

水质总量控制中几种主要 污染监测指标测定法的述评

徐兆麟

(大连市环境科学研究所)

一、关于水质污染的总量控制

水域污染物排放总量控制,是对给定水域,按特定污染指标的最高允许负荷总量向各有关的污染源合理分摊污染负荷量,伴随着相应的技术措施,分期地削减允许排放量,直至达到环境容量为止的控制方法。也就是控制和调整各污染源排出的污染物总量不超过环境容量(或接近环境容量的环境目标值)的方法。总量控制的目的就是要达到环境基准值。对一些交换、自净能力较差的水域,就某些特定的污染指标实行总量控制是十分必要的。

实际上,总量控制能否得以实施,首先在于对选定水域环境容量的了解,或者合理的环境目标值的设定,以及掌握总量控制与该水域浓度控制的相关性;切合实际的综合污染指标的选定和准确、精密、简便、快速、连续、自动的监测手段也是必不可少的。本文拟就对现行有关水质总量控制方面的各种污染指标和测试技术作一评述,以便推荐较为适宜的污染综合指标。

二、对几种主要污染综合指标的评价

实行总量控制,必须预先确定控制指标。而该指标的确定,则应视欲控水域污染实况和特定的控制目标而定。公共水域的污染,主要是由于生活和生产活动所引起,因此,控制目标首先应当是有机污染物,选用的污染指标应当是能够及时地反映水质有机污染实况的综合性指标。适于此目的的指标有 BOD、COD、TOD、TOC、UVA 等。兹就各项指标的特点及有关问题讨论如下:

2.1 生化需氧量(BOD)

为了掌握水质的有机污染程度,了解生化降解的可能性,为生化处理设施设计提供基础数据,以及评价已有污水处理设施的性能等,多年来沿用 BOD 这一参数作为间接的综合性控制指标。BOD 是一项经验性生物试验方法,方法本身与治理上应用的生化处理技术密切相关,就此而言,本法是任何其他指标方法所不能媲美的。本法的技术关键在于如

何正确地确定必要的稀释倍数。如欲取得最佳测定结果,应使培养五天后溶解氧消耗量占开始培养时溶解氧含量的 40~70%;本法存在的主要问题是:选用的菌种对不同试样未必全然合适,如接种量不适宜,将引起很大的测定误差;另外,标准方法中缺少对于所接种的微生物培养方法的详细说明;稀释操作也显得过于复杂。在标准方法中应当提出一种能够预断稀释倍率的方法。事实上,如欲将耗氧量控制在 3.5~6.0ppm (按 20℃ 时 DO 的饱和量为 8.8ppm 计算),并非是轻而易举的。此外,很难预测那些对测定可能产生干扰的物质;在标准分析方法中还缺少对试样中可能存在的氧化还原性物质(Cl_2 、NO) 的前处理方法,以及对测定有干扰的金属的种类和界限浓度的说明资料。一般说来,其干扰(抑制)强弱次序如下: $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$,特别是当水样中银、汞为 0.1~0.2ppm,铜为 1ppm,铬为 2ppm 时,可显示 50% 的抑制作用。BOD 法所测数据中的较低测定值的可信度和重现性都很差。目前国内外已有基于库仑计法、曝气法、氧电极法以及较为简易的 CO_2 吸收检压法的专门仪器,但由于测定时间长,误差大等原因,当前还仅限于实验室使用,不能用于现场自动测定。常见的商品仪器有 DM-2000 库仑计(日本大仓电气公司)、BOD-2 型 BOD 计(电气化学计器公司)、BODA-1 型 BOD 自动测定装置(堀场制作所)等。

废水中不同有机物对同一种微生物,或者同一种有机物对不同微生物的作用和影响均有差异;现在生物处理工业废水技术已进入酶法,变异菌(或称专性菌,如酚分解菌、氰分解菌等)法和即将进入多质体微生物(应用遗传信息)的阶段。因此现行的 BOD₅ 法作为工业废水处理的检测标准,是有很大的局限性的。另外,由于此法不易实现连续快速自动测定,不能对排污系统和特定水域进行现场监测,故不能作为总量控制的综合性污染指标。实行总量控制时,污染负荷的分期削减率的确定直接和水体的自净能力有关。水体的自净过程也就是耗氧的过程,如能选用一种与 BOD 密切相关,而又能实现连续、自动、快速测定的氧参数控制方法是所希望的。

表 1 BOD 手动和自动测定方法的比较

方 法		试样调配方法	供 氧 方 法	二氧化碳的吸收	检出耗氧的方法	培养瓶内溶液状态	测定值表示方法
手动标准分析方法		标准稀释法	稀释水中的溶解氧	无	化学分析法	静 止	由培养期前后的测定值算出
自动测定方法	检压法	直接法	定电流电解产生的氧气	有 (吸收剂)	用微压计检测压力变化定电流电量法	搅 拌	由自动记录的耗氧曲线上自记的BOD值表示
	电极法	稀释法	稀释水中的溶解氧	无	隔膜氧电极法	搅 拌	耗氧曲线自动记录
		直接法	曝 气 氧	有 (曝气驱除)	隔膜氧电极法	间 歇 搅 拌	直接表示 BOD 值
		稀释法 直接法	定电流电解产生的 氧气	有	电极法、定电流电量法	搅 拌	由自动记录耗氧曲线上自记的 BOD 值表示

