

氮素工业生产的分析檢驗

第十册

蘇聯國立氮素工業研究設計院 編

化学工业出版社

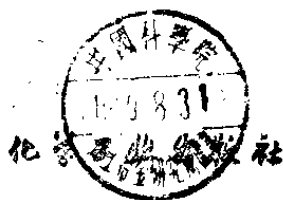
氮素工業生產的分析檢驗

第十冊

污水分析

蘇聯部長會議國家化學委員會
國立氮素工業研究設計院(ГИАП) 編

劉崇志 譯



在“氮素工业生产的分析检验”汇编的第十册中，叙述了氮素工业工厂污水的化学分析方法。

本书可供氮素工业工厂分析检验人员使用，也可供化工学院和中等专业学校有关专业的师生参考。

ГЛАВ
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПРОИЗВОДСТВА В АЗОТНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВЫПУСК 10

ГОСХЕМИЗДАТ(МОСКВА · 1958)

氮素工业生产的分析检验

第十册

刘崇志 译

化学工业出版社出版 北京安定门外和平街

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 1960年7月第1版

印张：4 $\frac{6}{32}$ 1960年7月第1版第1次印刷

字数：100千字 印数：1—3,000

定价：(10)0.56元 书号：15063·0675

目 录

前言	6
概論	7

污水物理性質和反应特性的測定。懸浮物的測定

物理性質的測定	8
溫度的測定	8
氣味的測定	8
顏色的測定	8
酸度或碱度的測定	9
氫离子浓度(pH)的測定	9
总碱度、碳酸盐、碳酸盐和氢氧化物的測定	11
总硬度的測定	13
酸度的測定	15
懸浮物含量的測定	16

阳离子含量的測定

硬度的測定	17
鈉含量的測定	20
絡合滴定法	20
草酸盐法	21
鎂含量的測定	24
絡合滴定法	24
重量法	24
氨含量的測定	26
比色法(納氏法)	25
鉄含量的測定	29
用磺基水楊酸鈉比色測定鉄含量	29
高铁含量的測定	33
鉄以硫代鉄酸盐形式的比色測定	33
銅含量的測定	35
錳含量的測定	39

C 03705

用过硫酸钾氧化	40
用高碘酸钾氧化	43
镍含量的测定	43
重量法	44
比色法	45
铬含量的测定	48

陰离子含量的測定

二氧化硅含量的测定	54
重量法	54
比色法	55
氟化物含量的测定	57
硫酸盐含量的测定	59
重量法	59
絡合滴定法	61
亚硝酸盐含量的测定	63
硝酸盐含量的测定	66
磷酸盐含量的测定	70
硫化物、亚硫酸盐和硫代硫酸盐共同存在时含量的测定	73
硫化物含量的测定	77
氰化物含量的测定	78
K ₂ Cr ₂ O ₇ 、卢尔耶和 S. B. 尼古拉耶娃法	79
有毒氰化物含量的测定	83
吡啶联苯胺法	81
砷含量的测定	87
硫代氰酸盐含量的测定	90
吡啶联苯胺法	90
用三价铁测定硫代氰酸盐	92

溶解的气体含量的测定

氧含量的测定	95
氮含量的测定	97
重量法	97

甲基橙染料的氧化法	99
二氧化碳含量的測定	99
侵蝕性二氧化碳含量的測定	101
簡斷法	101
連續法	103

有机物含量的測定

水氧化度的測定	104
在酸性介質中用高錳酸钾溶液滴定	104
在鹼性介質中用高錳酸钾溶液滴定	106
生化耗氧量的測定	107
油含量的測定	112
定性檢驗	112
定量測定	143
甲醇含量的測定	117
酚類含量的測定	119
碘量法	120
比色法	122
苯含量的測定	126
比色法	126
蒸汽蒸餾法	131
附錄	
污水的脫色	133

