

工业污水的化学分析

[苏] IO. IO. 卢里耶 著



化学工业出版社

172
6.2

工业污水的化学分析

〔苏〕 IO. IO. 卢里耶 著
雷世寰 汪晶 闫雷生 译
段凤瑞 校

化学工业出版社

内 容 提 要

《工业污水的化学分析》一书详细地论述了工业污水的各种现代分析方法。内容包括各种物理化学分析方法的原理、预处理操作、水的基本特性及其测定、水质的综合指标、金属的测定、非金属元素和离子的测定、污水阳离子与阴离子测定结果的表达方式、以及有机物质的测定,最后综合介绍各种工业污水的分析方法,以附录的形式给出饮用水和生活用水中有害物质的最高容许浓度。上述许多方法是苏联和世界上先进国家最近几年公布的,并且经过大量的实验室的验证。

本书适用于化工、冶金及其他工业部门的从事化学分析的工作人员,环保和卫生部门的分析、监测、管理人员,及大专院校有关师生。

Ю.Ю.Лурье

Аналитическая химия промышленных сточных вод

Издательство «Химия», 1984

工业污水的化学分析

雷世襄 汪晶 闫雷生 译
段凤瑞 校

责任编辑:张婉如
封面设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $15^{1/8}$ 字数409千字

1989年9月第1版 1989年9月北京第1次印刷

印 数 1—5040

ISBN 7-5025-0399-4/TQ·289

定 价 7.60元

译 者 的 话

随着我国工业生产的迅速发展,工业污水的排放量与日俱增,造成某些地区和城市水资源紧缺的问题更加突出,并带来了对环境严重污染。因此,对工业污水的处理和回用是当前十分紧迫的问题。在贯彻环境保护法规,计算工业污染物排放量及环境质量评价等工作中,均需对工业污水水质进行分析。为适应这一需要,给广大分析人员提供有用的分析方法,促进水质分析技术的交流和提高,我们翻译了苏联专门从事工业污水分析的化学家 Ю.Ю.Лурье 的《工业污水的化学分析》一书。

本书是作者根据他长期从事工业污水分析的经验,并收集了迄至80年代中各国有关资料编写而成。其内容丰富,不仅叙述了水质分析的基本知识和基本操作技术,也提供了各种工业污水中主要污染物(其中有些是我国环境监测分析方法中未列入的污染物)的分析方法,还举出了一些工厂污水分析的实例。在各污染物的分析方法中,根据其浓度的高低不同而介绍了不同的方法,且其中有许多方法不需要昂贵的精密仪器,操作简便,适于不同条件的实验室选用,有利于普及和推广。特别是对方法的干扰物质及其消除的办法作了专门的叙述,为同类书籍所特有的。书中还列出了苏联的约700种水中污染物的最高允许浓度,亦有很好的参考价值。因此它是环保和卫生部门从事分析、监测和管理工作人员的一本很实用的参考书。

书中1~5,7.7.~7.16.7.2., 9和附录由雷世寰翻译;6~7.6.由汪晶翻译;8,10由闫雷生翻译;全书由段凤瑞总校。

在译校过程中,我们虽然恪守忠于原著的原则,但由于水平所限,误译或译文不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

译者

1988.1

目 录

前言	1
1. 污水分析的特点	3
2. 污水的物理-化学分析方法	6
2.1. 原子吸收光谱法 (AAC)	9
2.1.1. 样品的预处理	11
2.1.2. 铁、镉、钙、钴、镁、锰、铜、镍、铅、银、铬和锌的直接测定	12
2.1.3. 用乙炔-氧化氮 (N_2O) 焰测定铝、钡、铍、钼、钒	14
2.1.4. 样品中低浓度金属的测定	16
2.1.5. 无焰法测定汞	17
2.1.6. 原子吸收法	17
2.2. 火焰-发射光谱法 (火焰光度法)	18
3. 预处理操作	21
3.1. 微量物质的浓缩	21
3.1.1. 蒸发	21
3.1.2. 微量组分的蒸馏	21
3.1.3. 共沉淀	21
3.1.4. 萃取	22
3.1.5. 吸附	24
3.1.6. 冷冻水	28
3.2. 试样的采集与贮存	29
3.3. 实验室里分析样品的制备	32
3.4. 污水分析前的均一化	33
4. 水的基本特性及其测定	34
4.1. 氢离子浓度	34
4.2. 干燥和灼烧的粗分散物质 (悬浮物)	35
4.2.1. 用滤膜过滤的测定	36
4.2.2. 用过滤坩埚过滤的测定	38

