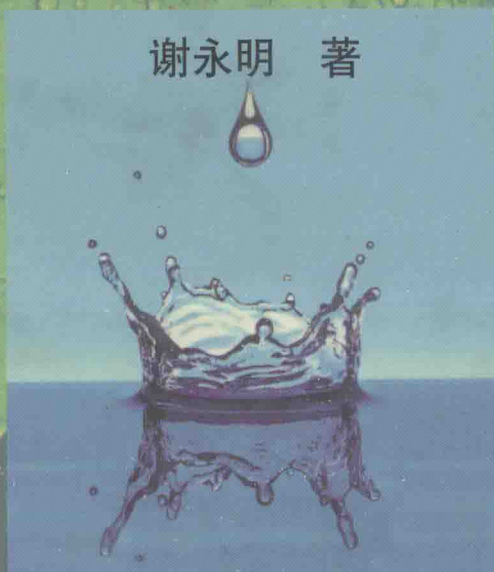


Symposium on Scientific
Research in Aquatic Environment

水环境科学研究

(论文集)

谢永明 著



中国科学技术出版社

China Science & Technology Press

Symposium on Scientific Research in Aquatic Environment

水环境科学研究 (论文集)

谢永明 著

Xie Yongming



中国科学技术出版社

China Science & Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

水环境科学研究:论文集/谢永明著. - 北京:中国科学技术出版社, 1999. 7

ISBN 7-5046-2707-0

I. 水… II. 谢 III. 水环境-研究-文集 IV. X21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 33014 号

中国科学技术出版社出版

北京海淀区白石桥路 32 号 邮政编码:100081

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京地大彩印厂印刷

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 16.625 字数:373 千字

1999 年 9 月第 1 版 1999 年 9 月第 1 次印刷

印数:1-300 册 定价:48.00 元

内 容 简 介

本论文集是作者从公开发表的 40 余篇论文中挑选出来的。全面地介绍了作者所从事的科学研究,其中环境化学分析方法研究论文有 6 篇;其余为水污染动力学和水质模型基础理论研究、水质模型建立和应用中的理论问题,为正确地建立环境水质模型和模型中的参数确定提供科学基础和依据。本论文集不仅对环境水质模型、参数估计及水质模型应用研究中涉及河流、湖泊和水库的水质模型问题进行了详细研究,还就模型中的参数估计进行了详细的探讨。同时,作者还把在报刊上发表的综合性文章,特别是中国和世界主要环境问题的论述奉献给读者,使读者增加一点新鲜感。

编 者	黄 健 强
副 编	林 国 强
审 稿	王 文 文
英 译	黄 健 强
本 书 形	黄 健 强

序 言

当今世界,几乎所有的国家,都有一个共同的认识:必须依靠科学技术才能够推动社会和经济的可持续发展,科学技术已经成为生产力发展的决定因素,正如邓小平指出的那样,科学技术是生产力,而且是第一生产力,最终可能是科学解决问题。社会经济的发展离不开科学,环境问题的解决同样也需要科学。

中国的环境科学研究始于 70 年代,作为科技工作的重要组成部分,环境科学研究工作得到了国家的重视。针对一些重大环境科研课题,中国制定了环境保护科研规划和计划,组织力量进行科技攻关,开展了区域环境污染综合防治研究、环境背景值和环境容量、污染治理技术及全球性环境问题的研究。当前,中国的环境保护形势还相当严峻,江河湖库水域普遍受到不同程度的污染,工业发达的城镇水污染尤为突出。防治水源污染是“九五”期间全国性重点工作,是当务之急。重点治理的目标是淮河、海河、辽河、太湖、巢湖、滇池。因此,我们要认真实施科教兴国战略,提高科技进步在环境保护中的贡献率,要把重点放在开发污染防治、清洁生产和环保高新技术上,同时,也要加强环境科学基础性研究。

从自然科学的角度,研究物质在环境中的迁移转化规律是环境科学的重要内容。环境化学分析方法研究、水污染动力学和水质模型基础理论研究正是作者 20 多年在环境科学领域研究的具体实践。

本研究文集的论文是从作者公开发表的 40 多篇论文中挑选出来的,代表了作者在环境科学研究中的精华,也体现了作者孜孜不倦的科学研究精神。

舒松荣

1997 年 12 月 11 日

Preface

In today's world, there is a common sense in almost all the countries, that is, we must rely on sciences and technologies to promote the sustainable development of society and economy. Sciences and technologies have become the decisive factor for the development of productive forces. Just as the late Chairman Deng Xiaoping had pointed out, sciences and technologies are the first productive force, which could scientifically solve the problem. The development of society and economy depends on science, and the solution of environmental problems needs science as well.

