

第四章 水样的测定

- 第二节 物理性质的检验
- 第三节 金属元素的分析测定
- 第四节 非金属无机物的测定
- 第五节 有机物的测定

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

天然水中污染物的种类

分 类	举 例	作 用
热致蚀物	热 灰尘、渣屑、木屑、泡沫、毛发、细菌残骸、砂粒、金属微粒	水温升高,溶解氧减少甚至到0 导致透明度、光合作用下降
致色物	色素、染料、有色金属离子	影响感官
致嗅物	硫化氢、硫醇、氨、胺、甲酸	消耗 DO,产生臭味
需氧有机物	碳水化合物、油脂、蛋白质等	生物降解消耗 DO,分解产物可能有毒
植物营养物质	NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、合成洗涤剂	产生富营养化
无机有害物	盐、酸、碱	降低水质,酸化水质
无机有毒物	氰化物	剧毒物质,在体内抑制细胞色素氧化酶的正常功能,造成组织内部窒息。对鱼类及水生生物也具有毒性
重金属	Hg、Cd、Cr、Pb、As、Zn、Cu、Co、Ni	产生毒性效应
易分解有机毒物	酯类、有机磷农药	毒性
难分解有机毒物	有机氯农药、多氯联苯(PCB)	高毒性,化学性质稳定,在环境中富集
油	石油	本身有毒,覆盖水体使得 DO 下降
病原微生物	藻类、病毒、细菌和原生动物等	传染疾病,使水体浓度增加

第二节 物理性质的检验

- 1、水温
- 2、颜色
- 3、嗅
- 4、电导率
- 5、浊度
- 6、透明度
- 7、矿化度
- 8、残渣
- 9、氧化还原电位

水温（现场进行）

常用仪器：水温计、深水温度计、颠倒温度计和热敏电阻温度计。

1、水温计法：

5分钟 测量范围：-6-41

表层水温度的测量

2、颠倒温度计法：

7分钟 测量深层水温度

装在颠倒采水器上，由主温表（观测水温）和辅温表（观测气温）构成。

颜色(colority)

真色：去除悬浮物后水的颜色；

表色：没有去除悬浮物的水所具有的颜色。

水的色度一般是针对真色而言。

1、铂钴标准比色法（或铬钴标准比色法）

标准色列：由氯铂酸钾与氯化钴（或重铬酸钾与硫酸钴）配成。

适用于：较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水。

2、稀释倍数法

适用于：受工业废水污染的地面水和工业废水。

用稀释倍数表示该水样的色度。

臭

1、定性描述法

2、臭阈值法

原理：用无臭水稀释水样，直至闻出最低可辨别臭气的浓度，用稀释倍数表示臭的阈值。

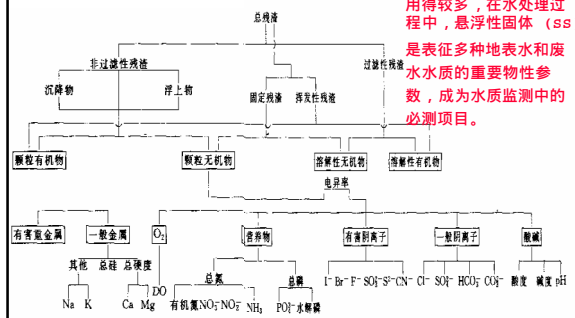
臭阈值 = [水样体积(ml)+无臭水体积(ml)] / 水样体积(ml)

电导率

常用于推测水中离子的总浓度或含盐量
电导仪

水和废水总残渣中所含的化学污染物

水体中的颗粒物分为悬浮固体和溶解性固体两种。总溶解性固体物(TDS)在给水处理中用得较多,在水处理过程中,悬浮性固体(SS)是表征多种地表水和废水水质的重要物性参数,成为水质监测中的必测项目。



浊度 (turbidity)

- **浊度**是表现水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。
- **分光光度法** (最低3度)
浊度标准溶液: 硫酸肼与6-次甲基四胺聚合生成的白色高分子聚合物。
适用于: 天然水、饮用水及高浊度水
- **目视比浊法** (最低1度)
浊度标准溶液: 硅藻土 (或白陶土)
适用于: 饮用水、水源水等低浊度水
- **浊度计测定法**
浊度测量仪
单位: FTU 和 NTU

