

监测与分析

用 $\text{CuSO}_4\text{--KAl}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ 作催化剂快速测定 COD

王 军 范顺利 刘兴旺

(河南师范大学, 新乡 453002)

摘要 本文提出以 $\text{CuSO}_4\text{--KAl}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ 作催化剂, 在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ 混酸中快速测定废水 COD 新方法。正交实验测定的最佳条件是: CuSO_4 0.4g; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 1.8g; Na_2MoO_4 0.5g; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4 = 3$ (体积比); 回流时间 0.5h。通过对废水 COD 的测定, 取得与标准法相近的结果。回流时间缩短为 0.5h。试剂费用降低 50%。

关键词 COD, 快速测定, 催化剂。

有关废水 COD 低耗费、快速测定方法的研究已有不少报道。Wilson^[1]提出用 Ag_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 MgSO_4 作催化剂测定 COD。而张莘民等^[2]则使用 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 为助催化剂来减少 Ag_2SO_4 的用量。国内还有人^[3]用 MnSO_4 作催化剂, 在 H_2SO_4 和 H_3PO_4 混合酸中快速测定 COD, 本实验表明, 该方法对 COD 低 ($<100 \text{ mg/L}$) 的水测定结果精密度较差。 CuSO_4 是湿式空气催化氧化法(WACO)处理有机废水的有效催化剂^[4], 作为测定 COD 的催化剂尚未见有文献报道。借此, 笔者对以 CuSO_4 作催化剂, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, Na_2MoO_4 为助催化剂, 用重铬酸钾氧化法, 在硫酸、磷酸混合酸中快速测定废水 COD 进行了研究探讨, 取得与标准法相近的结果。回流时间缩短 3/4, 试剂费用降低 50%。

一、实验部分

1. 仪器及主要试剂

(1) 可调电热器 600—800W。

(2) 回流装置 250ml 三角烧瓶, 配有标准磨口的球形冷凝管。

(3) 催化剂溶液 分别称取分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 13.3g; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 60g; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16.7g 于烧杯中, 用 50ml 蒸馏水溶解后再加 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$ 混酸溶液至 500ml, 混匀后移入试剂瓶中。15ml 该溶

液中含 CuSO_4 0.4g; Na_2MoO_4 0.5g; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 1.8g。

(4) 其它试剂的配制与标准法^[5]相同。

2. 实验方法

吸取水样 10.00ml 置于 250ml 三角烧瓶中, 加入 10.00ml 0.0417mol/L 重铬酸钾溶液, 小心加入 15.0ml 混合催化剂及 15.0ml 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$ 混合酸溶液, 加玻璃珠数粒, 摇匀, 接上冷凝管, 加热回流 0.5h, 与此同时用 10.0ml 蒸馏水作空白实验。冷却后用少量蒸馏水冲洗冷凝管 2—3 次, 取下三角烧瓶, 加入蒸馏水使体积为 150ml, 加入 3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴至刚变红褐色为止。记录消耗标准溶液的毫升数, 测定结果计算与标准法相同。

二、结果与讨论

1. 最佳测定条件的选择

用 $L_9(3^4)$ 正交实验来确定方法的最佳测定条件。以苯二甲酸氢钾标准 COD 样为测定对象, 进行正交实验。实验安排及结果见表 1。九组实验, 每组测三次, 求三次的平均值, 以测定值与真值的相对误差平方为实验指标来评价每组测定效果的优劣。

