

电力行业节水

新技术新方法 with 资源控制

实务全书

主 编：李 明



中国电力科学出版社

第二卷

第九章 中水处理的水质检测和运行控制

第一节 中水水质检测的重要性

由于中水是二次利用水，故较原自然水含有更多未知的有害物质，因此其使用的安全性更需加以保证。中水处理设施的主要任务便是使回用水原水的水质经处理后达到符合不同使用功能中水的用水要求。

在中水处理过程中，水质随时都较原水水质有所变化，为了保证进出水的水质满足各项要求，用以指导处理设施的正常运行，以便及时有效地调节各工艺参数，必须定时对其进行检测。中水水质检测的意义主要体现在以下几个方面。

1. 保障中水用水的安全性

中水用水的安全性是中水能够回用的第一前提，主要体现在对人体、设备设施与管道、用水器具以及用水对象（如花草树木、冲洗物品等）、大气环境和土地环境等诸多方面的影响。只有定期对水质进行检测才能保证该水质对用水对象而言是安全的。

2. 保障处理设施的正常运行

在中水处理过程中，为了保证出水水质的稳定性，必须通过测定水质指标，及时地调节有关运行参数，使各处理设施在水质保证的条件下得以正常运行。

3. 提高中水回用的经济效益和环境效益

只有回用水的水质检测指标完全符合回用标准，且水质稳定，才能使用户更放心地使用，从而不断地增大使用量，以尽快使中水的使用形成规模经济效益，同时更好地利用水资源。

4. 提高科学的管理水平

通过水质检测，可随时监控各处理设备设施和工艺系统所出现的故障，同时也能提高监督人员的素质、技术水平乃至科学的管理水平。

第二节 中水回用常用水质检测内容和方法

一、水质检测内容

中水的水质检测按其是否经过处理分为中水原水水质检测和中水用水水质检测，前者是为了掌握处理设施进水水质的成分，后者则是为了掌握回用水的水质成分。通过将两者的检测结果与中水用水水质标准进行比较，一方面可以选择处理流程和各种处理设施的计算参数，进而选择相应的设施、设备及管材、管径，还可确定工程造价；另一方面可以确保回用水的使用功能。

中水的水质指标不仅与其具体用途有关，还与中水原水的种类有关，如我国的《生活杂用水水质标准》（CJ 25.1—1998），其中的中水原水有优质杂排水、杂排水和生活污水之分。总体来讲，中水的水质检测指标主要包括以下三个方面。

1. 与卫生要求相关的检测指标

主要有大肠菌群数、细菌总数、余氯量、悬浮物（SS）、生化需氧量（BOD）、化学需氧量（COD）、溶解氧（DO）等。

2. 与感观要求相关的检测指标

主要有浊度（NTU）、色度、臭味等。

3. 与用水设施相关的检测指标

主要有 pH 值、硬度、蒸发残渣、溶解性物质等可能引起设施、管道腐蚀和结垢的检测指标。

但是，通常我们均按中水水质的性质来划分中水水质检测指标，即物理性指标、化学指标和生物化学指标。其中，最经常需要检测的项目为颜色、pH 值、SS 值、BOD 值、COD 值、DO 值等。

二、常用的水质指标检测方法

不同水质项目有不同的检测法，应按《生活杂用水标准检验方法》（CJ 25.2—1989）进行。常用的水质检测项目及检测方法见表 9-1。

表 9-1 水质检测项目及检测方法

编号	项目	测定方法	测定方法标准编号
1	色	铂钴标准比色法	GB 11903
2	臭	文字描述法	
3	pH 值	玻璃电极法	GB 6820
4	水温	水温法	
5	悬浮物	滤膜法	GB 10911—1989
6	浊度(NTU)	散射光法、目视法	
7	氨氮(以 N 计)	纳氏试剂比色法	GB 7479
8	溶解氧(DO)	碘量法	GB 7489
9	生化需氧量(BOD)	稀释与接种法	GB 7488—1987
10	化学需氧量(COD)	重铬酸盐法	GB 11914—1987
11	透明度	塞氏盘法	
12	高锰酸盐指数	酸性法、碱性法	GB 11892
13	非离子氨	纳氏试剂比色法	GB 7479
14	亚硝酸盐氮	分光光度法	GB 7493
15	总铁	二氯杂菲分光光度法	GB 5750
16	氯化物	火焰原子吸收分光光度法	GB 11911
		硝酸银容量法	GB 5750—1985
		硝酸汞容量法	GB 5750—1985
17	阴离子表面活性剂(LAS)	亚甲基蓝分光光度法	GB 7494—1987
18	总大肠菌群	多管发酵法、膜滤法	GB 5750—1985
19	溶解性固体	蒸发法	
20	总硬度(以 CaCO ₃ 计)	硬度计算法 EDTA 滴定法	

第三节 物理指标的检测方法

主要以感观性指标为主，包括浊度、色度、臭、电导率、含油量、溶解性固体、温度等。

一、色度

色度是反映水体外观的指标。水的颜色可分为“真色”和“表色”。水中悬浮物质完

全除去后呈现的颜色称为“真色”，没有除去悬浮物时所呈现的颜色称为“表色”。水质分析中所表示的颜色是指水的“真色”，因此在测定前需先用澄清或离心沉降的方法除去水中的悬浮物，但不能用滤纸过滤，因为滤纸能吸收部分颜色。有些水样含有颗粒太细的有机物或无机物质，不能用离心分离，只能测定水样的“表色”，这时需要在结果报告上注明。

常用的色度测定方法有三种：铂钴标准比色法、稀释倍数法和分光光度法。其中，用于中水色度测定的方法为铂钴标准比色法。

(1) 铂钴标准比色法 采用氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) 的混合溶液作为标准溶液，称为铂钴标准。每升水中含有 1 mg 铂和 0.5 mg 钴所具有的颜色，称为 1 度。测定时，用事先配制好的铂钴标准溶液配制不同色度的色列，用目视比较被测水样和铂钴标准，直接记录水样色度。该法适用于较清洁的、带有黄色色调的天然水、回用水和饮用水的测定。

