

水环境监测实用技术问答与 岗位技术考核试题集

● 主编 李怡庭 齐文启



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

水环境监测实用技术问答与 岗位技术考核试题集

主 编 李怡庭 齐文启
副主编 孙宗光 周良伟

内 容 提 要

本书分为两部分。第一部分主要针对水环境监测技术人员在实际工作中遇到的各种问题,利用作者长期从事环境监测工作实际经验,逐一进行解答,内容丰富、新颖和实用。第二部分为岗位技术考核试题集,内容覆盖《水环境监测规范》(SL 219)全部技术要求,是水利系统水环境监测从业人员岗位技术考核的必备读本。

本书对水利和环境保护系统各级监测机构的技术人员具有指导作用,适用性广,是一本权威、实用的技术工具书。

图书在版编目(CIP)数据

水环境监测实用技术问答与岗位技术考核试题集 /
李怡庭, 齐文启主编. — 北京: 中国水利水电出版社,
2013. 5

ISBN 978-7-5170-0900-9

I. ①李… II. ①李… ②齐… III. ①水环境—环境
监测—岗位培训—习题集 IV. ①X832-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第107407号

书 名	水环境监测实用技术问答与岗位技术考核试题集
主 编	李怡庭 齐文启
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	三河市鑫金马印装有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 18.25印张 432千字
版 次	2013年5月第1版 2013年5月第1次印刷
印 数	0001—4000册
定 价	50.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

实行最严格水资源管理制度，需要有科学准确的水环境监测数据提供技术支撑与决策支持。水环境监测是水资源保护和水污染防治工作的重要基础，为加强水环境监测质量管理，实行监测人员的岗位技术培训，经考核合格后持证上岗制度，努力提高水环境监测人员的分析检验水平，水利部水文局组织专家、学者编写了本书。

水环境监测是一项非常复杂的工作。基层监测工作者在日常工作过程中，特别是在样品采集和保存、分析检验、质量保证和质量控制过程中会遇到各种各样的实际问题，虽然有很多环境监测方面的参考书籍，但仍难以满足实际工作需要。本书第一部分为水环境监测实用技术问答，针对通过征集基层监测技术人员在监测过程中遇到的实际问题，利用作者长期从事环境监测工作实际经验，进行详尽解答。内容丰富、新颖和实用，既涉及水环境方面的问题，也涉及废气、噪声等环境监测方面的问题，还涵盖了水环境标准，以及建设项目环保验收监测等方面的问题。

本书第二部分为岗位技术考核试题集，内容覆盖《水环境监测规范》(SL 219)全部技术要求，理论和实践相结合，是水利系统水环境水生态监测从业人员岗位技术考核的必备读本。

本书对水利和环境保护系统各级监测机构的技术人员具有指导作用，适用性广，是一本权威、实用的技术工具书。

限于作者的业务水平，本书难免有些错误和不足之处，恳请读者批评指正。

作者

2013年4月

目 录

前言

第一部分 水环境监测实用技术问答

一、生化需氧量、溶解氧、化学需氧量监测问题	3
二、氨氮、总氮、硝酸盐氮、凯氏氮监测问题	13
三、总磷监测问题	19
四、Hg、As、Se 监测问题	21
五、阴离子监测中的问题	30
六、挥发酚监测中的问题	35
七、油类监测中的问题	37
八、重金属监测中的问题	48
九、大气、锅炉监测问题	60
十、噪声监测中的问题	69
十一、质量控制问题	73
十二、标准、规范相关问题	85
十三、环保验收中的问题	109
十四、其他问题	145

第二部分 岗位技术考核试题集

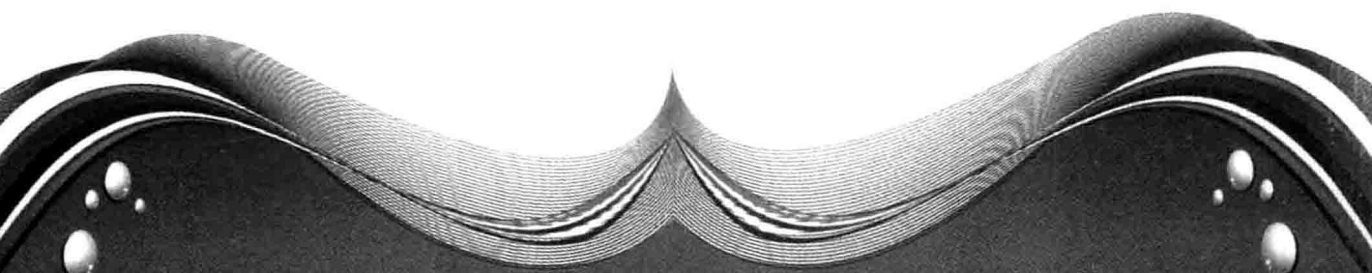
第一章 基础实验试题	149
第二章 样品采集试题	188
第三章 有机物分析测试试题	194
第四章 质量控制与质量管理试题	205
第五章 水生生物监测试题	216
第六章 沉积物监测试题	224
第七章 实用技术综合试题	227
试题答案	230

