

鸭绿江口 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 数值可比性研究*

THE RELATIONSHIP BETWEEN COD_{Cr} AND COD_{Mn} OF Yalu River

鞠晓东

(丹东市环境保护科学研究所 118002)

关键词 鸭绿江, COD_{Cr} 与 COD_{Mn} , 可比性

在感潮河口和一些沿岸水域中,通常存在两种用于描述水体受还原性有机物和无机物质污染程度的综合指标 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 。一般情况下海域和河口调查多采用碱性高锰酸盐指数法,而污染源及沿岸排污口监测多采用酸性重铬酸钾法,同时 COD_{Cr} 也是描述水域污染程度的指标。由于两种分析方法采用的氧化剂的氧化性不同以及分析条件不同,同一份样品的分析结果不同;而对于含有不同成分或比例的还原性组分的水样两种分析数值的比值不同,因而两种数据之间不存在固定的换算关系。在多数情况下,同一区段中的水质采用两套标准衡量结论存在一些差异。但对于混合情况较好的区域或远离排污口的绝大部分区域,或者对于各排污口排放的污染物组分差异不大的水域 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 之间却存在着显著的相关关系。在这些区域内建立 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 的直接对比换算关系既可以提高数据的利用率又可以解决两套指标之间的可比性问题,是实际工作的迫切需要。作者利用 1999 年春季鸭绿江 6 个断面上的监测数据进行了统计相关分析^[1],建立了 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 和 Cl^- 离子浓度之间的线性回归关系。

1 监测数据的采集和分析

1.1 监测数据的采集

在 1999 年 5 月 9 日至 13 日鸭绿江低潮期以及 5 月 15 日至 19 日鸭绿江高潮期,分两期对鸭绿江 6 个断面,沿江 40 km 水域进行了监测。0 号断面设置在鸭绿江桥上游沙河口(0 km 处)、1 号断面设置在江桥下(5 km 处)、2 号断面设置在化纤厂(11 km 处)、3 号断面设置在浪头镇(14 km 处)、4 号断面设置在黄金坪(26 km 处)、5 号断面设置在绸缎岛(36 km 处)。监测

站布设在断面上沿中方岸边一定距离的点位上。监测范围含盖了下游江段的绝大部分水域,采样具有良好的代表性(见图 1)。

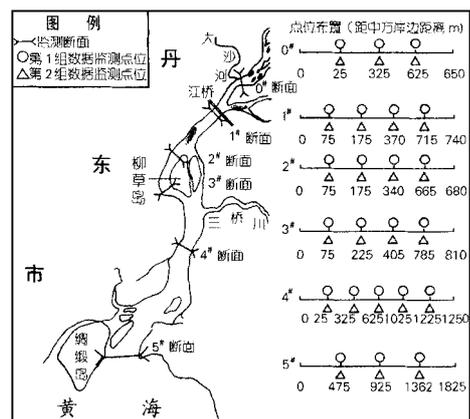


图 1 鸭绿江口监测断面及采样点

1.2 分析方法和质量控制

采用碱性高锰酸钾指数法^[2]和酸性重铬酸钾法^[2]分别测定了 COD_{Mn} 与 COD_{Cr} , 采用硝酸银滴定法^[2]测定了水样中氯离子浓度。采用 GSB 25001-88 编号 3770112、碱性高锰酸钾指数法推荐值 5.76 及编号 3170123、酸性重铬酸钾法推荐值 84.8 质量控制样进行了平行测定。

* 丹东市科技计划资助项目 98602 号。

收稿日期:2000-05-24;修回日期:2000-06-07

2 定量关系的建立和验证

2.1 COD_{Cr} 与 COD_{Mn}, Cl 离子浓度之间关系式的建立

利用鸭绿江低潮期 COD_{Mn} 和 Cl 离子的监测数据(见表 1),对自变量进行多重线性回归分析得关系式(1),利用表 1 中 COD_{Cr} 和 Cl 离子的监测数据对自

