

聚合温度对聚马来酸酐的分子量和产率有很大的影响。聚合温度一般控制在  $80^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。聚合用的引发剂一般为马来酸酐量的 8% 左右。聚合体系中的水分应尽量减少,溶剂及其用量,马来酸酐的原料质量对聚合反应也有一定的影响。水解过程中,聚马来酸酐结构中有 60% ~ 70% 的酸酐被水解为羧基。

HPMA 作为水处理的阻垢分散剂,特别是能有效阻止和分散碳酸钙微晶,在高 pH 值下也有良好的阻垢分散性能。沉积的垢层常呈软垢或极软垢的形态,易被水流冲洗掉。与锌盐配合使用,可作为阻垢缓蚀剂。HPMA 安全无毒,能为生物所降解,对环境生态没有不良的影响。水解聚马来酸酐的阻垢效果和耐温性能大多数场合均优于聚丙烯酸。

(2) 水溶性共聚物:近年来,共聚物阻垢分散剂一直是循环冷却水处理药剂研究的热点。由于大多数共聚物结构中不仅含有羧基,而且含有羟基、酯基、磺酸基或膦酸基等亲水性基团,因此共聚物的阻垢分散性能远比水溶性均聚物优异。

共聚物的结构和性能之间有着密切的联系,研究者可以通过选择官能团、设计单体摩尔比和分子量的控制等来制备特殊工况条件下的专用聚合物,开发了一系列水溶性共聚物阻垢分散剂。从早期的均聚物(如聚丙烯酸 PAA),发展到二元共聚物(如马来酸/丙烯酸共聚物 AA-MA、丙烯酸/丙烯酸羟丙酯共聚物 AA-HPA、丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸共聚物 AA-AMPS)、三元共聚物(如马来酸/丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸类三元共聚物等),品种也在不断增多。

(a) 丙烯酸/丙烯酸羟丙酯共聚物。在作为水处理剂的该共聚物中,丙烯酸单体与丙烯酸羟丙酯单体摩尔比为 3:1 ~ 1:2,平均分子量为  $10^3 \sim 5 \times 10^4$ ,具有良好的水溶性,但当丙烯酸羟丙酯的含量增大时,水溶性降低。

以过硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作引发剂,异丙醇作分子量调节剂,由丙烯酸  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$  和丙烯酸羟丙酯  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}$

(OH)CH<sub>3</sub> 共聚制得。

工业商品以日本栗田公司的 T-225 和 Betz 水处理公司 Betz2020 为代表。该品广泛用作冷却水系统的阻垢分散剂,对抑制磷酸钙垢、铁氧化物沉积十分有效。添加量 10mg/L,可抑制 96%磷酸钙沉积,可分散 83.2%氧化铁垢,并能分散 84.7%粘土及油垢。

(b) 马来酸(酐)/丙烯酸共聚物。在马来酸(酐)/丙烯酸共聚物(MA-AA)中,马来酸(酐)单体与丙烯酸单体摩尔比为 95:5~50:50,平均分子量为 4 000 左右。本聚合物为白色易粉碎的固体,可溶于水,其水溶液为淡黄色。

在甲苯中,加入过氧化二苯甲酰(或偶氮异丁腈)作引发剂,由顺丁烯二酸酐与丙烯酸共聚水解后制得。

低分子量马来酸(酐)/丙烯酸共聚物对抑制硫酸钙垢十分有效。例如,将含 12 000mg/L 硫酸钙的盐水在搅拌下加热至 95℃,加入本品 20mg/L,4h 后有 94.2%硫酸钙维持水溶液状态,48h 后仍有 94.1%。而不加本品控制,4h 后仅有 27.2%硫酸钙保持水溶液状态,72.8%硫酸钙形成水垢并沉积;48h 后只剩 25%硫酸钙维持水溶液状态。

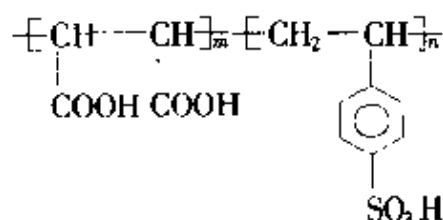
(3) 含磺酸(盐)共聚物:在水处理剂长期的研究和应用过程中,研究者们发现:如果共聚物链上既有强酸基团,又有弱酸基团,并且处于适当的比例,则这种共聚物对阻止磷酸钙垢的沉积最为有效,同时对 Zn<sup>2+</sup> 有着很好的稳定作用。聚合物的弱酸基团与结晶的活性阳离子点相结合,而强酸基团则仍保留离子化状态,以有助于聚合物/结晶加合体的溶解性能与分散能力。

在众多的共聚物阻垢分散剂中,含有磺酸基团的共聚物因其卓越的性能引起广泛关注。含磺酸(盐)类共聚物不受水中金属离子的影响,对于 CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MgCO<sub>3</sub> 等水垢,尤其是磷酸钙、铁垢、锌垢有良好的抑制作用,并能有效地分散颗粒物,阻止由于均聚物与水中钙离子等反应产生的难活性聚合物——钙凝胶,对有

机膦酸有协同增效作用。因而含磺酸(盐)的二元共聚物 and 三元共聚物作为高效水处理剂不断被开发,应用越来越广泛。

(a) 马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物:

马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物的结构式如下:



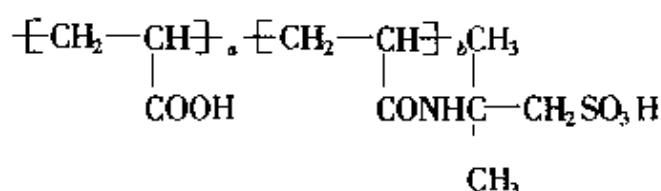
共聚物组成摩尔比  $m:n$  为  $1:2 \sim 4$ , 最好是  $1:3$ , 分子量为  $4\,000 \sim 6\,000$ 。在此范围内, 马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物水溶性和耐热性均佳。

马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物的合成方法有两种: 一是用过氧化二苯甲酰作引发剂, 在二甲苯溶剂中将苯乙烯与马来酸(酐)于  $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  进行共聚, 然后直接磺化。磺化有氯磺酸磺化法、发烟硫酸磺化法及三氧化硫磺化法, 有的将共聚物转化为水溶性盐后再磺化; 二是苯乙烯单体先磺化然后与马来酸(酐)共聚, 得到的共聚物中磺酸含量大, 分布较均匀。

该共聚物广泛用于冷却水和锅炉水系统中, 用来抑制磷酸钙、碳酸镁、硅酸盐和铁氧化物等垢的形成和沉积, 当与有机膦酸盐配合使用时, 有明显的增效作用。例如,  $2\text{mg/L}$  的 HEDP 阻垢率为  $86.3\%$ ;  $2\text{mg/L}$  马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物单用时阻垢率为  $86.9\%$ ; 而总投加浓度为  $2\text{mg/L}$ , 配合使用  $(1:1)$  时, 阻垢率达  $100\%$ 。

(b) 丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸共聚物(AA-AMPS 共聚物):

AA-AMPS 共聚物的结构式如下:



用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作引发剂,由丙烯酸和 2-丙烯酰胺基-2 甲基丙基磺酸共聚制得。在磺酸单体的选择上,美国 Calgon 公司做了大量的工作,选择了很多磺酸单体制备共聚物,并测试其阻垢分散性能以对单体进行评价,结果表明 2-丙烯酰胺基-2 甲基丙基磺酸为上品。上世纪到 80 年代,Calgon 公司推出了 TRC-233,成为广泛应用的阻垢分散剂。在高温、高碱度、高硬度、高 pH 值条件下,该种阻垢分散剂对水中碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙、氢氧化铁等沉积物有良好的抑制和分散作用,而且水解率低,尤其适用于全有机系配方,在高硬度和高 pH 值的循环冷却水中应用。

此外,美国 Rohm-Hass 公司于 80 年代后期开发了 AA-EA-AMPS 共聚物,Nalco 公司开发成功了 AA-VS-VA 含乙烯磺酸单体的共聚物等等。国内类似产品工业化应用效果亦十分显著。

### 7.3.2.3 阻垢分散剂的作用机理

由于阻垢分散剂常用的品种多属于阴离子型,故本书主要讨论阴离子型阻垢分散剂的作用机理。

#### 1) 凝聚与随后的分散作用

形成垢层的碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等小晶体质点,在成垢过程中首先需要在水溶液中不断相互碰撞,并按严格的晶格次序排列,由晶核逐步成长为大晶体;若晶核(或小晶体质点)与金属传热面不断碰撞,也可在金属表面按晶格次序排列生长而形成垢层。

阴离子型阻垢剂在水溶液中可以解离成负离子,聚丙烯酸负离子与水溶液中的碳酸钙微晶体碰撞时,首先发生物理吸附和化学吸附过程,吸附的结果使微晶体表面形成了一个双电层,见图 7-17。



图 7-17 晶体微粒双电层示意图



图 7-18 晶体之间的静电斥力示意图

当一个聚丙烯酸负离子和两个或多个碳酸钙等微晶体吸附时,可以使这些微晶体带上相同的电荷,它们之间就有了静电斥力,从而阻碍了它们之间的碰撞和形成大晶体,也阻碍了它们和金属传热面之间的碰撞和形成垢层。见图 7-18。这就是聚丙烯酸负离子对晶体粒子的凝聚作用,凝聚作用使得水溶液中的微晶体吸附在聚丙烯酸分子的链上,也就是把有成垢可能的微晶体在一定程度上聚集起来。

当这种吸附产物又碰到其他聚丙烯酸分子时,或者说吸附产物扩散到聚丙烯酸相对浓度比较高的区域时,还会把已吸附的粒子交给其他聚丙烯酸分子,最终呈现出平均分散的状况。这就是聚丙烯酸负离子对晶体粒子凝聚作用后的分散作用。见图 7-19。



图 7-19 凝聚与分散作用示意图

这种凝聚和随后的分散作用,就使得有成垢可能的微晶体稳定地悬浮在水溶液中,既阻碍了晶体粒子彼此间的碰撞,也阻碍了晶体粒子和金属表面的碰撞,这样也就抑制了垢层的增长。这种作用相应地减少了垢层形成所需要的晶核数目,也降低了碳酸钙的结晶速度,并使这些晶体保持在非常小的颗粒状态,扩大了晶体与水的接触面,从而提高了晶体的溶解性能。

凝聚与分散作用的大小和以下的因素有关:

(1) 聚电解质本身的扩散程度。这不仅决定于聚电解质的类型,还决定于它的分子量。显然,分子量越大扩散程度就越小,分散效果也会发生变化。

(2) 介质 pH 值的影响。介质 pH 值不同,聚电解质呈现的性质也不同,分散和凝聚的程度亦有差异。

(3) 聚电解质对吸附粒子吸附能力的大小。不同类型的聚电

解质对同类晶体颗粒的吸附能力是不同的,对同类晶体颗粒的吸附能力更不相同。聚电解质的官能团与碳酸钙等晶体的表面氧原子之间形成了氢键,可以提高粒子如碳酸钙晶体或粘土粒子的表面电荷密度,增加了粒子间的相互排斥力。如水中含有足够数量的聚合物,固体粒子表面对聚合物的吸附密度就很高,就能使粒子在水中呈分散状态。见图 7-20。

## 2) 晶格歪曲理论

聚羧酸型阻垢剂不仅有凝聚和分散作用,还有使结晶在生长过程中发生晶格歪曲的作用,从而阻碍了金属传热面上垢层的沉积,改变垢层的形态。

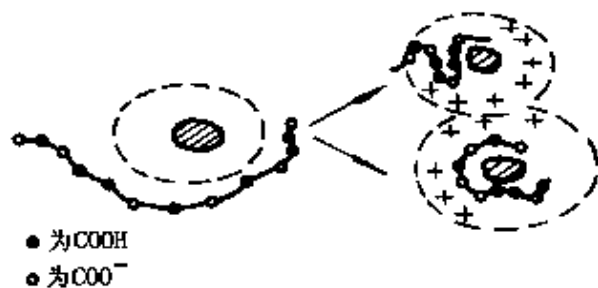


图 7-20 聚合物使水中固体微粒呈分散状态

晶格歪曲作用主要是由于聚电解质(如聚羧酸的羧基等)的官能团对金属离子具有螯合能力,因而可干扰无机垢的结晶生长过程,而使结晶不能严格按正常晶格排列生长,形成了不规则的或有较多缺陷的晶体,即发生了所谓的晶格歪曲现象。这种晶格歪曲作用与有机磷酸的阻垢作用相似,生成的垢层不是硬垢而是软垢,在一定速度的水流冲刷下或温度的变化下,这些泥浆化的软垢比较容易被水冲走排掉。

## 3) 再生自解脱膜假说

有人认为聚丙烯酸等分散阻垢剂能在金属传热面上形成一种与无机晶体颗粒共同沉淀的膜,当这种膜增加到一定厚度后,会在传热面上破裂并带着一定大小的垢层离开传热面。由于这种膜的不断形成和不断破裂,使垢层的生长受到抑制,这种假说称为“再生自解脱膜”假说,它可以解释聚电解质的消垢作用,还可以说明为什么聚丙烯酸等对已经结垢的热交换器有较好的清洗效果。

### 7.3.3 作为缓蚀阻垢剂的天然有机化合物

自 1995 年环境保护与可持续发展成为我国的基本发展战略后,研究开发绿色水处理剂就成为工业水处理研究的热点和重要的发展方向之一。大多数合成共聚物尽管毒性较低,但不易为生物降解,可能不久将面临环境限制的严峻挑战。这样,最早作为缓蚀阻垢剂使用的天然有机化合物又为水处理研究者们所关注,成为解决环境污染问题的途径之一。主要的研究品种有葡萄糖酸钠、淀粉、单宁和木质素及其改性化合物,现分别简单介绍如下。

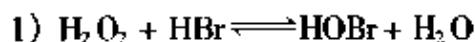
#### 7.3.3.1 葡萄糖酸钠

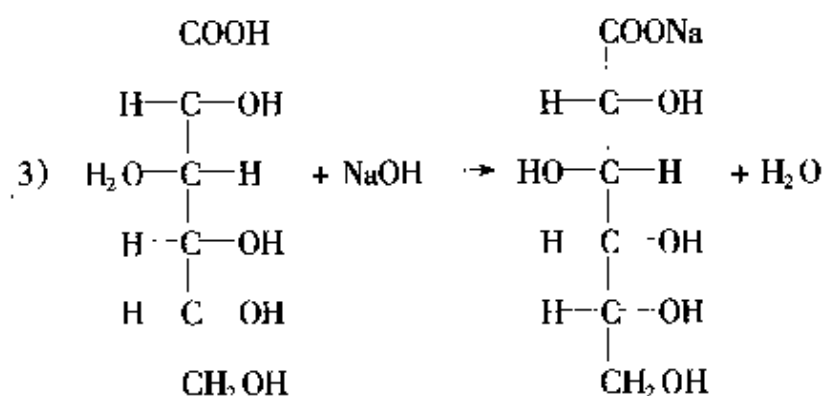
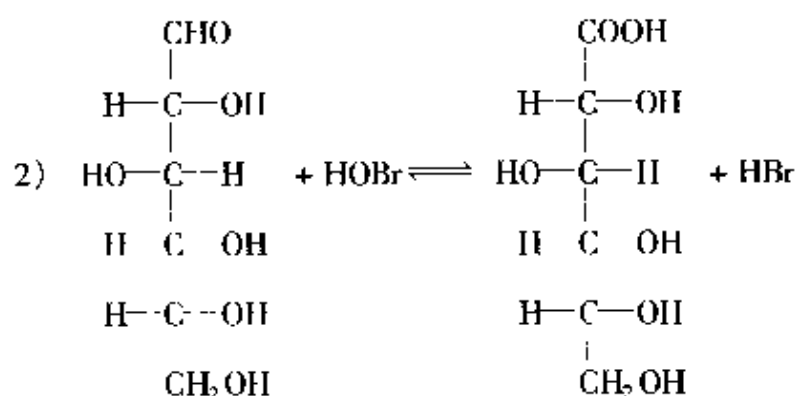
葡萄糖酸钠是使用已久,近年来又重新研究开发的一种多羟基羧酸型的缓蚀、阻垢剂。它在水溶液中对  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等有极好的络合能力,并对这些离子的许多盐类也有很好的去活化作用。因此,它既能阻垢也能缓蚀,作为循环冷却水系统的一个水处理剂使用时,它表现出优异的特性。近年来,国外很多水处理剂的配方都含有葡萄糖酸钠的组分。

葡萄糖酸钠还可用作低压锅炉的炉内水处理药剂、内燃机冷却水系统的水处理药剂、钢铁表面处理剂、水泥的强化剂等。

葡萄糖酸钠作为水处理剂使用时,也是一种溶解限量药剂。它还有如下几个特点:① 葡萄糖酸钠可以和许多缓蚀剂配合而呈现协同效应;② 在一定温度范围内,其缓蚀率随温度升高而增加;③ 无环境危害,价格低廉。

葡萄糖酸钠的合成有电解法、发酵法和氧化法等,我国大都采用化学催化氧化法一次溴酸氧化法生产:

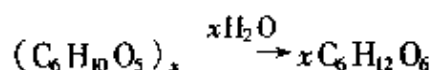




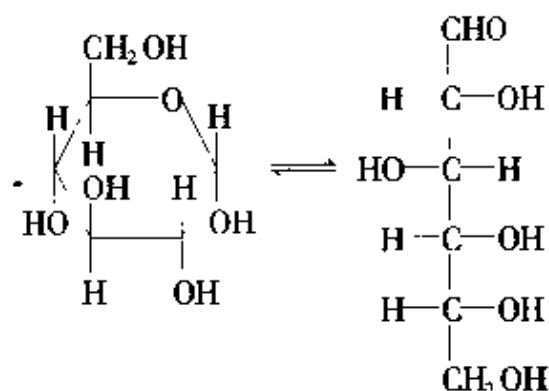
### 7.3.3.2 淀粉

淀粉是由许多葡萄糖分子单位组成。淀粉一般含有 200 ~ 10 000 个葡萄糖单位,分子量可高达百万。淀粉水解可得一系列中间产物,但最后都能得到葡萄糖。

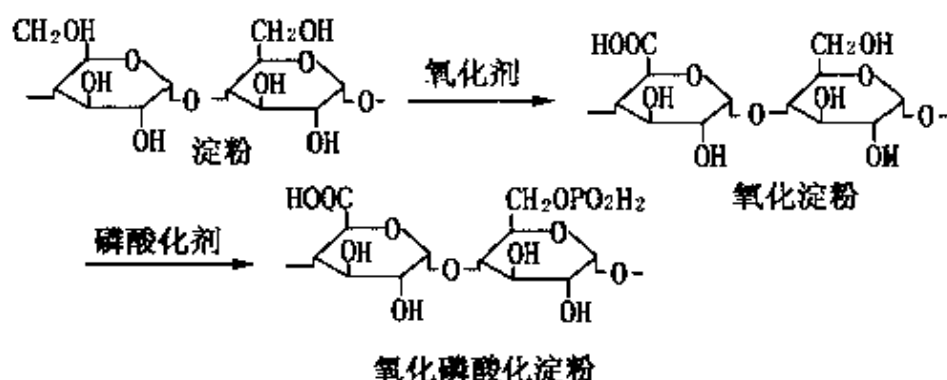
葡萄糖是多羟基化合物。淀粉可以看作是由许多葡萄糖分子相互脱水缩合而成的产物,因此淀粉也是一种多羟基的高分子化合物。由于分子中大量羟基的存在,这些羟基对水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  会发生一定的作用,而起到稳定水质的效果。例如,它们的阻垢作用可能就在于和  $\text{Ca}^{2+}$  的相互作用发生络合增溶以及干扰了碳酸钙晶格的正常生长的缘故。







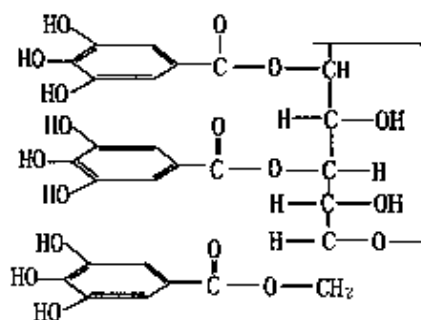
对淀粉进行加工,制备成缓蚀阻垢剂是特别值得注意的动向。日本早在上世纪 80 年代初就进行了这方面的开发工作,我国在 80 年代后期也进行了这方面的研究,主要是将淀粉进行部分氧化并进行部分磷酸酯化,使淀粉分子链上既有部分羧基又具有部分磷酸基,这样就使改性淀粉既具有缓蚀性能,又大大提高了阻垢性能。



OPS 的分子量约在十几万至几十万,它的缓蚀性能接近有机磷酸酯,阻垢性能接近聚丙烯酸钠。目前 OPS 正在开发之中,它的最大的优点就是充分利用农副产品,价格低廉,能提供一定的缓蚀阻垢性能,又没有任何的排放污染问题。在要求不大高的水处理系统,OPS 是很有竞争能力的。OPS 对  $\text{CaCO}_3$  的阻垢效果明显,当投加 5mg/L 的 OPS,其阻垢率可以达到 92%;而在相同条件下,5mg/L 水解聚马来酸酐的阻垢率仅为 85%。

### 7.3.3.3 单宁

单宁是可以从某些植物(如五倍子等)中提取加工而得的天然产物。分子结构比较复杂,单宁是具有一种没食子酚的葡萄糖酐,可用如下的分子结构表示:



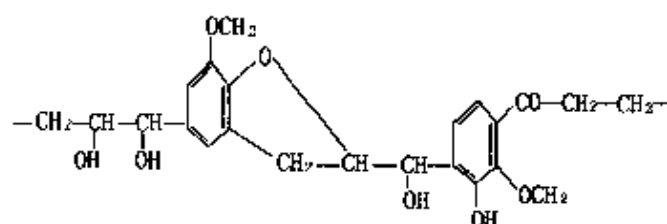
它也是较早就应用的缓蚀阻垢剂,对碳酸钙有较好的稳定性,因此它不仅用于冷却水处理,更多地还用在蒸汽发生器的水处理中。

它的分子结构中有大量的羟基和部分水解后所产生的羧基,因此可能和多种金属离子螯合,从而减少了碳酸钙等在热交换器管壁上的沉积,也能起到较好的分散作用。单宁在钢材表面能与铁离子或氧化铁反应生成一种保护膜,抑制碳钢的腐蚀。此外,单宁对硫酸盐还原菌还有一定的杀菌作用。

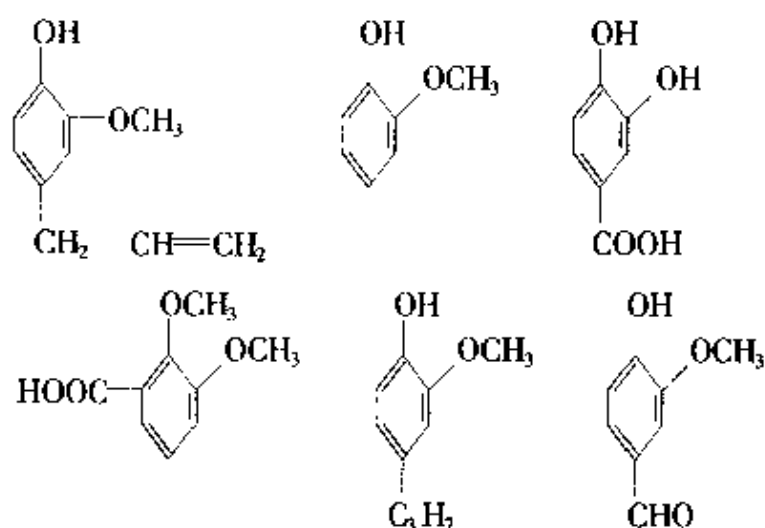
单宁同时兼有一定程度的阻垢、缓蚀和杀菌作用。因此,目前用单宁作为组分之一的水处理剂的复合配方重新受到重视。单宁为浅白色或淡棕色的无定形粉末,在  $210^{\circ}\text{C} \sim 215^{\circ}\text{C}$  分解。推荐使用的 pH 值范围是 6~8,使用的浓度为 50mg/L 左右。

### 7.3.3.4 木质素

木质素是存在于植物纤维中的一种芳香族高分子化合物,其组成复杂,它的单体结构目前仍然没有完全搞清楚,有人推测它可能具有下列结构:



当它进一步水解可得到下列化合物：



木质素具有与单宁相似的阻垢和分散作用。对循环冷却水系统的碳酸钙沉积的分散作用,以木质素磺酸钠为好。木质素磺酸盐是分子结构中具有磺酸基的化合物,它的溶解度较木质素大得多,分散效果也比木质素好得多。由于它是造纸工业的副产物,故具有来源方便、价格低廉、没有污染等优点,足以和人工合成的缓蚀、阻垢剂媲美。但是,它的最大缺点是组成不稳定,性能常常会有波动。

## 7.4 杀菌灭藻剂(杀生剂)

杀生剂是另一类重要的水处理药剂。

目前工业循环冷却水系统中,微生物产生的障碍比较突出。微生物在管壁上的生长繁殖,使水质恶化,也大大增加了水流的阻力,引起管道的堵塞,还严重地降低了热交换器的传热效率,甚至

造成垢下腐蚀,以致使管道穿孔,设备报废,发生停产检修等等事故。

藻类在凉水塔和凉水池等部位的大量繁殖,也常造成配水板堵塞,甚至造成填料架被压垮的事故。因此微生物所引起的腐蚀、粘泥、结垢和堵塞是十分普遍又非常严重的问题。为了控制微生物生长及其造成的危害,就必须投加杀菌灭藻剂、污泥剥离剂等。虽然这些药剂多数具有强烈的杀生作用,但它们对人和哺乳动物,特别是水生动物,如鱼类等,往往也有很大的毒性。在当今环境污染控制日益严格的情况下,许多杀生剂的使用受到了限制。另外,使用杀生剂还必须考虑在循环冷却水运行的条件下,和其他水处理剂是否能共存而不影响药效,以及长期使用后是否会使菌藻产生抗药性等问题。因此,选用何种杀生剂最为有效,是很值得研究的问题。

#### 7.4.1 杀生剂的分类

关于循环冷却水系统中危害最大的菌藻及其特征可见表 7-11。

表 7-11 微生物的种类及特征

微生物种类		特 征
藻 类	蓝藻类 绿藻类 硅藻类	细胞内含有叶绿素,可以进行光合作用。在含有氮源、磷源、钾源的水中,在阳光直接照射下能迅速繁殖,在冷却塔、凉水池中常见
细菌类	硫细菌	依靠水中的硫或硫化物氧化成硫酸所放出来的能量,维持其生命,危害极大
	硫酸盐还原菌	厌氧菌类,它能将硫酸盐还原成硫化物,造成危害极大的点蚀
	铁细菌	依靠亚铁离子氧化成高铁离子所放出来的能量来维持生命,极易使器壁产生点蚀孔
	硝化细菌	能将氨等氧化成亚硝酸盐或硝酸盐
真菌类	各种真菌	在木质冷却塔中可导致木材严重损坏
原生动物	各种原生动物,如钩刺斜管虫、纵长膜袋虫等。	原生动物以捕食细菌或藻类为主,在冷却塔壁或热交换器的封头、管束间都有存生,产生粘泥,堵塞管道

在循环冷却水系统中,无论藻类、细菌类或真菌类,它们的生长或繁殖都需要特定的生活条件。例如,需要碳源、氮源、磷源、一些无机离子、一些代谢物(维生素、氨基酸)、生命过程的能量来源和温度等等,只要切断某些生活条件,那么这些微生物的生存和繁殖就会受到抑制,甚至死亡。但在循环冷却水系统中,具有微生物生存和繁殖的一切良好条件。因此要抑制这些微生物的繁殖,最有效的手段还是投加药剂,即杀生剂。从杀灭微生物的程度将杀生剂分成两类:

(1) 微生物杀生剂。这是杀生作用很强的化学药剂,它们能在短时间内产生各种生物效应,能够真正杀死有关的微生物。一般而言,它们大都是强的氧化剂,常以冲击性的方式(例如,一次加入大剂量药剂)加入循环冷却水系统之中,毒性一般比较大。

(2) 微生物抑制剂。这类药品不能大量地杀死在循环冷却水中的微生物,而是阻止它们的繁殖,不使其发展到出现系统障碍的水平。这类药剂的毒性比杀生剂类要小。

根据杀生剂的化学成分,可以分成无机杀生剂和有机杀生剂两大类。例如,氯、溴、二氧化氯、臭氧和次氯酸钠等属于无机杀生剂;氯酚类、季铵盐类、氯胺类和大蒜素等则属于有机杀生剂。

按药剂杀生的机制来分,一般可分成氧化型和非氧化型杀生剂两大类。例如,氯、次氯酸钠、溴、臭氧和氯胺等为氧化型杀生剂;季铵盐、二硫氰基甲烷和大蒜素等属于非氧化型杀生剂。

#### 7.4.2 氧化型杀生剂

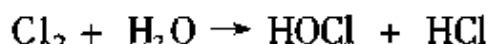
氧化型杀生剂一般都是较强的氧化剂,能使微生物体内的一些和代谢有密切关系的酶等结构发生破坏而杀灭微生物。

##### 7.4.2.1 氯

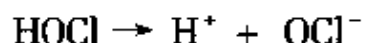
氯是最常用的杀菌剂。由于它具有价格低廉、杀菌有效、使用方便等优点,至今仍为许多工厂所应用,我国大部分地区的饮用水

