

卫生防疫工作参考资料

(污水分析法)

武汉市卫生防疫站编印

1965年5月

武汉市是重工业城市，人烟稠密，在生产过程和生活过程中，往往有很多有害物质随着工业废水和生活污水排出，污染周围环境，影响人民健康。因此进一步加强环境卫生管理，已成为我们卫生防疫站的一项重要任务。

本册着重介绍了生活污水和工业废水的分析方法，受污水污染的地面水的分析亦可应用。可供本市从事卫生检验工作人员、卫生医师和其他有关的技术人员在工作中的参考。

本站曾先后编印过“饮水分析”和“饮用水八个项目测定法”。但为便于专业工作者在工作中参考起见，本册在污水分析之后，并附有部分项目的饮水分析法。

在分析中必要的标准溶液（当量的和克分子的）和某些试剂的配制，应用常数表格及方法中的有关插图等，均编集于附录部分，便于应用。

本册是我站检验科环境卫生检验室同志根据近年来工作中的实践和体会编写的。由于时间仓促，业务水平和工作经验有限，由于我们接触到的样品种类较少，有些方法尚未获得充分的验证，因此缺点错误在所难免，尚希同志们给予批评和指正。

污 水 分 析 法

目 录

一、概 述	1
(一) 污水的特征	1
(二) 污水的分析意义	1
(三) 污水分析的主要项目	3
(四) 采样容器的选择与处理	4
1. 采样容器	4
2. 容器洗涤处理	4
(五) 水样的采取与保存	4
1. 采样	4
2. 水样量	7
3. 水样保存	7
(六) 水样说明书	10
(七) 分析结果表示法	11
二、水样的分析	12
(一) 分析方法	12
(二) 污水样品的吸取	12
1. 用橡皮球吸取水样	13
2. 用注射器吸取水样	13
3. 用水流唧筒吸取水样	13
(三) 水样的预处理	13
(四) 使用试剂原则	15
(五) 对蒸馏水的要求	17

(六) 方法操作中一般注意事項	18
三、理化分析法	19
(一) 色度	19
定性法	19
稀釋比法	19
(二) 气味	19
定性法	20
气味强度的稀釋法	21
(三) pH 值	22
概略試紙測定法	23
玻璃电极法	23
(四) 总固体	27
(五) 悬浮固体	29
古氏坩堝法	29
濾紙法	31
減差法	32
(六) 溶解固体	33
(七) 碱度	34
酚酞碱度	38
甲基橙碱度	39
(八) 酸度	41
有机酸酸度	41
矿酸酸度	42
总酸度	43
(九) 氮氮	44

納氏試剂直接比色法	44
納氏試剂蒸餾比色法	47
蒸餾滴定法	48
(H) 蛋白性氮	50
蒸餾滴定法	51
蒸餾比色法	52
(H) 亞硝酸鹽氮	53
重氮化比色法	53
醋酸苯胺法	56
(H) 硝酸鹽氮	58
G. R 法	59
二磺酸酚法	61
馬錢子法	65
醋酸苯胺法	66
(H) 化學耗氧量 (C. O. D.)	68
重鉻酸鉀法	69
高錳酸鉀法	72
(酸性氧化法)	72
(鹼性氧化法)	75
(H) 氯化物	77
莫爾容量法	77
(H) 總氮	79
(H) 有機氮	79
開得耳法 (滴定法)	79
(H) 溶解氧	82

1. 水样采取	82
(1) 使用采水装置	83
(2) 用减压采取	83
2. 仪器	83
3. 悬浊水样的预处理	83
4. 测定方法	84
(1) 叠氮化钠(阿斯脱倍)改良法	84
(2) 小特、梯里奥脱改良法	87
(3) 高锰酸钾(理第奥脱——司提华)改良法	88
(4) 碱性——次氯酸盐改良法	89
(丙) 生化需氧量	91
稀释法	93
(戊) 苯	100
醚——丙酮法	100
(己) 氯苯	104
吡啶——碱比色法	104
(庚) 二硝基氯苯	107
吡啶——碱比色法	108
(辛) 硝基苯	110
R盐法	111
(壬) 苯胺	114
R盐法	114
H酸法	116
(癸) 二硝基苯	119
醚——丙酮法	120

