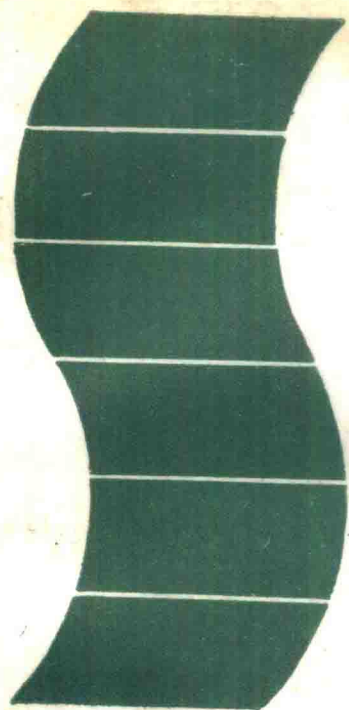


张振中等编

化工 环境 监测 实用 手册



中国科学技术出版社

化工环境监测实用手册

张振中 等编

中国科学技术出版社

〈京〉新登字175号

内 容 提 要

本书根据国家环保局颁布的《水质分析方法》、《水和废水监测分析方法》和《空气和废气监测分析方法》并参阅了许多文献资料，又结合本单位和诸多兄弟厂家多年来的经验，整理编写了该书。主要介绍了水质分析、气体分析、生化处理、化验基本知识、废水处理化学方法以及有关的安全常识等。

本书适于化工厂从事环境监测的技术人员、工人阅读。

* * *

化工环境监测实用手册

张振中 等编

*

中国科学技术出版社出版（北京海淀区白石桥路32号）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市密云县印刷厂印刷

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：9.50 插页：0 字数：250千字

1992年3月第一版 1992年3月第一次印刷

印数：1—26,500册 定价9.90元

ISBN 7-5046-0622-7/TQ·9

.

A159/06

前 言

为了便于炼油、化工等行业环境监测分析和污水水质化验工作,我们以1987年、1989年颁布的国家标准《水质分析方法》和国家环保局1990年出版的《水和废水监测分析方法》及《空气和废气监测分析方法》为主要依据,并参考了一些有关资料与文献,又结合本单位和诸兄弟厂家多年来积累的体会、经验,整理编写了这本《石油化工环境监测使用手册》。本书除了有水质分析、气体监测、生化处理、化验基本知识之外,还有废水处理化学方程以及有关的安全常识等,适用于化验分析工在工作中学习,在实践中认识,有利于提高其业务素质。

由于本人水平有限,再加上时间仓促,编写之中难免有漏洞和错误之处,敬请读者及时批评指正。

在编写过程中,应美岚、朱新洁、孟德燕、刘增琰、孙炳科、范金泉等同志给予了热情地帮助,在此谨表示谢意!

编者 1991. 9. 28.

封面设计：沈 颢

ISBN 7-5046-0622-7/TQ·9

定 价： 9.90 元

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

目 录

第一章 水质分析	(1)
一、酸度	(1)
(一) 酸碱指示剂滴定法.....	(1)
(二) 电位滴定法.....	(4)
二、碱度	(6)
(一) 酸碱指示剂滴定法.....	(7)
(二) 电位滴定法.....	(13)
三、浊度	(15)
(一) 分光光度法.....	(16)
(二) 目视比浊法.....	(17)
四、氟化物	(19)
(一) 预蒸馏.....	(20)
(二) 氟试剂分光光度法.....	(22)
五、氯化物	(24)
硝酸银滴定法.....	(25)
六、五日生化需氧量	(29)
七、总有机碳	(36)
八、石油类物质	(40)
(一) 重量法.....	(40)
(二) 紫外分光光度法.....	(42)
(三) 非分散红外法.....	(45)
九、挥发酚	(48)
(一) 4-氨基安替比林分光光度法.....	(48)
(二) 溴化法.....	(56)
十、硫化物	(60)
(一) 水样预处理.....	(61)
(二) 亚甲蓝法(对氨基二甲基苯胺光度法).....	(64)