根据极差 R 判断, 催化剂用量是影响结果

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验表

实 验 计 划				实 验 结 果		
因素 实验号	催化剂 A(ml)	混 酸 B(ml)	回流时间 C(h)	COD 真值 (mg/L)	COD 测定值 (mg/L)	相对误差的 平方(%)
1	1(5)	1(10)	1(0.5)	500	472.29	31.36
2	1(5)	2(15)	2(1.0)	500	480.80	14.44
3	1(5)	3(20)	3(1.5)	500	485.05	9.00
4	2(10)	1(10)	2(1.0)	500	492.79	1.96
5	2(10)	2(15)	3(1.5)	500	495.63	0.81
6	2(10)	3(20)	1(1.5)	500	495.93	1.44
7	3(15)	1(10)	3(1.5)	500	495.98	1.69
8	3(15)	2(15)	1(0.5)	500	501.02	0.04
9	3(15)	3(20)	2(1.0)	500	505.78	1.44
K_1	54.80	34.86	32.84	$T = 62.18$		
K_2	4.21	15.29	17.84			
K_3	3.17	11.88	11.50			
$\bar{K}_1$	18.27	11.62	10.95	$\bar{T} = 6.91$		
$\bar{K}_2$	1.40	5.10	5.95			
$\bar{K}_3$	1.06	3.96	3.83			
极差 R	17.21	7.66	7.12			

的主要因素。从正交实验结果看出, COD 测定的最佳条件为 $A_3B_2C_1$, 即催化剂 15.0ml; 混酸 15.0ml; 回流时间 0.5h。固定 B_2 和 C_1 条件, 用 500mg/L 标准 COD 样进一步作了催化剂用量影响实验(图 1)。可见, 当催化剂用量超过 15.0ml 时, 测定值与真值之比趋于 1。本实验选用 15.0ml 催化剂, 这与正交实验结果相同。

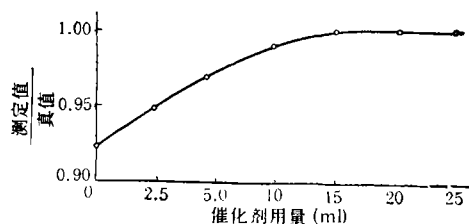


图 1 催化剂用量选择结果

关于 COD 测定中的催化氧化机理, 目前有很多解释^[6], 一般认为 Ag_2SO_4 的催化作用是, 有机物中含羟基的化合物在强酸介质中, 首先被氧化成羧酸, 生成的羧酸与 Ag^+ 生成羧酸银, 使羧酸碳链易于断裂而生成少一个碳原子的羧酸, 如此循环重复, 直到有机物被完全氧化

成 CO_2 、 H_2O 为止。至于 Cu^+ 对有机物的催化氧化机理, 尚未见到有文献报道。我们认为, 在高温(约 $140^\circ C$)和强酸条件下, 重铬酸钾溶液中, Cu^{2+} 有可能形成过渡态的 CuO^+ , 从而加速氧化反应的进行, 且 CuO^+ 也可能象 Ag^+ 一样形成羧酸游离基, 进而使有机物加速氧化成 CO_2 、 H_2O 。此外, 硫酸和磷酸的作用主要是提高反应介质的酸度和沸腾温度。且磷酸的粘度较大, 还可以吸附富集有机物, 使有机物浓度相对提高, 从而加速有机物的氧化^[3]。

2. Cl^- 干扰的去除

当水样中含有 Cl^- 时, 将使 COD 的测定结果偏高, 应加以掩蔽, 消除其干扰。本文仍选用 $HgSO_4$ 作 Cl^- 的掩蔽剂。用加有 Cl^- 的标准 COD 样做了 $HgSO_4$ 加入量实验。结果表明, 当 $HgSO_4$ 的加入量 (mg) 与水样中 Cl^- 浓度 (mg/L) 之比为 0.42 时, 即可消除 Cl^- 的干扰。实际水样测定加入 $HgSO_4$ 0.45g, 对一般水样, 此量足以消除 Cl^- 的干扰。

3. 方法的准确度实验

按照上述测定步骤, 分别测定了 5 种纯有

机化合物水样和 9 种实际污水水样的 COD 值, 同时与标准法对照, 结果列于表 2。从表 2 看出, 对于纯有机物水样和实际污水水样, 用本方法测得的 COD 值与标准法测定值均较吻合。