第一部分

水环境监测实用技术问答

编写：邓九兰 彭国伟 曹 勤 汪志国 董玉珍

钱莲英 李 曼 林燕春 朱静静



一、生化需氧量、溶解氧、化学需氧量监测问题

（一）五日生化需氧量测定问题

1. 为什么有时 $BOD_5 > COD$?

答：一般地表水测定不会出现 $BOD_5 > COD$ 的数据，只有受到严重污染的水样或污水试样，有时会出现 $BOD_5 > COD$ 的情况。故这组数据肯定是错误的，可能由以下原因造成：

（1）水中悬浮物影响，即水样不均匀引起的误差。

（2）由于水样污染严重，所以要经过稀释才能测定 BOD，稀释比越大，BOD 测定的正误差越大。

2. BOD_5 水样可以冷冻保存吗？冷冻保存时间有限制吗？

答： BOD 水样不能冷冻，只能在 $0\sim4^{\circ}\text{C}$ 的冰箱冷藏保存，最多不超过 6h。

3. BOD_5 测试中有时空白双样的偏差可达 50%，如何解决？

答： BOD 测定结果因水样中污染物浓度及接种微生物的种类不同而异，因此使用的稀释水进行空白试验加以校正是十分困难的，一般要求稀释用水五日生化需氧量小于 0.2mg/L ，并最好控制在小于 0.1mg/L 。空白水须通入净化的空气，并不能含有有机物等，因此空白控制实属不易。加之空白五日生化需氧量本身很小，也难以准确测量，因此平行双样偏差往往很大。

为了解决这一问题，需采取以下措施：

（1）保证稀释水的质量。蒸馏水中含有有机物，去离子水含有从树脂溶出的有机物。通常用市售纯净水效果较好，或者将蒸馏水加入高锰酸钾后进行重蒸馏，或者将自来水煮沸 1h，使有机物挥发后，再用石英蒸馏器在洁净室蒸馏，并用磨口玻璃瓶承接。

（2）用经净化的空气通入稀释水中，使 DO 接近饱和，或通入纯氧后置于 20°C 的培养皿中使溶解氧达到平衡。

4. 当水中的 $DO > 4\text{mg/L}$ 时，可不稀释水样测 BOD，可在溶解氧瓶中加入试剂和接种液进行搅拌，这时可否用磁力搅拌器搅拌？

答：可用电磁搅拌器搅拌，但要注意搅拌子的清洗和放置的位置，以达到搅拌均匀。

5. HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》第 8 页注意事项（8）中测 DO、BOD 和有机污染物等时，水样必须注满容器，不留顶上空间。这里有机污染物指哪些项目？

答：这里有机污染物主要指挥发性和半挥发性有机污染物，如：三氯甲烷、四氯化

碳、三溴甲烷、苯乙烯、苯、甲苯、二甲苯等。如果水样未充满，这些有机物受热或受振动容易集存在试样瓶的顶上空间，造成测定结果偏低。

6. HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》第 10.5.2 条中的标志 L 是位于检出限值前或是后？

答：标志 L 在检测限的数字之后。如 COD 测定中，当使用蒸馏水（而不是去离子水）时，检测限应为 2mg/L，以“2L”表示。

7. 测 BOD 时若遇到高浓度废水，稀释 0.5 倍后溶解氧消耗殆尽，如何测定？

答：污染严重的水样可稀释 1 倍或 2 倍以上，但这样误差会较大。

8. GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中规定 24h 等比采样，对 24h 采样有什么技术要求，pH 值、BOD、油类等项目有什么特殊要求？

答：使用连续自动采样器、防止管路被悬浮物堵塞、及时清障、定期校对流量、利用反冲系统清洗管路等都是关键的技术要求。该标准规定 24h 等比采样，每 2h 采一次样。测混合样是不合理的。

pH 值不能测混合样，BOD 会失效，油样应单独采集。

9. 分析 BOD₅ 时，稀释水的空白值一般都在 0.3~1.0mg/L 之间，如果加入了接种液，其空白值会更高，没有办法做到 0.3mg/L 以下，如何解决这一问题？