都采用氯气进行消毒杀菌。但是,氯在消毒过程中,可能使水中微量的有机化合物氯化,氯代化合物有毒性,甚至有潜在的致癌危险。因此,许多国家在饮用水中不使用氯,而改用其他药剂,如二氧化氯、臭氧等。

氯溶解在水中,和水发生化学反应,生成次氯酸和氯化氢。杀菌作用主要是依靠具有强氧化能力的次氯酸:



据测定,上述反应在 0℃ 时,不到 1 秒钟就能使溶解在水中的氯几乎全部转化为次氯酸。生成的次氯酸在极性水分子的作用下又进一步发生电离:



电离程度取决于溶液的 pH 值。从图 7-21 可以看出,一般 pH 值在 6.5 ~ 9.0 的范围内发生强烈电离;而当 pH 值小于 6.5 时,游离氯几乎完全是以次氯酸形式存在。

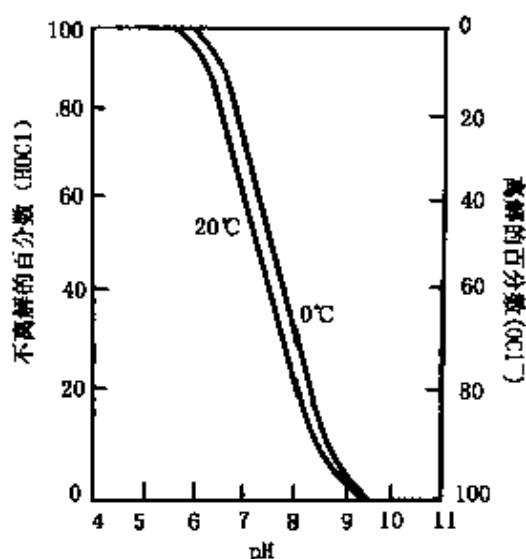


图 7-21 溶液 pH 值对 HOCl 电离的影响

如果 pH 值大于 7.5, 电离产生的  $\text{H}^+$  离子就会被中和, 因此会加速次氯酸 (HOCl) 的电离, 从而又会加速氯的水解。这样就会使投加的氯很快被消耗, 而在水中遗留较多的次氯酸根 ( $\text{OCl}^-$ ) 离

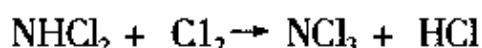
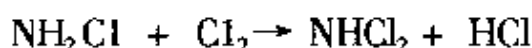
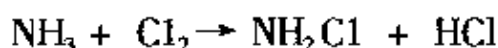
子。人们在实践中发现:随着溶液 pH 值的升高,氯的杀菌效果下降;相反,只有 pH 值下降,使 HOCl 的电离受到抑制,才能发挥良好的杀菌效果。

HOCl、OCl<sup>-</sup> 离子称为有效氯,一般认为起杀菌作用的主要是 HOCl,其杀菌作用是 OCl<sup>-</sup> 离子的 20 倍以上,主要是因为 HOCl 的分子量很小且为电中性分子,因而能够很快扩散到带负电荷的细菌表面,并透过细胞壁进入细菌体内,发挥其氧化作用并破坏细菌中的酶。由于细菌的养分要经过酶的作用才能吸收,酶被破坏,细菌也就死亡。一般来说,只要在循环冷却水中保持 0.5 ~ 1mg/L 的余氯,那么水中的微生物就可以得到很有效的控制。

要保持氯对微生物有效的杀生作用,除了要求介质有较低的 pH 值外,还应考虑适当的投加方式和排除水中的杂质和污泥。当水中含有还原剂时,如含铁、锰、硫化氢、含氮化合物和某些有机物时,它们会与氯或次氯酸起反应而消耗一部分氯,因而降低了杀菌效果,反应需氯总数称为需氯量。例如,化肥厂的管道常有漏氨现象,溶于水中的氨首先和水作用生成氨水,然后再电离,使水的 pH 值升高。反应式如下:



与此同时,氯和氨也可发生化学反应,生成氯胺类化合物和氯化铵,称为化合剩余氯。虽然氯胺类化合物也有一定的杀生作用,在水体中稳定性较高,但在冷却塔中脱气时,亦可能会逸出而不发生作用。



因此,如果水中溶入较多的氨,则通氯杀生的效果就会大大降低,有时甚至在不断加氯的情况下,水中也测不出余氯量。这样除

了浪费大量的氯以外,还贻误了杀灭微生物的时机。在饮用水消毒杀菌时,通常采用转效点(折点)加氯法,即加入足够的氯以满足需氯量,并产生游离余氯,当用氯量大于转效点氯化时氨氮将几乎完全被破坏,剩余氯将完全是有效氯,转效点氯化的需氯量约为氨量的 10 倍,如图 7-22 所示。

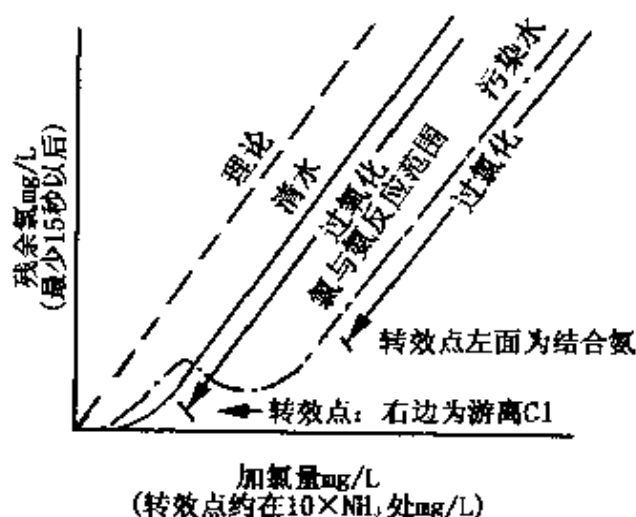


图 7-22 转效点加氯曲线

为达到最大的杀生效果,使用氯作为杀生剂应注意以下几点:

① 通氯时,水的 pH 值不能太高,一般须在一段时间内保持余氯量在 0.5 ~ 1mg/L 左右。

② 加氯的部位也很重要,一般应选择在接近冷却塔水池的底部,才能最有效地发挥氯的杀菌作用。

③ 应防止污泥和污垢大量积聚,特别是在冷却塔底部塔池内的污泥。因为污泥物质将消耗大量的氯气,使余氯量难以保持在要求的范围内。

④ 要防止碱性物质,如氨等进入循环水系统。

除氯以外,溴水、氯化溴( $\text{BrCl}$ )、次氯酸钠、次氯酸钙等,都和氯的杀生有类似的作用。由于溴化合物的价格比氯贵得多,因此在循环冷却水系统中一般不采用,但在对  $\text{Cl}^-$  腐蚀特别敏感的设备系统,用溴来杀生也是可行的。



次氯酸钠和次氯酸钙等溶液的杀生作用,主要也是依靠次氯酸的氧化作用。在较高的 pH 值条件下,它们将主要以次氯酸根的形式存在,杀生效果就很差。所以用次氯酸盐作为杀生剂,必须适当控制系统的 pH 值。次氯酸盐的运输和使用都比较安全,但储存时要注意防止分解失效。

#### 7.4.2.2 二氧化氯

由于氯气、次氯酸钠、次氯酸钙等杀生剂在 pH 值比较高的介质条件下,杀生效果较差。因此,寻找一些对介质的 pH 值不那么敏感,在 pH 值比较高的介质条件下仍然有较强杀生效果的药剂,是很有必要的工作。

二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )虽然是一种氧化型的杀生剂,但它可以在 pH 值为 6~10 的范围内进行有效的杀生作用。它没有明显的被氨和含氨基的化合物所消耗的现象,对水中的有机化合物不像氯那样会产生氯化作用而产生潜在的致癌物质,因此它是一种较好的循环冷却水系统的杀生剂。

二氧化氯是一种黄绿色的气体(沸点  $11^\circ\text{C}$ ),它具有与氯气类似的令人不愉快的刺激性气体,其杀生能力远较氯气强,因此具有剂量小、作用快、效果好的优点。如在相同条件下,以  $5.0\text{mg/L}$  的氯,作用  $5\text{min}$ ,能使微生物减少 96%,余氯量为  $2.5\text{mg/L}$ ;如用  $2.0\text{mg/L}$  的二氧化氯,则只要作用  $0.6\text{min}$ ,就能使微生物减少近乎 100%,二氧化氯余量为  $0.9\text{mg/L}$ 。若水中含有一定量的氨,那么氯气的杀生效果会有明显下降,而  $\text{ClO}_2$  的杀生效果则基本上不受影响,见表 7-12。

二氧化氯对微生物的杀菌机理一般认为是:二氧化氯对细胞壁有较好的吸附和透过性能,可有效地氧化细胞内含巯基的酶,并可快速地控制微生物的蛋白质合成。

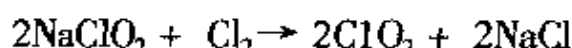
表 7-12 水中氨的存在对氯气和二氧化氯杀生效果的影响

杀菌剂	介质 pH 值	药剂投加浓度 (mg/L)	水中氨的浓度 (mg/L)	作用时间 (min)	杀菌率(%)
Cl <sub>2</sub>	9.8	0.5	50	5	71.6
	9.6	0.5	50	5	76.7
ClO <sub>2</sub>	9.8	0.5	50	5	99.2
	9.6	0.5	50	5	99.8

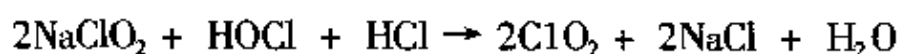
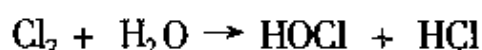
由于二氧化氯不仅能杀死菌类、藻类,甚至还可以杀死芽孢、孢子和病毒,并进一步分解菌体残骸,故国内外采用二氧化氯作为杀生剂来取代氯气的情况日益增多。但其稳定性较差,必须化学或电解发生器在现场生产和使用。90 年代以来,国内多采用二氧化氯溶液稳定化技术在碱性冷却水系统中使用,执行标准 HG/T2777-96。

二氧化氯有多种制备方法:

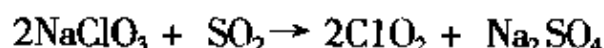
(1) 亚氯酸钠水溶液制备法



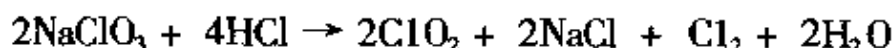
该反应实际上先是由氯和水的反应,生成了 HOCl,再由 HOCl 与亚氯酸钠反应:



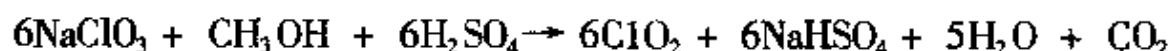
(2) 氯酸钠加二氧化硫的制备法



(3) 氯酸钠加盐酸的制备法



(4) 氯酸钠加硫酸及甲醇制备法



这几种方法各有特点,但方法(1)也许更适合循环冷却水系统

的应用。应用二氧化氯作杀生剂,在经济上比氯要贵一些,但从应用效果和环境保护的角度来说,还是可行的。

稳定性二氧化氯是采用过碳酸钠溶液吸收,使用时须用酸性溶液活化,在食品、医疗器械等消毒或保鲜时,亦有片剂制品。严格地说,稳定性二氧化氯溶液是一种可能含  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{ClO}_2$  等氧化剂的混合物溶液,其使用须考虑活化工工艺,如活化的 pH 值、活化时间、菌药作用时间等。

二氧化氯的杀生持续时间较长,据报道,余量  $0.6\text{mg/L}$  的二氧化氯,在 12 h 内,对异养菌的杀菌率仍能达到 99.9%。

#### 7.4.2.3 臭氧

臭氧( $\text{O}_3$ )是一种强有力的氧化型杀菌剂,它不仅杀生效果好,杀灭速度快,而且也没有任何公害和污染问题。因此在西方国家普遍被用作生活饮用水的消毒剂,在我国纯净水的生产过程中也大都采用臭氧作为消毒剂。例如,在水中通入  $10\text{mg/L}$  有效浓度的臭氧,在 100 秒内可杀灭 99.9% 的大肠杆菌。

作为氧化型杀生剂,臭氧与蛋白质结合,破坏细胞呼吸所不可缺少的还原酶的活性,其作用过程主要与臭氧产生的初生态氧原子有关。

过去人们普遍认为,臭氧如果被用在大量的循环冷却水系统中,则必须解决降低其生产成本,与其他药剂及系统材质相容性等问题,因为发生臭氧将消耗大量的电能,其氧化能力足以分解几乎所有的有机化合物,甚至破坏木质结构。然而近年来在某些冷却水的应用工况中,发现臭氧不仅具有很好的杀菌能力,而且还具有很好的缓蚀阻垢能力,虽然目前它的缓蚀阻垢的机理还不清楚,但实际上,在一定条件下,用了臭氧杀生剂后,碳钢和铜合金的腐蚀率大大下降了。有研究认为,水中剩余臭氧在金属表面上能形成沉积保护膜,在某种意义上与缓蚀剂的成膜作用相类似。美国 NASA 所属的肯尼迪空间中心已正式将其冷却塔的杀菌改用臭氧处理。臭氧与一般的化学药剂相比较,则前者不仅效果大大提高,

而且成本也大幅度下降,用臭氧处理的费用仅为化学药剂处理的1/3。

臭氧在冷却水处理系统中的大规模应用还有待进一步的研究。

#### 7.4.2.4 过氧化氢与过氧乙酸

#### 7.4.2.5 氯化异氰尿酸盐

这是一类近年来在水处理系统被开发应用的氧化型杀生剂。它们不仅有极好的杀菌效果,而且还有很好的稳定氯气,达到杀菌增效的作用,以及对人、畜、水生生物没有任何毒害等优点。

一般常用的氯代异氰尿酸盐有4种化合物,即三氯异氰尿酸(TCCA)、二氯异氰尿酸钠(DCCNa)、二氯异氰酸钾(DCCK)及二氯异氰尿酸(DCCA)。它们的一些性能见表7-13。

表 7-13 氯代异氰尿酸盐的理化性能

	三聚异氰尿酸 CA	TCCA	DCCNa	DCCK	DCCA
有效含氯量	- - -	89	60	58	70
pH(1%水溶液)	3.5~4.3	2.0~3.7	6.0~7.0	5.6~6.5	2.7~2.9
溶解度(g/100mL H <sub>2</sub> O)	0.3	1.2	25	9	0.8
熔点(℃)	330	225~230	230~240	230~240	- - -
LD <sub>50</sub> , mg/kg	5000	750	1670	1220	- - -

氯代异氰尿酸盐的杀菌性能的比较,见表7-14。

无论是 TCCA 还是 DCCNa,在水介质中都能解离出起主要杀菌作用的次氯酸,因此它们的杀菌机理和次氯酸基本类似。

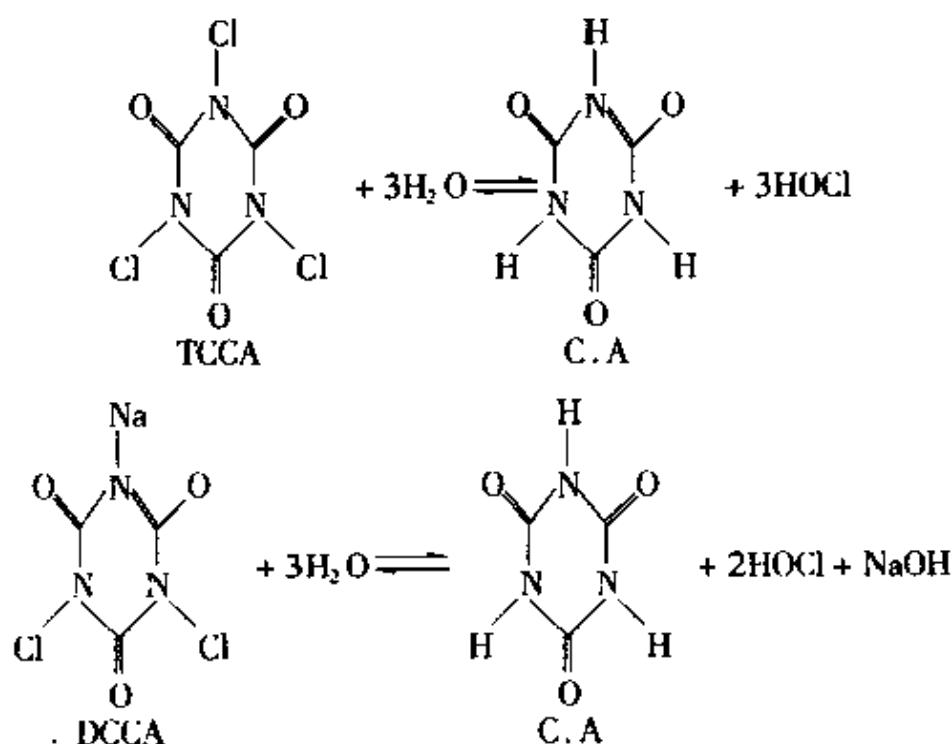
表 7-14 氯代异氰尿酸盐的杀菌性能的比较

菌种	时间(s)	Ca(ClO) <sub>2</sub> (mg/L) *	TCCA (mg/L)	DCCNa (mg/L)
大肠杆菌	80	0.97	0.8	~0.8
链球菌	120	0.51	0.42	0.43
葡萄球菌	300	1.04	~0.90	~1.62

\* 表内所示浓度为在一定时间内杀菌率达到100%时所需的最低药剂用量。

TCCA、DCCNa 等及其水解产物对人、畜和水生生物都基本是无毒的,它们的  $LD_{50}$  都很大。因此,美国联邦食品药物局(FDA)和环保局(EPA)正式批准氯代异氰尿酸盐可应用在食品和饮用水方面作消毒剂,即使水中有效氯含量高达  $100\text{mg/L}$ ,也符合安全要求。

以上 4 种氯代异氰尿酸或其盐类中,以 DCCNa 的溶解度最大,因此常用于一些小型的循环冷却水系统中以代替氯气或其他杀生剂。它们杀菌的速度快、剂量低、稳定性好,还可以减少由于日光中的紫外线照射而产生的光化学反应所引起的有效氯量的损失。最有意义的还是一旦氯代异氰尿酸盐的水解产物异氰尿酸遇上水溶液中局部过高浓度的次氯酸时,能立即自动生成氯代异氰尿酸;当它扩散到次氯酸浓度较低的区域或者次氯酸浓度下降的周期时,自动生成的氯代异氰尿酸又会水解放出次氯酸,并再生成 C.A。因此,使用它们作杀菌剂时,可以保持水介质中一定的有效杀菌浓度,从而达到增加杀菌效果的作用。C.A 可以认为是一种次氯酸的贮蓄库,或者说是一种保持一定次氯酸浓度的稳定剂。



国外有用 TCCA 和一些填充剂及表面活性剂等压制成块状或棒状物,置于小型循环水冷却塔水池中或游泳池中,让 TCCA 缓释溶解,以保持一定浓度的次氯酸达到杀菌的目的,这样,可以避免连续加药的操作。

制备:三聚异氰尿酸 C.A 可以从尿素热聚脱氨来制备。3 个分子的尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  在金属盐类的催化下,在一定的温度下自聚并脱去 3 个分子的氨即可,反应可间歇或连续进行。C.A 产品经过提纯和一步氯化就可得到 TCCA,与 NaOH 反应可得 DCCNa 盐。

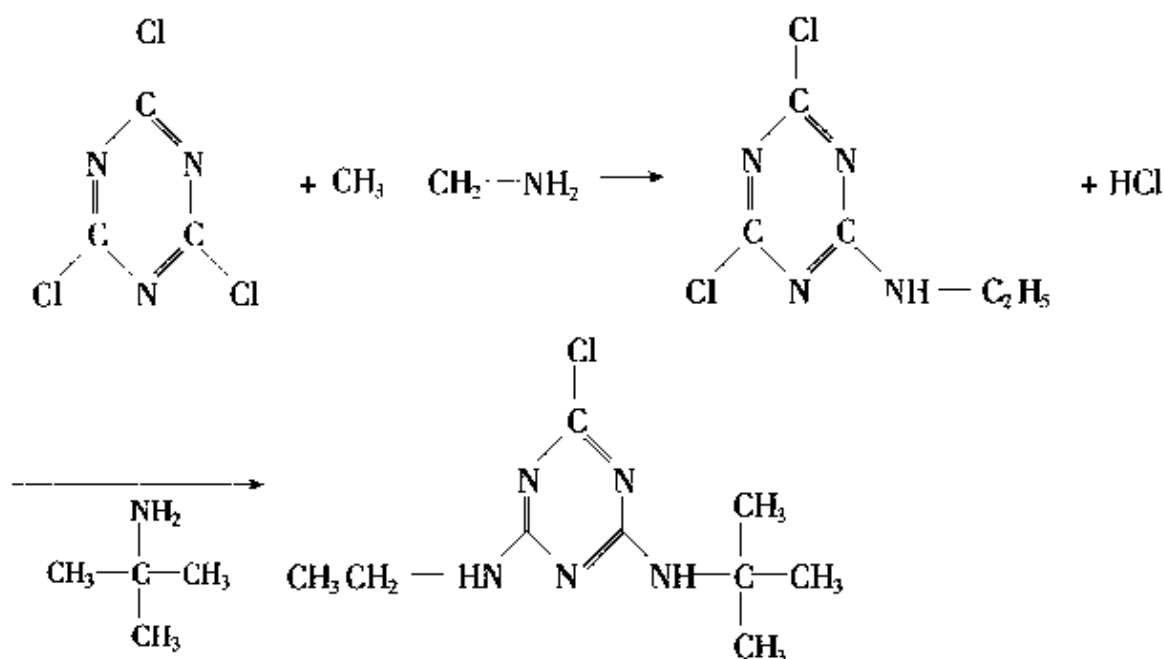
氯代异氰尿酸盐作为杀菌剂使用优点较多,尽管目前的价格仍然还比较高,无法和氯气相比,但在中小型冷却水系统、空调水处理系统,特别在游泳池中的应用,国内外都取得了较好的使用效果。

#### 7.4.2.6 通氯增效剂——均三嗪衍生物

1987 年,Ciba-Geigy 公司曾经推荐了在以氯为杀菌剂的冷却水系统中,投加一种通氯增效剂。据介绍,它可以延长杀菌时间或降低控制余氯量,大幅度提高氯气的杀菌能力,并且一旦投加了这种增效剂就可以反复使用,系统中只需略加补充以弥补由于排放造成的损失。被推荐的药剂是三嗪类化合物 1-氯-3-乙胺基-5-叔丁胺基-均三嗪。

这类化合物原来是玉米大田的除莠剂,近年来发现它在水溶液中能够稳定氯气,使次氯酸保持在最佳的浓度下,达到最大的杀菌效果。其稳定作用也许和氯代异氰尿酸盐的稳定作用相类似。

这类化合物的制备反应的第一步是氰化钠和氯气反应,生成氯化氰,然后氯化氰在  $\text{H}^+$  的催化下,三聚成三氯均三嗪,三氯均三嗪上的 3 个氯原子都很活泼,但活泼程度有差异,可以分别和胺反应生成上述的通氯增效剂。



国外已有这种增效剂的实际使用,但国内尚无应用。我国绝大多数冷却水系统目前使用的杀生剂是氯气,如果能大幅度提高杀菌效果又能降低余氯量的控制浓度,那么无论从经济上还是环境保护方面都会有很大的意义。

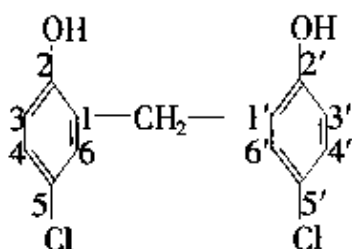
氧化型的杀生剂,除了上面列举的例子外,90年代初还开发了高铁酸钾( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )作为杀生剂。高铁酸钾是强氧化剂,它的优点是杀菌效果好,杀菌速度快,又没有任何公害和污染问题,但还不够稳定,成本费用较大。目前,尚处在实验室开发阶段。

### 7.4.3 非氧化型杀生剂

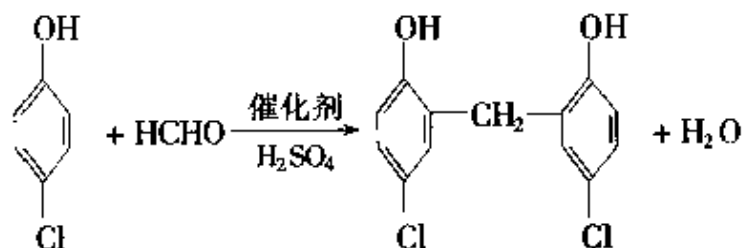
#### 7.4.3.1 氯酚类杀生剂

氯酚及其衍生物是应用得较早的一类杀生剂,主要有双氯酚、三氯酚和五氯酚化合物。不同的氯酚类药剂对不同的微生物的杀生效果是不相同的,一般来说,凡苯酚结构中引入氯都可提高其杀生的能力。

2,2'-二羟基-5,5'-二氯苯甲烷是几种氯酚中杀菌效力最好的一种,其结构式为:



它通常是以对氯酚和甲醛为原料,在浓硫酸的催化下,进行缩合反应而制备的:



反应很容易进行,产品中还含有少量未反应的对氯酚和多缩产物,但它们都不影响使用。产品为白色粉末状固体,熔点  $176^{\circ}\text{C}$ ,对水有一定的溶解度。

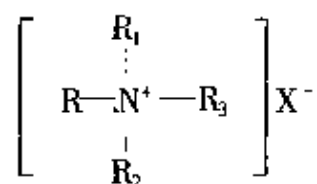
一般认为,氯酚类的杀菌机理主要是破坏了菌藻的能量代谢过程。菌体内的高能磷酸键在各种生物酶的催化作用下断裂时释放出大量的能量,菌体就利用这些能量来合成其生长所需要的各种成分。氯酚类化合物容易吸附并扩散透过微生物的细胞壁,在细胞质内生成一种胶态溶液,使蛋白质沉淀,破坏了细胞中的生物酶,能量代谢就不能正常进行,就会导致菌类死亡。

虽然氯酚类的杀菌能力很强,然而这类药剂对水生生物和哺乳动物的危害也是不容忽视的。它们都是不易被其他微生物迅速降解的药物,排入水域后易造成环境污染,实际上在许多地方已被禁止使用。

#### 7.4.3.2 季铵盐类杀生剂

季铵盐是一类有机铵盐,它具有离子型化合物的性质,极易溶于水而不溶于非极性溶剂,纯品一般为白色结晶,化学性质稳定,化学结构式可用下式代表:

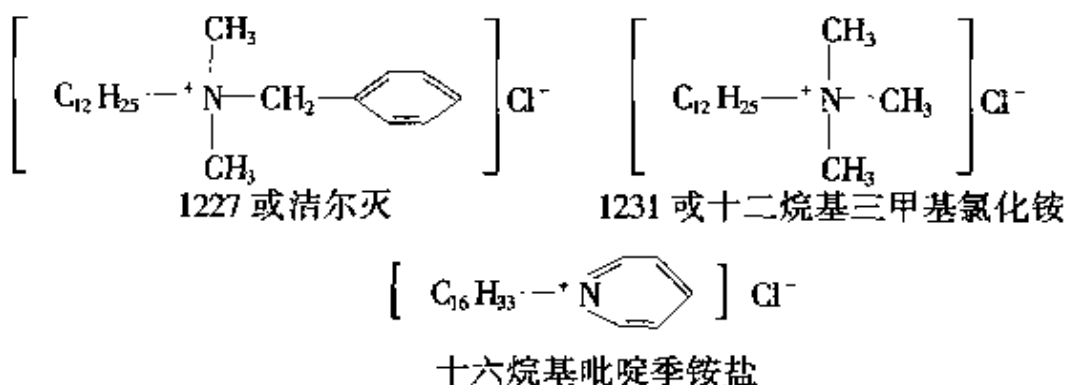




结构式中的  $R, R_1, R_2, R_3$  分别代表不同的烃基,  $X$  常为卤素。

作为杀生剂使用的季铵盐, 其中一个烃基往往具有  $C_{17} - C_{18}$  的长碳链结构, 长碳链结构的烷基具有憎水性, 季铵阳离子属亲水基团, 因此它是一类能降低溶液表面张力的阳离子表面活性剂。由于它具有杀菌性能和表面活性作用, 因此季铵盐在水处理中是个很好的杀菌剂, 又是个很好的污泥剥离剂和酸性介质缓蚀剂。

国内对季铵盐在循环冷却水系统中的应用做了大量的工作, 目前常用的季铵盐类杀菌剂主要有十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227 或称洁尔灭), 十二烷基三甲基氯化铵(1231)和十六烷基吡啶季铵盐等。



这几种季铵盐都具有较强的杀菌能力, 都具有毒性低, 且对污泥有剥离作用, 以及化学性质稳定和使用方便等优点。就杀菌能力来看, 一般投药量在  $10 \sim 20\text{mg/L}$  范围即能达到 99% 的灭菌效果。

常用的季铵盐杀菌剂对异养菌、铁细菌和硫酸盐还原菌的杀生效果列入表 7-15。

季铵盐类杀菌剂对微生物杀生的作用机理可以归纳为以下几点:

① 季铵盐化合物中的氮原子上带有正电荷, 而形成冷却水中

生物性粘泥的细菌一般带负电荷,因此季铵盐可以被这些微生物选择性地吸附,并聚积在这些生物的体表上,改变了细胞原生质膜的物理化学性质,从而使细胞的活动不正常。

② 季铵盐化合物的亲油基团(疏水基团),如“1227”的十二烷基,能溶解并且损伤微生物体表面的脂肪壁,从而杀死微生物。

③ 一部分季铵盐化合物可以透过细胞壁进入菌体内,与菌体蛋白质或酶反应,使微生物代谢异常,从而杀死微生物。

④ 季铵盐化合物可以侵害微生物细胞质膜中的磷脂类物质,引起细胞自溶而死亡。

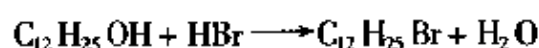
7-15 季铵盐类化合物的杀菌试验结果

药剂名称	浓度 (mg/L)	杀菌率(%)		
		异氧菌	铁细菌	硫酸盐还原菌
四丁基碘化铵	20	33.8	99.1	90.0
	50	66.3	92.2	98.4
	100	99.2	99.0	99.0
十二烷基二甲基苄基氯化铵	5	98.4	52.6	99.2
	10	98.3	84.2	99.7
	20	99.9	95.2	99.8
	30	99.99	99.9	99.8
十二烷基二甲基苄基溴化铵	5	98.1	88.4	99.9
	10	98.9	96.8	99.9
	20	99.9	99.9	99.9
十四烷基二甲基苄基氯化铵	5	98.5	95.5	99.9
	10	99.9	99.0	99.9
	20	99.99	99.6	99.9
十六烷基二甲基苄基氯化铵	5	97.4	99.2	99.9
	10	99.9	99.6	100
	20	99.9	99.6	100

续表

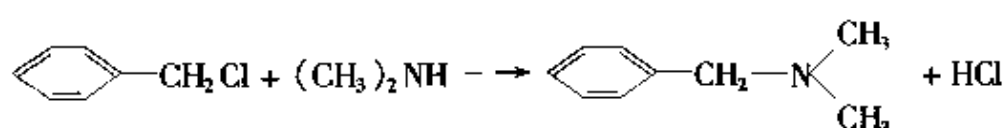
药剂名称	浓度 (mg/L)	杀菌率(%)		
		异氧菌	铁细菌	硫酸盐还原菌
十六烷基二甲基苄基氯化铵	5	80.6	68.8	59.1
	10	97.7	90.0	99.9
	20	99.8	99.0	99.99
十六烷基三甲基溴化铵	10	96.8	99.0	99.9
	20	99.9	99.0	99.9
	40	99.99	99.9	99.9
十六烷基氯化吡啶	1	98.0	98.7	66.7
	5	98.6	99.7	99.84
	10	99.9	99.9	99.99
十六烷基溴化吡啶	1	88.7	97.0	68.8
	2	96.5	97.4	75.5
	5	99.9	99.9	99.9
	10	99.9	99.9	100

季铵盐的一般合成方法,用十二烷基二甲基苄基溴化铵(新洁尔灭)为例,来加以说明:



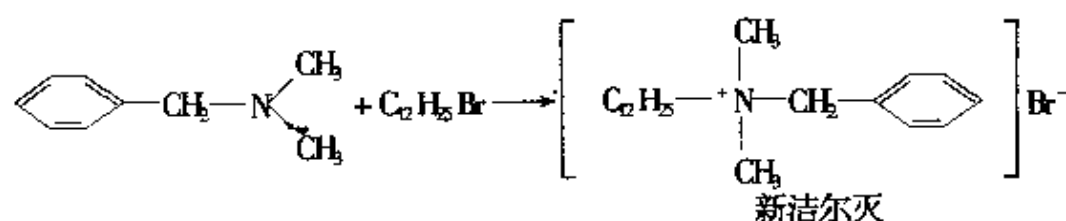
十二醇

溴十二烷



苄氯

N,N-二甲苄胺



新洁尔灭

季铵盐是阳离子表面活性剂,它对微生物粘泥和污垢还有剥离作用。剥离作用和杀菌作用是密切相关的,菌藻被杀死后,它对

粘泥的附着力降低或消失,具有表面活性的季铵盐通过吸附、润湿、渗透和分散等特有的去污作用,可使其容易从粘泥外层剥离而悬浮在水中,这些悬浮固体可以通过排污或旁滤除去。污泥的外层生物被剥离后,裸露了深层生物,杀生剂又可渗透接触新裸露的生物层再发挥它的杀灭作用和剥离作用。

水系统中,当投加一定浓度的季铵盐以后,由于剥离作用,使水的浊度、悬浮物和在水中的微生物数量都有较明显的增加。

使用季铵盐作为杀生剂时,需要注意以下几点:

① 避免与阴离子表面活性剂同时使用。因为大多数情况下可能产生沉淀而使季铵盐失效,但与非离子型表面活性剂共用时,无不良影响。

② 当水中有机物质较多,特别是有各种在水中能解离出负离子的有机羧酸和聚合物存在时,季铵盐易被有机物吸附而消耗,从而使药效下降。

③ 不能与氯酚类杀生剂共用。

④ 大量的金属离子,如铝离子、亚铁离子等的存在会降低药效,甚至大量的钙离子、镁离子的存在对杀菌率也有一定影响。

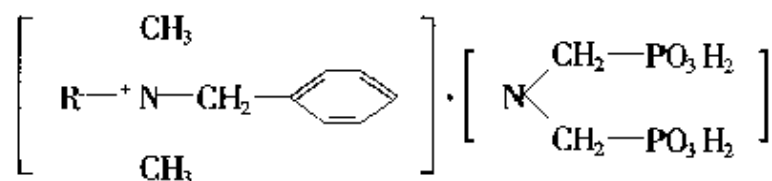
⑤ 在一定范围内,温度高时杀菌力增强。50℃时的杀菌力约为常温时的两倍。

⑥ 在弱碱性( $\text{pH} \approx 7 \sim 9$ )的水质中效果较好。

⑦ 季铵盐杀菌一般起泡多,常常须使用消泡剂以消除过多的泡沫。但一定程度助起泡特性,可使被剥离下来的微生物粘泥和污垢更易悬浮于水中。

⑧ 由于价格原因,投药方式一般采用与其他杀菌剂交替使用的方式,每隔数日采用一次冲击式大剂量投药,可获得较好的效果。

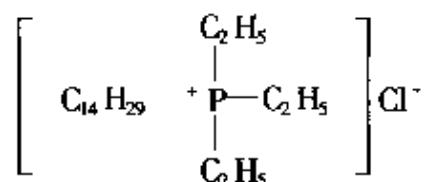
国内有报道用亚氨基二甲叉磷酸(1DPA)等化合物来替代季铵盐分子结构中的  $\text{Cl}^-$  离子或  $\text{Br}^-$  离子,使季铵盐的杀菌能力有所增强,并能提高季铵盐的缓蚀能力。



亦有许多研究者在一些淀粉、咪唑啉、单宁、有机膦酸等缓蚀阻垢剂的分子结构中引入季铵基团(季铵盐化),使这种复合的季铵盐兼具缓蚀、阻垢和杀菌的多种功能。

#### 7.4.3.3 季磷盐杀生剂

近年来,国内外的水处理生产厂家相继推出了和季铵盐相类似的有机季磷盐杀生剂。它们是一种广谱性、宽容度大的高效杀菌剂。分子结构式为:



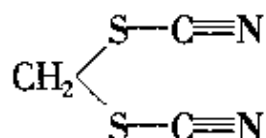
十四烷基三乙基氯化磷

从分子结构上看,它们的杀生机理应和季铵盐相类似,必须有一个长碳链烷基,有一个带正电荷的中心原子以及相应的负离子,如  $\text{Cl}^-$  离子等。

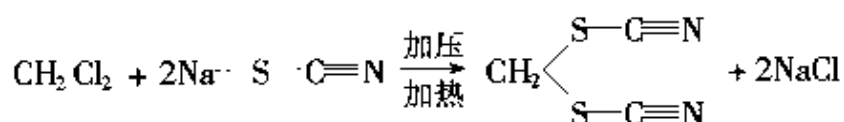
使用这种季磷盐作为杀菌剂时,可以和各种带负电荷的缓蚀剂、阻垢剂同时使用,不易产生沉淀,基本不影响缓蚀剂或阻垢剂的使用效果和季磷盐的杀生效果。这在使用的操作上就比季铵盐方便多了,不必在降低体系中的阴离子型的缓蚀剂、阻垢剂的浓度后,再冲击式投加杀生剂。

#### 7.4.3.4 二硫氰基甲烷(二硫氰酸甲酯,MT)

二硫氰基甲烷是一种有机硫广谱性杀生剂,其分子结构式为:



二硫氰基甲烷的合成比较简单,硫氰酸钠与二氯甲烷作用,一步反应即可得到产物:

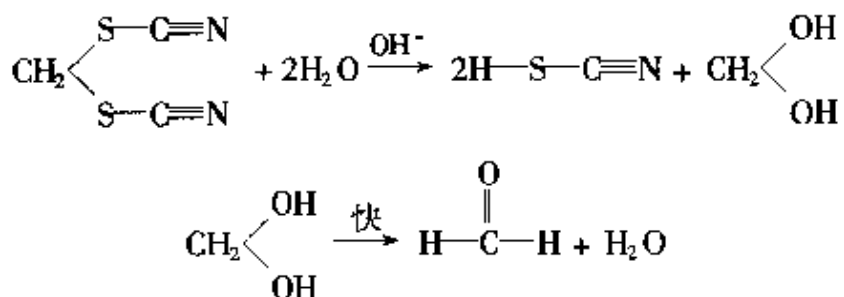


二氯甲烷和硫氰酸钠是基本化工产品,价格比较低,因此二硫氰基甲烷的价格也应该很低廉。它的杀生效果良好,水解产物的毒性很低,所以不会造成排污困难。其缺点是在水中的溶解性能较差,往往需要同时加入一些溶剂或一些有效的分散剂(如非离子型表面活性剂)才能达到最佳的杀生效果。产品多采用与季铵盐的复合药剂的形式。

二硫氰基甲烷对水中各种真菌、藻类和细菌,包括好氧菌或厌氧菌,都有良好的杀灭效果。它与缓蚀剂、阻垢剂和其他杀生剂等一般可以共存而无干扰。在循环冷却水系统中,当粘泥成为主要障碍时,它就特别适用。

二硫氰基甲烷作为杀生剂,投加的剂量很低,只要在水中保持 0.3mg/L 的浓度,就可以有效地杀灭微生物。但它在高温和高 pH 值条件下不太稳定。

二硫氰基甲烷的水解产物主要是硫氰酸盐和甲醛以及少量的硫化物,它们比二硫氰基甲烷本身的毒性要弱得多,活性也低得多,这样就不会造成严重的环境污染。

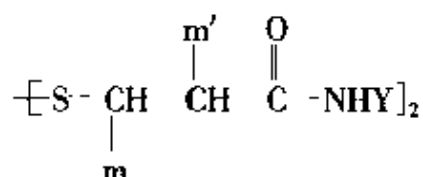


关于二硫氰基甲烷的杀生机制,有学者认为和它在分解过程中生成硫氰酸根阻碍微生物呼吸系统电子转移有关。因为微生物在正常呼吸系统中,  $\text{Fe}^{3+}$  离子必须从微生物的细胞色素脱氢酶上接受电子,以完成呼吸过程。在有硫氰酸根的存在下,  $\text{Fe}^{3+}$  离子便和硫氰酸根形成十分稳定的络合离子  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , 其接受

脱氢酶上电子的能力就大为减弱,从而有效抑制了微生物的生长。

#### 7.4.3.5 异噻唑啉酮

异噻唑啉酮是近几年国内应用较多的杀菌剂,美国 Rohm-Hass 公司对异噻唑啉酮类化合物做了研究,有关专利 USP4105131, 4169949 公开了其合成的各种不同取代基团的异噻唑啉酮类化合物,可以用环化如下分子结构的二硫代二酰胺来制备,式中,  $m, m'$  是氢、卤素、低级烷基,  $Y$  是除羟烷基、烯基、炔烃基外的其他烷基烃。



我国市场上异噻唑啉酮的工业产品一般是如下两组分的混合物,外观为淡黄至黄绿色或微浑浊液体,有或略有气味,相对密度 ( $d_4^{20}$ )  $1.030 \pm 0.002$ , pH 值 3 ~ 5, 溶于水和低级醇以及亲水性有机溶剂,凝固点  $-4^\circ\text{C}$ 。其  $\text{LD}_{50}$  为  $3\,942.61\text{mg/kg}$ , 属低毒,它可与焦亚硫酸钠(或亚硫酸氢钠)溶液作用使之成为无毒物质。工业制备的流程图如图 7-23。

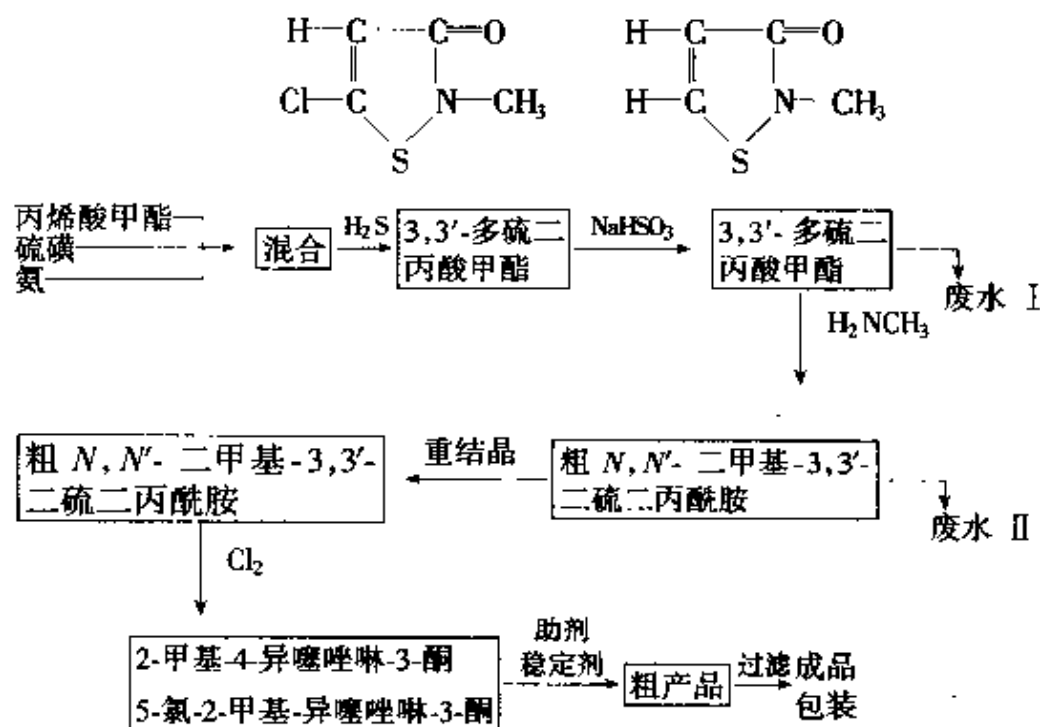


图 7-23 异噻唑啉酮的工业制备流程图

异噻唑啉酮的分子组成决定了它对真菌(如霉菌)、细菌、藻、粘泥以及软体动物显示生物活性,具有广谱杀菌性能,投药间隔时间可较长(药效长)。当其分子式中 Y 是  $C_{1-4}$  烷基之一时,  $m$  和  $m'$  至少一个是氢时,这类化合物几乎能与水混溶,使用时不会产生泡沫。较高烷基取代的异噻唑啉酮能溶解在各种不同的有机溶剂中,如乙醇、丙醇、丙酮,这样的溶液很容易在水中分散,异噻唑啉酮也能以吸附于固体载体上的形式来应用。

#### 7.4.4 其他特殊性质的杀生剂

##### 7.4.4.1 含溴杀菌灭藻剂

以前,在国内、外水处理中多用氯作杀菌剂。近年来,以溴代氯的发展趋势受到人们的重视。与氯相比,溴具有如下优点:① 在碱性循环水( $pH > 7$ )和含氨水中,溴比氯具有更高的杀菌活性;② 溴与氯混合使用可以降低需要的余氯浓度;③ 溴处理对金属的腐蚀性小;④ 游离溴和溴化合物衰变速率快,对环境造成的污染小。

##### 1) 氧化型杀菌剂的溴类化合物

按其提供活性杀菌组分的方式可分为直接释放型(如溴素、次溴酸等),缓慢释放型(如卤化海因、N-溴代酰胺等)和间接释放型(如溴盐+次氯酸盐等)三类。

##### (1) 直接释放型

① 溴素是最简单的溴化物,但溴的挥发性很大,具有强烈的刺激性和腐蚀性,所以一般不直接使用溴,而改用相应的溴化物。

② 次溴酸及其盐是最直接的溴类杀菌剂,是一种只能在室温下的溶液中存在的极不稳定的强氧化剂,次溴酸盐易逐渐发生歧化反应生成溴盐和溴酸盐,只能现场制备。

##### (2) 缓慢释放型

① 溴氯二甲基海因(BCDMH),它在水中水解以次溴酸和次氯酸的形式释放出溴和氯,释放溴的反应几乎很快发生,而释放氯的反应很慢,在水中还发生溴离子与次氯酸或次氯酸根的反应,生成



活性很高的次溴酸,其杀灭微生物的关键活性组分是次溴酸,用此类溴缓释型产品比用单质溴的效率 high。

② 溴氯甲乙基海因(BCMEH),本品是二甲基海因(DMH)和甲乙基海因(MEH)混合后卤化制得的产品,其物理性能较溴氯二甲基海因有明显的改性,压片时不需再用粘合剂。

③ 二溴二甲基海因(DBDMH 或 DCDMH),本品是二甲基海因的溴化物,在水中快速释放出次溴酸而达到杀菌作用,目前本品有被氯溴海因类产品取代之势。Trueman 曾对各种卤化海因的杀生力进行过比较试验,结果表明:在投加剂量相同和  $\text{pH} = 7.1$  的条件下,溴氯二甲基海因略高于二溴二甲基海因,并明显高于二氯二甲基海因。

### (3) 间接释放型

活性溴化物一般选用溴盐如  $\text{NaBr}$ 。先将其配成水溶液,然后再与冷却水中的氯或次氯酸反应: $\text{Br}^- + \text{HOCl} \longrightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$ ,这种溴氯相结合的处理方案,可减少氯的投加量,降低水中的余氯含量及其对水体的污染,并可提高药剂对冷却水中菌藻的杀生效果。在使用时要严格控制溴离子与氯的比例,一般略高于 1:1。

#### 2) 非氧化型杀菌剂的有机溴化合物

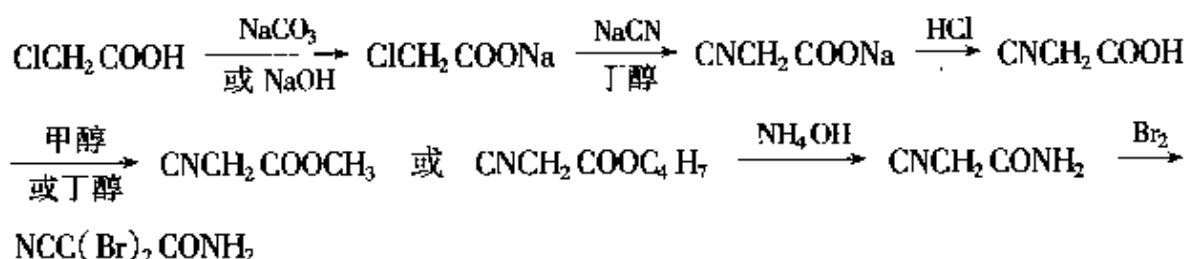
作为非氧化型杀菌剂的有机溴化合物主要有溴代羟基苯乙酮、二溴氮川丙酰胺等,以 2,2-二溴-3-氮川丙酰胺(DBNPA)为例:

DBNPA 对动物的毒性中等,对雌豚鼠  $\text{LD}_{50}$  为  $118\text{mg/kg}$ ;在  $50^\circ\text{F}$ , 72 小时对鱼的致死量为  $1\text{mg/kg}$ 。

DBNPA 为白色结晶体,可溶于一般有机溶剂,如丙酮、苯、乙醇、聚乙二醇等中,略溶于水,其水溶液在酸性条件下较稳定,在碱性条件下易水解,提高  $\text{pH}$  值或加热,紫外光或荧光照射都可使其溶解速度加快。水中降解产物无毒,半衰期短,杀菌迅速,效果好,对水质无污染。

DBNPA 的合成工艺较为经典,方法较多。可以以氯乙酸、氰乙酸、二烷基氨基丙烯醛、氨基缩醛二醇和氰乙酸甲酯等为起始原

料,先制取氰乙酰胺,再进行溴化反应得到 DBNPA。以氯乙酸为原料的合成步骤如下:



近年来,为提高 DBNPA 的合成产率,以氰乙酸甲酯(氰乙酸乙酯或氰乙酸丁酯)为原料进行氨解、溴化或直接以氰乙酰胺作原料溴化合成 DBNPA,合成反应可以采用溶剂体系和水介质体系进行。

#### 7.4.4.2 醛类化合物

最初用作水处理杀菌剂的醛类化合物主要是烯醛类化合物,如丙烯醛、水杨醛等。近年来由于工业水系统浓缩倍率的提高,对于污染水体中微生物的抑制越来越受到重视,有报道认为,戊二醛是抗污染(如丙烷、氨等)能力最强的杀菌剂。

戊二醛是一种沸点为  $187^\circ\text{C} \sim 189^\circ\text{C}$  的油状液体,能溶于水。它对金属设备没有腐蚀性。

戊二醛已被世界卫生组织推荐为高效的消毒剂,它也是一种油田的注水杀菌剂。从上世纪 80 年代起,国外用戊二醛作杀生剂的冷却水装置逐渐增多。在冷却水中,戊二醛的初始使用浓度为  $80 \sim 150\text{mg/L}$ ,维持浓度为  $30 \sim 50\text{mg/L}$ 。

戊二醛具有高效广谱性杀菌灭藻作用。戊二醛能渗透到微生物的细胞壁,与其蛋白质作用,使之凝固,阻止其新陈代谢作用。

戊二醛水溶液的毒性很低。2% 戊二醛水溶液,其  $\text{LD}_{50}$  (小白鼠口服)为  $12.6\text{mg/kg}$ ,接近于无毒水平。在对冷却水的推荐使用浓度下,戊二醛几乎没有毒性。此外,戊二醛水溶液本身会发生生物降解。因此,使用戊二醛不会造成环境污染。

#### 7.4.4.3 控制微生物生长的生物制剂

采用特殊微生物或投加生物制剂的方法以控制工业水系统的微生物障碍(如粘泥等),是生物技术的进步在水处理工艺中的体现。尽管目前尚处于试验阶段,成本也相对较高,但这种方法代表着水处理剂发展的一个方向。

### 1) 噬菌体

噬菌体是一种能够吞噬细菌的微生物,也称细菌病毒。这种病毒只对细菌的细胞发生作用。噬菌体靠寄生在宿主细菌里进行繁殖,繁殖的结果是将宿主细菌吞噬掉,这个过程叫做溶菌作用。噬菌体法的研究表明,该法能有效防止电站的海水冷却水系统及造纸厂的工业水系统中粘泥的形成。利用细菌的天敌——噬菌体,将可能成为一种新的防止和消除冷却水系统中生物粘泥的方法。

噬菌体法消除冷却水系统中粘泥和微生物的优点是:① 噬菌体的溶菌作用不会影响生态环境;② 一个噬菌体溶菌后,能繁殖数百个噬菌体,故只要加入少量噬菌体,就能获得非常好的效果;③ 宿主细菌吞噬掉后,噬菌体的繁殖就会被抑制,不会造成新的微生物障碍;④ 经济上可行,有文献报道,对于一个滨海火力发电站冷却水系统的微生物控制方案,噬菌体法的费用仅为加氯法费用的 1/5 左右。

### 2) 生物表面活性剂和酶制剂

由生物体系代谢产生的双亲媒体化合物——生物表面活性剂的一个特异性就是具有良好的抗菌性能。日本 Itoh 实验室从 *Pseudomonas* sp. 得到的鼠李糖酯具有一定的抗菌、抗病毒和抗枝原体的性能。Besson 实验室从 *Bacillus* sp. 中分离出一种脂肽,具有良好的溶菌及抗菌功能。另有文献报道,采用能防止形成生物膜或能从表面去除生物膜的生物分散剂,与杀生剂复合使用,可提高微生物的控制效率。

有些酶制剂可以催化水解微生物附着于表面后产生的细胞体外多糖类物质,使后者变成非聚合物类物质,从而使生物膜易于去

除。近几年,国内外有许多水处理单位正在推广的各种生物净水剂(或称生物净化剂),大多与生物表面活性剂和生物酶制剂有关。

生物酶净化剂的净化机理是以激活生物体来产生净化作用的,它与循环水中传统采用的杀菌剂杀菌灭藻的行为及限制菌藻总数的要求是根本不相容的。但如微量适度投加,使得它既发挥了生物酶净化剂的降解净化作用,又克服生物酶激活生物体增加水体中菌藻总数的弊端,满足循环水异氧菌总数不超过  $5 \times 10^5$  个/毫升的国家标准。使用生物酶净化剂处理的循环水之所以能使菌藻总数得到抑制,又可以减少杀菌剂用量,其原因是生物酶激活的生物活体降解了能消耗杀菌剂的有机体,而少量的杀菌剂又能部分杀灭由生物酶激活的生物活体,它们交替作用,使水体中的菌藻总数达到一种动态平衡。而且由于水体中营养物质等的减少,在很大程度上又抑制了生物体的繁殖。所以,如果循环水中异养菌标准放宽的话,即使停止使用杀菌剂,循环水的菌藻总量也不会失控。

### ★本章主要参考文献:

1. 徐寿昌.工业冷却水处理技术.北京:化学工业出版社,1984
2. 汪祖模.水质稳定剂.上海:华东化工学院出版社,1991
3. 陈开勋.新领域精细化工.北京:中国石化出版社,1999
4. 邝生鲁.现代精细化工-高新技术与产品合成工艺.北京:科学文献出版社,1999
5. 陆柱等.油田水处理技术.北京:石油工业出版社,1990
6. 周本省.工业水处理技术.北京:化学工业出版社,1997
7. 何铁林.工业水处理,1992,12(4):3
8. 纪永亮等.工业水处理,1990,10(2):43
9. 黄魁元.陕西化工,1986,11:6
10. 项成林.工业水处理,1993,13(6):3
11. 徐寿昌.工业水处理,1990,10(2):3
12. 李裕芳.工业水处理,1991,11(1):3

13. 汪祖模等. 华东化工学院学报, 1989, 15(6): 699
14. 鲍其璜. 化工进展, 1992, 1: 31
15. LuZhu. Proceedings of 9<sup>th</sup> International Corrosion Congress, 1984, 2703
16. 齐登谷. 工业水处理, 1995, 15(2): 9
17. USP 4 105 131
18. USP 4 169 949
19. B. L. Downward, et al., Corrosion, '97, No. 397, New Orleans, LA., 1997

## 第 8 章 饮用水处理技术

### 8.1 概述

#### 8.1.1 饮用水处理技术回顾

早在古代时期,人们就开始寻找纯净的水。在梵文和古埃及碑文中就有关于水处理知识的记载,在埃及发掘的有关澄清水的装置的描述可追溯到公元前 1 500 年,将水烧开后利用点灯的灯芯的虹吸,通过多孔容器过滤乃至砂滤来净化水也已有近千年的历史。希波克拉底(公元前 460 ~ 354 年)首先注意到水在保持健康方面的重要性,他指出雨水应煮沸并过滤,并推荐用布袋来过滤水,后被称为“希波克拉底袋”。约翰斯诺于 1854 年在伦敦市区进行的霍乱流行病研究首先证实,公共给水可能成为人类的传染源,兰贝思公司在泰晤士河上游取水,霍乱病的发病率较低;而索恩沃克—沃克斯霍尔公司取泰晤士河的污染水则发病率相当高,由于其他条件相仿,因而得出供水是传播霍乱的根源。

回顾饮用水处理的历史,有两项技术取得了重要进展。

##### 1) 水的过滤技术

1892 年,考克对德国汉堡市和阿尔托纳市进行的霍乱病研究,上述两市均用易北河水源,阿尔托纳市采取了过滤方法,虽然水源较差,但霍乱病的发病率却低于汉堡。由此可见,过滤技术对去除水中污染的细菌起了重要的作用。

19 世纪 80 年代至 90 年代初,美国进行了大量水的过滤试验,麻省理工学院在塞得维克教授领导下,对浑浊水源的水采用了化

学混凝和沉淀过滤法,并取得了专利。1907 年哈逊的报告,由于推广应用了砂滤池,伤寒的死亡率下降了 79%。因此,把过滤作为水质净化的一种重要技术,而且过滤技术费用不高,也容易操作。

## 2) 加氯消毒

水的加氯消毒技术是水处理技术发展历史上另一个重大进展。1908 年开始采用加氯消毒,提供了一种廉价的并能保证饮水细菌质量的水处理方法,而且加氯消毒作为保证饮水安全的一项重要技术一直沿用到今天,其中一个重要原因是氯及其制品包括漂白粉(次氯酸钙)和次氯酸钠都是廉价的化学品。