41060

4.3. 粗分散杂质沉降与上浮的动力学	38
4.3.1. 澄清水中粗分散杂质浓度的定期测定	39
4.3.2. 下沉(或上浮)的粗分散杂质体积的测量	40
4.4. 干燥残渣	41
4.5. 灼烧残渣	42
4.6. 起泡性	43
4.7. 碱度	43
4.7.1. 次氯酸盐工厂污水碱度的测定	47
4.8. 酸度	49
5. 水质的综合指标	53
5.1. 颜色	53
5.2. 气味	54
5.3. 重金属总量的测定	56
5.4. 有机碳	58
5.5. 总氮和有机氮	59
5.6. 对茚三酮(NPS)呈阳性反应的含氮物质	62
5.7. 硫的总量(总硫)	64
5.8. 化学需氧量(COD)	66
5.8.1. 理论上的化学需氧量	66
5.8.2. 测定COD的重铬酸钾仲裁法	68
5.8.3. 测定COD的快速方法	71
5.8.4. 测定低浓度有机物COD的光度法	71
5.8.4.1. 氯离子含量低于25mg/L时COD的测定	72
5.8.4.2. 氯离子含量超过25mg/L时COD的测定	74
5.9. COD与有机碳之比(COD/C _{有机})	74
5.10. 生物化学需氧量(BOD)	75
5.10.1. 稀释法	77
5.10.2. 根据COD的差值测定BOD的方法	82
5.11. 氯容法	86
5.12. 紫外吸收	90
6. 金属测定	91
6.1. 金属测定的样品预处理	91
6.1.1. 碱金属和碱土金属	91

6.1.1.1. 干式灼烧	91
6.1.1.2. 湿式消解	91
6.1.2. 重金属	91
6.2. 铝	94
6.2.1. 原子吸收法	94
6.2.2. 低浓度铝的测定	94
6.2.2.1. 羟基喹啉铝萃取光度法	94
6.2.2.2. 毛铬喹啉蓝P光度法	95
6.3. 钡	97
6.3.1. 原子吸收法	97
6.4. 铍	97
6.4.1. 原子吸收法	97
6.4.2. 用铍试剂Ⅲ的光度法	97
6.4.3. 试铝灵光度法	98
6.5. 钒	99
6.5.1. 原子吸收法	99
6.5.2. <i>N</i> -苯甲酰- <i>N</i> -苯基羟胺光度法	99
6.6. 铋	101
6.6.1. 硫脲光度法	101
6.6.2. 二乙基肼酸钠光度法	101
6.7. 铁	102
6.7.1. 1,10-二氮杂菲光度法	103
6.7.2. 原子吸收法	105
6.7.3. 磺酰水杨酸钠光度法	105
6.7.4. 络合滴定法	106
6.8. 镉	107
6.8.1. 原子吸收法	107
6.8.2. 双硫脲光度法	108
6.9. 钾	110
6.9.1. 火焰-发射光谱法	110
6.9.2. 四苯硼酸钠-银量法	110
6.10. 钙	112
6.10.1. 原子吸收法	112