答：为了减少 BOD 稀释水的空白，应使用新鲜的蒸馏水。

10. BOD₅ 直接培养法是否有最低检出浓度？

答：BOD 不经稀释直接培养法的最低检出限为 0.5mg/L，最低定量浓度为 2mg/L，而不是最低检出浓度。

11. 牛奶厂的水样测得 BOD 36mg/L、COD 38mg/L，是否合理？

答：牛奶厂排水以生产或生活污水为主，这样 COD 和 BOD 值比较接近，在牛奶厂排水中因为能被重铬酸钾氧化的污染物一般都可生化降解，而 BOD 36mg/L 和 COD 38mg/L 不够合理，但误差在允许的范围之内。

12. BOD 快速法，现在没有国家标准，只有 BOD₅ 的标准，如何解决？

答：BOD 快速法没有国家标准，有行业标准方法，即 HJ/T 86—2002《水质 生化需氧量（BOD）的测定 微生物传感器快速测定法》。该方法不用五日生化培养，一般只需 30min，因此用快速法测定时以 BOD 表示，而不是 BOD₅。日本在 1990 年就颁布了快速测定 BOD 的方法，把 BOD₅ 改为 BOD_s。

13. 测定 DO、BOD₅、余氯的采样点为什么不能用水样荡洗？

答：测定 BOD 的采样瓶是经过高温灭菌的，荡洗后会有菌类沾污；DO 容易曝气，应用虹吸管从样桶中慢慢吸取；余氯很不稳定，因此尽可能快速采样、分取，而不应再用水样洗涤试样瓶。

14. 地表水测高锰酸盐指数和 BOD₅ 的水样需沉降吗？

答：测地表水高锰酸盐指数和 BOD 的水样也需沉淀 30min，但注意测 BOD 的水样必

须单独收集，并用灭菌的采样瓶。

15. 地表水监测时，尤其是在丰水期监测，遇到 BOD_5 高于高锰酸钾指数的情况，是否主要由于自然沉降时间不同而引起？如何解决？

答：在丰水期水样中泥沙等悬浮物较多，由于水土流失造成水样中富敏酸、胡里素等土壤有机质类较多，这些物质都可以被 $KMnO_4$ 氧化，也可生化降解。严格说来，测量结果 BOD 稍高于高锰酸盐指数时也不能算错误。

当用灭菌后的玻璃容器采样并自然沉降 30min 后，可先分取 BOD 水样，用灭菌的移液管从该水样中再分取测高锰酸盐指数水样。

16. BOD_5 的测定：① 地表水是否需自然沉降 30min？② 污水水样中含有消毒剂时，较难于接种培养及消除干扰，如何选择菌种及消除消毒剂的干扰？

答：测 BOD 的水样也应自然降解 30min，这是为了消除泥沙中有机质的影响。当污水含消毒剂时会灭杀接种的菌类，应进行驯化后再接种。

17. 污水污染物浓度大时， BOD 该如何稀释？悬浮物（SS）出现负值时，是否应做空白校正？

答：污水稀释时的稀释倍数应尽量小，如 0.5 倍、1 倍等；测定 I 类、II 类地表水的 SS 时，有时会出现负值，这是滤纸未经过浸泡或清洗处理，滤纸纤维洗脱造成的误差。应将滤纸在纯水中浸洗或用纯水冲洗，风干并恒重后使用。

18. 测 BOD 时，培养前和培养后，可否用 DO 测试仪测，然后计算。

答：从原理来讲，可用 DO 测试仪测定培养前后 DO 之差，但 DO 测试仪本身误差较大，使用时应注意。

19. BOD_5 用溶解氧瓶采集 250mL 水样，如果不需要稀释，水样量能否满足测定？

答：一般 250mL 水样应能满足测试要求。当 $DO \geq 4mg/L$ 不能稀释，否则误差较大。

20. 如何判断水样具生物毒性？若直接稀释做 BOD_5 ，不接种， BOD_5 结果占 COD_{Cr} 结果 10%~20% 左右，是否可判定此水样具生物毒性，必须接种？

答：判断水样生物毒性的方法很多，如藻类生长抑制试验、发光菌急性毒性试验以及国外开展的酶联免疫法、PCR（聚合酶链式反应）法等。 BOD 和 COD 之间没有定量的比例关系，因两者的概念不同，在测定条件下能被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化的污染物不一定可生化降解，但可生化降解的污染物一定会被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化，不能根据其比例关系判定是否具有生物毒性。一般工业污水经接种亦可测定 BOD 。

21. 在进行造纸厂 BOD_5 测定时， COD 很高，达 300mg/L 以上，而 BOD_5 检不出来，只有几毫克每升，按书上推荐的几种方法试验都不行，为什么？