变量进行多重线性回归分析得关系式(2),有关统计指标见表 2。

$$\hat{Y} = -0.752 + 3.24X + 0.0268Z \quad (1)$$

$$\hat{X} = 0.307 + 0.299Y + 0.00169Z \quad (2)$$

式中, \hat{Y} , \hat{X} ——COD_{Cr}与 COD_{Mn}换算值

X , Y , Z ——COD_{Mn}与 COD_{Cr}和 Cl 离子的监测

值。

表 1 鸭绿江低潮期 COD_{Cr}与 COD_{Mn}监测数据(第 1 组, mg/L)

COD _{Mn}	COD _{Cr}	氯量	COD _{Mn}	COD _{Cr}	Cl	COD _{Mn}	COD _{Cr}	氯量
3.28	12.40	2.98	3.18	12.57	6.20	6.40	20.40	7.94
2.82	8.74	3.00	2.58	8.45	6.45	4.35	12.77	7.94
2.86	7.90	3.00	4.04	11.12	6.45	10.88	31.42	8.19
3.20	7.90	3.00	2.15	6.00	6.54	4.89	16.89	8.19
2.67	7.90	3.00	3.65	10.71	6.70	3.03	7.83	8.19
3.05	7.90	3.00	3.65	11.54	6.95	4.43	14.42	8.44
2.67	7.90	3.00	8.27	23.20	6.95	5.75	15.24	8.44
2.78	8.32	3.00	3.61	11.00	6.95	5.20	16.89	8.44
2.74	8.32	3.00	6.11	19.98	6.95	2.93	8.40	8.44
3.05	7.90	3.00	3.73	10.71	6.95	6.49	22.03	8.68
2.74	7.90	3.00	4.47	13.18	7.20	5.94	17.14	8.68
2.61	8.40	3.47	3.35	10.09	7.20	8.39	28.43	8.93
2.73	7.60	3.47	6.88	21.40	7.24	4.12	11.12	8.93
2.58	7.00	3.97	3.08	11.20	7.34	21.07	67.00	9.68
4.84	14.40	4.47	8.43	24.20	7.44	8.27	24.00	9.93
4.64	15.60	4.96	3.27	10.09	7.44	6.84	19.99	10.17
3.24	10.40	4.96	2.92	10.09	7.69	5.24	15.24	10.42
2.80	7.75	4.96	3.00	8.40	7.69	2.58	8.45	12.90
3.10	9.79	5.40	3.81	9.89	7.69	24.94	81.60	13.90
2.67	7.80	5.71	4.58	15.24	7.69	8.77	34.40	14.89
3.55	11.83	5.71	4.51	14.42	7.74	8.04	29.38	17.37
2.95	8.24	5.95	4.04	16.27	7.94	12.53	46.10	17.37
5.35	14.69	5.96	4.58	16.07	7.94	12.72	36.00	38.21
5.50	14.69	6.20	3.18	11.12	7.94	8.51	28.56	38.71
3.53	12.98	6.20	6.09	22.85	7.94	4.66	15.36	6.35

表 2 复相关性及标准估计偏差统计指标

关系式	复相关系数	标准估计偏差
(1)	0.988 2	1.95
(2)	0.988 1	0.591

2.2 计算结果及验证

利用关系式(1)和(2)以及高潮期监测数据(见表 3),分别用 COD_{Cr}、Cl 离子浓度和 COD_{Mn}、Cl 离子浓度实测值为参数计算了 COD_{Mn} 与 COD_{Cr} 并与原监测数据进行了对比,利用 t 检验方法对实测值和计算

值进行了双份样检验,结果表明计算值与实测值间无显著性差异($\alpha = 0.05$)。计算结果及检验结果见表 3。

3 方法的适用性讨论

本方法旨在建立沿海混合水域及感潮江河等区域内 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 的对比换算关系,在一定的精度下提高数据的利用率,解决特定区域内 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 的可比性问题,不是为了取代任何一种分析方法。对于混合情况较好的区域或远离排污口的绝大部

表3 鸭绿江高潮期监测结果(第2组)、计算结果及统计验证监测/计算结果(mg/L)

