

国外石油化工三废

4. 分析测试技术

上海科学技术情报研究所

前 言

石油化学工业是五十年代迅速发展起来的新兴化学工业，其发展速度大大超过了工业平均发展的速度，在国民经济中占有十分重要的地位。但是该工业排出的大量废水、废气、废渣的污染日趋严重，已成为资本主义国家难以摆脱的公害问题。近年来，尽管他们在分析、测试、处理方面采取了一些技术措施，但由于资本家追逐高额利润和生产的严重无政府状态，他们“大利大干、小利小干、无利不干”，故不可能根本解决这个社会公害。

我国也正在大力发展石油化学工业，一批批石油化工装置正在陆续兴建。对于国外发展石油化工的教训必须引以为戒，为全国人民着想，为子孙后代造福。为了配合我国石油化工的迅速发展，遵循毛主席关于“一切从人民的利益出发”、“洋为中用”的教导，我们与市化工局一起，组织了上海试剂一厂、燎原化工厂、上海市政设计院、上海化工学院、上海化工专科学校和染化十厂等单位的同志，在上海图书馆的热情支持下，查阅了近五年来的有关文献，汇集了国外石油化工三废的文扎近一千条，并在此基础上，编译了“国外石油化工三废”一书，全书共分四册：1. 综述；2. 废气、废渣处理；3. 废水处理；4. 分析测试技术。以供从事石油化工和给排水工作的同志参考。在编写第二、第三分册时，还得到上海第一医学院卫生系主动的提供的废气、废水的标准资料，在此表示感谢，由于我们的水平有限，错误之处请批评指示。

上海科学技术情报研究所

1974. 6.

国外石油化工三度

4. 分析测试技术

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 3.75 字数: 98,000

1974年7月第1版 1974年7月第1次印刷

印数: 1—6,500

代号: 151634·196 定价: 0.45 元

(只限国内发行)

目 录

序言

I. 废水分析	(1)
(一)液体的仪器采样方法.....	(1)
(二)测试项目.....	(3)
1. 总有机碳 (TOC)	(3)
2. 总需氧量 (TOD)	(4)
3. 酚类	(6)
4. 汞	(7)
5. 氟	(10)
6. 油类	(12)
7. 活性污泥	(14)
8. 混浊度	(14)
II. 废气分析.....	(16)
(一)空气取样.....	(16)
(二)测试项目.....	(19)
1. 一氧化碳	(19)
2. 二氧化硫	(20)
3. 氮氧化物	(25)
4. 苯	(26)
5. 甲醛	(28)
6. 氯	(30)
7. 氨	(31)
8. 颗粒	(33)
9. 总氧化剂及臭氧	(36)
10. 碳氢化合物	(37)
11. 恶臭	(39)
III. 分析仪器和分析技术	(44)
(一)吸收分光光度计.....	(44)
(二)极谱分析.....	(45)
(三)荧光计.....	(46)
(四)毫微电量计.....	(47)
(五)Miran 便携式气体分析仪	(48)
(六)离子电极.....	(49)
1. 硝酸盐离子电极测定 NO_3^-	(51)

2. 固态离子选择性微电极	(52)
3. 氧化-还原电位系统	(52)
4. 溶解氧系统	(52)
5. 固态薄膜电极	(52)
6. 柳本手提式 WPM-3000 型测定器	(53)
(1) pH 浓度测定(玻璃电极法)	(54)
(2) 氟离子浓度测定(氟离子电极法)	(54)
(3) 氧化-还原电位测定(铂电极法)	(55)
(4) 氯离子浓度测定(氯离子电极法)	(56)
(5) 溶解氧浓度测定(极谱式隔膜氧电极法)	(56)
(6) 电导率测定(交流双电极法)	(57)

序 言

石油化工厂产品繁多, 由于应用多种反应和复杂的单元操作, 更增加了废水废气的复杂性。例如: 裂解工艺过程中排放的废水就有低分子烃类、胶质、有机酸、盐类、醛类、氟化物、氨等; 从催化剂制备和回收操作中产生各种重金属。据美国三个石油化工厂统计, 废水中所含的化合物达 100 种以上, 若应用传统方法进行分析, 它们相互干扰, 经常会产生误差。例如: 大气中含有甲醛就会影响用纳氏试剂法测定氨的准确度; 含芳烃的废水中用 4-氨基安替比林法测定酚类化合物就有误差; 由于烃类浮在液面, 故测定含烃废水的生物需氧量 (BOD) 数值都偏低, 测定化学耗

氧量 (COD) 也因氧化不完全, 使数据不可靠。

为了了解污染情况, 防止水质和大气污染, 保护人类健康, 建立大气和水质的监测系统, 加强大气、水质的检测工作尤为必要。目前国外在采用传统的化学分析方法同时, 特别重视发展了测定迅速, 精确度高的仪器分析, 这是测试技术今后发展的方向。为此, 在本书中对一般国内常用的化学分析方法不作详尽介绍, 一些常规的分析测试项目如 pH, BOD, COD, 溶解氧等, 因无特别新的内容, 也不作专题叙述, 而重点介绍国外一些新的仪器分析的方法及仪器采样方法等, 供有关单位参考。

I. 废 水 分 析

(一) 液体的仪器采样方法

为了获得正确的分析结果, 合理的取样是一个关键问题, 而分析的正确与否, 又关系到确定废水的合理处理计划。

取样方式很多, 有龙头取样、泥泵取样、管子取样、瓶子取样、杓取样, 但这些都是手工采样方式。为了满足连续生产及管道中流动液体的采样需要, 有必要采用自动采样器。它包括采样探测针, 自动采样装置等^[1]。

1. 采样探测针

它从液流中抽出具有代表性的一部分液体。通常用的探测针设计如下:

(1) 一根管子延伸至液流线的中央, 面

对上游管线的斜角为 45° 。

(2) 一根锻接的弯管延伸至管子的中心线和面对上游管线。探测针的端点应铰成锐角进口边。

(3) 探测针的位置和大小, 能减少层迭作用和在管内较重粒子的漏出。

(4) 控制采样时的速度, 探测针应与阀门或旋塞装配好。

2. 自动采样装置

(1) 时间循环连续采样器——该采样器将液体从管子中以每分钟一个或几个增量的均匀速度, 传送相等的增量到样品容器中的装置。

(2) 时间间歇采样器——能将液体从管子中以每分钟不到一个增量的均匀速度传送相等的增量到样品容器中的装置。

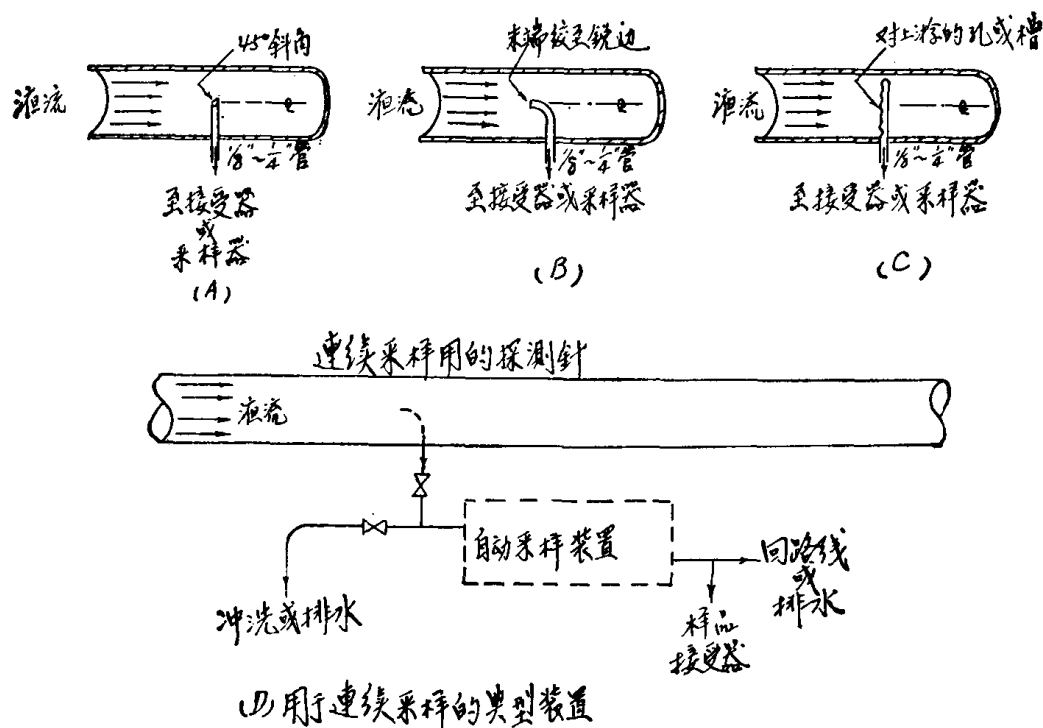


图 1

(3) 流速感应采样器——该器能自动调节样品的量与流速的比例。

(4) 接受器——必须保持清洁和干燥。从探测针至样品容器的所有接头无泄漏现象。

对时间采样器而言，所收集样品量的偏差不应超过 $\pm 5\%$ ；对于流速感应采样器，在每一千加仑流液中所收集样品量的偏差不超过 $\pm 5\%$ 。

对于不平均液体的采样，目前尚无完整的方法。为了获得可靠的结果，一般在采样前宜剧烈的振荡和至少分析三个样品。一般取样不宜在容器的顶部或旁边，应于管道或贮槽深处取样为宜。样品应于收集后几小时内分析，否则应保存于暗处和在 5°C 。假定样品要贮存一定的时间，可以根据所测项目，调节不同 pH。

在采样时要认真记录采样地点，时间和水量变动的因素。

3. ISCO 自动水采样收集器^[2]

ISCO 自动采样收集器可在预定时间内从水流、沟渠、下水道等收集 28 个样品，这种

收集器特别适用于污水控制和工业废水和加工过程的调节。

28 只 500 毫升容量的聚乙烯瓶被封闭在一只不受气候影响的绝缘容器内，能冷冻保存样品。

Peristaltic 泵内有一根弹性的硅橡胶管子，液体被两个移动辊筒的挤压而迫使流过管子。泵送清水时，Peristaltic 管子在需要更换前可装满 8 万只瓶子。吸管的内径为 0.25 吋，可使大粒子通过，避免阻塞，样品自动地在预测定间歇内，从半小时到 6 小时中，每半小时增量一次。间歇是以开关选择性地控制的。每个样品的体积可调节到高达 500 毫升，而且可获得优良的再现性，泵打流速较快，在不到三分钟能装满一瓶。在预测体积已被收集后，泵自动地反向流动，清洗进口管，使以后的样品不致被杂质沾染。

样品体积是在 9 挡选择性的增量到 500 毫升下测定的。转辙器位置具有不同的值，它与吸管的长度和收集器在液面上的高度有关。

控制器收集样品是根据一只流速计所测

得的水流体积进行的。

在控制器的保护盖下面是二台连在一起的独立装置的分布器,这两台装置能迅速地被解开。一台装置有计划程序控制,泵机构和旋转分布器前部;另一台装置有分布器漏斗和导向样品瓶的管子。绝缘底部有样品瓶。从分布器移去控制装置,控制器能以橡胶管冲洗。整个装置能不定期地留在室外,而不受气候影响。四只样品瓶被移去和以冰盘代之,使样品间隔约在周围温度以下 20°F 冷却 24 小时。以冰盘取代 8 只瓶使冷至 24°F 约 24 小时。优良的绝缘部分有利于试样的处理。

[规格]

尺寸: 19" 高 × 23" 宽 × 24" 深, 通过 24" 人孔。

重量: 43 磅, 包括内部电池组。

构造: 特厚高冲击塑料箱子及镀以防腐蚀的铝合金结构, 抗气候性。

收集间歇时间: 从 1/2~6 小时中, 每半小时增量一次。

样品体积: 9 档选择性的增量至 500 毫升。

抽吸高度: 最高 26 呎, 在 8 呎处运送 96%, 在 18 呎处运送 80%。

电力: 115 伏特, 60 赫芝 (可用 220 伏特, 50 赫芝, 价格相同) 或 12 伏特直流自动电池组或再可充电的干电池组。

内部电池组在 14 小时充电后的寿命: 每个样品为 500 毫升计, 可采 100 个样品。

4. Clarkson 型 ES 液体采样器^[3]

Clarkson 型 ES 采样器是一种理想的设备。它不仅能采集工厂废液样品, 而且还能采集工艺过程中的液体。

Clarkson 型 ES 采样器以相当大的流量经过贮槽运转着, 其中仅小部分送料给样品容器。送料速度可少至几滴/分而高到 2000 毫升/分, 取决于样品体积的需要。采样速度一旦确立后, 这速度能维持不变。

Clarkson 不锈钢采样器除生铁贮槽以外, 其他所有部分为 18-8 不锈钢 (S. S.) 和 1~1/2" 竖管溢流, 装在轮盘上有十只杯子, 装有完整的推动齿轮马达 100/200 伏, 50~60 周单相。

净重: 52 磅。

(二) 测试项目

1. 总有机碳 (TOC)

