

炼油厂污水水质分析方法

抚顺石油研究所污水研究室编著

石油化学工业出版社

81.1991
761

炼油厂污水水质分析方法

抚顺石油研究所污水研究室编著

3k=15/14

石油化学工业出版社

本书对炼油厂污水水质分析的基本知识、常用仪器和主要水质指标的分析方法作了介绍。除常用方法外，还编入了近年来发展的一些新的分析方法。为了满足污水处理场的工作需要，专门有一章介绍污水处理和回用过程的控制分析方法。本书可供从事炼油工业污水净化研究、设计和生产单位的工人、技术人员使用，也可供油田及其他部门水质化验人员参考。

炼油厂污水水质分析方法

抚顺石油研究所污水研究室编著

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $11^{1/8}$ 字数 246 千字 印数 1—8,250

1978年9月北京第1版 1978年9月北京第1次印刷

书号 15063·油161 定价 0.89 元

目 录

第一章 概述	1
一、水质分析方法的选择	2
二、水样的采集和保存	7
三、误差和有效数字	12
四、分析数据的整理	20
第二章 水质分析工作的一般常识	34
一、水质分析室的安全知识	34
二、常用仪器的使用与维护	37
三、标准溶液的配制与标定	69
四、玻璃量器的检定	79
第三章 污水的水质分析方法	87
一、氢离子浓度 (pH 值)	87
二、酸度与碱度	97
三、总固体、悬浮性固体、可溶性固体及其灼烧残渣	103
四、浊度	108
五、硬度和钙、镁离子	111
六、硫酸盐和氯化物	117
七、氨(铵)氮	122
八、铁	126
九、石油及其产品	129
十、酚类化合物	142
十一、硫化物及硫化氢	163
十二、溶解氧	170

十三、化学耗氧量	179
十四、生化需氧量	185
十五、总有机碳	194
十六、氰化物	200
十七、苯和芳烃	217
十八、有机硫化合物	224
十九、有机氮化合物	228
二十、环烷酸	232
二十一、阴离子型表面活性物质	234
二十二、3,4-苯并芘	238
二十三、汞	242
二十四、铬	248
二十五、铅和四乙铅	255
二十六、砷	264
二十七、磷酸盐	268
二十八、镉、锌、铜、铬、铁、锰、铅等重金属	271
第四章 污水处理过程的控制分析方法	279
一、加速曝气池(活性污泥法)	279
二、活性炭吸附深度净化	298
三、臭氧氧化法深度净化——剩余臭氧	308
四、循环冷却水的水质稳定技术	313
五、鱼类急性中毒试验	326
附录	
一、重要元素的原子量表 (1971 年)	335
二、常用试剂的分子量及当量表	336
三、溶度积表	338
四、氧化还原系的标准氧化势表	340
五、污水排入地面水的卫生规则	342
六、地面水中有害物质最高允许浓度	343

七、工业废水最高容许排放浓度(第一类毒害物质) 343

八、工业废水最高容许排放浓度(第二类毒害物质) 344

九、联合国世界卫生组织饮用水内有毒物质试行限值 344

十、影响生活用水合格度的物质与特性 345

十一、水的物理、化学与感官特性检验方法 347

第一章 概 述

为了搞好石油工业的环境保护工作，对工业污水以及经过适当处理后供各种用途的工业给水进行水质分析，是一项非常重要的工作。

水质分析的任务是十分繁重的，这是因为：

1. 水质分析工作的检测对象十分广泛。就拿炼油厂污水来说，经常进行的分析项目就有二十多项。既有铬、铅、汞、铁等重金属离子，也有硫化物，氰化物等无机阴离子；既有酚类化合物、石油及其产品、有机硫化物和环烷酸等有机毒物，还有用来表示水质污染程度的生化需氧量、化学耗氧量及总有机碳等综合性指标；既要分析一些悬浮性固体物质的含量，也要评价污水对各种水生生物的急慢性致毒能力。在污水处理过程中，还有一些特殊的控制分析项目。另外，随着社会生产的发展和人类认识能力的提高，也不断地提出需要加以鉴别和检测的新的环境污染物质。