透明度

- **铅字法**
透明度计
能清楚辨认其底部铅字的水样高度为该水的透明度
大于30cm为透明水。
主观影响较大, 取平均值。
适用于: 天然水或处理后的水。
- **塞氏盘法**
塞氏盘背光平放入水, 刚好看不到它时的水深表示透明度, 以cm为单位。
- **十字法**
玻璃筒 (具刻度) 底部放一白瓷片 (有黑色十字和四个黑点) 明显看到十字, 而看不到黑点为止。
大于1m 算透明。

矿化度 (mg/L)

重量法: 取过滤后水样于蒸发皿中, 水浴蒸干, 加 H_2O_2 并蒸干, 移至105 - 110℃ 烘箱中烘至恒重, 蒸发皿重量之差即为矿化度。

Eh值

指示电极—铂电极;
参比电极—饱和甘汞电极。
晶体管毫伏计或通用pH计。

$$Eh = E_{ind} + E_{ref}$$

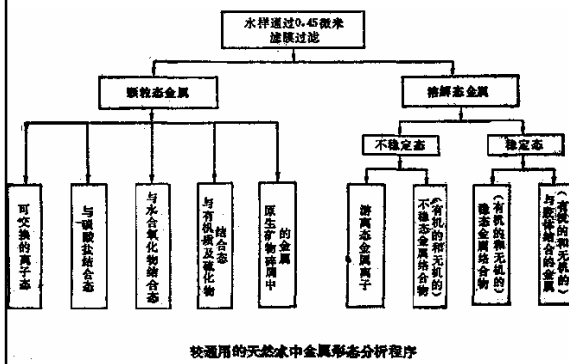
式中: Eh— 水样的氧化还原电位 (mv)
Eind—测得的氧化还原电位 (mv)
Eref—测定温度下, 饱和甘汞电极的电极电位 (mv)。

第三节 金属元素的分析测定

金属元素含量的测定与形态分析

- 1、汞
- 2、镉
- 3、铅
- 4、铬
- 5、砷
- 6、铜
- 7、锌
- 8、其他金属元素

金属元素形态分析



较通用的天然水中金属形态分析程序

原子吸收法在水环境分析应用

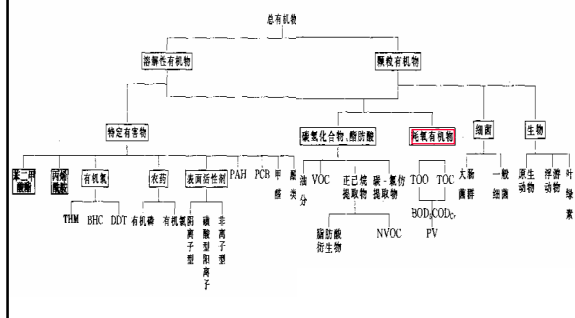
分析元素	方法	特性谱线波长/nm	方法来源	适用范围/(mg/L)
铜	直接法	324.7	GB 7476—87	0.05~5
	螯合萃取法	324.7	GB 7476—87	1~50 (μg/L)
锌	直接法	213.8	GB 7476—87	0.05~1
	直接法	283.3	GB 7476—87	0.2~10
铅	直接法	283.3	GB 7476—87	10~200
	直接法	228.8	GB 7476—87	0.05~1
镉	直接法	228.8	GB 7476—87	1~50 (μg/L)
	直接法	766.5	GB 11904—89	0.05~4
钾	直接法	589.0	GB 11904—89	0.01~2
钠	直接法	422.7	GB 11905—89	0.1~6
钙	直接法	285.2	GB 11905—89	0.01~0.6
镁	直接法	328.1	GB 11907—89	0.03~5
铁	直接法	248.3	GB 11911—89	0.03~5
锰	直接法	279.5	GB 11911—89	0.01~3
镍	直接法	232.0	GB 11912—89	0.05~5
汞	冷原子吸收	253.7	GB 7468—87	0.1μg/L 以上

第四节 非金属无机物的测定

- 1、酸度和碱度
- 2、PH值
- 3、溶解氧
- 4、含氮化合物
 - 氨氮
 - 亚硝酸盐氮
 - 硝酸盐氮
 - 凯氏氮
- 5、氰化物
- 6、氟化物
- 7、硫化物
- 8、其他非金属无机物

第五节 有机物的测定

水和废水中所含的有机物



耗氧有机物测定

- 由于水或废水中有机物种类繁多，在实际工作中一般采用下列“非专一性参数”来作为水中耗氧有机物的指标：
- 氧参数：
 - 化学需氧量(COD)
 - 高锰酸盐指数(PV)
 - 生物化学需氧量(BOD)
 - 总需氧量(TOD)
- 碳参数：总有机碳量(TOC)