首先使用加氯消毒的是美国芝加哥市斯托克—亚德水厂,它可将给水中的细菌控制在原水的  $1/1000$  以内,而且因为可以用水中的细菌数或大肠杆菌数进行间接的评价,而可以不再根据发病率,因而对水质标准的制订也起了积极的作用。在美国西弗吉尼亚州的威廉城,1918 年下半年开始对水源进行加氯消毒,1919 年前 3 个月,仅有 2 个伤寒病例;然而 1919 年 4 月起停止加氯 4 周,伤寒发病率增加到 21 例;后又继续加氯消毒,1919 年后 6 个月,伤寒发病率又降低到 11 个病例。这一过程充分说明了加氯消毒的显著作用。

近一个时期以来,发现氯与水中的有机物生成的卤代甲烷(THM)及加氯副产物(DBP)系致癌物质,这是加氯消毒后引起的副作用,也必须加以重视和防范。

## 8.1.2 水对人体的生理功能

水是人类生命的源泉。据测定,成年人体重的  $2/3$ ,约 76% 是水,而儿童体内的水分可高达 80%。在生物体内,水是一切物质的媒介。例如,饮食咀嚼有唾液,消化时要有胃液、肠液、胰液和胆液,这些消化液大部分由水组成。此外,人体在新陈代谢过程中,产生的有毒物质和废物需排泄出体外。例如,小便、大便、出汗、呼

吸、打喷嚏等都要有水才能进行,人体如果无水或缺水,养料不能很好吸收,废物不能很好排泄,血液不能很好流动,体温也无法恒定。归纳成一句话,即体内正常生理活动无法进行。因此当缺水到一定程度,生命也就随之停止,从这个意义上讲,水是生命之源是千真万确的,即没有水也就没有生命。因为经过科学测定,一个人可以 17 天左右不进食品,但不能 48 小时不饮水。一个正常的人,每天需要获取的水一般为 2~3 立升,因此,人体对水的补充应尽量做到定时和定量。

总之,水对人体的作用可归纳成以下几个方面:① 水参与人体内的新陈代谢作用,这和水溶解能力大以及电离能力有关;② 水是构成细胞和体液的重要组成部分,如胃液、肠液等,体内缺水将影响消化;③ 水在调节人体体温方面能起重要作用;④ 水能保持人体一定的血容量;⑤ 水是人体关节、肌肉和体腔的润滑剂。

### 8.1.3 饮水与健康

目前世界总人口中,有相当高比例的人饮不到安全洁净的水,每天约有 25 000 人死于由水的媒介面传染的疾病,如伤寒、痢疾、肠炎、霍乱等。即使是发达国家,例如美国,1988 年美国 EPA 报告指出,约有 20% 的城市供水被污染,乡村用水不符合卫生标准的比例更高。近几年来,在美国的供水中已发现 2 110 种污染物,其中 2 090 种属有机污染物。在这 2 110 种污染物中,有 765 种存在于自来水中,其中 20 种已被确认为致癌物,23 种为可疑致癌物,18 种为促癌物,56 种为致突变物。又如,日本等国科学家发现,由于江、河、湖等地面水受有机物污染较多,而目前自来水厂大多采用加氯消毒,加氯以后固然能杀灭水中的有关病菌,但一旦氯与水中的有机物结合就会产生各种有机氯化物,例如,三氯甲烷、四氯化碳以及氯化烃类,而这些化合物中有的已证明是致癌的,因此欧美及日本等国都在设法尽量减少水厂净化处理中的用氯量,并积极



研究开发一些饮水消毒的新技术,例如,二氧化氯、臭氧等。

我国目前还有部分地区相当一部分人口饮用高氟水、高硝酸盐水、高氯水和高硬度水。据环保部门对全国 42 个城市的 55 个地表水水源的监测表明:氨氮超标的占 58.5%,亚硝酸氮超标的占 23.4%,挥发酚超标的占 33.3%,悬浮物超标的占 41.9%。对饮用水污染的威胁主要来自下列几个方面:① 水源附近有排放有毒有害废水的工厂,污染了饮用水的水源;② 城市粪便、生活污水和生活垃圾侵入水体而影响水质;③ 水源地辟为旅游景点后,增加了人为的污染;④ 大量使用农药、化肥以及农村禽畜粪便,对水体的非点污染加剧。饮用水受到污染后将引起肝炎、痢疾、伤寒等传染病。有的地区地下水受污染则是克山病、大骨节病、甲亢等疾病的起因之一。

#### 8.1.4 水污染与健康

水污染对人体健康造成的危害,从历史发展过程看,可分为几个阶段:第一阶段,主要是水体受到生活污水和病原菌的污染而引起霍乱、伤寒、肝炎等疾病,先后夺去了千百万人的生命,至今在发展中国家和贫困国家还时有暴发流行;第二阶段,20 世纪中叶,随着工业的发展,出现了工业废水和渣的污染,重点是重金属废水的污染,例如,日本的水俣病、骨痛病等主要是 Hg、Cd、Cr 等重金属离子引起的,60 年代后,由于各国重视采取了一系列措施,使重金属离子的污染相对趋向缓和;第三阶段,20 世纪 70 年代后期,饮水与肿瘤发病的关系引起了人们的注意,大量有机废水排入天然水体成为突出的问题,那末有机污染物与癌症之间的关系究竟如何呢?美国国立癌症研究所(NCI)收集了大量资料并进行了分类。第一类被确认为致癌物的共有 20 种,如表 8-1 所示。

表 8-1 确认致癌物及引起肿瘤部位

序号	有机物名称	肿瘤部位
1	芳香族胺 二苯胂	肝、乳腺
2	胺、酰胺、硝基化物 乙酰胺	肝
3	丙烯腈	肺、胃、中枢神经、乳腺
4	二恶唑类 1,4-二恶烷	肝
5	卤代脂肪烃 四氯化碳	肝
6	氯仿	肝、肾
7	双氯乙基醚	肺
8	DDT 病	肝
9	1,2-二氯乙烷	子宫、乳腺、肺、胃
10	碘代甲烷	肺
11	卤代芳香烃 狄化剂	肝
12	卤化芳香烃 六氯苯	甲状腺、肝
13	2,4,6 三氯苯酚	肝、造血系统
14	单环芳烃 苯	造血系统
15	多环芳烃 苯并(a)芘	皮肤、胃、肺、乳腺
16	苯并蒽	皮肤
17	印苯芘	皮肤
18	乙烯卤化物 4,4',D,D,E	肝
19	氯乙烯	肝、脑、血、淋巴、肺、肾
20	亚乙烯基氯	肾、肺、肝、乳腺

其他的种类还有:第二类为可疑致癌物,共 21 种。第三类为促癌物,共 18 种。第四类为致突变物,共 47 种。因篇幅限制,不再一一列举。

此外,美国环保局 EPA 还对 67 种水中的致癌物制订了评价标准,现就其中一部分主要的化合物列举如表 8-2 所示。

表 8-2 部分致癌物的卫生标准

化合物名称	卫生标准(mg/L)
苯	6.6
四氯化碳	4.0
二氯乙烷	9.4
三氯乙烷	6.0
氯甲醚	0.000 038
2,4,6 三氯苯酚	12.0
苯(α)并芘	0.028
三氯乙烯	27.0
D.D.T	0.000 24
α-六	0.134
γ-六	0.000 79
多氯联苯	0.000 79
总砷	0.022
总石棉	300 000 根纤维/L

由此可见,水中危害人们健康的污染物大致可分为:① 微生物学污染物包括细菌、病毒和原生动物等;② 无机污染物,如 Cd、Cr、Pb、Hg 等重金属离子以及 F、As 等;③ 有机污染物,如水中可检出的数百种有机化合物,有的将致癌、致畸和致突变;④ 颗粒状污染物,例如,石棉等纤维与癌症发病有关;⑤ 放射性污染物等。

## 8.2 活性炭净水技术

### 8.2.1 活性炭的性能

活性炭由木材、煤、果壳等为原料,经高温碳化和活化而制成的一种吸附过滤材料,已广泛应用于饮用水、工业给水以及废水的净化和处理,它的作用机理可以分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。当活性炭应用于净水处理时,通常是三种吸附作用的综合结果。活性炭的主要性能要求有:

#### (1) 孔的大小

活性炭中有许多微孔,活性炭的吸附量受微孔支配,由于选用原料不同和制造工艺不同,所得活性炭微孔及其分布可能相差很大,而孔的大小及其分布将影响活性炭的吸附特性。

#### (2) 比表面积

一般活性炭的比表面积在  $500 \sim 1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ ,活性炭的比表面积大小可近似地以活性炭的碘值来衡量,即 1 克活性炭可吸附的碘的毫克数来表示。一般说,比表面积大则吸附量大,但需根据处理的对象,科学合理地选用活性炭。活性炭表面通常具有微弱的极性,因此对非极性溶质的吸附量较低,而对极性溶质的吸附量较高。活性炭也是一种催化剂,具有一定的催化作用,例如,可以使水中部分  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  等。

#### (3) 吸附量

活性炭的物理吸附一般遵循吸附等温方程式,即:

$$Q = V \cdot (c_0 - c) / M \quad (8-1)$$

式中  $Q$ ——吸附量;

$V$ ——水的容积;

$c_0$ ——原水中吸附物浓度;

$c$ ——吸附平衡时水中剩余物的浓度;

$M$ ——活性碳的量。

当温度一定时,如  $V$  及  $c_0$  一定,改变  $M$  则  $c$  及  $Q$  也随之改变,其变化规律如下图 8-1 所示。

如在双对数纸上作图,则可得到近似的直线,即:

$$\log Q = \log K + n \log c$$

或  $Q = K \times c^n$

称为弗里德立吸附等温线。

上式中  $Q$  为吸附量,  $K$  为常数,  $c$  为吸附平衡时水中剩余吸附物浓度。

由图 8-1 可知,活性碳在稀溶液中的吸附率比浓溶液中来得大,在浓溶液中随着浓度  $c$  的增加,  $Q$  的数值的增加很有限,即曲线上升呈平缓状态。由此可见,活性碳在水处理中应用,一般更适用于低浓度的吸附。

这种吸附等温线的测定由于可提供不同种类活性碳的吸附性能,因而可作为选择活性碳和设计活性碳吸附装置时参考的依据之一,即一般在选择活性碳和设计吸附装置时,可先做吸附等温线的测试,以评定该种活性碳的吸附性能。

### 8.2.2 活性碳的分类

在水处理中,常用的活性碳是颗粒状活性碳(GAC),另一类是粉末状活性碳(PAC)。粉末状活性碳的颗粒很小,一般平均直径为  $15 \sim 25 \mu\text{m}$ ,使用过程中需考虑过滤分离,颗粒状活性碳则颗粒相对较大。除此以外,还有几种其他类型的活性碳,即:① 球形活性碳,可从沥青中制取,也有较高的机械强度,对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的吸附性能良好;② 浸透型或渗透型活性碳,可以使用无机的渗透剂,如  $\text{I}_2$ 、 $\text{Ag}$  等,也可以使用有机的渗透剂,如吡啶、有机胺等;③ 高分子涂层活性碳,即在多孔活性碳上涂以高分子聚合物,但又不致于

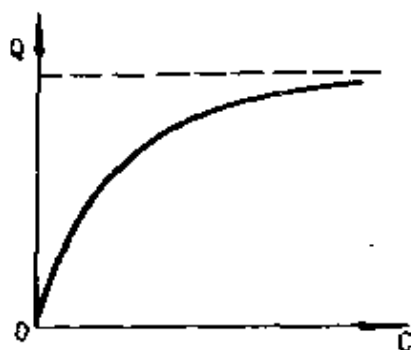


图 8-1 吸附等温线示意图

堵塞微孔,这种涂层活性碳常用于医药工业。

### 8.2.3 活性碳的应用

去除水中的有机污染物。如酚的化合物如图 8-2 所示。

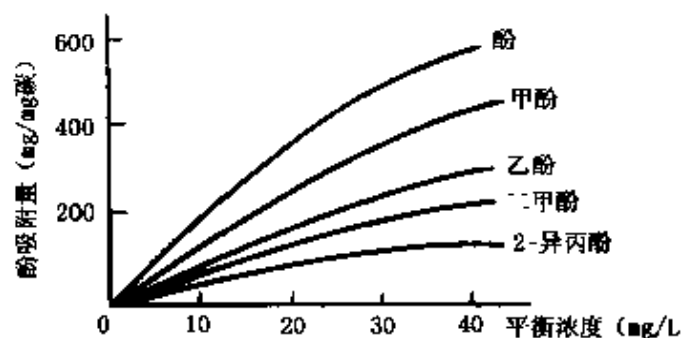


图 8-2 活性碳吸附酚类的效果

由图 8-2 可知,对水中酚、甲酚等吸附量和去除率较高,对其他酚的化合物也有一定的效果。

又如,对去除卤代甲烷也有较好的效果,如表 8-3 所示。

表 8-3 活性碳去除卤代甲烷的效果

卤代甲烷	吸附量( $\mu\text{g/g}$ 活性碳)
$\text{CHCl}_3$	16.5
$\text{CHClBr}_2$	130.0
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	150.0
$\text{CHBr}_3$	185.0

表 8-3 为  $\text{pH} = 7.0$ , 温度为  $24^\circ\text{C}$ , 接触时间 24 小时的吸附效果。此外,活性碳对去除多环芳烃也有较好的效果。如表 8-4 所示。

表 8-4 活性碳去除多环芳烃的效果

多环芳烃	分子量	加入活性碳量(mg/L)	30 分钟吸附率(%)
蒽	178	100	98
		10	89
苯并蒽	228	100	83.7
		10	67.5
二苯并蒽	302	100	70
		10	51.3

由表 8-4 可知,活性碳对去除水中的卤代甲烷(THM)和多环芳烃(PAH)这两类有毒有害致癌物都是有效的。

去除水中的重金属离子,例如,水中的 Hg、Cd 和 Cr 等,活性碳吸附去除水中的 Hg 和 Cr 的情况可分别见图 8-3 及图 8-4 所示。

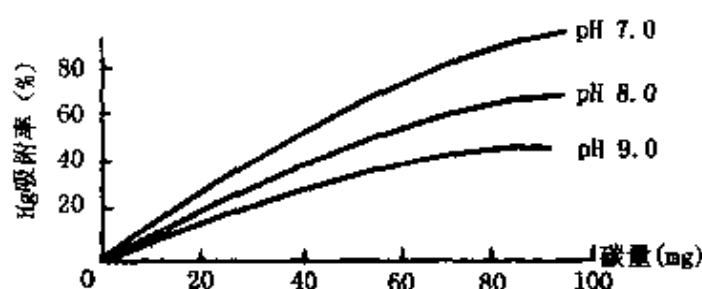


图 8-3 活性碳吸附水中 Hg 的效果

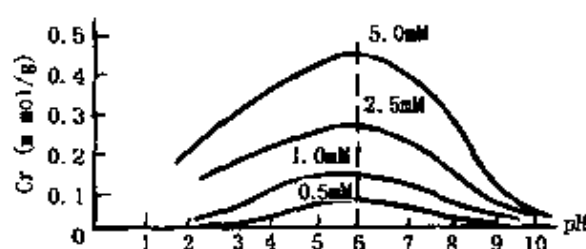


图 8-4 活性碳吸附水中 Cr 的效果

此外,活性碳的应用还相当广泛,不仅在水处理方面,在空气净化和气体净化方面,例如,可从天然气中回收汽油、丙烷等。还可应用于医药工业中药品的分离纯化,有色冶金工业如黄金回收,还有一些催化分解过程,例如,  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化、氢和溴的催化燃烧、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化分解等。

## 8.3 膜分离技术

### 8.3.1 膜分离技术应用于水处理的进展

二次世界大战后,需要开发提供一种经济的海水淡化技术。美国哈佛(Havard)大学化学系一个研究小组在离子交换研究过程中发明了世界上第一个膜除盐的过程。1948年,哈佛(Havard)大学和麻省理工学院(MIT)合作,继续发展了离子交换过程和膜过程。1953年,Ionic公司接受了第一个离子交换膜的专利,将电渗析膜应用于海水淡化除盐。1954年,在沙特阿拉伯的石油公司建立了世界上第一个商业性的膜除盐的海水淡化工厂。1958年获得倒电极电渗析的专利,之后逐渐扩大应用于市政供水和工业废水的再利用等方面。

20世纪,世界范围膜技术在水处理方面的主要进展有:

在西班牙 Gran Canaria 岛的 Mas Palomas,建立了含盐井水和海水采用 EDR 和反渗透膜 RO 的工厂,处理量为每天  $34\ 200\text{M}^3$  的工厂可供当地居民的饮用水。在附近的 Tennipe 岛建立了两套高回收率 EDR 的装置,每天可处理  $2460\text{M}^3$  的地下含盐水作为饮用水和灌溉用水。

在捷克共和国的 Diamo 铀矿,采用和 EDR 蒸发结晶的复合过程解决废水处理问题,同时为当地居民提供用水。

在美国德克萨斯州 Galveston 的 Moody Gardens,采用除盐技术应用于水的转化和再利用,约花费了 2 亿美元建立了治疗、教育、娱乐的联合体,应用 EDR 膜技术处理各种植物的排水,以解决 Galveston 城市日益紧缺的水资源。

在非洲的加纳,将出现一个每天  $1140\text{M}^3$  的除盐系统,分别用作海水反渗透(SWRO)和盐水反渗透(BWRD),其中 SWRO 采用美国加利福尼亚州洛杉矶附近的 Santa Barbara 的技术,可以从海水



中提取可供饮用的淡水。

在 21 世纪到来之际,在中东、非洲、东欧和拉丁美洲,也包括亚洲和中国,将面临增加饮用水供应、污水再利用等方面更多的挑战,世界将面临许多新的变化,但有一件事是可以确定的,那就是水资源是最重要、最紧缺的资源。曾有专家分析认为:如果说 20 世纪是争夺石油的世纪,那末 21 世纪可能是争夺水资源的世纪,面对这一形势,在水处理方面大有作为的膜分离技术具有广阔的发展前景。

### 8.3.2 膜分离技术及其分类

膜分离技术是利用特殊的有机高分子或无机材料制成的膜将溶液隔开,使溶液中的某些溶质或水渗透出来,从而达到分离的技术。膜分离技术的优点是分离效果好,一般没有相的变化,设备容易操作和产业化等。当然膜分离技术也有局限性,例如对预处理要求较高,处理能力相对较小等。

目前在水处理方面应用的膜技术,主要有反渗透(RO)、电渗析(ED 或 EDR)、纳滤(NF)、超滤(UF)和微滤(MF)等 5 种,它们的作用原理和有关分离性能如表 8-5 所示。

表 8-5 各种膜技术的作用和性能

膜的类型	主要作用原理	分离颗粒直径( $\mu$ )	分离去除作用		
			病菌	有机物	无机物
EDR	电荷作用	0.0001	无效	无效	有效
RO	筛分与扩散	0.0001	C. B. V	DBP SOC	有效
NF	筛分与扩散	0.001	C. B. V	DBP SOC	有效
UF	筛分与扩散	0.001	C. B. V	无效	无效
MF	筛分与扩散	0.001	C. B	无效	无效

表 8-5 中: C——包囊, B——细菌, V——病毒, DBP——消毒副产物, SOC——合成有机物。

由表 8-5 可见, ED 或 EDR 能去除水中粒径小的颗粒, 为  $0.0001\mu\text{m}$ , 但水中离子需带电, 因此 ED 或 EDR 局限于去除带电杂质, 而对于病菌和大多数有机物则效果差。UF 和 MF 则去除颗粒直径较大, 但运行所需压力低, 膜的成本低, 与水处理中传统的混凝过程相比, 它对水中病菌可提供一个静止的阻挡层, 因此病菌残留下来机会少。而混凝过程是一个动态过程, 如滤出水中浊度高, 会使病菌漏过而留在水中, 从这个意义上而言, 膜法中 UF 和 MF 与传统的混凝过程相比更具有优点, 因而在水的净化中仍有较大的应用前景。

而 RO 和 NF 的作用原理是由扩散和筛分控制, 经筛分作用可去除所有的病菌和有机物, 经扩散作用可去除离子型无机物, 由于它们分离颗粒直径小, 而且对病菌、有机物和无机物均有效, 因此 RO 和 NF 具有广泛的处理能力和范围, 它既可应用于工业水处理, 又可应用于饮用水处理, 其中 NF 因所需压力低, 膜的成本也低, 因此 RO 和 NF 在今后水处理中应作为优先发展的领域, 而且随着饮用水法规的逐步完善和水质分析检测技术的不断改进, 膜技术的发展将大大促进膜技术的应用, 因而膜技术和膜产品的市场前景广阔。

### 8.3.3 膜材料与膜组件

制造膜的材料分有机高分子聚合物、陶瓷以及其他材料。有机高分子聚合物中有醋酸纤维素、聚砜、聚酰胺等, 其中醋酸纤维膜被称为第一代有机合成膜, 这类膜对 pH 值和温度的适应范围小, 化学清洗时药剂易产生腐蚀和损害, 而且细菌容易侵蚀醋酸纤维膜, 机械强度较差。以聚砜为代表的膜是第二代有机合成膜, 它对酸碱、温度的适应范围较大, 抗腐蚀和抗氧化能力较强。以陶瓷膜为代表的无机膜则为第三代膜, 与聚合膜相比, 陶瓷膜具有更好的化学稳定性和耐酸碱性, 机械强度高, 耐高温, 抗微生物能力强等优点, 陶瓷膜的管式组件能处理含较大颗粒悬浮杂质的水而不

易堵塞膜的通道,因而适合于净水处理。但陶瓷膜的过滤面积较小,而且成本高,约为聚合膜的两倍,因而初期投资费用高。

膜的组件则主要有 4 种型式,即平板式、管式、卷式和中空纤维式,卷式和中空纤维式组件的过滤面积最大。由于在净水处理中,水中含有大量的悬浮物质,卷式膜的进水通道容易堵塞,故管式和中空纤维式更适合用于净水处理。目前在膜分离净水厂使用的大多为中空纤维式组件,使用无机膜的还较少。

### 8.3.4 膜分离技术的选用

以压力为推动力的膜分离技术,可分成 RO、NF、UF、MF 等,如何根据分离的要求来选用合适的膜技术,我们可参照膜分离要求,得出分离去除水中有关颗粒的大小与各种膜技术对应的分离工艺要求两者的关系如图 8-5 所示。

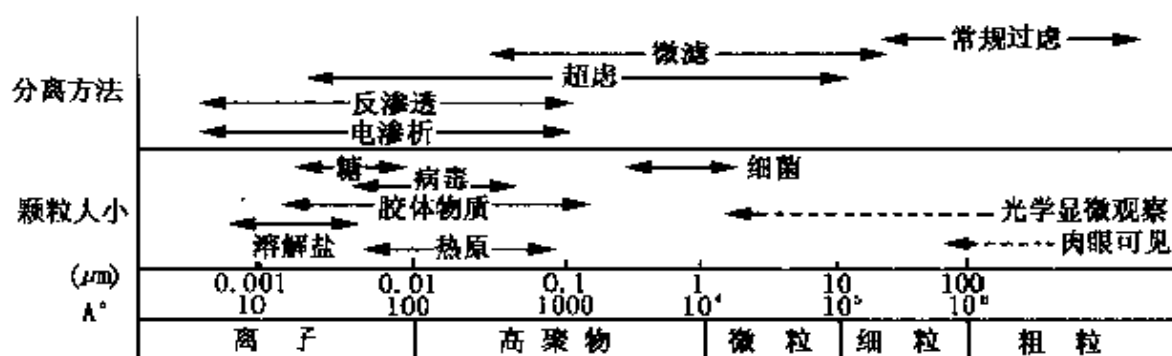


图 8-5 各种去除颗粒直径及对应分离工艺

由图 8-5 可见,根据您去除杂质颗粒直径的大小可选择对应的膜技术,如果重点要求去除水中的盐和金属离子,就应选用 RO 和 NF;如果重点要求去除水中的细菌,则选用 MF 膜更为合适。如果反过来,主要要求分离去除水中的细菌,选用 RO 或 NF;主要要求分离去除水中的盐类和金属离子,则选用 MF 就显得不合适了,因为各种膜分离技术有它特定的功能和特点,有它最佳的适用场合。

例如,RO 运行压力高,一般为  $1 \sim 10\text{MPa}$ ,能耗也高,而且由于其良好的截留分离性能,可将水中大多数离子去除。而 NF 膜可在较低的压力下操作,一般为  $0.5 \sim 1\text{MPa}$ ,而且水的通量较高,对二价离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的去除率好,适用于硬度高、有机物含量高、浊度低的水,例如,地下水的处理。UF 和 MF 则运行压力低,仅  $70 \sim 200\text{KPa}$ ,可以截留水中大部分悬浮物和细菌,可用于地下水处理,也可用于地面水处理。总之,我们应根据不同的水质、不同的处理要求,科学合理地选用相应的膜分离技术。下面各节我们再分别重点介绍几种膜分离技术。

### 8.3.5 反渗透膜分离技术

#### 1) 反渗透基本原理

如将淡水和盐水两者用一种只能透过水而不能透过溶质的半透膜隔开,如图 8-6 所示,这时淡水会自然地透过膜渗透至盐水一侧,这种现象称为渗透。当渗透进行到盐水一侧的液面达到某一高度时,就会产生一个压力  $p_1$ ,这时达到渗透平衡,下边水的液面就不再上升,这一平衡压力就称渗透压。但如果在盐水一侧加一个大于渗透压的压力  $p_2$ ,当  $p_2 > p_1$  时,则盐水中的水分子就会穿过半透膜渗透到淡水一侧,使得盐水的浓度增加,这一现象称为反渗透。

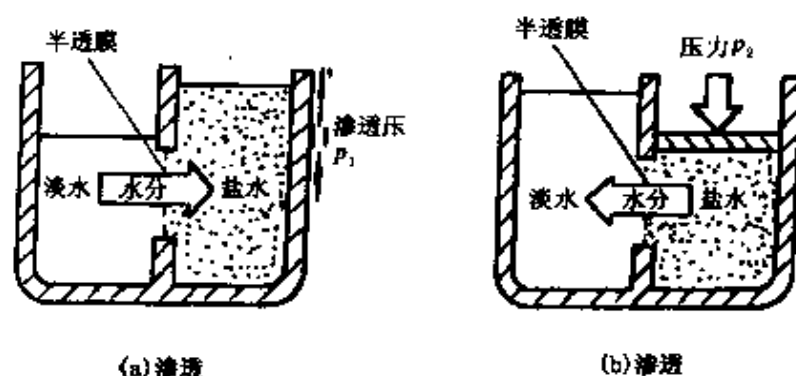


图 8-6 反渗透原理示意图

## 2) 反渗透膜

反渗透膜种类很多,目前在水处理中应用较多的主要是醋酸纤维膜和芳香聚酰胺膜。醋酸纤维膜由成膜材料——醋酸纤维素,溶剂——如丙酮等使醋酸纤维素溶解。添加剂又称溶胀剂,如甲酰胺等,起膨胀作用形成微细孔结构。上述三种材料按一定配方并经溶解形成膜液,充分溶解后可制成多种形式的膜,再经蒸发、凝胶、热处理等步骤后使用。醋酸纤维膜在水中易水解,适用的 pH 值为 3~8。

聚酰胺膜由芳香聚酰胺作为膜材料,二甲基乙酰胺作溶剂,硝酸锂或氯化锂作添加剂制成,通常制成空心纤维形式,以增大膜的表面积,空心纤维的外径约为  $45 \sim 85 \mu\text{m}$ ,表皮层厚约  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ,近似人的头发的粗细,聚酰胺膜单位体积透水量比醋酸纤维膜高,使用寿命也较长。

## 3) 反渗透装置的类型和特点

目前常用的反渗透装置有管式、螺旋卷式、中空纤维式、板框式和多束式等。

### (1) 管式反渗透装置

这种装置使用管式膜,将膜置于小直径( $10 \sim 20\text{mm}$ )的耐压多孔管的内侧,膜与管之间有塑料网或纤维网,把许多根管状膜单元装入高压容器内成为内压管式,此外还有外压管式、套管式。管式装置易于换膜,安装维修方便;缺点则是单位体积的膜面积较小,建造费用较高。

### (2) 螺旋卷式反渗透装置

它由平板膜做成,在两层渗透膜中间夹衬多孔支撑材料,把膜的三边密封形成膜袋,另一个开放的边与一根接受淡水的穿孔管密封连接,膜袋外再垫一层细网,作为间隔层紧密卷绕而成一个组件,再把一个或多个组件放入耐压筒内,原水及浓缩液系沿与中心管平行方向在膜袋外细网间隔层中流动,浓缩液由筒的一端引出,渗透水则沿两层膜的垫层流动,最后由中心集水管引出。这种卷

式装置因其单位面积的膜表面积较大,故透水量也大,紊流效果好,不易产生浓差极化现象;缺点则是膜沾污后清除困难,处理含悬浮物液体的效果差。

### (3) 中空纤维或反渗透

这种装置不需要支撑材料,而是把几十万根空心纤维捆成膜束,密封装入耐压容器中。其优点是单位体积的膜表面积很大,制造安装简单,可在较低压力下运行,膜的寿命较长;缺点是不适合处理含悬浮物高的水和液体。

### (4) 板框式反渗透装置

这种装置是由若干块平板和平膜按压滤机形式制成,其结构简单,但单位体积的膜面积较小,为了装置正常运行,必须对原水进行预处理,包括去除悬浮固体,调整 pH 值,消毒等。为防止膜的极化现象,常需要提高水的流速,为了提高水的回收率,常采用多级浓缩方式。

