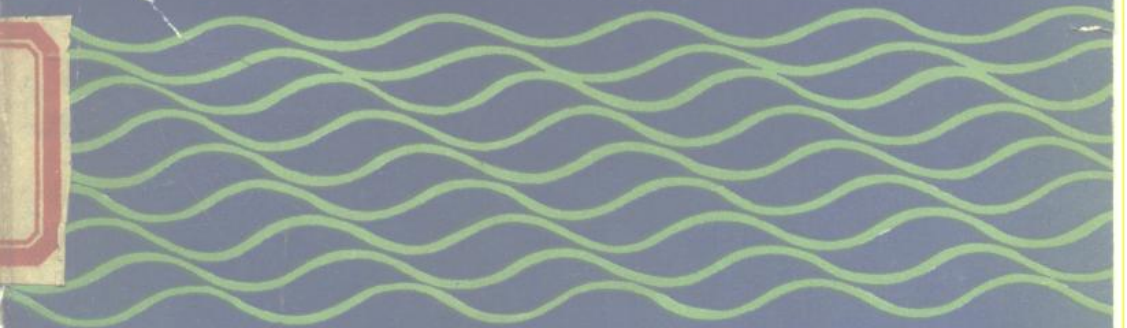


〔日〕荒木 峻 高桥 昭等 编著

赵连生 周庆贤 顾士良 译

水污染的自动分析



中国建筑工业出版社

水污染的自动分析

[日] 荒木 峻 等 编著
高桥 昭

赵连生 周庆贤 顾士良 译

中国环境出版社

全书共分四篇三十三章，第一篇中就十六种主要水质分析项目，叙述了理论要点和当前日本使用的水质污染自动分析仪器的原理、特点、操作方法及维护保养措施。对这些仪器所应用的原子吸收分光光度法、电化学分析法和离子选择性电极等也有较详细介绍。第二篇为取样要点。第三篇为综合水质监测装置。第四篇为水质管理系统。

主要读者对象为环境保护、卫生防疫、给水排水、以及与水质污染计测和仪器设备有关专业的大专院校师生、科研设计人员、以及工业和城市污水处理厂、水质监测部门等。

水質汚濁の自動分析

荒木 峻・高橋 昭 共編

(株)化学同人—1976

* * *

水污染的自动分析

赵连生 周庆贤 顾士良 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

河北省固安县印刷厂印刷

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 8% 插页: 1 字数: 231千字

1982年7月第一版 1982年7月第一次印刷

印数: 1—7,800册 定价: 1.10元

统一书号: 15040·4256

译 者 的 话

本书由日本的荒木 峻、高桥 昭等十名学者共同编著。全书共分四篇三十三章，内容包括水质项目的自动分析、取样系统的设计要点、综合水质监测装置和水质管理系统的介绍等。对日本目前使用的水质污染自动分析仪器的原理、特点、操作方法和维护保养措施等方面内容作了较详细的介绍，并扼要谈及建立水质自动测定站和水质管理系统的有关内容，同时也介绍了日本在水质监测保护环境方面所采取的措施及其发展情况。这些内容对促进我国环境保护工作现代化是有参考价值的。

本书根据1976年7月的新近版本译出。全书由林业部林产工业设计研究院赵连生、周庆贤、顾士良三人合作翻译。绪论至第一篇第十章由赵连生译，第一篇第十一章至第十四章由周庆贤译，第一篇第十五章至结尾由顾士良译。

翻译过程中，得到刘雅娴、王黎杰二同志的帮助，在此表示感谢。

原书有一些错误，在翻译时作了订正，个别涵义不清的地方，加了译注。由于译者水平所限，谬误难免，欢迎读者批评指正。

译 者 1981.8

前 言

水质污染的测定与大气污染的测定同是环境计测不可缺少的组成部分，从工作性质上看，二者又都有大量的经常性监测工作，这就必然要求测定工作能够节约劳力、自动化、连续化地进行。