答：这种情况可能是造纸厂用氯酸盐或次氯酸盐漂白纸浆，应经驯化后再接种。

22. BOD 测定时，如何解决五日法与快速法测定不一致的问题，以哪个方法为准？在实际工作中测定富营养化水体中的 BOD 时，对水样进行初步过滤后分别用上述两种方法测试，结果快速法比五日法的结果低一半，如何确定测试结果？

答：BOD 测定时，应以五日法测定的结果为准。两种方法测定的结果不一致可能是由于两种方法测定的试样不完全相同，因为富营养化水样中含较多的细小藻类群体，因此很难使取样达到完全一致。我们在验证快速法时测过至少 8 种地表水和多种污水，仅发现 1 种污水（碳素厂）与五日法不同，地表水效果都较好。

23. 分析 BOD₅ 时水样是否应该摇匀？

答：水样可以摇匀，摇动方式应和滴定操作相同，不能荡起水花。

24. BOD₅ 稀释倍数法是否有问题？该方法事实上很难做准，数据准确度不高？

答：水污染越严重，稀释比越大，BOD₅ 测定结果误差越大。十几年前就发现了这一问题。在《环境监测实用技术》（齐文启，中国环境科学出版社，2006）中有相关论述：

早在 15 年前就发现在测定 BOD 时，由于稀释比不同导致的测定误差可能超过 50%。测定 BOD₅ 的经典方法是稀释接种法，稀释倍数的确定是该方法的关键技术之一。受污染的地表水，由于当天溶解氧较低，如果不稀释，第五天的溶解氧会小于 1mg/L。GB/T 7488—1987《水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法》根据预期 BOD₅ 值确定稀释倍数，《水和废水监测分析方法》（第四版）（国家环境保护总局、《水和废水监测分析方法》编委会，中国环境科学出版社，2002）中根据高锰酸盐指数测得的数值来确定稀释倍数，一般从 2 倍开始，整数倍地连续稀释。根据多年实践，这样测得的 BOD₅ 往往会偏高。究其原因，主要是水体一经稀释，其生态结构就发生变化，稀释倍数越高，水体中生态结构改变就越大，微生物生存空间也越大，使 BOD₅ 偏离真值越大。

胡文翔等以宁波市甬江和城市内河站位水样采用 1.5 倍与 2 倍稀释水平进行对比试验，在其他条件不变的前提下，两者相差很大，相对误差为 -7% ~ -59.3%，而且都是 2 倍的 BOD₅ 值大于 1.5 倍的 BOD₅ 值。即稀释比越大，误差越大。

为什么稀释倍数不同会产生如此大的误差？尤其是稀释倍数越大，测定值越高。因为稀释倍数大，水体中溶解氧就高，随之造成微生物繁殖的空间就大。因为对微生物而言，如果各方面条件满足，它将以几何速度繁殖（ $y = x \times 2^n$ ， x 为水样培养当天菌数， y 为 5 天后培养的菌数， n 为繁殖代数）。据有关资料表明，大肠杆菌每一代的平均繁殖时间为 17min，5 天培养期间，大肠杆菌可以繁殖 400 多代，即当天 1 个菌落第五天可以繁殖成 $2^{423.5}$ 个菌落。

下面几种措施可使测定结果更接近水样的 BOD 真值：

（1）一般情况下未受严重污染的地表水样，可不用稀释直接测定 BOD₅。

（2）当现场测定水样的 DO < 4mg/L，应将水样稀释后测定；富营养化的湖泊、水库水虽然 DO > 4mg/L，但这不能代表水质的真实情况，也应稀释后测定。

稀释倍数应尽可能减小，如 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍、2.0 倍、2.5 倍等，只有当水样浑浊或有异味、污染较重的水样才使用 2.0 以上的稀释倍数。

（3）使用微生物传感器快速测定法。HJ/T 86—2002《水质 生化需氧量（BOD）的测定 微生物传感器快速测定法》微生物传感器法能实现快速测定，一般水样仅需 30min 便可得到测定结果。一般测定 BOD 的范围是 2~500mg/L，BOD 较高的水样可稀释后马上测定，由于稀释停留时间较短，前述的微生物繁殖误差不会对测定值产生重要影响。使

用该方法最好预先制备出 BOD 的工作曲线。

25. 快速测定法测定的是 BOD，而不是 BOD_5 ，评价标准中没有 BOD 指标，只有 BOD_5 ，该如何评价？

答：用 HJ/T 86—2002《水质 生化需氧量（BOD）的测定 微生物传感器快速测定法》测定的 BOD 应理解为 BOD_5 。我国使用 BOD_5 制定标准是引用美国标准，当时欧洲有的国家使用 BOD_7 ，其实 BOD 和 COD 一样，也是一个条件定义，在日本没有 COD_{Cr} ，只使用高锰酸钾法测定 COD，同一污水样品测定结果可能会 $BOD_7 > BOD_5$ 。

