

环境污染治理设施运营培训国家统一教材

水污染

连续自动监测系统 运行管理

(试用)

● 环境保护部科技标准司 组织编写



化学工业出版社

环境污染治理设施运营培训国家统一教材

水污染

连续自动监测系统 运行管理

(试用)

● 环境保护部科技标准司 组织编写



化学工业出版社

· 北京 ·

伴随着环境信息化的进程,全自动在线水质监测系统的应用越来越广泛,这就要求有一大批水质在线监测运营的专业技术人才,能熟悉了解水质监测仪的原理和结构,能熟练操作并维修在线水质检测仪,保证水质监测系统的正常运转。

本书面向水质分析仪运营和维护人员,系统介绍了包括化学需氧量(COD)、氮、磷、重金属、浊度、pH值、电导率等的一系列水质分析方法,在线监测仪器原理与操作,水质监测实验室质量控制,水质在线监测仪器运营管理以及水质自动监测方面的法律法规与规范。

本书可作为水质分析仪运营和维护人员的培训教材,也可供从事水质在线自动监测系统研究的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

水污染连续自动监测系统运行管理/环境保护部科技
标准司组织编写. —北京:化学工业出版社,2008.6

ISBN 978-7-122-03348-2

I. 水… II. 环… III. 水污染-自动化监测系统-管理
IV. X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 102186 号

责任编辑:王 斌 汲永臻
责任校对:陶燕华

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 476 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00 元

京 北 版权所有 违者必究

水污染连续自动监测系统运行管理培训教材

编委会名单

主任委员：赵英民

副主任委员：焦志延 魏山峰 胥树凡 王开宇

编委会成员：赵英民 焦志延 魏山峰 胥树凡
王开宇 洪少贤 李向农 刘来红

本书编写人员名单

主 编：滕恩江

副主编：孙海林 贾 宁 杨 凯

编 者（按姓氏笔画排序）：

王 强	王春艺	王晓慧	朱媛媛	刘 伟	孙海林
苏清柱	李晓红	杨 凯	迟 郢	张 岩	金大建
柳 枫	洪陵成	贾 宁	郭 伟	鲍自然	滕恩江

序

党中央、国务院一直高度重视环境保护。进入新世纪，特别是“十六大”、“十七大”以来，党中央将增强可持续发展能力，改善环境作为全面建设小康社会的目标之一，并提出树立和落实科学发展观，构建社会主义和谐社会，强调建设社会主义生态文明。为贯彻落实《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》、《国务院关于大力推进职业教育改革与发展的决定》精神，建立污染治理长效机制，提高环境污染治理设施运营管理水平，促进环境服务业的发展，自2005年以来环境保护部着手开展环境污染治理设施运营培训并下发了《关于开展环境污染治理设施运营培训工作的通知》，为配合培训工作的实施，环境保护部科技标准司组织编写了系列培训教材。

自1998年试点开展环境污染治理设施运营工作以来，全国已有上千家单位从事环境污染治理设施运营服务业。市场化、企业化、专业化的运营管理模式，对于提高环保投资效益、保证环境保护设施正常运行、促进环境污染治理服务业发展、提高环境保护部门对设施运营的监管水平发挥了重要作用。“十一五”国务院提出了节能减排约束性指标，为提高污染物的达标排放率，环境保护部将继续大力推进污染治理设施的市场化、专业化运营，对运营操作人员进行专业化培训是其中的一个重要内容。

培养自动连续监测技能型人才，能够保障在线监测系统正常稳定地运行，降低运行成本，规范运行管理和操作，使管理部门准确、及时地监控污染物处理效果，防范环境污染事故的发生。《水污染连续自动监测系统运行管理》（试用）的及时出版，必将为环境污染治理设施运营培训工作的顺利开展打下良好的基础。

