

系式中直接计算; F_i 为 $M_{d\phi}$ 为 i 时的分布面积(米²); h 为所取沉积物厚度(米), 本次调查取样深度约 30 厘米, 上述诸元素含量实际上为 30 厘米厚沉积物中的平均含量; σ_i 为当 $M_{d\phi}$ 为 i 时沉积物干样比重(公斤/米³或吨/米³), 此值为同样品的直接测定值。

有了以上的关系式和计算公式, 我们可以计算整个调查区的 Cu、Pb、Zn 的总储量,

同时也可以计算某个区段的储量。对 Cr、Hg, 利用上述计算式, 可以计算舟山岛至杭州湾海域沉积物中的储量。当然, 这种计算是不够精确的, 但毕竟能给人们以量的概念, 可以给污染评价提供一些依据。并且, 如果知道东海各区域的沉积速率, 尚可帮助人们了解在这以前, 各种元素每年进入沉积物中的数量。

双中间体库仑法测定化学耗氧量的改进 及测定仪的研制

李雨仙 褚宝珠 雷志芳 张 琴 马志勤 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

化学耗氧量(COD)是评价水质污染的重要指标之一。目前最常用的测定方法有重铬酸钾法和高锰酸钾法。但对于污染严重的水的测定, 高锰酸钾法操作条件不易控制, 而重铬酸钾法操作太费时。Fleet^[1] 等研究了在酸性介质中使高锰酸钾或重铬酸钾与过氧化氢进行计量化学反应, 游离出的氧用一种新型多孔催化氧电极库仑分析仪进行测定。其氧化条件与标准法同。Rollins^[2] 曾用四价铈为氧化剂作为测定 COD 的标准方法, 迴流时间可从二小时减至半小时。

我们在前工作^[3]的基础上对测定方法作了进一步改进, 并研制了简易快速的测定仪器(EC-1 型 COD 测定仪)。该仪器已投入生产。

一、仪器装置

本仪器包括电解池、恒电流发生器、数字显示计时器和终点指示装置四部分。其中除电解池外其余三部分组成一整体。

1. 电解池(见图 1)

电解池容器为 100 毫升电解烧杯。发生电极为 0.15 毫米厚的 4.5 平方厘米金片, 此电极在电生铈(IV)时作为阳极, 当电生铁(II)反滴定时作为阴极辅。助电极为 $\phi 0.5$ 毫米的铂丝, 置于底部重熔玻璃管内。参考电极为 $\phi 1$ 毫米的钨丝, 也置于上述玻璃管中。指示电极为 1 平方厘米铂片。电解池盖可用橡

