

水质在线自动监测技术 与运营管理实务

《水质在线自动监测技术与运营管理实务》编委会 编著



 中国标准出版社

水质在线自动监测技术与 运营管理实务

《水质在线自动监测技术与运营管理实务》编委会 编著

中国标准出版社

北 京

内 容 提 要

本书系统介绍了化学需氧量(COD)、氮、磷、重金属、浊度、pH值、电导率等的一系列水质分析方法,在线监测仪原理与操作,水质监测实验室质量控制,水质在线监测仪运营管理。另外,本书还整理和收录了废水排放标准限值以及水质在线自动监测方面的法律法规。

本书可供水质分析仪运营和维护人员、各级环境监测机构、企业环境监测部门技术人员,以及相关领域科研人员和高校师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

水质在线自动监测技术与运营管理实务/《水质在线自动监测技术与运营管理实务》编委会编著. —北京: 中国标准出版社, 2009

ISBN 978-7-5066-5230-8

I. 水… II. 水… III. 水质监测-自动化监测系统
IV. X832

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 173939 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

网址 www.spc.net.cn

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 19 字数 450 千字

2009 年 11 月第一版 2009 年 11 月第一次印刷

*

定价 40.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68533533

编 委 会

主 编 孙海林

副主编 田一平 洪陵成 李巨峰 朱媛媛
王春艺

编 委 (按姓氏笔画排列)

王林芹	王 伟	王和平	王晓东
王雁南	卢宏志	左 航	刘冬雪
孙晗笑	许业莉	全继宏	李秀英
佟彦超	陈玉会	陈翠敏	宋 萍
何 婷	武焕彬	金大建	贺 鹏
徐 敏	郭 炜	崔凤芹	梁希扬

前 言

随着我国工业生产的迅猛发展,工业废水排放量逐年增大,水质污染较为严重。为全面加强对水污染物排放情况的监控,及时发现和查处水污染物违法排放行为,切实保障群众的环境权益,保护和改善水资源环境,加强水质在线自动监测已成为我国经济社会发展的一项十分紧迫的工作。

从2002年开始,江浙交界处吴江盛泽地区的主要污水站安装了在线监测仪器,厦门市在全国率先实现了对全市范围内污水处理厂和重点水污染源主要污染物的自动监控,江苏如皋市对污水处理厂每天处理污水的水质和水量进行了自动监控,水质污染源自动监控已经成为环境监管体系中不可缺少的组成部分。

鉴于水质在线连续自动监测系统应用越来越广泛,要求有一批水质在线监测运营的专业技术人员,既能熟悉了解水质在线监测仪的原理和结构,又能熟练操作并维护水质在线监测仪,保证水质在线监测系统的正常运转。这就需要系统介绍有关这方面的知识,为此本书编委会编著了《水质在线自动监测技术与运营管理实务》一书,以进一步促进水质在线自动监测系统的发展和正确地应用。

本书系统介绍了化学需氧量(COD)、氮、磷、重金属、浊度、pH值、电导率等的一系列水质分析方法,在线监测仪原理与操作,水质监测实验室质量控制,水质在线监测仪运营管理。另外,本书还整理和收录了废水排放标准限值以及水质在线自动监测方面的法律法规。通过本书的学习,读者能够快速掌握水质在线自动监测系统运行管理的方法,以适应我国环境保护的更高要求。

感谢直接参与、关心和支持水质在线自动监测技术事业的同仁。由于编者的学识有限、新的技术和新的方法又在不断地发展,本书难免有不妥甚至错误之处,望读者不吝赐教。

编 者

2009年10月

目 录

第一章 水质监测分析方法	1
一、化学需氧量(COD _{Cr})	1
二、高锰酸盐指数(COD _{Mn})	5
三、氨氮	9
四、总氮	15
五、总有机碳(TOC)	18
六、总磷	21
七、镉	25
八、砷	27
九、铜	31
十、汞	37
十一、铬	46
十二、镉、铅、锌	51
十三、pH 值	56
十四、电导率	60
十五、浊度	63
十六、水质溶解氧的测定	66
第二章 在线监测仪器原理与操作	72
一、自动监测系统	72
二、COD 标准分析方法仪器设备	74
三、TOC 分析仪器设备	79
四、氨氮分析仪器设备	82
五、总磷分析仪器设备	90
六、pH 测量仪器设备	92
七、电导率测量仪器设备	94
八、浊度测量仪器设备	95
九、硫化物在线分析仪	96
十、六价铬在线分析仪	97
十一、砷在线分析仪	98
十二、高锰酸盐指数在线分析仪	99