2.2 化学需氧量(COD)

COD 是表征水质有机污染的另一项重要的氧参数综合性指标,是水中能被氧化的物质(有机物、亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等)用氧化剂进行化学氧化时所消耗的氧量(毫克/升)。对于特定的水域或排污废水, COD 与 BOD 之间有一定的相关性。COD 测定在一定程度上已实现连续自动测定,日本选用 COD 作为排入东京湾、伊势湾、濑户内海的污水和江河水污染物总量控制指标。

现行的各种 COD 分析方法都有一定的应用范围和针对性。目前广泛采用的 COD_{Mn} 法中,氧化剂浓度、反应液酸度、试剂加入顺序等对测定结果均有影响,特别是加热的温度和反应时间等条件更为重要,是造成分析误差的主要原因。在酸性高锰酸钾法中如遇有含氯离子浓度高的水样时,应适当减少水样量,控制硫酸银加入量以 1 克为限(约能抑制 200mg 的 Cl⁻),否则由于沉淀过多,滴定终点难以辨认,导致分析结果重现性不良;测定中还要注意强加搅拌,以防氯化银沉积在溶解度很小的 Ag₂SO₄ ($L_{Ag_2SO_4}=1.6 \times 10^{-5}$) 粉末表面上,影响催化效果。再者当遇有含挥发性有机物水样时,加热时一定要加装回流冷凝装置,分析中所使用的空白溶液不要使用离子交换水,要用蒸馏水,100ml 空白液的 0.025N KMnO₄ 消耗值应不大于 0.4ml,否则将会影响测定结果。

COD_{Mn} 法操作简便,需时较少,但对水样中有机物的氧化程度不如 COD_{Cr} 法(这里应说明的是按所规定的方法而言, COD_{Cr} 氧化力强于 COD_{Mn} 法,但不可理解为 K₂Cr₂O₇ 氧化能力大于 KMnO₄)。对于一定地点的排污废水, COD_{Mn} 和 COD_{Cr} 一般均同 BOD₅ 之间存在着一定的相关性,如:

沈阳西部污水系统: $COD_{Cr}=2.141BOD_5+27.26$

沈阳南部污水系统: $COD_{Cr}=3.436BOD_5-63.92$

COD_{Cr} 法氧化力较强,特别是采用硫酸银为催化剂后,除苯、甲苯、吡啶等少数物质外,很多有机化合物都能在很大程度上被氧化,分析重现性较好。氯离子在热沸的硫酸溶液中,可被 K₂Cr₂O₇ 定量地氧化, Cl⁻1ppm 消耗氧 0.226ppm。COD_{Cr} 法是早期发展起来的标准方法,同 BOD₅ 和 TOD 之间存在着相关性。但是分析时间长和有害废液需要处理等限制了本法的推广。

关于 BOD₅、COD_{Cr}、COD_{Mn} 在测定值上的不同和相互关系,如表 2、图 1 所示。

采用 COD 为污染指标实行总量控制时,测定方法有四种:

1. 用水质自动分析仪测定的方法;
2. 由定比混合取样器采水,实验室手工分析方法;
3. 按指定的标准手工化学分析法进行分析;
4. 用简单的水质分析仪半自动分析方法(如没有自动采水或自记装置等)。

早期取得进展的自动分析装置多采用 COD_{Cr} 法,后来为了加快分析速度,消除有害废液的污染,开始采用 COD_{Mn} 电位示差滴定和定电流电量滴定等方法。

自动分析装置一般要具备自动采水、供样、计量、稀释、输送、自动测定、结果显示以及自动清洗等多种机能,结构比较复杂。从测定开始到测定值存储,约需 1 小时左右。

2.3 总需氧量(TOD)

表 2 BOD₅、COD_{Cr}、COD_{Mn} 法对一些有机物的氧化率

化 合 物 名 称		COD _{Mn}	BOD ₅	COD _{Cr}
醋	酸	23.4	43.3	93.5
草	酸	89.0	100.0	100.0
苯	甲	12.1	43.1	99.0
甘	氮	2.7	24.5	98.1
尿	素	45.6	75.5	98.9
苯	酚	24.6	66.7	98.7
甲	酚	62.9	62.4	98.0
麦	芽	70.4	74.4	98.0
蔗	糖	45.2	49.7	96.4
半	乳	37.8	60.0	95.0
·	醇	10.1	68.2	95.3
乙	醇	10.5	64.0	94.3
甘	油	31.1	76.1	95.9

TOD 也是一项重要的氧参数水质污染综合指标,是将水样置于 800~900℃ 的高温炉中,在铂催化剂存在下燃烧,使有机碳化合物,以及含氮、硫化合物完全氧化成诸如 H₂O、NO、SO₂ 等稳定的化合物,通过检定燃烧前后氧量的减少而测出 TOD 的方法。

TOD 法对各种有机化合物的检出率都很高(理论需氧量的 90~100%,参见表 3),测定周期短(仅 2~3 分钟)。从水质自动监测的要求来看,TOD 这项指标和测定技术有着广阔的发展前景。

