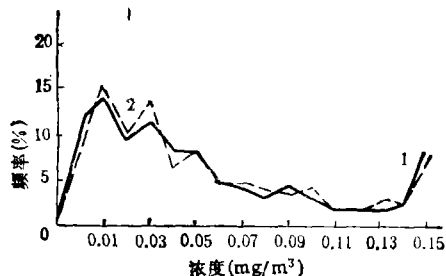
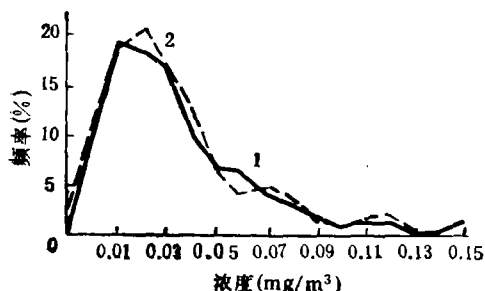


图 1 一季度 TSP 浓度的频率分布

1. 区域分布 2. 优化分布

图 2 一季度 SO₂ 浓度的频率分布

1. 区域分布 2. 优化分布

图 3 一季度 NO_x 浓度的频率分布

1. 区域分布 2. 优化分布

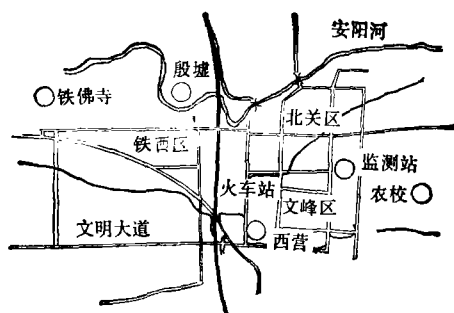


图 4 大气监测优化点位

三、结 语

优化布点主要考虑在大气污染严重, 且污染物浓度变化大的一季度进行实测, 在某种情况下, 最佳监测密度在冬季和夏季可能不同。夏季在一个较大的区域内有一个监测站便能很好地预测大气质量。因此, 在一季度优化出的区域大气监测点位, 可满足其它三个季度监测的需要。

参 考 文 献

- [1] 吴忠勇, 环境监测学概论, 第 152—155 页, 湖南大学出版社, 1987 年。
- [2] Munn, R. E., *The Design of Air Quality Monitoring Networks*, pp. 38—39, 58—70, Macmillan, London, 1981.
- [3] 王明霞等, 中国环境监测, 2(4), 5(1986)。
- [4] 王瑞斌等, 中国环境监测, 2(3), 1(1987)。
- [5] 唐永奎等, 大气环境学, 第 310—318 页, 中山大学出版社, 广州, 1988 年。
- [6] D. B. 特纳尔, 大气扩散估算手册, 第 34—36 页, 科学技术文献出版社, 北京, 1978 年。

微波加热快速测定环境水样中的 COD_{Mn}

高 向 阳

(河南农业大学, 郑州 450002)

管 棣 胡运良* 郑君领*

(西南交通大学, 成都 610000)

摘要 利用微波加热技术, 在密闭容器内压力消解, 用高锰酸钾法快速测定了西流湖水、黄河水等环境水样和标准水样 (CW82, 中国环境监测总站) 中的 COD_{Mn}, 并与经典方法进行了对照测定, 结果令人满意。本法十几分钟内可消解十几个样品, Cl⁻离子含量高达 1000 mg/L 时亦不产生干扰, COD_{Mn} 的检测下限为 0.26 mg/L, 上限为 15.0 mg/L, 室内测定的 RSD < 4%, 多次加标回收率在 97.0~105.6% 之间, 标准水样测定结果的相对误差为 0.3%。适用于轻度污染水体 COD_{Mn} 的批量分析。

关键词 高锰酸钾法, COD_{Mn}, 微波加热技术。

* 河南农业大学环境保护专业 1990 届毕业生, 郑君领现在商丘市环保局工作。

收稿日期: 1991 年 2 月 7 日

COD_{Mn}在一定程度上可以反映水体受污染的状况,常用高锰酸钾法来测定污染程度较轻的水体^[1],但当水浴由 20℃升温沸腾至加热完毕约需 90min,较费时且一次只能加热少量样品。近年来,利用微波加热技术消解生物样品^[2,3]、地质样品^[4]在国外得到了广泛应用,但用来消解水体中的还原性物质尚未见报道。笔者用国产微波炉在密封容器内加热氧化样品,用高锰酸钾法对标准样品和环境水样中的 COD 进行了测定,十几分钟内即可消解十几个水样,分析结果令人满意。