(三) 碘量法	(67)
十一、化学耗氧量	(69)
(一) 重铬酸钾法	(69)
(二) 高锰酸盐指数法	(75)
(三) 快速滴定法(试行)	(79)
十二、PH 值	(80)
(一) 玻璃电极法	(81)
(二) 比色法	(83)
十三、氰化物的测定	(86)
(一) 氰化物的释放和吸收	(87)
(二) 硝酸银滴定法	(89)
(三) 异烟酸-吡唑啉酮比色法	(91)
十四、氨氮	(96)
(一) 蒸馏法	(96)
(二) 滴定法	(98)
十五、溶解氧	(99)
(一) 碘量法	(100)
(二) 高锰酸钾修正法	(107)
十六、磷酸盐	(109)
(一) 水样预处理	(109)
(二) 氯化亚锡还原光度法	(112)
十七、悬浮物	(114)
(一) 重量法	(114)
(二) 滤纸过滤法	(116)
十八、污泥沉降比	(117)
十九、污泥浓度	(118)
二十、污泥指数	(119)
二十一、污泥灰份	(119)
二十二、污泥挥发份	(120)
二十三、活性污泥的生物相	(120)
二十四、六价铬的测定	(121)
二十五、总汞的测定	(126)

二十六、铅的测定	(133)
二十七、镉的测定	(138)
二十八、锌的测定	(144)
二十九、铁的测定	(150)
(一) 原子吸收法	(151)
(二) 邻菲罗啉分光光度法	(154)
(三) EDTA滴定法	(157)
第二章 气体分析	(161)
I. 空气污染监测法	(161)
一、一氧化碳	(161)
二、氮氧化物	(163)
三、二氧化硫	(169)
四、硫化氢	(180)
五、非甲烷烃	(186)
六、酚类化合物	(191)
七、总悬浮颗粒物	(196)
八、灰尘自然沉降量	(203)
II. 污染监测分析方法	(207)
一、二氧化硫	(207)
(一) 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺光度法	(207)
(二) 定电位电解法	(213)
二、硫化氢	(215)
三、氮氧化物	(217)
四、一氧化碳	(220)
五、挥发酚	(222)
第三章 生化处理	(226)
一、活性污泥中的微生物	(226)
二、废水处理的化学方程	(232)
(一) 生化处理	(232)
(二) 含氰废水处理	(238)
(三) 含铬废水处理	(241)

(四) 其他处理	(247)
三、有关名词术语定义	(252)
第四章 实验室的一般知识	(262)
一、一般试液浓度的表示方法	(262)
二、试液的质量	(264)
三、试液的配制方法	(265)
四、试液的使用与保存	(267)
五、分析方法中的干扰问题	(268)
六、分析结果的表示	(270)
七、误差及其表示方法	(271)
八、精密度、准确度与灵敏度	(275)
九、空白试验	(279)
十、校准曲线	(280)
十一、检出限和定量下限	(281)
十二、有效数字	(282)
十三、实验室的安全知识	(284)
十四、附表	(288)

第一章 水质分析

一、酸 度

(一)酸碱指示剂滴定法

(碱标准溶液滴定法)

地表水中，由于溶入 CO_2 或由于机械、选矿、电镀、农药、印染、化工等行业排放的含酸废水的进入，致使水体的pH值降低。由于酸具有腐蚀性，破坏了鱼类及其他水生生物和农作物的正常生存条件，造成鱼类及农作物等死亡。因此，酸度是衡量水体变化的一项重要指标。从分析的角度来说，酸度也是一项综合指标，表示它与强碱定量作用至一定pH的能力，只有在它的化学成份为已知时，才能被解释为具体的物质。

1. 原 理

在水中，由于溶质的解离或水解（无机酸类，硫酸亚铁和硫酸铝等）而产生氢离子，它们与碱标准溶液作用至一定pH值所消耗的量，定为酸度。酸度数值的大小，随所用指示剂指示终点pH值的不同而异。滴定终点的pH值有两种规定，即8.3和3.7。用氢氧化钠溶液滴定到pH8.3（酚酞作指示剂）的酸度，称为“酚酞酸度”，又称总酸度，它包括强酸和弱酸。用氢氧化钠溶液滴定到pH3.7（甲基橙作指示剂）的酸度，称为“甲基橙酸度”，代表一些较强的酸。

2. 干扰和消除

(1) 对酸度产生影响的溶解气体（如 CO_2 、 H_2S 、 NH_3 ），在取样、保存或滴定时，都可能增加或损失。因此，在打开试样容器后，要迅速滴定到终点，防止干扰气体溶入试样。为了防止

