

696335



4
—
8325; 1

医学小百科

YIXUE XIAOBAIKE

计划生育

JIASHENGYU



696335

4
8325;1

A
8325;1

医学小百科

YIXUEXIAOBAIKE

钱信忠 主编



天津科学技术出版社

工业废渣监测检验方法

中国医学科学院卫生研究所 等编

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京通县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 3印张 63千字

1982年7月第1版第1次印刷

印数：1—7,600

统一书号：14048·4166 定价：0.26元

前 言

为了贯彻实施《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79),加强工业废渣的环境监测,保护环境和保护人民身体健康,根据国家建委和卫生部的要求,我所会同有关单位,从1975年起,组织了工业废渣监测检验方法科研协作组,以该标准中所列的含汞、镉、砷、六价铬、铅、氰化物和有机磷等七类有害废渣的监测检验方法为研究课题,经过四年的科研协作,反复研究,验证和修改,并经1979年9月召开的第三次科研协作组会议讨论并定稿,提出了《工业废渣监测检验方法》,作为《工业企业设计卫生标准》工业废渣部分的配套检验方法。考虑到当前环境卫生监测工作的实际需要,废渣中六六六和苯并(a)芘的监测方法也列入本书之内,并将“关于工业废渣的几个问题”的综述,做为附录,供参考。

由于对工业废渣监测检验方法的研究开展较晚,经验较少,本书所列方法可能有不够完善之处,请各单位将使用中发现的问题及建议寄交我所,以便今后修订时加以改正和补充。

中国医学科学院卫生研究所

一九八〇年十二月

3A 296 / 2

编写说明

试剂

本书中所用的化学试剂，是根据国产试剂规格分为四级：一级为优级纯（简称 G.R.），二级为分析纯（简称 A.R.），三级为化学纯（简称 C.P.），四级为实验试剂（简称 L.R.）。书中所用的试剂未注明者均属分析纯。

蒸馏水

本书方法中配制溶液或操作中所用的水，凡未注明规格的皆为一次蒸馏水。特殊要求的水，均在各方法中具体说明，并给出制备方法。

酸碱浓度

试剂中使用浓酸和强碱，如表 1。

表 1 酸碱浓度

名 称		重 量 (%)	比 重 (d)	克分子数 (M 近似 值)	克当量数 (N)	制备 1 升 1N 溶液 所需之体 积(毫升)
盐	酸	36.5	1.19	11.9	11.9	84
硝	酸	70	1.42	16.0	16.0	63
硫	酸	96	1.84	18.0	36.0	28
高 氯	酸	70	1.66	11.6	11.6	86
磷	酸	85	1.69	14.6	44.0	23
冰 醋	酸	99.5	1.05	17.4	17.4	58
氨	水	27	0.90	14.3	14.3	70

试剂浓度

试剂配制中除有明确规定外，均为蒸馏水所配制的水溶液。配制溶液若溶质为固体，溶液浓度以重量/体积(W/V)百分比表示，即称一定溶质重量(克)溶解在溶剂中，并稀释至100毫升；溶质为液体的浓度则以体积(V/V)百分比表示，即量取一定溶质量(毫升)溶解在溶剂中，并稀释至100毫升；试剂中按比例配制的溶液，其浓度采用溶质体积+溶剂体积表示。例如，1+3盐酸溶液，系指1份体积浓盐酸与3份体积蒸馏水相混合。

玻璃仪器

试剂瓶及采样容器，最好使用硬质玻璃瓶。当试剂或样品对玻璃具有腐蚀性时，可改用聚乙烯瓶。

容量瓶、滴定管及移液管应经过校正。

目 录

工业废渣监测的一般要求	1
一、水分含量	3
二、pH 值	4
三、总汞	5
甲、双硫脲单色法	5
乙、无焰原子吸收法	8
四、镉	12
甲、N-235萃取分离-双硫脲比色法	12
乙、原子吸收分光光度法	16
五、砷	19
甲、溴酸钾容量法	19
乙、二乙氨基二硫代甲酸银比色法	21
六、铬	24
甲、六价铬——硫酸亚铁铵容量法	24
乙、六价铬——三辛胺-氯仿溶液萃取比色法	26
丙、总铬——硫酸亚铁铵容量法（一）	28
丁、总铬——硫酸亚铁铵容量法（二）	31
戊、总铬——二苯碳酰二肼比色法	33
己、总铬——原子吸收分光光度法	36