表 2 COD 的快速法与标准法对照实验

测定项目	COD(mg/L)		相对误差 (%)
	快速法	标准法	
苯二甲酸氢钾	198.3	195.1	+1.6
	500.2	498.7	+0.3
	990.8	994.5	-0.4
草 酸 钠	195.3	182.7	+6.9
	405.9	389.8	+4.1
	724.8	713.5	+1.6
葡 萄 糖	191.2	197.9	-3.4
	488.8	495.7	-1.4
	985.7	982.1	+0.4
醋 酸 钠	197.8	195.4	+1.2
	498.8	495.8	+0.6
	988.5	992.7	-0.4
乙 醇	189.8	192.1	-1.2
	492.3	490.3	+0.4
	957.8	945.4	+1.3
新乡市卫河水	129.9	128.0	+1.5
新乡市第一化工厂废水	76.8	73.2	+4.9
新乡市制药厂废水	1970.5	1999.8	-1.5
新乡市有机化工厂废水	649.7	660.4	-1.69
新乡市印染厂废水	325.5	318.9	+2.1
新乡市针织厂废水	214.8	211.4	+1.6
新乡市化纤厂废水	1107.5	1139.7	-2.8
新乡市电光机械厂废水	141.8	138.5	+2.4
新乡市塑料机械厂废水	753.1	763.6	-1.4

表 3 精密度实验结果

实 验 号	标准 COD 样 (mg/L)	废水 COD 样 (mg/L)
1	495.1	241.3
2	489.5	238.5
3	504.7	242.0
4	498.5	245.7
5	485.4	246.8
6	501.3	240.9
7	499.5	242.2
8	500.4	239.8
9	493.4	245.5
平 均 值	496.4	242.5
标准偏差	±4.956	±2.300
变异系数	1.00%	0.95%

表 4 本方法与标准法试剂费用比较

比较项目	本 方 法		标 准 法	
	用量	费用×10 (元)	用量	费用×10 (元)
重铬酸钾 (g)	0.12	0.04	0.12	0.04
硫酸汞 (g)	0.40	0.24	0.40	0.24
硫酸亚铁铵 (g)*	0.75	0.05	0.75	0.05
硫酸 (ml)	20	1.02	30	1.53
硫酸银 (g)	0	0	0.40	4.91
硫酸铜 (g)	0.4	0.12	0	0
硫酸铝钾 (g)	1.8	0.36	0	0
磷酸 (ml)	10	1.12	0	0
钼酸钠 (g)	0.5	0.40	0	0
合 计	3.35		6.77	
回流时间 (h)	0.5		2.0	

* 按平均消耗 0.1mol/L 硫酸亚铁铵 18ml 计算

回流时间则由 2h 缩短为 0.5h, 电耗大大降低。

4. 方法的精密度实验

对标准 COD 样和实际废水样各做了 9 次平行测定, 结果见表 3。标准 COD 样的标准偏差为 ±4.956mg/L, 变异系数 1.00%; 废水样标准偏差 ±2.300mg/L, 变异系数 0.95%。

5. 测定试剂费用比较

表 4 对本方法和标准法所需试剂费用进行了比较, 可见, 本方法所用试剂要便宜得多, 测定一个水样, 试剂费用只有 0.34 元, 而标准法则需 0.68 元。采用本方法试剂费用减少 50%,

三、结 论

1. 在硫酸、磷酸混合溶液中, CuSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, Na_2MoO_4 对重铬酸钾氧化水中有有机物有较强的催化作用, 可用来代替 Ag_2SO_4 作催化剂测定废水 COD。实验结果表明, 该方法测定值与标准法基本一致。

2. 与标准法相比较, 本方法的最大优点是, 测定速度快, 回流时间由标准法的 2h 缩短至 1/4 即 0.5h。其次是试剂费用较低, 只有标准

在高浓度多环芳烃环境中暴露后人尿中 1-羟基芘的变化*

赵振华 全文熠 田德海

(北京市环境保护科学研究所, 北京 100037)