编者曾有过《大气污染的自动分析》一书问世。这本书为其姐妹篇。因此，本书的写作，与前书一样，以日本市场上出售的自动分析仪器（包括试制产品）为核心，尽可能具体地叙述了这些仪器的原理、特点、操作方法以及维护管理要点等，同时集录了取样方法、水质监测装置等具有共性的内容。还有很多水质污染自动分析仪器尚在研制中，本书对这类仪器还不能详尽记述。尽管如此，我们还是希望本书对与水质污染的计测有关的各界人士略有补益，并有助于自动分析仪器今后的发展。

另外，虽然在“大气污染的自动分析”出版后，我们即着手本书的写作，但时至今日才出版，给读者、各位执笔和出版社添了麻烦，谨此致以歉意。

编 者 1973年4月

目 录

绪 论	1
-----	---

第一篇 自动分析法专论

第一章 电导率	4
第一节 概述	4
第二节 电导率的定义	4
第三节 测定电导率的基本注意事项	5
第四节 电导率的连续测定法	6
第二章 pH	10
第一节 概述	10
第二节 pH的定义	10
第三节 pH的实用定义	12
第四节 pH的测定方法	14
第三章 氧化还原电势	24
第一节 氧化还原电势及其测定的意义	24
第二节 测定方法	26
第四章 溶解氧	28
第一节 概述	28
第二节 隔膜电极法	28
第五章 氟	39
第一节 概述	39
第二节 离子电极法	39
第三节 硫氰酸汞法	55
第六章 氨	58
第一节 概述	58
第二节 隔膜式氨电极法	58
第三节 靛酚法	63
第七章 六价铬	67
第一节 概述	67

第二节	检测法	68
第三节	吸光光度法的自动化的探讨	69
第四节	原子吸光法的自动化的探讨	71
第五节	关于检测法的探讨和自动化的问题	74
第六节	实例	75
第八章	镉	77
第一节	概述	77
第二节	镉离子电极法	77
第三节	分析装置的实例	80
第九章	总汞	82
第一节	概述	82
第二节	关于测定方法	82
第三节	预处理	83
第四节	总汞自动测定器	85
第五节	装置实用化的实例	88
第十章	酚	89
第一节	概述	89
第二节	酚的测定方法	89
第三节	酚的自动检测仪器	92
第四节	pH及水温的影响	94
第五节	干扰物质的影响	95
第六节	对河水投加酚的研究	97
第七节	测定仪的特点	99
第十一章	COD	100
第一节	概述	100
第二节	测定原理	101
第三节	测定方法和装置	105
第十二章	BOD	118
第一节	概述	118
第二节	测定原理	119
第三节	测定方法和仪器	122
第四节	结束语	127

第十三章	TOC	128
第一节	概述	128
第二节	研究室用的TOC测定方法	128
第三节	TOC的检测实例	130
第四节	干扰物质对TOC的影响	134
第五节	BOD、COD和TOC的关系	134
第六节	TOC的连续测定法	135
第七节	TOC连续测定装置的维护管理	140
第十四章	TOD	143
第一节	概述	143
第二节	TOD检测方法	143
第三节	TOD测定中的干扰物质	145
第四节	浓度已知化合物的溶液测定	147
第五节	TOD、BOD、COD的相对特性	149
第六节	河水的TOD连续测定实例	155
第七节	结束语	156
第十五章	油分	157
第一节	概述	157
第二节	校正方法	157
第三节	乳化-浊度测定法	158
第四节	萃取-红外线吸收测定法	160
第五节	乳化-紫外线吸收测定法	162
第六节	乳化-荧光测定法	164
第七节	水面浮油检测法	169
第八节	其它检测方法	171
第九节	结束语	172
第十六章	浊度	173
第一节	概述	173
第二节	校正方法	173
第三节	透过光测定法	174
第四节	散射光测定法	177
第五节	透过光-散射光比较测定法	180

第六节	表面散射测定法	184
第七节	结束语	190
第十七章	悬浮物测定装置	191
第一节	概述	191
第二节	浊度计	191
第三节	过滤重量法的SS测定装置	192
第四节	过滤重量法SS测定装置的优缺点	198

第二篇 取样要点

第一章	取样的位置和深度	199
第二章	取样泵和试样输送管	201
第一节	设计注意事项	201
第二节	设置的方法和注意事项	202
第三节	吸入口的滤网	205
第四节	取样系统的类型及其选定	206
第五节	取样系统的清洗	209
第六节	间歇送水型取样系统	210
第三章	主调整槽	213
第一节	容量和个数	213
第二节	主调整槽的结构和设计要点	214