在制定 HJ/T 86—2002 时，曾做过地表水比对，100%有可比性。同时也做了多种污水的方法比对，正如题 24 中提到，稀释比越大， BOD_5 测定的误差越大，比对也较困难。用 BOD 值小于 30mg/L 的污水进行比对，效果都较好。比对时不含碳素厂污水，因碳素微小颗粒易堵塞微生物膜的微孔，使用该方法比较困难。

综上，快速法测得的 BOD 可理解为 BOD_5 。

（二）溶解氧测定问题

1. 测海水中的 DO 能不能用便携式溶解氧测定仪？

答：没有盐度校正的便携式溶解氧仪不能用于海水 DO 的测定，因海水含盐量很高，会使 DO 测定结果偏低。但有的便携式溶解氧仪同时具有水中盐度的测量功能，先测出海水的总盐度，再将仪器调换盐度档测定 DO，此时得出自动校正盐度后的 DO 值。

2. 现场自动监测河流的 DO 时，常出现饱和情况，这属于正常现象还是仪器误差？

答：河流中的藻类等影响会使 DO 出现过饱和情况，这是水中藻类光合作用的影响，光合作用释放出的氧气导致水中溶解氧偏高。然而，一般只有在光照情况下才会产生光合作用，一旦没有光照，水中的藻类会大量耗氧，使水中 DO 急剧降低。因此，24h 连续监测出现过饱和 DO 的结果是不正常的，应属于仪器误差。

3. 地表水在什么情况下 DO 会产生过饱和的现象？水体中 DO 过饱和现象出现后，pH 值呈逐渐上升趋势，如何解释？冬季水体中 DO 长期过饱和的现象如何解释？自动监测仪器、便携式仪器（YSI）、碘量法三种方法都测定水体的 DO 值过饱和，这时测定结果是否可信？

答：地表水 DO 过饱和情况见前述题 2。由于水中藻类的光合作用过程中吸收了水中溶解的 CO_2 ， CO_2 本身是酸性气体， CO_2 的减少会使水的 pH 值略有上升。冬季也存在光合作用，所谓长期过饱和不应包括晚上或无光照的情况。三种方法结果虽然可使用，但不能如实反映水质受耗氧性化学物质的污染情况。在这种情况下，应以高锰酸盐指数、BOD 或 COD 评价。

4. 污水处理场（活性污泥法）处理后污水中的 DO 用碘量法测定值很高，与电极法差别很大，如何解决？

答：活性污泥法处理后的污水确实用碘量法测定 DO 值很高，这是水中含有大量硝化

微生物，在测定水样时受硝化反应的影响所致。应抑制这种硝化作用，即在每升稀释后的水样中加入 2mL 浓度为 500mg/L 的烯丙基硫脲。电极法是测定水中氧含量，一般以 % 表示，在换算到 mg/L 时会产生误差。最好用同样的地表水（DO 在 5~8mg/L，20℃）将两种方法比对后进行修正。

5. DO 的评价指数的计算是每个采样点分别计算，当计算结果有正有负时，该如何处理？

答：DO 出现负值时，应将这类数据的水样单独评价。

6. 何种 DO 样品采集袋材料较好？实际工作中用输血袋作为 DO 的采集袋，该袋被阳光直射后测定值异常增高，请问这样的采集袋需要什么样的保存条件？

答：测 DO 的水样采集一般不用聚乙烯袋，应使用玻璃磨口瓶，并使水样充满防止曝气，或者用测 BOD 的培养瓶采样。根据 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》，要求 DO 现场测定，当没有 DO 测定仪时，可把碘量法的滴定试剂带至现场，用 10.0mL 或 20.0mL 刻度吸量管代替滴定管进行滴定，控制吸量管滴液速度与放于管上口的手指的干、湿程度有关，手指过干时不易控制，可沾些水润湿；手指过潮时，可用大拇指和中指转动吸量管。

7. 水样色度（颜色深）对 BOD 测定有影响时怎样处理？

答：首先通过稀释接种会使水的色度变小，或者使用 HJ/T 86—2002《水质 生化需氧量（BOD）的测定 微生物传感器快速测定法》中规定的方法，这样只观察读数，不会像碘量法观察颜色变化。