监测/计算结果(mg/L)					
COD _{Mn}	COD _{Cr}	氯量	COD _{Mn}	COD _{Cr}	氯量
2.26/2.75	8.13/6.76	6.70	6.83/6.36	20.24/21.61	7.50
2.33/2.71	8.03/6.91	3.79	6.85/7.16	22.91/21.69	8.23
2.41/2.24	6.43/7.25	6.77	6.94/8.24	26.5/22.07	11.32
2.50/2.77	8.17/7.73	13.87	7.13/7.11	22.73/22.63	9.30
2.54/2.65	7.82/7.58	3.47	7.40/6.57	20.9/23.53	10.26
2.65/2.62	7.73/8.00	5.60	8.00/8.05	25.82/25.67	17.23
2.75/2.68	7.89/8.38	7.69	8.06/7.16	22.9/25.59	6.93
2.97/2.69	7.96/9.04	5.63	8.45/8.12	26.12/26.90	8.65
3.00/3.24	9.77/9.17	7.05	12.45/12.25	39.78/40.60	36.44
3.01/2.83	8.42/9.23	7.95	20.09/18.85	62.04/64.68	9.22
3.04/2.88	8.58/9.23	4.56	25.63/25.95	85.79/82.78	13.9
3.04/2.90	8.64/9.26	5.42	4.99/4.24	13.11/15.70	9.56
3.10/2.68	7.89/9.53	8.31	5.09/4.64	14.48/15.93	6.12
3.23/3.17	9.55/9.93	7.61	5.12/5.06	15.87/16.08	8.31
3.42/4.20	12.98/10.58	8.82	5.26/4.91	15.35/16.55	8.68
3.63/3.74	11.44/11.24	7.94	5.87/6.69	21.33/18.48	6.81
3.73/3.68	11.26/11.53	6.86	6.03/4.95	15.50/19.08	10.07
3.73/3.29	9.96/11.55	7.34	6.11/7.01	22.39/19.28	7.66
3.78/3.17	9.53/11.76	9.10	6.16/5.66	17.88/19.46	8.51
3.78/4.15	14.03/11.72	7.59	6.17/5.81	18.39/19.49	8.16
3.87/3.69	11.28/12.03	8.36	6.58/7.71	24.74/20.82	8.43
3.93/4.23	13.09/12.20	7.54	4.17/4.77	14.89/12.99	7.87
3.93/3.54	10.78/12.19	7.11	4.51/4.18	12.94/14.08	7.28
3.94/3.56	10.85/12.26	8.46	4.51/4.46	13.86/14.12	8.89
4.14/4.37	13.57/12.87	7.06	4.61/5.22	16.43/14.33	4.80
4.77/4.87	15.25/14.85	4.69	4.76/5.28	16.62/14.90	7.80

t-检验结论, $\alpha=0.05$, COD_{Cr}计算值与 COD_{Cr}实测值间无显著性差异($SD=1.81$), COD_{Mn}计算值与 COD_{Mn}实测值间无显著性差异($SD=0.55$)。

分基本固定的水域,可用(4)式表示:

$$y_i = k_i \cdot x_i + c_i \quad (4)$$

式中, k_i, c_i ——第 i 个源中水样 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 相关关系式中的斜率和截距

x ——第 i 个源中水样 COD_{Mn} 值

将(4)式代入(3)式可得:

$$Y = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n v_i \cdot (k_i \cdot x_i + c_i) \quad (5)$$

对于含有海水的混合水样,由于海水与陆源水质差异较大单独列出。(5)式可展开成如下形式:

$$Y = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n-1} v_i \cdot k_i \cdot x_i + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n-1} v_i \cdot c_i + \frac{1}{V} K_s \cdot v_s \cdot x_s \rightarrow$$

$$\leftarrow + \frac{1}{V} c_s \cdot v_s \quad (6)$$

式中, K_s, c_s ——纯海水的水样中, COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 相关关系式的斜率和截距为常数

x ——纯海水的水样中的 COD_{Mn} 数值为常数

v_s ——来源于纯海水的水样分体积

对于某些混合情况较好或含有的还原性组分差异不大的水域 k_i 可近似为常数,用 K 表示。

对于 COD_{Mn} 可用体积加权平均值表示为:

$$X = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n v_i \cdot x_i, x_{\bar{i}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n-1} v_i \cdot x_i + x_s \cdot \frac{v_s}{V}$$

$$\text{则: } \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n-1} v_i \cdot x_i = X - x_s \cdot \frac{v_s}{V}$$