The research on environmental sciences in China started from the 1970s. As an important component of scientific and technological work, the research on environmental sciences has got the attention of the nation. In view of some important environmental research tasks, China has formulated the planning for the scientific research on environmental protection, made efforts in conducting the research of key projects, the comprehensive prevention and control of regional environmental pollution, environmental background value and environmental capacity, technologies for pollution treatment and global environmental issues. At present, China is still facing a serious environmental situation. Many water basins in rivers and lakes have been affected by pollution to some extent, water pollution is particularly severe in those cities and towns with developed industries. The prevention and control of pollution of water sources is the emphasis of work and the top priority in the ninth "Five-Year Plan"

period, with the aim of treating the water pollution in Huai River, Hai River, Liao River, Tai Lake, Chao Lake and Dian Lake. Therefore, we should earnestly implement the strategy of "rejuvenating the country with science and education", enhance the contribution of scientific improvement in environmental protection, put the emphasis on the development of new and advanced technologies for pollution prevention and control, cleaner production and environmental protection, meanwhile strengthen the basic study of environmental sciences.

It is an important content of environmental sciences to study the rules of transformation of substances in environment from the perspective of natural science. The methodological research of environmental chemical analysis, dynamics of water pollution and the theoretical research of water quality models are the research result of the author over the past 20 years in the field of environmental scientific research.

The papers in this book were selected from over 40 published papers written by this author, which represent the cream of his environmental scientific research, and also reflect the assiduity of the author on scientific research.

Mr. Xie Zhenhua
Minister of SEPA
December 11, 1997

ABOUT THE AUTHOR

Xie Yongming came from Zhejiang Province of China. He graduated and received B. S. from Chemical Physics in Department of Modern Chemistry at China University of Science and Technology in 1976.

He used to work on the study of methodology of chemical analysis in the Institute of Environmental Chemistry, the Chinese Academy of Science after graduated from the University. He switched to Water Quality Modeling. After wards, he dealt with investigation in the field of Water Quality Modeling. His four scientific projects won the second and third prize for scientific progress awarded by the Chinese Academy of Science.

He was invited by the University of Windsor, Canada to do scientific research on biodegradability of recalcitrant chemicals in natural aquatic environment under Dr. J. K. Bewtra and Dr. N. Biswas' supervision from 1990 to 1993. His principal research interest is in the areas of water quality modeling, wastewater treatment, chemical pollution dynamics, water environmental management, water environmental impact assessment and environmental planning, etc. He has authored or co-authored over 40 research and/or technical papers on Journals both at home and abroad.

He is a member of numerous professional societies, such as International Water Quality Association, China Association of Environmental Science, China Society of Chemistry as well as Chinese Association of Ecology.

编者的话

《水环境科学研究(论文集)》是作者从事科学研究工作 20 多年实践的总结。本书的出版对我的同行和从事环境科学管理的干部或许会有所裨益和参考价值。国家环境保护总局解振华局长在百忙中为本研究论文集撰写了序言;在出版过程中得到了中国科学技术出版社的支持和帮助。在此,作者向他们表示衷心的感谢。限于作者水平,书中的缺点和错误在所难免,望读者批评指正。

