

一种确定 BOD₅ 分析中水样稀释比的简便方法

杨 汉

(湖南省洞庭湖环境保护监测站)

摘要 本文提出用快速法测定出 COD_{Cr} 值后,按稀释倍数通式 $C_n = \frac{\text{COD}_{Cr}}{6.5 \times 2^{n-1}}$ ($n = 1, 2, 3$) 计算出三个适当的稀释倍数。与其他方法相比,本方法简便、可靠,普遍适用,可保证样品 BOD₅ 分析一次成功。在 BOD₅ 分析监测中具有实际意义和推广价值。

关键词 生化需氧量;稀释比。

生化需氧量 (BOD₅) 是广泛用于衡量污染的河水、生活污水和工业废水在好气条件下,可被生物降解的有机物含量的重要指标。通常用 20℃ 五日生化需氧量作为定量标准。测定工业废水 BOD₅ 时,样品需要稀释,但由于工业废水种类繁多、成份复杂, BOD₅ 浓度变化范围较大,稀释比难以正确选择。为此,国内外许多科学工作者在探索 BOD₅ 稀释比方面做了大量工作^[1-3],但主要是将水样分门别类,对不同的水样,各自采用不同的经验公式,至今尚没有一种简便计算水样稀释倍数的方法。本文通过理论和实践两方面的探索,找出了一种简便可靠,能普遍适用的水样稀释比通式 $C_n = \frac{\text{COD}_{Cr}}{6.5 \times 2^{n-1}}$ ($n = 1, 2, 3$), 式中 C 为稀释倍数, n 为稀释倍数的序号。

一、实验部分

(一) 仪器与试剂

1. BOD 生化培养箱, COD 加热回流装置。
2. 重铬酸钾标准溶液 (1/6K₂Cr₂O₇ = 0.2500mol/L) 称取预先在 120℃ 烘干 2h 的基准 K₂Cr₂O₇ 12.258g 溶于水,移入 1000ml 容量瓶,稀释至标线,摇匀。
3. 硫酸银-硫酸溶液: 于 2500ml 浓

H₂SO₄ 中加入 33g Ag₂SO₄, 放置 1~2 天, 不时摇动使其溶解。

4. 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液: 溶解 250g NaOH 于 200ml 水中; 溶解 75g KI 于 100ml 水中; 溶解于 5g NaN₃ 于 20ml 水中。将上述三种溶液混合,加水稀至 500ml, 贮于塑料瓶中,避光保存。

5. 硫代硫酸钠标准溶液: 将基准试剂安瓿瓶打破,用新鲜蒸馏水定容于 1000ml 容量瓶中,加入 0.2g Na₂CO₃, 贮存棕色瓶中,此溶液浓度为 0.0250mol/L。

(二) 实验方法

1. COD_{Cr} 的测定(加热回流 15min) 吸取 50.00ml 均匀水样 (者吸取适量水样用水稀至 50ml), 置于 500ml 磨口锥形瓶中,加入 25.00ml K₂Cr₂O₇ 标准溶液,慢慢加入 100ml Ag₂SO₄-H₂SO₄ 溶液和数粒玻璃珠 (以防爆沸),轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 15min^[6] (自开始沸腾时计时),以下操作按文献[7]进行。

2. BOD₅ 的测定 根据通式

$$C_n = \frac{\text{COD}_{Cr}}{6.5 \times 2^{n-1}} \quad (n = 1, 2, 3)$$

首先计算出水样稀释倍数 C_1 、 C_2 、 C_3 , 按照

选定的稀释倍数进行水样的稀释,其他分析步骤和操作按文献[7]进行。

二、结果和讨论

(一) 第一稀释倍数的确定

环境监测分析方法^[7]规定:样品在 20°C 条件下,经过五日培养后,消耗的溶解氧占原有溶解氧的 40—70% 为佳,一般消耗溶解氧不少于 2mg/L,培养后剩余溶解氧不少于 1 mg/L,测定结果才是可取的。耗氧过多或过少都会加大测定误差。为了获得较准确的测定数据,除接种、培养温度、稀释水质量及其他操作技术符合要求外,稀释比的选择至关重要。由于稀释倍数的不易选取,而造成了工作量的增加及时间、人力、药品的浪费。

文献报道的稀释倍数选择方法^[1-5,8,9]如下:

1. 以重铬酸钾法测得的 COD_{Cr} 值除 4 为最大稀释倍数,此方法范围太广,不易选取。

2. 以高锰酸钾法测得的 COD_{Mn} 为依据来确定稀释倍数 $C = \frac{COD_{Mn}}{n}$, $n = 2-6$ 。此法对污染较轻的废水和地面水适用,但对化工厂、化纤厂、造纸厂等污染较重的废水就不适用。因为高锰酸钾氧化率低,对有些有机物不能完全氧化或不能氧化。