2. 许多环境污染物质的含量是很低的。测定的浓度低达 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ 克，为了和未被污染的环境、动植物和人体组织中的原含量，即所谓背景含量进行比较，其测定浓度更要低一些。

3. 这些环境污染物质又是共存的，在测定过程中，往往彼此互相干扰。

4. 环境污染物质又常常是很不稳定的，它们在运动过程中，会发生简单的化学变化，也会发生更复杂的生物化学

变化，使得无机物变为有机物，有机物变成无机物，某些毒性大的物质可能变成毒性小的物质，有些毒性小的物质也能变成毒性大的物质，某些物质被沉淀了，被吸附了，也有一些物质被溶解被解吸。

5. 常常需要对环境污染物质进行自动测定并报警。

总之，由于污水分析化学的内容广泛，对象复杂，含量小，彼此干扰，而且具有流动性和不稳定性，需要遥测遥控等等特点，就要求分析方法能快速、灵敏、特效、便于连续化、自动化。因此几乎动用了所有的分析化学手段，同时也促进了各种分离技术和痕量、超痕量检测技术的发展。

一、水质分析方法的选择

水质分析方法的选择应首先保证所选定的方法在准确度、精密度及灵敏度上都能符合国家规定的各种水质标准的要求。然后，再考虑到它的干扰因素要少或易于消除，以及操作简便、快速、操作环境较好、试剂和设备易得等。

准确度是指测得值和真实值之间的关系，一般可用标准物质的回收率加以度量。有些项目，例如生化需氧量，缺乏标准物质，则只能间接的来估计了。精密度是指测得值之间的关系，它表示测定结果的稳定性和重现性，它不能表示所获数据和真实值之间的差别，而只表示测得值的离散和密集程度。关于准确度和精密度在以下章节再详细介绍。

灵敏度是指在使用一定的仪器的条件下，测定方法能够测得的最低限量。灵敏度一般用最小检出量或浓度来表示，常见的表示方法有：

1. 最小检出的绝对量 如果说某方法灵敏度为0.001毫克，按该法操作可测得的最低量为0.001毫克。这种表示

方法不考虑取样量，浓集方法等，在选用时可以视具体情况灵活地决定。

2. 最小检出浓度 如果说某方法灵敏度为 0.05 毫克/升，表示按该法所规定的取样体积，可在每升水样中测出 0.05 毫克。当然如取样体积改变，则最小检出浓度亦有所变化。

在比色法测定时，常将最小检出的绝对量和最后测定比色时的容积结合起来表示。例如：0.01 毫克/25 毫升，即是指最后显色体积为 25 毫升时，最低检出量为 0.01 毫克。

灵敏度的确定，一般均以最低检出空白值的 2 倍计算。在仪器分析中，即是指示仪器所产生的信号相当于噪声水平两倍时所需要的样品量。在比色分析时，亦有将溶液吸收某一谱区的光线的 5% 作为最小检出量的标准。

由于污水水质分析的对象具有成分复杂、含量极微、互相间又存在着多种反应，有时又要从性质极为类似的同系物中分别检出各个组分，所以污水分析几乎涉及现代分析化学中的所有领域。目前来说，最常用的是光学分析法，其次为容量法。重量法和电化学分析法用得较少。

光学分析法包括比色分析法、分光光度分析法、原子吸收光度法、荧光比色法、比浊分析法和发射光谱法等。常用的电化学分析法为极谱法与电位滴定法。近年来发展颇为迅速的离子选择电极法亦属于电化学分析法的一种。由于气液色谱法能精巧地分离检出复杂混合物中的各个单体组分，当使用一些特殊的鉴定器时，其测定范围可达 10^{-9} 克，目前已成为水质分析中的一个重要手段。

比色分析法有目视比色法和光电比色法两种。光电比色法不受自然光线和分析者视力误差和主观因素的影响，故重

现性高。利用光电比色仪器可对水样的色、浊度的干扰进行较精确的校正，它不需要每次配制标准系列，操作简便。这些优点使得它成为水质分析中的主要手段之一。但也有其局限性。有经验的分析者会感到当透光率接近 100% 时，目力可分辨出的颜色变化，尤其是色调上的变化，光电比色仪器却分辨不出来。例如用二苯碳酰二肼测定六价铬时，目视比色法可测出 0.004 毫克/升 Cr^{+6} (50 毫升比色管)，而光电比色法仅能测出 0.009 毫克/升 Cr^{+6} (3 厘米比色皿)。又例如在用硫氰酸钾测定三价铁时，当其含量小于 0.5 毫克/升时，由于色调的细微变化，目视法比光电比色法具有更高的灵敏度。

