

参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局, 环境监测分析方法, 72 页, 中国环境科学出版社, 1986 年。

- [2] 朱建中、盛娟娟、金云龙, 实用新型专利公报, 4 卷 11 号, 第 84 页, 中华人民共和国专利局, 1988 年 3 月 16 日。

(收稿日期: 1988 年 2 月 22 日)

用 碘 量 法 一 次 测 定 BOD_5

韩相奎 金承基*

(哈尔滨建筑工程学院)

许 丽 娟

(黑龙江省环境监测中心站)

五日生化需氧量 BOD_5 是一个重要水质指标, 普遍采用“标准方法”进行测定^[1]。当被测水样中含有无机或有机还原性物质时, 则于测定过程中发生溶解氧对这些物质的化学氧化作用, 产生化学氧化耗氧。这部分化学耗氧迭加在五日培养过程中的生物化学耗氧之上, 使生化需氧量结果偏高。而且, “有一些有机化合物, 在用标准法测定 BOD 时有耗氧, 实际上在 BOD 标准测定条件下并不进行生物反应, 其耗氧是化学氧化耗氧”^[2]。如果用这些有机化合物 BOD 标准法测定值来评价其可生化性, 指导生物处理废水的研究, 就会造成错误。因此, 准确测定 BOD 值是十分重要的。

BOD_5 一次测定法就是, 培养的当日不测定溶解氧, 五日后取出测定溶解氧, 一次测得 BOD_5 。一次测定通过在一份废水培养液中加入细菌失活剂来实现。在两份培养液中, 加细菌失活剂的那份培养液在五日培养过程中只产生化学氧化耗氧, 而不加细菌失活剂的那份培养液在五日培养过程中既有化学氧化耗氧又有生物化学耗氧, 二者之差便为五日培养过程中的生物化学耗氧, 排除了化学氧化耗氧带来的干扰。

一、试 验 条 件

$HgCl_2$ 溶液 10mg/mL

浓盐酸

其它同“标准方法”

二、失活剂毒性试验

据资料介绍^{[3][4]}, Hg^{2+} 和 H^+ 具有良好

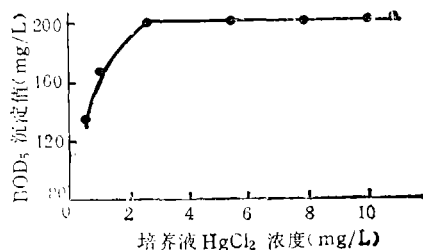


图 1 $HgCl_2$ 毒性曲线

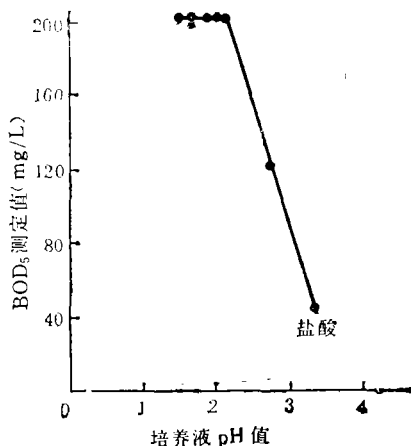


图 2 盐酸毒性曲线

* 导师。

的生物毒性,我们选择了 HgCl_2 和浓盐酸进行毒性试验。我们以煤加压气化废水的好氧生化出水为接种液,加入不同量 HgCl_2 和浓盐酸到葡萄糖谷氨酸标准溶液中,进行五日培养,考察细菌的失活效果,得曲线如图 1、2 所示,由图中可见, HgCl_2 的失活点为 2.6mg/L, 浓盐酸的失活点为 $\text{pH} = 2.1$ 。在 pH 小

于 2.1 和 HgCl_2 量大于 2.6mg/L 时,二者的毒性效果一致。为确保细菌完全失活,我们选择 HgCl_2 为 5.0mg/L 和 pH 为 1.9。

三、 HgCl_2 影响试验

$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$ 及 $2\text{HgCl}_2 + 2e = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2\text{Cl}^-$ 的标准电极电位分别为

