

液 10.0 毫升,摇匀,加双硫脲氯仿应用液 10.0 毫升,振摇 100 次,静置分层,将氯仿层通过已除铅的脱脂棉滤入 1 厘米比色杯,于 510 毫微米波长,以氯仿调零,比色定量。

三、讨论

1. 选择铅含量不同的尿样(—0.01 毫克/升、—0.08 毫克/升、—0.50 毫克/升) 55 份,分别用热*、冷消化法同时操作,所得结果,经统计学处理 $t = 0.430, P > 0.5$,回收尿样 87 份(分别加入 1、3、5、7、9 毫微克铅),热法回收率均值 101.1%,标准差 3.84%,冷法回收率均值 103.3%,标准差 3.57%。冷法结果的重现性、再现性均好。因此我们认为冷消化法是可行的,也便于普及。

2. 缓冲溶液在配制时,所用氨水(104 毫升)其浓度应在 14N 左右,否则应加计算量,使用中如变黄,即不宜用。如能分别配制(特别是 KCN)加入(氨-氯化铵溶液 10.0 毫升、50% 枸橼酸铵 8 毫升 10% KCN 2 毫升、12% Na_2SO_3 1 毫升)结果更好。

3. 个别尿样 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 含量高,经消化,在调节 pH 时,氨水用量少至空白用量 $\frac{2}{3}$

时,会影响结果,可在尿样中加入与空白等量的氨水,再以 H_2SO_4 调至红色一致即可,其原因可能为尿样中的 NH_4^+ 、 Cl^- 与加入的氨水是一缓冲对,由于共同离子效应,氨水低于一定量时, pH 会波动。

4. 极少数尿样加缓冲溶液后微混(可能是 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等),但从结果及回收看,似无影响,可能为双硫脲络合铅的能力大于 CaSO_4 等对铅的吸附能力。

5. 尿样测定过程中,伴以试剂空白三只为宜。每批样品最好用同一瓶氨水调 pH,使基本能保持离子强度接近相等。玻璃仪器的严格除铅、仪器的校正、试剂纯度的检查等均不可忽略。

* 热消化法系按统一方法,但有下列几点不同: 1. 缓冲溶液中不加 KCN。 2. 以缓冲溶液调 pH(酚红为指示剂)至显著红色,再多加 2 毫升。 3. 单独配制 10% KCN(除铅)加 1 毫升。

医院污水中 BOD 测定稀释倍数的探讨

代慧文 马 莉 张丽华 彭 琨 曹 京

(武汉市卫生防疫站)

前 言

生化需氧量(BOD)是一种间接表示有有机物污染程度的指标,在测定污水处理构筑物的废水负荷和计算这种处理系统效果中有广泛的用途。由于废水、污水含有机物质多少不同,但水中溶解氧却有限,往往不能满足五日生化过程中所消耗的氧量。因此需要采用稀释法来测定 BOD。为此配制几个水样的稀释液,以得到所需的缺氧量,即用含有适

当养分的饱和和溶解氧的水(即标准稀释用水)来稀释水样,在 20℃ 五日培养后,溶解氧减少率在 40—70% 的才算可靠。因而 BOD 值测定可靠性关键在水样的准确稀释倍数。

有关稀释技术,有多种不同建议^[1-4],各有优劣。本文在评价医院污水处理效果中,进行了大批 BOD 和 COD 的测定,就 BOD 与 COD 之间的相关性和稀释倍数的确定等问题进行了探讨。

1. BOD 和 COD 之间是否存在相关性?

如果存在,则找出它们的回归直线方程。由此可就 COD 值来预估 BOD 值。

2. 从 COD 值与 BOD 测定的最佳稀释倍数之间相关性,求出回归直线方程。由此可根据 COD 值计算出测定 BOD 的最佳稀释倍数。

材 料 与 方 法

一、实验方法

1. COD 的测定

COD 的测定采用重铬酸钾(COD_{Cr})法。由于 COD 的定量与氧化剂种类、浓度、氧化时间和温度等条件密切相关,因此测定时必须严格控制条件。文献指出,加热后残留的氧化剂量应为投加量的 1/2—4/5 为宜^[5],由于医院污水排放量大,有机污染物浓度低(见表 1),其 COD 值在 70.4—298.6 毫克/升范围,故重铬酸钾标准液及硫酸亚铁标准液改用 0.1N。

2. BOD 中溶解氧测定

表 1 ×× 医院污水水质情况

水样件数	BOD (mg/l)		COD (mg/l)		悬浮物 (mg/l)		酚 (mg/l)		DO (mg/l)		细菌数 (个/ml)	大肠菌指数 (个/l)
	均值	变动	均值	变动	均值	变动	均值	变动	均值	变动		
12 件	63.15	28.9 ↓ 209.2	180.6	70.40 ↓ 298.6	122.5	80.0 ↓ 217.0	3.25	0.1 ↓ 20.0	2.5	1.63 ↓ 3.62	1.5×10 ⁷ ↓ 3.5×10 ⁹	9.4×10 ¹⁰ ↓ 2.8×10 ¹⁴