十三、亚硝酸盐氮在线分析仪	101
十四、水中油在线分析仪	102
十五、氰化物在线分析仪	103
十六、总氮分析仪器设备	104
第三章 水质监测实验室质量控制	107
一、水质监测采样质量保证与质量控制	107
二、监测实验室基础	121
三、水质监测实验室质量保证与质量控制	129
第四章 水质在线监测仪器运营管理	147
一、运营管理概述	147
二、运营公司的日常管理	152
三、运营公司维修维护常识	172
第五章 废水排放标准与技术规范	182
一、废水排放标准	182
二、技术规范	224
第六章 污染源废水自动监测系统比对监测	268
一、比对监测意义与依据	268
二、废水污染源比对监测系统组成与条件	268
三、污染源废水自动监控系统比对监测内容	273
四、污染源废水自动监控系统比对监测频次	273
五、固定污染源废水自动监控系统比对监测方法	274
六、污染源废水自动监控系统比对监测结果计算及评价	276
七、比对监测质量保证	276
附录 环境自动监测相关法律法规	278
附录 A 环境污染治理设施运营资质许可管理办法	278
附录 B 环境污染治理设施运营资质单位年度考核内容及程序	283
附录 C 环境污染治理设施运营资质分级分类标准(试行)	284
附录 D 污染源自动监控管理办法(国家环保总局令第 28 号)	290
参考文献	293

第一章 水质监测分析方法

一、化学需氧量(COD_{Cr})

(一) COD_{Cr}的意义和定义

1. 测 COD 的意义

水中的氧气含量不足,会使水中生物大量死亡。测量水中的溶解氧(DO),是为了了解水中有多少氧存在。污染物进入水体会自行消解成最简单的结构,这一过程需消耗氧气来完成。若水中氧被消耗完,则水体发臭。化学耗氧量(COD)这个指标是为了了解水中的污染物将要消耗多少氧。这个指标从字面上讲,它不是问水体中的有机物是多少,也不是问有毒物是多少。只是问进入水体的污染物将要消耗多少氧。溶解氧的消失会破坏环境和生物群落的平衡并带来不良影响,从而引起水体恶化。

2. COD_{Cr}定义

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand,简称 COD),是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量,结果折算成氧的量(以 mg/L 计)。

化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度,水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的,因此化学需氧量也作为有机物相对含量的指标之一,但只能反映能被氧化的有机污染,不能反映多环芳烃、PCB、二噁英类等的污染状况。

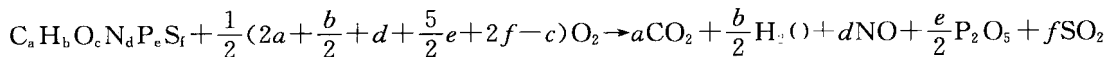
COD 的定量方法因氧化剂的种类和浓度、氧化酸度、反应温度、时间及催化剂的有无等条件的不同而出现不同的结果。另一方面,在同样条件下也会因水体中还原性物质的种类与浓度不同而呈现不同的氧化程度。化学需氧量是一个条件性指标,必须严格按操作步骤进行。对于 COD 来说,它并不是单一含义的指标,随着测定方法的不同,测定值也不同,它是水体中受还原性物质污染的综合性指标,主要是水体受有机物污染的综合性指标。

COD_{Cr}是我国实施排放总量控制的指标之一,是指在强酸并加热条件下,用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的 mg/L 来表示。

3. 理论需氧量与实际测得的需氧量的概念和关系

理论需氧量(ThOD)指 1 mol 的有机化合物在氧化反应中要消耗摩尔的氧。通常是指将有机物中的碳元素和氢元素完全氧化为二氧化碳和水所需氧量的理论值(即按完全氧化反应式计算出的需氧量,单位为 g/g)。在严格意义上也包括有机物中氮、磷、硫等元素完全氧化所需氧量的理论值(当计入这些元素完全氧化的需氧量时应在数据后注明)。理论需氧量通常用于进行需氧量的估算;用于与化学需氧量对比,以研究与检验化学需氧量测定方法的适用性和测定数据的可靠性;也用于与生化需氧量对比,研究水中污染物的生物降解特性及废水生化处理方法的适用性。

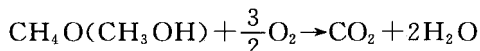
若以经验式 $C_xH_yO_zN_pS_r$ 泛指一般有机化合物,其氧化反应可由下式表示:



即 1 mol 的有机化合物 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{P}_e\text{S}_f$ 在氧化反应中要消耗 $1/2(2a + b/2 + d + 5/2e + 2f - c)$ mol 的氧, 用此法计算出的 COD 值即为 ThOD, 其单位一般用 g/g (即每克有机物耗氧克数) 表示。在评价 COD 的方法时往往引入氧化率的概念, 将实际测得的需氧量与理论需氧量相比而得。即:

$$\text{氧化率} = \text{COD} / \text{ThOD} \times 100\%$$

例如: 我们采用 COD_{Cr} 法测定浓度为 50.0 mg/L 的甲醇溶液时, 测得 COD_{Cr} 值为 72.0 mg/L。在甲醇的氧化反应中, 其 ThOD 应按下式计算:



1 mol 甲醇理论耗氧为 $3/2$ mol, 即每 32 g 甲醇理论上耗氧 48 g, 或甲醇的 ThOD 为 $48/32 = 1.50$ g/g。对 50.0 mg/L 的甲醇溶液, 其理论耗氧为 $50.0 \text{ mg/L} \times 1.50 \text{ mg/mg} = 75.0 \text{ mg/L}$ 。因此, 甲醇的 COD_{Cr} 法氧化率为 $72.0/75.0 \times 100\% = 96.0\%$ 。

化学需氧量通常可作为衡量水体中有机物的相对含量, 它的作用与医生以体温判断人的一般健康状态有点相似。对于河流和工业废水的研究及污水处理厂的效果评价来说, 它是一个重要而易得的参数。一般工厂排出的还原性物质引起的 COD_{Cr} 应在 100 mg/L 以下, 而一般有机化合物的 ThOD 在 0.5~3.0 g/g, 且水的密度约为 1 000 g/L, 从而可知, 对有机化合物的含量应控制在 50×10^{-6} 以下。

COD 可以和另一个综合指标生化需氧量 BOD 联合使用, 综合判断水样的可生化性。一般地说, 当 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 小于 0.10, 可认为水样难以采用生化降解法治理 (BOD_5 为 20 °C 下培养 5 日生化需氧量)。

水样的化学需氧量, 可由于加入氧化剂的种类及浓度, 反应溶液的酸度, 反应温度和时间, 以及催化剂的有无而获得不同的结果。因此, 对于污水, 我国规定用重铬酸钾法, 其测得的值称为化学需氧量。国外也有用高锰酸钾、臭氧、羟基作氧化剂的方法体系。如果使用, 必须与重铬酸钾法进行对照实验, 得出相关系数, 以重铬酸钾法上报监测数据。

(二) 实验室测量方法

1. 原理

在强酸性溶液中, 用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵的用量算出水中还原性物质消耗氧的量。

2. 硫酸银的催化作用

为了促使水中还原性物质的充分氧化, 需要加入硫酸银作催化剂, 为使硫酸银分布均匀, 常将其定量加入浓硫酸中, 待其全部溶解后 (约需 2 d) 使用。

可推断出硫酸银的催化机理为: 有机物中含羟基的化合物在强酸性介质中首先铬酸钾氧化羧酸。这时, 生成的脂肪酸与硫酸银作用生成脂肪酸银, 由于银原子的作用, 使易断裂而生成二氧化碳和水, 并进一步生成新的脂肪酸银, 其碳原子要较前者少一个。如此重复, 逐步使有机物全部氧化成二氧化碳和水。

3. 干扰及其消除——加入硫酸汞的作用

酸性重铬酸钾氧化性很强, 可氧化大部分有机物, 加入硫酸银作催化剂时, 直链脂肪族

化合物可完全被氧化,而芳香族有机物却不容易被氧化,吡啶不被氧化,挥发性直链脂肪族化合物,苯等有机物存在于蒸气相,不能与氧化剂液体接触,氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化,并且能与硫酸银作用产生沉淀,影响测定结果,故在回流前向水样中加入硫酸汞,使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 1 000 mg/L 的样品应先作定量稀释,使含量降低至 1 000 mg/L 以下,再行测定。

4. 方法的适用范围

用 0.25 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50 mg/L 的 COD 值,未经稀释水样的测定上限是 700 mg/L,用 0.025 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定 5~50 mg/L 的 COD 值,但低于 10 mg/L 时测量准确度较差。

5. 回流装置

带 250 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置见图 1-1(如取样量在 30 mL 以上,采用 500 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置)。

6. 试剂配制

① 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6K_2CrO_7)=0.2500\text{ mol/L}$]:称取预先在 120 °C 烘干 2 h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258 g 溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀。

② 试亚铁灵指示液:称取 1.458 g 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, 1,10-phenanthroline),0.695 g 硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)溶于水稀释至 100 mL,贮于棕色瓶内。