已经商品化的 TOD 自动测定仪大部分由氮气流量控制、氧气渗透机构、自动进样系统、装有催化剂的高温燃烧管、冷却器、氧检测装置以及记录装置等组成。一般流程可示意如图 2 所示。

所使用的氧检出器有氧化锆高温固体电解质浓差电池和铂—铅液体燃料电池。前者结构简单,响应快,量程范围宽,稳定可靠,操作维护容易,长期使用无需维修;而后者由于极化现象,使电池输出的电流值发生变化,每隔一、二周要更换一次电解液,并需清洗电极。也有人提出直接用热导池检测器测氧,或者使燃烧后残存的氧与过量的氢反应,再用热导池检测残留的氢,从而间接地测出 TOD 的方法。

当前 TOD 自动测定方面存在的主要问题是一些干扰成分的影响,凡是在燃烧时能释放出氧的物质,能改变氧分压的物质,或者能使催化剂中毒的物质都直接影响测定值。

(1) 溶解氧(DO)

水样中的溶解氧在燃烧时参与反应,致使 TOD 值减小。当水样中 DO 值较大而

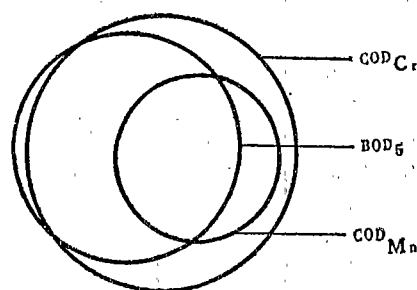


图 1 COD_{Cr}、BOD₅、COD_{Mn} 氧化力、相互关系示意图

表 3 某些有机化合物(50ppm溶液)的总需氧量(TOD)

(单位ppm)

化合物名称	测 定 值			理 论 值	以理论值计算的检出率		
	COD	BOD	TOD		COD	BOD	TOD
甲 醇	7.6	51.2	65.0	75.0	10.1	68.2	86.6
乙 醇	11.0	66.8	100.0	104.3	10.5	64.0	95.8
异 戊 醇	7.6	76.7	100.0	120.0	6.3	63.3	83.3
乙 二 醇	50.0	12.8	62.0	64.5	77.5	19.8	96.8
甘 油	19.0	46.4	57.5	60.9	31.1	76.1	74.4
苯 酚	29.4	79.8	107.0	119.1	24.6	66.7	89.5
邻 甲 酚	46.4	65.6	115	125.9	36.8	52.2	91.3
甲 醛	12.6	6.3	55.0	53.3	23.6	11.8	103.1
乙 醛	12.0	3.5	13.5	90.9	13.2	3.9	14.8
苯 甲 醛	66.4	57.6	112.5	120.8	54.0	47.6	93.9
甲 乙 酮	5.4	60.7	89.0	122.1	4.4	49.7	72.8
苯 乙 酸	8.4	77.8	110.0	105.7	7.9	73.2	104.0
葡 萄 糖	6.2	38.0	52.5	53.5	11.6	71.2	98.2
甘 露 糖	30.4	38.4	59.0	53.3	57.0	72.0	110.0
果 糖	17.9	30.1	48.5	52.2	33.2	57.0	99.3
半 乳 糖	20.2	32.0	54.0	53.3	37.8	60.0	101.0
阿 拉 伯 糖	20.5	32.5	52.5	53.3	38.0	61.5	98.5
木 糖	32.9	17.6	51.0	53.3	59.9	33.0	95.6
山 梨 糖 醇	32.2	38.4	55.0	53.3	57.1	68.2	97.6
甘 露 糖 醇	22.4	27.9	55.0	53.3	39.7	49.5	97.6
蔗 糖	25.4	27.9	55.0	56.1	45.2	49.7	98.0
麦 芽 糖	36.0	38.2	52.0	51.1	70.4	74.4	101.7
乳 糖	17.8	30.4	48.5	51.1	34.8	59.7	94.9
淀 粉	3.6	25.5	53.0	59.3	6.0	43.0	90.5
糊 精	32.6	29.6	59.0	59.3	54.9	49.9	99.4
甲 酸	3.2	0.94	15.0	17.4	18.3	5.4	86.2
乙 酸	12.5	23.1	54.3	53.3	23.4	43.3	101.8
丙 酸	16.4	56.7	72.0	75.6	21.8	75.0	95.2
丁 酸	2.2	22.3	82.5	90.9	2.4	24.5	90.7
苯 甲 酸	12.0	42.5	98.5	98.4	12.1	43.1	100.1
桂 皮 酸	44.8	22.4	110.0	108.1	41.4	21.2	101.7
苯二甲酸	2.4	43.8	63.0	72.3	3.3	60.4	87.1
水 杨 酸	66.0	56.7	81.8	81.2	81.2	69.8	100.7
富 马 酸	32.0	6.7	44.0	41.4	77.2	16.2	106.2
苹 果 酸	27.6	4.0	33.0	35.8	77.0	11.2	92.1
酒 石 酸	25.0	8.0	25.0	26.7	93.6	29.8	93.6
柠 檬 酸	34.3	27.2	30.0	34.3	79.3	39.6	87.4
尿 素	30.3	50.4	63.0	66.7	45.6	70.7	94.7