第三篇 综合水质监测装置

第一章	概述	216
第二章	水质监测装置的组成及其说明	220
第一节	测水部分	220
第二节	放大部分和指示记录部分	221
第三节	清洗控制部分	222
第四节	异常情况监视部分	222
第三章	测水部分	224
第一节	二次调整槽	224
第二节	测定槽	225
第三节	传感器的性能和清洗效果	228

第四章 控制系统	233
第一节 放大器	233
第二节 指示仪和记录仪	235
第三节 向外输出和外部输入	236
第五章 异常情况时的试样保存	237
第六章 试制用于排水的水质监测装置	238

第四篇 水质管理系统

第一章 水质管理的方法	242
第二章 必要的设施	245
第三章 水质管理系统所必需的资料	246
第四章 河流水质监视的现状	248
第五章 东京都的日常监视	250
第六章 数据处理	253
第一节 联机数据处理	253
第二节 脱机数据处理	256
第三节 水质污染警报的通报	257
第七章 污染发生源的监视	258
参考文献	264

绪 论

近年来,随着生产的发展和生活水平的提高,引起废物排出量的增加和性质的变化。更为严重的是水质受到了污染,而水是人类生存的重要条件。过去,地表水在光、氧气、微生物等作用下可以进行自然净化,但近来由于排出废物的量超过了自净能力,甚至排出的废物为水体无法自净的物质或其它有毒物质,破坏了生态环境,从而成为严重的社会问题。无论从保护环境,保卫人类健康,还是为了生产上达到有计划地循环用水,确保其数量和质量,都迫切需要防止水的污染。

在这种形势下,国家和各地方自治体都颁布了相应的环境标准和排放标准,要求工业企业必须依法进行废水处理,同时加强对公共水域的水质监测。而对公共水域的监测以及对工业企业废水排出口的监测,尤其是对水处理流程的控制,都需要进行经常性的水质分析。采用历来的化学分析方法,不仅占用大量人力,要求熟练的技术,而且速度慢。为了满足经常性监测水质的需要,研制了自动分析仪器,以供实际应用。

污染水的测定项目极为繁杂。现依据“JIS K0102工业废水试验方法”中列举的主要分析项目,可以划分为表绪-1中所示的三个类别。

A类,主要是有害重金属、氰离子等类的特定成分的浓度测定。B类则不局限于测定单一种类的物质,如COD, *n*-己烷萃取物质等,而是用该分析法制定的操作规程获得的测定值来表示具有相似化学性质的总量。C类,为以某类成分为对象,如悬浮物等,用以确定污染水物理特性的分析项目。

下表说明污染水的测定项目,从项目看极其繁多,而且其浓

废水检测项目分类

表绪-1

分类	检 测 项 目
A	pH, 铵离子, 亚硝酸离子, 硝酸离子, 有机氮, 酚类, 甲醛, 表面活性剂, 农药, 溶解氧, 氯离子, 磷离子, 氟离子, 氰离子, 硫酸离子, 碱金属, 碱土金属, 铜, 铅, 锌, 镉, 汞, 锰, 铬, 铋, 铁, 砷, 铈, 硒
B	耗碱量, 耗酸量, 100℃高锰酸钾需氧量(COD), 重铬酸钾需氧量, 生化需氧量(BOD), <i>n</i> -己烷萃取物质, 不挥发性碳化氢, 电导率等
C	透明度, 臭气, 固形物, 悬浮物, 全蒸发残渣等

度不仅与人类活动有关, 还经常受降雨等气象条件的影响而变化多端, 因而对自动分析仪器的性能提出了更为严格的要求。

现有的自动分析仪器中, 从其测定原理看, 有的在滞后一些时间情况下, 仍可连续测定; 有的虽不能连续测定, 但可按规定程序和时间间隔间歇测定。

某些特定成分的自动测定, 常常应用原子吸收分光光度法、电化学分析法等。在这类仪器中, 如pH计等, 历史已相当久了, 但测定法本身尚能适用于自动分析。最近还研制了应用离子选择性电极的自动分析仪器。

