

水质污染的分析方法和仪器

余 瑞 宝 陆 正 龙



环 境 保 护 丛 书

50.9553

301

《环境保护丛书》

水质污染的分析方法和仪器

余瑞宝 陆正龙

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书着重介绍水质监测中常用仪器的原理、结构、操作方法以及保养措施。全书共分十五章,内容包括:水质监测项目 pH、氧化——还原电位、浊度、电导率、溶解氧、水中油、BOD、COD、TOC、TOD及镉、铅、汞、氰离子浓度的仪器分析法理论要点;常用分析仪器的设计原理,正确使用方法及仪器的维护与保养;水质监测站的设计指导思想;综合水质监测装置及目前存在的问题。

本书可供从事环境保护、水质监测、卫生防疫、给水排水、仪器制造及操作人员、大中专院校有关专业师生参考。

《环境保护丛书》

水质污染的分析方法和仪器

余瑞宝 陆正龙

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.375 字数 183,000

1985 年 6 月第 1 版 1985 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—12,000

统一书号: 15119·2388 定价: 1.30 元

前 言

近年来,环境科学已成为世界各国的主要研究课题之一,而环境监测是环境科学中不可缺少的重要组成部分。人类和生物界的生存都离不开水和空气,它们的污染对人类的健康及对环境的破坏尤为严重。为了认识、评价、改造和控制水体污染,首先必须对水质进行监测。目前,对一些水质指标,诸如 pH 值、电导率、溶解氧、浊度、水中油、BOD、TOC、重金属离子和其他有害的离子等浓度的检测,均有相应的专用仪器并已用于实践。而国内目前尚无一本较为详细地介绍有关水质分析方法和仪器的书籍。本书着重介绍有关水质监测中常用仪器的原理、结构、特点、操作方法、调整和维护。

本书在编写过程中,得到上海市环境保护局黄元钧高级工程师与上海第二分析仪器厂领导的支持与鼓励。华东师范大学化学系副系主任方禹之副教授,上海市政工程设计院虞寿枢工程师对本书进行了审阅并提出宝贵意见。上海第六电表厂李惠娟同志绘制全部插图。在此,一并表示深切的谢忱。

由于编者水平有限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

余瑞宝 陆正龙

38720

目 录

第一章 pH(酸度)	1
第一节 基本原理	2
第二节 测量 pH 值电极系统	7
第三节 酸度计的工作原理及其应用	15
第二章 氧化-还原电位	21
第一节 氧化-还原电位	21
第二节 氧化-还原电位的测定	22
第三章 电导	25
第一节 电导率的基本概念	25
第二节 电导电极	29
第三节 电导仪的工作原理	35
第四节 电磁诱导法	42
第五节 电导仪的实际使用	47
第四章 浊度	50
第一节 透射光式浊度计	50
第二节 表面散射式浊度计	53
第三节 仪器的校准及使用注意事项	55
第五章 溶解氧 DO	59
第一节 影响溶解氧的因素	59
第二节 溶解氧的测定方法	61
第三节 仪器的使用和注意事项	71
第六章 水中油	76
第一节 水中油的测量原理	76
第二节 红外线水中油分析仪	80

第三节	红外线水中油分析仪的实际使用	85
第七章	生物化学需氧量 (BOD)	90
第一节	标准稀释法	91
第二节	干扰物质排除及操作注意事项	97
第三节	BOD 仪器测量方法	103
第八章	化学需氧量(COD)	109
第一节	高锰酸钾法	109
第二节	重铬酸钾法	116
第三节	自动的 COD 测量仪器	121
第四节	双中间体库仑法原理及仪器	127
第九章	总有机碳 (TOC)	132
第一节	非色散红外 TOC 分析仪测量原理	133
第二节	仪器的结构	136
第三节	红外线气体分析仪	139
第四节	TOC 分析仪的实际使用	150
第十章	总需氧量(TOD)	155
第一节	TOD 测定原理及装置	156
第二节	TOD 测定方法及干扰物质排除	164
第三节	TOD 计使用维护及注意事项	168
第十一章	铵离子 (NH_4^+)	176
第一节	氨气敏电极法	177
第二节	离子选择电极的分析测量方法	185
第十二章	氰离子 (CN^-)	194
第一节	离子电极法	195
第二节	比色测定法	201
第三节	电流法	204
第十三章	汞	210
第一节	汞的分析方法	210
第二节	双硫脲比色法	213

第三节	非火焰原子吸收测汞仪	219
第四节	汞分析仪的实际使用	226
第十四章	镉离子	230
第一节	阳极溶出伏安法	232
第二节	镉离子电极法	240
第十五章	水质污染监测站及其配套仪器	244
第一节	水质监测站建站原则	245
第二节	监测站的监测体系	247
第三节	讯号传送及数据处理	257