另外，由于电源变化或仪器出现故障，都会改变光电比色法的可靠性，因而虽然不必经常配制整套标准系列，但在一定时间间隔内，应测定数个标准样品来加以校验。

光电比色计并非在全部刻度范围内都具有相同的精确度。透光率很低时，刻度密集，偏转效应小，不够灵敏、精确；透光率很高时，比色皿间的微细差别，例如厚薄、水汽凝结、灰尘、指痕、气泡等均可以引起读数的显著波动，而掩盖样品间的真正差异。一般合适的使用范围为透光率 20~80%，或光密度 0.1~0.7 之间。

根据比耳定律，在一定浓度范围内，光密度和浓度才成线型关系，这是光电比色法的理论基础。应该指出的，各种比色法使用的标准曲线，仅在一个范围内是有效的，超过这个范围就不是一条直线，就不服从比耳定律了，所以任意的外推是不允许的。

原子吸收光度法可以测出多种重金属离子。例如镉、铬、铅、锌、银、锰、汞等；火焰光度法用于测定钠、钾、钙、

锑等砷金属和砷土金属离子。由于方便、灵敏、快速、准确，在污水分析中也常采用，只是目前尚受仪器的限制，普遍推广暂时还有困难。

极谱法目前用来快速地测定溶解氧，亦用来检测污水中的四乙基铅，电位滴定法用来测定深色污水的酸、碱度，亦用来快速地测定硫化物。

发射光谱法灵敏度高，可以同时测定多种元素，但定量不够精确。目前仅用于普查污水中存在的各种金属离子，作定性的检测。

上述各种分析手段均有专著详加介绍，这里不再重复。

在水质分析中常会出现对测定的干扰。对常见的干扰，操作规程已列出其干扰的程度和消除干扰的方法。但是，在分析中经常会出现意外的干扰。因此，每一个化验工作者，在必须严格遵守操作规程，认真负责地进行操作的同时，还应该在技术上精益求精，努力做到及时洞察未知干扰离子对测定的影响，并设法正确的消除之。

干扰效应一般为：

1. 当干扰物质具有与被测物质相同的反应能力时，使测定结果偏高。例如用溴化法测定酚系化合物时，一些不饱和烃类物质和还原性物质均消耗溴，而使结果偏高。

2. 当干扰物质与被测物质直接结合时，将使测定结果偏低。例如用硫氰酸钾法测定铁离子时，由于水样中存在磷酸盐或氟化物，它们和铁离子形成稳定的络合物，使测定结果偏低。

3. 当干扰物质与指示剂、显色剂结合，取代或抑制了被测物质与它们的结合，使测定结果不准确。例如当用二甲氨基苯胺硫酸盐来测定微量硫化物时，如硫化物含量过高，

则会抑制亚甲蓝的形成。这是一个十分典型的例子，说明每一种方法都有其适用的范围，在选择测定方法时应该重视这一点。

消除或减弱干扰的方法有：

1. 色度或浊度的干扰。一般可用湿式或干式消解，混凝过滤或活性碳吸附方法消除之。但要考虑这些方法有无副作用，例如所测定的物质随干扰物质一起被除去了，或者又引入了别的干扰物质等。

2. 用蒸馏、萃取、吸附、共沉淀、离子交换等物理方法除去干扰物质或使所测定的对象分离出来，而干扰物质则残存于水样中。

3. 调整pH值 在不同 pH 值下进行测定可使干扰效应减少。

4. 利用氧化-还原反应使干扰物质转变为无效状态。

5. 加入络合剂等作为掩蔽剂。

6. 上述方法的联合使用。

例如测定挥发性酚时，用铜离子沉淀硫化物，用乙醚在碱性条件下萃取除去其它有机物，而再在酸性条件下蒸馏分离，以消除芳香胺类的干扰等。

又例如在测定硬度时，用盐酸羟胺还原具有氧化能力的 Mn^{+7} 、 Mn^{+4} ，使转变成 Mn^{+2} ，消除了锰离子的干扰；用硫化钠沉淀铜离子，消除铜离子的干扰；用三乙醇胺作为掩蔽剂、消除少量铁、铝离子的干扰等。