前 言

本汇编系由苏联国立氮素工业研究设计院 (ГИАИ) 分析室的工作人员在氮素工业各厂中央试验室工作人员的参加下编写的。

第十册所载为氮素工业各厂污水分析的統一方法，这些方法系由工厂试验室、ГИАИ分析室拟出，并经过校核。有些方法系由文献中摘录。

概 論

氮素工业工厂的污水含大量各种物质。例如，主要生产車間的污水中含硫酸、硝酸和鉍盐；催化剂車間的污水中含鎳、鈷、鉄和錳的化合物；脫硫車間的污水中含砷、銅、硫代硫酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐；热电厂和硝酸磷酸鉀生产車間的污水中含磷；煤气发生車間的污水中含硫化物、酚、悬浮物；有机产品合成車間的污水中含甲醇、苯；此外，污水中一般还含有油和其他物质。

进行污水的分析檢驗是为了測定貴重产品的损失量以及随污水流入水源內的毒物量。上列杂质对使用这些水源內的水的人有害，对水源內的动植物也起有害作用。

污水中杂质的含量一般都很小，因此要用最灵敏的分析方法測定。

下面叙述測定氮素工业工厂污水中各种物质含量的比色法、发光法、絡合滴定法及其他分析方法。

污水物理性質和反應特性的 測定。懸浮物的測定

物理性質的測定

溫度的測定

取出試樣后馬上用攝氏水銀溫度計(刻度值 0.1°C)測定污水溫度或在污水池中用攝氏水銀溫度計直接測定。

在取樣點測定溫度時，將不少於1升的水注入容器內，此容器預先放到水中5~10分鐘，以使容器的溫度同於待試水的溫度。將溫度計下部放到水中5分鐘，讀出溫度計的度數；讀取溫度時水銀彎月面應和眼睛成水平。盛水的容器壁應當防止受冷受熱(日光或其他熱源)。

讀出的溫度精確到 0.1°C 。

氣味的測定

污水的氣味在室溫和 65°C 下測定。

測定程序

在 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下將待試水注入容積150~200毫升的廣口瓶至三分之二；然后用表面皿蓋上瓶，轉動搖蕩，打開表面皿并用泵從瓶中抽出空氣，識別氣味：酚味、土味、苯味、氯味、硫化氫味、腐味等等。若氣味不明，則立即用表面皿蓋上原瓶，加熱到大約 65°C ，搖蕩，打開再測定氣味。

顏色的測定

用兩種試樣(未稀釋的試樣和稀釋的試樣)測定污水的顏色。

未稀釋污水顏色的測定

定性測定污水的顏色：淺黃色、黃色、褐色、微紅色、深棕色等。

如果污水含有掩蔽其顏色的懸浮雜質，則在測定前應當將水用致密濾紙過濾。

稀釋污水顏色的測定

用蒸餾水稀釋錐形瓶中的污水，稀釋比例同于污水排入天然水源時得出的比例。此比例按下法確定：設污水以每小時1000米³的量排入河中，河水的流量為200000米³/小時，那麼分析前水的稀釋比為 $1000:200000=1:200$ 。

如果污水中含懸浮雜質，則稀釋前應將雜質濾出。

混勻瓶中物，注入無色玻璃量筒（直徑20~25毫米）內；液層高度應當等於10厘米，在白色底子上從上面觀察看看是否有顏色。

酸度或鹼度的測定

氫離子濃度(pH)的測定

用玻璃電極測量污水的pH。使用任何電位法pH計（例如，ЛП-5 pH計、攜帶記錄式СКБ-6 pH計、ВНИИГС電子管電位計、УНИХИМ pH計等）測量。各儀器都附有說明。

用廣口瓶或燒杯作小池，電極和溫度計固定在其中。也可以使用兩個燒杯；往第一個注入待試水並放入玻璃電極，往第二個注入飽和KCl溶液並將甘汞電極放入其中。兩燒杯用瓊脂橋連接，瓊脂橋為充滿凝固瓊脂（混以飽和KCl溶液）的U形管。

