

• 工作经验 •

水质化学需氧量、高锰酸盐指数和生化需氧量之间的关系

孙 骏

(宁波市环境监测中心站, 浙江 宁波 315012)

中图分类号: X 832

文献标识码: C

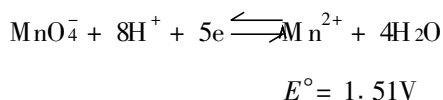
文章编号: 1006-2009(2000)05-0035-02

在我国,对工业废水和生活污水的化学需氧量测定主要采用重铬酸钾法,对清洁水和轻度污染的地表水多用高锰酸钾法(高锰酸盐指数)。由于测定体系酸碱度的不同,高锰酸钾法又有酸性法与碱性法之分。生化需氧量是一项测定耗氧量的生物方法,相对地表示水样中微生物可分解的有机物量。

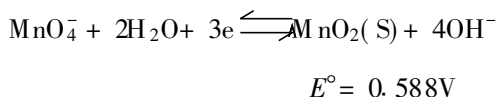
一般对于同一水样, COD、酸性高锰酸盐指数(酸性法)、碱性高锰酸盐指数(碱性法)和 BOD₅ 这 4 个测试数值之间存在以下 3 种数量关系,了解这些基本关系对分析测试工作有较大的帮助。

1 酸性高锰酸盐指数 > 碱性高锰酸盐指数

高锰酸钾的氧化能力随溶液的酸碱度不同而有所不同。在酸性溶液中,其氧化还原反应式为:



在碱性溶液中,其氧化还原反应式为:



由 E° 值可以看出,在酸性溶液中高锰酸钾的氧化能力强,所以在高锰酸盐指数测定中,酸性法高锰酸钾的氧化能力总比碱性法强得多。对于同一水样,酸性高锰酸盐指数总大于其碱性高锰酸盐指数。它在海、江交界混合水区高锰酸盐指数的测定中反映得十分明显,以 1998 年 5 月宁波甬江三江口监测点位水样为例,可明显地发现酸性高锰酸盐指数 > 碱性高锰酸盐指数现象,见表 1。

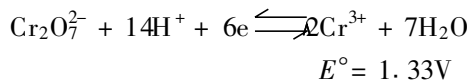
表 1 4 个采样点两种高锰酸盐指数值* mg/L

监测点位	水面左测点	水面中测点	水底中测点	水面右测点
酸性高锰酸盐指数	5.25	5.54	7.42	5.47
碱性高锰酸盐指数	3.57	3.77	4.36	3.20

* 水样氯离子为 260 mg/L。

2 COD > 高锰酸盐指数

重铬酸钾在强酸性介质中的氧化反应式为:



由 Nernst 方程可知,其条件电极电位为:

$$E' = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{\text{H}^+}^{14}$$

$$= E^\circ + (RT/nF) \ln(r \cdot c \cdot \text{H}^+)^{14}$$

按《水和废水监测分析方法(第 3 版)》可知,加热回流反应时,温度为 419 K,反应体系中硫酸浓度为 9 mol/L,活度系数 $r = 0.72$ 等,代入 Nernst 方程,得 $E' = 1.55\text{V}$ 。

同理:高锰酸盐指数系在 0.05 mol/L H₂SO₄ 介质中于 370 K 进行反应,经计算其条件电极电位为 1.45 V。

由此可见,重铬酸钾的标准电极电位虽比高锰酸钾的标准电位低,但重铬酸钾氧化体系不仅酸性强,而且氧化剂的浓度也很高,所以重铬酸钾体系对有机物的氧化能力明显高于高锰酸钾体系。

重铬酸钾在沸腾的浓硫酸(146 °C)中加热 2 h,水中大部分有机物能被氧化,对于参与反应可裂解的有机物,理论上的氧化率是 95% ~ 100%^[1]。高锰酸盐指数测试则是以 KMnO₄ 溶液为氧化剂,在 96 °C ~ 98 °C 下氧化 0.5 h,通常水样

收稿日期:1999-09-09;修订日期:2000-07-20

作者简介:孙 骏(1966-),男,浙江宁波人,工程师,学士。

中的有机物氧化并不完全,其氧化率明显低于重铬酸钾法。所以,对于一般水样必定有一部分物质不能在高锰酸钾法中被氧化,而可在重铬酸钾法中得以氧化。因此, $COD >$ 高锰酸盐指数。