### 4) 反渗透膜分离技术的应用

反渗透膜技术在水处理中应用主要是海水淡化和苦咸水淡化,另一个重要用途是制备超纯水,或锅炉给水时和离子交换等联用并作为预处理技术。由于它的能耗低于电渗析和蒸发等单元操作,因此反渗透技术的推广应用呈上升趋势。我国近几年出现众多的桶装纯水,大多采用反渗透技术。随着膜的制造系列化、定型化、商品化,估计反渗透技术也将逐步推广应用。近年来,反渗透技术在国际上的一个应用发展趋势是与纳滤膜和蒸发等技术的结合,图 8-7 即为反渗透与纳滤膜或多级闪蒸结合,应用于海水淡化的一个实例。

由图 8-7 可知,采用 SWRO—NF 复合技术后,能源消耗可降低 25%~30%,化学品消耗可降低 60%,产品淡水的成本可降低 30%,与传统的单一 SWRO 相比,则淡化水产量可增加 60%,出水的 TDS < 200。

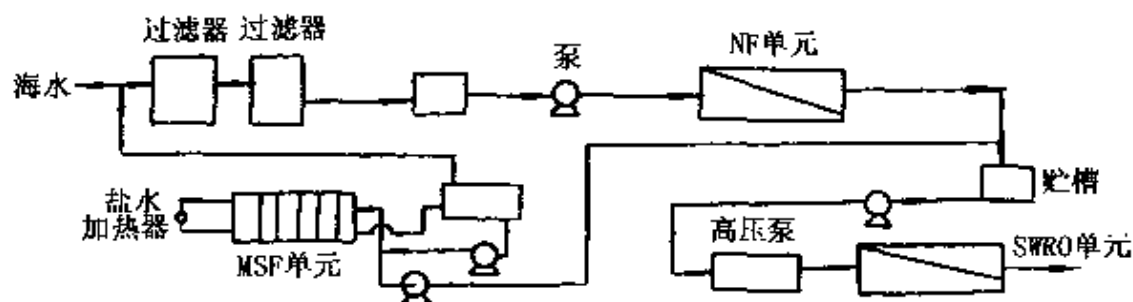


图 8-7 SWRO—NF—MSF 结合海水淡化流程图

### 8.3.6 电渗析膜分离技术

#### 1) 电渗析基本原理

电渗析是在外加直流电场作用下,利用阴、阳离子交换膜对水中离子的选择透过性,使一部分溶液中的离子迁移到另一部分溶液中去,达到浓缩、纯化、分离的技术。电渗析设备由一系列阴阳膜置放在两电极之间而组成,如图8-8所示。

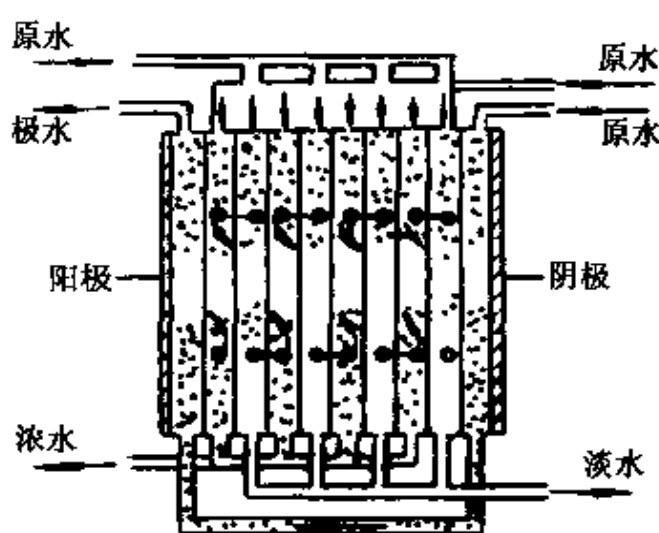


图 8-8 电渗析装置示意图

图 8-8 中,通常把离子减少的隔室称为淡室,其出水称为淡水;离子增多的隔室称浓室,其出水称为浓水;与电极板接触的隔室称为极室,其出水称为极水。

#### 2) 离子交换膜

离子交换膜是一种由高分子材料制成的具有离子交换基团的膜,它具有离子选择透过作用。按照膜体的构造可分为异相膜和均相膜;按照膜的作用又可分为阳膜、阴膜和复合膜。均相膜和异相膜相比,其电化学性能好,耐温性能也较好,但制造较复杂。

良好的离子交换膜应具备下列条件:离子选择透过性高,即阳膜只允许阳离子透过,阴膜则相反,而实际应用的离子交换膜的选择性透过率一般在 80% ~ 95%,导电性好,膜的面电阻低,膜电阻通常为  $2 \sim 10\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。化学稳定性好,能耐酸、碱,抗氧化,抗氯。平整性、均匀性好,无针孔,具有一定的柔韧性和足够的机械强度,渗水性低等。

### 3) 电渗析设备

电渗析设备又称电渗析器,由膜堆包括离子交换膜、隔板,极区包括电极、极框、垫板和压紧装置三大部分组成。隔板用于隔开阴阳膜,隔板本身也是水流的通道。电极材料则一般采用石墨电极、钛涂钌电极、铅电极等。在每台电渗析装置中,膜的对数可达数百对。

### 4) 电渗析膜分离技术的应用

由于电渗析所需能量与处理水的盐度成正比,因此它不太适合处理海水及高浓度废水,而苦咸水(小于 10g/L)的除盐是电渗析的主要用途。电渗析也可以作为离子交换制取纯水的预处理,通过预处理使离子交换柱的生产能力提高,延长交换周期,并节省再生剂的用量。

电渗析应用于给水处理时,由于电渗析器的浓室和淡室的进水往往是同一种原水,因此有时为了节约原水,浓水常常循环使用。

在电渗析技术应用的发展近况中,有一些趋势值得重视:① 频繁倒极电渗析(EDR),国外 70 年代起研制,国内也已研究开发和应用,每小时倒电极 3 ~ 4 次,对于消除和防止结垢有良好的效果;② 离子导电隔网电渗析,国外 1975 年开始研究,即以离子交换材料制备导电隔网代替普通隔网和在隔室内充填阴阳树脂,研究表明,离子导电隔网具有较高的极限电流密度和除盐率,国内也已研制成功并投入批量生产;③ 高温电渗析,可将水加热至  $70^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ ,这时电渗析的工效大为提高,电耗则显著降低,但要求膜



能耐高温、耐化学侵蚀,并有高的强度,这也是今后电渗析发展的方向之一。

### 8.3.7 超滤膜分离技术

#### 1) 超滤膜分离技术的特点

由于超滤膜的膜孔较大,故能在较小的压力下(一般小于1MPa)工作,而且具有较大的水通量,一般用于从水中分离分子量大于500的物质,如细菌、蛋白质、藻类等。超滤膜有醋酸纤维膜、聚酰胺膜、聚砜膜等,它们适用的pH值范围分别为4~7.5,4~10,1~12。

#### 2) 超滤设备

超滤设备与反渗透设备相似,有管式、板框式、螺旋卷式和中空纤维式等几种型式。进行超滤操作时,施加的外压一般在0.07~0.7MPa范围,通常在0.1~0.15MPa下,水的迁移量为0.033~0.83m<sup>3</sup>/hr。而当外压为0.7MPa时,有些膜的水迁移量可达到0.83~4.17m<sup>3</sup>/hr。在超滤过程中,不能滤过的残留物在膜表面层的浓聚,会形成浓差极化现象,使通水量急剧减小。为防止浓差极化现象,应使膜表面平行流动的水的流速大于3~4m/s,使溶质不断地从膜界面送回到主流层中,减小界面层的厚度,以保持一定的通水速度和截留率。在给水处理中,除了用超滤去除水中的细菌等杂质外,还经常将超滤用于制取超纯水的预处理。

#### 3) 超滤膜技术的应用

现举美国应用超滤膜于净水处理的一个实例。Laine等人选用4种不同材质的超滤膜对美国伊利诺伊州的Decatur湖水进行研究,进水TOC为4.52mg/L,浊度为0.12NTU,其处理效果如表8-6所示。

表 8-6 各种超滤膜的应用效果

膜品种	膜材质	截留分子量	TOC(mg/L)	浊度(NTU)
膜 A	聚丙烯酸	10 万	3.55	0.05
膜 B	醋酸纤维素	10 万	3.53	0.05
膜 C	聚砜	3 万	3.24	0.05
膜 D	醋酸纤维素	0.5 万	3.6	0.05

由表 8-6 可看出,虽然 4 种超滤膜的材质和截留分子量均不同,但经超滤处理后,出水水质从 TOC 和浊度看相差并不大。Laine 等人还将颗粒状活性炭和 UF 膜结合,利用 GAC 去除低分子量溶解性有机物。实践表明,这种组合能提高出水水质,因此,超滤膜与其他净水技术的结合应用也是一个发展方向。

## 8.4 消毒技术

饮用水的消毒可以分化学消毒与物理消毒,因化学消毒采用加氯,其制品以及非氧化型杀菌剂在水处理药剂一章中已详细介绍和讨论,故本节重点介绍和讨论应用于饮用水消毒的物理方法。

### 8.4.1 紫外线消毒

#### 1) 杀菌原理

关于紫外线消毒的杀菌机理,目前比较能为大家接受的想法是:当细菌受紫外线照射后,紫外光谱的能量为细菌的重要组成部分——核酸所吸收,而使核酸的结构受到破坏,根据研究,波长在  $2\ 000 \sim 2\ 950\text{\AA}$  的紫外线具有杀菌能力,而波长为  $2\ 600\text{\AA}$  的紫外线杀菌能力最强,当紫外线能量达到细菌致死剂量而能保持一定的照射时间,则水中的细菌便大量死亡。

## 2) 设备装置

紫外线光源为高压石英水银灯,杀菌设备主要有两种型式,即浸水式和水面式。浸水式将灯管浸置于水中,其特点是辐射能的利用率较高,杀菌效果较好,但构造较复杂。水面式构造简单,但由于反光罩会吸收紫外光以及光的散射现象,杀菌效果较差。

## 3) 优缺点

紫外线消毒与加氯化学消毒相比有如下优点:消毒速度快、效率高,一般紫外线照射几于秒钟即能杀菌,通常大肠杆菌的平均去除率可达 98%,细菌总数的平均去除率可达 96.6%,此外还能去除加氯法难以杀死的某些芽孢和病毒。其次是不造成因投加化学药品引起的二次污染,不影响水的物理性质的化学成分,不增加水的臭和味。另外,紫外线消毒设备和操作简单,便于管理和实现自动化。紫外线消毒也有它的局限性,主要表现在:电耗较大,水中悬浮物高时会妨碍光线的透射。此外,紫外线消毒作用有一定的距离和范围,不能解决消毒后在管网中的再污染问题。

## 8.4.2 臭氧消毒

### 1) 杀菌原理

众所周知,臭氧由 3 个氧原子组成,在常温常压下为无色气体,有臭味,臭氧极不稳定,分解时会释放出新生态氧,即:



新生态氧[O]具有极强的氧化能力,对具有顽强抵抗力的微生物,如病毒、芽孢等均具有很强的杀伤力。臭氧除了氧化能力强以外,还可能由于它渗入细胞壁的能力很强,因此会破坏细菌有机体链状结构,导致细菌的死亡。

### 2) 设备装置

臭氧是空气中的氧通过高压放电而产生,制造臭氧的空气必须先净化和干燥,以提高臭氧发生器的效率和降低设备的腐蚀,其设备和系统布置如图 8-9 所示。

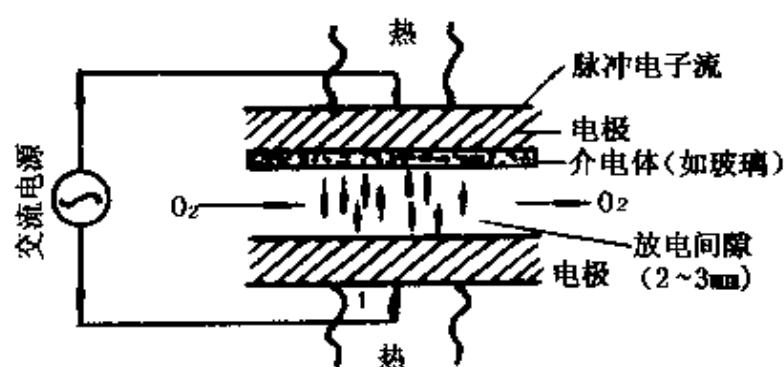


图 8-9 臭氧装置及系统图

如图 8-9 所示,空压机先将空气送至冷却器,然后再经过滤器加以净化,再经过 1~2 级硅胶或分子筛干燥器,将空气干燥至露点以下,最后经臭氧发生器,通过 15 000~17 000V 高压电,使空气放电后产生臭氧。为了使臭氧在水中充分混和,以提高臭氧的利用率,须使进入接触池的臭氧化空气变成微小气泡并均匀分布,因此在接触池底部设有管式或板式微孔扩散器,扩散器可用陶瓷或聚氯乙烯微孔塑料或不锈钢制成。

### 3) 优缺点

臭氧消毒的优点除了杀菌效果好以外,不需要很长的接触时间,不受水中 pH 值和氨氮的影响,能氧化去除水中的有机物,也能氧化去除水中的铁和锰、色度和臭味。此外,臭氧消毒不易产生二次污染。臭氧的局限性是耗电量大,成本较贵,一般需边生产边使用,不易贮存。

## 8.5 饮用水的矿化技术

### 8.5.1 概况

矿泉水中有不少各种成分的矿物质,这些矿物质有益于健康。因为矿泉水是在地下流经某些岩体的裂缝或岩层时能溶出一定数

量的不同矿物质成分,而这些正是人体新陈代谢所需要的。但是矿泉水往往出现在深山幽谷中,而人口稠密的工业区和大城市所饮用的地表水和地下水,常易被无机物或有机物等污染,由于天然矿泉水毕竟数量有限,因此通过人工制造的矿化水就应运而生,通过采用各种矿料人工制成矿化水的技术称为矿化技术。矿化技术的要求是增加饮用水中一些对人体所必需的微量和常量元素和矿物质,以改善水质,增强体质。对于使用的天然矿泉水,我们可根据国家标准 GB8537-87 进行检测,而人工矿化水则是通过水的矿化,即选用多种天然矿石或矿料经科学处理,配制成矿化溶质,在常温常压下将矿化溶质中的营养元素,如 K、Ca、Mg、Se、Sr 等溶解出来矿化成矿化水。例如,麦饭石就是这种矿料中的突出一例。

### 8.5.2 麦饭石组成及作用

麦饭石一般分两类,一类是麻石型麦饭石,其主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ : 73.28%、 $\text{TiO}_2$ : 0.20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 15.22%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1.06%、 $\text{FeO}$ : 1.06%、 $\text{MnO}$ : 0.05%、 $\text{MgO}$ : 1.12%、 $\text{CaO}$ : 2.21%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 2.06%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 4.54%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.015%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.06%。另一类则为花岗型麦饭石,其主要成分为  $\text{SiO}_2$ : 75.98%、 $\text{TiO}_2$ : 0.05%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11.87%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.70%、 $\text{FeO}$ : 0.81%、 $\text{MnO}$ : 0.01%、 $\text{MgO}$ : 0.22%、 $\text{CaO}$ : 0.45%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 5.18%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 2.24%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.03%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.18%。麦饭石具有良好的溶出性能,它可溶于水,溶出元素一般有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ,可溶性  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等常量元素以及  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等微量元素。麦饭石还具有良好的吸附净化作用,它可以吸附水中的重金属离子,如 Hg、Cd、Pb、As 等,对水中的有机物有较高的吸附率,如二甲苯、苯、甲苯、丙烯腈、甲醇、农药 666 等,对水中的细菌也有一定的吸附和消除作用,如金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、变形杆菌、鼠伤寒杆菌等。除此以外,麦饭石对水中的氟也有一定的去除能力。

麦饭石为什么能起到以上作用呢？这是由于麦饭石具备的矿物成分和岩石结构具有吸附水中部分有害杂质的能力，经红外光谱分析证明，麦饭石中含有一  $\text{SiO}^-$  的离子团，它可以吸附、捕捉水中的阳离子。例如，细菌和色素中带正电荷的 N 原子，可有力地抑制细菌的活动能力。日本食品分析中心和片山化工研究所用两种不同的方法测定了麦饭石对大肠杆菌的消除率都很高，也证实了上述分析结论。

### 8.5.3 麦饭石的溶出性能

溶出性能是麦饭石的一个重要性能，影响其溶出性能的因素有粒度和温度等，溶出率随麦饭石粒度变小而增加，与介质的酸性也有关，一般在酸性介质中的溶出率大于中性水的溶出率。例如，在其他条件相同的情况下，黑龙江麦饭石的溶出性能如表8-7所示。

表 8-7 龙江麦饭石在不同介质中的溶出性能

元素 mg/L	Si	K	Mg	Zn
水	1.07	0.18	0.485	0.0009
5% HAC	16	1.60	6.61	0.26

此外，其溶出性能也与浸泡时间和温度有关，溶出率随时间和温度升高而提高，水的搅拌和流动情况也有利于溶出。

### 8.5.4 麦饭石的吸附性能

研究表明，麦饭石具有吸附水中重金属、有机化合物和细菌的功能，其吸附率与麦饭石的用量、吸附时间、温度成正比，但到达一定限度后趋于平衡。

#### 1) 对水中重金属的吸附

6种不同产地的麦饭石对水中 Pb 和 Hg 的吸附效果可如图 8-10 所示。

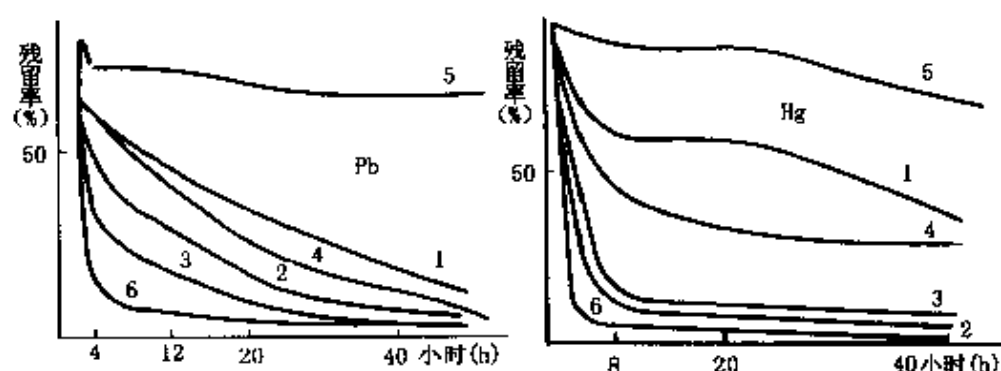


图 8-10 麦饭石吸附 Pb 和 Hg 的效果

由图 8-10 可见,随着时间的增加,残留率都呈下降趋势,换言之,即麦饭石对 Pb 和 Hg 的吸附率随时间延长而增加。

## 2) 对有机化合物的吸附

龙江麦饭石对下列有机化合物的吸附率如表 8-8 所示。

表 8-8 麦饭石对有机化合物的吸附效果

有机物	二甲苯	苯	甲苯	丙烯腈	乙酸乙酯	乙腈	甲醇	农药 666
吸附率(%)	92	77	70	63	59	52	26	24

## 3) 对细菌的吸附

麦饭石对 4 种不同细菌的吸附率如表 8-9 所示。

表 8-9 麦饭石对细菌的吸附效果

菌种	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	变形杆菌	鼠伤寒杆菌
吸附率(%)	98	92	91	57

由表 8-7、表 8-8 和表 8-9 可知,麦饭石对水中的重金属离子、有机化合物和细菌均有较好的吸附和净化作用。

## 8.6 饮用水的磁化技术

### 8.6.1 概况

近些年来,国内外不少医院采用磁化水治疗泌尿系统结石疾病取得了满意的效果。其主要方法是给尿路结石病人较长时期饮服磁化水,这一事实推动了饮用水磁化技术的发展,磁化水在不同医院疗效的统计如表 8-10 所示。

表 8-10 磁化水治疗尿路结石的疗效统计

医 院	治疗 例数	排石	结石影 消 失	融石	结石下移	有效率(%)	疗程(月)
上海华东医院	51	5	6	3	7	46.7	3
上海华山医院	26	5	4	3	5	61.0	3
广州中山医院附院	23	6	3	2	2	60.5	3
桂林计量医务室	29	11	4	5	5	60.4	3
徐州磁疗协作组	32	6	5	2	7	62.5	6

由表 8-10 可以看出,不同地区、不同医院对结石症的有效率大多在 60% 以上,经对磁化水临床 1 254 例病例的应用,总有效率达 70% 以上。而且对施行过手术的病例,饮服磁化水后对预防结石的复发有一定作用。因此,饮用磁化水既是一项有效的非手术治疗方法,也是一项新的值得进一步深入研究的饮水处理技术。

### 8.6.2 磁化水的装置及类型

水的磁化是让水流过一个磁水器来实现的,磁水器由外壳、铁板、永磁体等组成,磁场强度一般为 3 ~ 6 个(特斯拉),水以一定的流速经磁场,并反复多次在垂直方向切割磁力线后即可得到磁化水。

磁化水装置按产生磁场的方法不同可分为永磁型、电磁型和超导型 3 种。



① 永磁磁水器。这种磁水器的磁场由永久磁铁产生,例如,选用钕铁硼磁性材料,这种磁水器的优点是不消耗电能,但一般产生的磁场强度及相应的磁化效率较低,而且磁场强度不能调节。

② 电磁磁水器。这种磁水器是采用电磁铁来产生高磁场强度和高磁场梯度的,其特点是分离能力大,磁化效率高,磁场强度可以调节,但需消耗电能。

③ 超导磁水器。这种磁水器是采用载流导线由超导材料组成,由于超导材料基本上没有电阻,可在极低温度下工作,因此可产生大于 2T(特斯拉)的超强磁场,这类磁化器在运行时基本上不耗电能,但造价高、要求严,目前尚未大量应用。

### 8.6.3 磁化水的作用原理

水分子是一种高度极性的分子,水中的氢键在一定温度下存在着一种平衡状态,有一个平均聚合度,水经过磁场作用后可以降低水的聚合度,使水分子间的氢键发生扭曲或伸长,以致断裂。如上海市计量局采用双光束紫外分光光度计进行测试,未磁化 KI 溶液在波长 196nm 和 223nm 出现两个吸收峰,而在 2 个(特斯拉)磁场磁化后的 KI 溶液,其第二个吸收峰增高和扩宽,谱线向长波方向移位,标志着磁化水氢键断裂多的水对电介质的溶解度就会增大。根据 Lorentz 力的理论认为,水溶液中带电粒子在磁场作用下,使带正负电的粒子绕磁场作相反方向的螺旋运动,会影响结晶中心的形成和沉积速度,因此能防止水垢和结石的形成。

关于磁化水性能和效果的测试,目前国内外尚无统一的标准,但可以从以下一些指标反映出水在磁化后和磁化前的变化。

① 溶解度。磁化水的溶解能力比一般自来水大 1.5 ~ 2.0 倍,磁化水的电导率也明显大于自来水,说明磁化水的溶解度增大。

② 渗透压。一般磁化水的渗透压比自来水大 30 ~ 100Pa。

③ 含氧量。以溶解氧测定仪可测得磁化水的含氧量,一般可

比自来水大  $1 \sim 4\text{mg/L}$ , 视不同水质而波动。

④ pH 值。pH  $< 7.0$  的酸性水经磁场处理后, 其 pH 可上升  $0.2 \sim 1.0$ 。

### ★本章主要参考文献

1. 徐幼云, 顾泽南译. 饮水与健康. 北京: 人民卫生出版社, 1982.
2. 顾夏声. 水处理工程. 北京: 清华大学出版社, 1985.
3. 杨钦, 严熙世. 给水工程. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.
4. 三化水与健康研讨会论文集. 新加坡, 1989.
5. 陆柱. 膜技术在海水淡化与水处理应用的现状和前景. 上海化工学会膜技术及应用论文集, 1998.
6. 陆柱. 水处理应用的膜技术系统. 上海化学化工学会第二届膜技术应用报告会论文集, 2000.
7. 上海市环保局. 废水处理装置与设备. 1999.
8. Beuin A Beaudet. Working together for safe drinking water. New World Water, 1998, 107 - 109.
9. Howard Mc Craney. Safe treatment of drinking water. New World Water, 1999, 50.
10. Ali Basaran. Drinking water supply and sanitation in Asia pacific. New World Water, 1998, 110 - 114.
11. Rod Holme. Safe drinking water is no accident. New World Water, 1999, 29 - 30.
12. Jsnes Laughlin. History of water. World of water 2000. 1999, 8 - 22.
13. Warren T. Johnbon. Membranes - The future of filtration technology. World of water 2000. 1999, 142 - 150.

## 第9章 水处理中的分析测试技术

水是工农业生产和人民日常生活不可缺少的自然资源。水的溶解能力很强,在自然循环中带入并溶解了许多杂质。各种工业用水对水质的要求不同,而水中又存在着各种各样的杂质,这就要求在工业水处理中对水质进行分析与监测,保证供水与用水的质量。此外,在工业用水中,水会对设备产生腐蚀、结垢和微生物粘泥,需要使用各种水处理药剂,因此,在水处理中必须对腐蚀、结垢与微生物进行监测与测试,还要对水中的水处理药剂进行分析与监控。

### 9.1 水质分析

根据工业水处理的需要,本节主要介绍工业用水的水质指标分析方法,其中包括水的一般物理性质检验,常见的阳离子、阴离子以及溶解性气体等分析方法。另外,介绍工业用水中一些常见的水处理药剂分析方法,包括无机磷、有机磷、铝酸盐、钨酸盐、硅酸盐以及锌盐等分析。

#### 9.1.1 水质分析中常用标准溶液的配制与标定

##### 9.1.1.1 EDTA 标准溶液的配制与标定

###### 1) 配制

称取 3.7g 分析纯 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)溶于适量蒸馏水中,溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液的浓度约为 0.01mol/L。

###### 2) 标定

准确称取纯金属锌 0.3g(或已于 800℃灼烧至恒重的氧化锌 0.38g),精确到 0.000 2g,放入 250mL 烧杯中,加水 50mL,盖上表面皿,沿杯嘴加入 1+1(注:指 1 体积盐酸加 1 体积水之意,此为国家标准表示,以下相同)盐酸溶液 10mL,微热。待全部溶解后,用水冲洗表面皿和烧杯内壁,冷却。转移入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。摇匀,备用。

用移液管移取上述溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中,加水 100mL,加 0.2%二甲酚橙指示剂溶液 1~2 滴,滴加 20%六次甲基四胺溶液至呈现稳定红色,再过量 5mL,加热至 60℃左右,用 EDTA 溶液滴定至由红色突变为黄色时即为终点。记下 EDTA 溶液消耗的体积。

### 3) 计算

EDTA 标准溶液的浓度(mol/L)用式 9-1 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{M \times V} \times \frac{1}{10} \quad (9-1)$$

式中  $m$  —— 锌或氧化锌的质量, g;

$M$  —— 锌或氧化锌的摩尔质量, g/mol;

$V$  —— 滴定消耗的 EDTA 溶液体积, mL。

### 9.1.1.2 盐酸标准溶液的配制与标定

#### 1) 配制

移取 9mL 浓度为 37%、比重为 1.19 的分析纯盐酸溶液,加水稀释至 1 000mL,此溶液的浓度约为 0.1mol/L。

#### 2) 标定

准确称取已于 270℃~300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠 0.15g(精确至 0.0002g),置于 250mL 锥形瓶中,加新煮沸冷却了的蒸馏水约 50mL,使之全部溶解。加 1~2 滴 0.1% 甲基橙指示剂,用 0.1mol/L 盐酸溶液滴定至由黄色变为橙色,剧烈振荡片刻,当橙色不变时,记下消耗的盐酸溶液体积。

#### 3) 计算

盐酸标准溶液的浓度(mol/L)用式 9-2 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V \times 53.00} \quad (9-2)$$

式中  $m$  ——碳酸钠的质量, g;

$V$  ——滴定消耗的盐酸溶液体积, mL;

53.00 ——  $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$  的摩尔质量, g/mol。

#### 9.1.1.3 氢氧化钠标准溶液的配制与标定

##### 1) 配制

称取 4g 分析纯氢氧化钠, 溶于 50mL 蒸馏水中, 倾入 150mL 三角瓶内, 冷却后用橡皮塞塞紧静置 4 天以上, 使碳酸钠沉淀。小心吸取上层清液约 5mL 于 1 000mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。此溶液的浓度约为 0.01mol/L。

##### 2) 标定

准确称取已于 105℃ 干燥至恒重的分析纯邻苯二甲酸氢钾 0.5g(精确至 0.0002g), 置于 250mL 锥形瓶中, 加无二氧化碳的重蒸馏水 100mL, 使之完全溶解。加 4 滴酚酞指示剂, 用 0.01mol/L 氢氧化钠溶液滴定至溶液呈淡红色(30 秒内不消失为止)。记下消耗的氢氧化钠溶液体积。

##### 3) 计算

氢氧化钠标准溶液的浓度(mol/L)用式 9-3 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V \times 204.23} \quad (9-3)$$

式中  $m$  ——邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

$V$  ——滴定消耗的氢氧化钠溶液体积, mL;

