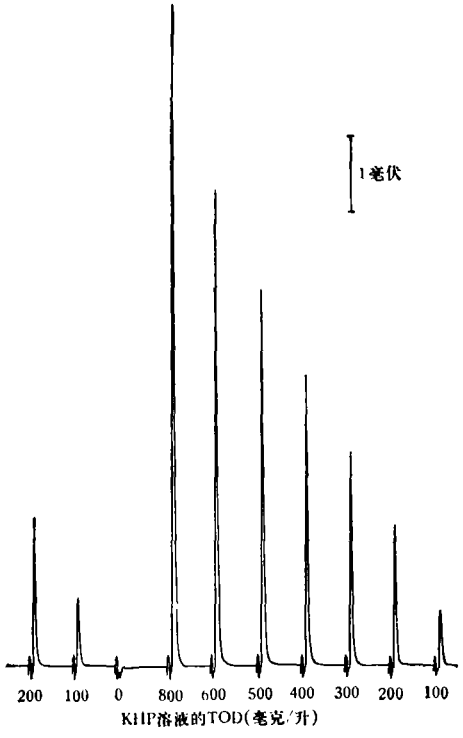


图 4 记录仪记录的曲线图形*

实验条件： 原料气 N_2 中氧含量 0.2%；参比气流量 111 毫升/分；燃烧炉温900℃；氧量检测炉温 750℃；记录仪量程 5 毫伏；试液蔗糖溶液(理论 TOD 值 400 毫克/升)； 进样量 20 微升.

3. 氧量检测器工作温度同峰值电动势的关系

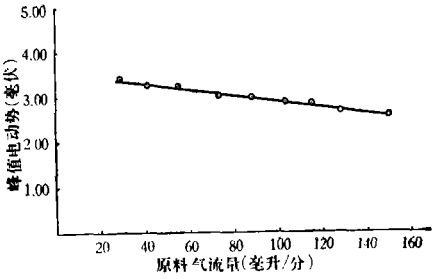


图 5 原料气流量同峰值电动势的关系

根据 Nernst 公式，固体电解质浓差电池的电动势随工作温度的升高而增大，本装置用的浓差电池在 550—800℃ 范围内电动势同温度的关系如下(见图 6)：

实验条件：原料气氮气中含氧量 0.75%；原料气流量 73 毫升/分；参比气流量 92 毫升/分；燃烧炉温度 900℃；记录仪量程 2 毫伏；试液 KHP(TOD 500 毫克/升)；进样量 20 微

表 4 氧量检测器工作温度同峰值电动势的关系

氧量检测器器工作温度(℃)	峰值电动势(毫伏)			平均值(毫伏)
550	0.27	0.26	0.30	0.28
600	0.45	0.51	0.44	0.47
650	0.81	0.76	0.80	0.77
700	0.92	0.96	0.92	0.94
750	1.15	1.16	1.13	1.15
800	1.29	1.29	1.29	1.29

* 从记录仪记录的曲线图形基本一致，编辑中选择了记录纸上的一段图形.

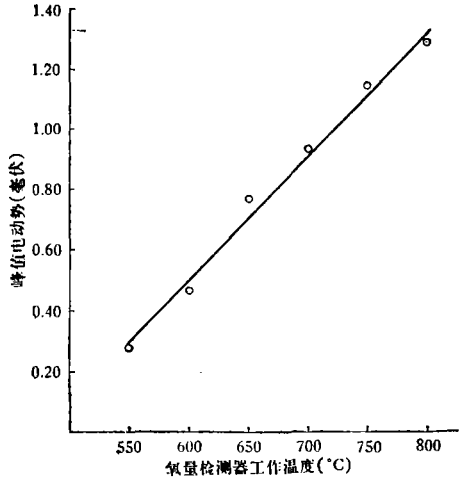


图 6 氧量检测器工作温度同峰值电动势的关系

升.

4. 原料气氧含量同峰值电动势的关系

水样中还原性物质燃烧所需的氧来自原料气,原料气中氧含量增加时,使燃烧前后氧含量的相对变化率降低,因而氧量检测器输出信号减小,反之,则信号增大,见表 5.

表 5 原料气氧含量同峰值电动势的关系

KHP 溶液 TOD (毫克/升)	峰值电动势(毫伏)	
	N_2 中含 O_2 量0.2%	N_2 中含 O_2 量0.75%
0	0	0
100	0.83	0.21
200	1.85	0.48
300	2.82	0.75
400	3.81	0.99
500	5.00	1.28
600	5.91	1.57
700	—	1.80
800	8.35	2.17

5. 进样体积同峰值电动势的关系

对于同一试液,进样体积在一定范围内同峰值电动势成正比关系,见表 6.

实验条件:试液为蔗糖溶液(理论 TOD 值 500 毫克/升);原料气氮气中含氧量 0.75%;原料气流量 55 毫升/分;参比气流量 37 毫升/分;燃烧炉温 900℃;氧量检测炉温 750℃;记录仪量程 2 毫伏.

表 6 进样体积同峰值电动势的关系

进样体积 (微升)	峰值电动势(毫伏)					平均值 (毫伏)
10	0.62	0.64	0.64	0.67	0.66	0.65
15	0.96	1.03	0.97	1.01	0.95	0.98
20	1.32	1.39	1.32	1.34	1.33	1.34
25	1.66	1.64	1.60	1.60	1.65	1.63

进样体积太小时,体积的相对误差较大,进样体积太大,则试样中水份骤热膨胀,使管内压力过高、气体流速太快,易造成燃烧不完全或管道破裂,一般以每次进样 20 微升为宜.

