

文章编号: 1009 - 7767(2007)01 - 0054 - 03

5 点 pH 值滴定法测定 VFA 方法的研究

许传珍¹, 孙春宝¹, 郝二成², 周军²

(1. 北京科技大学 环境工程系, 北京 100083; 2. 北京城市排水集团有限责任公司 工程咨询分公司, 北京 100022)

摘 要: 在厌氧消化中, VFA 挥发性脂肪酸是一个非常重要的监测指标。通过对其原理和详细的实验步骤介绍了简便易操作的 5 点 pH 值滴定法来测定 VFA, 并通过试验确定了该方法对测定低含量 VFA 同样适用。

关键词: 废水厌氧处理; VFA 挥发性脂肪酸; 5 点 pH 值滴定法

中图分类号: X703.1 文献标识码: B

Research of Measuring VFA by Titration of pH Value in 5Points

XU Chuan- zhen, SUN Chun- bao, HAO Er- cheng, ZHOU Jun

1 VFA 的概述

VFA(Volatile Fatty Acids) 挥发性脂肪酸广泛存在于自然界中。在废水厌氧处理过程中, 有机物的生物降解分为酸性发酵和碱性发酵两个过程。在酸性发酵过程中, 大分子复杂有机物经增溶和水解作用, 转变成可溶性简单有机物(如低聚糖、肽氨基酸等), 再进一步发酵生成短链脂肪酸(如乙酸、丙酸和丁酸), 这些酸在常压下容易挥发, 形成挥发性脂肪酸, 它是厌氧消化过程的中间产物, 包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸以及它们的异构体。

厌氧消化过程中, 挥发性脂肪酸是厌氧消化过程中的重要中间产物。有机物质厌氧消化酸化阶段的主要产物就是挥发酸, 甲烷菌主要利用挥发酸形成甲烷。酸化过程对挥发酸的监测可以很好的了解有机物质的降解进程, 可以反映出甲烷菌的活跃程度或反应器的运行情况。较高的挥发酸浓度不仅对甲烷菌有抑制作用, 对有机物质的降解也有反馈抑制作用。在碱性发酵(即甲烷化)过程中, VFA 被甲烷化细菌在微碱性环境中转化为甲烷和二氧化碳。因此, 厌氧处理的成功主要由两方面决定: 增溶- 水解程度(即 VFA 产生量)和甲烷化菌工作情况。在污水脱氮除磷过程中, VFA 作为易利用的碳源, 其含量的多少又决定着除磷效率的高低。另外, 在利用数学模型进行模拟分析

时, 确定 COD 组分时有的模型需要用到 VFA 的测定, 而且其值的准确与否关系到模拟的准确程度。因此, 准确测定 VFA 的含量十分重要。所以, 在厌氧消化中, 挥发性脂肪酸是一个非常重要的监测指标。

2 5 点 pH 值滴定法

目前, 测定 VFA 的方法主要有蒸馏法、气相色谱法、5 点 pH 值滴定法等。国内应用较多的是蒸馏法和气相色谱法, 且大部分是用来测定厌氧消化过程中产生的高浓度的 VFA; 在南非和瑞典等国家应用 5 点 pH 值滴定法的较多。鉴于 5 点 pH 值滴定法测定 VFA, 方法简单、容易操作、测定时间短, 需要的仪器一般实验室都具备, 且测定结果较准确, 对低浓度 VFA 的测定也比较精确, 它配有可靠的数据处理程序 TITRA5.EXE (5 点 pH 值滴定法数据分析程序), 因此本文着重介绍此法, 但该法要求操作人员认真、仔细。