谢永明

1997 年 12 月于北京

目 录

用电子计算技术处理有机试剂的多组分体系	
——5-Br-PADAP 的金属螯合物体系	(1)
硝酸根的比色测定 (Zn-Cd 多相还原体系)	(13)
萃取一分光光度法测定 10^{-9} g/g 亚硝酸盐	(20)
一种痕量钼的高灵敏显色剂	(26)
天然水中氨氮的比色测定	(34)
河流的硝化作用及其影响因素	(42)
沱江氮污染物转化规律及污染容量	(59)
河水中煤灰含量及其粒度对有机污染物生物氧化 过程的影响	(66)
河流水体中 COD 与 BOD ₅ 关系探讨	(73)
水污染综合指标及其关系研究	(81)
单纯型法在水质规划中的应用	(94)
河流硝化模型中的参数估计	(111)
河流有机污染水质模型及其参数识别	(120)
非定向河网水质模式及计算方法	(136)
河流水质模式参数估计的研究	(145)
河流硝化过程数学模型及其参数估计	(154)
湖泊、水库的富营养化模型	(164)
大肠杆菌衰变速率模式	(194)
江河水系中氮的硝化过程及其影响因素研究	(201)
水质模型在河流(河口)、湖泊(水库)水质管理中的应用 ..	(213)
化学品对全球环境的影响	(258)
五大湖水水质公约及其进展	(260)

全球的森林资源与生态环境.....	(262)
加拿大重视世界环境问题.....	(265)
氟里昂与臭氧.....	(267)
减缓全球气候变暖.....	(270)
加拿大的“绿色计划”.....	(272)
水——人类面临的重大问题.....	(274)
世界环境变化与人类的持续发展.....	(277)
环保无国界.....	(280)
谈水体有机污染的综合指标.....	(282)
中国的环境及其持续发展.....	(284)
加拿大生态环境及其对策.....	(287)

IMPROVEMENT OF PHOTOMETRIC DETERMINA- TION OF TRACE AMOUNTS OF NITRATE AND NITRITE IN WATER	(289)
A STUDY OF NITRIFICATION OF THE TUOJIANG RIVER	(298)
ON-SITE DENITRIFICATION IN A TILE FIELD	(308)
AN OVERVIEW OF WATER, WATER POLLUTION AND CONTROL IN CHINA	(326)
A STUDY OF DENITRIFICATION BY USING DIFFERENT CARBON SOURCES	(338)
AN OVERVIEW OF ON-SITE DENITRIFICATION OF SEPTIC TANK EFFLUENT	(354)
BIODEGRADATION OF LUBRICATING OILS IN AQUATIC ENVIRONMENTS	(369)
LABORATORY STUDY OF BIODEGRADATION OF LUBRICATING OILS IN AQUATIC ENVIRON-	

MENTS	(381)
NITRIFICATION AND DENITRIFICATION IN	
WATER AND SOIL ENVIRONMENTS	(408)
ESTIMATION AND COMPARISON OF METHODS	
FOR NITRIFICATION RATE CONSTANT IN	
RIVER SYSTEMS	(434)
MODELLING OF LIJIANG RIVER	(448)
PARAMETERS ESTIMATION OF WATER QUALITY	
MODELS OF RIVER SYSTEMS	(461)
RIVER NETWORK MODEL AND PARAMETER	
ESTIMATION	(471)
APPLICATION OF GEOGRAPHICAL INFORMATION	
SYSTEMS TO TOXIC CHEMICAL MAPPING IN	
LAKE ERIE	(490)

用电子计算技术处理有机试剂 的多组分体系^①

——5-Br-PADAP 的金属螯合物体系

用电子计算技术处理有机试剂的多组分体系已有报导。例如在最小二乘法的基础上,建立了一套程序测定药物中混合组分的方法;用线性规划处理稀土与二甲酚橙等试剂形成的混合络合物,可测得各稀土的分量等。其实多种组分的同时测定已提出很久,用经典的 Smith 法分析硅酸盐中的钾、钠含量时,可将其转化为氯化物和硫酸盐后分别称重,进行各别计算,是这方面的先例,但由于误差大且计算较繁,未见实用。用分光光度法作多组分同时测定也已有研究,如同时测 Cr^{VI} 和 Mn^{VII} ,可根据它们在不同波长下的吸收能力的不同,进行计算以求出它们共存时的个别含量等。对于某些性质相近而往往共存的离子如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} ,不易消除彼此的干扰,而同时测定时,利用计算法求解似乎有效。此外,一些同系物共存时,其分量测定殊为不易。例如萘胺、甲萘胺、乙萘胺等的同系物往往在废水中共存,其个别含量有可能通过分光光度法测定,结合多组分计算求得。目前计算机的广泛应用和精度高的分光光度计的出现,为更好地解决这一问题提供了条件。用小型电子计算机,如 TI-Programmable 59 计算器,可直接算出九元矩阵,数字显示的分光光度计可准确读出三位数,有助于克服计算法存在的误差大、计算繁的缺点。计算法对那些选择性不好而灵敏