目前, 通常以生物需氧量 (BOD) 和化学耗氧量 (COD) 来表示有机物污染的指标, 但这些指标的测定需要较长时间 (如: 测 BOD 需 5 天, 测 COD 需 1~2 小时), 干扰物质多, 重现性差, 更需熟练的操作技术, 特别是有些成分复杂的废水, 及一些稳定的难以分解的有机物, 既不易被生物氧化, 又不易被化学分解 (这种有机物如: 支链结构的表面活性剂、氯代烃、芳烃或杂环化合物, 缩合醚类), 因此, 只用 BOD 和 COD 值已不能正确表示有机物的污染了。作为补充指标, 最令人注目的是总有机碳 (TOC) 的测定。它是测定碳完全氧化放出的二氧化碳的一种方法。它具有以下特点:

(1) 可靠性、重现性高 对 BOD 和 COD 测定有影响的 pH、氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子、氧化还原物, 对于 TOC 测定无影响。在含碳 0~50; 0~4000 ppm 测定范围内, 重现精度为 ±2%; 在含碳 0~10 ppm 测定范围内, 重现精度为 ±5%。

(2) 分析时间短 仅 2~4 分钟, 适宜于工厂操作和河流污染的监视, 排水处理装置的管理。

(3) 对于组成较固定的废水, TOC 和 BOD、COD 有明确的关系, 即

$$\frac{1}{2} \text{COD} \leq \text{TOC} \leq 2\text{COD},$$

$$\frac{1}{2} \text{BOD} \leq \text{TOC} \leq 2\text{BOD}.$$

(4) 操作简单经济 日本已有 100 多台总有机碳分析仪 102 型应用在水处理厂、石油化工厂、公害研究所、卫生研究所等处。

总有机碳分析仪是由两台燃烧炉组成，一台高温炉在 950°C 时将所有含碳物质完全

氧化成二氧化碳；另一台低温炉在 150°C 时仅将无机碳氧化成二氧化碳，这两个二氧化碳分别引入非分散型红外线分析仪进行定量，总碳值减去无机碳值即为总有机碳值。操作过程详见图 2。^[4]

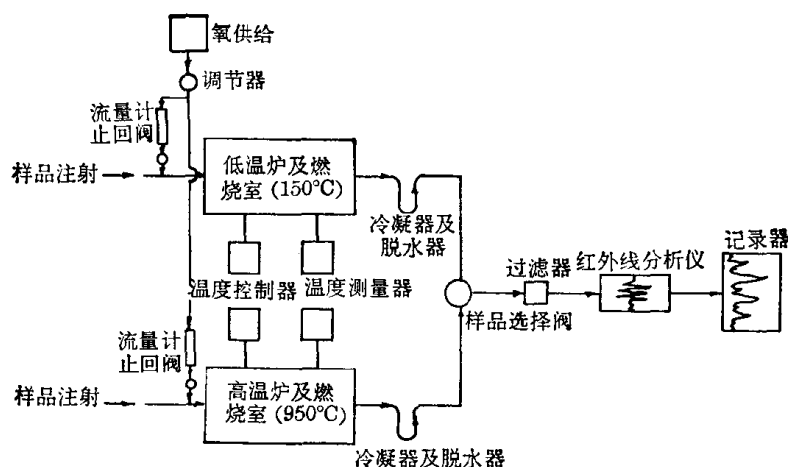
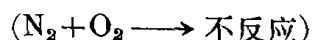
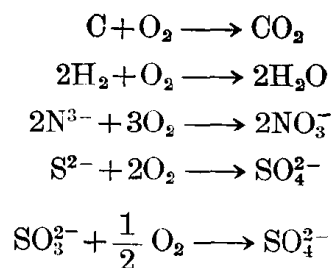


图 2 总有机碳分析仪流程图

2. 总需氧量(TOD)

所谓总需氧量(TOD)是指水中被氧化物(主要是有机物)燃烧变成稳定氧化物所需要氧的量。下列示其基础反应:



用 TOD 分析仪可测得比用化学法更接近理论的需氧量。许多普遍存在于废水中的

阴离子, 如 Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} 及 HPO_4^- 等并不干扰 TOD 分析仪, 但硝酸和硝酸盐对仪器有干扰。

[测定流程]

在燃烧管内装有催化剂白金网, 再把燃烧室(内放燃烧管)加热到约 900°C, 把试样注入装置的燃烧管, 以氮气作为载气, 用从空气中按分压比流入的氧气使试样燃烧。把这燃烧气引入装有白金-铅燃料电池的氧检出装置, 测定气体中的含氧量, 从此时气体中氧的减少量求得总需氧量。通过连续注入试样, 就能连续自动测定。具体过程详见图 3:

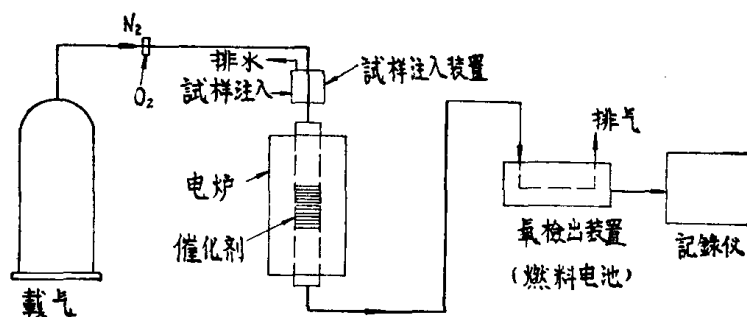


图 3 TOD 检出装置

[各种有机参数的相互关系]^[5]

虽然最近在测定工业废水组分时,有按 TOC 和 TOD 的含量表示的倾向,但大多数管理当局仅承认 BOD 或 COD。因此,尽可能找出有机参数间的关系是有好处的。

废水之 BOD:COD 的比值高时,表明许多可溶性有机物被生物降解;比值低时,表明有抗生物氧化的有机组分存在。有几类化合物的 BOD₅:COD 之比值,随着化合物稳定性的增加或抗生物降解性的增加而降低。

在 BOD 和 COD 相互关系方面,对某一种废水的 BOD 和 COD 之值是有密切关系的。例如 San Antonio 城的未处理过的废水的 BOD 之值为 0.48 COD 值;处理过的废水的 BOD 为 0.15 COD 值。