相信本书将对我国环境污染治理设施运营服务业的发展起到极大的推动作用。

赵英民
2008年7月

目 录

0 引言	1
1 水质监测分析方法	4
1.1 化学需氧量 (COD _{Cr})	4
1.1.1 COD _{Cr} 的定义和意义	4
1.1.2 实验室测量方法	5
1.1.3 容易出现的问题和注意点	7
1.2 高锰酸盐指数	7
1.2.1 酸性高锰酸钾法	8
1.2.2 碱性高锰酸钾法	10
1.2.3 COD _{Cr} 与 COD _{Mn} 的相关关系	11
1.3 氨氮	12
1.3.1 概述	12
1.3.2 样品的获取、保存和预处理	13
1.3.3 实验室测量方法	14
1.4 总氮	19
1.4.1 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法概述	19
1.4.2 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法原理	19
1.4.3 分析方法及步骤	19
1.4.4 精密度与准确度	22
1.4.5 注意事项	22
1.5 总磷	22
1.5.1 概述	22
1.5.2 样品的获取、保存和预处理	24
1.5.3 过硫酸钾-钼蓝法	24
1.6 总有机碳 (TOC)	26
1.6.1 总有机碳的定义	26
1.6.2 总有机碳的物理化学意义	27
1.6.3 燃烧氧化-非分散红外吸收法的适用范围	27
1.6.4 测定方法	27

1.6.5	测量方法	28
1.7	铜	29
1.7.1	概述	29
1.7.2	水样的保存与预处理	30
1.7.3	二乙基二硫代氨基甲酸钠萃取光度法	30
1.7.4	2,9-二甲基 1,10-菲啰啉分光光度法	33
1.8	铬	36
1.8.1	概述	36
1.8.2	水样的采集与保存	37
1.8.3	分离与预处理技术	37
1.8.4	二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬	39
1.8.5	分光光度法测定总铬	40
1.9	汞	41
1.9.1	概述	41
1.9.2	监测方法概述	42
1.9.3	样品的采集、保存	43
1.9.4	冷原子吸收法	45
1.9.5	冷原子荧光法	46
1.10	pH 值	47
1.10.1	概述	47
1.10.2	pH 的定义和说明	47
1.10.3	测定方法	48
1.10.4	测量 pH 的电极系统	49
1.10.5	pH 电位计	50
1.10.6	试剂	50
1.10.7	测量中应注意的问题	51
1.11	水质溶解氧的测定	51
1.11.1	概述	51
1.11.2	碘量法	52
1.11.3	电化学探头法	56
1.12	浊度	58
1.12.1	概述	58
1.12.2	分光光度法	58
1.12.3	目视比浊法	59
1.13	电导率	61

1.13.1	概述	61
1.13.2	便携式电导率仪法	61
1.13.3	实验室电导率仪法	62
2 在线监测仪器原理与操作		
2.1	自动监测系统	65
2.1.1	自动监测系统的分类及其优缺点	65
2.1.2	自动监测系统的设计思路及对监测结果的影响	66
2.1.3	自动监测系统的基本分析原理及对监测结果的影响	67
2.1.4	自动监测系统的操作使用	67
2.1.5	自动监测系统分析曲线的标定	68
2.2	COD 标准分析方法仪器设备	68
2.2.1	重铬酸盐法	68
2.2.2	电化学氧化法	74
2.2.3	相关系数法	77
2.3	氨氮分析仪器设备	77
2.3.1	比色法	77
2.3.2	滴定法	81
2.3.3	电极法	83
2.4	TOC 分析仪器设备	87
2.4.1	干法	87
2.4.2	湿法	90
2.5	总氮分析仪器设备	91
2.5.1	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法的原理	91
2.5.2	仪器设备的操作	92
2.6	总磷分析仪器设备	94
2.6.1	钼酸铵分光光度法的原理	94
2.6.2	仪器工作原理	94
2.6.3	仪器设备的操作	95
2.7	pH 测量仪器设备	97
2.7.1	玻璃电极法的原理	97
2.7.2	仪器设备的操作	98
2.8	电导率测量仪器设备	100
2.8.1	电极法的原理	100
2.8.2	仪器设备的操作	101