本法适用于批量样品的分析,最低检出浓度为 0.26mg/L,测定上限为 15.0mg/L。

一、实验部分

(一) 仪器与主要试剂

1. 仪器

飞跃牌 WL-5001 型微波炉(上海无线电十八厂);聚四氟乙烯脱脂生料带(以下简称生料带,浙江省嘉善县有机氟制品厂);微量滴定管; pHHS-29A 型酸度计。

2. 试剂

(1) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 称取 0.03831g 于 110℃烘至恒重的邻苯二甲酸氢钾(基准试剂),放入小烧杯,用少量水溶解后定量移入 1L 容量瓶中,用重蒸水定容,混匀,此溶液相当于 45.0mg/L O₂ 的 COD。

(2) 0.01000mol · L⁻¹ ($\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄)草酸钠标准溶液 取基准草酸钠试剂(京 Q/HG 10-1319-79,银牌,北京化工厂)按文献[1]所给方法配制。

(3) 0.1mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄)高锰酸钾溶液; 0.01mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄)高锰酸钾溶液; (1+3)硫酸溶液等。

本文所用水是经 KMnO₄ 处理过的重蒸

水。所用锥形瓶、容量瓶和生料带等经温热的铬酸洗液处理,用重蒸水反复洗涤后投入使用。

(二) 分析步骤

用移液管取 25.00ml 均匀的水样(或标准样)于 100ml 锥形瓶中,加入(1+3)硫酸溶液 1.40ml, 0.01mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄)高锰酸钾溶液 5.00ml,混匀后用生料带密封瓶口,用橡皮筋束紧,置于微波炉的转盘上,关闭炉门,于 500W 功率档加热,待水样微沸(即生料带薄膜鼓起)时记录时间,维持微沸 5min 端出转盘,取下橡皮筋和生料带,待温度降至 80℃左右,在不断摇动下滴加 8.00ml 0.01000mol · L⁻¹ ($\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄)草酸钠标准溶液,立即用 0.01mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄)高锰酸钾溶液滴至微红色半分钟内不退为终点,记录消耗高锰酸钾溶液的毫升数 V₁。

(三) 计算式

按文献[1]所给方法测定 0.01mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄)高锰酸钾溶液的校正系数 K,并按下式计算水样中的 COD_{Mn}:

$$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{O}_2, \text{mg/L})$$

$$= \left\{ [(5.00 + V_1)K - V] \right. \\ \times c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \\ \times M\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \left. \right\} / 0.02500$$

式中, $M\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)$ 为氧的摩尔质量,即 8.00;

$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ 为滴加草酸钠标准溶液的浓度,即 0.01000 mol · L⁻¹ ($\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄);

V 为加热完毕向试液中滴加 $0.01000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \right)$ 草酸钠标准溶液的毫升数。

二、结果与讨论

(一) 微波功率、样品数量及加热时间

水样中的还原性物质与氧化剂通过吸收微波能,在介质中进行即时深层加热(内加热),使反应瞬间内在高于 100°C 的密闭容器中进行。同时,微波产生的交变磁场导致分子高速振荡,使反应“界面”不断更新,还原性物质迅速被氧化,消解时间大为缩短。然而,加热时所用的微波功率、消解样品的数量不同,从开始加热至氧化完全所需的时间也不同。我们用 COD_{Mn} 标样试验,当消解液体积为 30ml 左右、 pH 为 1.00 时的试验结果如表 1 所示。

表 1 微波加热功率、样品数量和加热时间的关系

加热所需时间 (min)	样品数量 (个)				
	2	4	6	8	10
加热功率(W)					
225	9	14	18	21	24
500	5	7.5	9	10	10

本文用 500W 功率档加热,炉内一次可放置 14 个样品, 14.5min 加热完毕,充分显现了微波加热消解高效快速的优点。

(二) 试液的酸度及加酸量

用 COD_{Mn} 标样(CW82,中国环境监测总站)试验,在 pH 为 $1.0-2.0$ 内,测定结果与标准值一致, $\text{pH} < 0.5$ 时结果明显偏高。本文选择试液的 pH 为 1.0 ,此时,向 30ml 溶液中加入 1.40ml ($1+3$) 硫酸溶液即可满足要求。加热完毕后,试液的 pH 为 1.10 ,酸度略有降低。