6.10.2. EDTA滴定法	112
6.11. 钴	113
6.11.1. 原子吸收法	113
6.11.2. 亚硝基-R-盐光度法	114
6.12. 锂	115
6.12.1. 火焰-发射光谱法	115
6.13. 镁	115
6.13.1. 原子吸收法	115
6.13.2. EDTA滴定法	115
6.14. 锰	117
6.14.1. 原子吸收法	117
6.14.2. 光度法	117
6.15. 铜	119
6.15.1. 原子吸收法	119
6.15.2. 碘量法	119
6.15.3. 二乙基二硫代氨基甲酸铅光度法	120
6.15.4. 苦胺AE光度法	122
6.15.5. 新试铜灵光度法	123
6.16. 钼	124
6.16.1. 硫氰酸盐光度法	124
6.17. 砷	126
6.17.1. 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法	126
6.18. 钠	129
6.18.1. 火焰-发射光谱法	129
6.18.2. 醋酸铀酰锌钠沉淀重量法	129
6.19. 镍	131
6.19.1. 原子吸收法	132
6.19.2. 以重量或滴定法完成的二甲基乙二肼法	132
6.19.3. 二甲基乙二肼光度法	134
6.19.4. α -联糠酰二肼光度法	135
6.20. 锡	136
6.20.1. 邻苯二酚紫萃取-光度法	137
6.21. 汞	138

6.21.1. 原子吸收法	138
6.21.2. 双硫脲萃取-滴定法	138
6.21.3. 双硫脲光度法	141
6.22. 铅	142
6.22.1. 原子吸收法	142
6.22.2. 铬酸盐光度法	142
6.23. 银	144
6.23.1. 原子吸收法	144
6.23.2. 试银灵光度法	144
6.24. 镉	145
6.24.1. 火焰-发射光谱法	145
6.25. 铬	146
6.25.1. 原子吸收法	146
6.25.2. 滴定法	146
6.25.3. 光度法	147
6.26. 锌	152
6.26.1. 原子吸收法	152
6.26.2. 亚铁氰化钾滴定法	152
6.26.3. 羟基喹啉-碘量法	155
6.26.4. 双硫脲光度法	157
6.26.5. 近似测定锌量的快速双硫脲法	159
6.26.6. 若丹明法	159
7. 非金属元素和离子的测定	162
7.1. 铵离子和氨	162
7.1.1. 预蒸馏	162
7.1.2. 滴定法	163
7.1.3. 酚-次氯酸盐光度法	164
7.1.4. 纳氏试剂光度法	166
7.1.5. 铵离子和游离氨含量的分别计算	168
7.2. 硼	168
7.2.1. 姜黄素光度法	169
7.2.2. 胭脂红或胭脂红酸光度法	170
7.3. 胂	171

7.3.1. 光度法	171
7.4. 溶解氧	172
7.4.1. Винклер碘量法	174
7.4.2. Росс法 (还原剂或活性氯存在时)	179
7.4.3. 用自动测定仪测定	180
7.5. 硝酸盐	181
7.5.1. 还原为氨的测定法	181
7.5.2. 酸性1号铬变棕光度法	183
7.5.3. 镉汞齐还原法	185
7.5.4. 水杨酸钠光度法	186
7.6. 亚硝酸盐	188
7.6.1. <i>N</i> -〔1-萘基〕-二盐酸乙二胺和磺酰胺光度法	188
7.6.2. 对氨基苯磺酸和 α -萘胺光度法	190
7.7. 臭氧	192
7.7.1. 碘量法	192
7.8. 硒	194
7.8.1. 邻苯二胺分光光度法	194
7.9. 硫酸盐	195
7.9.1. 络合滴定法	195
7.9.2. 重量法	198
7.9.3. 双硫脲作指示剂的滴定法	199
7.9.4. 铬存在下硫酸盐的测定	200
7.10. 硫化物、硫氢化物和硫化氢	201
7.10.1. 滴定法	201
7.10.2. 生成甲基蓝的光度法	204
7.10.3. 液相和固相中硫化物的分别测定	207
7.11. 硫化物、亚硫酸盐和硫代硫酸盐的分别测定	207
7.12. 磷酸盐、多磷酸盐和总磷	211
7.12.1. 光度法——测定可溶性正磷酸盐	211
7.12.1.1. 分别计算 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的含量	213
7.12.2. 水解性多磷酸盐和磷酸酯的测定	214
7.12.3. 光度法——测定总磷量 (“总磷”)	215
7.12.4. 重量法——测定总磷量 (“总磷”)	216