表绪-1中B、C类项目所用的自动分析仪器中, 有些是完全依据“JIS”^①规定的分析法实现自动化的, 也有用与法定方法截然不同的原理进行测定的; 后者如油分自动分析仪器。这类仪器由于测定原理的差异, 往往其测定值与法定分析法的结果不同。因此, 应将两种方法所得结果进行对比, 以期校正。

实际上, 表1所列项目的自动分析装置尚未全部制造出来, 大多数仪器尚在研制中。自动分析仪器的测定范围, 除因测定成分而不同外, 也依其使用的目的和场所而异。正因为各类自动分析仪器都有其特定的测定范围, 对偶然或人为地大量排出的污染成分引起的浓度突变, 便不能正确显示测定数值。在这种情况下

① JIS为日本工业标准。——译注

下，有些仪器还备有报警装置。

自动分析仪器的维护、管理虽然简单，但必须保证测定结果的长期稳定、可靠。为此，随着仪器本身的逐渐完善，今后还须对为校正刻度用的标准溶液进行充分的研究。另外，还开始了对防止水污染的自动分析仪器标准化的研究。

今后，尚待继续努力的是加强对新的测定原理所要求的检测元件的研制，争取更多的水污染成分检测项目实现自动分析，建立高度可靠的水质监测体系。而这种努力也正在不断取得成果。

第一篇 自动分析法专论

第一章 电 导 率

第一节 概 述

纯水的电导率很小，电流难以通过，但当溶进盐类物质之后，由于盐类离解而使电导率增加，则增强了其导电能力。通过电导率的测定，虽不能测出某种特定物质的含量，但可以知道溶于水盐类的大致数量。因此，在水质监测中，通常把电导率的测定作为常规项目之一。

第二节 电 导 率 的 定 义

在 1 伏特电压下通过 1 安培电流，其电阻为 1 欧姆，并以此作为电阻的实用单位。电阻的倒数叫电导，其单位称作姆欧，写成“ $\mathcal{O}$ ”。同一种物质的电导，与断面积成正比，与长度成反比。即，断面积为 S ，长度为 L ，电导为 K 时，可得出下面的关系式：

$$K = k \frac{S}{L} \quad (1-1)$$

k 为由该种物质所决定的常数，也就是电导率。电导率为单位断面积、单位长度下的电导；故断面积为 1 厘米²，长度为 1 厘米时，电导率即为 1 姆欧/厘米。姆欧/厘米的百万分之一称作微姆欧/厘米。作为参考，海水的电导率为 30000 微姆欧/厘米左右。

清浩河水的电导率为100微姆欧/厘米左右。电导率随温度而变化，接近常温时，温度每升高1°C，电导率约增加2%。“JISK 0102工业废水试验方法”中规定25°C为测定电导率的标准温度。

第三节 测定电导率的基本注意事项

上一节中谈到了，因为电导率与电阻是倒数关系，通过测定电阻便可求得电导率。测定电阻的仪器常为惠司登电桥。测定溶液电导率时，如图 I-1-1 所示，在测定槽中装满试样溶液，然后按图 I-1-2 的电桥线路，将试样溶液作为电桥的一臂。由于溶液存在电阻，若使用直流电源，会在电极上引起电解，因此，通常使用频率为500~4000赫兹的交流电源。调节图 I-1-2 中的 a 点，在 G （检流计）中无电流通过时，可得出，

$$R_x/R_1 = R_2/R_3 \quad (1-2)$$

因此，溶液的电阻 R_x 可由下式求出，

$$R_x = R_1 \cdot R_2 / R_3 \quad (1-3)$$

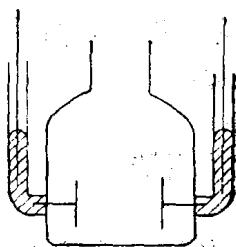


图 I-1-1 电导率测定槽示意图

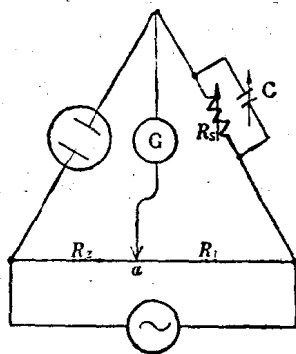


图 I-1-2 电导率测定用电桥线路

电导则由其倒数求出。在实际仪器中，容器通过交流电时，由于极化电容的影响，无法完全平衡，检流计不能指示为零。为了抵消极化电容的影响，在线路中接入了可变电容（ C ）。