(三) 试液体积及容器的选择

当微波功率为 500W ,试液体积大于 50

ml 时,加热完毕 10 个水样所需时间大于 15min ,仍嫌费时。若取试液体积太少,滴定管读数相对误差增大,综合考虑取 25.00ml 试液。本文用 100ml 容量瓶、锥形瓶、碘量瓶和容积为 75ml 的聚四氟乙烯压力釜作为加热容器,用 COD_{Mn} 标准样试验,均获得了理想的结果。但容量瓶滴定时不方便,碘量瓶不便于用生料带密封,白色的压力釜虽然对终点的观察有利,但无法封口和确定试液始沸时间,本文选用 100ml 锥形瓶作为消解水样的容器。

(四) 容器密封方法的选择

微波加热功率为 500W 时,7 个样品由室温至沸只需 4min ,如果敞口加热,煮沸 6min 可将试液完全蒸干,且使微波炉内充满蒸气,寿命缩短。选用碘量瓶时,瓶盖易被蒸气冲掉。笔者曾用生料带将瓶盖固牢,加热 7min 时碘量瓶发生爆碎两例。用生料带密封锥形瓶,由于它耐酸碱、耐氧化、耐受 230°C 以下的温度,且有一定的弹性,当容器内压力高于大气压力时生料带薄膜鼓起,使压力在一定范围内得到缓冲,不会因容器内压力过高而发生爆炸,而且便于判断和记录试液的始沸时间。由于生料带的密封性能好,蒸气外逸很少,消解效果好。

(五) 消解温度和压力

试液消解完毕立即插入温度计测量,温度多在 $106-108^\circ\text{C}$ 之间,由此可知密闭容器内的压力略高于一个大气压。

(六) Cl^- 离子的干扰

用莫尔法测定了水样中的 Cl^- 离子本底值,并用 14.25mg/ml Cl^- 离子的标准溶液研究了 Cl^- 离子对测定的干扰。结果表明,试液中 Cl^- 离子高达 1000mg/L 对 COD_{Mn} 的测定无影响,比文献[1]报道的允许量 (300mg/L) 高两倍多。这可能是由于微波加热时间短, Cl^- 与氧化剂间的副反应进行的程度很弱;或者在密闭条件下,反应体系很快达气液相平衡,抑制了 Cl^- 与氧化剂间的反应^[9]。当

表 2 回收率试验结果

编号 ¹⁾	试液及取样量 (ml)	COD _{Mn} 本底 (mg/L)	加标体积 (ml)	加标量 (μg)	测得值 (mg/L)	回收量 (μg)	回收率 (%)
1	西流湖水 25.00	2.78	1.00	45.0	4.45	46.2	102.7
2	自来水 25.00	2.28	0.60	27.0	3.34	28.5	105.6
3	黄河水 20.00	2.64	5.00	16.7	2.76	16.2	97.0

1) 3 号样用 CW82 COD_{Mn} 标准样加标, 1、2 号样用邻苯二甲酸氢钾标准溶液加标。

表 3 样品 COD_{Mn} 测定结果 (mg/L)

样品及采样日期	测定方法	单次测定值	均值及置信区间 ¹⁾	RSD (%)
黄河水(崑山段) 1990年1月2日采样	微波法	2.79 2.75 2.55 2.66 2.75 2.55	2.68±0.11	3.9
	常规法	2.66 2.64 2.68 2.64 2.60 2.64	2.64±0.03	1.0
郑州市西流湖水 1990年1月3日采样	微波法	2.76 2.83 2.83 2.92 2.76	2.82±0.08	2.3
	常规法	2.77 2.73 2.77 2.80 2.77 2.77	2.77±0.02	0.8
自 来 水 1990年1月4日采样	微波法	2.35 2.49 2.35 2.38 2.28	2.37±0.10	3.2
	常规法	2.35 2.38 2.36 2.35 2.30 2.39	2.36±0.03	1.3
CW82: COD _{Mn} 标准样 (3.36±0.42mg/L)	微波法	3.28 3.35 3.42 3.43	3.37±0.11	2.1
	常规法	3.32 3.37 3.33 3.34	3.34±0.03	0.7

1) 置信度为95%

Cl⁻ 浓度增至 1220mg/L 以上时, 测定结果显著偏高, 相对误差大于 19%。

(七) 回收率

用 CW82 COD_{Mn} 标样和相当于 45.0 mg/L O₂ 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液分别对样品进行加标试验, 回收率如表 2 所示。

(八) 测定结果

对 COD_{Mn} 标样、黄河水、西流湖水和自来水分别用本法和常规方法^[1] 进行比较测定, 结果如表 3 所示。

注意事项:

1. 消解的后一阶段, 若密闭不严将有少量蒸气外逸, 消解后试液的体积保持在 25ml 左右时对测定结果无影响。如果外逸蒸气太多, 使试液的 pH < 0.5, 体积小于 18ml, 或加热时间过长, 在微波作用下高锰酸钾会自行分解为棕色二氧化锰, 测定结果明显偏高。因此, 应控制好加热时间和注意试液的良好

密闭性。

2. 微波炉内能量的分布是不均匀的, 转盘中心处放置的样品先沸腾。为了克服微波加热存在的这种“热点”效应, 保证所有样品都均匀受热, 转盘中心处不放样品。

3. V₁ 和 K 值的大小对计算结果有一定影响, V₁ 用微量滴定管测得在 4.00—5.00ml, K 值控制在 0.95—1.10 较为合适, 本文测得的 K = 1.04。

4. 如果试液中的 COD_{Mn} 高于 15.0mg/L, 需用重蒸水稀释后测定, 并按下式进行计算:

$$\begin{aligned}
 & \text{COD}_{\text{Mn}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) \\
 &= [(5.00 + V_1)K - V] - [(5.00 + V_0)K \\
 &\quad - V] \times a \times c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \right) \\
 &\quad \times M \left(\frac{1}{4} \text{O}_2 \right) \times 10^3 \} / V_{\text{样}}
 \end{aligned}$$

(下转第 36 页)

上述实验结果表明,在浓度为 10% 的煤浆中,微生物对 FeS_2 的氧化效果最好。

3. 在脱硫过程中煤浆 SO_4^{2-} 浓度的变化
在脱硫过程中不同浓度煤浆 SO_4^{2-} 浓度的变化如图 4 所示。因不同浓度煤浆中煤样

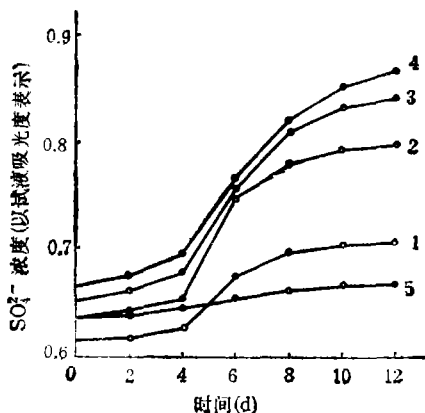


图 4 脱硫过程中不同浓度煤浆 SO_4^{2-} 浓度的变化
1. 浓度为 5% 2. 10% 3. 15% 4. 20%
5. 10% 无菌对照

数量不同,所以各组试样初始 SO_4^{2-} 浓度有一定差异,煤浆浓度为 20% 的第 4 组试样,煤样量相对较多,会有较多的硫酸盐类物质溶出,故初始 SO_4^{2-} 浓度最高。各组试样 SO_4^{2-} 浓度曲线都处于上升趋势,头 4 天上升幅度较小,自第 4 天起除无菌对照组外,其它各组试样 SO_4^{2-} 浓度均迅速上升,上升速度最快的

仍然是煤浆浓度为 10% 的第 2 组试样,其 SO_4^{2-} 浓度在第 8 天时已接近最大值,有效脱硫时间明显少于其它各组,从而再次证明,在 10% 的煤浆浓度条件下,微生物脱硫效果最好。由 SO_4^{2-} 浓度变化曲线可以看出,微生物脱硫大约存在 3—4 天的延迟期。

三、结 束 语

本文从脱硫过程中煤的脱硫率、煤浆 pH 值和 SO_4^{2-} 浓度的变化三个不同角度,探讨了煤粒度和煤浆浓度与微生物脱硫的关系。实验结果表明,煤粒度和煤浆浓度都是影响微生物脱硫的重要因素。在条件许可的情况下,煤炭破碎程度越高,煤粒径越小,微生物脱硫效果越好;煤浆浓度在 10% 左右,最有利于微生物脱硫的进行。

参 考 文 献

- [1] 竺桢等,煤炭综合利用(译丛),13(2),40(1990).
- [2] 徐毅等,微生物学报,30(2),134(1990).
- [3] 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译,水和废水标准检验法(第 15 版),第 737 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年.
- [4] 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译,水和废水标准检验法(第 15 版),第 404 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年.
- [5] 顾夏声,李献文,水处理微生物学基础,第 24 页,中国建筑工业出版社,北京,1980 年.