③ 硫酸亚铁铵标准溶液 [$(NH_4)_2FeSO_4 \cdot 6H_2O \approx 0.1\text{ mol/L}$]:称取 39.5 g 硫酸亚铁铵溶于水,边搅拌边缓慢加入 20 mL 浓硫酸,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。临用前,用重铬酸钾标准溶液标定。

7. 操作步骤

① 取 20.00 mL 混合均匀的水样(或适量水样稀释至 20.00 mL)置 250 mL 磨口的回流锥形瓶中,准备加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液及数粒洗净的玻璃珠或沸石,连接磨口回流冷凝管,从冷凝管上口慢慢地加入 30 mL 硫酸-硫酸银溶液,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 2 h(自开始沸腾计时)。

注:对于化学需氧量高的废水样,可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂,于 15 mm × 150 mm 硬质玻璃试管中,摇匀,加热后观察是否变成绿色。如果溶液显绿色,再适当减少水样取样量,直到溶液不变绿色为止,从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时,所取废水样量不得少于 5 mL,如果化学需氧量很高,则废水样应多次逐级稀释。

② 废水中氯离子含量超过 30 mg/L 时,应先把 0.4 g 硫酸汞加入回流锥形瓶中,再加 20.00 mL 废水(或适量废水稀释至 20.00 mL)摇匀。以下操作同上。

③ 冷却后,用 90 mL 水从上部慢慢冲洗冷凝管壁,取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140 mL,否则因酸性度太大,滴定终点不明显。

④ 溶液再度冷却后,加 3 滴试亚铁灵指示液,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝色至红褐色即为终点,记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。



图 1-1 重铬酸钾法测定 COD 的回流装置

⑤ 测定水样的同时,以 20.00 mL 重蒸馏水,按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

8. 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 8 \times 1\,000}{V}$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——滴定空白时硫酸亚铁标准溶液的用量, mol/L;

V_1 ——滴定水样时硫酸亚铁标准溶液的用量, mol/L;

V ——水样的体积, mL;

8——氧($1/2\text{O}$)摩尔质量, g/mol。

9. 允许误差和允许偏差

六个实验室分析 COD 为 150 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,实验室内相对标准偏差为 4.3%;实验室间相对标准偏差为 5.3%。

(三) 容易出现的问题和注意点

① 使用 0.4 g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40 mg,如取用 20.00 mL 水样,即最高可络合 2 000 mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低,亦可少加硫酸汞,保持硫酸汞:氯离子=10:1。若出现少量氯化汞沉淀,并不影响测定。

② 水样取用体积可在 10.00~50.00 mL 范围之间,但试剂用量及浓度需按表 1-1 进行相应调整,也可得到满意的结果。

表 1-1 水样取用量和试剂用量表

水样体积/ mL	0.250 0 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 体积/mL	H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液体积/mL	HgSO_4 质量/g	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液浓度/mol/L	滴定前总体积/ mL
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

③ 对于化学需氧量小于 50 mg/L 的水样,应改用 0.025 0 mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

④ 水样加热回流后,溶液中重铬酸钾剩余量应是加入量的 $1/5 \sim 4/5$ 为宜。

⑤ 用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时,由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论 COD_{Cr} 为 1.176 g,所以溶解 0.425 1 g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 于 1 L 重蒸馏水稀释至标线,使之成为 500 mg/L 的 COD_{Cr} 标准溶液,用时新配。

⑥ COD_{Cr} 的测定结果应保留三位有效数字。

⑦ 每次实验时,应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定,室温较高时尤其注意其浓度的变化。标定方法亦可采用如下操作:于空白试验滴定结束后的溶液中,准确加入 10.00 mL 0.250 0 mol/L 重铬酸钾溶液,混匀,然后用硫酸亚铁铵标准溶液进行标定。

⑧ 回流冷凝管不能用软质乳胶管,否则容易老化、变形、冷却水不通畅。

- ⑨ 用手摸冷却水时不能有温感,否则测定结果偏低。
- ⑩ 滴定时不能激烈摇动锥形瓶,瓶内试液不能溅出水花,否则影响测定结果。

二、高锰酸盐指数(COD_{Mn})

高锰酸盐指数,是指在酸性或碱性介质中,以高锰酸钾为氧化剂,处理水样时所消耗的量,以氧的 mg/L 来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物,均可消耗高锰酸钾。因此,高锰酸盐指数常被作为地表水体受有机物染物和还原性无机物质污染程度的综合指标。