6. 不同化合物峰值电动势的比较

由于不同化合物在燃烧炉中燃烧氧化的情况不同,因此相同理论 TOD 值而不同化合物的试液所得峰高稍有差别,现以邻苯二甲酸氢钾、蔗糖和尿素三种化合物比较见表7.

实验条件:原料气氮气中氧含量 0.75%;原料气流量 55 毫升/分;参比气流量 37 毫升/分;燃烧炉温900℃;氧量检测器炉温750℃;试液理论 TOD 值 400 毫克/升.

表 7 不同化合物峰值电动势的比较

化合物	峰值电动势(毫伏)				平均值 (毫伏)
KHP	0.86	0.86	0.88	0.86	0.86
蔗 糖	0.88	0.92	0.90	0.89	0.90
尿 素	0.70	0.71	0.70	0.73	0.71

7. 工业废水的测定结果

我们测定了一些工业废水的样品,并与 COD_{Cr} 和 TOC 数据进行比较,见表 8.

表 8 测定工业废水 TOD与 COD_{Cr} 和 TOC 的比较

试 样	TOD (毫克/升)	COD_{Cr}* (毫克/升)	TOC** (毫克/升)
未处理废水	1225	1470	380
生化处理后出水	484	440	175
三级处理后一号出水	382	389.1	110
三级处理后二号出水	198	—	75

* COD_{Cr} 数据由上海染化五厂提供

** TOC 数据由上海涂料研究所提供

三、讨　论

1. 国外的商品 TOD 测定仪一般用 99.99% 特纯氮为载气，经过硅橡胶管渗透或混合等办法，掺入一定量的氧后作为原料气. 在本实验装置的条件下，可用普通氮气为原料气. 如氮中含氧量在 0.05—0.3% 之间，则可适用于 10—1000 毫克/升之间不同 TOD 值的水样. 含氧量高于 0.3% 的氮气也可应用，但此时氧化锆氧量检测器的输出信号较小，在测定低 TOD 值水样时误差较大. 由于降低了对原料气的要求，简化了原料气供给装置，因而使本法便于推广.

2. 用燃烧气自然冷却和变色硅胶干燥的办法，代替电子致冷器冷凝的方法脱水，能得到满意的结果. 一般情况下，本装置以每天工作 6—8 小时计，每三天左右更换干燥管内硅胶即可.

3. 燃烧管及其后面管路的总容积对氧量检测器的输出信号有很大影响，总容积增大使输出信号减小. 我们采用小的管路总容积，因此氧量检测器的输出讯号无须经过放大，直接用 1 毫伏—1 伏的多量程长图式记录仪记录.

4. 我们选用氧化锆高温固体电解质浓差电池作为氧的检测器，因考虑这种检测器较铂—铅液体燃料电池氧量检测器的结构简单，时间响应快，量程范围大，稳定可靠，操作维护容易，长期使用也不必维修(我们已使用一年多未经维修，性能仍然良好). 而铂—铅液体燃料电池由于极化现象，使电池输出的电流值发生变化，每隔一、二周要更换一次电解液，并需清洗电极.

5. 在长期使用，尤其是在大量测定含盐份及高 TOD 值试样后，会使铂催化剂沾污中毒，而使实验结果变坏. 此时应将石英燃烧管和催化剂卸下，用稀酸和水清洗干净，就可使催化剂再生恢复原有性能.

参 考 文 献

[1] 梶山正三, PPM **6** (9), 32 (1975).
[2] 小川浩 PPM **6** (1), 91 (1975).
[3] 特开昭 **49**, 34392.
[4] 特开昭 **49**, 5394.
[5] U. S. P. 3,819,499 (1974).
[6] U. S. P. 3,923,624 (1975).

简　讯　低空温度遥测仪简介

在大气扩散研究中，为了解边界层中温度和风等要素的分布情况，可采用直接探测或间接探测(遥感)两种方法. 直接探测法其仪器结构较简单，精度较高，是当前国内研究的主要探测手段. 其中系留气球携带仪器的探测方法，简便易行，高度可达五百米以上，应用很普遍. 1976 年前，国内几个有关单位大都采用有线遥测，虽较简便，但也有很大的缺点. 中国科学院兰州高原大气物理研究所从1975年秋开始研制无线遥测的低空探空仪，一年后制成了单温度参数的低空探空仪样机. 曾在1976年到1977年试用于两个大型发电厂的大气污染监测，其性能基本达到简便、低耗、稳定、准确的设计要求.

低空温度遥测仪是一种系留气球携带的无线电遥测仪器，用于大气污染研究中，可测量低空温度层结. 机内采用了一种新型半导体元件——PUT 晶体管构成付载波振荡器，电路简单、低耗、温度稳定性能优越. 本机对测温热敏电阻特性采取了线性化措施，大大简化了直接显示温度的电路结构，使地面显示设备基本上可以直读温度，提高了测量精度及稳定性. 测温误差小于 0.2℃，同一次观测，其温度梯度的测量精度不低于 0.1℃，还采用具有晶体稳频的专用无线电收发设备，其稳定探测高度可达 1 公里以上，操作简易.

该所今后还准备进一步在探空仪上增加风速、风向和气压等探测要素，使之更加完善.

中国科学院兰州大气物理研究所供稿