8. 稀释 0.5 倍是什么意思？（DO<4mg/L 时，稀释 0.5 倍）

答：稀释倍数和稀释比是在测定 BOD 时经常遇到的概念，不同书和文章的写法也不同。且在 GB/T 7488—1987《水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法》中只提到稀释比，并没谈到稀释比为 1 或 2 时怎么操作。

在实际工作中可如下进行稀释倍数：取 20mL 水样，加入稀释（或稀释接种）水 10mL，即稀释 0.5 倍；若加入 20mL 稀释水，则是 1 倍稀释。

还有一种叫稀释比的操作，如培养液的稀释比为 30%，是指培养液（或稀释水）占的比例。在计算 BOD₅ 时为

$$\text{BOD}_5 (\text{mg/L}) = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

式中 C_1 、 C_2 ——水样培养前、后的溶解氧浓度，mg/L；

B_1 、 B_2 ——稀释水（或接种稀释水）培养前、后的溶解氧浓度；

f_1 、 f_2 ——稀释水（或接种稀释水）和水样在培养液中所占的比例，即 70 份水样，30 份稀释水，因此这里 f_1 为 0.3， f_2 为 0.7。

由于确实存在难以确定的误差，因此 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中规定了 DO 要求现场测定，这就不需要固定了，若没有 DO 快速测定仪，可参照前述题 6 的方法，现场滴定。

这种现场滴定法在 1992 年江苏-浙江-嘉兴水污染事故时已经使用，苏州和嘉兴环境

监测站使用效果很好。

(三) 化学需氧量测定问题

1. 洗煤废水中 COD 分析是否取沉降后的水样进行分析 (以前取的是摇匀水样, 水样中 SS 高, COD 也高, 两个值有一定的相关性)?

答: 洗煤水的 SS 主要是煤的细小颗粒, 绝大部分可被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化, 因此测定 COD 较高。若作为污水直接排放应摇匀后取样测定, 因为 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中规定污水样品取含 SS 的混合水样, 不应沉降后再取样。为了取得有代表性水样, 应在测流堰的跌水处, 或巴歇尔槽的出口处。

2. 某些地区的 SS 在 68~182mg/L 之间, COD 的测定是否也需要静置 30min 后测定? 这样 COD 指标会与实际水质情况不符。

答: 如果是地表水应自然沉降 30min 后取上层非沉降部分 (含不可沉降的胶态物质) 测定 COD 值, 若是企业排放的污水, 应取含 SS 的代表性水样。

3. 酸洗行业污水中的 COD_{Cr} 如何测定, 如何去除干扰?

答: 酸洗行业也按 GB/T 11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定 COD, 能对 COD 产生干扰的可能是 $Cr(VI)$, 此时用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定误差会很大, 解决办法如下:

(1) 测定 $Cr(VI)$ 含量后进行扣除, 此方法比较复杂。

(2) 用 $KMnO_4$ 代替 $K_2Cr_2O_7$ 测定水样。先根据工艺流程, 使用的原料、材料, 确定出对 COD 有贡献的特征污染物的量 (用物料平衡法估算), 找出 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 氧化比例系数, 计算出 COD 值。

若使用 HCl 清洗, 水中的氯化物会产生误差, 当 $Cl^- < 1000mg/L$ 时, 可加入硫酸汞消除; 若 $Cl^- > 1000mg/L$, 用闭管消除法或者氯气修正法。

4. 某单位现安装了一台德国 LAR 公司 ELOX100A 型在线 COD 监测仪, 仪器显示值在 1000mg/L 以上, 国家标准测定的 COD_{Cr} 为 100~200mg/L, 这是什么原因造成的? 请解答。

答: 德国 LAR 公司的 ELOX100A 型在线 COD 监测仪不使用 $K_2Cr_2O_7$ 作氧化剂, 而使用 OH^- 氧化, 其氧化—还原电位比 $K_2Cr_2O_7$ 高, COD 实质上是在标准条件下被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化的污染物质, 如多环芳烃、多氯联苯等有机污染物, 部分不能被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化, 但可被 OH^- 氧化, 因此测得 COD 值也高。在此情况下应使用相同的水样与标准方法比对, 找出合适的系数进行修正。

5. 不能用去离子水配制试剂的项目除了 COD_{Mn} , 还有什么?