我国规定了环境水质的高锰酸盐指数的标准。高锰酸盐指数,亦被称为化学需氧量的高锰酸钾法。由于在规定条件下,水中有机物只能部分被氧化,并不是理论上的需氧量,也不是反映水体中总有机物含量的尺度。因此,用高锰酸盐指数这一术语作为水质的一项指标,以有别于重铬酸钾法的化学需氧量(应用于工业废水),更符合于客观实际。为了避免 Cr(VI)的二次污染,日本、德国等也用高锰酸盐作为氧化剂测定废水中的化学需氧量,但其相应的排放标准也偏严。

(一) 酸性高锰酸钾法

1. 适用范围

酸性法适用于氯离子含量不超过 300 mg/L 的水样。当水样的高锰酸盐指数值超过 10 mg/L 时,则酌情分取少量试样,并用水稀释后再行测定。

2. 原理

水样加入硫酸使呈酸性后,加入一定量的高锰酸钾溶液,并在沸水浴中加热反应一定的时间。剩余的高锰酸钾,用草酸钠溶液还原并加入过量,再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠,通过计算求出高锰酸盐指数值。

显然,高锰酸盐指数是一个相对的条件性指标,其测定结果与溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间有关。因此,测定时必须严格遵守操作规定,使结果具可比性。

3. 试剂及仪器

(1) 试剂

① 高锰酸钾贮备液[$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}$]:称取 3.2 g 高锰酸钾溶于 1.2 L 水中,加热煮沸,使体积减少到约 1 L,在暗处放置过夜,用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤后,滤液贮于棕色瓶中保存。使用前用 0.100 0 mol/L 的草酸钠标准贮备液标定,求得实际浓度。

② 高锰酸钾使用液[$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.01\text{ mol/L}$]:吸取一定量的上述高锰酸钾溶液,用水稀释至 1 000 mL,并调节至 0.01 mol/L 准确浓度,贮于棕色瓶中。使用当天应进行标定。

③ (1+3)硫酸。配制时趁热滴加高锰酸钾溶液至呈微红色。

④ 草酸钠标准贮备液[$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.100\text{ 0 mol/L}$]:称取 0.670 5 g 在 105~110 °C 烘干 1 h 并冷却的优级纯草酸钠溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

⑤ 草酸钠标准使用液[$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.010\text{ 0 mol/L}$]:吸取 10.00 mL 上述草酸钠溶液并移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

(2) 仪器

- ① 沸水浴装置。
- ② 250 mL 锥形瓶。
- ③ 50 mL 酸式滴定管。
- ④ 定时钟。

4. 分析步骤

① 分取 100 mL 混匀水样(如高锰酸盐指数高于 10 mg/L,则酌情少取,并用水稀释于 100 mL)于 250 mL 锥形瓶中。

② 加入 5 mL(1+3)硫酸,混匀。

③ 加入 10.00 mL 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液,摇匀,立即放入沸水浴中加热 30 min(从水浴重新沸腾起计时)。沸水浴液面高于反应溶液的液面。

④ 取下锥形瓶,趁热加入 10.00 mL 0.01 mol/L 草酸钠标准溶液,摇匀。立即用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至显微红色,记录高锰酸钾溶液消耗量。

⑤ 高锰酸钾溶液浓度的标定:将上述已滴定完毕的溶液加热至约 70 °C,准确加入 10.00 mL 草酸钠标准溶液(0.010 0 mol/L),再用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至显微红色。记录高锰酸钾溶液的消耗量,按下式求得高锰酸钾溶液的校正系数(K)。

$$K=10.00/n$$

式中: n ——高锰酸钾溶液消耗量, mol。

若水样经稀释,应同时另取 100 mL 水,同水样操作步骤进行空白试验。

5. 计算

(1) 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{[(10+n_1)K-10] \times c \times 8 \times 1\,000}{100}$$

式中: n_1 ——滴定水样时,高锰酸钾溶液的消耗量, mol;

K ——校正系数;

c ——草酸钠溶液浓度, mol/L;

8——氧(1/2 O)摩尔质量。

(2) 水样经稀释

$$\text{高锰酸盐指数}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{\{[(10+n_1)K-10] - [(10+n_0)K-10] \times C\} \times c \times 8 \times 1\,000}{n_2}$$

式中: n_0 ——空白试验中高锰酸钾溶液消耗量, mL;

n_2 ——分取水样量, mL;