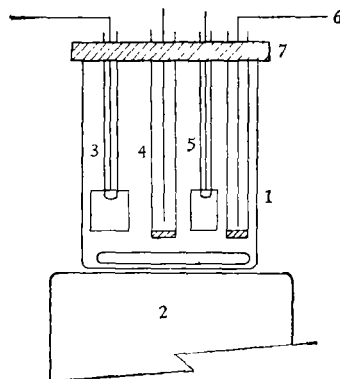


图 1 电解池装置

1. 电解烧杯 2. 电磁搅拌器 3. 发生电极
4. 辅助电极 5. 指示电极 6. 参考电极
7. 固定电极用的电解池盖

皮塞制成,但如果加热过程在电解池中直接进行,则用玻璃或聚四氟乙烯材料为佳。

2. 恒电流发生器

可供 0—30 毫安恒定电流,分五档,稳定性为 $\pm 0.05\%$ 。线路图见图 2。

3. 滴定终点指示部分

滴定终点指示,我们采用电位法,由两级放大器组成。放大倍数可调,分五档。线路图见图 3。

4. 计时装置

数字显示计时采用 MOS 电路来完成,由 MOS QB 组成环形振荡器,产生每秒 10 周的

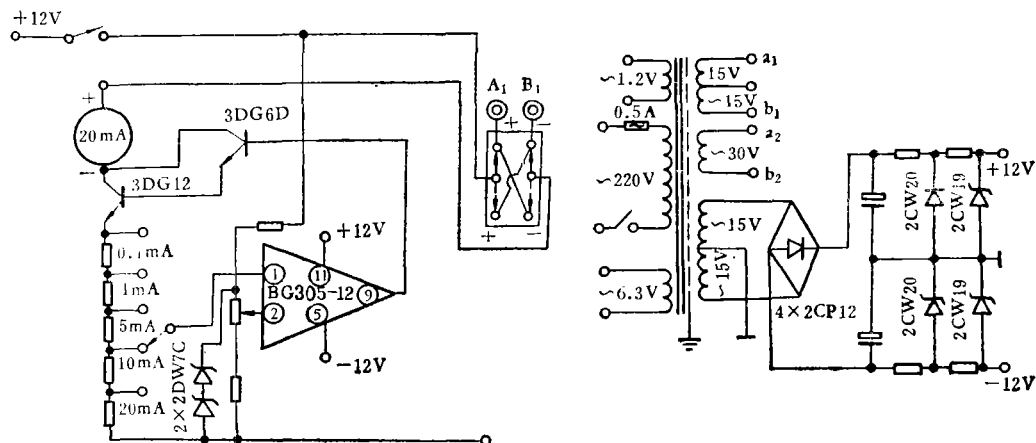


图 2 恒电流发生器线路图

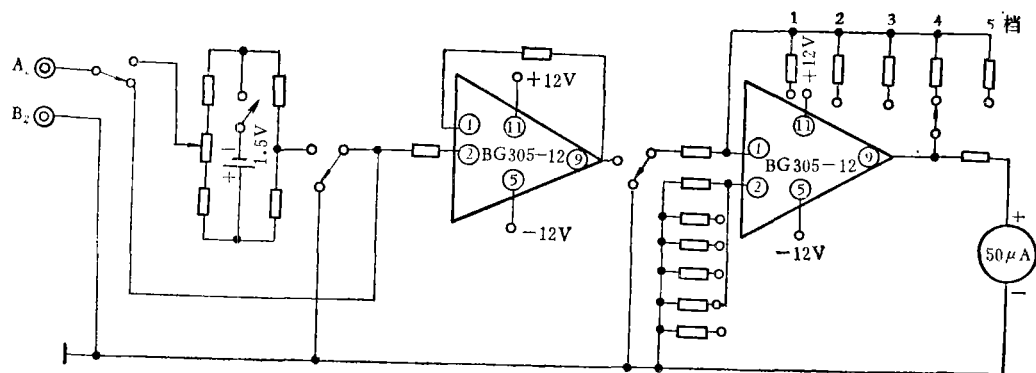


图 3 滴定终点指示器线路图

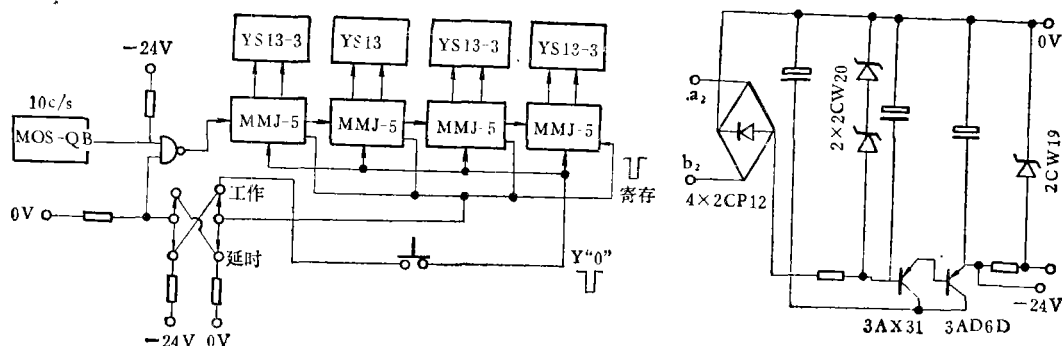


图 4 计时装置线路图

频率。其时间精度为 0.1 秒，以 10 周/秒频率送入计数、寄存一八段译码器，并转送到四位荧光数码管进行数字显示。线路图见图 4。

二、电流效率试验

我们采用金电极作为发生电极，在各种浓度硝酸及硫酸铈(III)与硝酸的混合液中分别观察了电流和电极电位的关系，结果如图 5 所示。当硫酸铈(III)的浓度为 0.03 M 以上，硝酸浓度为 0.8—2.0 N，电流密度为 1—2 毫安/平方厘米时，电生铈(IV)的电流效率可以达到或接近 100%。