第一章 pH (酸 度)

正常天然水的 pH 值大约在 7.2~8.0 范围内,有时酸度增高 (pH 值降低) 是由于含有大量的游离二氧化碳,有机酸和重金属盐类水解而引起。工业污水有时呈现较高、较低的酸碱性,而严重污染水流。当水体受到外界的酸、碱污染后,引起水体 pH 值变化。对 pH 值的测量,可以估计哪些金属已水解沉淀,哪些金属还留在水中。水体的污染(指酸污染)主要来源于冶金、搪瓷、电镀、轧钢、金属加工等工业的酸洗工序和人造纤维,酸法造纸等工业排出的含酸废水。另一个来源是酸性矿山排水。因为矿土中含有二氧化硫,经空气氧化与水化合成硫酸,使矿水变成酸性。碱污染主要来源于碱法造纸、化学纤维、制碱、制革、炼油等工业废水。仅以造纸工业为例,每生产一吨纸浆,约需 350~400 公斤烧碱(氢氧化钠),制得纸所含纤维原料仅占一半左右,另一半原料和烧碱结合而随水排放流入水体。

水体受到酸碱污染后, pH 发生变化,在水体 pH 值小于 6.5 或大于 8.5 时,水中微生物生长受到抑制,使得水体自净能力受到阻碍并腐蚀船舶和水中设施。水体受到无机酸、盐酸、硝酸污染后,对鱼类的鳃有不易恢复的腐蚀作用,不宜鱼类生存。美国萨斯夸哈那河,1961 年受到酸性矿废水污染,造成百万条以上鱼群死亡。而碱性物质和氢氧化钠等会引起鱼类鳃分泌物凝结,使鱼呼吸困难。若水体长期受到酸、碱污染,将导致生态系统不良影响,使水生生物的种群逐渐变化,

鱼类减少,甚至绝迹。为了保护水体,我国规定,对河流水体的 pH 值范围规定在 6.5~9.0 之间。

第一节 基本原理

对于酸、碱、盐的水溶液,其酸度或碱度都可统一用氢离子浓度来表示。水虽然不易离解,但它总能离解为氢离子和氢氧根离子。



根据质量作用定律,水的电离常数是:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1-1)$$

式中 K_a ——纯水的电离常数;

$[\text{H}_2\text{O}]$ ——未离解的水分子浓度,由于其电离度很小,其

$$\text{值为 } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18.02} = 55.5 \text{ M};$$

$[\text{OH}^-]$ ——氢氧根离子浓度 M ;

$[\text{H}^+]$ ——氢离子浓度 M 。

式(1-1)可以写成:

$$K_a \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1-2)$$

由于式(1-2)中 $K_a[\text{H}_2\text{O}]$ 项,在一定温度下是常数,所以式中 $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ 乘积也是仅与温度有关的常数,以 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示,称为水的离子积。在 22°C 时 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 值等于 10^{-14} 。但 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 数值随着温度升高而剧烈增大,在 100°C 时 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 10^{-13} 。一般通过下式能计算 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 范围内任一温度的 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 值。

$$\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14.926 - 0.0420 t + 0.00016 t^2 \quad (1-3)$$

式中 pK_{H_2O} 是 K_{H_2O} 的负对数, 即 $pK_{H_2O} = -\log K_{H_2O}$
 K_{H_2O} 是一个很重要的数值, 对于任一水溶液, 只要知道 $[H^+]$, 可以根据式(1-2)求出 $[OH^-]$, 或知道 $[OH^-]$, 可以求出 $[H^+]$ 。氢离子浓度可以表达水溶液的酸、碱度。在纯水中, $[H^+] = [OH^-]$ 。

从式(1-2)得到 $[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} M$ 即在中性溶液中氢离子浓度等于 10^{-7} 。当水溶液 $[H^+]$ 大于 $10^{-7} M$ 时, 溶液呈现酸性, $[H^+]$ 小于 $10^{-7} M$ 时, 溶液呈现碱性。在实际使用中, 常取它的常用对数的负值, 并以 pH 表示, 即

$$pH = -\log [H^+] \quad (1-4)$$

一、电极电位

将一块金属片插入水中, 由于极性水分子的作用, 使一些金属原子以金属离子形式离开金属进入贴紧金属表面水层中, 这样, 金属表面带有负电, 而水层表面呈正电, 两者间依赖静电力的作用, 形成双电层的结构, 相应建立起一定的电位差如图 1-1 所示。这一电位差称为电极电位, 其大小与金属材料的种类、溶液的离子浓度、温度等因素有关。