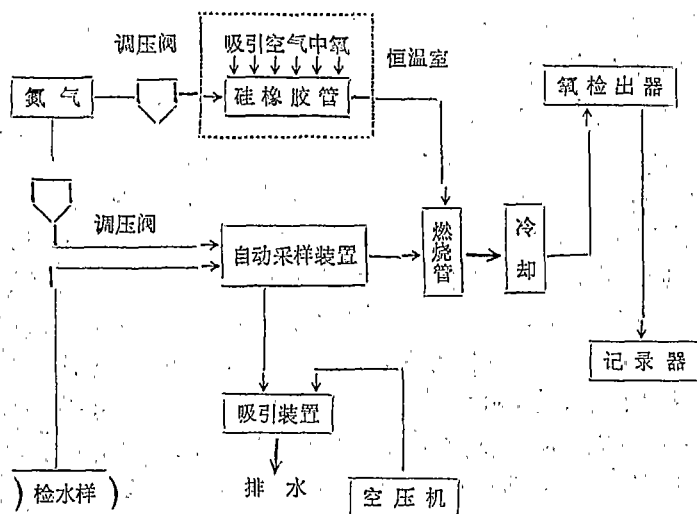


图2 TOD测定仪示意流程图

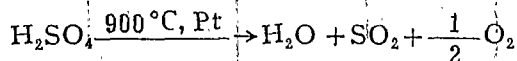
TOD 较小时,可单独取样测定 DO, 然后补加到 TOD 测值中。通常采用的办法是预先向水样中通入氮气,待除去 DO 后再行测定 TOD 值。

(2) 阴 离 子

当 Cl^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} 等阴离子含量不高(正常江河水)时,对于苯二甲酸氢钾溶液的 TOD 值无影响。当 Cl^- 含量过高时, TOD 值升高,且测定值不稳。

(3) 硫 酸

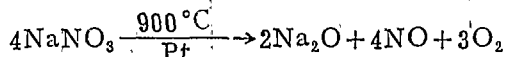
硫酸在燃烧时分解,生成氧气:



结果使 TOD 值变低。可用氢氧化钠将水样中和成碱性再进样,这样可防止加热时分解,影响结果。

(4) 硝酸和硝酸盐

硝酸和硝酸盐在 900°C 高温下能释放氧气:



结果致使 TOD 值大幅度地减低。因此在化学工业、粪便处理设施、污水处理厂等处,有时会出现同 COD 相关性差的现象。

(5) 其它: 盐类、重金属、铵盐、悬浮物均有不同程度干扰

上述各种影响妨碍着 TOD 的推广应用,甚至有人断言 TOD 对海水不适用;事实并非如此,笔者等对大连湾 $210(\text{km})^2$ 海域的 3 个断面的 14 个站点不同深度 24 小时连续取样的测定,已取得良好的结果。一旦上述干扰问题全部解决后, TOD 很有可能成为公共水域总量控制的污染指标。

2.4 总有机碳(TOC)

TOC 是近年来使用的监测水质污染状况的综合性指标之一,是直接以水样中有机物

的含碳量来表示其中有机物含量的。显然本法较之 BOD_5 、 COD 、 TOD 等间接的氧参数法更能确切地反映工业废水和天然水体中有机物的污染情况;从生态学来看,用 TOC 作为工业废水的排放标准也比 BOD_5 和 COD 更为实用。

TOC 测定方法是在有机元素分析的基础上发展起来的。根据碳转换方式的不同,可分为湿式氧化法和燃烧氧化法两类,后者又可分为单炉(高温炉)燃烧法和双炉(高、低温炉)燃烧法。就其检测方式不同,又可分为非散射红外($NDIR$)、气相色谱(GC)和电导(EC)等方法。早期的实验室测定方法是采用古典的湿式氧化法。这种方法需用时间长,回收率低,并且难于实现连续自动监测,因此一直没能得到普遍的承认和推广。六十年代初期,英国道化学工业公司首创,快速测定稀水溶液中 TOC 的方法。目前在 美国,以 TOC 测定仪做为水体中有机物含量的监测仪器已占主导地位。日本七十年代初期也已开始采用。 TOC 法检出率高(参见表 4、5、6),测定误差小,容易仪器化、自动化,目前已有多种定型商品仪器问世(参见表 7),其原理示意性流程如图 3 所示。

表 4 有机化合物 100ppm 溶液的 TOC 值(单位 ppm)