① 本文发表于《化学试剂》1982 年第四卷,第三期,第 182 至 187 页。

合作者:周天泽,秦学敏,戴素芬。

度高的有机试剂将尤为突出,因为此时不必消除干扰,而且可把干扰作为组分之一测出。例如 5-Br-PADAP 在 pH 9 附近,可与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 等离子显色(据资料及我们的实验),通常欲测定其中某一离子,均须消除其他离子的干扰;但如果计算法成功,则可同时测出这些离子。计算法对于工矿企业中的某些固定样品的例行分析,可能有帮助;因为这些样品的成分(例如某特定类型的合金)通常大致是已知的,只要找到一种合适的试剂与之作用,通过计算法即可求出多种有关组分的含量。计算法具有实验简便、数据处理迅速的优点,在有机试剂应用的研究中,是很有前途的。

一、理论部分

目前有两种方法,一种是线性规划法,由南开大学化学系和数学系提出。该法计算量较大,例如需对 61 个联立方程式求解,这就要求采用中型计算机,并编一套程序。另一种是将最小二乘法加以改进,对少数联立方程式求解,用小型计算机即可,易于掌握。尽管前法对稀土元素这样难于分别测定的体系都很有效,但对一般特别是基层的分析化学工作者来说,在数学准备及计算设备上仍有一定困难,所以我们将着重讨论后一方法。

对于某一显色反应,如遵循比耳定律,则有

$$\Delta D = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (1)$$

式中 ΔD 为浓度 C (单位用摩尔) 的有色物在一定波长时的吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数; l 为比色池厚度(光径),如用 1cm 池,计算时可略去。当有多种有色物共存于溶液中时,则一定波长下的总吸光度为各有色物吸光值之和,见下式:

$$\Delta D = \Delta D_1 + \Delta D_2 + \cdots + \Delta D_i \quad (2)$$

对 i 个组分,分别在 i 个不同波长测量吸光度,并将式(1)代入,则

可得 i 个独立的方程式:

$$\left. \begin{aligned} \Delta D_{\lambda_1} &= \epsilon_{1-\lambda_1} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_1} C_2 + \cdots + \epsilon_{i-\lambda_1} C_i \\ \Delta D_{\lambda_2} &= \epsilon_{1-\lambda_2} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_2} C_2 + \cdots + \epsilon_{i-\lambda_2} C_i \\ &\quad \dots\dots\dots \\ \Delta D_{\lambda_i} &= \epsilon_{1-\lambda_i} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_i} C_2 + \cdots + \epsilon_{i-\lambda_i} C_i \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

按照行列式的原理,当各 ΔD 及 ϵ 值测出后,只有 C 为未知数,可按矩阵求解。在计算机通用以前,行列式运算很繁,现在简易的计算器上已有矩阵的程序贮存,可算出多元,因此关键在于测出 ΔD 及 ϵ 。如手工计算,三元以内工作量不算大;四元以上很繁,工作量急剧增加,具体算法可参阅文献。现将三组分体系的计算介绍如下。

设浓度为 C_1 、 C_2 、 C_3 的有色络合物分别在 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 波长处存在最大吸收(λ_1 、 λ_2 、 λ_3 不得重复),各络合物在上述波长的摩尔吸光系数(在最后测量的实验条件下)分别为 $\epsilon_{1-\lambda_1}$ 、 $\epsilon_{1-\lambda_2}$ 、 $\epsilon_{1-\lambda_3}$ 、 $\epsilon_{2-\lambda_1}$ 、 $\epsilon_{2-\lambda_2}$ 、 $\epsilon_{2-\lambda_3}$ 、 $\epsilon_{3-\lambda_1}$ 、 $\epsilon_{3-\lambda_2}$ 、 $\epsilon_{3-\lambda_3}$;有色络合物的混合溶液在 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 测量得到的吸光度分别为 ΔD_1 、 ΔD_2 、 ΔD_3 。于是得到一方程组,见式(4):