张 全 生

(太原市环境卫生监测站, 太原 030012)

摘要 观察了人在高浓度多环芳烃环境中暴露后尿中 1-羟基芘的排出量, 并测定了空气中的多环芳烃浓度。结果表明, 人由空气中吸入芘后, 其代谢产物 1-羟基芘大部分在 24 小时内由尿中排出, 按克分子计算, 由尿中排出的 1-羟基芘为由空气吸入芘的 7—17%。

关键词 1-羟基芘, 多环芳烃。

尿中的 1-羟基芘是多环芳烃生物监测的一个有用指标^[1,2], 在职业环境^[3]、燃煤的城市^[4,5]和室内小煤炉采暖的环境中^[6], 用尿中 1-羟基芘作为人体接触环境中多环芳烃的指标都获得较好的结果。但是接触多环芳烃后尿中排出 1-羟基芘的时间与摄入芘的关系仅有动物实验结果^[7,8], 本文报告人在高浓度多环芳烃环境中暴露后尿中 1-羟基芘的排出情况。

一、实验设计

选三名在焦化厂焦炉顶作业区工作 8 小时后立即离开作业区的科研工作者, 从进入焦炉作业区前三天起开始, 直到离开作业区后第七天, 收集他们的全部尿样, 记录每次尿样的量 (ml 数), 分别进行尿中 1-羟基芘的测定。

(一) 空气中多环芳烃的分析

1. 采样设备

个体采样器为江苏建湖电子仪器厂生产的 TMP-1500 个体采样器, 采样头在玻璃纤维滤法的 50%。

3. 限于条件, 本法只对文中所列废水进行了试验, 而对其它性质废水的适用情况尚未试验。此外, 本方法是一种新的 COD 测定法, 还有不足之处, 有待进一步研究完善。

致谢 91 届毕业生马琳、李晨参加了部分实验工作。

表 1 被观察者情况

被观察者	性别	年龄	吸烟量	职 业
Q. U. Zhan	男	46	不吸烟	科研工作者
G. I. Zhan	男	27	10 支/日	同上
S. T. Sung	男	25	10 支/日	同上

膜 ($\phi 33$ mm) 的后面装填有聚氨酯泡沫 (PUFP, $\phi 33 \times 10$ mm), 用以收集气相的多环芳烃化合物^[9]。玻璃纤维滤膜为上海红光造纸厂生产的“49”型超细玻璃纤维滤膜, 用前经高温 (500℃) 烘 2h, 再于湿度 < 50% 的天平室中平衡 24h 后备用。PUFP 用前经水、环己烷和甲醇反复洗至无荧光物质后使用。

定点采样器为青岛崂山电子仪器实验所生产的 KCQ 型可吸入尘采样器, 组装有和个体采样器类似的 PUFP 附件 ($\phi 51$ mm $\times$ 10 mm), 玻璃纤维滤膜和 PUFP 的处理同上。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1991 年 4 月 25 日

参 考 文 献

- 1 Wilson R F. C. A., 1978, 88:41460K
- 2 张萃民等. 环境化学. 1989, 8(2): 62
- 3 胡国强等. 环境科学. 1989, 10(6): 48
- 4 Ballinger D. Analyst. 1982, 107: 1047
- 5 环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 153
- 6 尹浩等. 上海环境科学. 1985, 4(7): 32

(Chemical Planning Institute), Zhang Huiming, Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 45—50

In this study, a biological process for controlling the concentration of residual nitrogen in coke-plant wastewater was investigated on a bench scale and through pilot plant experiments. It is concluded that the cultivation and acclimation of nitro bacteria is the key step of biodenitrification process, continuous acclimation gave better results than intermittent operations. 98—99% of $\text{NH}_3\text{-N}$ and more than 75% of the total nitrogen could be removed using A-A/O system when the fluctuation of influent quality is low and the operation parameters are rational. The anaerobic pre-treatment plays an important role in the process.

Key words: coke-plant wastewater, anaerobic pretreatment, nitrification, denitrification.