2.1 滴定原理

5P- VFA 法中, 对于碱度首先存在着一个宏观上的平衡关系式(1), 其含义为 5 点中某一滴定点 x 下的碱度 M(以 mol 计)等于滴定最终点即第 5 点时所消耗 HCl 量 $V_e \cdot C_a$ (以 mol 计) 与某滴定点下所消耗 HCl 量 $V_x \cdot C_a$ 之差, 即中和碱度 M 需要的 HCl 量。其次, 碱度还可以表示为微观离子组成关系式(2), 即某一滴定点 x 下的碱度 M 等于此时溶液中存在的与碱度相关的所有离子物质质量之和。

$$M \text{ total alk}_x = V_e \cdot C_a - V_x \cdot C_a \quad (1)$$

收稿日期: 2006- 09- 05

作者简介: 许传珍(1979-), 女, 山东莱芜人, 助理工程师, 在读硕士研究生, 研究方向: 环境工程。

式中: $M_{total alk}$ 为加入 V_x 标准强酸溶液后的总碱度; V_e 为滴定最终点时加入的标准强酸溶液体积(L); V_x 为滴定到某一点 x , pH 等于 pH_x 时消耗的标准强酸溶液体积(L); C_a 为标准强酸溶液浓度(mol/L)。

$$M_{total alk}_x = \{ [HCO_3^-]_x + 2[CO_3^{2-}]_x + [A^-]_x + [OH^-]_x \} \cdot (V_x + V_s) \quad (2)$$

式中: $[y]_x$ 表示离子 y 在滴定到某一点 x 下的浓度(mol/L); $[A^-]$ 为离解后的短链脂肪酸根浓度(mol/L); V_s 为被滴定的样品体积(L)。

另外, 根据弱酸的电离平衡有(3)~(7)式。

对于碱度:

$$\frac{[H^+]_x [HCO_3^-]_x}{[H_2CO_3^*]_x} = K_{C1} \quad (3)$$

$$\frac{[H^+]_x [CO_3^{2-}]_x}{[HCO_3^-]_x} = K_{C2} \quad (4)$$

$$C_T = [H_2CO_3^*]_x + [HCO_3^-]_x + [CO_3^{2-}]_x \quad (5)$$

对于VFA:

$$\frac{[H^+]_x [A^-]_x}{[HA]_x} = K_a \quad (6)$$

$$A_T = [HA]_x + [A^-]_x \quad (7)$$

式中: $[]$ 代表离子浓度; K 为平衡常数。

由等式(3)、(4)和(5)解出 C_T , 再由等式(6)和(7)解出 A_T , 然后得出:

$$[HCO_3^-]_x = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{C2}}{[H^+]_x} + \frac{[H^+]_x}{K_{C1}}} \quad (8)$$

$$[CO_3^{2-}]_x = \frac{K_{C2} \cdot C_T}{[H^+]_x + K_{C2} + [H^+]_x / K_{C1}} \quad (9)$$

$$[A^-]_x = \frac{K_a \cdot A_T}{[H^+]_x + K_a} \quad (10)$$

将等式(8)、(9)和(10)代入等式(2), 得出一个根据 A_T 、 C_T 和 pH 求出碱度总量的等式:

$$M_{total alk}_x = \left\{ C_T \cdot \frac{V_s}{V_s + V_x} \cdot fn_1(pH)_x + A_T \cdot \frac{V_s}{V_s + V_x} \cdot fn_2(pH)_x \cdot \frac{10^{-pH_x}}{f_m} \right\} \cdot (V_s + V_x) \quad (11)$$

式中: f_m 为一价活系数; fn_1 和 fn_2 是关于 pH_x 和等式(8)到(10)给出的碳酸及醋酸的平衡常数。

由等式(1)和(11)得到:

$$(V_e \cdot C_a) - (V_x C_a) = \left\{ C_T \cdot \frac{V_s}{V_s + V_x} \cdot fn_1(pH)_x + A_T \cdot \frac{V_s}{V_s + V_x} \cdot fn_2(pH)_x \cdot \frac{10^{-pH_x}}{f_m} \right\} \cdot (V_s + V_x) \quad (12)$$

等式(12)包含3个未知量: V_e 、 A_T 和 C_T (给定温度, 已知TDS), 代入一个 V_x 和相应的 pH_x 到等式(12)中, 就可以得出一个独立方程。这样, 为了求 V_e 、 A_T 和 C_T , 只需3个点, 即3组数据对(一组值包括 V_x

