

TOC 与高锰酸盐指数(COD_{Mn})及 COD_{Cr} 的相关关系

Correlative Relation between TOC and COD_{Mn} and COD_{Cr}

马永才 韩永生 李 英 刘丽华 马丽巍 倪志强

(吉林市环境保护监测站 吉林 132001)

MA Yongcai, HAN Yongsheng, LI Ying, LIU Lihua, MA Liwei, NI Zhiqiang

Jilin City Environmental Protection Monitoring Station

摘 要: 总有机碳 (TOC) 是以碳的含量来表示水体中有机物质总量的综合指标, TOC 采用燃烧法将有机物全部氧化, 直接表示水体中有机物污染程度, 它与传统的 COD 相比能更客观、直接和准确, 由于技术的原因 COD_{Cr} 目前很难实现在线自动监测。而 TOC 具有分析快速、准确, 可实现在线自动监测等优点, 能更好地满足现代环境监测分析的需要。因此, 研究 COD 与 TOC 相关关系, 对实现水质自动监测具有重要意义。

TOC 与 COD_{Mn} 同为表示水体有机物污染程度的指标, 它们即有区别又有联系, 本文通过对松花江吉林江段 83 年到 98 年历年各断面 TOC 与 COD_{Mn} 监测数据统计, 用一元相关回归分析的方法, 得到 TOC 与 COD_{Mn} 之间的相关关系式, 对进一步推导 TOC 与 COD_{Cr} 之间换算系数, 可为水质自动监测提供科学依据。

1. 实验部分

深圳市锦贤科技有限公司 WWW.GENE-SEA.COM

1.1 药品、试剂和仪器

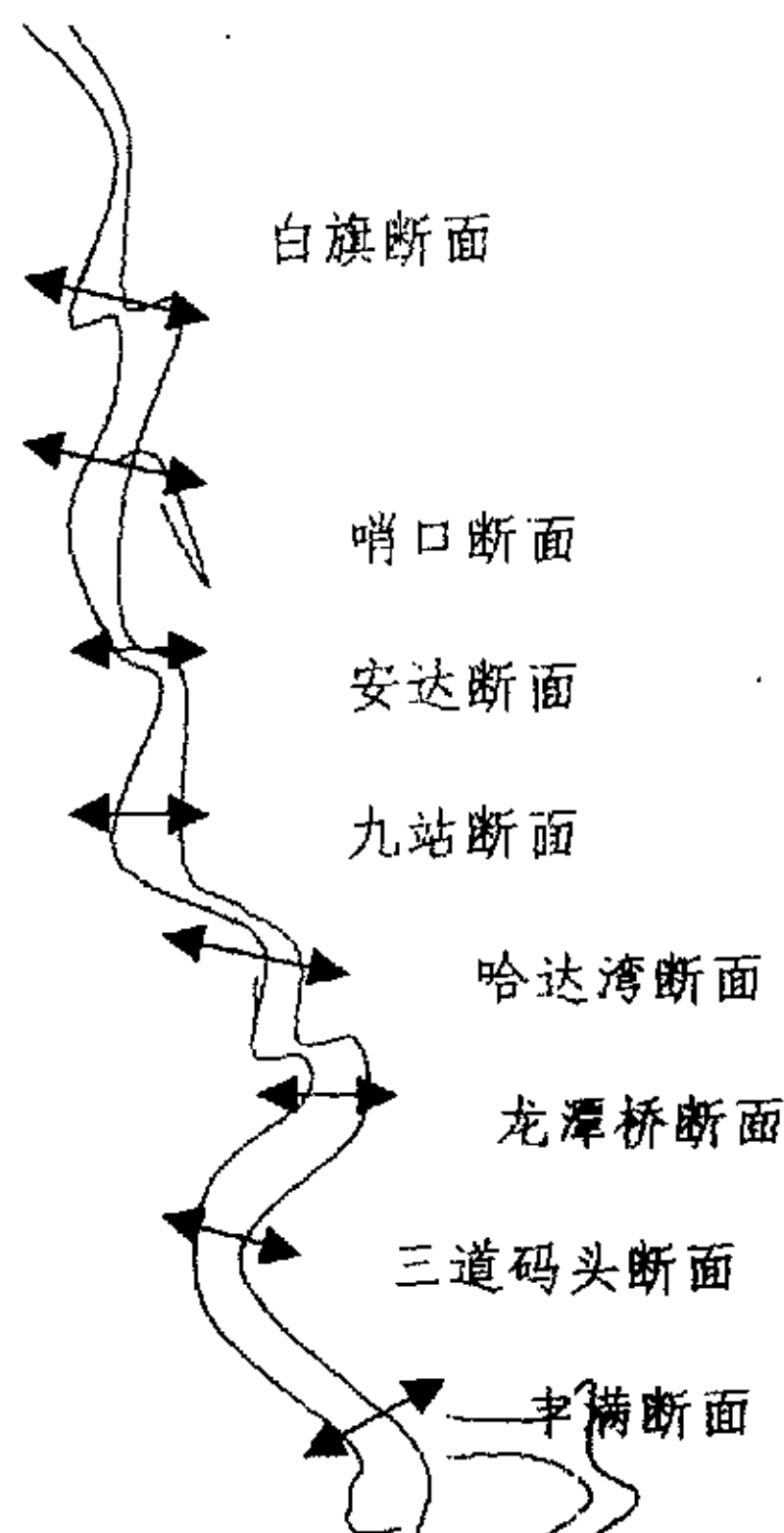
①仪器: 日本岛津 10B 型非分散红外吸收 TOC 分析仪, 沸水浴装置, 250ml 锥形瓶, 50ml 酸式滴定管, 定时钟。