CO₂等溶解气体损失，在采样后要避免剧烈摇动，并要尽快分析，否则要在低温下保存。

(2) 含有三价铁和二价铁、锰、铝等可氧化或易水解的离子时，在常温滴定时的反应速率很慢，且生成沉淀，导致终点时指示剂褪色。遇此情况应在加热之后进行滴定。

(3) 水样中的游离氯会使甲基橙指示剂褪色，可在滴定前加入少量的0.1mol/l硫代硫酸钠去除。

(4) 对有色的或浑浊的水样，可用无CO₂水稀释后滴定，或选用电位滴定法（pH指示终点值仍为8.3和3.7），其操作步骤按所用仪器说明进行。

3. 仪 器

(1) 250ml或50ml碱式滴定管。

(2) 250ml锥形瓶。

4. 试 剂

(1) 无二氧化碳水：将pH值不低于6.0的蒸馏水，煮沸15 min，加盖冷却至室温。如蒸馏水PH较低，可适当延长煮沸时间。最后水的PH≥6.0。

(2) 氢氧化钠标准溶液（0.1mol/l）：称取60g氢氧化钠溶于50ml水中，转入150ml的聚乙烯瓶中，冷却后用装有碱石灰管的橡皮塞塞紧，静置24h以上。吸取上层清液约7.5ml置于1000ml容量瓶中，用无CO₂水稀释至标线，摇匀。按下述方法进行标定：

称取在105~110℃干燥过的基准试剂级苯二甲酸氢钾（KHC₈H₄O₄）约0.5g（称准至0.0001g），置于250ml锥形瓶中，加无CO₂水100ml使之溶解，加入4滴酚酞指示剂，用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至浅红色为终点。同时用无CO₂水做空白滴定，按下式进行计算：

$$\text{氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/l)} = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_0) \times 204.23}$$

式中：m——称取苯二甲酸氢钾的质量（g），

V_0 ——滴空白时所消耗氢氧化钠标准溶液体积 (ml) ,

V_1 ——滴定苯二甲酸氢钾时所耗氢氧化钠标液的体积 (ml) ,

204.23——苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 摩尔质量 (g/mol)。

(3) 酚酞指示剂: 称取0.5g酚酞, 溶于50ml 95%乙醇中, 用水稀释至100ml。

(4) 甲基橙指示剂: 称取0.05g甲基橙, 溶于100ml水中。

(5) 硫代硫酸钠标准溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1mol/l);
2.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中, 用无 CO_2 水稀释至100ml。

5. 步骤

(1) 取适量水样置于250ml锥形瓶中, 用无 CO_2 水稀释至100ml (瓶下放一白瓷板)。向锥形瓶中加入2滴甲基橙指示剂, 用上述氢氧化钠标液滴定至溶液由橙红色变为桔黄色为终点, 记录氢氧化钠标液的用量 (V_1)。

(2) 另取一份水样于250ml锥形瓶中, 用无 CO_2 水稀释至100ml, 加入4滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标液滴定至溶液刚变为浅红色为终点, 记录用量 (V_2)。

如水样中含硫酸铁、硫酸铝时, 加酚酞后加热煮沸2 min, 趁热滴至红色。

6. 计算

$$\text{甲基橙酸度 } (\text{CaCO}_3, \text{mg/l}) = \frac{M \times V_1 \times 50 \times 1000}{V}$$

$$\text{酚酞酸度 (总酸度 } \text{CaCO}_3, \text{mg/l}) = \frac{M \times V_2 \times 50 \times 1000}{V}$$

式中: M ——标准氢氧化钠溶液浓度 (mol/l) ,

V_1 ——用甲基橙作指示剂时, 消耗氢氧化钠标液的体积 (ml) ,

V_2 ——用酚酞作指示剂时, 消耗氢氧化钠标液的体积 (ml) ,

V ——水样体积 (ml) ;

50——碳酸钙 ($1/2 \text{ CaCO}_3$) 摩尔质量 (g/mol) 。

7. 注意事项

(1) 水样取用体积, 一般在10~25ml之间为宜。

(2) 采集样品用聚乙烯瓶或硅硼玻璃瓶贮存, 并要使水样充满, 不留空间, 盖紧瓶盖。若为废水样品, 接触空气易引起微生物活动, 容易减少或增加 CO_2 及其他气体, 最好在一天之内分析完毕。对生物活动明显的水样, 应在6 h内分析完。