7. 有些干扰物质可以通过适当稀释的方法消除或减弱其影响，而如果经过稀释使测定结果出现增大和降低，也表明有干扰因素存在。应进一步设法消灭之。

在上述方法还不能妥善地消除干扰时，在某些条件下也

可以采取补偿的办法，如设空白值、增加对照、求出干扰曲线、使用修正系数等加以弥补。

二、水样的采集和保存

水样的采集和保存是否得当，关系到水质分析资料是否可靠。很明显，如果水样的采集不能代表所检验水体的实际情况，或者，由于保存不妥而引起水质的变化，那么，无论化验人员作何种努力，都无济于事。

1. 采样瓶的准备

(1) 采样瓶的选择 用容量为二升无色的，具磨口玻璃塞(有时可用硬聚乙烯塑料塞，或用软木塞并外蒙锡纸)的硬质玻璃细口瓶。

当水样采集后能马上进行分析时，那么用市场上出售药剂用的棕褐色，具有电木塞的容量为 500 毫升的细口瓶，也还是可以的。亦可用聚乙烯塑料瓶、桶等。

(2) 采样瓶的洗涤 常用的洗涤液为铬酸洗液、盐酸或硝酸、热肥皂水或合成洗涤剂等。

以用铬酸洗液清洗为例，其洗涤方法如下：取下瓶塞，用水冲洗内部及外部，并用毛刷除去污垢、灰尘等，再用水冲洗数次。将洗液倒入采样瓶，将采样瓶不断转动，使洗液和瓶壁充分接触，形成一层薄膜，放置数分钟后，将洗液弃去。再将采样瓶用水冲洗，至少五次。最后以蒸馏水冲洗数次。当采集水样时，仍应用所采集的水冲洗数次。玻璃塞可浸在洗液中，然后再用水和蒸馏水冲洗之。

铬酸洗液的配法：称取 50 克重铬酸钾，加入适量(约为 50 毫升)的水，微热使其溶解，稍冷，慢慢加入工业用浓硫酸，直至析出极细的闪闪发光的重铬酸钾晶粒为止。

如果使用软木塞或橡胶塞时，应预先在蒸馏水中蒸煮过。绝对禁止使用纸塞，玉蜀黍芯塞及其它类似的塞子。

器皿是否已经清洁，可以这样检查：容器内先装满水，然后倾出。如果器皿已经清洁，则壁上应留有均匀的一层薄水膜，不会出现断断续续的水珠。

2. 采样量

供全分析用的水样，采样量不应少于 3 升。

有些项目需要单独采集。这些项目为悬浮物、油、溶解氧、生化需氧量等。

3. 水样的采集

污水中各成分的含量随着生产用的原料、工艺过程、设备性能及生产条件而改变。其中生产所需工业用水量影响极大。所以缺乏污水排出量的水质分析结果就不能准确地反映现实情况。在水样采集时，必须同时确定相应的污水量。

生产污水的水质常常变化很大。对于某些项目，例如悬浮物，即使在同一取样点，同一取样时间取样，因为取样方式不同也会影响分析结果。

根据水质调查目的的不同，选择不同的采样方式。

例如欲调查工厂污水对河流的污染情况，应在工厂排污口及其下游的不同距离选点采样，采样时间应选择在排放有害物质浓度最高的时期。为了进行对比，有时对排污点上游也选点采样。还需要考虑河流的不同断面、水段、深度和季节(枯水、丰水、洪水期)，有些近海的水段还要考虑潮位的影响。