答: 由于去离子水是经过有机树脂制备的, 难免会有有机物洗脱下来进入水中, 而这些有机物是以分子状态存在的, 对水的电导率没影响, 虽然实验室一级水要求 25℃ 的电导率小于 $0.1\mu S/cm$, 但不能说其中不含以分子态溶解的有机物。因此测定 COD_{Mn} 、

COD_{Cr}、TOC 时，不用去离子水。

6. COD 采样可否用塑料瓶，如果可以用，误差有多大？与便携式现场 COD 测定仪相比哪个误差更大？

答：这个问题缺乏比对实验，但在“九五”科技攻关研究中，发现用聚乙烯桶装的去离子水测定 COD 时，空白竟达 17mg/L。

由于聚乙烯瓶是有机材质，一定不能用来采集测定 COD 的水样。

7. 较清洁的地表水 COD_{Mn} 高于 BOD₅，但在比较复杂的地表水情况是否也这样？

答：COD_{Mn} 和 BOD 是两个概念，其反映的水质污染类型不同，只有在五日生化培养条件下可被生化降解的污染物才能被 BOD 测量出来，在规定条件下能被 KMnO₄ 氧化的污染物由 COD_{Mn} 反映出来。一般说来，未受污染的水这两个项目测定值都较低，难以准确测定。普通地表水都是 COD_{Mn} 稍高于 BOD，或两者相近。究竟哪个要比哪个高，这与地表水接纳污水的种类有关，如果接纳的为发酵、酿造、食品行业污水，则 BOD 会高于 COD_{Mn}，但绝对不会出现 BOD 高于 COD_{Cr} 的情况。

8. 含 Cr⁶⁺ 高的废水，如何测准 COD？

答：六价铬会消耗硫酸亚铁铵，当其存在于水中时会使 COD 测定结果偏高。必须将六价铬除去，先用 NaOH 或 H₂SO₄ 溶液将水样 pH 值固定为中性，加入过量的 Ba(NO₃)₂ 溶液，放至冰水中冷却促使铬酸钡沉淀完全并离心后，将上层水样进行 COD 测定。

9. 入海河口 COD_{Cr} 低于 30mg/L 时应如何测定？

答：入海河口含氯化钠较高，可将水样稀释 1 倍后，用快速密闭催化消解法测定 COD。[见《水和废水监测分析方法》（第四版）第 216 页]

10. COD 的检测限为 3mg/L，≥12mg/L 的数据可靠，则如果测定值在 4~8mg/L 之间该如何上报？

答：COD 测定值在 4~8mg/L 之间，高于 3 mg/L 的检测限，而小于 12mg/L 的定量下限，这时可如实报告，但对结果进行评述时要留有余地，不可绝对化。例如，以 COD 单项指标评价水质较好，未发现对 COD 有贡献的污染物，等等。

11. COD_{Cr}、BOD₅ 项目的有限数字如何表示，如果结果是 1254mg/L，是写成 1.25 × 10³mg/L 还是 125 × 10mg/L？

答：COD 是实施总量控制的指标，如果强调有效数字为 3 位的话，将 1254mg/L 用 1.25 × 10³mg/L 表示，即以该排口每天排出 10000t 污水，在总量计算时会产生较大误差。因此，不主张以有效数字表示。当然如果数字太大，又不是总量控制指标，可用有效数字表示。

但是小数点以后的位数应明确，在 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》附表 1“小数点后最多位数”亦有不合理之处，应按第 10.2.6 条“分析结果有效数字所能达到位数不能超过方法最低检出浓度的有效数所能达到的位数。例如，一个方法的最低检出限浓度为 0.02mg/L，分析结果报 0.088mg/L 就不合理，应报 0.09mg/L。”

在实际工作中常有 COD 为 124.10mg/L、BOD 为 18.32mg/L 等数据，应分别改为

COD 124mg/L、BOD 18mg/L。

12. 请介绍在线 COD 测定仪的核查方法？

答：在线 COD 测定仪应经常检查取水样的进水口，此处容易被悬浮物堵塞，如果在线监测石油化工或造纸厂排口，则常有纤维状物质粘附于进口水，形成了过滤器，使水样不具代表性；还应使仪器增加反冲清洗系统；泵管容易老化和破损，应及时更换。

此外，校标和校零是得出准确 COD 监测结果的重要保障。

13. 有没有更快、更好的方法测 COD？快速测定仪测定的数据可靠吗？

答：COD 快速测定仪目前已经在全国普遍使用，该方法节电、节水、省时。在《水和废水监测分析方法》（第四版）中把该方法列为 B 类方法，在 2002 年 10 月原国家环境保护总局对“第四版出版说明”中有：“B 类方法是经过国内较深入研究与应用过，或直接从发达国家引用的方法，尚未经国内实验室验证，宜作为适用方法。A 类和 B 类方法均可在环境监测和执法中使用。”