(2) 稀释倍数法 适用于受工业废水污染的地面水和工业废水颜色的测定。

(3) 分光光度法 采用分光光度法求出有色水样的三激励值：水样的色调（红、绿、黄等），以主波长表示；亮度，以明度表示；饱和度（柔和、浅淡等），以纯度表示。

二、臭

清洁水样不应有任何气味。臭的检验靠人的嗅觉，因此只能用定性描述和粗略定量测定。

(1) 定性描述法

① 冷法 取 100 ml 水样置于 250 ml 锥形瓶中，调节水温至 20℃ 左右，振荡后从瓶口闻其气味，用适当的文字描述，并按表 9-2 记录该水样的强度。

② 热法 取 100 ml 水样于 250 ml 锥形瓶中，瓶口上盖一个表面皿，在电炉上加热至沸腾，立即取下锥形瓶，闻其气味，用适当的文字描述，并按表 9-2 记录该水样的强度等级。

表 9-2 臭强度等级

等级	强度	说 明	等级	强度	说 明
0	无	无任何气味	3	明显	已能明显察觉,不加处理不能饮用
1	微弱	一般饮用者难以察觉,嗅觉敏感者可以察觉	4	强	有很明显的臭味
2	弱	一般饮用者刚能察觉	5	很强	很强烈的恶臭

(2) 稀释法 用无臭水将水样不断稀释至分析人员刚刚闻至气味时的浓度叫臭阈浓度，水样稀释至臭阈浓度时的稀释倍数叫臭阈值。

$$\text{臭 阈 值} = \frac{\text{水样体积/ml} + \text{无臭水体积/ml}}{\text{水样体积/ml}}$$

(9-1)

无臭水可以采用自来水或蒸馏水通过内装活性炭的无臭水发生器来制得。自来水中的余氯对测定有干扰，可测定脱氯前的臭阈值和用硫代硫酸钠脱氯后的臭阈值。

测定时，用水样和无臭水在锥形瓶中配制水样稀释系列，在水浴上加热至 (60±1)℃；检验人员取出锥形瓶，振荡 2~3 次，去塞，闻其臭气，与无臭水比较，确定刚好能闻出气味的稀释样，计算臭阈值。

由于人们对臭的敏感程度不同，为了进行比较客观的描述，可请 5 名、10 名甚至更多的检验人员同时测定，取各检臭人员检验结果的几何均值作为代表值。

上述两种方法均不仅可用于几乎无臭的天然水，也可用于臭阈值大到数千的工业废水。

三、浊度

浊度是表现水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。水中所含泥土、粉沙、有机物、无机物、浮游生物和其他微生物等悬浮物和胶体物质都可使水体呈现浊度。水的浊度是反映水质优劣的一个重要指标，它既反映水的感观的质量，也反映水的内在质量。浊度的大小不仅和水中存在颗粒物含量有关，而且和其粒径大小、形状及颗粒表面对光散射特性等有密切关系。中国规定采用 1L 蒸馏水中含 1 mg 二氧化硅作为一个浊度单位。

测定浊度的方法有分光光度法、目视比浊法、浊度计法。其中，中水的浊度测定通常采用分光光度法和浊度计法。

(1) 分光光度法 在适当温度下，硫酸肼 $[(N_2H_4) H_2SO_4]$ 与六亚甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ 聚合，形成白色高分子聚合物，以此作为浊度标准液。用无浊度水配制一系列浊度，于 680 nm 波长处分别测其吸光度，绘制吸光度-浊度标准曲线。再测水样的吸光度，从工作曲线上查得水样的浊度。如果水样经过稀释，要换算成原水样的浊度。按式 (9-2) 计算水样的浊度。

$$\text{浊度 (NTU)} = \frac{A(B+C)}{C} \quad (9-2)$$

式中 A——稀释后水样的浊度，NTU；

B——稀释水样体积，ml；

C——原水样体积，ml。

分光光度法适用于饮用水、天然水及高浊度水，最低检测浊度为 3NTU。

(2) 浊度计法 浊度计是依据浑浊液对光进行散射或透射的原理制成的测定水体浊度的专用仪器，一般用于水体浊度的连续自动测定。

(3) 目视比浊法 适用于饮用水和水源水等低浊度的水，最低检测浊度为 1NTU。

四、电导率

水溶液的电阻随着离子数量的增加而减少。电阻减少，电导增加。距离 1cm，截面积为 1 cm^2 的两电极间所测得的电阻为电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)，用 ρ 表示；距离 1cm，截面积为 1 cm^2 的两电极间所测得的电导为电导率 (S/cm)，用 γ 表示。因为电导率与溶液中离子含量大致成比例的变化，电导率的测定可以间接地推测解离物质总浓度，其数值与阴、阳离子的含量有关。因此，电导率常用于推测水中离子的总浓度或含盐量。

不同类型的水有不同的电导率。天然水的电导率多在 $50 \sim 500 \mu\text{S/cm}$ 之间；新蒸馏水的电导率为 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{S/cm}$ ，存放几周后，由于 CO_2 的溶解，电导率上升至 $2 \sim 4 \mu\text{S/cm}$ ；含酸、碱、盐的工业废水电导率往往超过 $1 \times 10^4 \mu\text{S/cm}$ ；海水的电导率约为 $3 \times 10^4 \mu\text{S/cm}$ 。溶解于水中的有机物，因其不电离或难电离，只能表现出很微弱的电导率。