(上接第 82 页)

式中, V_0 为 25.00ml 重蒸水空白所消耗 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right)$ 高锰酸钾溶液的毫升数。

$V_{\#}$ 为所取水样的毫升数。

a 为稀释水样中所含重蒸水的比值。例如,25.00ml 含有 20.00ml 重蒸水时,

$$a = \frac{20.00}{25.00} = 0.8000$$

其它符号意义与前计算式相同。

5. 高锰酸钾溶液与草酸根离子的反应要

求在 60—80℃ 进行。本试验得知: 消解完毕试液在室温下以 4—5℃/min 的速度降温,应采取必要的保温措施。

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,第 150—152 页,环境科学出版社,北京,1986 年.
- [2] Schelkoph, G. M., Miline, D. B., *Anal. Chem.*, 60(19), 2060(1988).
- [3] Aysola, P. et al., *Anal. Chem.*, 59(11), 1582(1987).
- [4] Nadkarni, R. A., *Anal. Chem.*, 56(12), 2233(1984).
- [5] 陈学德,中国环境监测,5(2),20(1989).

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Key words: SO₂ pollution, air pollution, sulphur content in plants, assessment of air pollution, plant indicator.

Study on Optimal Station Setting for Monitoring of Atmospheric Environment in Anyang Urban Area. Fu Jinsheng, Liu Ansheng, Chen Yafen. (Anyang Environment Protection Monitoring Station, Anyang): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

A model of optimal station setting for the monitoring of atmospheric pollution was developed based on the trait of local environment, the weblike check monitoring and the analysis of historical environmental data. The number of optimal stations was decided by variable factor method of sampling theory. The locations of the optimal stations were decided by correlation analysis method. The outputs of the model can depict the environmental trait of middle cities in plain areas.

Key words: atmospheric pollution monitoring, optimization of monitoring, model of optimal setting stations, number of optimal stations, situations of optimal stations.

Rapid Determination of COD_{Mn} in Environmental Water Samples Using Microwave-Heating Digestion Method. Gao Xiangyang (Henan Agricultural University, Zhengzhou), Guan Di (Southwest Jiaotong University, Chengdu): Chin. J. Environ. Sci. 13(1), 1992, PP.

A new microwave-heating digestion method was developed for the rapid determination of COD of water samples taken from Xiliu lake, Yellow river as well as a standard water sample (CW82: Environmental Monitoring Station of China). Water samples were dispelled in a closed-vessel with potassium permanganate under the action of microwave and as many as 14 samples could be treated each time. High Cl⁻ content (up to 1000 mg/L) did not interfere with the determination. The detection range of COD was found between 0.26 mg/L and 15.0 mg/L, relative standard deviation less than 4.0% (n=5 or 6), recovery ranging from 97.0% to 105.6%, and relative error 0.3% for the determination of CW82 standard water sample. Compared to the classical method, this method proved to be simple, rapid, accurate and suitable for the determination of COD_{Mn} of lightly polluted water.

Key words: microwave-heating digestion, COD_{Mn} determination.

Sediment-Water Exchange Capacity of To-

tal Phosphorus in Taihu Lake Calculated by Mass Budget Model. Huang Shaoji (Department of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction & Environmental Protection, Suzhou), Zhao Haizhou, Fang Manping (Jiaozuo Municipal Pollution Management Station, Henan Province): Chin. J. Environ. Sci. 13(1), 1992, PP.

Sediment is a source or sink of micropollutants. Mass budget model is used to calculate the total phosphorus mobilization monthly in 1980 from the sediment in Taihu Lake. The mobilization is found to obviously affect the total concentration change in water body.

Key words: mass budget model, taihu lake, sediment, phosphorus.

Introduction to Risk Assessment and Risk Management. Zhao Zhenhua (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

In this paper, a brief introduction is given to the concept, main content, procedure and interface of risk assessment and risk management. Risk assessment is gaining increasing importance to the regulatory decision—making bodies in the process of formulation policies intending to minimize health risks resulting from exposure to hazardous substances. Recent trends of risk assessment of environmental hazards are also reviewed.

Key words: risk assessment, risk management, hazardous chemical.

Statistics of Directional Data in Environmental Meteorology. Zhuang Shijian (Xiamen Municipal Research Institute of Environmental Protection): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

There are many problems in environmental meteorology in which only angles are concerned. Directional data have specific features resulting in the apparent differences between statistics of directional data and general mathematical statistics. In this paper, statistics of directional data is applied to the environmental science. By means of direct-viewing wind rose, wind direction data is naturally expressed. The concept and calculation of average wind direction is introduced, and the reasonable calculation of wind direction standard deviation is also illuminated. As an example, the wind directions in xiamen was studied.

Key words: wind direction data, statistics of directional data.