化 合 物	理 论 组	测 定 值	回 收 率 %	化 合 物	理 论 组	测 定 值	回 收 率 %
甲 酸	26.1	26.0	99.7	甲 醇	37.5	39.0	103.1
乙 酸	40.0	40.1	100.2	乙 醇	52.0	53.5	102.8
丙 酸	48.6	44.0	90.6	异 丙 醇	34.0	35.0	102.9
正 丁 酸	54.6	47.8	87.8	甘 油	39.1	39.0	99.8
丙 酮 酸	48.6	45.5	93.6	乙 二 醇	38.7	39.0	100.8
胡 延 酸(反丁烯二酸)	41.3	40.1	97.0	苯 酚	76.5	69.8	91.2
苹 果 酸(羟基丁二酸)	35.8	34.5	96.4	邻 一 甲 酚	77.7	74.0	95.3
酒 石 酸	32.0	30.5	95.0	间 一 甲 酚	77.7	69.0	88.8
柠 檬 酸	34.2	37.5	95.0	对 一 甲 酚	77.7	72.5	93.4
苯 甲 酸	54.5	54.0	98.8	甲 醛	40.0	36.0	30.0
苯 二 甲 酸	57.8	57.6	99.8	苯 甲 醛	69.5	62.5	90.0
桂 皮 酸	72.9	72.0	98.9	甲基乙基酮	66.6	65.0	97.5
水 杨 酸	60.8	57.0	93.8	甲基异丙酮	72.0	67.0	93.1
马 尿 酸	60.3	57.5	95.2	苯 胺	77.4	81.0	104.0
谷 氨 酸	40.7	38.5	94.7	邻 一 甲 苯 胺	78.5	79.0	100.5
尿 素	35.7	34.0	95.3	间 一 甲 苯 胺	78.5	78.5	100.0
尿 素	20.0	21.0	105.0	对 一 甲 苯 胺	78.5	78.0	99.8
苯 乙 酸	70.5	68.5	97.2	正 己 烷	83.7	81.0	97.2
乙 二 醇	40.0	36.5	91.3	蔗 糖	42.1	39.5	93.9
果 糖	40.0	40.0	100.0	麦 芽 糖	40.1	37.5	93.4
甘 露 糖	40.0	40.0	100.0	乳 糖	42.1	38.8	92.2
半 乳 糖	40.0	36.8	92.0	淀 粉	45.0	41.6	92.6
果 糖	40.0	40.0	100.0	糊 精	44.0	44.0	100.0
阿 拉 伯 糖	40.0	35.7	89.3	甘 氨 酸	32.0	29.8	93.2
木 糖	40.0	36.5	91.3	胱 氨 酸	39.9	37.5	93.9
山 梨 糖 醇	39.6	39.5	100.0	丙 氨 酸	35.6	35.5	100.0
甘 露 糖 醇	39.6	35.4	89.4	酪 氨 酸	59.6	57.0	95.6

表 5 大分子量化合物的TOC测定值

名 称	理 论 值	实 测 值	回 收 率 (%)	名 称	理 论 值	实 测 值	回 收 率 (%)
卵 白 蛋 白	21.0	19.1	91.0	软 脂 酸	200.0	198.0	98.8
炼 乳	25.0	22.8	91.2	4-氨基安替比林	111.5	110.2	98.8
可 溶 性 淀 粉	25.0	25.8	103.2	对氨基苯甲酸	89.3	89.3	100.0
纤 维 素	24.5	23.4	95.5	dl-蛋氨酸	103.0	102.5	99.5
水 质 素	22.0	22.3	101.4	三 氯 苯 酚	75.4	75.0	99.5
Separan AP-30	22.0	22.5	102.3	甘 氨 酸	100.7	100.3	99.6
Separan NP-10	25.0	24.8	99.2	吡 啶	105.6	104.2	98.7
EDTA(乙二胺 四乙酸)	4.7	5.3	112.8	色 氨 酸	5.0	5.0	100.0
十二烷醇硫酸钠	5.0	4.6	92.0	尿 素	100.0	99.8	99.8
2,4,6-三羟基苯乙酸	25.0	25.0	100.0	烟 酸	83.3	82.5	99.0
咖 啡 碱	65.3	65.0	99.5	对氨基苯甲酰胺	62.7	63.5	101.0

表 6 BOD、COD、TOD、TOC 测定结果比较

有 机 物	理 论 值	实 测 值			氧 化 率 (%)			TOC		
		BOD	COD	TOD	BOD	COD	TOD	理论值	实测值	氧化率 (%)
乙 醇	104.3	66.8	11.0	100.8	64.0	10.5	95.8	52.0	55.0	105.2
甲 酚	125.9	65.6	46.4	115.0	52.2	36.8	91.3	77.7	71.0	91.5
丁 酮	122.1	60.7	5.4	104.0	49.7	4.4	85.1	66.6	66.0	90.0
淀 粉	59.3	25.4	3.6	53.0	43.0	6.6	90.5	45.0	37.0	82.6
醋 酸	26.7	8.0	25.0	25.0	29.8	93.6	93.6	40.0	40.1	100.0
苯 胺	141.9	28.8	92.0	126.0	20.2	64.8	88.7	77.4	81.0	104.0
甲 苯 胺	145.8	10.9	76.4	137.0	7.3	52.4	93.9	78.5	79.0	100.1
谷 氨 酸	55.8	43.9	31.2	58.0	78.6	55.9	103.9	40.7	36.0	88.8