204.23 ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

#### 9.1.1.4 硝酸银标准溶液的配制与标定

##### 1) 配制

称取 1.6g 分析纯硝酸银溶于适量蒸馏水中, 溶解后移入 1 000mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。此溶液的浓度约为

0.01mol/L。

## 2) 标定

准确称取已于 500℃ ~ 600℃ 灼烧至恒重的优级纯氯化钠 0.6g (精确至 0.0002g), 加蒸馏水溶解后, 移入 250mL 锥形瓶中并稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 10.00mL 氯化钠溶液于 250mL 锥形瓶中, 加水约 100mL, 5% 铬酸钾溶液 5mL, 用硝酸银溶液滴定至砖红色出现即为终点。记下消耗的硝酸银溶液体积。

用 100mL 蒸馏水作空白, 记录空白消耗的硝酸银溶液的体积。

## 3) 计算

硝酸银标准溶液的浓度 (mol/L) 用式 9-4 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V - V_0) \times 58.44} \times \frac{1}{25} \quad (9-4)$$

式中  $m$  ——氯化钠的质量, g;

$V$  ——滴定氯化钠溶液时消耗的硝酸银体积, mL;

$V_0$  ——滴定空白时消耗的硝酸银体积, mL;

58.44 ——氯化钠的摩尔质量, g/mol。

### 9.1.1.5 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

#### 1) 配制

称取 2.50g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 溶于新煮沸冷却了的蒸馏水中, 加入 0.4g 氢氧化钠, 移入 1 000mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。此溶液的浓度约为 0.01mol/L。放置 15 天后标定。

#### 2) 标定

准确称取已于 180℃ 干燥至恒重的基准碘酸钾 3.567g (精确至 0.002g), 用少量蒸馏水溶解后, 移入 1 000mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

用移液管移取上述溶液 25.00mL 于碘量瓶中, 加入 100mL 水、0.5g 碘化钾, 沿瓶壁加入 1+17 硫酸溶液 5mL, 立即盖上瓶塞,

摇匀,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色时加 0.2% 淀粉溶液 5mL,继续滴定至蓝色突变为无色即为终点,记下消耗的硫代硫酸钠溶液的体积。

### 3) 计算

硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L)用式 9-5 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V \times 35.67} \times \frac{1}{40} \quad (9-5)$$

式中  $m$  —— 碘酸钾的质量, g;

$V$  —— 滴定消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL;

35.67 ——  $1/6\text{KIO}_3$  的摩尔质量, g/mol。

### 9.1.1.6 高锰酸钾标准溶液的配制与标定

#### 1) 配制

称取 3.2g 高锰酸钾,溶于 1 000mL 蒸馏水中,加热煮沸 1h 随时加水以补充蒸发损失。冷却后在暗处放置 7~10 天。然后用玻璃漏斗过滤,滤液贮于洁净的棕色瓶中。此溶液  $C(1/5\text{KMnO}_4)$  约为 0.1mol/L。

#### 2) 标定

准确称取已于 105℃ 干燥至恒重的基准草酸钠 0.17g(精确至 0.0002g),置于锥形瓶中,加 20mL 水使其溶解,再加 1+17 硫酸溶液 30mL,加热至 75℃~85℃,立即用高锰酸钾溶液滴定,开始滴下的高锰酸钾使溶液显红色,摇动锥形瓶,待红色褪去,再继续滴入高锰酸钾溶液,直至溶液呈微红色,且 30 秒内不褪色即为终点。记下消耗的高锰酸钾溶液的体积。

#### 3) 计算

高锰酸钾标准溶液的浓度(mol/L)用式 9-6 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V \times 67.00} \quad (9-6)$$

式中  $m$  —— 草酸钠的质量, g;

$V$  —— 滴定消耗的高锰酸钾溶液体积, mL;

67.00 ——  $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的摩尔质量, g/mol。

将上述标定过的高锰酸钾溶液准确稀释 10 倍, 即为浓度  $C$  ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) = 0.01mol/L 高锰酸钾标准溶液。

### 9.1.2 水的一般物理性质检验

水的一般物理性质检验, 这里主要讨论浊度、悬浮固形物、溶解固形物、pH 值、电导率的测定。

#### 9.1.2.1 浊度测定

浊度是指水浑浊的程度, 是水样对光线散射和吸收所产生的一种光学性质。水的浑浊是由于水中含有悬浮的泥砂、有机物、微生物等物质造成的。ISO 国际标准把浊度定义为由于不溶性物质的存在而引起液体透明度的降低。浊度的测试方法有透明度试管法、透明度试验圆盘法、散射光法或辐射通量衰减法, 这里只介绍我国目前普遍使用的分光光度计比浊法。浊度的单位是人为规定的, 不同的测试方法浊度的单位是不相同的, 有度、FTU 等。

##### 1) 原理

用漂白土配制浊度标准溶液, 以 1 升水中含 1 毫克  $\text{SiO}_2$  所产生的浊度作为浊度单位, 称为 1 度。在工业循环冷却水分析中, 使用硫酸肼与六次甲基四胺配制浊度标准溶液, 此两种化合物能够定量缔合为不溶于水的大分子盐类而使水产生浑浊, 浊度单位为 FTU。水中的悬浮颗粒对光吸收和散射产生吸光度, 在一定的浊度范围内, 吸光度与浊度成正比关系, 利用这一关系用分光光度计测定水样的浊度。

##### 2) 二氧化硅浊度标准法

###### (1) 主要试剂与仪器

① 漂白土;

② 无浊度水: 将蒸馏水以 3mL/min 流速通过 0.15 $\mu\text{m}$  滤膜过滤器过滤, 初始的 200mL 弃去;

③ 200 号筛子;



- ④ 玛瑙研钵;
- ⑤ 烘箱;
- ⑥ 分光光度计。

## (2) 浊度标准溶液的配制

在 105℃ 干燥 1~2 h 的漂白土,冷却后,通过 200 号筛子。称取 3g 置于玛瑙研钵中,加少量无浊度水,充分研磨成糊状。移入 1 升量筒中,加无浊度水至刻度,充分搅匀后,静置 24h。用虹吸法弃去 5cm 上层水,将中间层水收集于瓶中。取此溶液 50mL 置于已恒重的蒸发皿中,在水浴中蒸发至干再放入 105℃ 烘箱内干燥至恒重,求得每毫升浊度标准溶液中含有漂白土的毫克数,此即为浊度标准原液。

移取含 100mg 漂白土的浊度标准原液,置于 1 000mL 容量瓶中,加无浊度水至刻度,摇匀。此溶液的浊度为 100mg/L。

## (3) 分析步骤

① 绘制标准曲线:取 5 只 100mL 容量瓶,分别加入 100mg/L 浊度标准溶液 2.0mL、5.0mL、10.0mL、15.0mL、20.0mL,加无浊度水至刻度摇匀,它们的浊度分别为 2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、15.0mg/L、20.0mg/L,以无浊度水为参比,用 3cm 比色皿在 430nm 处测定吸光度。以浊度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

② 测定水样:取摇匀未经过滤的水样于 3cm 比色皿中,以无浊度水为参比测定吸光度。从标准曲线上查得水样的浊度。

## 3) 福马肼浊度标准法

### (1) 主要试剂与仪器

- ① 六次甲基四胺;
- ② 硫酸肼;
- ③ 无浊度水:制备方法见“二氧化硅浊度标准法”;
- ④ 分光光度计。

### (2) 标准浊度贮备液的配制

① 溶液 A:称取  $10.00 \pm 0.01$ g 六次甲基四胺,用无浊度水溶

解,移入 100mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。

② 溶液 B:称取  $1.000 \pm 0.001\text{g}$  硫酸肼,用无浊度水溶解,移入 100mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。

③ 标准贮备液:移取 25.0mL 溶液 A 和 25.0mL 溶液 B 于 500mL 容量瓶中,摇匀后在  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$  下放置 24h,然后用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液的浊度为 400FTU(福马肼浊度)。该溶液在  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$  下保存于阴暗处,稳定期为 4 周。

### (3) 分析步骤

① 绘制标准曲线:移取 25.0mL 标准贮备液于 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液的浊度为 40FTU,分别移取此标准溶液 2.5mL、5.0mL、7.5mL、10.0mL、15.0mL、20.0mL、25.0mL 置于 7 只 50mL 容量瓶中,用无浊度水稀释至刻度,摇匀。它们的浊度分别为 2.0FTU、4.0FTU、6.0FTU、8.0FTU、12.0FTU、16.0FTU、20.0FTU。以无浊度水为参比,用 3cm 比色皿在 420nm 处用分光光度计测定吸光度。以浊度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

② 测定水样:取摇匀未经过滤的水样于 3cm 比色皿中,以无浊度水为参比测定吸光度。从标准曲线上查得水样的浊度。

### 4) 注意事项

① 当测定色度较大的水样时,使用定量慢速滤纸过滤水样,以此水样作参比测定未过滤水样的吸光度。

② 采集的水样应立即测定,最多不得超过 24h。

③ 对于浊度大于 20FTU 的水样,可适当稀释后再测定。

### 9.1.2.2 水中固体的测定

水中除溶解气体以外,其他一切杂质在水质分析中都划分在固体一类中。测定的结果以毫克/升表示,指每升水样中含固体物质的重量。水中的固体分为总溶解固体和悬浮固体,两者的和称为总固体。悬浮固体是由不溶于水的淤泥、粘土、有机物、微生物等悬浮物质组成。总溶解固体是由溶解于水中的各种无机盐类、

有机物等组成。水中固体的含量是水体污染程度的一个重要标志。水处理时需要知道水中悬浮固体的含量,各种用水对水中的含盐量都有一定的限制,而总溶解固体的数值一定程度上代表水里溶解盐类的多少。因此,需要分别测定水中总固体、总溶解固体和悬浮固体的含量。

### 1) 总固体的测定

#### (1) 原理

取一定量的水样,在规定温度下恒温烘干,所得固体残渣量为总固体含量。总固体含量是总溶解固体和悬浮固体的总和。

#### (2) 主要仪器与设备

- ① 移液管:100mL;
- ② 恒温水浴;
- ③ 玻璃蒸发器或瓷蒸发皿:150mL;
- ④ 分析天平、恒温干燥箱、干燥器等。

#### (3) 分析步骤

吸取摇匀后的水样 100mL,移入 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下已恒重的蒸发皿中,置于水浴上蒸发至干涸,移入 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下恒温干燥箱中烘干至恒重。

水样中的总固体含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{G_2 - G_1}{V} \times 10^6 \quad (9-7)$$

式中  $G_1$  ——蒸发皿的重量,g;

$G_2$  ——水样蒸干后残渣与蒸发皿的重量,g;

$V$  ——水样的体积,mL。

### 2) 总溶解固体的测定

#### (1) 原理

取一定量过滤后的水样,在规定温度下恒温烘干,所得固体残渣即为总溶解固体含量。

#### (2) 主要仪器与设备

- ① 慢速定量滤纸或四号玻璃砂芯漏斗；
- ② 移液管：100mL；
- ③ 恒温水浴；
- ④ 玻璃蒸发器或瓷蒸发皿：150mL；
- ⑤ 分析天平、恒温干燥箱、干燥器等。

### (3) 分析步骤

吸取用慢速定量滤纸过滤后的水样 100mL，移入于  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  下已恒重的蒸发皿中，置于水浴上蒸发至干涸，移入  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  下恒温干燥箱中烘干至恒重。

水样中的总溶解固体含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{G_2 - G_1}{V} \times 10^6 \quad (9-8)$$

式中  $G_1$  ——蒸发皿的重量，g；

$G_2$  ——水样蒸干后残渣与蒸发皿的重量，g；

$V$  ——水样的体积，mL。

## 3) 悬浮固体的测定

### (1) 原理

悬浮固体含量可通过水样的总固体含量减去总溶解固体含量得到，也可直接测定。取一定量水样，经过滤后，所得残渣烘干至恒重，即为悬浮固体含量。

### (2) 主要仪器与设备

- ① 量筒；
- ② 慢速定量滤纸；
- ③ 玻璃漏斗；
- ④ 称量瓶；
- ⑤ 分析天平、恒温干燥箱、干燥器等。

### (3) 分析步骤

把滤纸十字折叠，卷成筒放入称量瓶中，一起移入  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  恒温干燥箱中，烘干至恒重。

将已恒重的滤纸放入漏斗中,用少量水润湿,使其贴紧漏斗。摇匀水样,用量筒量取一定量水样进行过滤,过滤完后用少量水冲洗量筒数次,冲洗液倒入漏斗中过滤。待漏斗中没有明显水滴时,把滤纸小心取出折好,放入原称量瓶中,移入 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中,烘干至恒重。

水样中悬浮固体含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{G_2 - G_1}{V} \times 10^6 \quad (9-9)$$

式中  $G_1$  ——称量瓶和滤纸的重量, g;

$G_2$  ——称量瓶、滤纸和悬浮固体重量, g;

$V$  ——水样的体积, mL。

### 9.1.2.3 pH 值测定

#### 1) 原理

水中氢离子活度  $[a_{\text{H}^+}]$  的负对数值称为 pH 值, 即  $\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$ 。水中氢离子活度  $[a_{\text{H}^+}]$  与浓度的关系为  $a_{\text{H}^+} = \gamma[\text{H}^+]$ 。当水中氢离子浓度很小时, 活度系数  $\gamma \approx 1$ , 这时  $[a_{\text{H}^+}] \approx [\text{H}^+]$ 。

测定 pH 值的方法有电位法和比色法。电位法测定 pH 值是用玻璃电极作指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 组成一个原电池。参比电极电位是稳定的, 指示电极电位随 pH 值的不同而变化, 因此可以通过测量两个电极之间的电动势来准确地测量水的 pH 值。25 $^{\circ}\text{C}$  时, 原电池的电动势与水的 pH 值的关系为

$$E = K' + 0.059\text{pH} \quad (9-10)$$

式中  $K'$  是一个与实验条件有关的常数。

在实际测试中, 应用 pH 计可以直接测得溶液的 pH 值。首先配制数种标准缓冲溶液, 以介于被测溶液的 pH 值两侧的一种标

准缓冲溶液在 pH 计上定位,然后就可测定被测溶液的 pH 值。

## 2) 主要试剂与仪器

① 草酸盐标准缓冲溶液:  $c[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0.05\text{mol/L}$

称取 12.62g 四草酸钾溶于无二氧化碳的水中,稀释至 1 000mL。

② 邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液:  $c(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K}) = 0.05\text{mol/L}$

称取于  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  干燥 1h 的邻苯二甲酸氢钾,溶于无二氧化碳的水中,稀释至 1 000mL。

③ 磷酸盐标准缓冲溶液:  $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.025\text{mol/L}$ ;  
 $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0.025\text{mol/L}$

称取 3.39g 磷酸二氢钾和 3.53g 磷酸二氢钠溶于无二氧化碳的水中,稀释至 1 000mL。磷酸二氢钾和 3.53g 磷酸二氢钠需预先在  $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$  干燥 2h。

④ 硼酸盐标准缓冲溶液:  $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.01\text{mol/L}$

称取 3.80g 无水合四硼酸钠溶于无二氧化碳的水中,稀释至 1 000mL。

⑤ 碳酸盐标准缓冲溶液:  $c(\text{NaHCO}_3) = 0.025\text{mol/L}$ ;  
 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025\text{mol/L}$

称取 2.09g 碳酸氢钠和 2.64g 碳酸钠溶于无二氧化碳的水中,稀释至 1 000mL。

⑥ pH 计:分度值为 0.02pH 单位。

⑦ 玻璃电极。

⑧ 饱和甘汞电极。

不同温度时,各标准缓冲溶液的 pH 值列于表 9·1 中。

表 9-1 不同温度时标准缓冲溶液的 pH 值

温度 ℃	草酸盐标准 缓冲溶液	邻苯二甲酸盐 标准缓冲溶液	磷酸盐标准 缓冲溶液	硼酸盐标准 缓冲溶液	碳酸盐标准 缓冲溶液
0	1.67	4.00	6.98	9.46	13.42
5	1.67	4.00	6.95	9.39	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.28	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.23	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.69	4.01	6.85	9.14	12.29
35	1.69	4.02	6.84	9.11	12.13
40	1.69	4.04	6.84	9.07	11.98

### 3) 分析步骤

① 接通电源,预热仪器数分钟,按照仪器说明校正零点与满刻度。

② pH 定位:常见的定位方法有两种,根据测定的具体要求选用其中的一种方法定位。

a. 单点定位:选用一种与被测水样 pH 值接近的标准缓冲溶液。定位前先用蒸馏水冲洗电极及塑料杯 2 次以上,然后用干净滤纸把电极上的水滴轻轻吸干。把定位的标准缓冲溶液倒入塑料杯,浸入电极,稍摇动塑料杯数秒钟。调节 pH 计温度补偿旋钮至所测溶液温度值,把仪器定位在该温度下标准缓冲溶液的 pH 值。重复调零、校正及定位 1~2 次,直至稳定为止。

b. 先取 pH = 7 左右的标准缓冲溶液按单点定位方法定位。电极洗净后,把另一定位标准缓冲溶液(若被测水样为酸性,选 pH = 4 缓冲溶液;若为碱性,选 pH = 9 缓冲溶液)倒入塑料杯内,用滤纸轻轻吸干电极上的水滴后,把电极浸入杯内,稍摇动数秒钟,按下读数开关,调整定位旋钮使读数指示该测试温度下第二定位缓冲溶液的 pH 值。反复 1~2 次两点定位至稳定为止。

③ 水样测定:将塑料杯与电极用蒸馏水洗净后,再用被测水

样冲洗2次以上。然后,调节pH计上温度补偿旋钮至所测水样温度,并重新校正仪器至满刻度(注意:定位旋钮保持不变)。浸入电极并进行测定,记下读数。

#### 4) 注意事项

① 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高的含盐量不干扰测定。

② 因温度影响电极电位和水的电离平衡,故调节仪器的温度补偿应与溶液的温度一致,并使被测水样与校正仪器用的标准溶液温度误差在 $1^{\circ}\text{C}$ 之内。

③ 新使用的玻璃电极应在蒸馏水中浸泡24小时进行活化。

④ 玻璃电极暂时不用时,应浸泡在蒸馏水中。

⑤ 玻璃电极和甘汞电极内不得有气泡,以防断路。

⑥ 甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面应该高出汞体,在室温下应有少许氯化钾晶体存在,以保证氯化钾溶液饱和。

⑦ 玻璃电极受污染后,可用稀盐酸或丙酮清洗,禁用乙醇、洗涤剂清洗,清洗后的电极用蒸馏水浸泡24小时。

#### 9.1.2.4 电导率测定

##### 1) 测定原理

在一定条件下距离为 $1\text{cm}$ 、截面积为 $1\text{cm}^2$ 的两个电极之间介质电阻的倒数定义为电导率。它是水中存在的离子传导电流能力的量度,与溶液中的离子浓度、性质和溶液温度、粘度等条件有关。因此,它间接反应了水中含溶解性电解质的浓度。

水样的电导率不能直接测定,而是用电导仪在一定条件和恒定温度下测定水样的电导,乘以电极的电导池常数求得。关系式如下:

$$K = Q \times S \quad (9-11)$$

式中  $K$  ——电导率,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;

$Q$  ——电极的电导池常数,  $\text{cm}^{-1}$ ;

$S$  ——由电导仪测的电导,  $\mu\text{S}$ 。



因此,测定水样的电导率需先用已知电导率的氯化钾标准溶液测定电极的电导池常数。不同浓度的氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率列于表 9-2 中。

表 9-2 不同浓度氯化钾标准溶液的电导率

溶液浓度 mol/L	温度℃	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$
1.000	0	65 176
	18	97 838
	25	111 342
0.1000	0	7 138
	18	13 167
	25	12 856
0.01000	0	773.6
	18	1 220.5
	25	1 408.8
0.001 000	25	146.93

实验室常用的电导电极有铂电极或铂黑电极,每个电极具有不同的电导池常数,需要根据水样的电导率所在范围选用相应电导池常数的电导电极见表 9-3。

表 9-3 不同电导池常数电极的选用

电导池常数 $\text{cm}^{-1}$	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$
0.1	3 ~ 100
0.1 ~ 1.0	100 ~ 200
1.0 ~ 10	> 200

用电极测定某浓度的氯化钾标准溶液的电导后,代入式 9-2 中即可计算出该电极的电导池常数。

$$Q = \frac{K_{\text{KCl}}}{S_{\text{KCl}}} \quad (9-12)$$

式中  $Q$ ——电极的电导池常数,  $\text{cm}^{-1}$ ;

$K_{\text{KCl}}$ ——某温度下某浓度氯化钾标准溶液的电导率,  $\mu\text{S}/$

cm, 可从表 9-2 中查得;

$S_{KCl}$ ——某温度下某浓度氯化钾标准溶液的电导,  $\mu S$ , 由电导仪测得。

## 2) 主要试剂与仪器

(1) 氯化钾标准溶液。称取经  $500^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$  灼烧至恒重的氯化钾基准试剂 74.56g, 溶于新煮沸并已冷却的蒸馏水中, 移入 1 000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液浓度为 1.000mol/L, 贮于塑料瓶中。

用移液管移取 1.000mol/L 氯化钾溶液 100mL 于 1 000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液浓度为 0.1000mol/L。用相同方法把氯化钾溶液稀释成浓度为 0.010 00mol/L 和 0.001 000mol/L 的溶液。

(2) 电导仪和电导电极。

(3) 恒温水浴。

## 3) 分析步骤

(1) 电导池常数的测定。取某浓度的氯化钾标准溶液约 40mL 4 份, 分别置于 50mL 塑料杯中, 把杯子移入温度恒定在  $(25 \pm 1)^{\circ}C$  的恒温水浴中。

按照仪器使用说明书接好电导电极并预热 30 分钟, 校正仪器零点和满刻度。

用三份温度已恒定的氯化钾标准溶液分别逐次浸泡并冲洗电极。用第四份温度已恒定在  $(25 \pm 1)^{\circ}C$  的氯化钾标准溶液测定电导  $S_{KCl}$ , 从表 9-2 查出该浓度氯化钾溶液的电导率, 根据公式计算出电导池常数。

(2) 水样电导率的测定。取约 40mL 水样于 50mL 塑料杯中, 移入恒温水浴中使水样温度恒定在  $(25 \pm 1)^{\circ}C$ 。把已冲洗干净的电极插入水样中, 测定电导  $S$ , 然后根据公式计算出水样的电导率。

## 4) 注意事项

① 电导率不同的水样,选用不同的电极。电极不用时应浸在蒸馏水中。

② 若水样温度不是 25℃,测定数值应按式 9-13 换算成 25℃ 的电导率值:

$$K(25^{\circ}\text{C}) = \frac{K_t}{1 + \beta(t - 25)} \quad (9-13)$$

式中  $K(25^{\circ}\text{C})$ ——25℃时水样的电导率,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;

$K_t$ —— $t^{\circ}\text{C}$ 时水样的电导率,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;

$\beta$ ——温度校正系数(通常情况下  $\beta$  近似等于 0.02);

$t$ ——测定时水样的温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

③ 容器要洁净,测量要迅速,否则空气中二氧化碳溶于水中将使电导率快速上升。

④ 温度每差 1℃,电导率差 2.2%,所以必须保持恒定温度。

### 9.1.3 水中阳离子的分析

工业用水中的阳离子主要有钾、钠、钙、镁、铁、铝、锌、铜离子等。这些离子常用的测定方法包括:火焰光度法测定钾、钠离子, EDTA 络合滴定法测定钙、镁、锌等离子,分光光度法测定铁、铝、铜等离子。

#### 9.1.3.1 钾离子的测定

##### 1) 原理

钾的化合物在高温火焰中能发射出波长为 766.5nm 的特征谱线。把水样喷入稳定的火焰中,用滤光片把 766.5nm 的光分离出来,使光电管产生光电流,用检流计检测光谱强度。在一定浓度范围内光谱强度与水样中钾的含量成正比。

为了抑制钾原子在火焰中的离子化,可使用氯化铯溶液作为电离缓冲剂。碱土金属对测定有干扰,可加入浓度为 250g/L 的硝酸铝溶液抑制。

##### 2) 主要试剂与仪器

(1) 钾离子标准溶液。称取 105℃ ~ 110℃ 下烘至恒重的高纯氯化钾 1.907g, 精确至 0.000 2g。放入 100mL 烧杯中, 加 20mL 蒸馏水, 溶解后转移至 1 000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀备用, 此溶液 1.00mL 含钾离子 1.00mg。

移取上述钾离子溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加蒸馏水稀释至刻度, 此溶液 1.00mL 含钾离子 0.05mg/L。

(2) 氯化铯溶液。称取 126g 氯化铯 (CsCl) 放入 200mL 烧杯中, 加入 50mL 蒸馏水, 再加入 1 + 1 盐酸 40mL, 溶解后转移至 1 000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

(3) 火焰光度计。

### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。准确移取 0.05mg/mL 的钾离子标准溶液 0.00mL (试剂空白)、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL, 分别移入 7 只 50mL 容量瓶中, 并加入 5.0mL 氯化铯溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。用其中浓度最大的溶液按仪器说明书操作, 使其读数不超过仪器最大读数。再用蒸馏水充分洗涤喷雾器至读数为零。用试剂空白溶液调零, 然后依次由稀到浓逐个测定标准溶液的光谱强度, 以标准溶液中钾离子的毫克数为横坐标, 光谱强度为纵坐标, 绘制标准曲线。

(2) 测定水样。移取经慢速滤纸过滤的水样 25.00mL 于 50mL 容量瓶中, 加入 5.0mL 氯化铯溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。用试剂空白溶液调零, 测定水样的光谱强度。从标准曲线中查出相应的钾离子毫克数。

水样中钾离子的含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-14)$$

式中  $m$  ——从标准曲线查得的钾离子毫克数, mg;

$V$  ——所取水样的体积, mL;

### 4) 注意事项

① 当钠、钙、镁离子含量达到干扰浓度时,可在钾离子标准溶液中配制相应的干扰离子含量。

② 水样中钾离子含量超过标准曲线上的浓度范围时,可以适当稀释后再进行测定。

### 9.1.3.2 钠离子的测定

#### 1) 原理

钠的化合物在高温火焰中能发射出波长为 589.0nm 和 589.6nm 的特征谱线。光谱强度与溶液中钠离子浓度成正比。所以可用火焰光度法测定水中的钠离子含量。必要时也可加入氯化铯溶液抑制钠离子在火焰中电离,提高测定的灵敏度。

#### 2) 主要试剂与仪器

(1) 钠离子标准溶液。准确称取 500℃ ~ 650℃ 灼烧至恒重的优纯级氯化钠 2.542g 于烧杯中,用蒸馏水溶解,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液 1.00mL 含钠离子 1.00mg。

#### (2) 火焰光度计。

#### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。把钠离子标准溶液稀释成含钠离子 0.05mg/mL 的溶液,取此溶液 0.00mL (试剂空白)、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 于 6 只 50mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

装上钠光谱滤色片或调节波长为 589.0nm,用与测定钾离子相同的方法测定钠光谱强度。以标准溶液中钠离子的毫克数为横坐标,光谱强度为纵坐标,绘制标准曲线。

(2) 测定水样。移取经慢速滤纸过滤的水样 25.00mL 于 50mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。用试剂空白溶液调零,测定水样的光谱强度。从标准曲线中查出相应的钠离子的毫克数。

水样中钠离子的含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-15)$$

式中  $m$  ——从标准曲线查得的钠离子毫克数, mg;

$V$  ——所取水样的体积, mL;

### 9.1.3.3 硬度和钙、镁离子的测定

硬度是指水中钙离子和镁离子含量的总和。

#### 1) 总硬度的测定

(1) 原理。水中的钙离子、镁离子与指示剂铬黑 T 生成葡萄酒红色络合物。在  $\text{pH} = 10$  时, 用乙二胺四二乙酸二钠 (简称 EDTA) 标准溶液滴定水样, EDTA 和钙离子、镁离子生成更稳定的络合物。当滴定接近终点时, EDTA 从铬黑 T 葡萄酒红色络合物中夺取钙离子、镁离子而使铬黑 T 指示剂游离, 溶液由酒红色变为蓝色, 即为终点。

#### (2) 主要试剂

① 氨—氯化铵缓冲溶液 ( $\text{pH} = 10$ ):

称取 67.5g 分析纯氯化铵溶于 200mL 水中, 加入 570mL 分析纯氨水 (比重 0.9), 用水稀释至 1 000mL。

② 1+1 三乙醇胺水溶液。

③ 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5g 铬黑 T 和 4.5g 盐酸羟胺, 溶于 100mL 95% 乙醇中, 贮于棕色瓶中。

④ 0.01mol/L EDTA 标准溶液: 配制方法见 9.1.1。

(3) 分析步骤。用移液管吸取 50mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 加入 5mL  $\text{pH} = 10$  的氨—氯化铵缓冲溶液; 滴加 2~4 滴铬黑 T 指示剂, 用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定, 接近终点时速度要缓慢, 当溶液颜色由酒红色变为纯蓝色时即为终点。

水样中总硬度含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 按式 9-16 计算:

$$X = \frac{V_1 \times c \times 100.08}{V} \times 1\,000 \quad (9-16)$$

式中  $V_1$  ——滴定消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$c$  —— EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$V$  —— 水样的体积, mL;