C ——稀释的水样中含水的比值,例如:10.0 mL 水样,加 90 mL 水稀释至 100 mL,则 $C=0.90$ 。

6. 方法的精密度

五个实验室分析高锰酸盐指数为 4.0 mg/L 的葡萄糖标准溶液,实验室内相对标准偏差为 4.2%;实验室间相对标准偏差为 2.5%。

(二) 碱性高锰酸钾法

当水样中氯离子浓度高于 300 mg/L 时,应采用碱性法。

1. 原理

在碱性溶液中,加一定量高锰酸钾溶液于水样中,加热一定时间以氧化水中的还原性无机物和部分有机物。加酸酸化后,用草酸钠溶液还原剩余的高锰酸钾并加入过量,再以高锰酸钾溶液滴定至微红色。

2. 试剂与仪器

(1) 试剂

① 高锰酸钾贮备液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$:称取 3.2 g 高锰酸钾溶于 1.2 L 水中,加热煮沸,使体积减少到约 1 L,在暗处放置过夜,用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤后,滤液贮于棕色瓶中保存。使用前用 0.100 0 mol/L 的草酸钠标准贮备液标定,求得实际浓度。

② 高锰酸钾使用液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.01\text{ mol/L}]$:吸取一定量的上述高锰酸钾溶液,用水稀释至 1 000 mL,并调节至 0.01 mol/L 准确浓度,贮于棕色瓶中。使用当天应进行标定。

③ (1+3)硫酸。配制时趁热滴加高锰酸钾溶液至呈微红色。

④ 草酸钠标准贮备液 $[c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.100\text{ 0 mol/L}]$:称取 0.670 5 g 在 105~110 °C 烘干 1 h 并冷却的优级纯草酸钠溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

⑤ 草酸钠标准使用液 $[c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.010\text{ 0 mol/L}]$:吸取 10.00 mL 上述草酸钠溶液并移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

⑥ 50%氢氧化钠溶液。

(2) 仪器

① 沸水浴装置。

② 250 mL 锥形瓶。

③ 50 mL 酸式滴定管。

④ 定时钟。

3. 步骤

① 分取 100 mL 混匀水样(或酌情少取,用水稀释至 100 mL)于锥形瓶中,加入 0.5 mL 50%氢氧化钠溶液,加入 10.00 mL 0.001 mol/L 高锰酸钾溶液。

② 将锥形瓶放入沸水浴中加热 30 min(从水浴重新沸腾起计时),沸水浴的液面要高于反应液的液面。

③ 取下锥形瓶,冷却至 70~80 °C,加入(1+3)硫酸 5 mL 并保证溶液呈酸性,加入 0.010 0 mol/L 草酸钠溶液 10.00 mL,摇匀。

④ 迅速用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液回滴至溶液呈微红色为止。

⑤ 高锰酸钾溶液浓度的标定:将上述已滴定完毕的溶液加热至约 70 °C,准确加入 10.00 mL 草酸钠标准溶液(0.010 0 mol/L),再用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至显微红色。记录高锰酸钾溶液的消耗量,按下式求得高锰酸钾溶液的校正系数(K)。

$$K=10.00/n$$

式中: n ——高锰酸钾溶液消耗量, mol。

若水样经稀释时,应同时另取 100 mL 水,同水样操作步骤进行空白试验。

4. 计算

(1) 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{[(10+n_1)]K-10}{100} \times c \times 8 \times 1\,000$$

式中: n_1 ——滴定水样时,高锰酸钾溶液的消耗量, mol;

K ——校正系数;

c ——草酸钠溶液浓度, mol/L;

8——氧(1/2 O)摩尔质量。

(2) 水样经稀释

$$\text{高锰酸盐指数}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{\{[(10+n_1)]K-10\} - [(10+n_0)]K-10}{n_2} \times C \times c \times 8 \times 1\,000$$

式中: n_0 ——空白试验中高锰酸钾溶液消耗量, mL;

n_2 ——分取水样量, mL;

C ——稀释的水样中含水的比值,例如:10.0 mL 水样,加 90 mL 水稀释至 100 mL,则 $C=0.90$ 。

5. 方法的精密度

三个实验室分析高锰酸盐指数为 4.0 mg/L 的葡萄糖标准溶液,实验室内相对标准偏差为 4.0%;实验室间相对标准偏差为 6.3%。

(三) COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 的相关关系

从总的趋势来看, COD_{Cr} 氧化率可达 90%,而 COD_{Mn} 的氧化率为 50%左右,两者均未达完全氧化,因而都只是一个相对参考数据,从数据的准确性考虑的话,TOC 和 TOD 更显其优越性,但这两种手段均必须借助昂贵仪器才行。 COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 的方法比较如表 1-2 所示。