表 7 各种商品化 TOC 测定装置性能一览表

生产厂家	规格型号	进样方式	进样量	载气	燃烧管	催化剂	温度(°C)	TOC 测定方式	除湿方式	检出装置	测定范围 (毫克/升)	重现性	分析时间 (分)	耗电量 (千瓦)	机重 (公斤)
岛津制作所	TOC-10A	间歇	20微升	精制 空气	石英玻璃	粒状氧化钴 (TC)磷酸 (IC)	950(TC) 150(IC)	双气路	电子冷 凝器	非色散红 外分折器	5—10 0—4000	±1	1	约2.2	约105
柳本制作所	TOC-1LW	间歇	20微升	氧气 精制 空气	石英玻璃	铂网(TC) 磷酸(IC)	900(TC) 150(IC)	双气路	凝水阀电 子冷凝器	非色散红 外分折器	0—50 0—200 0—500 0—1000 4段转换	±2	约1	1.6	约100
东丽 (东洋人造丝)	TOC-H601	间歇	20微升	氮气	石英玻璃	铂网	650 (密封燃烧)	单气路盐 酸性气流 清洗	电 子 冷凝器	非色散红 外分折器	0—50→ 0—500	±2	5	0.8	约200
电气化学计器	TOC-32	间歇	0.2—1 毫升	精制 空气	前处理炉: 耐酸,耐碱合 金;氧化炉: 空气耐合金	无催化剂 铂网	900 (TC)	单气路盐 酸性气流 清洗	水冷、电 子冷凝器	非色散红 外分折器	0—20→0—50 0—50→0—200 0—200→0—500	±3	2—5	约2	约250
东芝—贝克曼	02A	间歇	20—200 微升	精制 空气	陶瓷(TC) 石英玻璃 (IC)	多孔圆柱型 硅胶(TC) 磷酸(IC)	950(TC) 150(IC)	双气路	空 冷	非色散红 外分折器	0—10 0—400	±2	2—4	1.5	113
汤浅—埃欧尼克	445型	间歇	20—200 微升	高纯 氮气	陶瓷(TC) 石英(IC)	钨(TC) 磷酸钠(IC)	950(TC) 180(IC)	双气路	气—液 分离器	非色散红 外分折器	0—20→ 0—3000	±2	3—5	1	38
东洋电机制造	WVM-1100	间歇 连续	0.3—1 毫升	精制 空气	双层结构 外管:石英玻 璃,内管:金属	活性氧化铝	950	单气路	水冷、电 子冷凝器	非色散红 外分折器	0—100 0—500	±5	6	2	约180
川井 研	210型	连续	1毫升/分	混合 空气	耐合金	氧化铝、铂 (担体铝矾土)	900	TOC-TOD 测定	水冷、电 子冷凝器	非色散红 外分折器	0—50→ 0—15000	±2	5	约1.5	约150

东亚电波工业	TOC-MS	连续	约0.4 毫升/分	精制 空气	石英玻璃	铬酸盐	900	单气路	空冷电子非色散红 冷凝管外析器	0-50→ 0-1000	±4	约20	2.2	约200
堀场制作所	TOCA-12	连续	0.25 毫升/分	氧气	钛管	活性氧化铝 陶土(粒状)	约850	TC-TLC 方式	非色散红 水冷外析器 (两台)	0-50TOC TIC 0-100TC	±3	5	约1	150
迈伊哈克	TOC-UNOR	连续	20-80 毫升/时	精制 空气	石英玻璃	铂网	800	单气路	非色散红 水冷外析器 (两台)	0-1→0-10 0-10→0-100 0-100→0-1000	±3	12	1.5	约58
日本分光	01C-524	间歇	10毫升	氮气	—	氧化剂: 过 硫酸钾 试剂: 磷酸	157 1小时 (蒸发器)	湿式氧化 方式 瓶氧清洗	非色散红 过氯酸碳外析器 (两台)	0.2-2→ 50-100	±1 (全程)6 分(测定)	4时15分	5	约280
川崎计量器	CA-1D	间歇	1毫升 1克	空气 氧气	高纯度氧化铝	—	1100-1200	燃烧方式	水冷电导仪	0-50 0-500 0-5000	±2	6	7.3	约120
维斯特霍夫	Hyroma- TOC	间歇	约1毫升	—	—	重铬酸钾 (氧化剂)	165 (反应温度)	单气路	—	0-500	±2	20	0.2	55
因伯劳帝克	DC-50	间歇	30微升	氢气 空气	石英玻璃	氧化铜、镍 (还原催化剂)	850 (氧化) 300 (还原)	单气路	水·冷 火焰离子 化型检测 器色谱仪	0-100→ 0-1000	±2	5	1.2	约43
住友化学工业	GCT-11	间歇	20微升	氢气	多铝红柱石 (TC) 硬质玻璃 (IC)	铂网、氧化 钼担体、钼、氧 化钴(TC) 磷 酸型离子交换 树脂(TC)	950 (TC高 温炉) 500 (TC低 温炉) 100 (TC炉)	色谱方式	空·冷 导热池型 检测器 色谱仪	0-100→ 0-4000	±2	5	1.5	约70
横滨电机制作所	—	间歇	1-10 毫升	氮气 氢气 空气	—	—	130-150 (套管入口) 约300(FID)	色谱方式	火焰离子 化型检测 器色谱仪	0-25→ 0-10000	±2	1-2	约0.3	约150