100.08 —— 碳酸钙摩尔质量, g/mol。

#### (4) 注意事项

① 水样中含有铁离子、铝离子时会干扰测定,可以在加缓冲溶液前加 1+1 三乙醇胺 1~3mL 加以掩蔽。

② 水样中含有少量锌离子时,取样后可用 0.5mL  $\beta$ -氨基乙醇加以掩蔽;若锌含量高,可另测锌含量,然后从总硬度中减去。

③ 若测定中有返色现象,可将水样用中速滤纸过滤,去除悬浮的碳酸钙。

#### 2) 钙离子的测定

(1) 原理。在  $\text{pH} = 12 \sim 13$  时,水样中的镁离子与  $\text{OH}^-$  形成溶度积很小的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀,不会干扰测定,钙离子与钙指示剂结合生成紫红色络合物。用 EDTA 标准溶液滴定水样,EDTA 与钙离子形成更稳定的络合物而使钙指示剂游离,溶液颜色由紫红色变为亮蓝色时即为终点。

#### (2) 主要试剂

① 1+1 盐酸溶液;

② 20% 氢氧化钾溶液;

③ 钙指示剂:0.2g 钙指示剂与 100g 分析纯氯化钾混合研磨均匀,贮存于磨口瓶中;

④ 0.01mol/L EDTA 标准溶液:配制方法见 9.1.1。

(3) 分析步骤。用移液管吸取 50mL 水样于 250mL 锥形瓶中,加 1+1 盐酸 3 滴,混匀,加热煮沸半分钟,冷却至  $50^\circ\text{C}$  以下,加 5mL 20% 氢氧化钾溶液,再加约 0.2g 钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,当溶液颜色由紫红色变为纯蓝色时即为终点。

水样中钙离子含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计)按式 9-17 计算:

$$X = \frac{V_2 \times c \times 100.08}{V} \times 1000 \quad (9-17)$$

式中  $V_2$  ——滴定消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$c$  —— EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$V$  ——水样的体积, mL;

100.08 ——碳酸钙摩尔质量, g/mol。

#### (4) 注意事项

① 水样中 EDTMP 大于 10mg/L、六偏磷酸钠大于 6mg/L 和大量重碳酸根存在时,对测定有干扰,酸化后加热煮沸可消除它们的干扰。

② 水样中含有铁离子、铝离子时对测定有干扰,可加入三乙醇胺消除干扰。

③ 水样含锌时,增加氢氧化钾用量使溶液 pH 值约为 14,可使锌沉淀为氢氧化锌消除干扰。

④ 指示剂也可采用钙黄绿素-酚酞混合指示剂或紫脲酸胺指示剂。

#### 3) 镁离子的测定

(1) 原理。在测定水样总硬度和钙离子含量的基础上,用水中总硬度含量减去钙离子含量即得镁离子含量。

(2) 主要试剂。见总硬度测定和钙离子测定。

(3) 分析步骤。同总硬度测定和钙离子测定。

水样中镁离子含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计)按下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 100.08}{V} \times 1000 \quad (9-18)$$

式中  $V_1$  ——滴定总硬度时消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$V_2$  ——滴定钙时消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$c$  —— EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$V$  ——水样的体积, mL;

100.08 ——碳酸钙摩尔质量, g/mol。

#### (4) 注意事项

因为镁离子的含量是通过差减法得到的,所以水样中镁离子



的含量很低时,测定误差较大。

#### 9.1.3.4 铁离子的测定

##### 1) 原理

在 pH 为 3~9 的条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  与邻菲罗啉反应生成橙红色的络合物,在最大吸收波长 510nm 处,用分光光度计测定吸光度。此吸光度正比于溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度,因此可确定水样中亚铁离子的含量。在测定前,预先用盐酸羟胺把  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,即可测定水样中总铁离子含量。

##### 2) 主要试剂与仪器

① 铁标准溶液:准确称取 0.702 0g 分析纯硫酸亚铁铵  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  于烧杯中,加入 50mL 蒸馏水,20mL 浓硫酸,溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.100mg Fe。

② 0.12% 邻菲罗啉溶液:称取 0.12g 邻菲罗啉溶于 100mL 蒸馏水中加热至 80℃ 以上溶解。

③ 10% 盐酸羟胺溶液:称取 10g 盐酸羟胺溶入 100mL 蒸馏水中。

④ 醋酸铵缓冲溶液:称取 22g 醋酸铵溶于 100mL 蒸馏水中。

⑤ 2mol/L 盐酸溶液。

⑥ 分光光度计。

##### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。把铁标准溶液稀释成含亚铁离子 0.010mg/mL 溶液。分别吸取此溶液 0.00mL (试剂空白)、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、3.00mL 于 6 只 50mL 容量瓶中,各加 2mol/L 盐酸溶液 5mL 和 10% 盐酸羟胺溶液 1mL,用水稀释至约 40mL,摇匀。2min 后加邻菲罗啉溶液 2mL,醋酸铵缓冲溶液 5mL,加水至刻度,摇匀。用 3cm 比色皿在波长 510nm 处,以试剂空白为参比,测定各溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标,铁的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

(2) 亚铁离子含量的测定。吸取 25.00mL 水样于 50mL 容量瓶中,加 2mol/L 盐酸溶液 5mL,用水稀释至约 40mL,加邻菲罗啉溶液 2mL,醋酸铵缓冲溶液 5mL,加水至刻度,摇匀。测定吸光度。

(3) 总铁离子含量的测定。吸取 25.00mL 水样于 150mL 锥形瓶中,加 2mol/L 盐酸溶液 5mL,10% 盐酸羟胺溶液 2mL,加热煮沸放置,冷却后移入 50mL 容量瓶中,用水稀释至约 40mL。其余步骤与绘制标准曲线相同。

(4) 计算。水样中亚铁离子(或总铁离子)的含量  $X(\text{mg/L})$  为

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-19)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的铁离子毫克数,mg;

$V$  ——所取水样的体积,mL。

#### 4) 注意事项

① 用邻菲罗啉测定有干扰时,可改用磺基水杨酸作显色剂。在  $\text{pH} > 8$  时, $\text{Fe}^{3+}$  与磺基水杨酸形成黄色络合物,在波长 420nm 处测定溶液的吸光度。

② 水样中三价铁离子的含量可通过总铁离子含量减去亚铁离子含量得到。

③ 水样中铜离子、钴离子、铬离子、锌离子含量超过铁离子的含量 10 倍,镍离子含量大于 2mg/L 时会干扰测定。

#### 9.1.3.5 铝离子的测定

##### 1) 原理

铝离子与 8-羟基喹啉反应生成黄色的 8-羟基喹啉铝。在  $\text{pH} = 5 \sim 7$  时,两者的显色作用达到最大,然后用氯仿萃取,在 420nm 波长处,用分光光度法测定吸光度。

##### 2) 主要试剂与仪器

- ① 过硫酸铵;
- ② 硫酸钠;
- ③ 氯仿;

④ 0.12% 邻菲罗啉溶液;

⑤ 10% 盐酸羟胺溶液;

⑥ 0.5mol/L 硫酸溶液;

⑦ 8-羟基喹啉:2g 8-羟基喹啉溶于 5mL 冰醋酸中,用水稀释至 200mL;

⑧ 3mol/L 乙酸钠溶液;

⑨ 铝离子标准溶液:准确称取 1.7600g 硫酸铝钾[ $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ]于 100mL 烧杯中,加 0.5mL 浓硫酸并加蒸馏水溶解后,转移至 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液含铝离子 0.1mg/mL。吸取此溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液含铝离子 0.01mg/mL;

⑩ 分液漏斗;

⑪ 分光光度计。

### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。准确吸取 0.01mg/L 铝离子标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 于 6 只三角瓶中,加水至约 25mL,分别加入 0.5mol/L 硫酸 1mL、10% 盐酸羟胺 1mL。缓缓加热煮沸 10min,取下稍冷,趁热加入 0.12% 邻菲罗啉 2mL,冷却后加入 8-羟基喹啉 3mL,摇匀,加入 3mol/L 乙酸钠 2mL,摇匀。移入 125mL 分液漏斗中,准确加入 10mL 氯仿,振荡萃取 2min,静置分层。将氯仿层移入预先装有 1g 无水硫酸钠晶体的 25mL 干燥比色管中,摇动以脱掉氯仿层中微量水。在 420nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,铝离子毫克数为横坐标绘制标准曲线。

(2) 测定水样。吸取 25mL 已酸化的水样(铝大于 1mg/L,少取水样)于 100mL 三角瓶中,加入 0.5mol/L 硫酸 1mL、过硫酸铵 50mg。在电炉上煮解至溶液恰好干涸并刚冒三氧化硫浓厚白烟。立即取下,稍冷,加 10mL 水、10 滴甲醇,再在电炉上微沸 1min。加入 10% 盐酸羟胺 1mL,再煮沸。趁热加入 0.12% 邻菲罗啉 2mL,冷

却后加入 8-羟基喹啉 3mL,摇匀,加入 3mol/L 乙酸钠 2mL,摇匀。以下步骤与绘制标准曲线相同。

水样中铝离子含量  $X(\text{mg/L})$ 按式 9-20 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-20)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的铝离子毫克数,mg;

$V$  ——所取水样的体积,mL。

#### 4) 注意事项

① 不含聚磷酸盐、有机膦酸盐的水样不必加过硫酸铵煮解,取样加 0.5mol/L 硫酸溶液酸化后,即可加盐酸羟胺,以下步骤与绘制标准曲线相同。

② 三价铁离子对测定有干扰,用盐酸羟胺还原为二价铁离子,再与邻菲罗啉形成络合物消除干扰。

③ 二价铜离子对测定干扰较大。在测定含铜水样时,需做校正曲线:取铜标准溶液,按分析步骤测定吸光度,从铝标准曲线上求出与此吸光度相当的铝含量,用此含量(毫克)作纵坐标,铜离子含量(毫克)作横坐标绘图,测出水样中铜含量后,在此图上查出对应的铝的毫克数,对分析结果加以校正。

#### 9.1.3.6 锌离子的测定

##### 1) 原理

在  $\text{pH} = 5 \sim 6$  时,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。二甲酚橙与锌离子生成紫色络合物,当接近终点时 EDTA 夺取络合物中的锌离子,使指示剂呈游离态的亮黄色,即为终点。

##### 2) 主要试剂

- ① 10% 氟化钾溶液;
- ② 10% 酒石酸溶液;
- ③ 3% 柠檬酸三钠溶液;
- ④ 0.6% 二甲酚橙溶液;
- ⑤ 2mol/L 盐酸溶液;

⑥ 2mol/L 氢氧化钠溶液;

⑦ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ( $\text{pH} = 5.5$ ): 称取 200g 乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 再加 9mL 冰醋酸, 移入 1 000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度;

⑧ 0.01mol/L EDTA 标准溶液: 配制方法见 9.1.1。

### 3) 分析步骤

准确移取经中速滤纸过滤的水样 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 加入 10% 酒石酸溶液 2mL, 10% 氟化钾溶液 4mL, 用 2mol/L 盐酸溶液或 2mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 5~6, 加入 20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ( $\text{pH} = 5.5$ ), 然后加热至  $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ , 取下后加 3% 柠檬酸三钠溶液 10 滴和二甲酚橙溶液 1~2 滴, 在剧烈摇动下, 立即用 0.01mol/L EDTA 标准溶液慢速滴定至溶液由红色变为亮黄色, 即为终点。

水样中锌离子含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-21 计算:

$$X = \frac{V_1 \times c \times 65.39}{V} \times 1\,000 \quad (9-21)$$

式中  $V_1$  —— 滴定消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$c$  —— EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$V$  —— 水样的体积, mL;

65.39 —— 锌的摩尔质量, g/mol。

### 4) 注意事项

① 水样中若有铜离子, 可加入 5% 硫脲 0.5mL 消除干扰。

② 若水样中铝离子含量小于 1mg/L, 可不加柠檬酸三钠溶液。

③ 水样中若无有机磷酸盐时, 可不加酒石酸溶液。

④ 滴定时一定要剧烈振动, 接近终点时滴定速度要慢。

⑤ 该法测定的是可溶性锌含量, 若水样不过滤, 加 5~10 滴 2mol/L 盐酸酸化至 pH 值小于 2, 加热煮沸, 冷却后再取样测定, 所测结果是总锌含量: 然后按下式计算不溶性锌含量:

不溶性锌含量 = 总锌含量 - 可溶性锌含量

### 9.1.3.7 铜离子的测定

#### 1) 原理

在中性和微酸性溶液中,1 摩尔的亚铜离子与 2 摩尔的新铜试剂(2,9-二甲基-1,10-菲罗啉)化合生成黄色络合物,用三氯甲烷-甲醇溶液萃取后,用分光光度法测定。

#### 2) 主要试剂

① 5mol/L 氨水;

② 新铜试剂:称取 0.1g 新铜试剂溶于 100mL 甲醇中,此溶液可稳定一个月;

③ 10% 盐酸羟胺溶液;

④ 柠檬酸三钠溶液:称取 150g 柠檬酸三钠溶于 400mL 水中,加 5mL 盐酸羟胺溶液和 10mL 新铜试剂,用 50mL 三氯甲烷萃取一次(除去铜离子),弃去三氯甲烷层;

⑤ 铜离子标准溶液:准确称取 0.3930g 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于水,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度。吸取此溶液 5mL 移入 250mL 容量瓶中,稀释至刻度。此标准溶液的铜含量为 0.002mg/mL;

⑥ 刚果红试纸;

⑦ 分液漏斗;

⑧ 分光光度计。

#### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。准确吸取 0.002mg/L 铜离子标准溶液 0.00mL(试剂空白)、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL、25.00mL 于 9 只 125mL 分液漏斗中,加水至 50mL,分别加入 10% 盐酸羟胺 10mL、柠檬酸三钠溶液 10mL,摇匀,用 5mol/L 氨水调  $\text{pH} = 4$  左右,使刚果红试纸刚好变红。准确加入 10mL 新铜试剂和 10mL 三氯甲烷,振荡萃取 30 秒,静置分层。将三氯甲烷层移入 25mL 比色管中。再用 10mL 三氯甲烷萃取一次,合并三氯甲烷层于 25mL 比色管中,用甲醇稀释至刻度。在 457nm

波长处,用 2cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,铜离子毫克数为横坐标绘制标准曲线。

(2) 测定水样。吸取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中,加入浓硫酸 5mL、浓硝酸 3mL,于电炉上加热至冒白烟,冷却后加 50mL 水煮沸 3min,冷却后移入 50mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。吸取适量水样(含铜量不超过 0.05mg),移入 125mL 分液漏斗中,加水至 50mL。以下步骤与绘制标准曲线相同。

水样中铜离子含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-22 计算:

$$X = \frac{m \times 2}{V} \times 1000 \quad (9-22)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的铜离子毫克数,mg;

$V$  ——所取水样的体积,mL;

2 ——水样预处理时浓缩倍数。

#### 4) 注意事项

① 铬、锡及大量的氧化性离子对测定有干扰,可加入盐酸羟胺除去。

② 氰化物和硫化物也干扰测定,可通过消解予以去除。

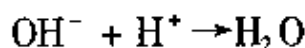
### 9.1.4 水中阴离子的分析

工业用水中的阴离子主要有氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、氯离子、硫酸根、硅酸根、磷酸根等,以下分别介绍它们的测试方法。

#### 9.1.4.1 碱度的测定

##### 1) 原理

以酚酞作指示剂,用标准酸溶液滴定水样,达到终点,所测得的碱度为酚酞碱度。此时水样中氢氧根和碳酸根与酸发生如下反应:



在滴定酚酞碱度的水样中加入甲基橙指示剂,继续用标准酸溶液滴定达到终点时(包括酚酞碱度的用量),所测得的碱度称为

甲基橙碱度,也称总碱度。此时水样中所含重碳酸根全部被中和,反应如下:



## 2) 主要试剂

① 盐酸标准溶液:0.1mol/L,配制方法见 9.1.1;

② 甲基橙指示剂:0.1%水溶液;

③ 酚酞指示剂:0.5%酚酞的 50%乙醇溶液,滴加 0.01mol/L 氢氧化钠至出现微黄色。

## 3) 分析步骤

(1) 酚酞碱度的测定。吸取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中,加 3 滴酚酞指示剂,若不显色,表示水样中没有酚酞碱度;若出现红色,用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色刚好褪去,记下盐酸标准溶液用量  $V_1$ 。

(2) 甲基橙碱度的测定。在测定酚酞碱度后的水样中,再加入 1 滴甲基橙指示剂,继续用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至刚好出现橙红色,记下盐酸标准溶液的总用量  $V_2$ 。

## 4) 计算

(1) 碱度的计算。水样中酚酞碱度  $P(\text{mmol/L})$  为

$$P = \frac{V_1 \times c \times 1\,000}{V} \quad (9-23)$$

水样中甲基橙碱度  $M(\text{mmol/L})$  为

$$M = \frac{V_2 \times c \times 1\,000}{V} \quad (9-24)$$

式中  $V_1$  ——滴定至酚酞褪色时消耗的盐酸体积,mL;

$V_2$  ——滴定至甲基橙变色时消耗的盐酸总体积,mL;

$c$  ——盐酸标准溶液的浓度,mol/L;

$V$  ——水样的体积,mL。

(2) 氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐的计算。假定水中的碱度全部由氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐形成,并认为不存在其他弱无机



酸盐和有机酸成分,并假定氢氧化物和重碳酸盐不共存的条件下,则在化学计量的基础上可参考表 9-4 分别计算水中的氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐含量。

表 9-4 酚酞碱度、甲基橙碱度与水中各类碱度的关系表

$P$ 与 $M$ 的关系	氢氧化物碱度	碳酸盐碱度	重碳酸盐碱度
$P = M$	$M$	0	0
$2P = M$	0	$2P$	0
$P = 0$	0	0	$M$
$2P < M$	0	$2P$	$M - 2P$
$2P > M$	$2P - M$	$2(M - P)$	0

① 当  $P = M$  时,即酚酞褪色后再加入甲基橙时,呈现橙色,则水样中只含有氢氧化物。氢氧化物的含量  $X_1$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_1 = \frac{V_1 \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

② 当  $2P = M$  时,则水样中只含有碳酸盐。碳酸盐的含量  $X_2$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_2 = \frac{V_2 \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

③ 当  $P = 0$  时,即酚酞滴入水样,呈现无色,而滴入甲基橙时呈黄色,则水样中只含有重碳酸盐。重碳酸盐的含量  $X_3$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_3 = \frac{V_2 \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

④ 当  $2P < M$  时,则水样中含有碳酸盐和重碳酸盐。碳酸盐的含量  $X_2$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_2 = \frac{2V_1 \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

重碳酸盐的含量  $X_3$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_3 = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

⑤ 当  $2P > M$  时, 则水样中含有氢氧化物和碳酸盐。氢氧化物的含量  $X_1$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_1 = \frac{(2V_1 - V_2) \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

碳酸盐的含量  $X_2$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 为

$$X_2 = \frac{2(V_2 - V_1) \times c \times \frac{100.08}{2}}{V} \times 1000$$

#### 5) 注意事项

① 以酚酞为指示剂时, 在变色前后, 水样中含有  $\text{CO}_3^{2-}$  与其共轭酸  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{HCO}_3^-$  与其共轭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  构成缓冲体系, 滴定时 pH 值变化不大, 变色不敏锐。因此, 在此变色点必须充分振荡, 滴定速度要慢。

② 酚酞指示剂可用甲酚红 - 百里酚蓝代替, 变色比酚酞敏锐。但再用甲基橙作指示剂滴定时, 必须重新吸取水样。

③ 为了判定甲基橙碱度滴定终点, 可配制一个  $\text{pH} = 4.5$  的缓冲溶液 100mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加 1 滴甲基橙指示剂, 摇匀后塞紧, 作为滴定终点时的标准颜色。

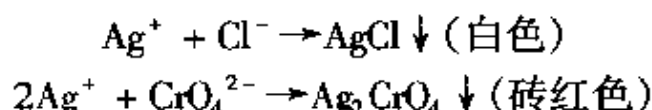
④ 甲基橙指示剂可用甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂代替, 滴定终点由浅蓝色变为浅紫色, 变色明显。

⑤ 若水样中余氯过高, 则会使指示剂褪色。浊度、色度过高, 也会影响滴定终点的观察。遇到这种情况, 可用 pH 计指示终点。酚酞碱度的终点应控制  $\text{pH} = 8.3$ , 甲基橙变色终点应控制  $\text{pH} = 4.3 \sim 4.4$ 。

#### 9.1.4.2 氯离子的测定

### 1) 原理

以铬酸钾为指示剂,在 pH 值为 5~9 的范围内,用硝酸银标准溶液滴定。硝酸银与氯化物作用生成白色氯化银沉淀,当有过量硝酸银存在时,则与铬酸钾指示剂反应,生成砖红色铬酸银沉淀,表示反应达到终点。反应如下:



### 2) 主要试剂

- ① 硝酸银标准溶液:0.01mol/L,配制方法见 9.1.1。
- ② 铬酸钾指示剂:5%水溶液。
- ③ 硝酸:0.05mol/L 溶液。
- ④ 氢氧化钠:0.05mol/L 溶液。
- ⑤ 酚酞指示剂:0.5%酚酞的 50%乙醇溶液。

### 3) 分析步骤

吸取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中,加 2 滴酚酞指示剂,用 0.05mol/L 氢氧化钠溶液调至微红色,再加 0.05mol/L 硝酸溶液,红色刚好变为无色,加入 1mL 铬酸钾指示剂,此时溶液呈纯黄色,用硝酸银标准溶液滴定至所出现的铬酸银红色沉淀不再消失(即溶液呈黄中带红)为终点。记下消耗的硝酸银标准溶液的体积  $V_1$ 。同时做空白试验,记下消耗的硝酸银标准溶液的体积  $V_0$ 。

水样中氯离子含量  $X(\text{mg/L})$ 按式 9-25 计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 35.45}{V} \times 1000 \quad (9-25)$$

式中  $V_1$  ——滴定水样时消耗的硝酸银标准溶液的体积,mL;

$V_0$  ——滴定空白时消耗的硝酸银标准溶液的体积,mL;

$c$  ——硝酸银标准溶液的浓度,mol/L;

$V$  ——水样的体积,mL;

35.45 ——氯离子的摩尔质量,g/L。

### 4) 注意事项

① 水样中含有 5mg/L 以上的聚丙烯酸类水质稳定剂时,可在 100mL 水样中加入 6 滴 2% 硝酸铜溶液,煮沸半分钟,形成聚丙烯酸铜絮状沉淀,过滤后再进行测定。

② 水样中含有亚硫酸盐、硫化物时,可使银离子生成硫化银,影响测定,应加入 1mL 3% 过氧化氢加以消除。

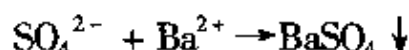
③ 水样中含有季铵盐时,干扰测定,可先加入 0.02mol/L 四苯硼钠溶液 1 ~ 2mL,消除干扰后再测定。

④ 对于氯离子含量较低的水样,尤其是水样中含有磷酸盐、碳酸盐时,干扰较大,改用汞量法测定可克服干扰。

#### 9.1.4.3 硫酸根离子的测定

##### 1) 原理

在酸性条件下,硫酸盐与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀:



沉淀经灼烧后称重,可求出硫酸根的含量。

##### 2) 主要试剂与仪器

① 1 + 1 盐酸溶液;

② 5% 氯化钡溶液;

③ 硝酸银溶液:称取 2.25g 硝酸银,加入 0.25mL 浓硝酸,稀释至 100mL;

④ 甲基红溶液:称取 0.1g 甲基红溶于乙醇,并用乙醇稀释至 100mL;

⑤ 恒温水浴锅;

⑥ 电阻炉:最高温度大于 900℃;

⑦ 瓷坩埚;

⑧ 干燥器。

##### 3) 分析步骤

准确移取 100 ~ 500mL 水样(含 10 ~ 50mg 硫酸根)于烧杯中,加 3 滴甲基红,用 1 + 1 盐酸调至水样呈红色,浓缩至 50mL 左右,冷却后滤去悬浮物,用 0.2mol/L 盐酸洗涤烧杯和滤纸。

将滤液煮沸并浓缩至 50mL 左右,在不断搅拌下,缓慢滴加热的 5%氯化钡溶液,直到上部清液不再出现白色浑浊,再过量加入 2mL 氯化钡溶液。将此溶液在 80℃ ~ 90℃ 水浴中保温 2 小时。

用慢速定量滤纸过滤,并用热水洗涤烧杯和沉淀,直到滤液经硝酸银溶液检验不出现浑浊为止。

将滤纸和沉淀放入预先已恒重的坩埚中,于电炉上小心灰化,然后移入电阻炉内,于 800℃ 下灼烧至恒重。

水样中硫酸根离子的含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-26 计算:

$$X = \frac{(W_2 - W_1) \times 0.4116}{V} \times 1000 \quad (9-26)$$

式中  $W_2$  ——空坩埚和沉淀的重量, g;

$W_1$  ——空坩埚的重量, g;

$V$  ——水样的体积, mL;

0.4116 ——  $\text{BaSO}_4$  换算成  $\text{SO}_4^{2-}$  的系数。

#### 4) 注意事项

① 本方法适用于含量大于 10mg/L 的循环冷却水和天然水中硫酸根离子的测定。

② 水样中含有钡盐阻垢分散剂时,不宜采用本方法测定。

③ 水样中磷酸盐含量大于 10mg/L 时干扰测定,应采用其他方法。

#### 9.1.4.4 可溶性二氧化硅的测定

##### 1) 原理

水中以  $\text{SiO}_4^{4-}$  存在的可溶性二氧化硅,在一定条件下与钼酸铵反应生成黄色的硅钼杂多酸,称为硅钼黄,可用分光光度法测定二氧化硅的含量。

##### 2) 主要试剂与仪器

① 钼酸铵:10% 溶液;

② 草酸:10% 溶液;

③ 硫酸:0.5mol/L 溶液;

④ 二氧化硅标准溶液:准确称取 0.5000g 光谱纯二氧化硅于铂坩埚中,加入约 5g 碳酸钠,充分混匀后,放入电阻炉内,在 950℃ ~ 1 000℃ 下加热至完全熔融,然后将其溶解于热水中(如发现有不溶残渣应重做),移入 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,保存于塑料瓶中,此溶液二氧化硅含量为 1mg/mL;

吸取 1mg/mL 二氧化硅溶液 10mL,用新煮沸冷却后的水稀释至 100mL,此溶液二氧化硅含量为 0.1mg/mL。

⑤ 铂坩埚;

⑥ 电阻炉;

⑦ 分光光度计。

### 3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线。准确吸取 0.1mg/mL 二氧化硅标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL 于 5 只 50mL 比色管中,用水稀释至刻度,然后在高于 20℃ 条件下,向各管依次加入 0.5mol/L 硫酸 6mL 和 10% 钼酸铵 2mL,摇匀。放置 5min 后,向各管加入 10% 草酸溶液 1.5mL,摇匀。在 440nm 波长处,用 2cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,二氧化硅含量的毫克数为横坐标,绘制标准曲线。

### (2) 测定水样

吸取过滤后水样 25mL 两份于 50mL 比色管中,一份不加钼酸铵显色剂作空白参比,另一份按绘制标准曲线的操作步骤进行,测定吸光度。

水样中可溶性二氧化硅含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-27 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-27)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的二氧化硅毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

### 4) 注意事项

① 水样中可溶性的硅只有以  $\text{SiO}_4^{4-}$  存在时,才能形成硅钼杂

多酸。

② 在水溶液中硅酸非常容易聚合形成聚硅酸,聚硅酸不能直接与钼酸铵反应,必须先离解成  $\text{SiO}_4^{4-}$  才能形成杂多酸。

③ 加入草酸是为了分解磷钼杂多酸和砷钼杂多酸,排除干扰。

#### 9.1.4.5 各种磷酸盐和总磷酸盐的测定

用磷系水质稳定剂处理的循环冷却水中可能含有正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷酸盐等各种磷酸盐。人们通常把正磷酸盐和聚磷酸盐之和称为总无机磷酸盐或简称总无机磷,而把正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷酸盐之和称为总磷酸盐或简称总磷。

##### 1) 正磷酸盐的测定

###### (1) 原理

在酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,在 710nm 最大吸收波长处用分光光度法测定。

###### (2) 主要试剂与仪器

① 20g/L 抗坏血酸溶液:称取 10g 抗坏血酸,精确至 0.5g,称取 0.2g 乙二胺四乙酸二钠,精确至 0.01g,溶于 200mL 水中,加入 8.0mL 甲酸,用水稀释至 500mL,混匀,贮存于棕色瓶中(有效期一个月)。

② 26g/L 钼酸铵溶液:称取 13g 钼酸铵,精确至 0.5g,称取 0.5g 酒石酸锑钾,精确至 0.01g,溶于 200mL 水中,加入 1+1 硫酸溶液 230mL,混匀,冷却后用水稀释至 500mL,混匀,贮存于棕色瓶中(有效期二个月)。

③ 磷标准溶液:称取 0.716 5g 已于 100℃ ~ 105℃ 干燥至恒重的磷酸二氢钾,精确至 0.000 2g,溶于约 500mL 水中,转移至 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液 1mL 含 0.5mg  $\text{PO}_4^{3-}$ 。再吸取 20.00mL 此溶液移入 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液 1mL 含 0.02mg  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

④ 分光光度计。

### (3) 分析步骤

① 绘制标准曲线:准确吸取 0.02mg/mL 磷标准溶液 0.00mL (试剂空白)、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、7.00mL、8.00mL 于 9 只 50mL 容量瓶中,向各瓶依次加入约 25mL 水,2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10min。在 710nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,磷酸根离子毫克数为横坐标,绘制标准曲线。