可以用著名的能斯特公式来表示:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (1-5)$$

式中 E ——电极电位;

E_0 ——标准的电极电位。即在 $25^\circ C$ $[M^{n+}] = 1$ 条件下的电极电位。对于不同种类的电极, E_0 值大小各不相同;

R ——气体常数 ($8.315 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$);

T ——绝对温度 ($273 + t^\circ C$);

$[M^{n+}]$ ——溶液中金属离子浓度 M ;

n ——得失电子数;

F ——法拉第常数($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

电极电位是相对的,单个电极的绝对电位是无法测量的,在实际工作中经常使用的电极电位概念,并不是单个电极电位,而是指该电极与标准氢电极所组成的原电池的电位差,通常称之为氢标的电极电位。

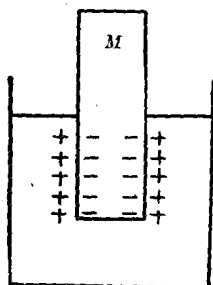


图1-1 电极电位原理

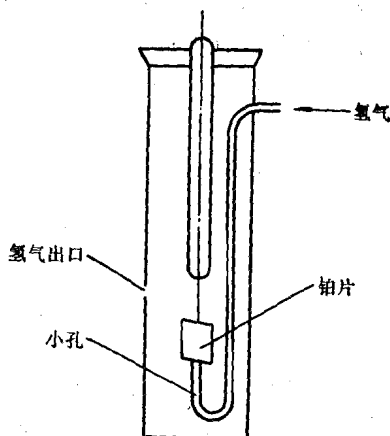
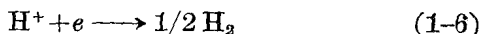


图1-2 氢电极

氢电极结构如图1-2所示,铂为惰性电极,其电极反应为:



铂片上镀上铂黑,其性能更好。镀铂黑具体步骤如下:将铂片作为阴极浸在2%氯化铂的2N盐酸溶液中,以 $10 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度电解 $10 \sim 20$ 分钟而制得。对于电解液中是否加入少量醋酸铅有二种截然不同的看法。一种意见认为,加入醋酸铅后,它能促使铂黑层生长过厚,减慢电极对溶液组成变化的响应。另一种意见认为,加入醋酸铅后,使制得

电极使用寿命长和较难中毒。根据能斯特公式,可以得到氢电极电位:

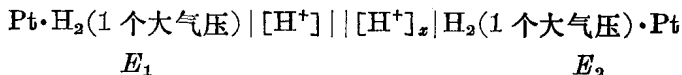
$$E_{H_2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (1-7)$$

在 $[H^+] = 1 M$, 氢气压力为一个大气压时, $E = E_0$, 并规定在此条件下氢标准电极电位为零。其他电极的标准电位是根据它而引出。所以氢电极作为一个参比电极, 是目前所有参比电极中重现性最好的电极。新制备的电极, 其电极电位偏差总是小于 $10 \mu V$ 。从式(1-7)可见, 氢电极电位随着溶液氢离子浓度变化而变化, 即随 pH 改变而变化, 所以氢电极也是 pH 的指示电极。

因为氧气能迅速地毒害铂表面, 因此必须从氢气流中把氧除去。在实际使用时, 有两种方法除去氧。(1)把钢瓶中氢气通过银-钯合金过滤器来除去氢气中的杂质。(2)把氢气流通过加热到 $450 \sim 550^\circ C$ 含有还原性铜丝的硬质玻璃管。后者较经济与方便。

二、pH 值与原电池的电动势之间的关系

将两支氢电极, 分别插入 $[H^+]$, 和另一个待测 $[H^+]_x$ 的溶液中, 两个溶液用饱和氯化钾盐桥连接起来。饱和氯化钾盐桥只起离子导电及消除液接电位作用, 不参与反应。用导线把两电极联系起来, 构成原电池。根据原电池表示方法, 可将电池表示为:



上式垂直单线表示存在着电位差的界面。右侧氢电极表示工作电极, 电极电位 E_2 随着溶液 $[H^+]$ 变化而变化。左侧氢电极可视为参比电极。如忽视液接电位, 原电池的电动势

E 为:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]_x - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (1-8)$$

因为 $[\text{H}^+] = 1 M$, 所以

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]_x = 2.303 \frac{RT}{F} \log [\text{H}^+]_x \\ &= \frac{-2.303 RT}{F} \text{pH}_x \end{aligned} \quad (1-9)$$