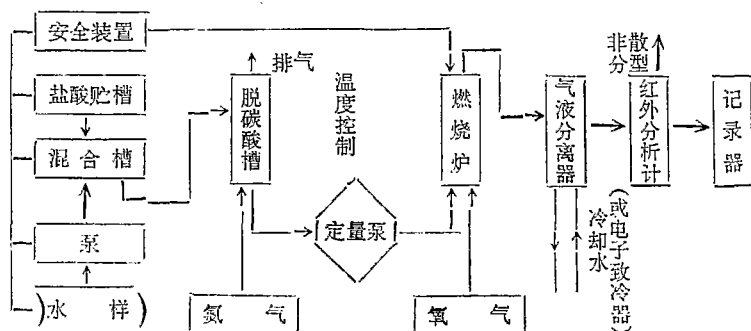


图 3 TOC 流程图

2.5 UVA (紫外吸收法)

存在于污水中的芳香族有机化合物和一些具有不饱和双键的化合物对于 250~280nm 紫外光有强烈的吸收。利用这一特性,可以测定某些特定的污水中有机物的浓度。紫外吸收法测定有机物有着很大局限性,如对蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、淀粉、糊精、饱和低级脂肪酸、醇、氨基酸(除芳香族氨基酸外)等化合物则很少有吸收,或者没有吸收。水样中的悬浮物和硝酸盐、亚硝酸盐等也能吸收这一波段的光线,随着波长变短,吸收加强。

紫外吸收法所使用的仪器属于流通式检测仪器,结构简单(以低压汞灯为光源)、操作方便、响应快、成本低廉,近年来已相继有许多型号商品仪器问世,其中较为通用的有 OPM-22 型(日本电气化学计器)、ZXU 型(日本富士电机)、UVOC-1 型(日本堀场)等 UVA 测定装置。此类仪器同他种仪器配合使用,对水质进行常规监视是行之有效的。对于以生活环境排水为对象的下水道水、江河水 and 某些特定的排水(如造纸废水),UVA 同 COD 之间有较好的相关。尽管如此,本法仍似不能成为总量控制的综合指标。

三、流量的测定

在总量控制中,排入控制水域的水的污染负荷总量按下式计算:

$$T = \int_0^t V \cdot Q \cdot dt$$

T : 污染物总量(克/日)

V : 水量 (米³/秒)

Q : 排水水质 (克/米³)

由上式可见,为了计算负荷总量,流量的测定与水质测定有同等的重要性。由于排水的水质和水量是经常变化的,所以水质和流量的测定应同步进行,并且应及时地计算出瞬时总量值。在总量控制中,对所采用的流量计、流速计、积算体积计等均应予以统一规定。日本法定的适于总量控制目的的流量测定仪器的种类有(表 8):

表 8

流 量 计	流 速 计	积 算 体 积 计
堰 式	叶 轮 式	堰 式
流 槽 式	超 声 波 式	流 槽 式
流 速 水 位 式	电 磁 式	流 速 水 位 式
面 积 式		面 积 式
压 差 式		压 差 式
倾 斜 板 式		倾 斜 板 式
叶 轮 式		叶 轮 式
回 转 球 式		回 转 球 式
涡 流 式		涡 流 式
超 声 波 式		超 声 波 式
电 磁 式		电 磁 式

四、适当的污染指标和监测技术的选择

综上所述,不难看出 TOC 和 TOD 较之其他指标有着突出的优点,大体上可以归纳如下:

1. TOC、TOD 对于水样中有机物的检出率高,接近理论氧化率,并且物种的差异性不大。前者便于掌握有机物的总量,后者则可测出包括含氮、磷、硫等有机物在内的总需要量;两者配合使用有助于了解水质瞬时变化实况。

2. TOC、TOD 测定迅速、准确,从方法原理来看容易仪器化、自动化。

3. BOD 和 COD 虽然在很大范围内存在着相关性,但是相关系数通常均在 0.8 以下,从原理上来说两者之间不存在相关关系。事实上,当水质变化频度较大时,这种相关性是很差的。

4. 尽管从对各种有机物溶液的 TOC 和 COD 或 BOD 的测定结果看它们之间并不相关,然而在对江河水和一些污水实测中发现确实存在一定的相关性,如:

对江河水: $COD_{Mn} = 0.9TOC + 8.1$

$$r = 0.72$$

$$BOD_5 = 2.3TOC - 5.1$$

$$r = 0.67$$

如采用回归方程计算,

BOD 对 TOC 回归:

$$BOD_5 = 1.72TOC - 1.9$$

TOC 对 BOD 回归:

$$BOD_5 = 1.04TOC + 4.2$$

BOD 对 TOC 的比值(平均值)为 1.38

COD_{Mn} 同 TOC 的相关系数(r)为 0.72, 比 COD_{Cr} 或 BOD_5 的相关性好.