②药品和试剂

邻苯二甲酸氢钾、无水碳酸钠; 高锰酸钾溶液 (0.1ml/L) 1+3 硫酸、草酸钠标准溶液 (0.1ml/L) [以上药品, 均为分析纯]

1.2 采样

二松吉林江段采样断面分布见右图, 吉林江段江水流向一般情况下受丰满水坝放流控制, 使中下游水流量变化幅度较大。每个断面设左、中、右三个采样点。从 83 年到 98 年 16 年间对各断面 6 次, 共计采样 96 次, 丰满断面



获得水样 288 个。

1.3 样品处理和分析

①水样处理：COD_{Mn} 水样采集后，加入硫酸使 PH<2，以抑制微生物活动。TOC 水样采集后，必须贮存于棕色玻璃瓶中加硫酸使 PH<2。

②分析方法

COD_{Mn} 以高锰酸钾为氧化剂，处理水样时所消耗的量以氧的 mg/L 来表示。（水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物消耗高锰酸钾）。

TOC：采用燃烧氧化—非分散红外吸收法。

2. 数据统计与相关关系分析 深圳市锦贤科技有限公司 WWW.GENE-SEA.COM

吉林江段 TOC 与 COD_{Mn} 监测数据统计方法为先计算断面均值再统计该年度断面均值，最后统计出 83 年—98 年，16 年内各断面总平均值。吉林江段各断面历年总平均值详见表 1。

表 1 吉林江段 83—98 年 TOC 和 COD_{Mn} 总均值表 单位：mg/L

断面名称	TOC	CODMn
丰满	7.29	5.20
三道码头	6.49	5.35
龙潭桥	8.21	5.25
哈达湾	13.03	11.52
九站	9.55	8.11
安达	8.23	8.54
哨口	10.89	8.44
白旗	8.41	7.02
平均值	9.01	7.43

相关关系分析

自变量 x 取某一值 x_i(i=1, 2, ..., n)时，测得因变量 y 的对应值为 y_i。如果 x 与 y 之间的关系呈直线趋势，则可用直线方程 y=a+bx 来描述二者的关系。

$$\text{根据最小二乘法确定 } a = \bar{y} - b\bar{x}, \quad b = \frac{S_{(xy)}}{S_{(xx)}}, \quad r = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)} \cdot S_{(yy)}}}$$

$$\text{式中, } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2,$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

假定 x 为 COD_{Mn} 值，y 为 TOC 值，将表 1 中 COD_{Mn} 和 TOC 的相关数据代入上面公式中求得：

$$a=2.63; \quad b=0.86; \quad r=0.8963$$

则 TOC 与 COD_{Mn} 之间的相关关系式为: $y_{TOC}=2.63+0.8x_{COD_{Mn}}$

相关系数的检验

在显著性水平 $\alpha=0.01$ 时, 自由度 $f=m-2=8-2=6$, 查相关系数临界值表 $\gamma(0.01, 6)=0.834$, 计算值 R 为 0.8963, 则 $\gamma(0.01, 6) < R$, 说明 TOC 与 COD_{Mn} 之间存在线性关系, 相关关系式成立。