3. 以回归法确定稀释倍数,但当水质变化复杂时,其相关性也在变化。因此对回归出的方程需经常校正,并且每一股水对应着一个方程,其局限性更大。

上述方法都因应用上的局限性而不能普遍推广。

据文献^[4]报道,一般可生化水样的 α 值 ($\alpha = BOD_5/COD_{Cr}$) 大致在 0.25—0.72 范围内。

$$BOD_5 = (0.25-0.72) \times COD_{Cr} \quad \text{mg/L}$$

在实际测定中 BOD_5 的计算方法如下

$$BOD_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_1} \quad (\text{mg/L})$$

式中, B_1 、 B_2 ——分别为稀释水在培养前后的溶解氧 (mg/L)

D_1 、 D_2 ——分别为培养液在培养前后的溶解氧 (mg/L)

f_1 、 f_2 ——分别为稀释水、水样在培养液中所占的体积比,因 $(D_1 - D_2) > 2\text{mg/L}$

$(B_1 - B_2)f_1 < 0.2\text{mg/L}$, 可忽略不计令 C 为稀释倍数,则 $C = 1/f_1$

$$BOD_5 \approx (D_1 - D_2)C$$

即 $C \approx BOD_5 / (D_1 - D_2)$

因 $BOD_5 < COD_{Cr}$, 所以可把 COD_{Cr} 作为 BOD_5 的最大值,即 BOD_5 浓度上限。

培养液的溶解氧不超过 7.5mg/L, 所以由测定方法规定条件,选择溶解氧减少最大值 6.5(mg/L) 作为系数,由 BOD_5 上限 COD_{Cr} 值除以 6.5 所得商作为第一稀释倍数。

(二) 第二、三稀释倍数的选取

选用不同的稀释倍数测定同一个水样可得到不同的耗氧率,这样能更准确地反映水样的生化耗氧情况,实际工作中为准确测定 BOD_5 , 要求每个水样测三个稀释倍数下的 BOD_5 值。采用上述方法确定第一稀释倍数后,另两个稀释倍数如何选择? 这就提出了如何选择适当的稀释比间隔问题,因耗氧率控制在 40—70% 为佳,第一稀释倍数为最大稀释倍数(考虑 BOD_5 是最大值的情况), $70\% \div 40\% \approx 1.8$, 取整数为 2, 每个稀释比间隔为 2 倍,即取第一稀释倍数分别除以 2、4 作为第二、三稀释倍数。这样既能基本保证溶解氧下降率在 40—70% 之间,又能满足生化指标 α 较低样品的需要,采用本法可满足 α 为 0.08—1.00 样品的需要,而一般水样的 α 值为 0.25—0.72。因此,采用本文选取的三个稀释比可完全保证样品 BOD_5 分析一次成功。

例如有一废水样测定出 $COD_{Cr} = 650$ mg/L, 则根据本法,第一稀释倍数为 $650 \div 6.5 = 100$ (倍) 第二、三稀释倍数分别是 100

表 1 应用结果

废水名称	COD _{Cr} (mg/L)	稀释倍数	BOD ₅ (mg/L)	耗氧率(%)
食品废水	217	33	129	46
	284	25	122	58
	601	100	481	50
	50.0	5	23.2	54
造纸废水	992	33	148	63
	1.01 × 10 ³	50	158	42
	752	25	87.5	47
洗麻废水	560	100	314	40
	170	8	39.0	61
	119	20	63.6	41
化工废水	168	12	62.2	57
	340	12	68.1	68
纺织印染废水	2.83 × 10 ³	250	1.00 × 10 ³	45
	4.02 × 10 ³	333	1.23 × 10 ³	42
生活废水	52.6	2.5	8.75	42
	108	10	42.2	47

(倍) ÷ 2 = 50(倍), 100(倍) ÷ 4 = 25(倍)。

即该水样 BOD₅ 分析取 100、50、25 三个稀释倍数进行稀释测定。

写成通式即为稀释倍数 C_n。

$$C_n = \frac{COD_{Cr}}{6.5 \times 2^{n-1}} \quad (n = 1, 2, 3)$$

n 为稀释倍数 C 的序号, C₁ > C₂ > C₃;

为了取样的准确和方便, 稀释倍数可就近取整数倍。

下面把该方法的部分应用结果列入表 1。

三、结 语

本文提出的方法可适用多种工业废水和生活污水及江河湖海中 BOD₅ 的分析监测, 该法适应性强, 理论上可靠, 在大量实际监测中已得到充分肯定。与其他方法相比, 本文推

导出的稀释倍数计算方法简便、可靠, 普遍适用, 在 BOD₅ 分析监测中具有实际意义和推广价值。

参 考 文 献

- [1] Jeremiah, F. R. and Karl, A. G., *Water and Wastewater Works*, 121(1), 31(1984).
- [2] 吕尚英, 环境科学与技术, 4(2), 26(1987).
- [3] 杨林青等, 环境科学, 4(6), 50(1983).
- [4] 陈美芳, 环境污染与防治, 9(2), 22(1987).
- [5] 吴美煌, 化工环保, 8(4), 214(1988).
- [6] 王勇飞, 中国环境监测, 4(4), 47(1988).
- [7] 环境监测分析方法编写组, 环境监测分析方法, 第 148—156 页, 城乡建设部环境保护局出版, 第二版, 北京, 1983 年。
- [8] 污染源统一监测分析方法编写组, 污染源统一监测分析方法(废水部分), 第 129—130 页, 技术标准出版社, 北京, 1983 年。
- [9] 刘鹏飞, 环境杂志, 5(3), 28(1985).