如采用回归方程计算:

TOC 对 COD_{Mn} 回归:

$$COD_{Mn} = 1.72TOC - 1.9$$

COD_{Mn} 对 TOC 回归:

$$COD_{Mn} = 0.90TOC + 8.1$$

COD_{Mn} 对于 TOC 的平均比值为 1.58

COD_{Cr} 同 TOC 的相关系数为 0.60

$$COD_{Cr} = 2.2TOC + 26.8$$

$$COD_{Cr} = 6.2TOC + 23.7$$

如采用回归方程计算:

TOC 对 COD_{Cr} 回归:

$$COD_{Cr} = 6.17TOC - 23.7$$

COD_{Cr} 对 TOC 回归:

$$COD_{Cr} = 2.15TOC + 26.8$$

COD_{Cr} 对 TOC 的平均比值为 4.29

工业废水 TOC 和 COD_{Cr} 的关系大体上在 2.0~6.0 之间; 对于食品工业废水、造纸废水、化工废水、生活污水等的相关关系如下:

对于工业废水:

$$TOC = 0.27COD_{Mn} + 14$$

$$r = 0.95$$

对于煤气厂经活性污泥处理的水:

$$TOC = 0.27COD_{Mn} + 65.1$$

$$r = 0.84$$

对于粪便放流水:

$$BOD = 1.24TOC - 24.1$$

$$r = 0.85$$

$$BOD = 1.49TOC - 6.3$$

$$r = 0.95$$

$$BOD = 0.95TOC - 3.27$$

$$r = 0.86$$

此外, 由于 TOC 分解水样需用时间短, 测定精度高, 有利于污水处理的质量管理和对污染源的追踪.

5. TOD 测定不需要高超的技术, 结果重现性好, 对于江河水溶解氧的减少的测定, 选用 TOD 是最有效的. TOD 同 BOD、COD 在多种水质之间都存在着较好的相关性, 如:

对于江河水来说,

TOD 和 BOD:

$$\text{TOD} = 1.3\text{BOD}_5 + 4.7$$

$$\text{TOD} = 1.15\text{BOD}_5 + 10.4$$

$$r = 0.86$$

如采用回归方程计算,

BOD 对 TOD 回归:

$$\text{TOD} = 1.34\text{BOD} + 4.7$$

TOD 对 BOD 回归:

$$\text{TOD} = 1.15\text{BOD} + 10.4$$

TOD 对 BOD 的平均比值为 1.62, 相关性良好.

TOD 和 COD:

COD_{Mn} 氧化力弱, 误差大, 相关与否视试样中有机物能被氧化的程度而定, 一般的江河水, 相关系数为 0.88

如采用回归方程计算,

COD 对 TOD 回归:

$$\text{TOD} = 2.24\text{COD} - 3.8$$

TOD 对 COD 回归:

$$\text{TOD} = 1.73\text{COD} + 3.2$$

TOD 对 COD 的平均比值为 1.75

对于工业废水和生活污水来说,

TOD 和 COD_{Cr} :

$$\text{TOD} = 1.85\text{COD}_{\text{Cr}} - 350 \quad (\text{化工废水})$$

$$r = 0.94$$

$$\text{TOD} = 2.7\text{COD}_{\text{Mn}} + 16 \quad (\text{生活污水, 处理水})$$

$$r = 0.94$$

一般来说, 同 COD_{Cr} 有良好相关性, 而同 COD_{Mn} 的相关性则较差.

6. TOC 和 TOD 之间的相关性对于江河水 and 一般排水来说, 相关系数多在 0.8 以上.

水质污染来源是复杂的, 因此完全以一种指标进行衡量实际上是有困难的. 从目前掌握的技术条件来看, 在公共水域的总量控制中, 以采用 TOD 这一氧参数指标做为控制指标, 并用 TOC 做为参考指标, 用以控制总碳量和验证杂质对 TOD 的影响较为合适. 最近笔者发现 440~480nm 的荧光无论用以标志河水或海水的有机物污染程度都很有效, 干扰因素少, 较之 UVA 有很大优点, 一经成功, 很快可以制成流通式现场自动、连续测定装置, 对于组成比较稳定的海水、江河水和一些污染物组成与含量比较恒定的工业废水来讲, 将在很大程度上代替 TOC.

当前, 仍普遍沿用 BOD 或 COD 做为水质污染综合指标. 为了试图用 TOC、TOD 代替 BOD 或 COD, 明确不同水质的这些参数之间的关系是十分必要的.

TOC 和 TOD 之所以尚不能代替 COD 或 BOD 的主要原因是无机物对测定的干

扰尚未能完全解决。笔者认为,如能加强对燃烧催化剂和担体的筛选,以及制备和装填形式的研究,则有可能在很大幅度上提高催化剂的活性和寿命;与此同时再采用一些诸如适当地加设水样除盐器等技术措施,上述各种困难是有可能克服和解决的。

(1981年8月21日收到)

主 要 参 考 文 献

- (1) 仁井正夫,用水と废水, 22, 10(1980).
- (2) 野泽安博,PPM, 12, 4(1981).
- (3) 矢部祐昭,用水と废水, 22, 10(1980).
- (4) 矢木博,用水と废水, 18, 40(1976).
- (5) 严凤霞、李学海,环境科学, 1, 4 (1980).
- (6) 荒木峻,高桥昭共编,水质汚浊の自动分析(1976).
- (7) 沈阳市环保所,沈阳地区环境质量评价及污染控制途径的研究报告(1981).
- (8) 小川浩,大森正男,ITM 9,7 (1978).
- (9) 沈霖晔、顾其详,环境科学 5 (1980).