国 滴滴涕	122
硝化比色法	122
国 硫化物	126
总硫化物(碘量法)	128
溶解性硫化物(碘量法)	131
未电离的硫化氢	132
国 氰化物	133
吡啶——巴比妥酸微量比色法	135
硫氰酸铁比色法	138
国 酚类化合物	141
4——氨基安替比林比色法	143
重氮化对氨基苯磺酸比色法	148
国 二硫化碳	151
二乙胺——醋酸铜比色法	152
国 石油和石油产品	154
重量法	156
少量石油及石油产物测定法	157
国 对硫磷(1605)	158
靛酚法	159
N—(1——萘基)乙烯二胺法	162
国 馬拉硫磷(4049)	165
铜络合物比色法	166
国 五氯酚(PCP)及其钠盐(PCP—Na)	169
藏红T比色法	170
国 吡啶	173

比色法	173
☐ 甲醛	176
变色酸比色法	176
☐ 汞	179
双硫脲混色法	180
☐ 氟	183
茜草素鋁蒸餾比色法	185
☐ 砷	188
古蔡氏法	190
☐ 三价鉻	194
双苯胺基脲比色法	195
☐ 六价鉻	199
双苯胺基脲比色法	200
【附】飲水分析法	205
(一) P^H 值	205
比色法	205
(二) 色度	206
氯鉑酸鉀法	206
鉻鈷法	207
(三) 渾濁度	208
二氧化硅标准液比浊法	208
(四) 氯化物	211
莫尔法	211
(五) 耗氧量	212
酸性高錳酸鉀法	212

碱性高錳酸鉀法	215
(六) 溶解氧	217
溫克勒(Winkler)法	217
(七) 总硬度	221
苏达試剂法	221
(八) 总鉄	223
硫氰酸鉀法	223
(九) 鉛	226
双硫脲单色法	226
双硫脲混色法	228
(十) 鋅	231
双硫脲混色法	231
(四) 銅	234
二乙基二硫氨基甲酸鈉法	236
(五) 砷	238
古蔡氏法	238
(五) 氟化物	240
茜草素鋇直接比色法	240
(六) 硫酸盐	243
鉻酸鋇容量法	243
(五) 漂白粉(或漂白精)有效氯測定	246

污 水 分 析 法

一、概 述

(一) 污 水 的 特 征

污水，乃指生活污水和工业废水。所谓生活污水，即指由居民在生活中使用自来水的结果而产生的污水（如洗涤、沐浴及厨房污水等）；以及来自行政房屋或生活房间的便所等处的污水（如洗刷地板、粪便池等污水）。所谓工业废水，即指在工业生产上经过工艺过程中被利用后所排出的污水（如冷却水、洗涤水、生产下脚水及烟气净化废水等）；或者在采矿及采油时产生的地下水等。这些水的水质都含有不同成分的矿物质和有机物质。在随着它们的物理的和化学的性质，以及客观因素的影响而起着物理的、化学的、物理化学的和生物化学的复杂变化。其特征总括有以下几点：

1. 含有大量处于悬浮和漂浮状态的悬浮物；很浑浊；腐败时能够消耗大量的溶解氧。
2. 常因有机物腐败时所产生的灰色或灰黑色浑浊，并放有令人极不愉快的臭。
3. 常含有某些颜色很深的无机的和有机的色素。
4. 常含有有毒的金属及其有机化合物、脂肪族和芳香族碳氢化合物及其衍生物；有机磷等农药。
5. 常含有油质、脂肪及肥皂薄膜等漂浮物。
6. 溶液的酸碱反应特强。
7. 含有大量的细菌；也可能含有病原微生物等。

(二) 污 水 的 分 析 意 义

污水中不仅含有有害物质，而且亦含有有用物质。天然水区如因污

水的排入而污染，当作为沐浴或飲用时，由于污水中的某些物质而引起疾病。含有有害物质的污水进入水区，也会发生鱼类的死亡。某些生产上所排出的污水中含有可以提炼和利用的有价值物质，如果通过净化后，不仅可以减少生产上的耗损，同时利用污水可以灌溉农田，又可减少污水排放水体时所引起的危害。