(收稿日期: 1989 年 12 月 11 日)

wastewater containing 1—25%(weight) acetic acid has been developed with electro dialysis. In pilot-plant-scale operation, after the wastewater passed through a 400×800 mm electro dialyzer equipped with 30—80 pairs of membrane modules, the concentration of recovered acetic acid reached 20%(weight), and only 0.02—0.05% of it remained in wastewater, which could be discharged or reused. Furthermore, the recovered acetic acid could be utilized to produce industrial-graded acetic acid by means of extraction and distillation.

Key Words: fuffural wastewater, membrane separation, recovery, electro dialysis.

Reclamation of Wax from the Waste Clay in Oil Refining by the Method of Liquid Membrane Emulsification. Zhu Xian (Shanghai University of Science and Technology); Zhu Zhi-ping (Taicang Petrochemical Engineering Institute, Shanghai); Zhu Bing-geng (Taicang Pigment Chemical Factory No. 2, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 49—51.

The process of recovering wax is as follows: The dilute alkaline solution reacts on the waste clay to weaken or destroy its surface energy, pore structure and activation so as to release wax fully. The surfactants produced from the reaction cause spontaneous emulsification to make wax transform water-phase with unstable liquid membrane. When water is diluted to it, the membrane will break and then wax is released. The rate of wax recovery reaches 90%.

Key Words: emulsification, liquid membrane, waste clay, wax, recovery.

Chemiluminescent Method for Determination of Chromium in Natural Water by Reversed Flow Injection Analysis. Li Guang-hao (Benxi Metallurgy Training School, Liaoning Province); Yu Zan-an (Dept. of Chemistry, Northeast China University of Technology, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 52—55

The determination of chromium in natural water by reversed flow injection technology combined with ABEI-H₂O₂-Cr(III) chemiluminescent system is reported in this paper. The detection limit of this method is 4.5×10⁻¹² g/ml for Cr(III), its linear range is in 1×10⁻¹⁰—8×10⁻⁶ g/ml, and the relative standard deviation is 1.1%. The sample throughput is 100 samples per hour.

Key Words: chromium, natural water, chemiluminescence, Reversed Flow Injection Analysis.

An Investigation on Aerosol Size Distribution around the Area of Xianguan Powerplant, Nan-

jing, Liang Bao-ying, Ma Ying (Environmental Protection Institute of Electrical Industry, Ministry of Energy, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 55—59.

The main intent of this work is to survey aerosol size distribution around the area of the powerplant with a vehicular instrument PC-2 Typed Aerosol Analyzer. The aerosol sizes downwind and upwind of stack plumes were monitored. The data obtained in comparison with those by other measurements, demonstrated the distributive variations of suspended particulate sizes in the air of the said area and the impact of the powerplant to a certain extent.

Key Words: powerplant, aerosol size distribution, plumes.

A Simple Method for Determination of Diluted Multiple of Water Samples in Analysis of BOD₅. Yang Han (Environmental Monitoring Station of the Dongtinghu Lake, Yuanjiang, Hunan Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp.60—62.

Presented in this paper is a simple, speedy and reliable method for determining BOD₅ in water samples. After the values of COD_{Cr} have been determined, three proper diluted multiples are calculated in accordance with the general formula for evaluating the coefficients of dilution:

$$C_n = \text{COD}_{Cr} / 6.5 \times 2^{n-1} \quad (n = 1, 2, 3)$$

Key Words: water sample, BOD₅, determination.

Application of Photosynthetic Bacteria (PSB) to the Treatment of Organic Wastewater. Liu Ru-lin (Department of Biology, Nankai University, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 63—67.

This paper reports the research on PSB in treating organic wastewater. Some heterotrophic bacteria decompose complex organic compounds into low molecular substances such as lower fatty acid, and then PSB utilize them. Some strains of *Rhodospirillaceae* have been found to utilize low molecular compounds and to multiple rapidly under the conditions of light or dark, aeration or un-aeration. By means of the PSB, BOD₅ in sewage massively decreases from more than 10000 mg/L to less than 1000 mg/L. In addition, the bacteria protein can be used as by-product.

Key Words: photosynthetic bacteria, sewage, organic compound.

Photochemical Transformation of Pesticides and Its Environmental Implication. Wan Yi-