10	2.9	溶解氧测量仪器设备	102
10	2.9.1	膜电极法的原理	102
30	2.9.2	仪器设备的操作	103
	2.10	浊度测量仪器设备	105
20	2.10.1	透过散射方式和表面散射法的原理	105
20	2.10.2	仪器设备的操作使用	106
20	2.11	UV 仪	107
30	2.11.1	UV 仪基本原理	107
70	2.11.2	仪器设备的操作	108
70	2.12	总铜、总锌、总镉、总铅分析仪	111
80	2.12.1	2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法原理	111
30	2.12.2	双硫脲分光光度法测定锌的原理	111
80	2.12.3	电极法测定总镉的原理	112
47	2.12.4	电极法测定总铅的原理	112
77	2.12.5	仪器主要部件构成及作用	112
77	2.12.6	仪器设备的操作	113
77	2.13	高锰酸盐指数在线分析仪	116
18	2.13.1	高锰酸盐指数在线分析仪工作原理	116
38	2.13.2	仪器设备的操作	118
78	2.14	六价铬在线分析仪	119
78	2.14.1	六价铬在线分析仪工作原理	119
00	2.14.2	六价铬在线分析仪的操作	120
10	2.15	硫化物在线分析仪	121
10	2.15.1	硫化物在线分析仪工作原理	121
30	2.15.2	仪器设备的操作	121
40	2.16	砷在线分析仪	122
40	2.16.1	砷在线分析仪原理	122
40	2.16.2	仪器设备的操作	122
20	2.17	亚硝酸盐氮在线分析仪	123
70	2.17.1	光度法	123
70	2.17.2	仪器设备的操作	123
80	2.18	水中油在线分析仪	124
001	2.18.1	水中油在线分析仪工作原理	124
001	2.18.2	仪器设备的操作	125
10	2.19	氰化物在线分析仪	126

2.19.1	氰化物在线分析仪工作原理	126
2.19.2	仪器设备的操作	126
2.20	水质采样器	127
2.20.1	水质采样器工作原理	127
2.20.2	仪器设备的操作	127
2.21	流量计	129
2.21.1	超声波明渠流量计原理	129
2.21.2	仪器的操作使用	130
3	环境水质监测实验室质量控制	132
3.1	水质监测采样质量保证与质量控制	132
3.1.1	水质监测频率和监测项目	132
3.1.2	水样的采集和保护	138
3.1.3	测定前的准备	142
3.2	水质监测实验室基础	148
3.2.1	分析仪器	148
3.2.2	化学试剂与试液	155
3.2.3	实验室操作技术	159
3.3	水质监测实验室质量保证与质量控制	161
3.3.1	标准分析方法与分析方法的标准化	161
3.3.2	数据处理与检验	165
3.3.3	实验室质量控制	172
4	水质在线自动监测仪器运营管理	181
4.1	概述	181
4.1.1	运营管理的意义	181
4.1.2	环境保护设施专门运营单位资质认定	181
4.1.3	常见运营模式与责任划分	183
4.2	运营公司的基本要素	185
4.2.1	人力资源	185
4.2.2	物力资源	185
4.2.3	财力资源	188
4.2.4	知识资源	188
4.3	运营公司的日常管理	189
4.3.1	总体要求	189

4.3.2	运行与日常维护	194
4.3.3	表格汇总	204
4.4	维修维护常识	214
4.4.1	基本常识	214
4.4.2	COD 在线自动监测仪常见故障分析与排除	216
4.4.3	氨气敏电极的安装与更换	219
4.4.4	氨氮在线自动监测仪故障分析	221
4.4.5	流量槽的选择与安装	222
5	法律法规与规范	226
5.1	法律法规	226
5.1.1	环境污染治理设施运营资质许可管理办法	226
5.1.2	环境污染治理设施运营资质单位年度考核内容及程序	231
5.1.3	环境污染治理设施运营资质分级分类标准 (试行)	232
5.1.4	国家环保总局令第 28 号	238
5.2	技术规范	241
5.2.1	水污染源在线监测系统安装技术规范 (试行)	241
5.2.2	仪器设备主要技术指标	243
5.2.3	监测站房与仪器设备安装技术要求	249
5.2.4	水污染源在线监测系统验收技术规范 (试行)	252
5.2.5	水污染源在线监测数据有效性判别技术规范 (试行)	262
5.2.6	水污染源在线监测系统运行与考核技术规范 (试行)	267
5.2.7	污染源在线自动监控 (监测) 系统数据传输标准	274
5.3	废水排放标准	287
5.3.1	污水综合排放标准 (GB 8978—1996)	287
5.3.2	煤炭工业污染物排放标准 (GB 20462—2006)	289
5.3.3	医疗机构水污染物排放标准 (GB 18466—2005)	290
5.3.4	啤酒工业污染物排放标准 (GB 19821—2005)	293
5.3.5	纺织染整工业水污染物排放标准 (GB 4287—1992)	293
5.3.6	肉类加工工业水污染物排放标准 (GB 13457—92)	295
5.3.7	磷肥工业水污染物排放标准 (GB 15580—1995)	295
5.3.8	钢铁工业水污染物排放标准 (GB 13456—92)	297
5.3.9	城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918—2002)	301
5.3.10	造纸工业水污染物排放标准 (GB 3544—2001)	302
5.3.11	合成氨工业水污染物排放标准 (GB 13458—2001)	302