7.12.5. 水样固相中总磷量的测定	218
7.13. 氟化物	218
7.13.1. 与钼或钽 (Ⅴ) 和茜素络合的光度法	218
7.13.2. 锆-茜素光度法	220
7.13.3. 蒸馏-光度法	221
7.14. 氯化物	223
7.14.1. 重量法	223
7.14.2. 汞量法	226
7.14.3. 双苯胺基脲光度法	228
7.15. “活性氯”	230
7.15.1. 碘量法	230
7.15.2. “游离活性氯”与“结合活性氯”	232
7.15.2.1. “游离活性氯”、一氯铵和二氯铵的测定	232
7.15.2.2. 三氯化氮的测定	234
7.16. 氰化物、氰酸盐和硫氰化物	235
7.16.1. 氰化物	235
7.16.2. 有毒和无毒氰化物总量的测定	238
7.16.2.1. HCN的预蒸馏	238
7.16.2.2. 对受有机物严重污染的水进行分析时氰化物的沉 淀及HCN的预蒸馏	240
7.16.2.3. 吡啶-联苯胺光度法	242
7.16.2.4. 吡啶-巴比妥酸光度法	243
7.16.2.5. 银量滴定法	244
7.16.3. “毒性”氰化物 (用“活性氯”氧化的) 的测定	245
7.16.3.1. 用“活性氯”处理	245
7.16.3.2. Вискsteeg 法	246
7.16.4. 氰化亚铁和氰化铁离子	247
7.16.4.1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 总量的测定	247
7.16.4.2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的分别测定	248
7.16.5. 氯化氰	249
7.16.6. 氰酸盐	249
7.16.6.1. 使 NCO^- 转变为 NH_4^+ 的方法	250
7.16.6.2. 光度法	250

7.16.6.3. 滴定法	251
7.16.7. 硫氰化物	252
7.16.7.1. 以硫氰化铁(Ⅲ)的形式测定 NCS^- 的光度法	252
7.16.7.2. 吡啶-巴比妥或吡啶-联苯胺光度法	253
8. 污水中阳离子和阴离子测定结果的表达方式	255
9. 有机物质的测定	257
9.1. 用萃取和基团分离的方法分离污水中的有机物	259
9.1.1. 高浓度污水的分析	259
9.1.1.1. 含少量挥发性有机物的污水	259
9.1.1.2. 含大量挥发性有机物的污水	262
9.1.2. 已稀释(或已净化)污水的分析	262
9.2. 污水中有机物的分离及蒸馏后分类的方法	266
9.3. 与蒸气一起挥发的胺	273
9.3.1. 光度法	273
9.4. 分子中碳原子数大于10的重胺	275
9.4.1. 苦味酸光度法	275
9.4.2. 滴定法	277
9.5. 芳香烃	278
9.5.1. 光度法	279
9.5.2. 硝化法测定苯	280
9.6. 丙酮	282
9.6.1. 光度法	282
9.7. 乙二醇(二元醇)和丙三醇	283
9.7.1. 乙二醇, 光度法	283
9.7.2. 吸附色谱法分别测定不同的乙二醇和丙三醇	286
9.8. 二硫代磷酸酯	292
9.8.1. 磷钼蓝光度法	292
9.8.2. 二硫代磷酸铜光度法	293
9.9. 二氯乙烷	295
9.9.1. 光度法	295
9.10. 脂肪和油类	296
9.10.1. 分别的测定	296
9.11. 挥发性脂肪酸	298