七、铅	38
甲、络合滴定法	38
乙、双硫腙萃取比色法	41
丙、原子吸收分光光度法	44
八、氰化物	44
甲、样品预处理	45
乙、硝酸银容量法	46
丙、吡啶-巴比妥酸比色法	48
丁、吡啶-联苯胺比色法	50
九、对硫磷(1605)	52
薄层层析-酶抑制法	52
十、乐果	58
薄层层析法	58
十一、六六六	62
气相色谱法	62
十二、苯并(a)芘	65
高压液相色谱法	65
附录	71

工业废渣监测的一般要求

工业废渣是“三废”之一，是一种自然资源。工业废渣一般系指工业生产过程中或环境污染控制处理构筑物中排出的固体或泥状废物，来源繁多，种类各异：如燃料、冶金、轻工、化工、矿山废渣和污泥等。

工业废渣排出量大，如不妥善处理，往往占用农田，堵塞河道；尤其是含有害物质的工业废渣，在缺乏严格的卫生监督、环境管理和妥善处理的情况下，还可造成大气、水源和土壤等外界环境的污染，危害动物、植物生长和人体健康。

一、废渣卫生监测的任务

1. 调查研究环境污染状况及其对人体健康的影响。
2. 为制订卫生标准和排放标准提供科学技术资料。
3. 监督卫生标准和排放标准的执行情况。
4. 对有害废渣综合利用进行卫生监测。
5. 评价废渣处理方法的效果。

二、废渣样品采集

为了准确反映实际情况，要求采集具有代表性的样品。

1. 在采样之前要调查了解生产工艺过程、废渣类型、排放量、废渣堆积历史和危害程度、综合利用等情况。
2. 连续的或间断排放的新鲜渣，可分批采集等量的单个样品，混合成平均样品；陈旧渣（考虑不同堆积时间）可根据渣堆具体情况，分层多点采集等量的单个样品，混合成

平均样品。

单个样品和平均样品要求采集试样 1 公斤（各单个样品混合均匀，按四分法缩分得平均样品）。

3. 注意采样工具和容器的清洁，防止样品间的互相污染。含水分多的泥状样品应装聚乙烯瓶，坚硬块状样品应装布口袋。

三、制备样品

测定镉、砷、铬和铅的废渣，首先剔除草木、砖、石等异物（所含异物比率应在报告中注明）。置于阴凉通风处使其风干，压碎后，再用四分法缩分至剩下 200~500 克，然后混匀、装瓶备用。测定前取风干样适量，研磨至全量通过 100 目筛，然后于 105℃ 烘烤 2~6 小时。经过上述干燥方法处理的样渣均可视为干燥样，供测定镉、砷、铬和铅之用。

对于测定不稳定的总汞、氰化物和有机磷农药的样渣，则应直取新鲜样，研磨、混匀后，即可取样测定；但须同时测定水分，以供换算成干样的测定结果。

干样重 = 湿样重 - 湿样重 × 水分%

四、结果以干样品计算，含量少于 0.1% 的以毫克/公斤表示，含量大于 0.1% 的以百分含量表示，并注明是水溶性或总量。

五、采集和处理有毒废渣（尤其是易挥发的汞、氰化物、有机磷农药渣）要加强卫生防护，保证安全。

六、在进行废渣调查的同时，可与有关方面结合，调查渣堆周围的土壤、水质和农作物的污染状况，以作出综合评价。

一、水分含量

【概述】

由于液体和固体具有不同的蒸汽压，所以将液体和固体的混合物进行加热，就可将液体和固体分开。通常将样品在105℃干燥后所损失的总重量，称之为样品中水分含量。

蒸汽压与水相近之物质，采用加热法进行分离是困难的。所以，用105℃加热法所测量之水分含量包括有样品中可能存在的含氮化合物、有机溶剂及某些金属等物质。但是，由于这些物质之存在使固体废弃物或污泥水分含量测定所造成的误差通常少于1%。

若样渣中含有较大量的遇热减重的非水成分，则不能采用加热法测定水分含量。可采用下法：将适量样品放在盛有蓝色硅胶的干燥器中，直到稳定平衡后（24小时变动量小于0.5%），以计算样品水分含量。

【步骤】

取带盖的铝盒或玻璃称量瓶，先于105℃烘烤后称重（ W_1 ），放入50~100克样品，称重（ W_2 ），在105℃烘烤4~8小时，称重（ W_3 ）。称重准确至0.01克。