部分工业废水和城市污水中BOD与COD的含量

	BOD ₅	COD _{Cr}
石油加工厂	200~250	75~200
油页岩石油厂	—	700~7000
焦化厂	1420~2070	5245~7778
皮革厂	220~2250	—
造纸厂	—	2077~2767
腈纶生产		
1) 饱和塔	880	1856
2) 解析塔	815	2660
印染厂	350	1100
化纤厂		
1) 酸性废水	50	108
2) 碱性废水	180	211
城市污水	83~65	111~162

(1) 对于单一化合物

- 可以通过化学反应方程进行计算，求得其理论需氧量(ThOD)或理论有机碳量(ThOC)。
- 以1mg/L的邻苯二甲酸氢钾纯水溶液为例：

$$2\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 + 15\text{O}_2 = 16\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$$
 - ThOD=1.175mg/L
 - ThOC值相当于0.47mg/L
- 对浓度为1mg/L的邻苯二甲酸氢钾的纯水溶液：

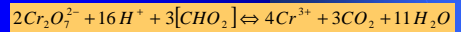
$$\text{ThOD} / \text{ThOC} = 1.175 / 0.47 = 2.5$$

(2) 对于多种有机化合物

- 在水中发生的氧化反应，则可通过如下的实验方法测定。
 - 如果是借助生物作用进行的，则经实验测定的需氧量为BOD；
 - 如果是借助强化学氧化剂通过化学反应进行的，则经实验测定的需氧量为COD；
 - 如果是借助于干法燃烧而进行的，则根据燃烧过程中消耗氧气量测定值即可计得TOD值。

(一) 化学需氧量 (COD)

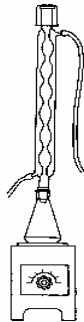
- 1、重铬酸钾法 (COD_{Cr})
 - (1) 原理：在强酸性水样溶液中加入催化剂，用重铬酸钾氧化水样中还原性有机物（也包括还原性无机物），过量的重铬酸钾用试亚铁灵作指示剂，以硫酸亚铁铵回滴，根据其用量计算出COD_{Cr}值。



$$COD_{Cr} (mgO_2 / L) = \frac{(V_0 - V_1)C \times 8}{V_a} \times 1000$$

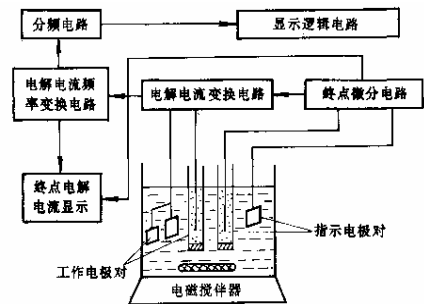
实际测定过程 (标准分析法)

水样 20mL (若样品含亚硝酸盐) 于锥形瓶中
 → HgSO₄ 0.4g (水样中含 Cl⁻ 时才有此步)
 摇匀
 → 0.025mol/L (1/8 K₂Cr₂O₇) 2.00mL
 沸水浴加热
 摇匀 → 装上回流装置 (见 14-17)
 → 自冷却管上口加入 Ag₂SO₄、H₂SO₄
 溶液 30mL (催化液)
 摇匀
 → 回流加热 2h
 冷却
 → 自冷却管上口加入 80mL 水于反应液中
 取下锥形瓶
 → 加试亚铁灵指示剂 3 滴
 用 0.1mol/L (CNH₄)₂Fe(SO₄)₂ 标准液滴定
 终点由黄绿色变成红棕色



(2) 进展

- 恒电流库仑 COD 测定仪工作原理



法拉第电解定律的数学表达式为：

$$W = \frac{It}{96500} \times \frac{M}{n}$$

- 设前者需电解时间为 t_0 ，后者需 t_1 ，则据法拉第电解定律可得：

$$W = \frac{I(t_0 - t_1)}{96500} \times \frac{M}{n}$$

- 设水样 COD 值为 $C_x (mg/L)$ ；水样体积为 $V (mL)$ ，
 则 $W = \frac{VC_x}{1000}$ ，代入上式，经整理后得：

$$C_x = \frac{I(t_0 - t_1)}{96500} \times \frac{8000}{V}$$

2、高锰酸盐指数 (PV)

- 通常用以表征地表水、生活污水和饮用水中所含耗氧物的数量。用 mgO_2 / L 作为量值单位。
- 按测定介质可分为：
 - 酸性高锰酸钾法
 - 碱性高锰酸钾法