表 1-2 化学需氧量测定方法比较

	氧化率/ %	精密度(相对 标准偏差)/%	需用时间 (h/批)	试剂用量	对环境的影响
COD_{Cr}	90	1.8	4	大	浓硫酸、汞盐、 六价铬等均污染环境
COD_{Mn}	50	3.2	1	小	无多大污染

COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 是采用两种不同的氧化剂在各自的氧化条件下测定的。 COD_{Cr} 系在 9 mol/L H_2SO_4 介质下于 419 K(146 °C) 时进行反应的,经计算此时的条件电极电位为 1.55 V,而 COD_{Mn} 系在 0.05 mol/L H_2SO_4 介质下于 370 K(97 °C) 时进行反应的,经计算其条件电极电位为 1.45 V。由此可见,必定有一部分物质不能在 COD_{Mn} 法中被氧化而可在 COD_{Cr} 法中被氧化,故 $\text{COD}_{\text{Cr}} > \text{COD}_{\text{Mn}}$,对于线性回归方程 $\text{COD}_{\text{Cr}} = k\text{COD}_{\text{Mn}} + b$:一般说来 $b > 0$,它表示可被 COD_{Cr} 法氧化而不被 COD_{Mn} 法氧化的那一部分物质的 COD_{Cr} 值,偶有 $b < 0$ 的情况,多系测定误差所致。回归系数 k 反映水样中的还原性物质用两种不同方法测定时,每单位 COD_{Mn} 值引起的 COD_{Cr} 的变化。一般地说, $1.5 < k < 4$ 。对于 k 与 b 值较小的水样, COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 间具有较好的线性相关关系。但对于 k 与 b 值较高的水样,有相当一部分的还原物质不易被 COD_{Mn} 氧化,而可被 COD_{Cr} 氧化,有一部分物质处于可被 COD_{Mn} 氧化的边缘,只要氧化条件略有变化,就会得出不同的 COD_{Mn} ,故显得相关关系较差。

总的说来, COD_{Cr} 和 COD_{Mn} 的相关关系难以找出明显规律。大量资料报道, COD_{Cr} 法应

用广泛,适用于各种类型的废水,尤其是工业废水,COD_{Mn}法仅适用于测定地表水、饮用水和生活污水。

三、氨 氮

(一) 概述

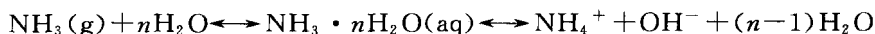
1. 氨氮的定义

所谓水溶液中的氨氮是以游离氨(或称非离子氨, NH_3)或离子氨(NH_4^+)形态存在的氮。人们对水和废水中最关注的几种形态的氮是硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮和有机氮。通过生物化学作用,它们是可以相互转化的。

2. 氨的一般性质

氨(Ammonia, NH_3)相对分子质量为 17.03,熔点 $-77.7\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$,密度 0.61。

氨为无色有强烈刺激臭味的气体,易溶于水、乙醚和乙醇中。当氨溶于水时,其中一部分氨与水反应生成氨离子,一部分形成水合氨(非离子氨),其化学成分平衡可用下列方程简化表示:



上式中, $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 表示与水松散结合的非离子化氨分子,以氢键结合的水分子至少多于 3,为方便起见,溶解的非离子氨用 NH_3 表示,离子氨用 NH_4^+ 表示,总氨值指 NH_3 和 NH_4^+ 之总和。氨的水溶液称氨水。氨对水生生物等的毒性是由溶解的非离子氨造成的,而离子氨则基本无毒。

3. 为什么要测氨氮

鱼类对非离子氨比较敏感。为保护淡水水生生物,水中非离子氨的质量浓度应低于 0.02 mg/L 。人体如果吸入浓度 140×10^{-6} (0.1 mg/L)的氨气体时就感到有轻度刺激;吸入 350×10^{-6} (0.25 mg/L)时就有非常不愉快的感觉,但能忍耐 1 h。当浓度为 $(200 \sim 330) \times 10^{-6}$ ($0.15 \sim 0.25\text{ mg/L}$)时,只有 12.5%从肺部排出,吸入 30 min 时就强烈地刺激眼睛、鼻腔,并进一步产生喷嚏、流涎、恶心、头痛、出汗、脸面充血、胸部痛、尿频等。浓度进一步加强时,就会腐蚀口腔及呼吸道的黏膜,并有咳嗽、呕吐、眩晕、窒息感、不安感、胃痛、闭尿、出汗等症状。在高浓度情况下有在 3~7 d 后发生肺气肿而死亡者。由于声门水肿或支气管肺炎而死亡者不多,大多数在几天之后出现眼病。当眼睛与喷出的氨气直接接触时,有产生持续性角膜浑浊症及失明者。在更高浓度如 $2\,500 \times 10^{-6}$ (1.75 mg/L)以上者,有急性致死的危险。