污泥样品在105℃干燥时间要适当延长，有的样品甚至要干燥24小时才能达到稳定平衡（变动量小于0.5%）。

【计算】

$$\text{水分含量 (\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

W_1 ——铝盒（或玻璃称量瓶）重（克）。

W_2 ——铝盒（或玻璃称量瓶）重 + 湿样重（克）。

W_3 ——铝盒（或玻璃称量瓶）重 + 干样重（克）。

100——换算成百分数。

二、pH 值

【概述】

pH 值是分析样品和水的混合物中氢离子浓度倒数的对数值，对有害废渣的环境卫生管理具有重要的意义，尤其是要了解有害废渣的腐蚀性，必须测定有害废渣的 pH 值。

水溶液和玻璃电极表面之间存在电位差，而电位差随着溶液的 pH 值不同而不同，所以，根据玻璃电极所测定的电位差，就能测定出 pH 值。

由于污泥中所含物质的不均匀性，所以，同一污泥而采取不同样品所测定的 pH 值是各不相同的，报导结果时应报导实际测定 pH 值的范围，而不能报导通过计算所得出的平均值。

样品中的二氧化碳含量会影响 pH 值，因为二氧化碳达到平衡极为迅速。所以，采样后必须迅速测定 pH 值。

【步骤】

用玻璃电极测定 pH 值，在每次测定前要校正 pH 计并对温度进行补偿。

固体废渣 pH 值的测定：

用无二氧化碳的蒸馏水稀释分析样品，根据样品含水量情况，样品与蒸馏水之比例可以为 1:1 或 2:5，放置样品于带玻璃塞的三角瓶内 2 小时，并不定时地振摇。用玻璃电极

测定 pH 值时要搅动样品，所取读数可准确至 0.1。

污泥 pH 值的测定：

如果污泥几乎是液体，则玻璃电极可以直接插入样品中，测定的数值要保持恒定至少 30 秒钟。所取读数可准确至 0.1。

如果要测定含大量不溶解性粘稠状污泥中水分的 pH 值，则必须将样品首先进行离心或过滤，然后测定其水溶液的 pH 值。

三、总 汞

甲、双硫脲单色法

【概述】

样品经硫酸-高锰酸钾溶液热消化，使之转化为可溶性的二价汞离子，试液用盐酸羟胺还原后，在 2 N 硫酸介质中，用双硫脲的四氯化碳溶液萃取，过量双硫脲用氢氧化铵洗涤除去，汞的橙红色螯合物于波长 490 毫微米比色测定。

本方法最低检出量为 1 微克。如称样 5 克，则样品含汞量低至 0.2 毫克/公斤可测出；如称样 0.05 克，并分取部分试液比色，则含汞量高达 1 % 也能进行测定。

双硫脲测定汞有单色法与混色法之分。混色法操作简便，但选择性较差；而单色法灵敏度较高，选择性较强。

铁 (Ⅱ) 及其它氧化剂能氧化双硫脲，干扰汞的测定，可在萃取前 5 ~ 10 分钟，加入盐酸羟胺还原之。银、金、铂、钯和铜会随汞一同被萃取，使结果偏高。10 微克银在萃取时用硫氰酸盐掩蔽，5 微克金，2 微克铂，4 微克钯的双硫

胍络盐、在用氢氧化铵-乙二胺四乙酸二钠洗涤液，洗涤时即可分解除去。存在大量铜（如5000微克），萃取时部分铜进入有机相，使双硫胍消耗完毕，可不再加有机试剂继续萃取，用氢氧化铵-乙二胺四乙酸二钠洗涤液洗涤有机相，能消除干扰。

热消化过程中，只要有过量的高锰酸钾存在（硫酸介质），汞就不会损失。

【仪器】

所用的玻璃仪器经常规洗净后，须用1 + 1硝酸浸泡过夜，并用蒸馏水冲洗干净。

1. 六孔恒温水浴。
2. 分光光度计。
3. 200 毫升三角瓶。
4. 50、100毫升分液漏斗。

【试剂】

本法所用的蒸馏水，必须不含铜、汞等金属离子。

1. 2.5%高锰酸钾溶液：称取25克优级纯高锰酸钾，溶于蒸馏水中，并稀释至1000毫升。

2. 10%盐酸羟胺溶液：称取10克盐酸羟胺，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

3. 10%硫氰酸铵溶液：称取10克硫氰酸铵，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

4. 1 + 1 硫酸溶液：将1体积浓硫酸加至1体积蒸馏水中。

5. 氢氧化铵-乙二胺四乙酸二钠洗涤液：用1 + 1氢氧化铵和5%乙二胺四乙酸二钠溶液按9 + 1混合。

6. 双硫胍溶液：

双硫脲贮备液：称取50毫克双硫脲，溶解在100毫升纯净的四氯化碳中，经快速滤纸过滤于250毫升分液漏斗中，分别用40、40、20毫升1+100氢氧化铵萃取三次，每次约一分钟。合并水相于另一个分液漏斗中，用2N硫酸仔细中和至水相开始出现绿色沉淀，依次用40、40、20毫升纯净的四氯化碳萃取；合并有机相，贮存于棕色瓶中，保存于冰箱内。