5.3.12	柠檬酸工业污染物排放标准 (GB 19430—2004)	304
5.3.13	味精工业污染物排放标准 (GB 19431—2004)	304
5.3.14	畜禽养殖业污染物排放标准 (GB 18596—2001)	305
附录		306
附录 A	循环冗余校验 (CRC) 算法	306
附录 B	常用部分污染物相关参数编码表	306
附录 C	各条指令通讯过程示例	310

0 引言

近年来,我国大规模开展了水环境整治工作,经过努力已取得了阶段性成果,部分河段水质有所改善。但是,由于历史的原因,我国水环境问题比较复杂,在现有经济技术条件下,解决水环境问题需要经过一个缓慢的过程。因此,在今后相当长的时期内,水污染问题仍将十分严重。

面对这样的现状,水质在线检测工作越来越受到环保部门的重视。为了能够及时全面地掌握主要流域重点断面水体的水质状况,预警或预报重大(流域性)水质污染事故,从1999年9月开始至2003年12月,原国家环保总局在松花江、辽河、海河、黄河、淮河、长江、珠江、太湖、巢湖、滇池等流域建设了82个水质自动监测站(中国环境监测总站)。监测项目为五参数(水温、pH、DO、TB、EC)、高锰酸盐指数、氨氮和TOC 8项指标。目前,各流域水质自动监测数据通过拨号上网和卫星地面接收两种方式进行传输,水质自动监测站的建设和水质周报的发布,使各级环境保护部门能够更好地掌握重点流域省界断面污染物排放总量的变化趋势,监督总量控制制度的落实情况,对提高我国水质监测技术的现代化、水质监测信息管理的科学化、重大水质污染事故预报预警的自动化水平,对国家环境保护决策部门及时做出有效的水污染防治和管理对策等方面均具有重要的意义。

推进污染源自动监控,不仅仅是为了方便地获得相关数据,更重要的是快捷地对排污企业实施监管,有利于对重大环境污染事故及时采取预防和应急措施,同时也可以降低环境执法成本,提高执法监察效能。

水质自动监控系统的建设和管理依托水质监测、自动控制、计算机、电子、通信等多个领域的技术,是一项复杂的系统工程。该系统的重要组成部分包括数据收集子系统(污染源在线自动监控、监测系统)和信息综合子系统(数据传输和接口标准技术规范)。

数据收集子系统是污染治理设施的组成部分,包括在污染源现场安装的污染物排放监控监测仪器(COD、TOC、pH等水污染物在线监测分析仪)、流量(速)计、污染治理设施运行记录仪(黑匣子)和数据采集传输仪(用于数据的存储、加密,数据包转发、接收以及报警、反控)等自动监控仪器,简称现场机。

信息综合子系统包括计算机信息终端设备、监控中心系统(污染源自动监控中心

信息管理软件和数据库等), 简称上位机。污染源自动监控工作的开展已经有十几年的历史, 现在已实现了 COD、氨氮等主要水质污染因子现场自动监测分析、无线传输、远程控制和实时报警, 为环保部门增强科学监管能力、提高环境执法效能发挥了积极作用。

各级环保部门已建立了不同规模的监控中心 84 个。全国 113 个重点城市环保部门累计投入资金 5.1 亿元建设自动监控系统, 每年投入 4300 万元用于运行管理, 污染源自动监控系统建设已初具规模。

从 2002 年开始, 江浙交界处吴江盛泽地区的主要污水站安装了在线监测仪器, 并通过自动监控系统同国家环保总局和地方环保部门实现了联网。在国家环保总局通过远程监控软件, 就可以随时掌握盛泽地区主要污染源的基本排放数据 (污水日排放量、COD 实时浓度和日均排放量等), 为国家环保总局实时掌握环境敏感地区的重点污染源排放情况提供了可靠资料。厦门市在全国率先实现了对全市范围内污水处理厂和重点水污染源主要污染物的自动监控, 江苏如皋市对污水处理厂 (采用 BOT 模式建设) 每天处理污水的水质和水量进行了自动监控, 水质污染源自动监控已经成为城市环境监管体系中不可缺少的组成部分。