电导率 γ 可按下式计算

$$\gamma = \frac{C}{R} \quad (9-3)$$

式中 C——电导池常数；

R——电阻。

测量电导率用的电导池是由两块平行的铂黑电极片或铂片组成。对于给定的电导池，C 为常数。根据式 (9-31) 可知，只要测出水样的电阻 R，即可计算出 γ 。

测定电导池常数 C ，可选用一种电导率已知的标准溶液，利用该电导池测其电阻。常用的标准溶液为 KCl 溶液，于是，

$$C = \gamma_{KCl} R_{KCl} \quad (9-4)$$

对于 0.0100 mol/L 的标准 KCl 溶液， 25°C 时 KCl 为 $1413 \mu\text{S/cm}$ ，则上式变为

$$C = 1413 R_{KCl} \quad (9-5)$$

电导率的测定多在 25°C 时进行。如果温度不是 25°C ，必须进行温度校正。校正的方法包括图解法和经验公式计算法。经验的温度校正计算公式为

$$\gamma_t = \gamma_{25} [1 + \alpha(t - 25)] \quad (9-6)$$

式中 γ_{25} —— 25°C 时电导率， $\mu\text{S/cm}$ ；

t ——测定电导率时的温度， $^\circ\text{C}$ ；

γ_t ——温度为 t 时的电导率， $\mu\text{S/cm}$ ；

α ——各种离子电导率的平均温度系数，定为 0.022 。

五、残渣

水样中含有的物质可分为溶解性物质和不溶解性物质两类。前者如可溶性无机盐和有机物等，后者如可沉降的物质和悬浮物等。

残渣分为总残渣、过滤性残渣和非过滤性残渣 3 种。总残渣代表在一定温度下将溶液蒸发并烘干后剩下的残留物质，它是过滤性残渣和非过滤性残渣的总和。如果用滤纸过滤溶液，通过滤纸的物质烘干后称为过滤性残渣，留在滤纸上的物质称为非过滤性残渣。对一个实际水样，过滤性残渣和非过滤性残渣是一个相对值，与所用的滤纸的孔径有关。因此，报告结果中必须注明所用滤纸的孔径。

残渣的数量与蒸发温度有密切关系，因为烘干时残渣可因有机物的挥发、机械性吸附、水或结晶水的变化及气体挥发等而造成损失，此外还与蒸发时间有关。因此，测定残渣时要慎重选择烘干温度与烘干时间。

(1) 总残渣 指水样中分散均匀的悬浮物质与溶解物质之和。取适量振荡均匀的水样放入恒重、已知质量的蒸发皿中，在蒸汽浴（或水浴）上，将水样蒸发至干，然后在 $103 \sim 105^\circ\text{C}$ 烘箱内烘至恒重。蒸发皿增加的质量即为总残渣。

$$\text{总残渣 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{V} \quad (9-7)$$

式中 A ——总残渣和蒸发皿质量， g ；

B ——蒸发皿质量， g ；

V ——水样体积， ml 。

(2) 过滤性残渣 过滤性残渣系指能通过滤器并于 $103 \sim 105^\circ\text{C}$ 烘干至恒重的固体。把滤过的水样放入恒重的蒸发皿中蒸干，然后在 $103 \sim 105^\circ\text{C}$ 烘箱内烘至恒重。残渣的质量即为过滤性残渣。

$$\text{过滤性残渣 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{C} \quad (9-8)$$

式中 A ——残渣和蒸发皿质量， g ；

B ——蒸发皿质量， g ；

C ——取用滤液体积， ml 。

(3) 非过滤性残渣（悬浮物，SS） 悬浮物系指剩留在滤器上，并于 $103 \sim 105^\circ\text{C}$ 下烘

至恒重的固体。它是决定工业废水和生活污水能否直接排入公共水域或必须处理到何种程度才能排入水体的重要条件之一，主要包括不溶于水的泥沙、各种污染物、微生物及难溶无机物等。

具体测定方法为直接测定法，选择一定型号的滤纸烘干至恒重，取一定量的水样过滤，再将滤纸及其残渣烘干至恒重，两者之差即为悬浮物质量，再除以水样体积，单位为mg/L。另外，非过滤性残渣可由总残渣中减去过滤性残渣来得到。

$$\text{非过滤性残渣 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1\,000 \times 1\,000}{C} \tag{9-9}$$

式中 A——滤纸加残渣质量，g；
B——滤纸质量，g；
C——水样体积，ml。

六、溶解性固体

溶解性固体（物）(dissolved solid)，根据国际劳工组织（ISO）关于该术语所下的定义，是指在规定的条件下，样品经过过滤和蒸干后所留下来的物质。

回用水中溶解有各种盐类，如碳酸氢盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物、磷酸盐等。在回用过程中，这些溶解物质会对设备的腐蚀、结垢产生影响。因而对中水中所含溶解性物质的检测也是一个重要项目。

1. 方法提要

首先将水样过滤除去水中悬浮物，然后在规定温度下蒸发、干燥至质量恒定。
本方法适用于溶解性固体不低于 25 mg/L 的水样。

2. 分析步骤

将待测水样用慢速定量滤纸或滤板孔径为 2~5 μm 的玻璃砂芯漏斗过滤。用移液管移取 100 ml 过滤后的水样，置于已于 (103±2)℃干燥至质量恒定的蒸发皿中。将蒸发皿置于沸水浴上蒸发至干，再将蒸发皿于 (103±2)℃下干燥至质量恒定。

3. 分析结果的表述

以 mg/L 表示的水样中溶解性固体的含量 (G) 按下列公式计算

$$G = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{100} \tag{9-10}$$

式中 m₁——蒸发皿质量，g；
m₂——蒸发皿与残留物的质量，g。

通常取平行测定结果的算术平均值作为最终测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于 5 mg/L。

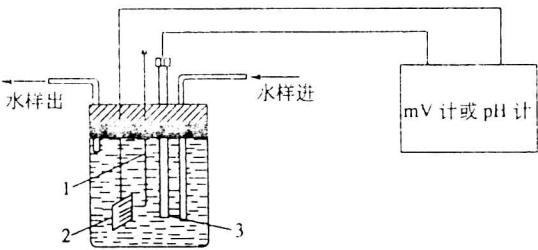


图 9-1 氧化还原电位测定装置

1—温度计；2—铂电极；3—饱和甘汞电极

七、氧化还原电位

水体的氧化还原电位必须在现场测定。测定方法是以铂电极作为指示电极，饱和甘汞电极作为参比电极，用毫伏计或 pH 计测定铂电极相对于甘汞电极的氧化还原电位，再换算成相对于标准氢电极的氧化还原电位。计算式如下所示

$$E_n = E_{ind} + E_{ref} \tag{9-11}$$

式中 E_n ——水样的氧化还原电位, mV;