代入(6)式中, k_i 用常数 K_1 代替,第一项可表示为:

分区域,以及对于各排污口排放的污染物组分差异不大的水域结果较好。现对方法的适用性进行如下分析。

碱性高锰酸钾指数法和酸性重铬酸钾法测定 COD_{Mn} 与 COD_{Cr}, 由于方法采用的氧化剂的氧化性及操作条件不同,两种方法得到两套数据;另外,不同水体中还原性组分不同决定了不同水样中 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 比值的不同;其三,在河口等混合水域还受到氯离子浓度的影响。

设某水体是由来自 N 个不同源的水均匀混合而成,将 COD 作为准保守指标处理,可按以下体积加权关系式讨论:

$$Y = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n v_i \cdot y_i \quad (3)$$

式中, Y ——水样 COD 值;
 V ——采取的水样的总体积;
 v_i ——水样中来自第 i 个源的水样的分体积; y ——第 i 个源中水样 COD_{Cr} 数值

对于确定的源或还原性组

$$\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n-1} v_i \cdot k_i \cdot x_i = K_1 \cdot x - K_1 \cdot x_s \cdot \frac{v_s}{v}$$

(6)式第二项简化为常数 C , 则可进一步简化成:

$$\begin{aligned} Y &= K_1 \cdot X - K_1 \cdot x_s \cdot \frac{v_s}{V} + C + \frac{v_s}{V} (k_s \cdot x_s + c_s) \\ &= K_1 \cdot X + C + \frac{v_s}{V} \cdot [(k_s - K_1) \cdot x_s + c_s] \end{aligned}$$

另外, 水样中含有的盐水比例 u/V 可近似看成与氯离子浓度成正比、可用氯离子浓度与常数的积 $\alpha \cdot K$ 表示, 则上式可简化成下式:

$$\begin{aligned} Y &= K \cdot X + C + Z \cdot K' \cdot [(k_s - K) \cdot x + c_s] \\ &= K \cdot X + K \cdot Z + C \end{aligned} \quad (7)$$

式中, $K_s = K' \cdot [(k_s - K) \cdot x + c_s]$

对于每组监测数据, COD_{Mn} 与 COD_{Cr} 和氯离子浓度的监测值分别用 X, Y, Z 表示。 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 换算值分别用 \dot{Y}, \dot{X} 表示。由(7)式可见:

$$\dot{Y} = K \cdot X + K \cdot Z + C \quad (8)$$

同理对换算 COD_{Mn} 可得:

$$\dot{X} = K_1 + K_2 \cdot Z + C \quad (9)$$

(9)式中 K_1, K_2, C 为用 COD_{Cr} 和氯离子浓度的监测值换算 COD_{Mn} 值的回归方程的回归系数。

由以上讨论可见, 采用(8), (9) 式的形式表示 COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 相关关系适合于: 混合情况较好或距排污口有一定距离、水团经过充分混合的区域; 含有的还原性组分差异不大的水域, 如鸭绿江断面监测可满足关系式(7); 由于(7)式充分考虑了陆源水与海水的差异, 采用 α 离子浓度作回归参数特别适合于海水与淡水混合水域。而对于污染物组分差异较大的不同排污口附近的水样式(6)的前两项不可以作如此简化, 因而计算值与监测值偏差大。另外, 对于不同的水域由于其还原性组分的差异, 导致回归系数有所差异。

参考文献

- 1 宋清. 定量分析中的误差和数据评价. 北京: 高等教育出版社, 1982. 126 ~ 137
- 2 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. (第3版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 354 ~ 356, 361, 287 ~ 289

(本文编辑: 张培新)