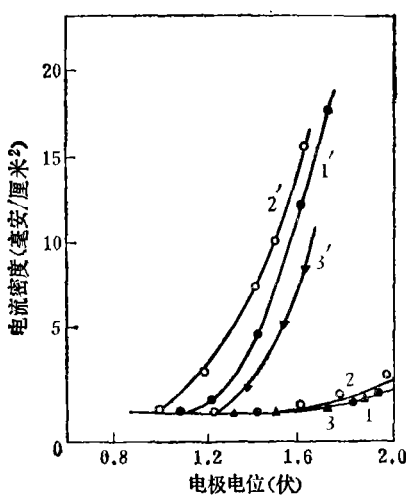


图 5 电流和电极电位关系图

1—1.2N HNO₃ 1'—1.2N HNO₃+0.03M Ce₂(SO₄)₃
2—2.0N HNO₃ 2'—2.0N HNO₃+0.03M Ce₂(SO₄)₃
3—0.5N HNO₃ 3'—0.5N HNO₃+0.03M Ce₂(SO₄)₃

关于电生铁(II)的电流效率，利用反电解产生铁(II)核对法^[4]，进行试验，结果表明在 1.2 N 硝酸，0.03 M 硫酸铈(III)和 0.03 M 硫酸铁(III)的混合溶液中是可以达到 100%的。

三、纯有机物的测定

在 1.2 N 硝酸、0.03 M 硫酸铈(III)、0.03 M 硫酸铁及 0.04 M 硝酸银混合液中对

某些有机物进行测定。在待测溶液中先电解产生适量的铈(IV)，将试液加热煮沸 10 分钟，冷却后电生铁(II)进行反滴定。测定结果示于表 1。

表 1 纯有机化合物的测定结果

化 合 物	加入量 (微克)	理论氧 量 (微克)	测得氧量 (微克)		氧化率 (%)	
			本方法	高锰酸钾法	本方法	高锰酸钾法
葡 萄 糖	50	51.5	17.5	18.0	34.0	35.0
苯 酚	50	119.2	63.8	88.0	53.5	74.0
丙 三 醇	50	60.9	34.8	9.1	57.2	15.0
抗坏血酸	50	45.0	26.1	32.4	58.0	72.0
乙 醇	50	104.5	6.6	1.0	6.3	1.0
草 酸	50	8.9	9.1	9.2	102	103
邻苯二甲酸氢钾	100	58.7	0.6	0.6	1	1
尿 素	1000	800	3.5	4.0	0.4	0.5
混合物*	50	—	22.4	20.0	44.8	40.0

* 取尿素、乙醇、葡萄糖、草酸、抗坏血酸、苯酚、邻苯二甲酸氢钾等八种有机物各 25 克，溶于 100 毫升水中，再经适当稀释。

为了观察有机物含量对测定结果的影响，我们对不同量的葡萄糖进行了氧化效果试验，结果见表 2。

表 2 对不同量葡萄糖的氧化效果

本 方 法				高 锰 酸 钾 法			
葡萄糖加入量 (微克)	理论氧 值 (微克)	测得氧 值 (微克)	氧化率 (%)	葡萄糖加入量 (微克)	理论氧 值 (微克)	测得氧 值 (微克)	氧化率 (%)
20	20.6	7.5	36	200	206	27.0	13.1
50	51.5	17.5	34	500	515	146.8	28.5
100	103	33.2	35	800	824	345.3	41.9
120	123	43.1	35	1200	1236	532.7	43.1
200	206	69.7	34	1500	1545	706.1	45.7