E_{ind} ——测得的氧化还原电位, mV;

E_{ref} ——测定温度下的饱和甘汞电极的电极电位, mV。

氧化还原电位的测定装置如图 9-1 所示。

第四节 化学指标的检测方法

污水中的污染物质,按化学性质可分为无机物和有机物,按存在形态可分为悬浮状态和溶解状态。化学指标主要包括 pH 值、硬度、金属与重金属离子(铁、锰、铜、锌、铅、镉、镍、镭)、汞、氯化物、硫化物、氰化物、挥发性酚、阴离子合成洗涤剂等。这类物质中除铜、锌、铅、镉、镍、镭、汞、氰化物等具有毒理学意义外,一般并不直接对人体健康构成危害,却可能对生活使用或生产过程产生不同程度的不良影响,其含量需加以限制。

一、pH 值

测定水的 pH 值的方法有比色法和玻璃电极法,另外,也常采用试纸测定进行比色。

(1) 比色法 比色法是基于各种酸碱指示剂在不同 pH 值的水溶液中显示不同的颜色。将已知 pH 值的缓冲溶液加入适当的指示剂制成标准色液,测定时取与缓冲溶液同量的水样,加入与标准系列相同的指示剂,进行对比来确定水样的 pH 值。

该方法不适用于有色、浑浊或含较高游离氯、氧化剂、还原剂的水样。

(2) 玻璃电极法 测 pH 值最常用的方法是玻璃电极法。该法基本上不受溶液的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂和还原剂以及高含盐量的干扰。

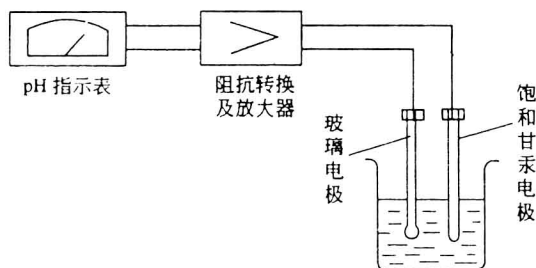


图 9-2 pH 值测量示意

玻璃电极法(电位法),其原理是用电位测量法测定氢离子的活度。电位测量使用一个玻璃电极和一个参比电极,所以 pH 计由电位计、玻璃电极、参比电极和温度补偿器组

成,把两个电极浸没在试液中,通过电位计完成一个平衡电路,所以能读取 pH 值或 mV 值。其中的玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,二者与被测溶液一起组成原电池,如图 9-2 所示。

二、硬度

硬度检测有计算法和 EDTA 滴定法。常用 EDTA 滴定法,其原理:将乙二胺及其钠盐(缩写为 EDTA)加入到某些金属阳离子的溶液中,就会生成可溶性螯合物。如果把少量的染料,如铬黑 T 或钙镁指示剂(calmagite),加入到含有钙、镁离子, pH 值为 10.0 ± 0.1 的水溶液中,溶液就会变成酒红色。假如用 EDTA 进行滴定,钙镁离子就会被络合,当所有的钙、镁都被络合时,溶液从酒红色变成蓝色,这就是滴定终点。必须有镁离子存在才能产生明显的终点。为了保证这一点,要在缓冲液中加入少量络合性 EDTA 镁盐,这样就能自动引入足够的镁而不需要进行空白校正。提高 pH 值可使终点更明显,但不能无限地地提高 pH 值,否则会沉淀出碳酸钙(CaCO_3)或氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$,而且在高 pH 值条件下,染料也会改变颜色。规定 pH 值为 10.0 ± 0.1 是充分兼顾两种因素的结果。为了把出现 CaCO_3 沉淀的可能性降低到最低限度,整个滴定过程不得超过 5 min。

三、氯化物

由于目前中水深度处理工艺往往带有加氯消毒工艺,因此处理后的中水水质中常含有较多的余氯量,故而有时需要对水中氯化物的含量进行检测。

水中氯化物检测方法有银量滴定法和硝酸汞法。银量滴定法的原理是在中性或弱碱性溶液中,用硝酸银滴定氯化物时,可用铬酸钾指示终点,在红色铬酸银生成之时,氯化银就会定量地沉淀出来。硝酸汞法的原理:氯化物可用硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 来滴定,因为它可以形成可溶的、微离解的氯化汞。在 $\text{pH}=2.3\sim 2.8$ 的范围内,二苯卡巴脲和过量的汞离子能形成一种紫色的络合物,可以用它来指定滴定终点。二苯氰醇可以用作 pH 值指示剂和终点增强剂。增加滴定剂的浓度和变更指示剂混合液能扩大氯化物浓度的可测范围。

四、挥发酚类

中国规定的各种水质指标中,酚类指标指的是挥发性酚,测定结果均以苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 表示。

测定水中酚的方法很多,较经典的方法有容量法、分光光度法和气相色谱法;近年来发展起来的方法有酚氧化酶生物传感器法、示波极谱法、荧光光谱法、原子吸收光谱法等。但常用的方法只有溴化容量法、4-氨基安替比林比色法,这也是中国规定的标准检验方法。

1. 样品处理

(1) 样品的采集与保存 水中微量的酚容易被容器吸附和被微生物分解,因此采样时必须用内壁光滑的硬质玻璃瓶盛装水样,并采用适当的方法保存样品。一种保存方法是加入氢氧化钠,使水样的 $\text{pH}>11$,将酚转化为钠盐,降低酚的挥发性,也可抑制微生物的分解。此方法的优点是样品可同时供测氰化物,主要适用于饮用水样测挥发酚前的保存。另一种方法是先用磷酸调节水样至 $\text{pH}=4$,然后按每升水样加入硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1 g 的比例,向水样中加入硫酸铜。硫酸铜可抑制微生物的活动,防止酚被分解。此方法保存样品的优点是水样可直接用于蒸馏,不必像氢氧化钠保存那样重新调 pH 值,主要用于工业废水和生活污水样品的保存。无论何种方法,水样均应贮存于 4°C ,并在 24 h 内分析,否则酚也会损失。