伴随着环境信息化的进程, 全自动在线水质监测系统的应用越来越广泛, 这就要求有一大批水质在线监测运营的专业技术人才, 能熟悉了解水质监测仪的原理和结构, 能熟练操作并维修此类在线水质检测仪, 保证水质监测系统的正常运转。《水质在线监测运营培训教材》的编撰正是面向水质分析仪运营和维护人员, 全书分为以下五个部分。

(1) 水质监测分析方法

国家环保总局领导下编写的《水和废水监测分析方法》(第三版) 是一本水质监测的统一操作规程, 在推荐的两百余个方法中, 包括了 60 多个国家水质标准分析方法和百余个统一分析方法。为了使水质分析仪器运营和维护人员更好地理解和掌握书中描述的分析方法, 本书进一步对这些操作方法中的注意事项, 可能存在的干扰及消除方法等进行了介绍, 希望可以为水质分析仪器运营和维护人员在实际水样分析中遇到的一些问题提供解答, 同时更好地理解水质监测仪的化学反应原理。

(2) 在线监测仪器原理与操作

环境监测是环境管理的基础, 并为环境管理提供技术支持, 随着我国环境保护工作的发展, 我国环境监测技术也取得了较大的进步, 环境监测仪器生产形成了一定的规模。水质监测及监测仪器发展趋势为: ①以目前人工采样和实验室分析为主, 向自动化、智能化和网络化为主的监测方向发展; ②由劳动密集型向技术密集型方向发展; ③由较窄领域监测向全方位领域监测的方向发展; ④由单纯的地面环境监测向与遥感环境监测相结合的方向发展; ⑤环境监测仪器将向高质量、多功能、集成化、自动化、系统化和智能化的方面发展; ⑥环境监测仪器向物理、化学、生物、电子、光

学等技术综合应用的高技术领域发展。

本书主要介绍了一些常见的水质自动在线分析仪的原理、结构、操作方法、故障及排除方法等,是水质在线监测运营中需要掌握的关键内容。

(3) 环境水质监测实验室质量控制

为了获得质量可靠的监测结果,世界各国都在积极制定和推行质量保证计划,正如工业产品的质量必须达到质量要求才能取得生产许可,环境监测结果的良好质量必然是在切实执行质量保证计划的基础上方能达到。只有取得合乎质量要求的监测结果,才能正确的指导环境评价、环境管理和环境治理的行动,摆脱因对环境状况的盲目性所造成的不良后果。

(4) 水质在线监测仪器运营管理

环保设施运营市场化,是彻底打破原有的计划经济管理模式,实现环保设施的社会化投资、专业化建设、市场化运营、规范化管理、规模化发展的目标。可以加强对环境保护设施运行状况的监督,提高环境保护设施运行管理的水平,发挥环境保护投资效益,促进环境保护设施运营的市场化。

运营市场化给污染企业、环保运营公司乃至环保执法部门都带来诸多好处。在污染企业里,由于环保专业人员较少,在运营质量上便大打折扣,不仅运营费用较高,而且常常出现超标排污的现象。

当专业运营公司接管了污染企业环保设施的运营“大权”后,不仅要受到环保部门的监管检查,也要受到污染企业的全天候监管。作为专业运营公司来说,要想在环保设施运营市场上站稳脚跟,进而不断扩大自己的“领地”,就必须把环保设施管好开足,充分发挥好污染治理的投资效能,一心一意呵护好自己的“主业”。

运营市场化使得污染企业和代运营单位真正实现了“双赢”。

(5) 法律法规与规范

为加强对环境保护设施运行状况的监督,提高环境保护设施运行管理的水平,发挥环境保护投资效益,促进环境保护设施运营的市场化,根据国务院关于国家环境保护总局建立和组织实施环境保护资质认可制度职能的规定,制定了《环境污染治理设施运营资质许可管理办法》,规定了申请《环境保护设施运营资质证书》的要求和程序。为了促进自动监测(监控)的发展,实现环保信息化,更深层次地挖掘数据资源的应用,让自动监测(监控)环境保护工作中发挥更大的作用,国家相继颁布和实施了一系列的规范和标准,并对行业涉及的相关单位及产品进行了系统的认证。相关规范及标准有《水污染源在线监测系统安装技术规范》、《水污染源在线监测系统验收技术规范》、《水污染源在线监测数据有效性判别技术规范》、《水污染源在线监测系统运行与考核技术规范》、《污染源在线自动监控(监测)系统数据传输标准》等。本书收录了这些法律法规和技术规范,为水质分析仪运营和维护人员提供参考。