我国于1963年4月1日实行的《工业企业设计卫生标准》国标建(GBJ)1~62中已明文规定：生活污水及经过处理后仍需排出的工业废水，应首先考虑用于灌溉农田……。无法用作灌溉农田的工业废水和生活污水，须经过必要处理后始得排入地面水中。排出后应符合本标准规定(第31条)，规则参阅附表20和表21并指出：为便于执行地面水中有害物质最高容许浓度的要求，各省、自治区、直辖市卫生主管部门应会同有关单位，结合地面水利用情况，河流本身状况(流量、流速等)，现有工业分布状况，今后工业企业的发展以及各厂和城市污水对河流重复污染及综合污染等方面的因素，适当地考虑地面水的稀释自净能力，制订当地工业废水中有害物质排放标准……(第32条)。工业废水及生活污水排入地面水时，应在排出口处设置能使污水、废水与地面水充分混合的设备(第33条)。几种工业废水混合后能形成有害气体(如硫化氢、氰化氢等)，大量不溶解性物质或产生其他有害作用(如腐蚀等)时，应分别处理后，方准排入同一下水道(第34条)。利用水力排灰所产生的废水及尾矿废水，必须经过处理符合标准的要求后，方准排入江河(第36条)。

由此观之，污水分析工作随着国家国民经济各部门的迅速发展，人民物质和文化生活水平的提高已经提到日程上来了。也就需要我们制订一套比较行之有效的简单可靠的污水分析方法适应目前的需要，通过污水的物理化学分析，对建设污水系统、净化设施以及改进城乡居民的公

共卫生事业、降低工业生产成本、发展农业和渔业等方面提供有力的科学依据。

污水分析的目的总括有以下几个方面：

1. 为使生活污水和工业废水得到合理处理；选择净化设施以及对其净化效果进行考察，以便与地面水内有害物质最高容许浓度的要求相比较进行卫生评价，需要了解和鉴定水质的质量。
2. 为解决大量生活污水和工业废水经过处理后必须排放地面水时，防止水体遭受污染，必须研究放流污水的卫生条件（考虑污染物在地面水中的浓度，用水点的要求），了解其稀释扩散规律及自净能力，需要了解和鉴定水质的质量。
3. 对生活污水和对农作物无害的工业废水的水分和肥分合理利用，以及回收有用物质，需要了解和鉴定水质的质量。

（三）污水分析的主要项目

1. 排水量：1小时、1日、1年、1小时最大量。
2. 物理的性质：色度、浊度、腐蚀性、悬浮物的沉降性及挥发物等。
3. 化学的性质： pH 、酸度、碱度、氯化物、溶解氧、含氮化合物、有机物、金属离子、油脂及其他有害物质等。
4. 生物学的测定：生化需氧量、细菌及其他微生物、对生物的毒性等。

上述诸测定项目中，特别重视生化需氧量、悬浮物、溶解氧、 pH 值（酸碱度）及病原体等。因为这些项目是公共用水污染度的指标。我国在《工业企业设计卫生标准》国建标（GBJ）1~62中已有规定。但亦有一些污水的测定项目，应决定于其中污染物的性质。由于随着我国工业建设的迅速发展，工业企业的种类愈来愈多，其性质也更加

复杂，特别是现代化学工业的发展（如农药厂、塑料厂及人造纤维工厂等），其废水中常含有各种新的化学物质，从而使污染水体的有害物质也随着相应增加，这些微量成份有些是很有毒的，对于这些物质的测定是非常重要的。

(四) 采样容器的选择与处理

1. 采样容器：

使用的采样容器（采样瓶）应以不影响水样为原则。故须用硬质玻璃（Borosilicate glass）、石英玻璃及塑料等材料制成的容器为佳。

如分析水中硅酸、钾、钠等物质时，不能用一般玻璃瓶；因为从玻璃瓶会溶解出来这些成分。故须用硬质玻璃或塑料材料制成的容器。如必须用此软质玻璃容器时，须在瓶内壁涂一层良质的蜡层。