表 1 HgCl_2 对溶解氧浓度的影响*

HgCl_2 浓度 (mg/L)	0	3.0	5.0	10.0	20.0	30.0
DO 测定值 (mg/L)	8.18	8.18	8.18	8.18	8.18	8.18

* 3 次测定均值

表 2 两种中和法与“标准方法”的 DO 测定值比较*

方 法	“标准方法”	先中和法	后中和法
DO 测定值 (mg/L)	6.98	6.91	7.00

* 3 次测定均值

表 3 HgCl_2 碘量法标准葡萄糖谷氨酸溶液的 BOD₅ 测定值

批号	BOD ₅	测定值 (mg/L)	批号	BOD ₅	测定值 (mg/L)
1	206	216	8	190	202
2	190	180	9	196	200
3	184	190	10	220	216
4	203	197	11	196	200
5	188	184	12	194	186
6	188	191	13	208	192
7	186	199	14	216	216
批数	14	数据数 30	平均值	198	标准偏差 11.7

表 4 盐酸碘量法标准葡萄糖谷氨酸溶液 BOD₅ 测定值

批号	BOD ₅	测定值 (mg/L)	批号	BOD ₅	测定值 (mg/L)
1	217	196	8	208	204
2	210	190	9	219	208
3	207	222	10	200	207
4	196	211	11	211	211
5	200	198	12	200	208
6	215	205	13	196	204
7	180	192			208
批数	13	数据数 27	平均值	205	标准偏差 9.4

0.845V 和 0.630V, 都大于 $I_3^- + 2e = 3I^-$ 的标准电极电位 0.545V, 故 I^- 有被氧化的可能。但 Hg^{2+} 与 I^- 可以络合, 且营养盐溶液中的 Cl^- 与 Hg^{2+} 也有络合作用, 由于体系中络合平衡的存在, 使得 Hg^{2+} 的氧化能力降低, 可能导致 Hg^{2+} 氧化 $I^- \rightarrow I_2$ 的反应不发生。对此, 我们进行了试验。我们对含有同一溶解氧浓度的蒸馏水加入不同量的 $HgCl_2$, 测定其溶解氧, 结果如表 1 所示。由表中数据可见, $HgCl_2$ 达 30mg/L 时对溶解氧仍无影响, 说明在此试验条件下, Hg^{2+} 对 I^- 未有氧化作用。

四、盐酸的中和试验

由于细菌失活剂浓盐酸使体系显酸性, 故要用碱中和。中和有两种方式, 一是先加碱中和, 之后加入 $MnSO_4$ 溶液; 一是后中和, 即加入 $MnSO_4$ 溶液后, 用碱性碘化钾中和并过量。我们对两种中和方式做了试验, 并在同一溶解氧浓度的蒸馏水上与“标准方法”做了对比, 结果如表 2 所示。由表 2 可见, 三者几乎一致。为操作简便起见, 我们采用后中和法。

五、准确度与精密度试验

我们按“标准方法”所述配制了含葡萄糖、谷氨酸各 150mg/L 的标准溶液, 以此溶液进行了 $HgCl_2$ 碘量法和盐酸碘量法的 BOD_5 一次测定试验, 结果如表 3、4 所示。由表中数据可见, 两种一次法测定均值都与“标准方法”的多次测定均值 199.4mg/L 接近, 精密度也较高。

六、与“标准方法”的对比试验

我们对几种工业废水和一种城市污水进行了 BOD_5 一次测定法与“标准方法”的对比试验, 结果如表 5、6 所示。由表中数据可见, 一次法与“标准方法”的测定结果吻合较好。

表 5 $HgCl_2$ 碘量法与“标准方法”的废水 BOD_5 测定结果对照

废水种类	“标准方法” BOD_5 测定值 (mg/L), A_1	$HgCl_2$ 碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L), A_2	$\frac{A_2 - A_1}{A_1} \%$
煤气化废水	576	548	-4.9
制糖废水	2528	2572	+1.7
制药生化出水	4.92	5.28	+7.3
造纸废水	371	348	-6.2
亚麻废水	270	285	+5.6
乳品废水	210	220	+4.8
生活污水	73.8	79.2	+7.3