式中 pH_x ——待测溶液的 pH 值, 式(1-9)可化简为:

$$E = -\xi \text{pH}_x \quad (1-10)$$

在 25°C 时, $E = -0.0591 \text{pH}_x$ 。式(1-10)中 ξ 称为电极的转换系数, 即溶液每变化一个 pH 值时, 所引起电极电位的变化。从此式可见, 只要测量原电池的电动势 E , 便可测得溶液的 pH 值。表 1-1 列出 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 时 ξ 值。氢电极测量 pH 值精度高, 误差可小于 0.01pH , 一般供科研用, 适用于研究室制定标准缓冲溶液或作精密测定 pH 值用。

目前, 水质监测中使用最普遍的工作电极为玻璃电极、锑电极, 参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极。

表 1-1 不同温度时的 $\frac{2.303 RT}{F}$ 值

$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{2.303 RT}{F}$	$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{2.303 RT}{F}$	$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{2.303 RT}{F}$
0	0.0542	19	0.0579	24	0.0589
5	0.0552	20	0.0581	25	0.0591
10	0.0562	21	0.0583	30	0.0601
15	0.0572	22	0.0585	35	0.0611
18	0.0577	23	0.0587	40	0.0621

第二节 测量 pH 值电极系统

pH 测量的工作电极种类较多,有氢电极、醌-氢醌电极、金属铈电极、玻璃电极等。应用最广泛的是玻璃电极。

一、玻璃电极

1. 玻璃电极的结构

上述这三种电极,在含有氧化性或还原性物质的溶液中,电极特性会引起变化,测量误差大,甚至无法测量。玻璃电极不仅具有上述这三种电极的优点,而且可克服这些不利因素,使其电极电位主要取决于 pH 的变化。目前,玻璃电极已成为工业和科研实验室中广泛采用的一种工作电极。从玻璃膜的特性,玻璃电极可以分成一般用,低温用,高温用,高碱用和耐辐照等类型。电极的外形除实验室中特殊外,外形基本相同。如把参比电极、玻璃电极与温度补偿电极组合在一起,组成复合电极。玻璃电极的结构如图 1-3 所示。它主要有(1)电极球泡,(2)电极支持管,(3)内参比电极,(4)内缓冲液,(5)电极导线等部分组成。电极球泡(1)由具有对氢离子响应的钠玻璃或锂玻璃熔融吹制而成。可呈多种形

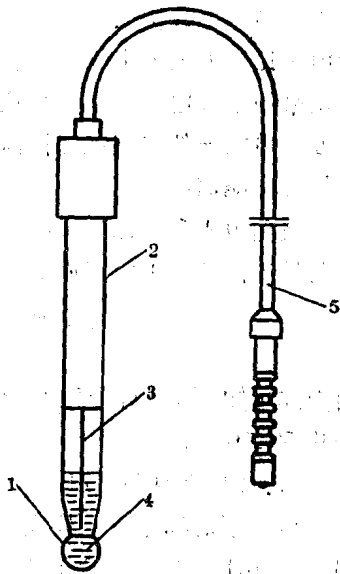


图 1-3 玻璃电极结构图

(4)内缓冲液,(5)电极导线等部分组成。电极球泡(1)由具有对氢离子响应的钠玻璃或锂玻璃熔融吹制而成。可呈多种形

状(球形、圆柱体形、毛细管形等)。一般膜厚度 0.1mm 左右,电阻值在兆欧姆数量级。当浸入溶液后,产生溶液膜界面电位,电位大小与 H^+ 活度关系遵循能斯特方程。(2)电极支持管是支持电极球泡的玻璃管体,一般由绝缘优良的铅玻璃制成,其膨胀系数应与球泡玻璃一致。通常在其表面涂一层有机硅油,以改善其电绝缘性和化学稳定性。(3)内参比电极,通常是银-氯化银电极,有时也用甘汞电极。主要作用是引出电极电位。要求电位稳定,温度系数小。(4)内参比溶液是具有一定 pH 值的含有一定氯离子浓度的电解质溶液。通常是 0.01 M 盐酸或中性磷酸盐和氯化钾的混合溶液。玻璃电极与参比电极构成原电池,建立零电位的 pH 值,主要取决于内参比溶液的 pH 值。(5)电极导线作用是把内参比电极引出来的电极电位输到测量仪表。因玻璃电极内阻极大,所以要求电极导线电气绝缘性高和屏蔽性能良好。通常采用聚乙烯金属隔离线。

玻璃电极和参比电极组成原电池的测量系统,电池电动势与被测溶液 pH 值有如下关系式

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} [pH_{\text{已知}} - pH_{\text{未知}}] \quad (1-11)$$