9.11.1. 总量的测定	298
9.11.2. 挥发酸的分别测定	299
9.11.2.1. 气体吸附色谱法	299
9.11.2.2. 气相色谱法	302
9.12. 非挥发性 ($C_8 \sim C_{22}$) 脂肪酸	303
9.12.1. 气相色谱法分别测定	303
9.13. 黄原酸酯	305
9.13.1. 光度法	306
9.14. 甲醇	308
9.14.1. 光度法	308
9.15. 甲酸	310
9.15.1. 光度法	310
9.16. 中性挥发性化合物 (醇, 醛, 酮 等)	311
9.16.1. 气相色谱法	311
9.17. 油品	312
9.17.1. 浊度法	313
9.17.2. 重量法	315
9.17.2.1. 浓度高于0.3mg/L的油品的测定	316
9.17.2.2. 浓度低于0.3mg/L的油品的测定	318
9.17.3. 气相色谱法	319
9.17.4. 红外光谱法	325
9.17.5. 色层-荧光法	326
9.17.5.1. 用己烷萃取的油品的测定	326
9.17.5.2. 焦油和石油沥青的测定	328
9.17.6. 渠道式薄层色谱法 (在野外的测定)	330
9.18. 农药	332
9.18.1. 有机氯农药(OCP)	332
9.18.1.1. OCP和PCB共存时的气相色谱法测定	334
9.18.1.2. OCP的薄层色谱法测定	345
9.18.2. 有机磷农药(OPP)	350
9.18.2.1. 气相色谱法	351
9.18.2.2. 薄层色谱法	355
9.18.3. 对称三氮杂苯除莠剂	358

9.18.3.1. 气相色谱法	359
9.18.3.2. 薄层色谱法	359
9.19. 吡啶碱	363
9.19.1. 苯胺光度法	363
9.19.2. 巴比妥酸光度法	365
9.20. 聚丙烯酰胺	367
9.20.1. 吸附-光度法	367
9.21. 二硫化碳	369
9.22. 合成表面活性物质 (SAA去垢剂)	370
9.22.1. 阴离子活性的物质	370
9.22.1.1. 总量的测定	370
9.22.1.2. 烷基磺酸盐和硫酸盐的分别测定	372
9.22.2. 阳离子活性物质的光度测定	372
9.22.3. 非离子型的物质 (ОП-7, ОП-10等)	373
9.22.3.1. 硫氰化钴酸盐光度法	373
9.22.3.2. 磷钨酸盐光度法	375
9.22.3.3. Драгendorф试剂测定法	377
9.23. 松节油	379
9.23.1. 光度法	379
9.24. 焦油	381
9.24.1. 重量法	381
9.24.2. 光度法	381
9.25. 松脂油	383
9.25.1. 光度法	383
9.26. 四乙基铅	385
9.26.1. 光度法	385
9.27. 三氯乙烯	387
9.27.1. 光度法	387
9.28. 酚类	388
9.28.1. 总酚	388
9.28.2. 挥发酚	388
9.28.2.1. 溴量法	389
9.28.2.2. 重量法	391

9.28.2.3. 4-氨基安替比林光度法	392
9.28.2.4. 微量酚的测定	395
9.28.2.5. 甲醛存在时的测定(酚醛树脂生产污水的分析)	396
9.28.2.6. 薄层色谱法的分别测定	397
9.28.2.7. 气相色谱法的分别测定	401
9.28.3. 非挥发酚	402
9.28.3.1. 总量的测定	402
9.28.3.2. 薄层色谱法的分别测定	402
9.29. 甲醛	407
9.29.1. 酸性1号铬变棕光度法	407
9.29.2. 盐酸苯肼光度法	409
9.30. 糠醛及其衍生物	410
9.30.1. 糠醛的测定	410
9.30.2. 糠醛、甲基糠醛、羟基甲基糠醛总量的测定	411
9.31. 醌类	413
9.31.1. 醌总量的测定——光度法	413
9.31.2. 苯醌和萘醌的分别测定——薄层色谱法	414
9.32. 氯仿和四氯化碳	414
9.32.1. 总量的测定——光度法	414
9.33. EDTA (乙二胺四乙酸钠, 特立隆 B)	416
9.33.1. 邻苯二酚紫滴定法	417
9.33.2. 硫脲滴定法	420
9.33.3. 铁(Ⅱ)存在时的测定	420
10. 各种工业污水的分析	422
10.1. 生产次氯酸盐的污水	422
10.1.1. 次氯酸根离子的测定	422
10.1.2. 亚氯酸根离子的测定	423
10.1.3. 氯酸根离子的测定	424
10.1.4. 氯和氯离子总含量的测定	425
10.2. 生产己内酰胺的污水	426
10.2.1. 己内酰胺的测定	426
10.2.1.1. 薄层色谱法	426
10.2.1.2. 羟氨光度法	428