最近研究提供了几个化学及石油炼油厂排放废水的 BOD, COD 及 TOC 等参数。有机参数的平均值和在浓度极限内的相互关系的曲线见图 4~6 所示。

由图 4~6 可观察到各参数的相互关系是成直线的。

各种有机参数结合起来使用,不仅可用有机强度来表示废水的特征,而且也可以预

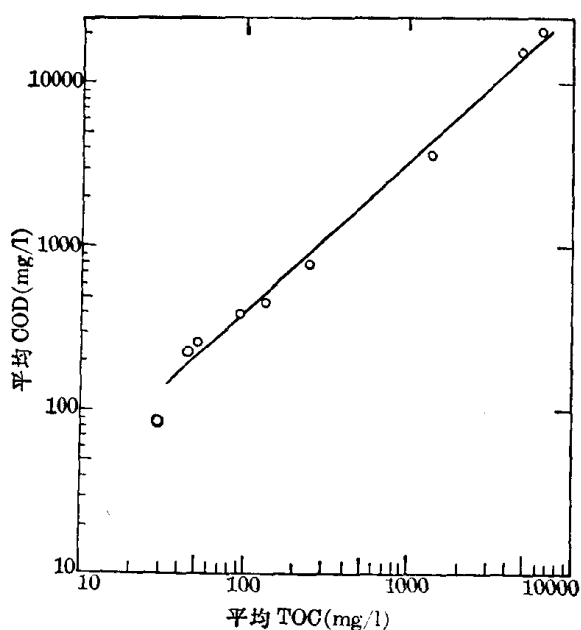


图 4 化学及石油炼油厂废水 COD 和 TOC 平均值的相互关系

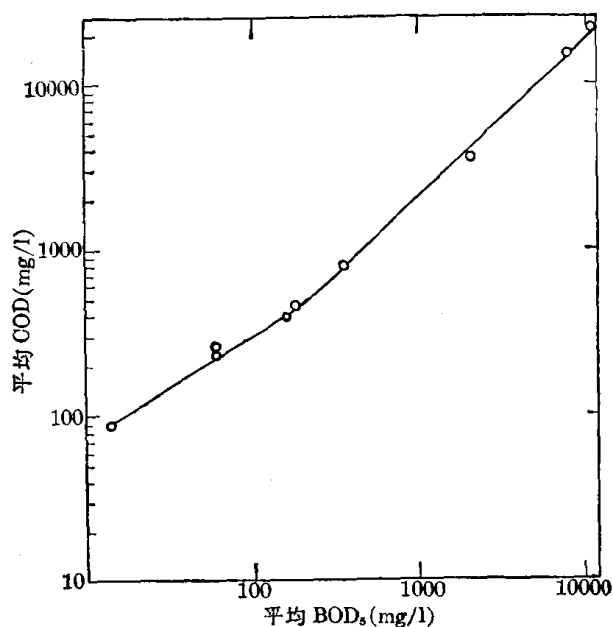


图 5 化学及石油炼油厂废水 COD 及 BOD₅ 平均值的相互关系

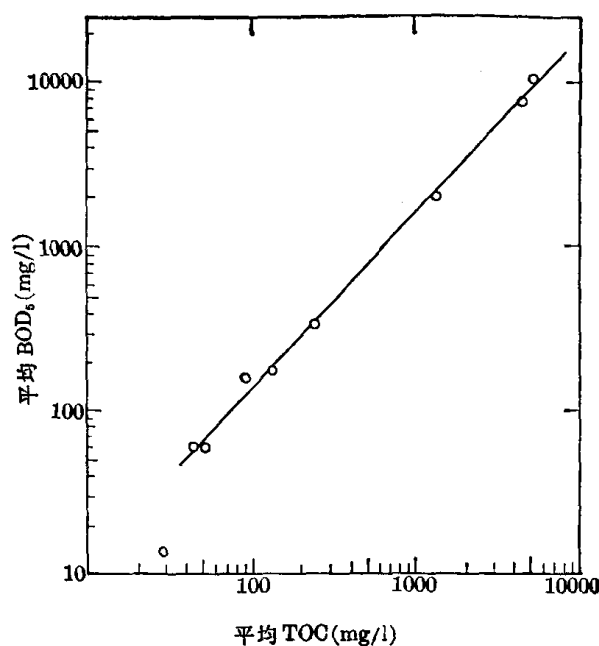


图 6 化学及石油炼油厂废水 BOD 及 TOC 平均值的相互关系

测它的生物可处理性。如果能可靠地建立起 TOC 或 TOD, 且获得 BOD 和 COD 的相互关系, 这样可以节省分析费用和分析时间。

对于废水的每个有机参数的基本概念可归纳如下:

(1) 当有机强度及其变化大、溶解的有机组分差异低时, 能得到一种废水的 BOD 和

COD 之间的相互关系及其对应的 TOC 或 TOD。

(2) 这些参数间的关系最好用最小平方回归线画出,用相互关系表示,这可用来表示个别化学工艺过程及炼油厂废水的特性。

(3) 对废水而言,观察到的 COD 对 TOC 的相互关系比 BOD 对 COD 的相互关系要好些,一般较难找到 BOD 与 TOC 的相互关系,特别是当废水含有低浓度复杂的有机物质时更难找到。

(4) 对于未处理废水的 BOD:COD 或 BOD:TOC,可表示能否进行生物处理的程度。随着化学厂或石油炼油厂原废水的 BOD:TOC 或 BOD:COD 比值的增加,则提高生物处理的效率。

3. 酚类

在冶金、机械制造业、玻璃陶器工业等作动力热源的煤气发生站、焦化厂、煤气厂的煤气洗涤冷凝水、木材防腐、林业化工、石油化工等行业中均会产生大量的含酚废水。这些含酚废水如不回收处理,对水源污染很大,危及人民健康,因此进行废水中酚类检测具有十分重要的意义。检测挥发酚的化学方法一般有氯亚氨基溴酞法,溴化法,4-氨基安替比林法,改进的 4-氨基安替比林法等,其中应用最广、且较成熟的方法是 4-氨基安替比林法。现重点介绍二种仪表分析方法。

(1) 红外线分光光度法^[6]

本法系基于水样中酚类的溴化作用,然后以四氯化碳萃取,最后在 284 微米用红外分光光度计测定其光密度。此法用于炼油厂废水中含酚衍生物的分析,据说灵敏度为 10 ppb,而且不受被测定物质挥发性的影响,但由于费用大,不适用于小型实验室。

[仪器]

① Perkin-Elmer Model 12A 红外分光光度计,用 72° 氟化锂棱镜,一台 Wester Electric Type U 652 空气-反回的涂黑的热变电阻器测辐射热计。

表 1 样品、溶剂体积的最小检出浓度(ppm)的变化

水样(毫升)	所用四氯化碳(毫升)		
	20	60	100
1,000	0.1	0.03	0.05
2,000	0.005	0.015	0.025
3,000	0.003	0.01	0.02

② 50 毫米的石英窗样品管,石英窗和样品管需擦得光滑。

③ 用于萃取的仪器是一台振荡器,具有 15 吋水平动程,每分钟速度约 100 动程。

[试剂]

酚浓度高时取水样 1000 毫升,用 100 毫升四氯化碳萃取。每批所用的四氯化碳组分要均匀,以 76.1~76.3°C 的馏分最为适宜,而且在 3.4 微米无 C-H 谱带。

[测定步骤]