双硫脲使用液：将贮存液用纯净的四氯化碳稀释7~8倍，用1厘米比色杯在波长520毫微米以四氯化碳为对照测定光密度，调节浓度，使光密度为0.30~0.40。

7. 汞标准溶液：称取0.1354克氯化汞，溶解在1N硫酸中，并用1N硫酸稀释至1000毫升，所得汞标准贮备液1毫升含100微克汞。

取贮备液10.00毫升于100毫升容量瓶中，以1N硫酸稀释至刻度，摇匀，所得汞标准使用液1.00毫升含10.00微克汞。

【步骤】

1. 准确称取0.05~5克（视汞含量而定）试样于200毫升三角瓶中，加10毫升1+1硫酸溶液和10~20毫升2.5%高锰酸钾溶液，用水稀释至40毫升，摇匀，瓶口插一小漏斗，在沸水浴中消化1~2小时（若高锰酸钾退色，可随时补加，以保持溶液呈紫红色）。

2. 待三角瓶冷却，滴加盐酸羟胺溶液以还原过量的高锰酸钾和二氧化锰沉淀。若汞含量少于25微克，用快速滤纸过滤于100毫升分液漏斗中，分次用1+100硫酸溶液洗涤至总体积约100毫升；若汞含量高于25微克，则同法过滤到100毫升容量瓶中，定容，摇匀，取部分试液（含汞1~25微克）于100毫升分液漏斗中，补加2N硫酸溶液至约100毫

升。

3. 加1毫升硫氰酸铵溶液和1毫升盐酸羟胺溶液，摇匀，放置5分钟。准确加入10.0毫升双硫脲使用液，剧烈振摇一分钟，静置分层。

4. 放有机相于含有10毫升氢氧化铵-乙二胺四乙酸二钠洗涤液的50毫升分液漏斗中，振摇一分钟。放出有机相，按上述步骤再洗一次。用普通滤纸擦干分液漏斗颈的水滴，塞入少许脱脂棉，直接过滤有机相于1厘米比色杯中，用波长490毫微米，以同样操作的试剂空白为对照测定光密度，从标准曲线上查出汞含量。

5. 标准曲线的绘制：分别取汞标准使用液0，0.10，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50毫升于七个100毫升分液漏斗中，加10毫升1+1硫酸溶液，加1+100硫酸溶液至100毫升，以下按步骤3和4操作，绘制标准曲线。

【计算】

$$\text{汞 (Hg, 毫克/公斤)} = \frac{A \times 100}{W \times V}$$

A ——相当于标准汞含量（微克）。

100——待测试液总体积（毫升）。

W ——干样重（克）。

V ——分取试液体积（毫升）。

乙、无焰原子吸收法

【概述】

汞蒸气在波长为253.7毫微米的紫外区具有吸收作用，汞浓度与吸收值成正比。渣样经消解、还原处理，将汞的化合物转为元素汞，再以载气带入测汞仪测定吸收值。

本法最低检出量为0.025微克，若用10克渣样测定，则最低检出浓度为0.005毫克/公斤。

稀释汞溶液时，需先加酸液后加汞液，以防吸附。配制汞标准溶液所用的汞保存溶液，效果良好，汞标准溶液可稳定2~3个月。

【仪器】

所用玻璃仪器常规洗净后，须用1+1硝酸浸泡过夜，并用蒸馏水冲洗干净。

1. 200 毫升三角瓶。
2. 小漏斗。
3. 100、200毫升容量瓶。
4. 水浴锅。
5. 测汞仪。装置见图1。

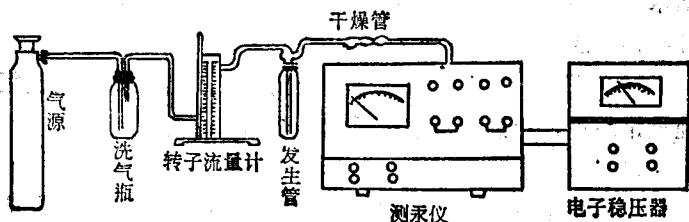


图1 汞测定装置

【试剂】

配制试剂和稀释试液，均须使用无汞蒸馏水。

1. 无汞蒸馏水：将普通蒸馏水通过阴阳离子交换树脂柱，贮于聚乙烯瓶中。

2. 1+1硝酸溶液：将1体积优级纯的浓硝酸加至1体积蒸馏水中。