(二) 电位滴定法

1. 原理

电位滴定法测定水的酸度, 是以玻璃电极为指示电极, 甘汞电极为参比电极, 用氢氧化钠标液作滴定剂, 在pH计、电位滴定仪或离子计上指示反应的终点。用滴定(微分)曲线法或直接滴定法, 确定氢氧化钠溶液的消耗量, 从而计算试样的酸度。

2. 干扰及消除

脂肪酸盐、油状物质、悬浮物或沉淀物能覆盖于玻璃电极表面, 致使反应迟缓, 可采取减缓滴定速度和延长响应时间及充分搅拌溶液来消除影响。

温度对电极本身的输出电位和溶液的pH值有影响, 可采用温度自动补偿装置, 否则滴定温度应保持在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

3. 适用范围

该方法适用于各种水和工业废水酸度测定, 取50ml水样, 本法可测定10~1000mg/l范围内的酸度(以碳酸钙计)。

4. 仪器

(1) pH计、电位滴定仪或离子计(具温度自动补偿装置)。

(2) 玻璃电极。

(3) 甘汞电极。

(4) 电磁搅拌器和用聚四氟乙烯包裹的搅拌子。

(5) 滴定管: 50ml, 25ml, 10ml。

(6) 高型烧杯: 100ml, 200ml, 250ml。

5. 试 剂

(1) 氢氧化钠标准溶液 (0.1mol/l)。

(2) 氢氧化钠标液 (0.02mol/l): 由0.1mol/l氢氧化钠溶液稀释而得, 贮存于聚乙烯瓶内, 用带苏打石灰管的塞子盖紧。

(3) 无二氧化碳水。

以上试剂的制备与标定, 参见本节 (一) 酸碱指示剂滴定法。

(4) 过氧化氢, 30%。

6. 步 骤

按使用说明书准备好仪器和电极, 电极用pH标准缓冲液进行校准。

(1) 滴定曲线法: 取适量水样于适当的烧杯中, 加入一定量 (75ml左右) 的无CO₂水, 将烧杯放在电磁搅拌器上, 插入电极, 开动搅拌器, 用氢氧化钠标液以每次0.5ml或更少的增量滴加入试样中。待pH读数稳定后, 记录所加的滴定剂用量和相应的pH值, 再继续按以上增加量和搅拌速度进行滴定, 直至pH达9时为止。从观测到的pH值及其所对应的滴定剂用量 (ml), 绘制出 (微分) 滴定曲线。从曲线上可以查出欲测pH值所对应的氢氧化钠标液的用量 (ml)。

(2) 直接滴定法: 吸取适量水样于适当的烧杯中, 按步骤6(1)滴定至pH3.7(± 0.05)时, 记下氢氧化钠标液的用量。接近终点时, 滴定速度要慢, 加入滴定剂的用量要少于0.5ml (最好是逐滴加入), 并要充分搅拌, 至pH直达稳定后, 再记下读数。

将步骤(2)滴定至pH3.7(± 0.05)的溶液, 加入5滴过氧化氢, 加热煮沸2~4 min, 冷却至室温后, 再按步骤(1)、(2)进行滴定至pH8.3, 记录氢氧化钠标准溶液的用量 (ml)。

7. 计 算

参见（一）酸碱指示剂滴定法。

8. 注意事项

滴定时搅拌速度不宜过快，以免产生气泡附在电极表面，影响测定结果。

二、碱 度

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。

水中碱度的来源是多种多样的。地表水的碱度，基本上是碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物含量的函数，所以总碱度被当作这些成分浓度的总和。当水中含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐等时，则总碱度的测定值也包含它们所起的作用。废水及其他复杂体系的水体中，还含有有机碱类、金属水解性盐类等，均为碱度组成部分。在这些情况下，碱度就成为一种水的综合性特征指标，代表能被强酸滴定的物质总和。