本法与高锰酸钾法相比较，虽然对有机物测得的氧化率不完全一致，但总的测定结果是比较接近的。从表 2 看本法对低量 COD 值的测定结果较稳定，而高锰酸钾法在测定低量 COD 值时，随着某些有机物量的不同，氧化率变化较大。

四、氯离子的干扰试验

氯离子对常规测定法有干扰。我们在前述条件下观察了氯离子的干扰情况, 结果见表 3。

在 30 毫升试液中加入 30 毫克氯对测定结果无影响。

表 3 氯离子干扰试验结果

化合物	加入量 (微克)	理论氧量 (微克)	加入 Cl^- 量 (毫克)	测得氧量 (微克)	氧化率 (%)
葡萄糖	50	51.6	0	17.5	34
	50	51.6	1	17.5	34
	50	51.6	5	17.0	33
	50	51.6	10	17.4	34
	50	51.6	20	17.5	34
	50	51.6	30	17.0	33
混合物	50	—	0	22.4	—
	50	—	30	22.4	—

五、水样分析

分别取了几个不同来源的水样, 用本法与高锰酸钾法同时测定其 COD 值。测定步骤是取一定量的水样, 加浓硝酸 2.5 毫升、固体硫酸铈(III) 0.5 克、0.3 M 硫酸铁 3 毫升、硝酸银 0.2 克, 搅拌均匀后, 电生一定时间的铈(IV), 将样品溶液加热煮沸 10 分钟(放几粒玻璃珠, 防止暴沸)。冷却后电生铁(II)反滴剩余的铈(IV)。按下列公式计算氧量:

$$\text{COD} (\text{O}_2 \text{ ppm}) = \frac{I(t_1 - t_2)}{96500} \cdot \frac{8000}{V}$$

式中 I 为发生电流, t_1 为电生铈(IV)的时间, t_2 为电生铁(II)的时间, V 为样品的体积。测定结果见表 4。

表 4 水样分析结果

样品编号	取样量 (毫升)	发生电流 (毫安)	测得 COD 值 (毫克/升)	
			本方法	高锰酸钾法
焦化废水 1	2.0*	5.0	440	355
	2	2.0*	429	351
	3	2.0*	239	181
	4	2.0*	243	189
	5	2.0*	184	206
	6	2.0*	185	195
	7	2.0*	172	159
	8	2.0*	184	151
化工废水 1	5.0*	5.0	6.1	5.6
	2	5.0*	6.0	5.9
	3	5.0*	10.7	11.8
	4	5.0*	11.1	12.3
	5	5.0*	10.6	11.0
	6	5.0*	11.0	11.2
地面水 1	30	5.0	1.83	1.85
	2	30	1.87	1.86
	3	10	5.89	5.81
	4	30	0.25	0.21
	5	30	0.69	0.50
	6	10	6.70	6.82
海水** 1	5.0	5.0	5.5	7.8
	2	5.0	5.0	8.1
	3	5.0	4.5	4.0
	4	5.0	5.0	5.0
	5	5.0	4.4	4.0
	6	5.0	4.2	4.2

* 原水样稀释 10 倍后本方法所取的毫升数, 高锰酸钾法取原水样 0.5 毫升。

** 海水采用碱性高锰酸钾法对照。

参 考 文 献

- [1] Fleet, B. et al., *Anal. Chem.*, **44**, 2156 (1972).
- [2] Rollins, O. W., *Government Reports Ann.*, **74**, 72, Sept. 20(1974).
- [3] 严辉宇, 张朝平, 李雨仙, *分析化学*, **6**, 418(1977).
- [4] McLean, S. W. et al., *Anal. Chim. Acta*, **67**, 113 (1973).

新 刊 预 告

为促进国内外环境科学学术交流, 中国科学院环境科学委员会主办的《环境科学学报》(季刊)将于 1981 年 3 月创刊, 由科学出版社出版。

《环境科学学报》为综合性学术刊物, 主要刊登环境科学基础理论、应用基础研究方面具有创造性和我国特色的学术论文。

国内读者可向各地邮局订阅, 国外读者向国际书店订阅。