(2) 水样预处理

① 蒸馏法 取 250 ml 水样于 500 ml 全玻璃蒸馏器中,用磷酸调至 $\text{pH}<4$,以甲基橙作为指示剂,使水样由橘黄色变为橙红色,加入 5% CuSO_4 溶液 5 ml (采样时已加,可略去),加热蒸馏,用内装 10 ml 蒸馏水的 250 ml 容量瓶收集 (冷凝管插入液面之下),待蒸馏出 200 ml 左右时,停止加热,稍冷后再向蒸馏瓶中加入蒸馏水 50 ml,继续蒸馏,直至收集至 250 ml 为止。通过蒸馏,可以消除悬浮物、浑浊度、芳胺、无机还原物、重金属离子等干扰因素的影响。测酚水样的蒸馏必须使用全玻璃器,因橡皮管、乳胶管中都含有酚,若用其连接蒸馏器和冷凝管,将使结果偏高。由于酚类化合物的沸点高,挥发速度缓慢,收集流出液的体积必须与原水样体积相同,否则酚的回收率偏低。

② 吸附树脂富集法 吸附树脂富集法是近十年来发展起来的用于测酚水样分离富集酚的一种新方法,它具有吸附容量大、吸附-解吸的可逆性好及富集倍率高的特点。目前国内广泛采用 GDX 系列和上海试剂厂 400 系列作为吸附树脂,但这些树脂售价昂贵,分离还须加温加压才能进行吸附。H-107 树脂 (聚苯乙烯型,南京大学化学系生产) 不仅价格低廉、设备简单,而且常温常压下可操作。该方法富集倍率可达 100 倍,配合分光光度法检测,检测限可达到 0.002 mg/L 。

2. 溴化容量法

当水样中苯酚浓度较高时,可利用此法。在含过量溴(由溴化钾产生)的溶液中,酚与溴反应生成三溴苯酚,剩余的溴与碘化钾作用释放出游离碘。与此同时,溴代三溴酚也与碘化钾反应置换出游离碘。用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的游离碘,并根据其消耗,计算出以苯酚计的挥发酚含量。

测定过程分为酚的溴化、碘的游离和滴定3个步骤。酚的溴化是加入 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液,使其在酸性条件下产生新生态的溴。由于 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 无挥发性,易于准确量取,故可以克服溴溶液易挥发、难以准确量取的缺点;同时,由于新生态的溴反应活性大,有利于溴化反应的进行。

测定时必须严格控制实验条件,如浓盐酸和 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液的加入量、反应时间和温度等,使空白滴定和样品滴定条件完全一致。

结果按下列公式计算

$$\rho(\text{挥发酚}) = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68 \times 1000}{V} \quad (\text{以苯酚计, mg/L}) \quad (9-12)$$

式中 V_1 ——空白试验滴定时硫代硫酸钠标液用量, ml;

V_2 ——水样滴定时硫代硫酸钠标液用量, ml;

c ——硫代硫酸钠标准溶液物质的量的浓度, mol/L;

V ——水样体积, ml;

15.68——苯酚($\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)摩尔质量, g/mol。

3. 4-氨基安替比林分光光度法

在 $\text{pH}=9.8\sim 10.2$ 的溶液和有铁氰化钾作为氧化剂的条件下,4-氨基安替比林(1-苯基-2,3-二甲基-4-氨基吡唑酮)与酚类化合物生成红色的安替比林染料,可进行比色定量。

生成的红色安替比林染料在水溶液中的最大吸收波长为 510 nm,颜色可稳定 30 min。若用氯仿提取,最大吸收波长移至 460 nm,颜色可稳定 4 h,并可提高方法的灵敏度。

显色反应受苯环上取代基的种类、位置、数目等影响,如对位被烷基、芳香基、酯基、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代,而邻位未被取代的酚类与 4-氨基安替比林不产生显色反应。这是因为上述取代基阻碍酚类氧化或醌型结构所致,但对位被卤素、羟基、磺基($-\text{SO}_2\text{H}$)、羟基或甲氧基所取代的酚类与 4-氨基安替比林发生显色反应。此外,邻位和间位酚显色后的吸光度都低于苯酚。因此,本法选用苯酚作为标准,所测定的结果仅代表水中挥发酚的最小浓度。

显色时必须严格控制 pH 值。在酸性条件下,4-氨基安替比林发生分子间的缩合反应,生成安替比林红,影响比色测定;在 $\text{pH}=8\sim 9$ 范围内,虽然酚类也能与 4-氨基安替比林定量显色,但芳香胺如苯胺、甲苯胺可以发生干扰反应;在 $\text{pH}=9.8\sim 10.2$ 时,干扰作用最小,苯胺 20 mg 所产生的颜色仅相当于 0.1 mg 酚产生的颜色。

用 13 ml 氯仿提取,3cm 比色皿测定,最低检出质量浓度为 0.002 mg/L,测定上限为 0.12 mg/L。

五、矿物油

矿物油是指溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质,包括被溶剂从酸化的样品中萃取并在实验过程中不挥发的所有物质。

测定矿物油的方法有重量法、非色散红外法、紫外分光光度法、荧光法、比浊法等。

1. 重量法

重量法的测定原理是以硫酸酸化水样用石油醚萃取矿物油，然后蒸发除去石油醚，称量残渣的质量，计算矿物油含量。

重量法测定的是酸化水样中可被石油醚萃取的、且在试样过程中不挥发的物质总量。溶剂去除时，使得轻质油有明显损失。由于石油醚对油有选择地溶解，因此，石油中较重的组分可能不被溶剂萃取而无法测定。