采样容器的体积根据分析目的所拟项目而定，一般用2~10升样瓶。

2. 容器洗涤处理：

装水样的容器应在使用前充分洗涤，玻璃容器由于磨砂，故先用肥皂除去容器壁上附着的污物后，再充分洗涤。然后再用清洁液浸洗或碱性高锰酸钾溶液洗涤。后者用草酸除去高锰酸钾。每次处理后，要用自来水多次冲洗之。最后用蒸馏水洗净。在取样时以水样充分洗净样瓶。

塑料材料制成的容器，应以合成洗剂（表面活性剂）或浓盐酸洗后，再用自来水冲洗干净，然后用蒸馏水洗净。

样瓶都应具有塞子。

(五) 水样的采取与保存

1. 采样：正确地采取水样是水质分析资料是否符合水体实际情况的重要因素。干净的水和稍受污染的水，其变动情况不大，可在指定的

地点和深度采集一次水样即有代表性。

污水的采样方法要根据测定目的而定。要经常注意采来的水样不应具有偶然性。生活污水的成分或多或少是相同的。其中污染物质几乎与气候、生活条件，居民的文化程度等没有关系。污水的浓度是极为多种多样的，它主要取决于排水量标准，即取决于每人使用后实际排入下水道的自来水量。各城市污水浓度也不相同，这也取决于各城市排水量标准。排水量标准大的城市中污水浓度较小，反之，污水浓度较高。同一城市的污水浓度并不是保持不变的，它随着人们的作息时间及季节而变化的。因为每小时排入下水道网的污水数量与每小时进入的日污染物数量不完全一样。各个季节性所用食物种类不同，污水亦有改变。同时，排水量标准是随着季节而变化，冬天的排水量标准比夏天的小得多，这样就使冬天的污水浓度大于夏天。

工业废水成分通常变动很大。是极其多种多样的，它完全取决于生产情况，加工原料种类、生产组织、工艺操作过程类型以及单位排水量标准（水的消耗定额）等等。许多种工业废水，像生活污水一样，主要包含有机污染物质，唯数量和比例不同。在某些工业废水中，可能包含酸、碱、染料、有毒物质（氰、砷、重金属盐）或病原体（某些皮革厂废水）。工业废水的污染物质的浓度，随单位产品用水量增加而减少。工业废水随着生产过程的不均匀操作，依小时及季节而不均匀的流出。

在城市污水中，除了生活污水外，经常还有工业废水；有时也有生活污水从工业区内所设的厕所、食堂以及附设在居住区流入工业废水的总水流中。

因此，在采取污水样时，必须深入考察污水来源、流经过程以及其性质。

采取水样的方法可分为一次水样、平均水样和比例平均水样等数种方法。

(1) 一次水样法：是从下水道一次采取水样。这种采样方法只有在特殊的情况下才利用，如周期性地倾出污水的个别装置中采取水样时，或只須概略地知道污水的組成时用之。

(2) 平均水样法：这个方法在污水的排放量較為恆定时用之。它是从下水道水流中，每經相同間隔時間（10～30分鐘）采来的等量水样混合而成。将此水样充分混合后，倒出一部分作为分析用。

(3) 比例平均水样法：是在下水道水流极不恆定时用之。这种采样也是由个别分量合併而成。但每次采取的量，应与采样时下水道污水的排出量成正比，並須与采样同时測量污水排出量。

采取平均水样和比例平均水样的持續時間，取决于污水流出的特点（在排出量和組成上）。越均匀和越恆定的污水，則采样的持續時間亦可較短。工业廢水有时不都是每天排放，那么，就需要根据污水排放情况采数昼夜；一般都是采一昼夜。

如果工业污水的排放量並不恆定，而是每隔一定時間排放的，則必須仔細考虑使采样時間和采样方法与工艺操作过程相适应。对于工厂的沟渠、排水口的水样，限于在流动情况下立即采取。如为了解其組成变化，須連續地按2法采取水样。