由上式可知,溶液每变化 1 个 pH 值,在 25°C 时其电极电位变化 59.16 mV。

2. 玻璃电极的特性

(1) 不对称电位 从式(1-11)可见,当玻璃膜内外溶液 $pH_{\text{未知}} = pH_{\text{已知}}$ 时,理论上 $E = 0$ 。但是实际上并不等于零,往往有 1~30 mV 电位差。这一电位差存在表明玻璃电极内外表面的性质是有差别的,不对称的,因此这种电势一般称为不对称电位。应指出不对称电位越大,电极性能越不稳

定。

不对称电位的发生,一般有以下几种原因:

i. 在玻璃球泡吹制时,氢氧化钠从其表面不均匀挥发损耗,以及内外曲率不完全一致。

ii. 浸入失水的溶液中,膨胀的表面层失水或干燥。

iii. 由于机械损伤,化学腐蚀,引起膨胀表面层破坏,改变水的吸附容量。

iv. 吸附外来离子,油脂薄膜,蛋白质和表面活性剂,对氢离子交换能力的扰乱。

不对称电位不随着 pH 变化,而随着温度变化。厚的玻璃薄膜比薄的玻璃薄膜不对称电位大。由于不对称电位绝对值不大,玻璃电极在蒸馏水或弱碱性缓冲溶液中浸泡,其值逐渐下降,最后稳定在一个数值上(但不能完全消失)。在实际测量过程中,只要它稳定不变,在使用时用标准缓冲溶液定位后,已被消除,不影响测量。

(2) 电极内阻 由于玻璃膜的存在,玻璃电极内阻是很高的。一般说来,内阻值为数百兆欧。内阻不但与化学成分有关,同时与温度关系很大。温度升高时,内阻下降,大约每升高 20°C 内阻降低 10 倍,见图 1-4, 所以玻璃电极不适宜温度太低时的测量。但是,高温时玻璃电极在溶液中溶解度增加,使得电极寿命减短。一般使用在 $5\sim 65^{\circ}\text{C}$ 之间。玻璃电极的内阻与玻璃膜的含水量也有关系,电极湿润后电极内阻也有适当降低,所以使用前把玻璃电极浸泡数小时,这样既可以减少并稳定不对称电位,也降低电极的内阻。更重要的是形成 H^+GI^- 对 H^+ 离子的响应。

(3) 玻璃电极在不同 pH 值范围内的特性 玻璃电极的电动势,在相当大的范围内与 pH 值呈线性关系,一般认为在

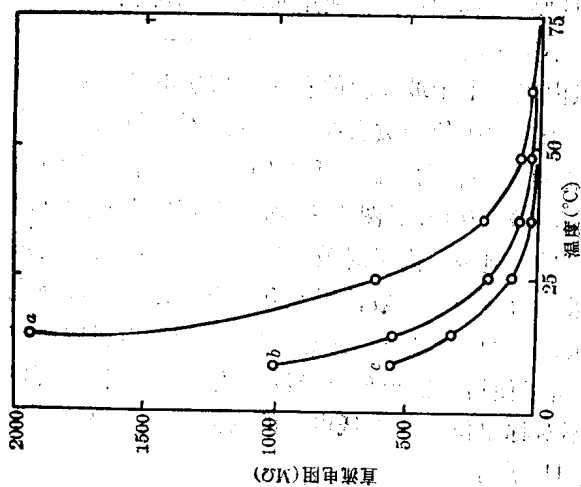


图 1-4 玻璃电极内阻与温度关系

玻璃成分摩尔比:

a— Li_2O 25, Cs_2O 2, CaO 2, BaO 5, La_2O_3 8, SiO_2 63; b— Na_2O 21.4, CaO 6.4, SiO_2 72.2; c— LiO_2 28, Cs_2O 2, BaO 5, La_2O_3 2, SiO_2 63

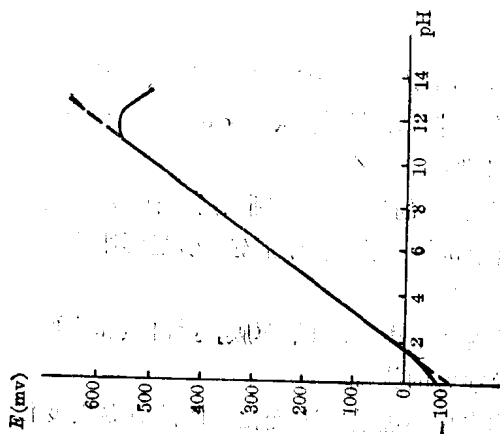


图 1-5 玻璃电极电动与 pH 的关系(虚线为氢电极)