然而不同厂家的 COD 快速测定仪性能差别较大，在使用前应使用同样的污水和标准方法做比对检验。

14. 在做 COD 实验时，遇到高含量废水，加热变绿就一定要稀释测定吗？有没有对变绿程度的规定？

答：高 COD 污水肯定要稀释，如果不稀释需另外配置高浓度的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液。在水中 $Cr_2O_7^{2-}$ 是橙色， Cr^{3+} 是绿色，向水样中加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液后加热变绿说明 $K_2Cr_2O_7$ 加入量不足，即污水 COD 浓度过高。应该在加热回流完后呈橙→绿变色，还能够显浅橙色。

15. COD_{Cr} 检出限 5mg/L，测定值小数点后是否还需保留一位？

答：在 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中，规定不能使用去离子水作为 COD、BOD 的实验用水。当使用硫酸亚铁铵滴定法时 COD 检出限是 5mg/L，当使用比色法测定时，检出限是 2mg/L，因此只取整数位，不保留小数点后的数据。

16. COD_{Mn} 监测中，实验方法步骤准确，但结果误差较大，究竟是什么原因？

答：（1）如果水样中悬浮物多，或者富营养化的藻类较多，试样分取会产生较大的误差。

（2）使用的高锰酸钾溶液是用草酸钠标准溶液标定的，因此标准草酸钠溶液的配置是关键。

（3）在水样加热完毕后，必须保持淡红色，否则高锰酸钾加入量太少，实验失败。应重新取样，经稀释后测定。

（4）滴定操作的最佳温度是 60~80℃，如果温度过低，应加热后再滴定。

17. 含油水样如何监测 COD 和氨氮？

答：这个问题比较难回答，其中主要是水样采集和测量水样分取问题。因油类在水中分布不均匀，HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》要求采集含浮油（油花）、乳化和溶解三种状态存在的油，地表水取柱状水样，污水可在测流堰跌水处取样。

取完样后，在实验室把水样瓶放入超声波清洗槽内，用约 200W 功率均化 20min（不可使用 500W 功率，因槽内温度升高，可挥发成分会损失）马上分取水样测定。

18. 用 GB/T 11892—1989《水质 高锰酸盐指数的测定》重铬酸盐法测定 COD 时，存在氯离子干扰，标准中规定氯离子浓度大于 1000mg/L 时需稀释，但如果水样氯离子浓度大于 3000mg/L 时，而 COD<100mg/L 或更低时，这样稀释会引入较大误差，这种情况下该方法还可用吗？

答：如果稀释 4 倍或 3.5 倍 COD 还是能测准的。为了克服氯离子干扰，我国颁布了 HJ/T 70—2001《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》，该方法可用于小于 2000mg/L 氯离子的水样。

此外，《水和废水监测分析方法》（第四版）中的快速密闭消解法抗氯离子干扰能力也比 GB/T 11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》要强，且其用水量少，可少至 10~15mg/L（这样氯离子就少了），也可用于 COD 10mg/L 左右的水样测定。由于 HJ/T 70—2001 须使用专门的回流吸收装置，因此水样经适当稀释后用闭管消解法比较简单。该方法可在环境监测与执法中使用。

19. 交警部门在车速测量时，考虑了测量误差，所以限速 110km/h 的，在 120km/h 内不会罚款。化学测量也有误差，如果排放标准为 COD 100mg/L，测得值为 102mg/L $\pm$ 2mg/L， $\pm$ 2mg/L 为不确定度，环境保护部门应怎样掌握该测定值的判别？判超标还是不超标？

答：目前环境保护部门在执法时，大多数情况下没有考虑分析方法的不确定度。因环保部门岗位较多，分工也较细，所提的问题只有环境监测站的质控人员或具体分析人员才能理解。由于 COD 分析检测限是 5mg/L（硫酸亚铁铵滴定法），4 倍的检出限是定量下限，对 COD 而言，只有大于 20mg/L 才能准确定量测定，因此 102mg/L 从技术上看，并不能肯定是超标的。

20. 废水采样时应取上清液还是混匀后再取？如 COD、总氮、氨氮类。

答：应该取含悬浮物的原始水样。如果水样 SS 太高，且大颗粒较多，在分取待测水样时，移液管的进口可能会堵塞。如果是纤维素则会使进口部分堵塞。悬浮物不能进入待测水样，使 COD、总氮、氨氮等测定结果偏低。

解决方法是：把 20mL 或 10mL 的吸量管（挑选进水口处尖且长的使用）平放在试验台上，用三角锉划一刻痕，转 180°再划一刻痕，用平顶虎钳夹住尖嘴处，用力折断后，用砂纸磨平断裂处，这样进水口会变大。但不能再用来移取 20mL 或 10mL 的水样，因最后 1mL 不准确，只能最多定量移取 19.0mL 或 9.0mL。计算浓度时，以实际取样体积计算。