重量法是最常用的方法，它不受油品种的限制，但操作烦琐，受分析天平和烧杯质量的限制，灵敏度低，只适用于测定 10 mg/L 以上的含油水样。

2. 非色散红外法

非色散红外法是利用石油类物质的甲基 (CH_3)、亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 在近红外区 ($3.4\ \mu\text{m}$) 有特征吸收，作为测定水样中油含量的基础。标准油可采用受污染地点水中石油醚萃取物。根据中国原油组分特点，也可采用混合石油烃作为标准油，其组成为：十六烷：异辛烷：苯 = 65 : 25 : 10 (体积比)。

用硫酸将水样酸化，加氯化钠破乳化，再用三氯三氟乙烷萃取，萃取液经无水硫酸钠层过滤，定容，注入红外分析仪测定其含量。

凡含有甲基、亚甲基的有机物质对测定会产生干扰。如水样中有动、植物性油脂以及脂肪酸物质应预先将其分离。此外，石油中有些较重的组分不溶于三氯三氟乙烷，致使测定结果偏低。

3. 紫外分光光度法

带有苯环的芳香族化合物的主要吸收波长为 250~260 nm，带有共轭双键的化合物的主要吸收波长为 215~230 nm。原油的测定可选吸收峰波长为 225 nm 和 254 nm，轻质油可选 225 nm。

测定时将水样用硫酸酸化，加氯化钠破乳化，然后用石油醚萃取，脱水，定容。标准油用受污染地点水样石油醚萃取。不同油品特征吸收峰不同，如难以确定测定波长时，可用标准油样在波长 215~300 nm 之间的吸收光谱，采用其最大吸收峰的波长，一般在 220~225 nm 之间。

六、表面活性剂

表面活性剂 (LAS) 是一种在低浓度下能降低水和其他溶液体系的表面张力或界面张力的物质。具有降低表面张力这一性质的有机物即为表面活性剂。表面活性剂按其在水中电离后离子状态的不同分为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂。其中大多阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸盐 (LAS)，是生活污水中最主要的表面活性剂污染物。

水体中表面活性剂主要来自生产性污染和使用性污染废水，包括洗涤剂生产的工业废水排放，洗衣厂废水以及大量生活污水的排放。表面活性剂会在水体中产生气泡、乳化和微粒悬浮，隔绝氧气的交换。由于中水深度处理前的原水中必含有相当的表面活性剂，因此有时视用途的不同需对其进行检测。

1. 水样的采集和保存

采样容量须用玻璃瓶，且采样前需用盐酸浸泡，清洗后于 300℃ 烘烤过夜。由于表面活性剂易吸附在容器壁上，当质量浓度低于 1 mg/L 时，水层中的浓度严重降低。为消除吸附误差，需用水样清洗容器 2~3 次，采样时还应特别注意样品的代表性，一般不要采集表面

水样。由于微量的表面活性剂易受水中微生物分解，所以采样后不能加入保护剂，应立即测定；当不能及时测定时，应于 4℃ 保存，并尽快进行测定，一般不得超过 24 h。

2. 阴离子表面活性剂的测定

(1) 亚甲蓝分光光度法 本法是测定水中阴离子表面活性剂的标准方法，其原理是阳离子染料亚甲蓝与阴离子表面活性剂作用，生成蓝色的盐类，再经三氯甲烷、二氯乙烷或苯等有机溶剂提取，有机相色度与其浓度成正比。用分光光度计在 652 nm 处测其吸光度，可求出水中阴离子表面活性剂的浓度。它适于测定饮用水、地面水、生活污水及工业废水中直链烷基苯磺酸钠 (LAS)、烷基磺酸钠和脂肪醇硫酸钠。

水中共存的有机硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐、酸类以及无机的硫氰酸盐、氰酸盐、硝酸盐和氯化物等有干扰，使结果偏高。可通过洗涤液反复洗，消除氯化物、硝酸盐类的干扰，或可用气提萃取法消除。

(2) 结晶紫-聚合物泡沫吸附比色法 聚氯基甲酸乙酯的泡沫物能选择性地吸附烷基苯磺酸-结晶紫 (ABS-KV) 或烷基苯磺酸-亚甲蓝 (ABS-MB) 的缔合物，因此可直接用泡沫目视比色求出 ABS 的含量。或用甲醇洗脱，分光光度测定。

其他金属污染物和无机非金属污染物的检测在中水回用中较不常用，详细内容可查阅《水和废水监测分析方法》和其他水质监测资料。

第五节 生物化学指标的检测方法

与污水系统中的生物化学过程相关的指标主要有化学需氧量、生物化学需氧量、溶解氧、总需氧量、总有机碳、氨氮等。这些生物化学指标同时也是有机污染物含量的反映。

一、化学需氧量

化学需氧量 (chemical oxygen demand, 简称 COD) 是指在一定条件下，用一定的强氧化剂处理水样所消耗的氧化剂的量，单位用 mg/L 表示，它是指示水体被还原性物质污染的主要指标。还原性物质包括各种有机物、亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等。由于水样受有机物污染是极为普遍的，所以化学需氧量可以作为有机物相对含量的指标之一。

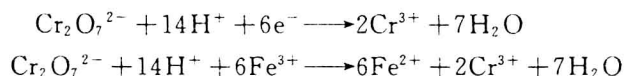
根据所用氧化剂的不同，化学需氧量的测定可分为高锰酸钾法和重铬酸钾法。高锰酸钾法操作简便，所需时间短，在一定程度上可以说明水体受有机物污染的状况，因而常被用于污染程度较轻的水样，如回用水；重铬酸钾法对有机物氧化比较完全，适用于各种水样。

在酸性高锰酸钾法和重铬酸钾法的基础上建立起来的氧化还原电位滴定法和库仑滴定法，配以自动化的检测系统，制成 COD 测定仪，现已广泛应用于水质 COD 的连续自动监测。目前国内外都有 COD 仪生产和销售。

1. 重铬酸钾法 (COD_{Cr})

重铬酸钾法是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作为催化剂，经沸腾回流后以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。其反应式如下