10.2.2. 光度法测定环己酮	429
10.2.3. 光度法测定环己醇	431
10.2.4. 光度法测定环己酮肟.....	432
10.3. 生产丙烯腈及丙酮氰醇的污水	433
10.3.1. 氰化物的测定	434
10.3.2. 游离氨和铵离子的测定	435
10.3.3. 游离氨和水解得到的腈总量的测定	435
10.3.4. 气相色谱法测定丙烯腈、乙腈、乙醛、丙酮	435
10.3.5. 2-羟基丙腈的测定	436
10.3.6. 挥发性酸及所有酸的总量的测定	437
10.4. 生产纤维素硫酸盐的污水	437
10.4.1. 组份分离的方法	437
10.4.2. 硫化氢的测定	439
10.4.3. 甲硫醇的测定	440
10.4.4. 二甲基二硫的测定	440
10.4.5. 二甲硫的测定	441
10.4.6. 缩短分析步骤的可能性	441
10.5. 含有氰化物、硫氰化物和硫脲的矿石加工厂的污水	441
10.5.1. 活性氯处理前的污水	441
10.5.1.1. 氰化物的测定	442
10.5.1.2. 硫氰化物的测定	442
10.5.1.2.1. 滴定法	442
10.5.1.2.2. 光度法	443
10.5.2. 用“活性氯”处理后的污水	443
10.5.2.1. 氰化物的测定	444
10.5.2.2. 硫氰化物的测定	445
10.5.2.2.1. 吡啶-联苯胺光度法.....	445
10.5.2.2.2. 氯化铁 (Ⅲ光度法)	445
附录 饮用水和生活用水中有害物质的最高容许浓度	447

前 言

国家对环境保护的关心载入了我国的基本法——宪法。苏共中央、苏联最高苏维埃和苏联部长会议力图为后代保护好国家的自然财富和使自然财富不断增长，通过了一系列旨在进一步改善、保护环境的重要决定。苏联和各加盟共和国的土地和水资源立法的基本原则，导致苏联最高苏维埃批准实施苏共中央和苏联部长会议于1978年12月1日通过的第984号决议“关于加强自然保护和改善对自然资源利用的补充措施”，以及苏联部长会议1980年10月8日的决议“关于加强保护小河流不受污染，不被垃圾阻塞和防止枯竭及合理利用其水资源”，同时规定了要经常不断地对天然水和排入水域的许多工业污水的化学成分进行监督。

污水排入水域之前在进行各种（化学的、生物化学的等等）设备的处理时，有必要对净化的各个阶段水质进行监督。为了实施监督，化学分析工作者无论是对稀释度很高的天然地面水，还是对浓度较高的污水均应有相应的分析方法。同时也应考虑到，目前我国正在进行的目的在于使排水达到最低量（凡有可能的地方尽量消灭污水）的工艺过程的改造，要求污水经过处理之后仍回到生产中去。这就是说，在污水水质的分析方面，不仅要対有害于人体健康的组分进行分析，而且还要对那些干扰生产的组分进行分析。

该书适用于在试验室从事监督天然水的水质状况和污水净化设备的净化效能的分析人员。作者试图满足不断增长的要求，在本书第10章介绍了各种工业污水具体的分析步骤和方法，但尚未涉及到复杂而重要的问题的所有方面。这方面的研究工作还在继续进行。作者对在这方面提出批评性和建设性意见的读者深表谢意。

对撰写3.1.（微量杂质浓缩）的化学副博士 Ю.М.Детков，撰写9.18.（化学杀虫剂）的化学副博士 К.Ф.Новикова 和本书评论者 Н.П.Кузмина 所提的宝贵意见表示衷心感谢。同时感谢全苏