碱度的测定值因使用的终点pH值不同而有很大的差异，只有当试样中的化学组成已知时，才能解释为具体的物质。对于天然水和未污染的地表水，可直接用酸滴定至pH8.3时消耗的量，为酚酞碱度。以酸滴定至pH为4.4~4.5时消耗的量，为甲基橙碱度。通过计算，可求出相应的碳酸盐、重碳酸盐和氢氧根离子的含量；对于废水、污水，则由于组分复杂，这种计算无实际意义，往往需要根据水中物质的组分，确定其与酸作用达终点时的pH值。然后，用酸滴定以便获得分析者感兴趣的参数，并作出解释。

碱度指标常用于评价水体的缓冲能力及金属在其中的溶解性和毒性，是对水和废水处理过程的控制的判断性指标。若碱度是由过量的碱金属盐类所形成，则碱度又是确定这种水是否适宜于灌溉的重要依据。

1. 方法的选择

用标准酸滴定水中碱度是各种方法的基础。有两种常用的方

法，即酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。电位滴定法根据电位滴定曲线在终点时的突跃，确定特定pH值下的碱度，它不受水样浊度、色度的影响，适用范围较广。用指示剂判断滴定终点的方法简便快速，适用于控制性试验及例行分析。两法均可根据需要和条件选用。

2. 样品保存

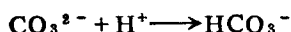
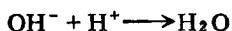
样品采集后应在4℃保存，分析前不应打开瓶塞，不能过滤、稀释或浓缩。样品应于采集后的当天进行分析，特别是当样品中含有可水解盐类或含有可氧化态阳离子时，应及时分析。

(一) 酸碱指示剂滴定法

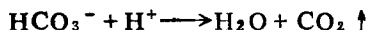
1. 原理

水样用标准酸溶液滴定至规定的pH值，其终点可由加入的酸碱指示剂在该pH值时颜色的变化来判断。

当滴定至酚酞指示剂由红色变为无色时，溶液pH值即为8.3，指示水中氢氧根离子(OH⁻)已被中和，碳酸盐(CO₃²⁻)均被转为重碳酸盐(HCO₃⁻)，反应如下：



当滴定至甲基橙指示剂由桔黄色变成桔红色时，溶液的pH值为4.4~4.5，指示水中的重碳酸盐(包括原有的和由碳酸盐转化成的)已被中和，反应如下：



根据上述两个终点到达时所消耗的盐酸标准滴定溶液的量，可以计算出水中碳酸盐、重碳酸盐及总碱度。

上述计算方法不适用于污水及复杂体系中碳酸盐和重碳酸盐的计算。

2. 干扰及消除

水样浑浊、有色均干扰测定，遇此情况，可用电位滴定法测定。能使指示剂褪色的氧化还原性物质也干扰测定。例如水样中

余氯可破坏指示剂（含余氯时，加入1~2滴0.1mol/l硫代硫酸钠溶液消除）。

3. 适用范围

此法适用于不含有上述干扰的物质的水样。

曾取地表水水样15个进行测定，浓度范围在14.0~88.50mg/l时，相对标准偏差为0.1~1.4%，加标回收率为96.0~102%。

4. 仪器

(1) 酸式滴定管，25ml，

(2) 锥形瓶，250ml。

5. 试剂

(1) 无二氧化碳水：用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水，临用前煮沸15min，冷却至室温。pH值应大于6.0，电导率小于2 μ s/cm。

(2) 酚酞指示剂：称取1.0g酚酞溶于100ml 95%乙醇中，用0.1mol/l氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

(3) 甲基橙指示剂：称取0.1g甲基橙溶于100ml蒸馏水中。

(4) 碳酸钠标准溶液：(1/2 Na₂CO₃ = 0.0250mol/l)。称取1.3249g（于250℃烘干4h）的无水碳酸钠（Na₂CO₃），溶于少量无二氧化碳水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不要超过一周。

(5) 盐酸标准溶液（0.0250mol/l）：用分度吸管吸取2.1ml浓盐酸（ ρ = 1.19g/ml），并用蒸馏水稀释至1000ml，此溶液浓度 $\approx$ 0.025mol/l。其标准浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取25.00ml碳酸钠标准溶液于250ml锥形瓶中，加无二氧化碳水稀释至约100ml，加入3滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度：

$$c = \frac{25.00 \times 0.0250}{V}$$