和相应的 pH_x) 就可。但是, 这样的预测结果并不好。Moosbrugger 等人又提出最佳结果可通过5个点(5组数据对)求得: 初始 pH_0 值(当 $V_x=0$) 和其他两对相关点, 分别关于 $p^{K_{C1}}$ 和 p^{K_a} 对称。他们表明这种对称给出了 A_T 、 C_T 和总碱度的第一组最佳估计值。额外的数据对(也就是初始的 pH_0 和 V_0 值)用在下面: 对于 A_T 、 C_T 和总碱度的第一组估计值, 初始 pH 值可被计算出并与测量的 pH_0 相比较。如果他们不一致, 就要再调整 A_T 、 C_T 和总碱度以达到初始 pH 值的计算值和观测值的最佳吻合。

2.2 试验设备

过滤器(最好是真空过滤器); pH 计; 天平; 烤箱(105 和 500); 0.05 M NaOH 溶液; 温度计; 0.05 M HCl 溶液; 两个秒表; 蒸馏水; 滴定器(0.02 mL); 移液管; 大口杯; 磁搅拌器。

2.3 5点pH值滴定法

2.3.1 操作步骤

(1) 取样后用滤纸过滤。

(2) 测定电导率或 V_{SS} 。

(3) 用移液管取 50 mL 滤出液放入大口杯中, 搅拌均匀。在大口杯中放入 pH 计和温度计。然后把大口杯放到磁搅拌器上, 搅拌 15 s。记录杯内温度。关闭搅拌器, 45 s 后记录最初的 pH_0 和 V_0 值(滴定管中盐酸的起始体积, 小数点后两位)。

(4) 再次开启磁力搅拌器, 用 0.05 M HCl 溶液滴定, 直到 $pH=(6.7 \pm 0.1)$, 30 s 后关闭搅拌器, 记录 pH_1 和 HCl 消耗量 V_1 。按此步骤, 继续滴定到 $pH=5.9$ 、 5.2 和 (4.3 ± 0.1) , 依次得到 pH_2/V_2 、 pH_3/V_3 和 pH_4/V_4 。

(5) 将滴定所得数据输入计算程序 TITRA5, 计算 VFA。其输入及输出界面见图 1。



图 1 TITRA5 程序输入界面和输出界面

注意: (1) 如果稀释水样初始 pH 值 (pH_0) 低于 6.7, 则需要加强碱使 pH 值达到 (6.7 ± 0.1) 。投加的强碱体积为 V_1 。如果稀释水样的 pH_0 为 (6.7 ± 0.1) , 则 $pH_0 = pH_1$, 且 $V_1 = 0$ 。(2) 当 pH 值为 4.3(即碱度大于 500 mg CaCO_3), 如果总的盐酸消耗量小于 20 mL, 那么应当稀释最初的样品。取 10 mL 样品, 用蒸馏水稀释至 50 mL。然后开始滴定。

2.3.2 5 点 pH 值滴定法的验证

因为目前国内污水厂反应池前的进水 VFA 值都介于 0~120 之间, 因此需要对 5 点 pH 值滴定法在此范围内测定的 VFA 值进行验证。因为 5 点 pH 值滴定法测定的 VFA 是以 CH_3COO^- 计的, 因此在该测定试验中采用的原液是冰醋酸。

取 1 mL 冰醋酸(分析纯)配成 1 g/L 的 CH_3COOH 溶液, 分别再稀释成 20、40、60、80、100、120 mg/L 的溶液, 然后分别用 5 点 pH 值滴定法进行验证测定, 步骤见 2.3.1, 其测定及分析结果如表 1。从表 1 中可以看出用 5 点 pH 值滴定法来测定 VFA 值在 0~120 之间的水样是完全可以的。