① 每 1 升水样中加入 100 克溴化钾和 25 毫升溴酸钾溶液(每升溴酸钾溶液含 12 克溴酸钾及 80 毫升水)。将瓶盖(螺丝盖)盖紧,振荡 15 分钟。

② 每升水样中加入 30 毫升 10% 硫代硫酸钠溶液,及按照上面表格中的数量加入四氯化碳。放在振荡器上(每分钟 100 动程)振摇 15 分钟。

③ 摇好后,用移液管抽取 25 毫升四氯化碳层,放到分液漏斗中。加入 125 毫升 2% 碳酸氢钠溶液,并剧烈振动 5 分钟。

④ 放出下层四氯化碳层,弃去悬浮水分。

⑤ 在红外分析仪上,从 2.6~2.9 微米区内扫描苯酚。

[计算]

$$D_B = \lg_{10} I_B / I$$

式中: D_B ——基线光密度

I ——从零点线到 2.84 微米吸收峰的记录在光谱上的距离。

I_B ——从零点线到一直线的距离(基线)这线连接位于 2.63 及 2.92 微米的二个光谱点。 I_B 和 I 均是在相同波长——2.84 微米测定的。

(2) 荧光光度法^[7]

所谓荧光光度法是对气体、液体或固体试样照射激发光,测定由此放射的荧光强度而进行定量的方法。在这种场合下,如激发光的波长、强度以及测定条件是恒定的,则在同一试样下能得出如下简式:

$$I_F(\lambda, \lambda') = k \cdot c$$

式中, $I_F(\lambda, \lambda')$ 是由波长(λ)的激发光而辐射的波长为(λ')的荧光强度, c 为试样浓度, k 为比例常数。因此,可配成已知不同浓度的标准样品,按照试样相同的操作条件测定荧光强度,由此绘成标准曲线。为了获得良好的测定结果,需选择最适宜的激发光和荧光的波长。通常,不管酚的浓度高或低,依照图 7 能获得线性好的检验特定($\lambda = 265 \text{ nm}$, $\lambda' = 300 \text{ nm}$)波长。近来荧光光度法被用作水质监控的原因,就是在于它与吸光光度法不同,能够进行自动连续测定,虽然,油质能起干扰作用,但对于对-甲酚等仍能获得良好的测定结果。

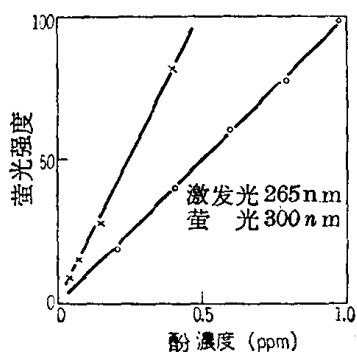


图 7 酚的验量线

图 8 所示的是荧光光度测定法的流程图。为了避免测定池窗沾污而造成的误差,采用没有测定池窗的反射型荧光池;其次,对流量控制,脱泡及洗涤等都需谨慎考虑。

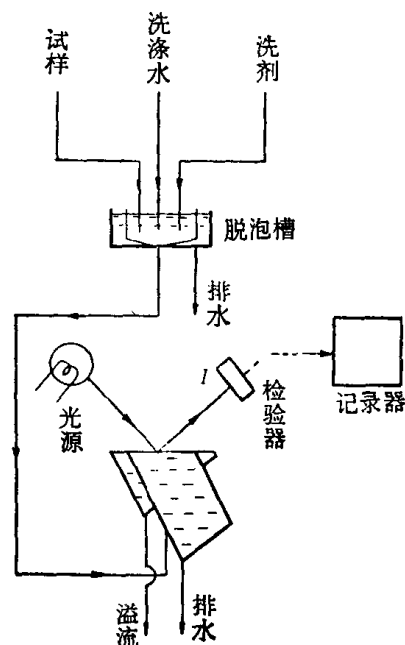


图 8 荧光光度测定法流程图

在荧光光度法测定中,需要掌握共存物质的干扰情况,包括洗涤用的洗涤剂中所含的荧光物质。对于试样中可能存在的一切成分的干扰程度需事先了解。例如,若在含有苯酚 5 ppm 的水溶液中,加入 1000 ppm 的共存物质进行定性实验,结果已知引起测定数据偏高的有:苯、甲苯、对-二甲苯、异丙苯、丙酮、重油;偏低的有:苯甲酸、苯二甲酸酯等。

4. 汞

世界上汞的年产量约为 9,000 吨,其中有 5,000 吨因人类的各种活动而排入河川、海洋,这是极为惊人的数字。目前汞污染在国外已成为极严重的社会问题,日本的水俣病是汞污染造成恶果的最典型例子。

汞的慢性中毒主要影响人体的中枢神经系统,最显著的症状是发抖,有时发生精神错乱。汞蒸汽被吸入后,大部分积蓄在呼吸道内,并迅速转移到血液中去。许多汞化物及金属汞本身也能被未破伤的皮肤所吸收。正常小便中含痕量汞仅约 0.01 毫克/升,烷基汞化合物比无机汞更毒,在小便中汞含量不允许超过 0.05 毫克/升。

测定汞的方法很多,目前国内常用的是

双硫脲比色法,故不再介绍,下面着重介绍色谱法,光谱法,吸光光度法,原子吸光光度法。

(1) 色谱法测定有机汞^[8]

采用比色法分析杀菌剂中的有机汞在十多年前已经使用,而采用色谱法分析有机汞还是近几年的事。本法系用发射光谱在氦等离子体中,借助于汞灯,单色器波长被调节到离析出 2537Å 原子汞线。装有⁶³Ni 电子捕获检测器的一台 Varian Aerograph Model 705 气相色谱仪用来证实甲基氯化汞的分析。

表 2 列出色谱仪操作参数。表 3 系采用发射检测器在色层上列出几种有机汞化合物的停留时间和灵敏度。

表 2 使用发射检测器,色谱仪操作参数

	色层柱的填充	柱长 (呎)	柱内径 (吋)	柱温 (°C)	注射温 (°C)
甲基汞	60/80 目 Chromosorb 101	2 (玻璃)	5/32	100	140
其他汞 化合物	在 80/100 目 Gas-Chrom Q 上 的 20% OV-17 和 QF-1 (1:1 W/W)	6 (玻璃)	5/32	152	208

表 3 发射检测汞化合物的色谱数据

化 合 物	停留时间(分)	灵敏度(50%完全刻度的 偏转度)(十亿分之一克)
二甲基汞	6.8	0.6
甲基氯化汞	2.8	0.6
甲汞化二氰胺	2.8	0.8
苯基汞化醋酸盐	45.0	8.8
苯基汞化双硫脲	3.0	0.7

(2) 薄膜探测器——光谱发射型检定法^[9]

样品中的汞化合物被氢硼化钠还原成金属汞,汞被橡胶薄膜扩散到一个氦载气流中,送至石英直流发电室(详见图 9)。光谱发射强度能测汞 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ 克。该法分析水中微量汞不仅灵敏,而且迅速,很有发展前途。