3. 比例系数估算

深圳市锦贤科技有限公司 WWW.GENE-SEA.COM

表 2 和 3 分别表示用 TOC 估算 COD_{Mn} 和 COD_{Cr} 的误差统计分析结果。如果用简单比例法计算 COD_{Mn} (高锰酸盐指数) 与 TOC, 则有:

$$COD_{Mn}=TOC \cdot \alpha =0.82 \cdot TOC$$

表 2 用 TOC 估算 COD_{Mn} 的误差统计

断面名称	TOC	0.82×TOC	COD_{Mn}	误差
丰满	7.29	5.98	5.20	+0.78
三道码头	6.49	5.32	5.35	+0.03
龙潭桥	8.21	6.73	5.25	+1.48
哈达湾	13.08	10.68	11.52	0.84
九站	9.55	7.83	8.11	-0.28
安达	8.23	6.75	8.54	-1.79
哨口	10.89	8.92	8.44	+0.48
白旗	8.41	6.90	7.02	-0.12
平均	9.01	7.39	7.43	-0.04

表 3 用 TOC 估算 COD_{Cr} 的误差统计

断面名称	TOC	2.2×TOC	$COD_{Cr}(COD_{Mn} \times 2.7)$	误差
丰满	7.29	16.26	14.04	2.22
三道码头	6.49	14.47	14.44	0.03
龙潭桥	8.21	18.31	14.18	4.14
哈达湾	10.68	29.06	31.11	-2.05
九站	9.55	21.30	21.90	-0.60
安达	8.23	18.35	23.01	4.66
哨口	10.89	24.28	22.79	1.49
白旗	8.41	18.75	18.95	-0.20
平均	9.01	20.10	20.05	0.05

经多次验证二松江吉林江段 COD_{Cr} 和 COD_{Mn} (高锰酸盐指数) 有较好相关关系, 它们简单换

算关系为:

$$\begin{aligned} COD_{cr} &= \beta \cdot COD_{Mn} = \beta(\alpha \cdot TOC) = \beta \cdot \alpha \cdot TOC = 2.7 \times 0.82 TOC \\ &= 2.2 \times TOC \end{aligned}$$

从上面计算可以看出, TOC 和高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 的换算系数为 0.82。从理论上讲, COD 是用消耗的 O_2 表示耗氧量, 而 TOC 是用 C 来表示耗氧量; 二者比例为 $O_2/C=32/12=2.7$, 而从二松吉林江段十几年的数据计算, TOC 和 COD_{cr} 换算系数为 2.2, 略低于理论换算系数 2.7, 这是由于二松吉林江段水污染组成造成高锰酸钾氧化的充分形成的, 对于特定水体而言, 这个换算系数, 用 TOC 数据估算 COD_{cr} , 还是能够满足要求的。

4. 结果与讨论

深圳市锦贤科技有限公司 WWW.GENE-SEA.COM

本文从十几年监测数据得出回归曲线可以看出 TOC 和 COD_{Mn} 相关系数在 0.8 以上, TOC 和 COD_{cr} 换算系数为 2.2, 略低于理论换算系数, TOC 和高锰酸盐指数换算系数为 0.8。用相关分析的方法来分析松花江吉林江段水体中 TOC 与 COD_{Mn} 两者之间的相关关系是科学的、合理的, 所得到的经验公式是具有代表性的。因而也从侧面反映出近十几年来, 松花江吉林江段水体中有机物污染程度具有相对的稳定性。用 TOC 表示水体中有机物污染程度更具代表性和真实性。由于 TOC 可以由仪器分析方法进行, 能实现连续自动化在线监测, 因此采用 TOC 来表征地面水水质有机污染是科学可行的。这对实现水环境质量自动化监测具有重大意义。

参考文献

1. 吉林市环境保护监测站, 二松江环境容量的研究
2. 中国环境科学出版社, 水和废水监测分析方法
3. 吉林省环境监测中心站, 环境监测与质量保证讲义

Correlative Relation between TOC and COD_{Mn} and COD_{cr}

ABSTRACT TOC express integrated guide of organic compound in the water by content of carbon. TOC oxygenate organic compound by the burning way. It can direct express organic compound's contaminants conco in the water. It is more objective and more direct and more exact than COD. COD_{cr} is difficult to realize on-line automonitor because of technical reason. But TOC can be. So it is very important to realize on-line automonitor that researching connection between COD and TOC.

TOC and COD_{Mn} all express guide of organic compound contaminants conco in the water. They are different and realized. We can find the correlative relation between TOC and COD_{Mn} by stating the data of every point in Songhua River from 1983 to 1998. We also can find the conversion coefficient between TOC and COD_{cr} . So it can supply scientific bases for water quality automonitor.