琼脂桥的制备

将1.5克粉碎的琼脂在用水浴加热下溶于50毫升蒸馏水。往热溶液中加入5克氯化钾，用玻璃棒搅拌溶液至KCl完全溶解。将U形管的一端放入热溶液中。另一端套上一段橡皮管，将梨形橡皮球连到管上。用梨形球将溶液吸入U形管，U形管端仍放在烧杯中至管内物凝固。然后取下橡皮管，将粘在琼脂桥管端上的琼脂除去，保存在盛有饱和KCl溶液的烧杯内。测量前后都要用蒸馏水洗滌琼脂桥。

可以用文献中介绍的任何缓冲溶液校正玻璃电极。某些pH计都附有一组试剂量固定的缓冲溶液。

缓冲溶液

所有溶液都用两次蒸馏的蒸馏水制备。从加有KMnO₄的酸性介质中第一次蒸馏后，加入Ba(OH)₂再蒸馏。蒸馏装置应当磨口装配。

pH=2.2的缓冲溶液 邻苯二酸氢钾C₆H₄(COOH)(COOK)，0.1M溶液。将市售邻苯二酸氢钾从水中结晶两次，在烘箱(110°C)中干燥至恒重。将24.42克结晶盐溶于蒸馏水，在量瓶中稀释至1000毫升。

盐酸，0.1N溶液。将8.2毫升HCl(比重1.19)注入量瓶中，加水稀释至1000毫升。用一般方法标定溶液的滴定度。

将50毫升邻苯二酸氢钾溶液移入容积100毫升的量瓶，加入46.7毫升0.1NHCl溶液，加蒸馏水至标记。

pH=4.6的缓冲溶液 醋酸，1M溶液。在容积250毫升的量瓶中将15.01克冰醋酸溶于蒸馏水，加蒸馏水至标记。

苛性钠，1M溶液。将10克NaOH溶于蒸馏水，将溶液移入容积250毫升的量瓶，加蒸馏水至标记。用醋酸标定NaOH溶液的滴定度。

往容积 1 升的量瓶中注入 200 毫升 1 M 醋酸溶液，加入当量于 100 毫升 1 M 溶液的 NaOH 溶液，加蒸馏水至标记。

pH = 6.85 的缓冲溶液 磷酸氢二钠，1/15 M 溶液。将市售磷酸氢二钠从水中结晶三次，在保干器中氯化钙上面干燥至恒重。将这样制出的 11.876 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水，在量瓶中稀释至 1000 毫升。

磷酸二氢钾，1/15 M 溶液。将市售 KH_2PO_4 从水中结晶三次，在保干器中 CaCl_2 上面干燥。将 9.078 克此物质溶于水，在量瓶中稀释至 1000 毫升。

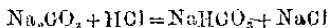
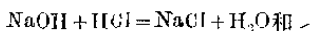
混合同体积的两种溶液。

pH = 9.2 的缓冲溶液 将市售四硼酸钠（硼砂） $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 从水中结晶三次，在保干器中潮解的溴化钠上面干燥至恒重。将 19.10 克这样净化过的盐溶于水，在量瓶中稀释至 1000 毫升。

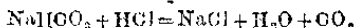
总碱度、碳酸氢盐、碳酸盐和氢氧化物的测定

方法原理 污水中可能同时含碱金属和碱土金属的碳酸氢盐和碳酸盐或含碱金属和碱土金属的碳酸盐和氢氧化物。此外，天然水还含少量腐植酸盐。先往水试样中加入数滴酚酞指示剂。这时若溶液呈紫红色，则用 HCl 滴定至颜色消失为止（ $\text{pH} = 8.3$ ）。

这时发生下列反应：



如果试样中不含碳酸盐和氢氧化物，则加入酚酞不显色。随后，往试样中加入甲基橙指示剂或加入在 $\text{pH} 4.6$ 时变色的混合指示剂，继续用盐酸滴定。在此情况下是滴定碳酸氢盐和腐植酸盐。按下列方程式滴定碳酸氢盐：