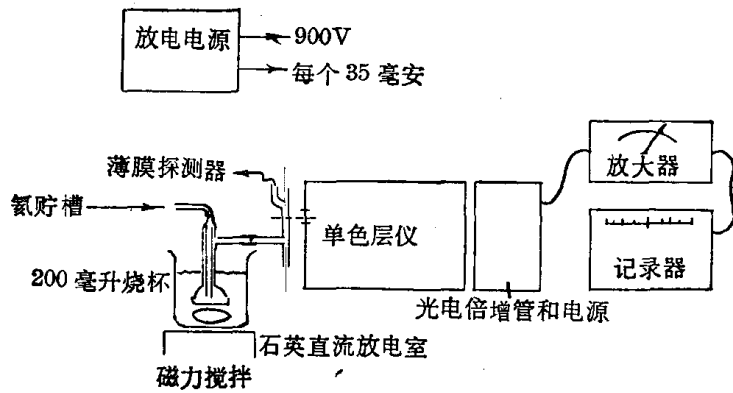


图 9 薄膜探测器——发射型检测器布置图

(3) 中子活化分析法

本法系采用阴离子交换树脂薄膜进行预照射而浓缩汞,测定水中 0.05~250 微克的含汞量的一种方法。在水样中加入盐酸,使汞以 HgCl_4^{2-} 的形式从溶液中被交换树脂除去,使汞浓缩在树脂中,然后照射水样,与标准比较,测定汞的含量。本法已用于测定含有 0.03~6.6 ppb 汞的天然水。

(4) 原子吸光光度法

采用一般的喷雾日光法的汞原子吸光光度法,其灵敏度是很差的。

此外,汞离子,或含有固体的汞还原为金属汞后,利用 253.7 毫微米汞的共鸣线的吸收,测定它的蒸气吸收,这就是所谓白劳德·倍格等人所报告的冷原子吸光光度法。其灵敏度较之历来的喷雾日光法高出 1,000 倍之多。

其原理与以往采用喷雾日光的原子吸光光度法完全相同,作为光源的是真空阴极水银灯或水银灯,样品(水或固体)中的汞可用某些方法使之成为汞蒸汽,导入置于原子吸光装置的喷雾位置中的吸收池,测定其吸光度。

还原金属汞气化有以下二种方法,第一种是以锡(II)还原汞离子,第二种方法是利用加热使得样品中的水银气化。此外,第一种方法中还使用循环法和通气法。

本法作为微量汞的定量法是颇为优良的办法,但是,还是有许多缺点的。

① 利用锡(II)来还原汞离子

[试剂]

10%氯化亚锡溶液: 把 10 克的氯化亚锡溶于 100 毫升的 1N 盐酸。

[定量操作]

循环法: 300 毫升水样中加入 20 毫升 18N 硫酸, 之后加入 4 毫升的氯化亚锡, 以 3.5 升/分钟的流速用循环泵抽动, 记录 253.7 毫微米时的吸光度, 得到一定吸光度。测定之后, 再在高锰酸钾溶液中排放出水银。

通气法: 同样添加试剂后, 以 3.5 升/分钟流速通过空气, 或氮气, 记录吸光度。

[试剂中的汞]

试剂中的汞含量应尽可能地低, 微量汞最好定量。

梅崎氏等认为, 由于硫酸锡中的汞含量要比氯化亚锡中少, 所以采用硫酸盐。硫酸盐经一个月后就产生确认为硫化亚锡的黄色的沉淀物, 粘附于器具上这是很不好的。另外, 在 300 毫升的锡的溶液中以 3 升/分钟流速通 30 分钟氮气的话, 也可使试剂中的汞含量得以减少。

[通气用气体]

一般说, 未遭污染的空气, 其汞浓度为 0.001~0.01 微克/米³, 如以流速 3.5 升/分钟通气数分钟即可定量, 所以空气中的汞是不成问题的。但在实验室中的空气遭受污染的情况下, 或外来气体的汞浓度较高时(据报告也有 3 微克/米³的), 这时, 最好采用通过高锰酸钾溶液。此外, 即使采用氮气也可得到用空气时相同的结果。

[反应液温]

在循环法中, 据梅崎等人报告, 超过 21°C 时可给出一定的吸光度。在通气法时, 如超过 25°C, 添加锡(II)后也可立即通气, 但因此液温会降低, 故在开始通气前有必要放置几分钟。

[干燥剂]

吸收池内若存在微细水滴而使吸光度增

加, 会造成很大的误差。

据说, 吸收池的温度比样品水温低, 从而水蒸汽成为水滴, 但若温差在 2°C 之内, 就不至引起此种现象。

目前所采用的干燥剂有高氯酸镁、或浓硫酸。市售的高氯酸镁在使用之前需要加热干燥, 但并非任何一种干燥剂都可以采用。

[灵敏度; 精度]

在 0.5 ppb 以内的范围内, 循环法和通气法这二者的灵敏度没有变化。如对通气法的吸光度的面积加以测定的话, 其精度和循环法时没有变化。

图 10 列示了还原气化循环法的原子吸光分析装置。

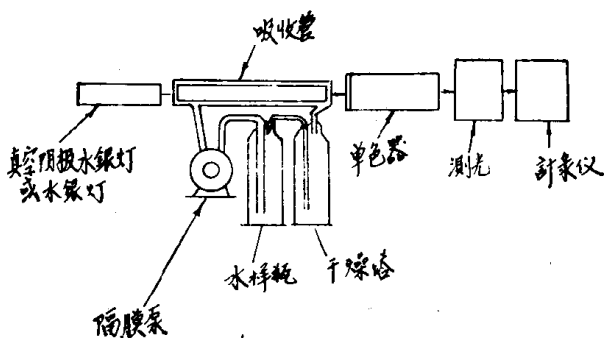


图 10 原子吸光分析装置

② 加热气化法^[10] 采用电沉积、汞齐法、萃取等方法使汞分离浓缩之后, 再以加热成为汞蒸汽, 把它导入吸收池, 然而测定其吸收的方法。本法的灵敏度主要依赖于吸收管的尺寸, 如使用 Perkin Model 303 原子吸收分光光度计, 配有 10 厘米吸收管及记录仪读数附件, 它能测定 5 ppb 汞。测试简图见图 11。

电沉积法即采用铜线圈为阴极, 铂为阳极, 将电极沉浸于样品溶液中, 并用磁力搅拌。汞电解沉积于阴极上, 经过 90 分钟, 电解沉积了 50 ppb 的汞。据报导, 在 50 毫升样品中, 0.1 ppb 的汞浓度很易测出; 较低的汞浓度只要取较多的样品液和较长时间的沉积。在 0.1~10 ppb 范围内, 其精确度为 $\pm 10\%$ ^[11]。