1 水质监测分析方法

1.1 化学需氧量 (COD_{Cr})

1.1.1 COD_{Cr}的定义和意义

1.1.1.1 COD_{Cr}定义

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, 简称 COD), 是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量, 结果折算成氧的量 (以 mg/L 计)。

化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度, 水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的, 因此化学需氧量也作为有机物相对含量的指标之一, 但只能反映能被氧化的有机污染, 不能反映多环芳烃、PCB, 二噁英类等的污染状况。

COD 的定量方法因氧化剂的种类和浓度、氧化酸度、反应温度、时间及催化剂的有无等条件的不同而出现不同的结果。另一方面, 在同样条件下也会因水体中还原性物质的种类与浓度不同而呈现不同的氧化程度。化学需氧量是一个条件性指标, 必须严格按操作步骤进行。对于 COD 来说, 它并不是单一含义的指标, 随着测定方法的不同, 测定值也不同, 它是水体中受还原性物质污染的综合指标, 主要是水体受有机物污染的综合指标。

COD_{Cr}是我国实施排放总量控制的指标之一, 是指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量, 以氧的 mg/L 来表示。

1.1.1.2 测 COD 的意义

水中的氧气含量不足, 会使水中生物大量死亡。测量水中的溶解氧 (DO), 是为了了解水中有多少氧存在。污染物进入水体后会自行消解成最简单的结构, 这一过程需消耗氧气来完成。若水中氧被消耗完, 则水体发臭。化学耗氧量 (COD) 这个指标是为了了解水中的污染物将要消耗多少氧。这个指标从字面上讲, 它不是问水体中的有机物是多少, 也不是问有毒物是多少, 只是问进入水体的污染物将要消耗多少氧。溶解氧的消失会破坏环境和生物群落的平衡并带来不良影响, 从而引起水体恶化。

1.1.2 实验室测量方法

1.1.2.1 COD_{Cr}的测量原理

在强酸性溶液中，用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵的用量算出水中还原性物质消耗氧的量。

1.1.2.2 硫酸根的催化作用

为了促使水中还原性物质充分氧化，需要加入硫酸银作催化剂，为使硫酸银分布均匀，常将其定量加入浓硫酸中，待其全部溶解后（约需 2d）使用。

可推断出硫酸银的催化机理为：有机物中含羟基的化合物在强酸性介质中首先铬酸钾氧化羧酸。这时，生成的脂肪酸与硫酸银作用生成脂肪酸银，由于银原子的作用，使易断裂而生成二氧化碳和水，并进一步生成新的脂肪酸银，其碳原子要较前者少一个，循环重复，逐步使有机物全部氧化成二氧化碳和水。

1.1.2.3 干扰及其消除——加入硫酸汞的作用

酸性重铬酸钾氧化性很强，可氧化大部分有机物，加入硫酸银作催化剂时，直链脂肪族化合物可完全被氧化，而芳香族有机物却不容易被氧化，吡啶不被氧化，挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化，并且能与硫酸银作用产生沉淀，影响测定结果，故在回流前向水样中加入硫酸汞，使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 1000mg/L 的样品应先作定量稀释，使含量降低至 1000mg/L 以下，再行测定。

1.1.2.4 方法的适用范围

用 0.25mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50mg/L 的 COD 值，未经稀释水样的测定上限是 700mg/L，用 0.025mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定 5~50mg/L 的 COD 值，但低于 10mg/L 时测量准确度较差。

1.1.2.5 回流装置

带 250mL 锥形瓶的全玻璃回流装置见图 1-1。（如取样量在 30mL 以上，采用 500mL 锥形瓶的全回流装置）。

1.1.2.6 试剂配制

（1）重铬酸钾标准溶液（ $1/6K_2CrO_7 = 0.2500mol/L$ ）称取预先在 120℃ 烘干 2h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，稀释至标线，摇匀。

（2）亚铁铵指示液 称取 1.458g 邻菲咯啉（ $C_{12}H_8N_2$ ）定 COD 的回流装置

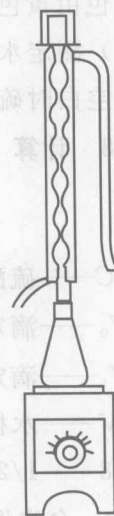


图 1-1 重铬酸钾法测