生成的 CO_2 从試样中煮沸驅除。然后用碱反滴定至出現酚酞的顏色以測定腐植酸含量。根据滴定結果計算碳酸氢盐、碳酸盐和氢氧化物及腐植酸含量。

試剂

盐酸，0.1N溶液。

酚酞，指示剂。

甲基橙或混合指示剂。制备混合指示剂时，将0.125克甲基紅溶于50毫升乙醇，将0.085克亚甲基藍溶于50毫升乙醇。混合两溶液。

苛性鈉，0.1N溶液。

測定程序

分析前将水过滤，往容积 200毫升的錐形瓶中用吸移管取入100 毫升滤液，加入 3 滴酚酞溶液。如果出現玫瑰色，則用 0.1N HCl 溶液滴定水至无色。往瓶中加入 5 滴甲基橙或混合指示剂，繼續滴至顏色从蓝色变成淡紫色(在混和指示剂存在下)或从黄色变成玫瑰色(在甲基橙存在下)。然后加入1.0毫升酸，加热至沸并煮沸2~3分钟以除去 CO_2 。迅速冷却錐形瓶，往瓶中加入 0.1 NaOH 溶液至溶液的顏色变成蓝色或黄色(視指示剂的不同而定)。然后加入2~3滴酚酞溶液，用 NaOH 溶液反滴定腐植酸至出現的淡紫色或紫紅色在一分鐘內不消失为止。

計算

采用下列符号：

- a —— 在酚酞存在下滴定試样用去的 0.1N 酸溶液量，毫升；
- b —— 在甲基橙或混合指示剂存在下滴定試样用去的 0.1N 酸溶液量(以酚酞作指示剂滴定时和以甲基橙或混合指示剂作指示剂滴定时酸的总消耗

量), 毫升;

c——煮沸試样后滴定腐植酸用去的 0.1N 碱溶液量, 毫升;

K_1 ——酸溶液浓度换算成准确 0.1N 时的修正系数;

K_2 ——碱溶液浓度换算成准确 0.1N 时的修正系数;

A₁——总碱度, 毫克当量/升;

B——腐植酸盐含量, 毫克当量/升;

D——碳酸盐含量, 毫克当量/升;

E——氢氧化物含量, 毫克当量/升;

F——碳酸氢盐含量, 毫克当量/升。

視水中所含碱性化合物的不同, 按下列公式进行計算。

1. 水含氢氧化物、碳酸盐和腐植酸:

$$A = b \times K_1$$

$$B = c \times K_2 \quad D = 2(b \times K_1 - c \times K_2 - a \times K_1)$$

$$E = 2a \times K_1 - b \times K_1 + c \times K_2$$

2. 水含碳酸盐、碳酸氢盐和腐植酸:

$$A = b \times K_1 \quad B = c \times K_2 \quad D = 2a \times K_1$$

$$F = b \times K_1 - 2a \times K_1 - c \times K_2$$

3. 水含碳酸氢盐和腐植酸:

$$A = b \times K_1 \quad B = c \times K_2 \quad F = b \times K_1 - c \times K_2$$

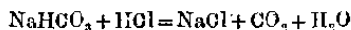
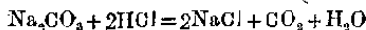
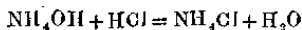
注: 如果滴定时 0.1N 酸溶液消耗量少于 0.4 毫升, 則用 0.01N 酸溶液和碱溶液重复滴定, 計算时进行适当修正。

总碱度的測定

如果只需要測定水的总碱度, 那么不論碱化合物以何种形式(氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐)存在都可以使用簡便法。

方法原理 在甲基橙指示剂(pH=3.7时变色)存在下用酸滴定水測定水的总碱度。

滴定試样时反应如下:



试剂

盐酸, 0.1*N* 溶液。

甲基橙, 指示剂。

测定程序

往容积250毫升的錐形瓶中取入100毫升待試水, 加入5滴指示剂, 用 0.1*N* 盐酸溶液滴定瓶中物至溶液颜色从黄变橙。如果滴定时0.1*N* 盐酸溶液消耗量少于0.4毫升, 那么用0.01*N* 盐酸溶液重复滴定。