A Study on the Treatment of Tetracycline Spent Liquor by an Anaerobic-aerobic Process. Wang Lei, Yu Yixin (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 51—54

The anaerobic-aerobic process under study may effectively remove COD and tetracycline from the tetracycline spent liquor. The total retention time for the liquor is 30h (24h for anaerobic stage and 6h for the aerobic), the temperature for anaerobic stage is kept at 35°C and the volumetric loading for COD is 1.51 kg/m³·d. After removal of oxalic acid, being diluted and its pH value adjusted, the tetracycline spent liquor is used as sample water. The maximum allowable concentration of tetracycline was found to be 300 mg/L for anaerobic digestion.

Key words: anaerobic-aerobic process, tetracycline.

Rapid Mixing Chlorination for Water Disinfection and Its Efficiency. Shen Yaoliang (Department of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection), Zhu Qinshi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 55—59

Rapid Mixing chlorination process for water disinfection was developed with static mixer as the mixing device. Experimental results show that inactivation of *E. Coli*, which was chosen as the indicator of disinfection, by chlorine can be greatly improved by initial rapid strong mixing. 99.99% of *E. Coli* Killing efficiency can be obtained within 5 sec. of contact time. Effects of chlorine dosage and contact time on inactivation efficiency become less important with the increase of mixing strength. Compared with traditional chlorination processes, this method is 100 times more effective. In addition, both chlorine dosage and contact time can be greatly decreased.

Key Words: chlorination, water disinfection, *E. Coli*

Approaches to the Research of Environmental Impact Related to Water Conservancy Projects. Chen Guojie (Chengdu Institute of Mountain Disaster and Environment, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 60—65

This paper gives briefly the contemporary trend of the utilization of water resources and the studies on environmental impact related to water conservancy projects. It also summarizes the progress, achievements and weakness of the studies in the area in China. Finally, the paper lists the steps towards strengthening the research of environmental impact related to water conservancy projects: (1) emphasizing the guiding role of idea of value in environmental impact assessment; (2) deepening and widening the studies on environmental carrying capacity for resettlement (3) paying more attention to the research in economic assessment; (4) developing risk analysis of environmental impact in the projects; (5) strengthening the studies of countermeasure system for adjusting environmental impact; (6) making efforts to set up fixed field observatories and stations.

Key words: environmental impact assessment, water conservancy project, environmental carrying capacity for resettlement

Rapid COD Determination by Using $\text{CuSO}_4\text{-KAl}(\text{SO}_4)_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ as Catalyst. Wang Jun, Fan Shunli, Liu Xingwang (Henan Normal University, Xinxiang, Henan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 66—69

A new procedure for the rapid determination of COD of waste water in the medium of H_2SO_4 and H_3PO_4 with $\text{CuSO}_4\text{-KAl}(\text{SO}_4)_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ as catalyst was developed. Orthogonal experiments indicated the optimal conditions of the determination as: CuSO_4 , 0.4g, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, 1.8g, Na_2MoO_4 , 0.5g, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ (V/V)=3:1, and the reflux time, 0.5 hour. Experimental results show that the proposed procedure is similar to the standard procedure in accuracy and reproducibility. The reflux time and the cost of reagents, however, were reduced to 0.5 hour and 50 percent of the standard procedure, respectively.

Key words: COD, determination, catalysts.

A Study on the Monitoring of Soil Pollution with the Technique of *Vicia Faba* Micronucleus. Jin Bo, Chen Guangrong, Li Ming, Wang Xingguo (Department of Biology, Central China Normal University, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 74—77

This paper reports the application of the technique of micronucleus from leaf and/or root tip cells of *vicia faba* to the detection of agricultural soil pollution in the suburbs of the cities of Honghu and Yingcheng. Through statistical analysis, it was observed that the MCN% of leaf and root cells of *vicia faba* treated with the soils of wheat and cotton field, rice field and vegetable plots by means of pot culture