标准的酸性分析法测定

取水样100mL(原样或经稀释)于锥形瓶中

→ (1 + 3) H₂SO₄ 5mL

混匀

→ 0.01mol/L 高锰酸钾标准液 ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) 10.0mL

沸水浴30min $5MnO_4^- + 12H^+ + 5[CH_2O] \rightleftharpoons 4Mn^{2+} + 5CO_2 + 11H_2O$

→ 0.0100mol/L 草酸钠标准液 ($\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄) 10.00mL

退色 $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

→ 0.01mol/L 高锰酸钾标准液回滴 (V₁)

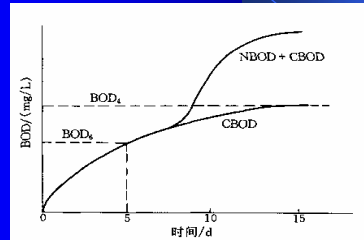
终点微红色

$$PV(mgO_2/L) = \frac{[(10 + V_1)K - 10]C \times 8 \times 1000}{100}$$

V₁—滴定水样时, KMnO₄耗用量 (mL) ; K—KMnO₄溶液的校正系数 ;
C—草酸钠标准溶液浓度 (mol/L) ; 8—氧的换算系数。

(二) 生物化学需氧量 (BOD)

1、BOD测定中的生物学原理



● BOD曲线—用以表征水中细菌的需氧动力过程

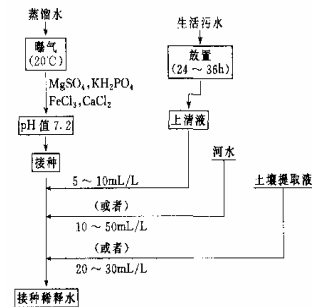
2、BOD₅的测定方法

- **标准稀释法** 本方法是按预计的水样 BOD₅值, 向水样加入含各种无机营养物且 pH=7.2 的好氧稀释水, 取稀释后的水样两等份, 一份测定其当天的溶解氧值, 另一份在 20℃ 培养箱中培养 5 天, 测定期满后的溶解氧值。根据前后两溶解氧值之差, 按下式计算出 BOD₅ 值:

$$BOD_5(mgO_2/L) = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

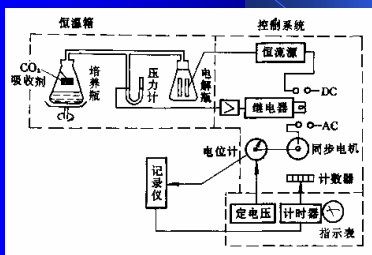
标准稀释法测定过程

a. 接种稀释水的配制



电量法

- 该法是使用气压计库仑式 BOD 测定仪的一种仪器分析法。



检压库仑式 BOD 测定仪组件和结构示意图

检压库仑式 BOD 测定仪工作原理

- 在 BOD 测定时间内由于电解产生的氧量就相应于水样的 BOD 值, 可按下式求出:

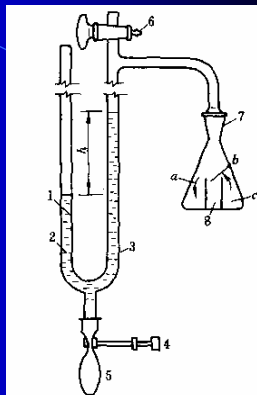
$$W = \frac{It}{96500} \times \frac{M}{n}$$

$$O_2(g) = \frac{It}{96500} \times \frac{32}{4} = \frac{8It}{96500}$$

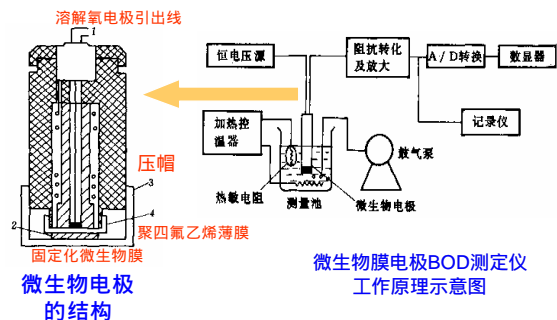
测压法

● 压差式BOD测定仪示意图

- 1—压力计内液体；
- 2—外管，3—内管；
- 4—螺丝夹；5—储液器；
- 6—三通旋塞；
- 7—反应瓶；
- 8—装置KOH的中心槽
- a—消耗氧；
- b—放出CO₂；
- c—培养基或酶