表 6 盐酸碘量法与“标准方法”的废水 BOD_5 测定结果对照

废水种类	“标准方法” BOD_5 测定值 (mg/L), A_1	盐酸碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L), A_2	$\frac{A_2 - A_1}{A_1} \%$
煤气化废水	480	520	+8.3
亚麻废水	290	310	+6.9
乳品废水	280	260	-7.1
制糖废水	2400	2480	+3.3
制药生化出水	4.80	5.20	+8.3
造纸废水	380	390	+2.6
生活污水	64.0	60.0	-6.3

表 7 Fe^{2+} 干扰下的 BOD_5 测定值及回收率*

Fe^{2+} 含量 (mg/L)	0	2.0	4.0	6.0
“标准方法” BOD_5 测定值 (mg/L)	9.87	10.67	11.31	11.52
回收率 (%)	100	108	115	117
$HgCl_2$ 碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L)	10.6	10.2	10.0	10.4
回收率 (%)	100	96	94	98
盐酸碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L)	10.6	10.4	9.8	10.4
回收率 (%)	100	98	92	98

* 3 次测定均值。

七、化学氧化耗氧的干扰排除试验

我们以 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 作为还原性物质, 进行了加标准葡萄糖、谷氨酸溶液的 BOD_5 回收试验, 考察实际测定过程中化学氧化耗氧的排除情况, 得数据如表 7、8 所示。由表中数据可见, 在 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 存在时, “标准方

表 8 SO_3^{2-} 干扰下的 BOD_5 测定值及回收率*

SO_3^{2-} 含量 (mg/L)	0	1.0	2.0	3.0	5.0
“标准方法” BOD_5 测定值 (mg/L)	3.73	4.37	4.11	4.42	4.13
回收率(%)	100	117	110	118	111
HgCl_2 碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L)	5.2	4.9	5.3	5.2	5.1
回收率(%)	100	94	102	100	98
盐酸碘量法 BOD_5 测定值 (mg/L)	5.7	5.5	5.3	5.5	5.7
回收率(%)	100	96	93	96	100

* 3 次测定均值。

法”的 BOD_5 回收率显著偏高,而一次法则排除了化学氧化耗氧的干扰。

八、试 验 步 骤

1. 用少量稀释废水样冲洗两个有编号的培养瓶,以虹吸法用稀释水将两瓶装满,直至溢出少许,用吸管在其中一瓶深部处加入浓度为 10mg/ml 的 HgCl_2 溶液 0.2ml (或浓盐酸 1.2ml)。如果瓶壁有气泡,要轻击瓶壁使之逸出,小心地盖紧瓶塞,勿使瓶内存有气泡,瓶口水封。

2. 另取两个有编号的培养瓶,用接种稀释水(或稀释水)如 1 中操作,作为空白。

3. 培养同“标准方法”

4. 五日后取出培养瓶,测定溶解氧

(1) HgCl_2 碘量法的溶解氧浓度测定同“标准方法”

(2) 盐酸碘量法的溶解氧浓度测定

五日后取出培养瓶,倒尽封口水,打开瓶塞后,加入 MnSO_4 溶液 1ml ,碱性碘化钾溶液 2ml ,以下同“标准方法”。

5. 计算

以加细菌失活剂的废水培养液和空白的溶解氧测定值代替“标准方法”中当日的废水培养液和空白的溶解氧测定值进行计算,其它同“标准方法”。

九、结 论

BOD_5 一次测定法排除了化学氧化耗氧的干扰,使得在还原性物质存在下,准确测定生化需氧量成为可能。

与“标准方法”相比,一次测定法操作简便,试剂误差小。

BOD_5 一次测定法具有较高的准确度和精密度。

参 考 文 献

- [1] 宋仁元等译,水和废水标准检验法,444—449 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年。
- [2] 郑元景等,生物膜法处理污水,78 页,中国建筑工业出版社,北京,1986 年。
- [3] 邢建等译,废水生物处理过程设计,27 页,中国建筑工业出版社,北京,1984 年。
- [4] 沈同等,生物化学,241 页,高等教育出版社,北京,1980 年。

(收稿日期: 1988 年 2 月 8 日)

(上接第 49 页)

- 104, 453 (1977).
- [4] Giulotto, E. et al., *Mutat. Res.*, **70**, 343 (1980).
- [5] Mansy, S. and R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6874 (1974).
- [6] Mansy, S. and R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, **14**, 287 (1975).
- [7] Burk, R. F. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **145**, 782 (1974).
- [8] Hill, C. H., *Fed. Proc.*, **34**, 2096 (1975).
- [9] Naganuma, A. et al., *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **20**, 139 (1978).