采用叠氮化钠碘量法。

3. BOD 测定的稀释倍数确定

水样稀释倍数的概略值是以 COD_{Cr} (毫克/升)值除以 4 为基准,然后以等比倍数再做二个低倍数稀释样。

举例:

实测 COD 值为 160 毫克/升,则 160 ÷ 4 = 40 倍,即需作 10、20、40 三个倍数的稀释样,分别测定 20℃ 五日培养前后的溶解氧。

二、统计与分析方法

1. 数据的来源和选择 采用的 COD、BOD 和稀释倍数的 80 组数据,系从 150 组测定值中挑选的。溶解氧降低率在 45—70% 范围内的 BOD 值及相应的 COD 值和稀释倍数,才能作为求回归方程的基本数据,数据取舍的目的在于提高回归方程的可靠性,不致使方程的估计值误差增大。

2. 统计处理方法

根据 80 组数据,定 COD 值为自变量(x),BOD 值为因变量(y) (第二次计算中定稀释倍数为因变量 y),求出回归方程。

结 果 与 分 析

一、医院污水中 COD 与 BOD 相关回归分析

1. COD 与 BOD 之间相关系数 $r = 0.9057$, r 的显著性检验结果为: $t_r = 23.20$, $t_{(80),0.001} = 3.416$ 本例 $t_r > t_{0.001}(80)$, $p < 0.001$ 相关系数有非常显著意义。

2. 对 COD 与 BOD 值 80 组数据进行回归分析,从而得到 COD 对 BOD 的回归直线方程:

$$\hat{y} = a + bx = -5.5062 + 0.4485x \quad (1)$$

考虑到回归方程效果即根据自变量 x (COD) 值预估因变量 y (BOD) 取值的精度,对回归方程进行方差分析结果为: $F = 355.8317$, $F_{(1,78),0.01} = 7.04$ 本例 $F > F_{(1,78),0.01}$, 则 $P < 0.01$ 。

经方差分析表明 x (COD 值) 与 y (BOD 值) 之间存在良好线性关系。

二、COD 值与 BOD 的最佳稀释倍数相关分析

根据 COD 与 BOD 相关回归分析表明二者之间呈良好线性关系,这就为 COD 值直接预估和控制稀释倍数奠定了基础.因而我们进一步探求 COD 与稀释倍数之间的相关性,如存在较好的相关性,则可建立二者回归方程,借以来估计最佳稀释倍数.

1. COD 与 BOD 测定的最佳稀释倍数相关系数 $r = 0.7505$, r 的显著性检验 $t_r = 10.0301$, $t_{(80)0.001} = 3.416$ 本例 $t_r > t_{(80)0.001}$ 故 $P < 0.001$. 则相关系数有非常显著性意义.

2. COD 值与 BOD 测定的最佳稀释倍数的回归分析.

上述相关分析表明,医院污水 COD 值与 BOD 测定中最佳稀释倍数之间有密切关系,根据 COD 值预估和控制 BOD 测定中最佳稀释倍数,进行回归分析,求出其回归方程.

对医院污水 COD 值与 BOD 测定最佳稀释倍数 80 组数据进行回归计算,求得回归直线方程为:

$$\hat{y} = 0.3666 + 0.0712x \quad (2)$$

考虑到回归效果,对回归直线方程进行方差分析结果为: $F = 100.6565$

$F_{(1,78)0.01} = 7.04$ 本例 $F > F_{(1,78)0.01}$ 则 $P < 0.01$

方差分析表明 x (COD 值)与 y (BOD 测定稀释倍数)之间线性关系非常显著,可配一条回归直线.因此还可解决预估和控制 BOD 测定最佳稀释倍数的取值问题, y 的取值是以 \hat{y} 为中心而对称分布的,且与剩余标准差 s 有关,落在 $\hat{y} \pm 2s$ 的区间测定点为 95%. 因此还可以作两条与回归直线平行的直线:

$$\begin{aligned} y' &= a + 2s + bx \\ &= 6.3274 + 0.0712x \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} y'' &= a - 2s + bx \\ &= -5.5942 + 0.0712x \end{aligned} \quad (4)$$

$$s = 2.9804$$

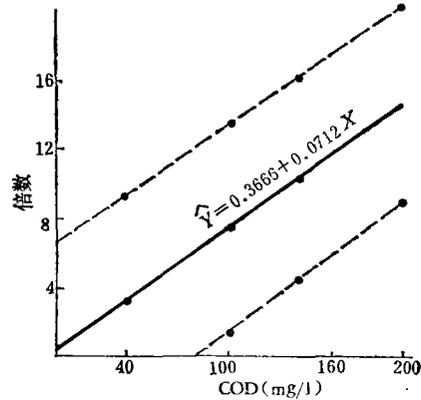


图1 COD 对 BOD 测定的稀释倍数的回归

讨 论

1. 本文根据 80 组 COD 值与 BOD 值通过统计学回归分析法,对 COD 与 BOD 之间, COD 与 BOD 稀释倍数之间的关系,进行了相关分析,在确定两者都具有显著性正相关的基础上,建立了两个直线回归方程,在实际工作中,能较准确地解决医院污水 BOD 测定的稀释倍数.