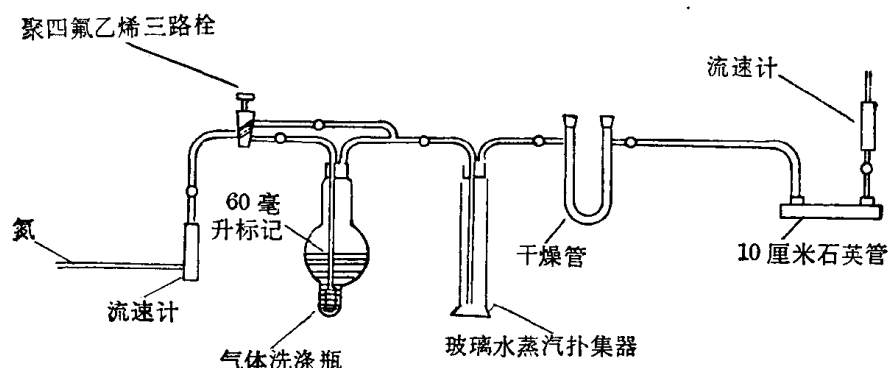


图 11 测试仪器简图

(5) 水银离子浓度的简易测定法

日本横滨国立大学最近研制成一种能迅速而简便地测定水中水银离子浓度的方法，称为“螯合树脂检验剂法”适用于废水和用水的管理工作。

此法是在内直径 2 毫米、长约 9 厘米的玻璃管内装入一种含有甲基-百里酚兰指示剂的强碱性离子交换树脂作为检验剂，如用注射器注入 1cc 含有水银离子的水，则检验剂的颜色即由茶色变为青色。根据所产生的着色层厚度即可测得水银离子的浓度，只要 5 分钟的时间就能得到精度为 $\pm 5\%$ 的测量结果。

含有甲基-百里酚兰的强碱性离子交换树脂的粒度大小为 100~200 筛目，含水分约 30%。1 克树脂能吸附 0.5 克的甲基-百里酚兰，颜色为茶色。

在检验管中装入这种检验用树脂 0.15 克，通入含有水银离子的水与树脂发生反应，即变成不溶于水的青色螯合物，产生一个着色层。所产生的螯合物的数量取决于水银离子的浓度。因此，如果预先按照各不同水银离子浓度，作出一个着色层厚度与水银离子浓度之间的关系表，则只要量出着色层厚度即能知道溶在废水中的水银离子浓度。

目前水银离子浓度的定量测量方法一般有电子吸光法、光谱法、比色法等等，都需使用贵重的测量仪器，而这个新方法的特点是简便迅速。

据研究，甲基-百里酚兰的含量以每克树脂中含 5 毫克为最适宜，低于此含量则着色层的界限不够显明，高于此含量则着色厚度会减小。关于检验剂的水份含量，以 30% 为最好，若低于 30%，则加入水份很费时间，若高于 30%，则着色层的界限不够显明。pH 值以 6 为最好，若酸性太强则检验剂会变色，若碱性太强则会出现水银的沉淀物。能满足以上三个最适条件，即能对水银离子浓度进行快速的定量测量。

5. 氰

在电镀、金属热处理、金属精炼、照相、有机药品、炼焦等工厂均排放毒性非常强的含氰废水。当吸入 270 ppm 的氰化氢很快使动物丧命，100~135 ppm 时处于非常危险情况，有时可在半小时至 1 小时内致死。氰化物的慢性中毒并不是一个严重问题。

氰的检验及定量方法甚多，有硫氰酸钾法、苦味酸法、碘量法、吡啶联苯胺法、离子电极法、快速检测法等，现主要介绍一些仪器分析的方法。

(1) 离子电极法^[12]

废水中氰自动连续测定分析仪主要有比色法及离子电极法；从选择性、检定感度、稳定性各点考虑，比色法比离子电极法优越。但离子电极法操作容易，价廉故仍被采用。例如：吡啶-吡唑酮法的氰浓度自动连续测定装置原理如图 12。测定液及三种试剂 A、B、C 用泵以一定流量连续送入反应管。试剂为：

A——氯胺T水溶液
B——纯吡唑酮水溶液
C——吡啶水溶液

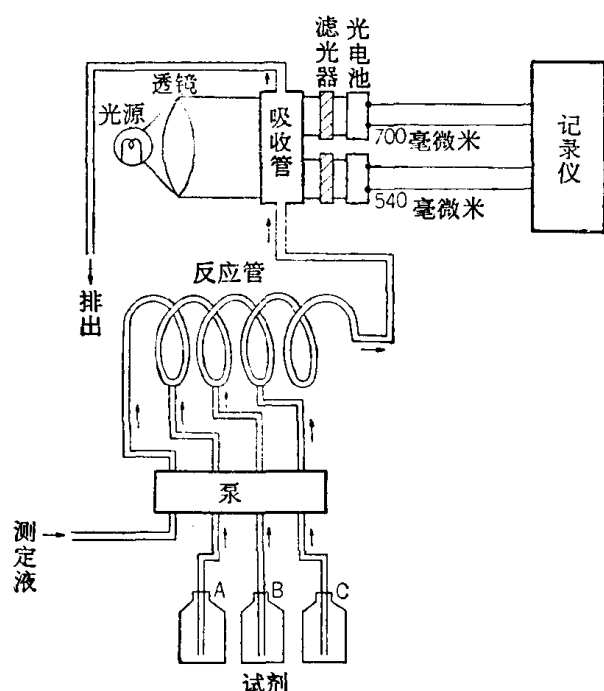


图12 氰浓度测定装置原理图

测定液中的氰离子与试剂A反应成氯化氰，进一步与吡啶、吡唑酮反应呈与氰浓度相应的红紫色。此反应液送至吸收槽，吸收槽以一定强度的光源照射，在过滤器波长分别为540毫微米和700毫微米的透过光，各被电池接受，变换为电信号，在记录器内部演算成浓度变化指示记录。反应液的光透过性很特殊，在540毫微米附近的透光率随相应氰浓度而变化，但700毫微米附近的光不因氰离子浓度改变而变化，故700毫微米附近的透过光作基准，根据在540毫微米附近的透光率的变化，测定氰离子浓度。

本装置省却了加热蒸馏等操作，可测定包括氰络合离子的全氰浓度；测定范围为氰浓度0~1 ppm，测定液需要量每分钟几毫升。本装置不仅操作容易，价格便宜，而且结构简单，易于维护，操作快，能在几分钟内获得结果，所以最适宜于废水处理方面应用。

另外，离子选择薄膜电极法是采用硫化

银-碘化银薄膜电极连续调节氰化物离子，适宜于从 10^{-2} ~ 5×10^{-5} 克分子范围的氰化物测定。主要的干扰物质为碘化钠和硫化物离子。

(2) 快速测定法^[13]