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{1-\lambda_1} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_1} C_2 + \epsilon_{3-\lambda_1} C_3 &= \Delta D_1 \\ \epsilon_{1-\lambda_2} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_2} C_2 + \epsilon_{3-\lambda_2} C_3 &= \Delta D_2 \\ \epsilon_{1-\lambda_3} C_1 + \epsilon_{2-\lambda_3} C_2 + \epsilon_{3-\lambda_3} C_3 &= \Delta D_3 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

解式(4)得:

$$\begin{aligned} C_1 &= |\Delta D_1 \epsilon_{2-\lambda_2} \epsilon_{3-\lambda_3}| / |\epsilon_{1-\lambda_1} \epsilon_{2-\lambda_2} \epsilon_{3-\lambda_3}| \\ C_2 &= |\epsilon_{1-\lambda_1} \Delta D_2 \epsilon_{3-\lambda_3}| / |\epsilon_{1-\lambda_1} \epsilon_{2-\lambda_2} \epsilon_{3-\lambda_3}| \\ C_3 &= |\epsilon_{1-\lambda_1} \epsilon_{2-\lambda_2} \Delta D_3| / |\epsilon_{1-\lambda_1} \epsilon_{2-\lambda_2} \epsilon_{3-\lambda_3}| \end{aligned}$$

式中各符号的具体意义如下:令分母项为 Δ ,与 C_1 、 C_2 、 C_3 相应的

分子项为 $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$, 则

$$\Delta = \begin{vmatrix} \epsilon_1 - \lambda_1 & \epsilon_2 - \lambda_1 & \epsilon_3 - \lambda_1 \\ \epsilon_1 - \lambda_2 & \epsilon_2 - \lambda_2 & \epsilon_3 - \lambda_2 \\ \epsilon_1 - \lambda_3 & \epsilon_2 - \lambda_3 & \epsilon_3 - \lambda_3 \end{vmatrix} =$$

$$= \epsilon_1 - \lambda_1 \cdot \epsilon_2 - \lambda_2 \cdot \epsilon_3 - \lambda_3 - \epsilon_1 - \lambda_1 \cdot \epsilon_3 - \lambda_2 \cdot \epsilon_2 - \lambda_3 + \epsilon_1 - \lambda_1 \cdot \epsilon_2 - \lambda_1 \cdot \epsilon_3 - \lambda_2 - \epsilon_1 - \lambda_2 \cdot$$

$$\epsilon_2 - \lambda_1 \cdot \epsilon_3 - \lambda_3 + \epsilon_1 - \lambda_2 \cdot \epsilon_2 - \lambda_3 \cdot \epsilon_3 - \lambda_1 - \epsilon_3 - \lambda_1 \cdot \epsilon_2 - \lambda_2 \cdot \epsilon_1 - \lambda_1$$

分子项按相应数值代入。由于上述数据均可实测, 只有 C_1, C_2, C_3 为未知数, 因而易于算出。

从以上的理论分析可知, 算法包括下述步骤:

1. 根据显色反应的情况确定体系中的待测成分, 亦即需预先知道溶液中存在哪些组分可在本实验条件下与显色剂发色。

2. 确定由组分与显色剂生成的有色物的吸收曲线的合适的波长, 并求出有关波长时的 ϵ 值, 这只有实测, 这也是本法的关键。下面将对此作进一步讨论。

3. 按操作步骤使体系发色, 在选定的波长(一般是各组分所生成的络合物的最大吸收波长)处测定吸光值 ΔD , 数据必须精确而充分。

4. 将所得数据代入用计算器(或手工)求解, 得出浓度和含量的有关结果。

在以上各步中, 步骤(2)是本法的关键, 也就是求出准确的摩尔吸光系数。由于以算法求解矩阵时运算步骤多, 吸光系数引入的误差可能使结果与实际不符, 甚至得到负数。无论用矩阵或线性规划求解, 数学运算的客观性是无需怀疑的, 误差的来源仍然主要在于吸光系数这项基本数据的准确性。

二、实验部分

我们试用 5-Br-PADAP[2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-(二乙氨基)]