(收稿日期: 1987 年 2 月 3 日)

and for direct recovery of hydrogen sulfide, the treatment results are improved, the process is simplified and less equipment is required. (See pp. 40—45)

Research on Emission of NO_x in the Pre-Combustor of Coal Water Slurry (CWS) Spray Combustion

Cao Xinyu *et al.* (Zhejiang University, Hangzhou)

A study of formation and emission of NO_x in the pre-combustor of coal water slurry (CWS) and oil spray combustion has been presented in this paper. The experiments showed that emission of NO_x and flame temperature in two-stage burning were lower than that in one-stage burning. The emission of NO_x was lower than 150 ppm (based upon 6% excess of air), as using pre-combustor in burning coal water slurry. Thus CWS may be considered as a cleaning fluid fuel, and the pre-combustor is a less pollution combustion device, (See pp. 45—49)

Determination of Calcium and Magnesium in Water Samples Using Semi-Automatic Photometric Titration

Zhu Jianzhong *et al.* (Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai); Chen Zhengfu *et al.* (Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai)

Calcium and magnesium in water samples were determined by using an apparatus with a dual-wavelength fiber-optic probe for semi-automatic photometric titration. The subtraction of the signals of two light beams of different wavelength which pass the same titration solution eliminated the turbidity and dilution effects and increased titration sensitivity. No interference was found as the amounts of suspension was less than 20 mg in 50 ml sample solution. It took 1—2 min. for single titration. The limits of detection and measurement range of calcium and magnesium are 0.14 μg , 0.09 μg (3.6×10^{-9} mol) and 4 μg —40 mg 2.4 μg —24 mg respectively. R. S. D. and recovery of this method are 0.12% and 101.2% respectively. Analytical results of this method for six kinds of water samples are in agreement with that of A. A. S. method (See pp. 50—53)

Iodometric Once Determination of BOD_5

Han Xiangkui, Jin Chengji and Xu Lijuan (Harbin Institute of Architecture and Civil Engineering, Harbin)

A sensitive, accurate and handy method is presented for determination of BOD_5 . Two flasks of culture solution were prepared. Solution of mercuric chloride or concentrated hydrochloric acid was put into one flask, so that the bacteria in it would lose activity. Then two flasks were cultured at same time. Five days after, the dissolved

oxygen was determined using iodometry, by which value of BOD_5 was once measured. This method would avoid interference of consumed oxygen of chemical oxidation. (See pp. 53—56)

Principles and Procedures of the Design of Regional Environmental Management Information Systems

Cheng Shengtong *et al.* (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Environmental Information Data Base (EIDB) is one of the key projects in China during 7th Five-Year Plan. The authors offered a proposal on the principles and the methods of the system design as follows: the environmental information and its features, the basic model of environmental management and its information system in China, the function analysis on regional environmental management in operation, principles of design and the developing procedure of regional environmental management information system.

Based on the tenets of management information system and the real situation of China, the principles and the procedures of regional environmental management information system (REMIS) have been proposed in this paper. (See pp. 57—61)

Application of Group Analytical Hierarchy Process to the Problems of Beijing Water Resources

Huang Ganliang *et al.* (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing); Xu Shubo (Institute of Systems Engineering, Tianjin University)

For the purpose of studying serious water shortage in Beijing area and its countermeasures available, group AHP was used to synthesize the opinions and judgements of 63 experts from all walks of life in Beijing in this paper. Five rounds of expert consultation were done, and the model structure was established on the basis of first round expert consultation and repeated discussion and consideration. Eigenvalue method was chosen for the calculation of the system on computer Victor-9000. In order to reduce the errors of results, fuzzy treatment was adopted and structure treatment was conducted. In result, the composite weight of strategic objective level, of constraint level, of measurement level as well as alternative level were completed and its corresponding priorities were set up. (See pp. 61—67)