微生物传感器法

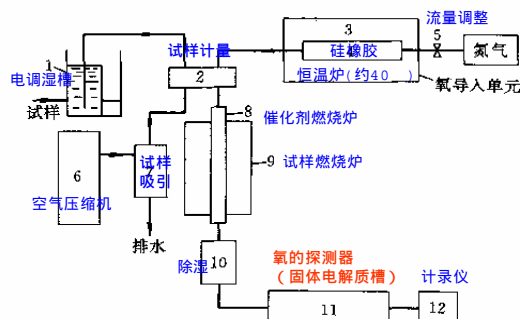


(三) 总需氧量(TOD)

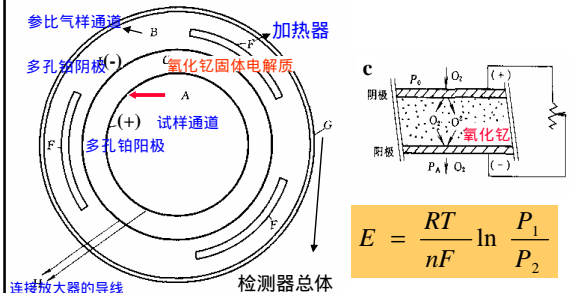
- 原理 TOD测定仪在高温(900℃)、Pt催化剂条件下测定总需氧量，此时发生的氧化反应：

反应式	氧化率 (%)	反应式	氧化率 (%)
$Org-C + O_2 \rightarrow CO_2$	95~100	$Org-S + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	78
$Org-H + O_2 \rightarrow 2H_2O$	95~100	$SO_3^{2-} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	75
$Org-N + O_2 \rightarrow 2NO$	95	$N_2 + O_2 \rightarrow \text{不反应}$	

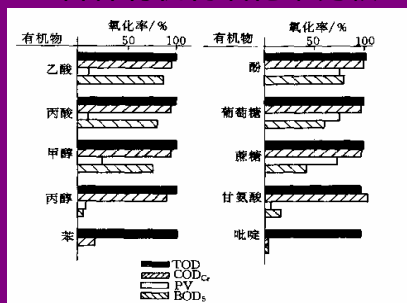
自动间歇注入方式TOD测定仪的组件和结构示意图



浓差电池型的电化学氧传感器的结构和工作原理



各种有机物氧化率比较

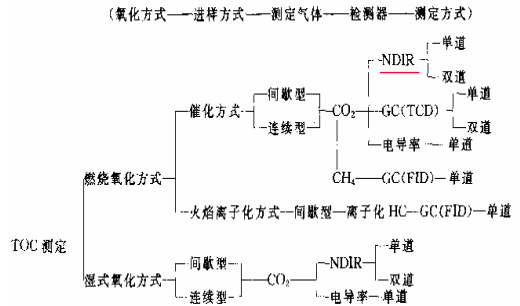


各耗氧参数在数值上的关系：
 $ThOD > TOD > COD_{Cr} > (PV, BOD_5)$

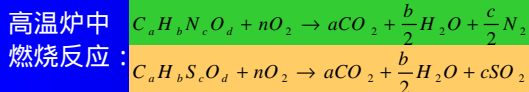
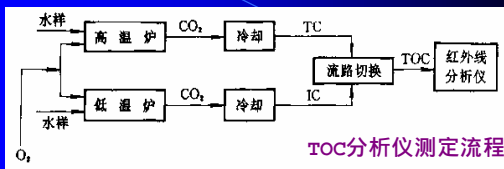
(四) 总有机碳量 (TOC)

- 总有机碳是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标。TOC是通过直接测定水样中存在有机污染物的含碳量来表示其污染程度的方法。可分为两类：
- 干式燃烧氧化法**：是使水样在有氧气和催化剂存在的条件下高温燃烧，以测定燃烧产物 CO_2 的量来定量水样中有机物的含碳量。
- 湿式氧化法**：在水样中加入化学氧化剂($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)，并在加热或在附加紫外线辐射条件下，使水样中有机物分解为 CO_2 ，再通过定量 CO_2 来求得TOC值。
 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + \text{O}_2 \cdot$ (新生态氧)
 - $\text{C}_n\text{H}(2n+2) + (3n+1)\text{O} \cdot \rightarrow n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$

两种测定方式的实施过程



燃烧氧化—非色散红外吸收法



低温炉中燃烧反应：