2. 虽有文献提出可根据不同水质及污染程度来确定稀释倍数,但应用于测定医院污水 BOD 时,常使实验重复返工. 根据本文所建立的两个回归方程可直接计算出测定 BOD 时最佳稀释倍数.

3. 利用所得回归方程可从 COD 值推算出医院污水的 BOD 概略值,并根据 BOD 含量求出 BOD 测定时应取的水样量^[6].

4. 由于本文统计采用的数据,系以医院污水 COD 含量在 21.05—256mg/l, 因此两回归方程只适用于医院污水 COD 含量在 20—260mg/l 范围内,其他类型的污水和工业废水应另求相应的回归方程.

5. 本文 80 组统计处理数据系从 150 组数据中抽出,凡溶解氧降低率在 45—70% 范围之外的数据予以删除. 回归方程的效果如何与引入计算的原始数据的质量有相当大的关系,若把那些溶解氧降低率在 45—70% 范

国外的数据引入计算,看起来增大了统计样本量,实则降低了方程的准确性。

参加此次医院污水检验工作的还有本站吴民祁技师,统计数据的计算经本站张庆武医师校对,同时本文经武汉医学院卫生系统统计学教研组林琼芳讲师审阅,在此一并致谢。

参 考 文 献

[1] 美国公共卫生协会等编著,张曾谔等译,水和废水标

准检验法,第13版,344页,中国建筑工业出版社,1978年。

[2] 中国医学科学院卫生研究所编著,水质分析法,第4版,256页,人民卫生出版社,1972年。

[3] 北京环境保护研究所编,水质物理化学分析基本知识,146页,中国建筑工业出版社,1974年。

[4] IO.IO. 卢里耶等著,沈阳药学院药物化学教研室译,工业废水化学分析法,39页,化学工业出版社,1960年。

[5] 日本分析化学北海道分会编,孙铁珩等译,水的分析,223页,中国建筑工业出版社,1979年。

[6] 山县 登、大喜多敏一编,环境污染分析法13, DO、BOD、OC, 50页,大日本图书,1973年。

(上接封三)

表 5 矿工吸氡诱发肺癌的资料

	总 人 数	肺癌发生数	照射量 (WLM)*		危 险 率 ×10 ⁻⁶ /年—WLM
			范 围	平 均	
美国铀矿工	4100	105	150—7000	930	3.2
			150—8000		10
			800—7000		4.5
捷克铀矿工		150	100—700		11
加拿大铀矿工		24	20—200		9
瑞典金属矿工	3900	29	15—1500	~300	4
纽芬兰萤石矿工	800	48	30—2000	550	8
美国金属矿工	1760	29	100—1000	344	3.3
其他矿工		37		~250	~12
埃尔茨山矿工				5000	2.4

* WLM=工作水平月。在子体浓度为—工作水平下照射170小时,称1WLM。一升空气中所有短寿命子体衰变到镭D释放 α 能为 1.3×10^8 兆电子伏,称—工作水平(WL)。

明显影响。

七、减少氡污染环境是当务之急^[10]

我国当前含铀矿物开采中的废石和尾砂,均采用围坝露天存放处理。有的由于管理不善甚至流入江河湖泊、田野,对环境造成严重污染。对目前的状态必须采取措施,首先对现有废石、尾砂要妥善保管,不让流失,在尾砂废石上盖以粘土进行植护,减少氡的析出,防止氡源扩散。据报道用4.5—5米厚的粘土覆盖尾砂,氡通量减少90—95%。对今后新矿和冶炼厂的建设,堆放废石和尾砂的场地,可采用先剥离表土,后堆放废石尾砂,最后用剥离表土覆盖尾砂和矿石的办

法。

其次要从法律上采取措施,发布含铀废石和尾砂处理操作规程,只有当达到规程要求的指标之后才允许进行生产。

参 考 文 献

[1] Cohen, B. L., 张哲译,铀矿开采增刊,6,1(1981)。

[2] Fry, R. M., AAEC/1P9(1975)。

[3] Evans, R. D., Health Phys., 17, 229(1969)。

[4] Raabe, O. G., Health Phys., 17, 177(1969)。

[5] UNSCEAR, Levels and Effects, 1, 32(1972)。

[6] Gearge, A., Health Phys., 17, 115(1969)。

[7] Cohen, A. F., Health Phys., 38, 53(1980)。

[8] Cohen, B. L., Health Phys., 39, 973(1980)。

[9] Harley, N. H., Health Phys., 40, 307(1981)。

[10] Robert, F., 杨立译,铀矿开采增刊,3,35(1981)。