对于污水排放到地面水（江、湖、河等水区）的水样，不应只限于污水沟本身水質的分析，要在放流处的上游及下游各选点采取水样，並要繼續7～14天之久的觀察。下游处的水样，根据放流污水量及有无時間变化，具体規定每日采取次数及時間間隔。此作为平均水样分析。由此分析結果可說明水体被污水污染程度。

在鑑定污水淨化設施的效果时，必須注意，采来的污浊水样（进入

淨化設施的污水)和淨化过的污水(从淨化設施出来的水),要尽可能来自同一分水,为此,就需要知道污水經過淨化設施所需的时间。

漂浮物或沉积物較多的水样,以及污染物质分佈不均匀的水样,要把它固定起来防止測定物质变化的水样,应单独采集,专供个别项目分析。烟气淨化廢水应分別采集淨化前后的水样。

2. 水样量:

采取水样的量应根据分析项目及水中被测物质的含量而定。一般理化分析的水样約采2~3升已足夠分析之需。受工业廢水污染的水,其采集水样的量根据污染程度,可采集2~5升左右。工业廢水的分析,由于其中所含特定成分含量較高,按照一般理化分析水样的采样量即可。但应指出,由于某些分析成分須从大量水体中分离、濃縮或沉淀而得,对于这样的水样应按分析方法的灵敏度以及有害物质的最高容許濃度标准来决定其取样量。

3. 水样保存:

某些污水由于組成复杂,在保存过程很快就发生組成成分上的变化。如悬浮物的凝固、沉淀;气体成分的逸散;由于細菌作用而分解;受空气氧化等等。由于它的不稳定性,所以采样、运送和分析的时间間隔愈短愈好。对于某些物理数值和成分的測定,务需在現場进行。

采样和分析之間容許的間隔时间,取决于水样的性质,对于由生物作用而发生的变化,只須在分析前将水样暗处冷藏,最好放置于 1°C 下保存 $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下亦可。取样后尽快送實驗室(6小时內)並立即进行分析。这样可以大为緩和此过程中发生的变化。对物理和化学分析用的水样,其最大的容許間隔时间建議如下:

未受污染的水	72小时
稍受污染的水	48小时

受污染的水

12小时

受严重污染的水

6小时(冷藏下)

但应指出，采样和分析的間隔時間，应在分析結果的报告单中加以註明。若不能立即进行分析，可在水样中加入保存剂，以穩定其化学成分。或用专门仪器采集，並将其成分固定下来。但使用化学保存剂仅在測定上表明无干扰时方可应用。下面介紹几种保存水样的方法。

(1) 一般分析用的水样：可于每1,000毫升水中，加入5~6毫升氯仿(氯仿預先用蒸餾水洗2~3次，加少量硫酸鈉吸水，貯存于褐色瓶中)，充分搖和。这样穩定的水样，可使总固体、悬浮固体、亚硝酸盐及硝酸盐不至于在短期內改变。

(2) 分析各种形式的氮化合物、耗氧量、吡啶等时，在水样中加入足夠量的硫酸，使其最后酸度为 P^H 2~3保存之。經此酸化处理的水样，可保持24小时之久。这样水样不适于悬浮性固体的測定用。

(3) 分析水中溶解氧时，最好在現場进行。这是因为水中的氧之溶解度随着水的溫度改变而变动；以及氧可能消耗在氧化水中的有机物上。並且需要用专门仪器在隔絕空气下采集水样。如果現場測定不可能时，可按下述方法处理，即加入試剂把氧固定起来，再送實驗室分析(可以保存24小时)。

溶解氧固定方法：在盛有水样的溶解氧測定瓶(簡称氧瓶)中，加入濃硫酸和2% 迭氮化鈉溶液，密塞下置水溫的条件下保存(勿使水溫升高)。或注入硫酸錳溶液及碱性碘化鉀——迭氮化鈉溶液，搖勻；靜置使沉淀沉降后，再加入酸，搖和使沉淀全部溶解。但对这样固定后的水样不得已而須較長時間保存时，特別需要防止氧滲入水样中。

(4) 測定生化需氧量时，最好在采样后立即送實驗室測定。並須在較低溫度(3~4°C)下保存。水样在室溫下放置6小时以內，生化需