关于氨的慢性中毒的报告指出,有出现消化机能障碍、慢性结膜炎、慢性支气管炎,有时出现血痰及耳聋等,也有引起食道狭窄的。如果饮咽浓度为 25% 的氨 20~30 mL,就可以致命。

4. 水体中氨的主要来源

在地面水和废水中天然地含有氨。氨以氮肥等形式施入耕地中,随地表径流进入地面水。作为含氮有机物的分解产物,是氨广泛存在于江河、湖海中的主要原因。但在地下水中它的浓度很低,因为它被吸附到土壤颗粒和黏土上,并且不容易从土壤中沥滤出来。

氨的工业污染来源于肥料生产、硝酸、炼焦、硝化纤维、人造丝、合成橡胶、碳化钙、染料、清漆、烧碱、电镀及石油开采和石油产生加工过程。

(二) 样品的获取、保存和预处理

1. 样品的获取

测定氨常用的方法是纳氏试剂比色法、苯酚-次氯酸盐比色法、电极法和滴定法。氨的测定方法的选择要考虑两个主要因素,即氨的浓度和存在的干扰物。两个直接比色法仅限于测定清洁饮用水、天然水和高度净化过的废水出水,所以这些水的色度均应很低。浊度、颜色和镁、钙等能被氢氧根离子沉淀的物质会干扰测定,可用预蒸馏除去;若氨的浓度较高时,最后用滴定法;色度和浊度对电极法测定氨没有影响。水样一般不需要进行预处理,且有简便、测量范围宽等优点,但需测定受高浓度溶解离子的影响。

2. 样品的保存

使用新鲜样品可取得最可靠的结果。水样采集后应尽快分析,并立即破坏余氯,以防止它与氨反应(0.5 mL 0.35% 硫代硫酸钠可除去 0.25 mg 余氯)。如采样后不能及时分析,每升水样中应加入 0.8 mL 浓硫酸,使 pH 在 1.5~2.0,并在 4℃ 储存。某些废水样更需更浓的硫酸才能达到这个 pH 值。在测定前,要用碱中和。也有文献建议每升水加入 20~40 mg 的 HgCl_2 保存。

3. 样品的预处理

为了获得准确的结果,建议将样品预先蒸馏处理。在已调至中性的水样中,加入磷酸盐缓冲溶液,使 pH 保持在 7.4 加热蒸馏。氨呈气态被蒸出,吸收于硫酸(0.01~0.02 mol/L)或硼酸(2%)溶液中。当用纳氏试剂比色法或用滴定法时,以硼酸作吸收液较为适宜,使用苯酚-次氯酸盐或氨选择电极法时,则应采用硫酸为吸收液。

水的 pH 对氨的回收影响较大。pH 太高,可使某些含氮的有机化合物转变为氨;pH 低,氨的回收不完全。一般样品加入规定的缓冲溶液能达到期望的 pH 值。水样偏酸或偏碱,可加 1 mol/L($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)硫酸溶液调节 pH 至中性。但对于某些水样,即使调至中性,再加入缓冲溶液,结果 pH 仍远远低于期望值。对于未知水样,在蒸馏后测一下 pH。若 pH 不在 7.2~7.6 范围内,则应增加缓冲液的用量。一般每 250 mg 钙要多加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液。国外也有推荐用硼酸盐缓冲溶液将水样缓冲至 pH 9.5,进行蒸馏,这样可减少氰酸盐和有机氮化合物(如甘氨酸、尿素、谷氨酸和乙酰氨等)的水解作用。这时尿素仅水解约 7%,而氰酸盐约为 5%。也有介绍用氢氧化钠将水样调至中性后,加入少量粉状氧化镁进行蒸馏。

(三) 实验室测量方法

1. 纳氏试剂光度法

(1) 纳氏试剂光度法的原理

碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物,此颜色在较宽的波长内具有强烈吸收。通常测量波长在 410~425 nm 范围。

(2) 方法的适用范围

本法最低检出质量浓度为 0.025 mg/L(光度法),测定上限为 2 mg/L。采用目视比色法,最低检出质量浓度为 0.02 mg/L。水样作适当的预处理后,本法可适用于地表水、地下水、工业水和生活污水中氨氮的测定。

(3) 纳氏试剂的配制