根据前述，电导率是面积为1厘米²的极板距离1厘米时的溶液的电导。在实际测定时，使用了不同类型、规格的容器，所以，测出的电导必须乘以一个与容器有关的系数，这个系数叫做容器常数或者容器恒量。若用 J 代表容器常数，通过测得的电导 $1/R_x$ ，电导率 k 可由下式求出：

$$k=J \cdot 1/R_x \quad (1-4)$$

不同容器的 J 值，可用 k 值已知的溶液求得。为此，可以使用氯化钾标准溶液。表 I -1-1 即为其电导率的值。

氯化钾标准液的电导率

表 I -1-1

N	$^{\circ}C$	微姆欧/厘米
1/10	0	7130
	18	11170
	25	12860
1/100	0	774
	18	1220
	25	1409
1/1000	25	147

电极面积大而电极间距离小的容器，其容器常数亦小，可用于测定电导率小的试样；电极面积小而电极间距离大的容器，其容器常数则大，可用于测定电导率大的试样。

第四节 电导率的连续测定法

在上节中，为了说明测定电导率的基本内容，列举了手工操作的例子，用这种容器和测定线路，是不能进行连续测定的。必须采用各种方法将上述基本装置有目的地予以改装。在本节中将介绍这样一些实例。

4-1 测定线路

(1) 自动平衡法

用自动方式代替如图 I-1-2 所示手动方式取得电桥平衡的方法，正被广泛应用着。检测线路图如图 I-1-3 所示，试样溶液电阻作为电桥的一臂，其对臂为一可变电阻，通过放大不平衡电压以使伺服电机动作，从而驱动可变电阻的拨片取得电桥的自动平衡。这个可变电阻的拨片与计量仪器的指针联动，则指针的平衡位置即为试样溶液的电导率。若以 R_x 表示试样溶液的电阻，以 K_x 表示电导，其它电阻符号如图所示，则电桥的平衡条件为：

$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3} \quad (1-5)$$

$$\therefore R_3 = R_1 \cdot R_2 \cdot K_x \quad (1-6)$$

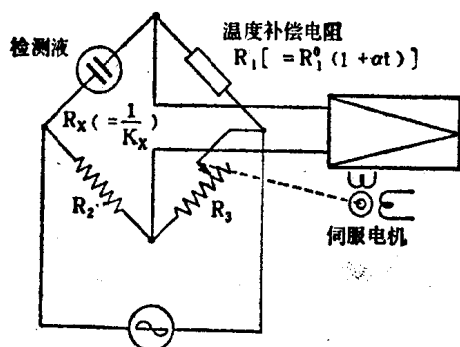


图 I-1-3 用电桥自动平衡法测定电导率的线路

根据测定的 R_3 值，即可求得电导 K_x 。

前面谈到，在“JIS”中规定 25°C 时的电导率为标准值，故必须进行温度修正。靠近试样溶液电阻的任意一臂，即 R_1 或 R_2 ，是由温度系数与试样溶液电阻的温度系数相等的电阻（器）组成，（通常使用热敏电阻）并且此电阻（器）的温度须和试样溶液的温度经常保持一致。设温度系数为 α ，则 $R_x = R_x^0(1 + \alpha \cdot \Delta t)$ ， R_1 或 R_2 便为 $R_1 = R_1^0(1 + \alpha \cdot \Delta t)$ 或 $R_2 = R_2^0(1 + \alpha \cdot \Delta t)$ 。在电桥平衡条件下取消 $(1 + \alpha \cdot \Delta t)$ 项，便得到和式 (1-6) 相同的式子，即 R_3 的平衡电阻值与温度无关，仅由标准温度的数值所确定。

(2) 运算放大器法

近年来集成电路发展很快，利用集成电路可以构成简单而紧