测定结果按下式计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{(V_0 - V_1)c \times 8 \times 1\,000}{V} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L}) \quad (9-13)$$

式中 c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度, mol/L;

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, ml;

V_1 ——测定水样所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, ml;

V ——水样体积, ml;

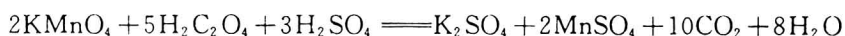
8——氧($\frac{1}{2}\text{O}_2$)的摩尔质量, g/mol。

在酸性重铬酸钾条件下, 芳烃及吡啶难以氧化, 其氧化率较低。在硫酸银催化作用下, 直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

2. 高锰酸钾法 (COD_{Mn})

以高锰酸钾溶液作为氧化剂测得的化学需氧量值又称为高锰酸钾指数, 用以评估较清洁或污染不甚严重的水体中有机物的相对含量。

水样在酸性条件下, 加入高锰酸钾溶液, 在沸水浴中加热 30 min, 使水中有机物被氧化, 剩余的高锰酸钾以草酸回滴, 然后根据实际消耗的高锰酸钾量计算出化学耗氧量。其反应式如下



测定结果按下式 (9-14) 或式 (9-15) 计算。

(1) 水样不经稀释

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = \frac{[(10 + V_1)K - 10]c \times 8 \times 1\,000}{100} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L}) \quad (9-14)$$

式中 V_1 ——滴定水样消耗高锰酸钾标液量, ml;

K ——校正系数 (每毫升高锰酸钾溶液相当于草酸钠标液的毫升数);

c ——草酸钠标液($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)浓度, mol/L;

100——取水样体积, ml。

(2) 水样经稀释

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = \frac{\{[(10 + V_1)K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]f\}c \times 8 \times 1\,000}{V_2} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L}) \quad (9-15)$$

式中 V_1 ——空白实验中高锰酸钾标液消耗量, ml;

V_2 ——分取水样体积, ml;

f ——稀释水样中含稀释水的比值 (如 10.0 ml 水样稀释至 100 ml, 则 $f=0.9$);

其他符号同前。

二、生物化学需氧量

生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 是指由于水中的好氧微生物的繁殖或呼吸作用, 水中所含的有机物被微生物生化降解时所消耗的溶解氧的量。微生物分解有机物是一个缓慢的过程, 要把可分解的有机物全部分解掉常需要 20 d 以上的时间。通常规定 20℃ 时 5 d 中所消耗氧量, 以 BOD_5 表示, 单位为 mg/L。

从以上定义亦可看出, 水体要发生生物化学过程必须具备 3 个条件: ①好氧微生物;

②足够的溶解氧；③能被微生物利用的营养物质。

参照国际标准 ISO 5815—1983，生物化学需氧量的经验性常规检测方法为稀释法与接种法。

1. 水样的稀释

在实际测定时，只有某些天然水中溶解氧接近饱和，BOD₅ 小于 4 mg/L，可以直接培养测定。对于大部分污水和严重污染的天然水要稀释后培养测定。稀释的目的是降低水样中有机物的浓度，使整个分解过程在有足够溶解氧的条件下进行。稀释程度一般以经过 5d 培养后，消耗的溶解氧至少为 2 mg/L，剩余的溶解氧至少 1 mg/L。稀释倍数的确定有如下两种方式。

① 地面水可由测得的高锰酸盐指数乘以适当的系数求出稀释倍数，见表 9-3。

表 9-3 由高锰酸盐指数估算稀释倍数乘以的系数

高锰酸盐指数/(mg/L)	系 数	高锰酸盐指数/(mg/L)	系 数
<5	—	10~20	0.4、0.6
5~10	0.2、0.3	>20	0.5、0.7、1.0

② 工业废水可由重铬酸钾法测得的 COD 值确定。通常需做 3 个稀释比，即使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得 3 个稀释倍数；使用接种稀释水时，则分别乘以 0.075、0.15、0.25，获得 3 个稀释倍数。

2. 水样的测定

水样的测定与溶解氧（DO）的测定相同，使用碘量法。对溶解氧含量较高、有机物含量较少的地面水，可不经稀释，直接测不定期。取两份水样，一份测其当时的溶解氧；另一份在（20±1）℃培养 5 d 后，再测溶解氧，两者之差即为 BOD。

对于大多数污水来说，需要经稀释后进行测定。取稀释后的水样两份，一份测其当时的溶解氧；另一份在（20±1）℃培养 5 d 后，再测溶解氧，同时测稀释水培养前后的溶解氧，按式（9-17）计算 BOD。

另外，为了保证培养的水样中有足够的溶解氧，稀释水要充氧至饱和或接近饱和。为此，将蒸馏水放置较长时间或者用人工曝气和纯氧充氧的办法使溶解氧达到饱和。稀释水中应加入一定量的无机营养物质（磷酸盐、钙、镁、铁盐等），以保证微生物生长时的需要。

对于不含或少含微生物的工业废水，在测定 BOD 时还应施行接种，以引入能分解废水中有机物的微生物。当废水中存在难以被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或含有剧毒物质时，应接种经过驯化的微生物。

3. 测定结果的计算

（1）不经稀释直接培养的水样

$$BOD_5\text{ (mg/L)} = \rho_1 - \rho_2 \tag{9-16}$$

式中 ρ_1 ——水样在培养前的溶解氧浓度，mg/L；

ρ_2 ——水样经 5 d 培养后，剩余溶解氧浓度，mg/L。

（2）经稀释后培养的水样

$$BOD_5\text{ (mg/L)} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) - (B_1 - B_2) f_1}{f_2} \tag{9-17}$$

式中 B_1 ——稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧浓度，mg/L；

B_2 ——稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧浓度，mg/L；

f_1 ——稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

f_2 ——水样在培养注中所占比例。

如果 2 个或 3 个稀释倍数培养水样均消耗溶解氧至少 2 mg/L，剩余的溶解氧至少 1 mg/L 时，取其测定计算结果的平均值为 BOD_5 数值。如果 3 个稀释倍数培养的水样均在上述范围以外，则应调整稀释倍数以后重做。