表 1 CH_3COOH 溶液 VFA 测定及分析结果

$\text{CH}_3\text{COOH}/$ (mg/L)	VFA 值	回收率/ %	相对标准 偏差/%	相对误差/ %
20	20.0	99.8	18.6	-0.2
40	43.7	109.3	10.3	9.2
60	63.9	106.5	4.9	6.5
80	84.6	105.7	4.7	5.7
100	104.0	104.0	3.6	4.0
120	119.8	99.9	2.8	-0.1

3 结论

针对污水处理厂初沉池出水低含量 VFA 的测定, 5 点 pH 值滴定法是比较准确的, 可以在国内的污

水处理厂中应用这种方便、易操作的方法, 可大大减少在此方面的费用及时间。

参考文献:

- [1] 郝晓地,甘一萍,周军. 数学模拟技术在污水处理工艺设计、优化、研发中的应用(上)[J]. 给水排水, 2004,30(5):33- 36.
- [2] 李茹莹,季民,任智勇,等. 活性污泥数学模型的研究应用进展与问题讨论[J].工业用水与废水, 2002, 33(4):4- 6.
- [3] 李家科,周孝德,李亚娇,等. 活性污泥法数学模型研究与应用进展[J].西北水资源与水工程, 2003, 14(4):13- 16.
- [4] 卢培利,张代钧,刘颖,等. 活性污泥法动力学模型研究进展和展望[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002,25(3): 109- 114.
- [5] 张亚雷,李咏梅. 活性污泥数学模型[M]. 上海:同济大学出版社, 2002.
- [6] 姚重华. 废水处理计量学导论[M].北京:化学工业出版社环境科学与工程出版中心,2002.
- [7] Jacek Makinia and Scott A. Wells.A general model of the activated sludge reactor with dispersive flow- I. model development and parameter estimation[J]. Wat Res, 2000, 34(16): 3987- 3996.
- [8] 祝贵兵,彭永臻译.生物除磷设计与运行手册[M].北京:中国建筑工业出版社,2005.
- [9] P.J.Roeleveld, and van Loosdrecht, M.C.M. Experiences with Guidelines for Wastewater Characterization in the Netherlands[J]. Water. Sci. Tech, 2002,45(6): 77- 87.
- [10] Grady, C. P. L., Daigger Glen, T. and Henry, C.L. 张锡辉,刘勇弟译.废水生物处理[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [11] Lahav, O. and Loewenthal, R.E. Measurement of VFA in anaerobic digestion: The five- point titration method revisited [J]. Water SA,2000,26(3):389- 392.
- [12] 黄勇,李勇,潘杨. 几种废水特性鉴定试验方法的比较研究 [J]. 苏州城建环保学院学报,2000, 13(3):9- 17.

(上接第53页)

合理规划、布局、利用。各城市首先可以根据自身的水文、雨水水质、地表属性和储存能力评价雨水利用的可行性, 再根据各种雨水利用技术的特点结合当地实际条件综合利用。另外, 我国城市雨水利用起步较晚, 雨水利用的科学研究较滞后, 不能满足雨水利用的客观需求。因而, 可以根据我国城市特点借鉴一些发达国家城市雨水资源化和雨水收集利用的经验和技术并加以改进运用于我国城市雨水利用。

参考文献:

- [1] 李俊奇,车武. 德国城市雨水利用技术考察分析[J]. 城市环

境与城市生态,2002,15(1):47- 49.

- [2] 王军平. 浅议城市雨水利用[J]. 山西科技,2004,(2):29- 31.
- [3] 丁跃元. 德国的雨水利用技术[J]. 北京水利,2000,(6):38- 40.
- [4] 张书函,跃元,建刚.德国的雨水收集利用与调控技术[J]. 北京水利,2002,(3):39- 41.
- [5] 赵彦伟,杨志峰.城市雨水生态化利用探讨[J]. 中国水土保持,2005,(7):3- 5.
- [6] 车武,李俊奇,等.现代城市雨水利用技术体系[J]. 北京水利, 2003,(3):16- 18.
- [7] 王宝贞,王琳.水污染治理新技术[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [8] 王琳,杨鲁豫,王宝贞. 城市水资源短缺与雨水收集利用[J]. 给水排水,2001,27(2):1- 3.