3 $COD > BOD_5$

由于 COD 测试的氧化反应不但能氧化为微生物所能降解的有机物,而且也能氧化为微生物不能降解的有机物,见图 1。

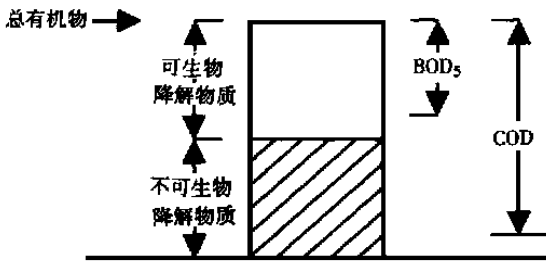


图 1 水中总有机物、 BOD_5 和 COD 的关系

由图 1 可知, COD 值比 BOD_5 值要高,即存在 $COD > BOD_5$ 的关系。换句话说, BOD_5 / COD 比值几乎均小于 1,如果出现大于 1 的情况,第一要检

查操作过程是否规范正确,第二要注意保证水样的均匀性。

一般地, COD 值可分为微生物可生化降解的有机物 COD 值(以 COD_B 表示)和微生物不能分解的有机物 COD 值(以 COD_{NB} 表示)两部分,即:

$$COD = COD_B + COD_{NB}$$

据研究 $COD_B = 1.72 BOD_5$,因而上式可改写为 $COD = 1.72 BOD_5 + COD_{NB}$ 。

4 地面水 $BOD_5 /$ 高锰酸盐指数比值

由于各种有机物的高锰酸钾法氧化率与生化需氧量氧化率存在差异, BOD_5 与高锰酸盐指数比值随水样中易氧化物质含量的变化而变化。所以, $BOD_5 /$ 高锰酸盐指数值常因水样中有机物组分的不同出现大于 1 或小于 1 的情况。在实际测试中,会经常发现受污染的地表水, BOD_5 值会高于高锰酸盐指数值。

[参考文献]

- [1] 曹凤中,戴天有. 地表水污染及其控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 20.

(上接第 23 页)

2.2.2 Na 的测定

在 0.5 倍~ 2.5 倍 K 的存在下,测定 10.0 mg/L Na, 所得的值最大为 10.6 mg/L Na, 正干扰为 6%。实验表明可加入 0.5% Cs 作消除电离剂, Na 的发射强度基本在测定误差范围内。

2.2.3 Ca 的测定

在 5 倍~ 40 倍 Na 的存在下,测定 1.00 mg/L Ca, 所测得的最大值为 1.13 mg/L Ca, 正干扰为 13%, 通常在盐酸、硝酸或过氯酸体系中测定, 过氯酸则有明显正干扰, 一般样品或多或少均有磷酸根存在, 使 Ca 的测定产生负干扰。对上述干扰, 可通过加入 0.5% $SrCl_2$ 作释放剂予以消除。

2.2.4 Mg 的测定

在 1 倍~ 10 倍 Ca 和 Ba 的存在下, 测定 1.00 mg/L Mg 所得最低值为 0.78 mg/L Mg, 负干扰为 22%; 在 1 倍~ 10 倍 Sr、Na、K 的存在下, 测定 1.00 mg/L Mg, 所得最大值为 1.85 mg/L Mg,

正干扰为 85%。

对上述干扰, 只有在 Mg 含量较高, 共存物质较低的情况下, 测定的结果才有意义。

2.3 样品测定结果及回收率

大气降水样品测定结果及回收率见表 2。

表 2 大气降水样品测定结果及回收率

试 样	发 射 法			吸 收 法	
	测定值 $c / (mg \cdot L^{-1})$	RSD /%	回收率 /%	测定值 $c / (mg \cdot L^{-1})$	RSD /%
K	0.77	4.2	93	0.82	11.3
Na	1.28	3.7	106	1.07	10.5
Ca	3.54	6.3	84	2.98	5.1
Mg	0.26	9.4	112	0.19	7.2

[参考文献]

- [1] [德] 威尔茨 B. 李家照译. 原子吸收光谱法[M]. 北京: 地质出版社, 1989.
[2] 魏复盛, 齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.

本栏目责任编辑 董思文