为了能取得具有代表性的生产污水的试样，一般都应在生产装置(或单元设备)的污水排出点水流较湍急的地点进行采样。根据生产污水的排出情况、性质及分析项目的要求，

可以采取下述四种采样方法：

(1) 间隔式平均采样 对连续排水的生产装置可以间隔一定时间采取等体积试样，然后混合均匀装瓶。

(2) 平均取样或平均比例取样 对几个性质类似的生产装置排出的污水，分别采取相同体积的试样，均匀混合后装瓶。如果几个生产装置的性质不同，则应测定其流量，然后按流量的不同，比例地来采集试样，混合后装瓶。这两种采样法用于研究各个排水点排水混合的情况。

(3) 瞬间采样 对贮水槽，油-水分离器及某些间断排污的设备，如油罐排水，可以一次采取。

(4) 单独采样 某些成分分布很不均匀，例如油和悬浮物等，某些成分在分析过程中很容易变化，例如溶解氧等，若从全分析的采样瓶中取出一部分来分析，显然会影响分析结果的准确性。我们建议单独采样。

采样点的选择还是个复杂的问题。一般来说，在生产过程中曾和成品或半成品直接接触过的污水，其污染程度较严重。加工深度越高污染程度更大。而间接冷却水等，污染程度较轻。由于各个排水点水质情况差别很大，而现在也缺乏一定标准来取舍采样点，所以在开始调查时，有必要先进行一次普查，然后再根据初步分析结果，增加或减少某个取样点的采样次数，或者对某些排污点就不再分析鉴定了。

由于水质调查的要求，有时还要进行下述两种调查方式：

其一，是确定某一排水点的污水水质在较短的时间内（例如一昼夜）的变化情况。为了这个目的，可以每隔两小时采样一次，连续采样 24 小时，以观察水质随时间的波动情况。

其二，是研究污水在静置情况下发生那些变化。这种水样不准加入任何药剂，也不准改变静置的状态。原始水样应有足够的容量，不致因中途采出样品而改变其性质。

采样后应有详细记录。分别包装并贴上水样说明书（其规格见表 1-1）。贴好后外面涂上一层石蜡，防止字迹退色模糊。

表 1-1 水 样 说 明 书

样品编号	(本样品共采集 瓶)
采样地点	
采样日期 年 月 日 时	
污水来源及污水排出口情况	
采样条件及方法	采样深度
水温 气温	
色泽 气味	
分析目的	
已经分析过项目的初步结果	
要求分析的项目	
例如油、硫化物、酚、COD、TOC、氰化物等	
备考（采样时预先作过的处理、加入保存剂的名称和数量等）	
采样单位	采样人

表 1-2 各种水样容许保存时间

水 样	保 存 时 间
清洁的水	72 小 时
稍受污染的水	48 小 时
重污染水	12 小 时

注：如某水样的保存时间超过表中数值，应在分析报告上说明。

4. 水样的保存

水样采集后,应该尽速送到有关部门进行分析与检验。某些化学成分和物理性状需要在现场测定。水样采集后,其保存时间并无绝对的规定。一般来说水样的保存时间取决于水样的性质、测定项目的要求及保存的条件。表 1-2 所列时间供参考。

水样在运输途中应在暗处和低温处保存,瓶口要封闭严密,瓶内需留有一些空间。

对于某些分析项目,可以加一些试剂将所测成分“固定”下来,这种试剂称为保存剂。“固定”即是使所测成分由本来容易变质的状态转变为另一可以保存一定时间的状态。这种方法如:

(1) 硫化氢(硫化物) 在 250 毫升容器中先倒入 1:3 醋酸镉溶液 6~10 毫升,为了不使空气留在瓶内,应把水样充满直至瓶塞。

(2) 酚类 每升水样用 0.5 克固体氢氧化钠固定。

(3) 含氮化合物 可用硫酸固定,其用量约为每升 1 毫升浓硫酸。

(4) 二氧化碳总量(包括各种碳酸盐或重碳酸盐) 于水样中加入氢氧化钡的饱和水溶液,每 500 毫升约需该溶液 50 毫升。

(5) 溶解氧 在采样地点依次加入锰盐溶液和碱性碘化钾溶液(加入方式见第三章十二节页溶解氧分析方法)。

(6) 氰化物 在采样后加入固体氢氧化钠,使 pH 值升至 11 以上。

(7) 各种重金属离子 用盐酸或硝酸酸化,使 pH 值达 3.5 左右,以减少沉淀和吸附。