① 采用邻-联甲苯胺-醋酸铜试纸检验空气中的氰化氢的方法为(A)试纸以N, N'-二乙基-对-苯二胺硫酸盐和醋酸铜处理或(B)试纸以对-硝基苯甲醛和碳酸钾处理。在10 ppm 氰化氢中曝露5分钟，(A)试纸产生桃红色点子及(B)试纸产生紫红色点子。(A)试纸灵敏度较高，但试剂适用期短，而且要被氯、氨、硝基等干扰。(B)试纸并无此限制。

② 用5%磷酸与含氰化物溶液作用所产生的氰化氢，以0.033 N 氢氧化钠吸收，再加入二苯基-卡巴腙-汞试剂，然后以分光光度计测定，本法能测定含氰0.1~4 ppm的溶液^[14]。

(3) 测定氰的新点滴法^[15]

此法根据(CN)₂被水蒸汽水解成HCN和HCNO后，氰离子与钼酸铵-铜(II)溶液在醋酸介质中反应呈兰色，(CN)₂只有在碱性溶液中转化成氰化物后才有相同颜色。此反应的灵敏度在0.1毫升滴液中为0.15微克(即1.5 ppm)。该法不需任何特殊设备。

[实验]

检查CN⁻：把一滴试样(含CN⁻ < 0.15 μg)于滴板上，加一滴0.01% CuSO₄溶液后，加1或2滴5%钼酸铵溶液于浓HCl中，立即发出兰色。

检定的低限为0.15 μg CN⁻/0.1 ml (即1.5 ppm)，稀释低限为1:30,000。

[讨论]

CN⁻还原Cu(II)或Cu(I)。Cu(I)在浓HCl中还原钼酸铵呈兰色。

[干扰]

氰酸盐、亚硝酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、硫化氰酸盐、锆酸盐、硅酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐、氯酸盐和铬酸盐不干扰，但二价

铁、三价锑、硫代硫酸盐、 I^- 和铜-钼盐混合物也呈兰色。

6. 油类

(1) 湿式萃取法^[6]

最普通测定油类的方法是采用湿式萃取步骤,因为它步骤简易,时间短而且能直接测定。废水样品放在分液漏斗中用苯萃取二次,过滤提出物,然后蒸去溶剂。

[测定步骤]

① 加入 10 毫升浓盐酸至 3000 毫升废水样品中,然后加进 150 毫升硝化级苯。

② 插入搅拌器,使它的叶轮浸入水层 1~2 吋(见图 13);将瓶斜放 30° ,防止形成旋涡。搅拌 15 秒钟后,将瓶中的混合物倒入 4 升分液漏斗中。静置 1 分钟,将水层放到水样瓶中。

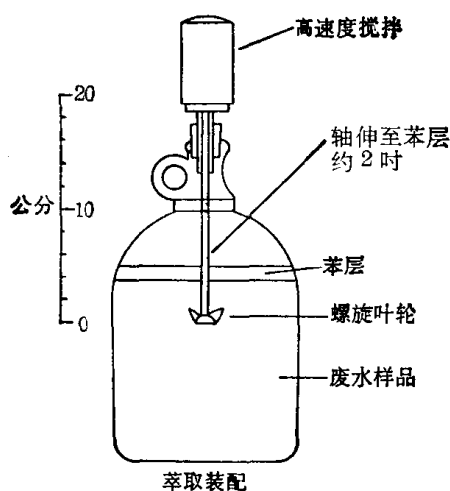


图 13 萃取装配

③ 再用苯 150 毫升重复萃取,再将瓶中的所有液体移放到含有第一次提出物的分液漏斗中,静置 15 分钟后,于是小心地将水层抽取到刻度量筒中,测量后弃之。

④ 提出物倒入 500 毫升烧瓶中。如第二次萃取时苯层有色,或油类含量高,则需第三次萃取。

[去除溶剂]

① 快速预蒸馏 将热板加热至高温,使

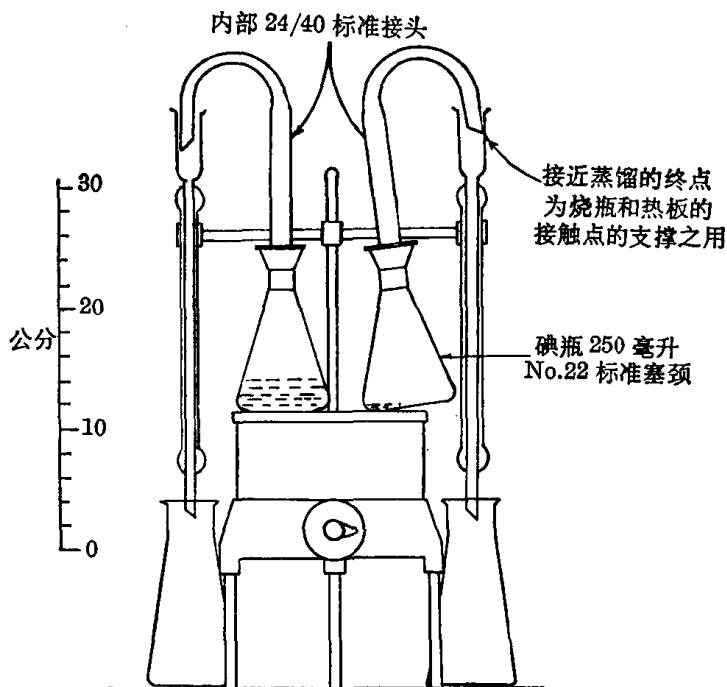


图 14 预蒸馏釜装配

苯提出物迅速地蒸馏(每分钟约 20 毫升)减到 5 毫升。接近蒸馏终点时,将蒸馏装置斜放,使烧瓶只有一点接触热板,见图 14^[6]。

② 半微量蒸馏 将快速预蒸馏残余物移放至小型蒸馏器内,不要超过蒸馏器一半,在残余物完全放到蒸馏器以前,将蒸馏器先蒸馏预热。在插入加热器后液体在起初 1 分钟内,应剧烈地沸腾。待残余物加完后,把温度计及热电偶插在蒸馏釜球和支管的中间,见图 15^[6]。

当溶剂接近完全蒸去时,蒸汽温度下降到苯的沸点 (80°C) 之下,通常表明已没有沸点 200°C 以下的化合物;当温度逐渐升高表明还有苯沸点以上的组分。

[空白试验]

① 称 100~250 毫克油,放到碘瓶中,于是加入 300 毫升苯与去除溶剂一样蒸馏。

② 在半微量蒸馏结束,冷却后的十分钟内称之。

在五次测定中的平均增加量即空白校正数,需要在最后计算中,从残余物中减去。