計算

水的总碱度用毫克当量/升表示, 按下式計算(用0.1*N*HCl 溶液滴定时):

$$\text{总碱度} = a \times K$$

式中 *a*——滴定用去的0.1*N*HCl溶液的体积, 毫升;

K——HCl浓度换算成准确0.1*N*时的修正系数。

水中含大量NH₃或NaOH时, 水的总碱度以克NH₃/升(*x*)或克NaOH/升(*y*)表示:

$$x = \frac{0.0017 \times a \times K \times 1000}{100} = 0.017 \times a \times K$$

$$y = \frac{0.0040 \times a \times K \times 1000}{100} = 0.04 \times a \times K$$

式中 *a*和*K*——同上式中的数值;

0.0017——相当于1毫升0.1*N*HCl的NH₃量, 克;

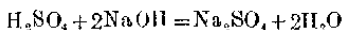
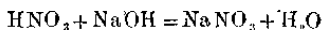
0.0040——相当于1毫升0.1*N*HCl溶液的NaOH量, 克。

用0.1N盐酸溶液滴定水时可以测定水的最小碱度为0.4毫克当量/升。两次平行测定结果的容许偏差为0.1毫克当量/升。

酸度的测定

方法原理 在甲基红指示剂存在下用苛性碱溶液滴定测定污水的酸度。

滴定试样时反应如下：



试剂

苛性钠，0.1N溶液。

甲基红，指示剂。

测定程序

往容积250毫升的锥形瓶中用吸移管移入100毫升水，加入5滴甲基红指示剂溶液，用0.1N苛性钠溶液滴定试样至颜色从玫瑰色变为淡黄色。如果滴定用去的0.1N NaOH溶液少于0.4毫升，则用0.01N NaOH溶液重复滴定。

计算

以毫克/升表示的水的酸度(硫酸为 x ，硝酸为 y)按下列公式计算：

$$x = \frac{4.9 \times a \times K \times 1000}{100} = 49 \times a \times K$$

$$y = \frac{6.3 \times a \times K \times 1000}{100} = 63 \times a \times K$$

式中 a ——滴定做用的0.1N NaOH溶液的体积，毫升；

K ——NaOH溶液浓度换算成准确0.1N时的修正系数；

4.9——相当于1毫升0.1N NaOH溶液的 H_2SO_4 量，毫克；

6.3——相当于1毫升0.1N NaOH溶液的 HNO_3 量，毫克。

悬浮物含量的测定

方法原理 为了测定悬浮物含量，将水试样经过在红外线中干燥了的3号或4号滤坩过滤。用红外线干燥滤出的残渣。按增重量测定污水中悬浮物的含量。

仪器

用功率500瓦的3C3红外线灯。此灯垂直地固定在架子上，通以220伏的电流。灯下的台子铺有石棉板，石棉板上铺有铝箔。灯的凸出下表面到灯下滤坩玻璃板的距离应当是10厘米。

测定程序

取样后尽可能马上进行测定。

将3号或4号滤坩放在红外线灯下，灯旁围以石棉，接通电流7分钟。将滤坩放到保干器中，冷却后称重。

仔细混匀污水试样，用吸移管或量瓶取出100到500毫升（视水中悬浮物含量而定）放到烧杯中。将取出的水用干燥过的滤坩真空过滤。用滤液将烧杯中的沉淀洗到滤坩中。

将盛有沉淀的滤坩再放在红外线灯下，灯旁围以石棉，接通电流7分钟。在保干器中冷却滤坩，然后称重。

计算

污水中悬浮物含量 x (毫克/升)按下式计算：

$$x = \frac{(a-b) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 a ——盛有沉淀的滤坩重，克；

b ——无沉淀的滤坩重，克；

V ——分析取用的水试样的体积，毫升。

注：试验室内如无红外线灯，可以用烘箱干燥法测定悬浮物含量。这时可按上述用恒重的3号或4号滤坩滤出悬浮物，或用在烘箱(105°C)中放在皿内烘至恒重的无灰滤纸(白带)滤出悬浮物。滤纸和沉淀一同在烘箱(105°C)中烘干至恒重，然后按上式计算悬浮物含量。