4. BOD 其他测定方法简介

另外，还有检压库仑式 BOD 测定仪法、测压法、微生物电极法、活性污泥法、相关估算法等。目前的快速测定 BOD 多采用微生物电极的原量仪经标准 BOD 物质溶液校准后，可直接显示被测溶液的 BOD 值，并在 20 min 内完成一个水样的测定。该仪器适用于多种易降解废水的 BOD 监测。

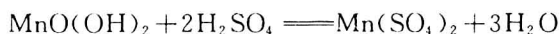
三、溶解氧

溶解于水中的分子态氧称为溶解氧（dissolved oxygen, DO），其浓度值取决于水体的物理、化学和生物化学的活性。DO 含量与大气压力、水温及含盐量等因素有关。大气压力降低、水温升高、含盐量增加，都会导致溶解氧含量降低。在生化处理系统中，溶解氧是一项重要的控制指标。

溶解氧的测定方法有碘量法及其修正法、薄膜电极法和电导测定法。其中，碘量法准确、精密，但有多种杂质干扰，如配以适当的干扰消除措施，可消除水中常见干扰物的影响，适用于测定水源水、地面水、回用水等较清洁水样，是目前常用的测定溶解氧的方法。薄膜电极法和电导测定法可测定颜色深、浊度大的水样，常用于江河水、湖泊水、排水口污水和废水中溶解氧的测定。

1. 碘量法

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液，水中的溶解氧将二价锰氧化成四价锰，并生成氢氧化物沉淀。加酸后，沉淀溶解，四价锰又可氧化碘离子而释放出与溶解氧量相当的游离碘。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的碘，可计算出溶解氧含量。反应式如下



当水中含有氧化性物质、还原性物质及有机物时，会干扰测定，应预先消除并根据不同的干扰物质采用修正的碘量法。

结果计算公式为

$$\text{DO} = \frac{cV \times 8 \times 1000}{1000} \quad (\text{mg/L}) \quad (9-18)$$

式中 c ——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度，mol/L；

V ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

8——氧的换算值，g；

1000——水样的体积，ml。

若以 $c=0.01250$ 代入式 (9-18), 则溶解氧含量在数值即等于 V , 即滴定中所消耗硫代硫酸钠溶液体积就在数值上相当于水样中溶解氧含量。

需要注意的是, 采样时首先要避免产生气泡, 且由于影响水中溶解氧的因素很多, 因此最好尽快测定。另外, 同时要记录水温和气压 p , 如果水样中含有大于 0.1 mg/L 的游离氯, 则应预先加硫代硫酸钠去除。如果含有藻类、悬浮物或活性污泥之类的生活絮凝体, 则必须预处理, 否则会干扰测定的准确性。

2. 修正的碘量法

(1) 叠氮化钠修正法 亚硝酸盐会干扰碘量法测定溶解氧, 可用叠氮化钠将亚硝酸盐分解后, 再用碘量法测定。

水样中三价铁离子含量高时, 干扰测定, 可加氟化钾或用磷酸代替硫酸酸化消除。

应特别注意, 叠氮化钠是剧毒、易爆试剂, 不能将碱性碘化钾-叠氮化钠溶液直接酸化, 以免产生有毒的叠氮酸雾。

(2) 高锰酸钾修正法 用高锰酸钾氧化亚铁离子, 消除干扰, 过量的高锰酸钾用草酸钠溶液除去, 生成的高价铁离子用氟化钾掩蔽, 其他同碘量法。本方法适用于含大量亚铁离子, 但不含其他还原剂及有机物的水样。

(3) 氧电极法 溶解氧电极通常是聚四氟乙烯薄膜电极。根据其工作原理, 分为极谱型和原电池型两种。各种溶解氧测定仪就是依据这一原理工作的, 如图 9-3 所示。

测定时, 首先用无氧水样校正零点, 再用化学法校准仪器刻度值, 最后测定水样, 便可直接显示其溶解氧浓度。溶解氧电极法不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响, 快速简便, 适用于现场测定, 易于实现自动连续测量。

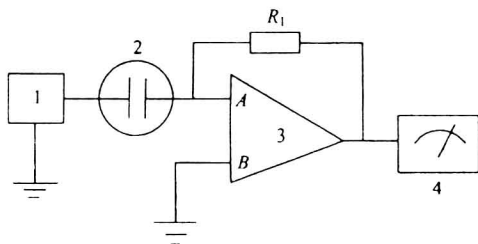


图 9-3 溶解氧测定仪原理

1—极化电压源；2—溶解氧电极及测量池；
3—运算放大器；4—指示表

(4) 电导测定法 本方法是通过测定水样电导率的增量, 来求得 (换算) 溶解氧的浓度, 是测定溶解氧最灵敏的方法之一, 也可连续监测。

四、总有机碳

总有机碳 (total organic carbons, TOC) 是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标。由于 TOC 的测定采用燃烧法, 因此能将有机物全部氧化, 它比 BOD_5 或 COD 更能反映有机物的总量。

测定 TOC 的方法是燃烧氧化-非色散红外吸收法。测定原理是: 将一定量水样注入高温炉内的石英管, 在 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 温度下, 以铂和三氧化钴或三氧化二铬为催化剂, 使有机物燃烧裂解转化为二氧化碳, 水样中的碳酸盐也分解产生二氧化碳, 故上面测得的为水样中的总碳 (TC)。

为获得有机碳含量, 可采用以下两种方法。

(1) 直接法测定 TOC 将水样预先酸化, 通入氮气曝气, 驱除各种碳酸盐分解生成的二氧化碳后再注入仪器测定。但由于在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物质的损失而产生测定误差, 所以其测定结果只是不可吹出的有机碳含量。

(2) 间接测定法 使用高温炉和低温炉皆有的 TOC 测定仪。将同一等量水样分别注入高温炉 (900°C) 和低温炉 (150°C)。高温炉水样中的有机碳和无机碳均转化为 CO_2 , 而低