② 测定水样:吸取 20.00mL 经中速滤纸过滤后的水样于 50mL 容量瓶中,加入 2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10min。在 710nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。

### (4) 计算

水样中正磷酸盐含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)按式 9-28 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-28)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的磷酸根离子毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

### 2) 总无机磷酸盐的测定

(1) 原理。在酸性溶液中煮沸,聚磷酸盐水解成正磷酸盐,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,在 710nm 波长处用分光光度法测定。

(2) 主要试剂与仪器。同“正磷酸盐的测定”和下列试剂。

① 3mol/L 氢氧化钠溶液;

② 1+3 硫酸溶液;

③ 0.5mol/L 硫酸溶液;

④ 1% 酚酞乙醇溶液。

### (3) 分析步骤



① 绘制标准曲线。同“正磷酸盐的测定”中绘制标准曲线操作步骤。

② 测定水样。吸取 10.00mL 经中速滤纸过滤后的水样于 50mL 容量瓶中,加入 1+3 硫酸溶液 2.0mL,加水至溶液体积约 25mL,摇匀,置于煮沸的水浴中 15min,取出后流水冷却至室温。加入 1 滴酚酞溶液,然后滴加 3mol/L 氢氧化钠溶液至显微红色,再滴加 0.5mol/L 硫酸溶液至红色刚好消失。加入 2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10min。在 710nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。

#### (4) 计算

水样中总无机磷酸盐含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{PO}_4^{3-}$  计) 按式 9-29 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-29)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的磷酸根离子毫克数, mg;

$V$  ——水样的体积, mL。

聚磷酸盐含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计) = 总无机磷酸盐含量 - 正磷酸盐含量, mg/L

聚磷酸盐含量[以  $(\text{NaPO}_3)_6$  计] = 聚磷酸盐含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)  $\times 1.07$ , mg/L

聚磷酸盐含量(以  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  计) = 聚磷酸盐含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)  $\times 1.29$ , mg/L

1.07 ——以  $\text{PO}_4^{3-}$  计换算为  $(\text{NaPO}_3)_6$  的系数。

1.29 ——以  $\text{PO}_4^{3-}$  计换算为  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  的系数。

### 3) 总磷酸盐和有机磷酸盐的测定

#### (1) 原理

在酸性溶液中,用过硫酸钾作分解剂,将聚磷酸盐和有机磷酸盐转化为正磷酸盐,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多

酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,在 710nm 最大吸收波长处用分光光度法测定。

## (2) 主要试剂

同“正磷酸盐的测定”和下列试剂。

① 0.5mol/L 硫酸溶液;

② 40g/L 溶液过硫酸钾:称取 20g 过硫酸钾,精确至 0.5g,溶于 500mL 水中,摇匀,贮存于棕色瓶中(有效期一个月)。

## (3) 分析步骤

① 绘制标准曲线:同“正磷酸盐的测定”中绘制标准曲线操作步骤。

② 测定水样:吸取 5.00mL 经中速滤纸过滤后的水样于 100mL 锥形瓶中,加入 0.5mol/L 硫酸溶液 1.0mL,40g/L 过硫酸钾溶液 5.0mL,加水至溶液体积约 25mL,摇匀,缓缓煮沸 15min 至溶液快蒸干为止。取出后流水冷却至室温,转移至 50mL 容量瓶中。加入 2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10min。在 710nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。

## (4) 计算

水样中总磷酸盐含量  $X$  (mg/L,以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)按式 9-30 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-30)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的磷酸根离子毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

有机磷酸盐含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计) = 总磷酸盐含量 - 总无机磷酸盐含量,mg/L。

有机磷酸盐含量(以水质稳定剂计) = 有机磷酸盐含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)  $\times K$ ,mg/L

式中:  $K$  ——以  $\text{PO}_4^{3-}$  计换算为水质稳定剂的系数。

各种有机磷酸盐的换算系数如下:

HEDP	1.08
HEDPs	1.55
ATMP	1.05
EDTMP	1.15
EDTMPs	1.61

#### 4) 注意事项与说明

① 所取水样的体积随水样中磷含量(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)而变化,含  $\text{PO}_4^{3-}$  高于 30mg/L 时,可通过稀释后再进行测定。

② 水样过滤时应尽可能快,过滤时间不宜超过 10min。如过滤时间过长,则滤纸可能对磷化合物产生吸附,还会造成聚磷酸盐的水解。

③ 在大量有机物质存在情况下,使用过硫酸钾分解有机磷酸盐效果较差,这时应使用硝酸和高氯酸分解有机物。操作如下:准确移取一定体积的水样,加入 2mL 硝酸、1mL 高氯酸于可调电炉上加热至不出褐色蒸汽并出现白色晶体。冷却后加水微热,直到获得清晰透明的溶液。最后用 2mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7~9。

④ 常见无机阳离子含量不超过以下范围时不干扰测定: 500mg/L  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ; 300mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ ; 50mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ ; 40mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ ; 20mg/L  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 。

⑤ 常见无机阴离子含量不超过以下范围时不干扰测定: 100mg/L  $\text{F}^-$ ; 500mg/L  $\text{Cl}^-$ ; 100mg/L Si; 500mg/L  $\text{NO}_2^-$ ; 800mg/L  $\text{HCO}_3^-$ ; 1 000mg/L  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

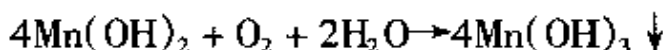
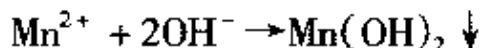
⑥ 常用水处理药剂如聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、马来酸酐丙烯酸共聚物、苯并噻唑等含量不高于 20mg/L 不干扰测定。

### 9.1.5 水中溶解气体的分析

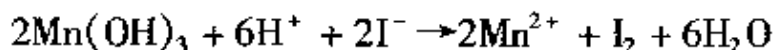
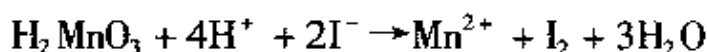
#### 9.1.5.1 溶解氧的测定

### 1) 原理

在碱性溶液中,二价锰离子被水中的溶解氧氧化生成三价或四价的锰,可将溶解氧固定:



然后酸化溶液,再加入碘化钾,三价或四价锰又被还原为二价锰离子,并生成与溶解氧相等物质的量的碘。



用硫代硫酸钠标准溶液滴定所生成的碘,便可测出水中的溶解氧含量。

### 2) 主要试剂与仪器

① 340g/L 硫酸锰溶液:称取 34g 硫酸锰,加 1 + 1 硫酸溶液 1mL,溶解后,用水稀释至 100mL,若溶液不清,则需过滤。

② 碱性碘化钾混合液:称取 30g 氢氧化钠、20g 碘化钾溶于 100mL 水,摇匀。

③ 10g/L 淀粉溶液:新鲜配制。

④ 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液:配制方法见 9.1.1。

⑤ 高锰酸钾溶液:  $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0.01\text{mol/L}$ ,配制方法见 9.1.1。

⑥ 100g/L 硫酸钾铝溶液。

⑦ 取样瓶:两只具塞(国家标准术语,为带有塞子之意,下同)玻璃瓶,测出具塞时所装水的体积。一瓶称之为 A,另一瓶为 B。体积要求为 200 ~ 500mL。

### 3) 分析步骤

(1) 取样。将洗净的取样瓶 A、B,同时置于洗净的取样桶中,取样桶至少要比取样瓶高 15cm 以上。两根洗净的聚乙烯塑料管

分别插到 A、B 取样瓶底,用虹吸或其他方法同时将水样通过导管引入 A、B 取样瓶,流速最好为 700mL/min 左右,并使水自然从 A、B 瓶中溢出至桶内,直到取样桶中的水平面高出 A、B 取样瓶口 15cm 以上为止。

(2) 水样预处理。若水样中有能固定氧或消耗氧的悬浮物质,可用硫酸钾铝溶液絮凝:用待测水样充满 1 000mL 带塞瓶中并使水溢出(如取样过程)。加 20mL 100g/L 硫酸钾铝溶液和 4mL 氨水于待测水样中。加塞,混匀,静置沉淀。将上层清液吸至细口瓶中,再按测定步骤进行分析。

(3) 固定氧和酸化。用一根细长的玻璃管吸 340g/L 硫酸锰溶液 1mL 左右,将玻璃管插入 A 瓶的中部,放入硫酸锰溶液。然后再用同样的方法加入 5mL 碱性碘化钾混合液,2.00mL 高锰酸钾标准溶液,将 A 瓶置于取样桶水层下,待 A 瓶中沉淀后,于水下打开瓶塞,再在 A 瓶中加入 1+1 硫酸溶液 5mL,盖紧瓶塞,取出,摇匀。在 B 瓶中首先加入 1+1 硫酸溶液 5mL,然后在加入硫酸的同一位置再加入 1mL 左右的硫酸锰溶液,5mL 碱性碘化钾混合液,2.00mL 高锰酸钾标准溶液。不得有沉淀产生,否则,重新测试。盖紧瓶塞,取出,摇匀,将 B 瓶置于取样桶水层下。

(4) 测定。将 A、B 瓶中溶液分别倒入 2 只 1 000mL 烧杯中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入 1mL 淀粉溶液继续滴定至溶液由蓝色变为无色,用被滴定溶液冲洗原 A、B 瓶,继续滴至无色即为终点。

#### 4) 计算

水样中溶解氧含量  $X_1$  (mg/L, 以  $O_2$  计)按式 9-31 计算:

$$X_1 = \left[ \frac{0.008 \times V_1 \cdot c}{V_A - V_A'} - \frac{0.008 \times V_2 \cdot c}{V_B - V_B'} \right] \times 10^6 \quad (9-31)$$

式中  $c$  ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$  ——滴定 A 瓶水样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

$V_A$  —— A 瓶的容积, mL;

$V_A'$  —— A 瓶中所加硫酸锰溶液、碱性碘化钾混合液、硫酸以及高锰酸钾溶液的体积之和, mL;

$V_2$  —— 滴定 B 瓶水样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

$V_B$  —— B 瓶的容积, mL;

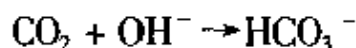
$V_B'$  —— B 瓶中所加硫酸锰溶液、碱性碘化钾混合液、硫酸以及高锰酸钾溶液的体积之和, mL;

0.008 —— 与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$ ] 相当的, 以克表示的氧的质量。

#### 9.1.5.2 游离二氧化碳的测定

##### 1) 原理

水中游离二氧化碳能够定量地与碱发生反应。以酚酞作指示剂, 用标准碱溶液滴定水样至终点, 可以测得水样中游离二氧化碳的含量。此时水样中游离二氧化碳和氢氧根发生如下反应:



##### 2) 主要试剂

① 0.01mol/L 氢氧化钠标准溶液: 配制方法见 9.1.1;

② 酚酞指示剂: 0.5% 酚酞的 50% 乙醇溶液;

③ 50% 酒石酸钾钠溶液;

④ 虹吸管: 50mL。

##### 3) 分析步骤

用虹吸法吸取透明水样 100mL, 小心沿瓶壁注入 250mL 锥形瓶中, 加入 3 滴酚酞指示剂, 立即用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液出现玫瑰红色(30 秒内不消失为止)。记下滴定消耗的氢氧化钠标准溶液的体积。

另取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 煮沸并冷却后, 加入 3 滴

酚酞指示剂,立即用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液出现玫瑰红色(30秒内不消失为止)。记下滴定消耗的氢氧化钠标准溶液的体积。

水样中游离二氧化碳的含量  $X(\text{mg/L})$ 按式 9-32 计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)c \times 44.01}{V} \times 1000 \quad (9-32)$$

式中  $V_1$  ——滴定未经煮沸的水样所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$  ——滴定经煮沸的水样所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$c$  ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V$  ——水样的体积, mL;

44.01 ——二氧化碳的摩尔质量, g/L。

#### 4) 注意事项与说明

① 加入酚酞指示剂时若溶液呈红色,表示水样中没有二氧化碳存在。

② 由于氢氧化钠能与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  反应产生沉淀,因此,水中硬度超过 10mg/L 以上或铁离子含量大于 1mg/L 时,都会使测定结果偏高,此时应先加入酒石酸钾钠溶液加以掩蔽。

#### 9.1.5.3 余氯的测定

余氯是指价态为非 -1 价的氯的总量。水中的余氯分为两类:游离氯包括次氯酸、次氯酸根离子和溶解的元素氯;化合氯包括一氯胺、二氯胺、三氯化氮和其他有机氯衍生物。游离氯和化合氯之和称为总余氯。

##### 1) 原理

在 pH 为 6.2~6.5 时,水中的游离氯与 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(简称 DPD)直接反应,生成红色化合物。在同样条件下,当过量的碘化钾存在时,水中的总余氯与 DPD 反应,生成红色化合物。这样,在 510 nm 波长处,用分光光度法即可测出水中的游离

氯和总余氯。

## 2) 主要试剂

① pH=6.5 缓冲溶液:用水分别将 46.0g 磷酸二氢钾、60.5g 十二水磷酸氢二钠和 0.8g 乙二胺四乙酸二钠溶解后,移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

② 1.1g/L N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液:在 250mL 水中加入 2.0mL 硫酸并溶解 0.2g 乙二胺四乙酸二钠和 1.1g 无水 DPD,用水稀释至 1 000mL,混匀,贮存于棕色瓶中,放置受热(有效期为一个月)。

③ 碘化钾。

④ 1mol/L 硫酸溶液。

⑤ 2mol/L 氢氧化钠溶液。

⑥ 碘酸钾标准溶液:1.006g/L 溶液,准确称取 1.006g(精确至 0.0002g)碘酸钾,溶于 200mL 水中,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

⑦ 碘酸钾标准溶液:10.06mg/L 溶液。

移取 1.006g/L 碘酸钾溶液 10.00mL 置于 1 000mL 容量瓶中,加 1g 碘化钾,用水稀释至刻度,摇匀,须当天配制。此溶液 1mL 相当于 10 $\mu$ g Cl<sub>2</sub>。

⑧ 2.5g/L 硫代乙酰胺溶液。

⑨ 分光光度计。

## 3) 分析步骤

### (1) 绘制标准曲线

吸取 10.06mg/L 碘酸钾标准溶液 0.00mL、0.30mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL、20.00mL 置于 10 只 100mL 容量瓶中,分别加 1mol/L 硫酸溶液 1.0mL 混匀,1min 后加 2mol/L 氢氧化钠溶液 1.0mL 混匀,用水稀释至刻度,摇匀。各容量瓶中溶液相应于总氯量分别为 0.00mg/L、0.03mg/L、0.10mg/L、0.30mg/L、0.50mg/L、0.70mg/L、0.90mg/L、1.20mg/L、



1.50mg/L、2.00mg/L(以 Cl 计)。

在 250mL 锥形瓶中,加 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混匀,立即加入容量瓶内的溶液(不冲洗)摇匀,控制显色时间在 2min 内,用 3cm 比色皿,在 510nm 波长处,以水为参比,分别测定各标准溶液的吸光度。将测定的各吸光度值减去空白值后,以吸光度为纵坐标,总氯量(mg/L,以 Cl 计)为横坐标绘制标准曲线。

### (2) 游离氯测定

在 250mL 锥形瓶中,加 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混匀,随后加入 100.0mL 试验溶液摇匀,立即加一滴硫代乙酰胺溶液摇匀。用 3cm 比色皿,在 510nm 波长处以水的试剂空白为参比,测定吸光度,从标准曲线上查得氯的含量。

### (3) 总余氯测定

在 250mL 锥形瓶中,加 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混匀,随后加入 100.0mL 试验溶液摇匀,再加 1g 碘化钾混匀。控制显色时间在 2min 后,立即加一滴硫代乙酰胺溶液摇匀。用 3cm 比色皿,在 510nm 波长处,以水的试剂空白为参比,迅速测定吸光度,从标准曲线上查得氯的含量。

### (4) 锰氧化物干扰的校正

在 250mL 锥形瓶中,放入 100mL 试验溶液,加入 1mL 硫代乙酰胺溶液,再加 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混匀。用 3cm 比色皿,在 510nm 波长处,以水的试剂空白为参比,立即测定吸光度,并从标准曲线上查得相当于锰氧化物存在的氯的含量。

### 4) 计算

① 水样中游离氯的含量  $X_1$  (mg/L,以 Cl 计)按式 9-33 计算:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_3) \times 100.0}{V_1} \quad (9-33)$$

式中  $m_1$  ——按游离氯的测定查得的氯的含量,mg/L(以 Cl 计);

$m_3$  ——按锰氧化物干扰的校正查得相当的氯的含量,mg/L  
(以 Cl 计);

$V_1$  ——水样的体积,mL;

100.0 ——水样稀释后试验溶液的体积,mL。

② 水样中总余氯的含量  $X_2$ (mg/L,以 Cl 计)按式 9-34 计算:

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_3) \times 100.0}{V_2} \quad (9-34)$$

式中  $m_2$  ——按总余氯的测定查得的氯的含量,mg/L(以 Cl 计);

$m_3$  ——按锰氧化物干扰的校正查得相当的氯的含量,mg/L  
(以 Cl 计);

$V_2$  ——水样的体积,mL;

100.0 ——水样稀释后试验溶液的体积,mL。

#### 5) 注意事项与说明

① 测定中使用的水不应含有氧化性和还原性物质,蒸馏水需按下述方法检验:取两只 250mL 锥形瓶,在第一个瓶内放置 100mL 被检验的水和 1g 碘化钾混合,1min 后,加入 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混合。在第二个瓶内,放置 100mL 被检验的水和两滴活性氯浓度为 0.1g/L 的次氯酸钠溶液混合,2min 后,加入 5.0mL pH = 6.5 缓冲溶液和 5.0mL DPD 溶液混合。若在第一个瓶中无色,而在第二个瓶中出现淡红色,则水符合质量要求。

② 若蒸馏水不符合质量要求,必须按下述方法处理:将 3 000mL 蒸馏水置于烧杯中,加入 0.5mL 活性氯浓度为 5.2% 的次氯酸钠溶液混匀,盖上玻璃盖,放置至少 20h,然后去盖用 H 型紫外灯(9W)插入水中,或在强日光下照射 10h 以上,脱氯,再按上述方法检验,如不合格,仍需重新处理。

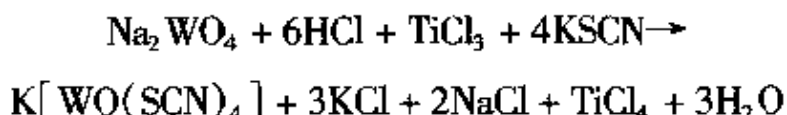
③ 测定中应严格控制 pH 值在 6.2 ~ 6.5 之间,pH 值低时,一氯胺的一部分会当作游离氯测出,使结果偏高。

### 9.1.6 水中水处理药剂的分析

#### 9.1.6.1 钨酸盐的测定

##### 1) 原理

在酸性溶液中,以氯化亚锡-三氯化钛为还原剂,将六价钨还原成五价,并与硫氰酸钾反应生成黄色络合物。在 405nm 波长处,用分光光度法测定吸光度。



##### 2) 主要试剂与仪器

① 3+2 盐酸溶液;

② 三氯化钛-盐酸溶液:取 1mL 15% ~ 20% 三氯化钛溶液,加入 3+2 盐酸溶液 9mL,混匀,移入棕色瓶内。此溶液每次使用时当场配制。

③ 氯化亚锡-盐酸溶液:称取 2g 氯化亚锡,加入适量 3+2 盐酸溶液,加热溶解,稀释至 100mL。

④ 1.2mol/L 氢氧化钠溶液;

⑤ 35% 硫氰酸钾溶液;

⑥ 钨酸钠标准溶液:准确称取 0.100 0g 钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.1mg。

⑦ 分光光度计。

##### 3) 分析步骤

###### (1) 绘制标准曲线

准确吸取钨酸钠标准溶液 0.00mL (试剂空白)、0.20mL、0.40mL、0.60mL、0.80mL、1.00mL 于 6 只 25mL 比色管中,分别用 1.2mol/L 氢氧化钠溶液稀释至 10mL,加入 35% 硫氰酸钾溶液 1mL,以氯化亚锡-盐酸溶液稀释至 25mL,加入 3 滴三氯化钛-盐酸溶

液,充分摇匀。放置 10min 后,在 405nm 波长处,用 2cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,标准溶液中钨酸钠的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

## (2) 测定水样

根据水样中钨酸盐的含量吸取适量的水样于 25mL 比色管中,按照与绘制标准曲线相同的步骤测定吸光度。从标准曲线上查得水样中所含的钨酸盐的毫克数。

水样中钨酸盐的含量  $X$  (mg/L, 以  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 按式 9-35 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-35)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的钨酸盐的毫克数, mg;

$V$  ——水样的体积, mL。

## 4) 注意事项与说明

① 溶液的 pH 值应该在 3~6 之间,在此 pH 值下显色快,产生的干扰较少。

② 由于三氯化钛溶液呈紫色,加入量应该严格控制在 3 滴。

③ 钼含量不高时,加入过量还原剂对本方法测定无影响。

## 9.1.6.2 钼酸盐的测定

### 1) 原理

在酸性溶液中,以抗坏血酸为还原剂,在二价铜的催化作用下,可将六价钼还原成五价,并与硫氰酸盐反应生成稳定的桔红色络合物。在 460nm 波长处,用分光光度法测定吸光度。



### 2) 主要试剂与仪器

① 0.5% 硫酸铜溶液;

② 对硝基苯酚:0.1% 乙醇溶液;

③ 50% 硫氰酸钾溶液;

④ 10% 抗坏血酸溶液:称取 10g 抗坏血酸溶于水并稀释至

100mL,滴加 10 滴甲酸,摇匀。

⑤ 60%硫酸溶液;

⑥ 钼酸钠标准溶液:准确称取 0.250 0g 钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),溶解后移入 500mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。吸取此溶液 50mL 于 500mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.05mg。

⑦ 分光光度计。

### 3) 分析步骤

#### (1) 绘制标准曲线

准确吸取钼酸钠标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 于 6 个 50mL 容量瓶中,分别加 1 滴 0.5%硫酸铜溶液,1 滴对硝基苯酚溶液,10mL 60%硫酸溶液,用水稀释至 40mL 左右,摇匀,再加入 5mL 50%硫氰酸钾溶液,充分摇匀。放置 15min 后,在 460nm 波长处,用 3cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,标准溶液中钼酸钠的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

#### (2) 测定水样

根据水样中钼酸盐的含量吸取适量的水样于 50mL 容量瓶中,按照与绘制标准曲线相同的步骤测定吸光度。从标准曲线上查得水样中所含的钼酸盐的毫克数。

水样中钼酸盐的含量  $X$ (mg/L,以  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )按式 9-36 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-36)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的钼酸盐的毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

### 4) 注意事项与说明

① 钼酸钠标准溶液也可用三氧化钼加氢氧化钠溶解配制。

② 加入硫氰酸钾溶液时必须摇匀,以防硫氰化亚钼沉淀析

出,使溶液混浊结果偏高。

③ 测定时须先加入硫氰酸钾溶液,后加入抗坏血酸溶液,否则会使钼还原为钼兰结果偏低。

④ 显色反应须在一定温度下进行,通过加入过量的酸产生热量,以使显色反应完全。

⑤ 三价铁离子与硫氰酸钾反应生成红色络合物,在铜离子存在时会很快消失。

### 9.1.6.3 聚丙烯酸的测定

#### 1) 原理

在  $\text{pH}=8$  时,洁尔灭(十二烷基二甲基氯化铵)与聚丙烯酸等聚羧酸类电解质产生离子缔合物沉淀,在  $420\text{nm}$  波长处,用分光光度法测定吸光度,可以确定水中聚丙烯酸等聚羧酸类电解质的含量。

#### 2) 主要试剂与仪器

① 3% 柠檬酸三钠溶液;

②  $0.01\text{mol/L}$  乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液;

③  $0.5\text{mol/L}$  硫酸溶液;

④  $0.1\text{mol/L}$  氢氧化钠溶液;

⑤ 0.2% 洁尔灭溶液;

⑥ 聚丙烯酸标准溶液:准确称取基准聚丙烯酸(粘均分子量 3 000,含量 99%)0.2g 于 250mL 烧杯中,用水溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。移取此溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1mL 含聚丙烯酸 0.02mg。

⑦ 分光光度计。

#### 3) 分析步骤

##### (1) 绘制标准曲线

准确吸取聚丙烯酸标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL 于 5 只 50mL 比色管中,分别加入  $0.01\text{mol/L}$  EDTA 0.5mL,3% 柠檬酸三钠溶液 14mL,0.2% 洁尔灭溶

液6.5mL,用水稀释至刻度,摇匀,放入 25℃ ~ 30℃ 恒温水浴中 30min 后,在 420nm 波长处,用 3cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,标准溶液中聚丙烯酸的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

## (2) 测定水样

准确吸取经慢速滤纸过滤的水样 5 ~ 20mL 于 50mL 比色管中,按照与绘制标准曲线相同的步骤测定吸光度,根据吸光度从标准曲线上查得水样中所含的聚丙烯酸的毫克数。

水样中聚丙烯酸的含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-37 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-37)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的聚丙烯酸的毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

## 4) 注意事项与说明

① 所取的水样体积视聚丙烯酸的含量确定:若水样中含纯聚丙烯酸 8mg/L,吸取 5mL 水样;含 4mg/L 吸取 10mL 水样;含 3 ~ 1.5mg/L 吸取 15mL 水样;含 1.5 ~ 0.3mg/L 吸取 20mL 水样。

② 水样中含有聚磷酸盐时,须按照以下步骤测定:吸取一定量经慢速滤纸过滤的水样于 50mL 比色管中,加入 0.5mol/L 硫酸溶液 1mL,摇匀,置于煮沸的水浴中加热 10min,取下,流水冷却,加入 0.01mol/L EDTA 溶液 0.5mL,0.1mol/L 氢氧化钠溶液 5mL,混匀,以下步骤与绘制标准曲线相同。

③ 二氯酚杀菌剂对测定有干扰,可通过酸化浓缩,使二氯酚沉淀析出,然后抽滤除去。

## 9.1.6.4 聚马来酸的测定

### 1) 原理

在  $\text{pH} = 8$  时,洁尔灭(十二烷基二甲基氯化铵)与聚马来酸等聚羧酸类电解质产生离子缔合物沉淀,在 420nm 波长处,用分光光度法测定吸光度,可以确定水中聚马来酸等聚羧酸类电解质的含

量。

## 2) 主要试剂与仪器

同“聚丙烯酸的测定”和下列试剂。

聚马来酸标准溶液:准确称取基准聚马来酸(数均分子量 300,含量 99%)0.2g 于 250mL 烧杯中,加 300mL 水溶解后,在 80℃ 水浴上水解 24h,移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1mL 含聚马来酸 0.02mg。

## 3) 分析步骤

### (1) 绘制标准曲线

准确吸取聚马来酸标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL 于 5 只 50mL 比色管中,分别加入 0.01mol/L EDTA 0.5mL,3%柠檬酸三钠溶液 14mL,0.2%洁尔灭溶液 6.5mL,用水稀释至刻度,摇匀,放入 25℃ ~ 30℃ 恒温水浴中 30min 后,在 420nm 波长处,用 5cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,聚马来酸的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

### (2) 测定水样

准确吸取经慢速滤纸过滤的水样 5 ~ 20mL 于 50mL 比色管中,按照与绘制标准曲线相同的步骤测定吸光度,根据吸光度从标准曲线上查得水样中所含的聚马来酸的毫克数。

水样中聚马来酸的含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-38 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-38)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的聚马来酸的毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

## 4) 注意事项与说明

① 所取的水样体积视聚马来酸的含量确定:若水样中含纯聚马来酸 8mg/L,吸取 5mL 水样;含 4mg/L 吸取 10mL 水样;含 3 ~ 1.5mg/L 吸取 15mL 水样;含 1.5 ~ 0.3mg/L 吸取 20mL 水样。



② 水样中含有聚磷酸盐时,须按照以下步骤测定:吸取一定量经慢速滤纸过滤的水样于 50mL 比色管中,加入 0.5mol/L 硫酸溶液 1mL,摇匀,置于煮沸的水浴中加热 10min,取下,流水冷却,加入 0.01mol/L EDTA 溶液 0.5mL,0.1mol/L 氢氧化钠溶液 5mL,混匀,以下步骤与绘制标准曲线相同。

③ 二氯酚杀菌剂对测定有干扰,可通过酸化浓缩,使二氯酚沉淀析出然后抽滤除去。

#### 9.1.6.5 季铵盐的测定

##### 1) 原理

在碱性介质中,季铵盐阳离子与间硝基酚阴离子生成有机盐,然后用氯仿萃取,使有机盐溶于氯仿层中呈现黄色溶液,在 424nm 波长处,用分光光度法测定季铵盐的含量。

##### 2) 主要试剂与仪器

① 氯仿;

② 间硝基酚:1%乙醇溶液;

③ 20%氢氧化钠溶液;

④ 无水硫酸钠;

⑤ 季铵盐标准溶液:准确称取 0.100 0g 试剂级洁尔灭(十二烷基二甲基氯化铵),加水溶解后,移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1mL 含季铵盐 0.1mg。

⑥ 分光光度计。

##### 3) 分析步骤

##### (1) 绘制标准曲线

准确吸取季铵盐标准溶液 0.00mL(试剂空白)、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL 于 8 只 50mL 分液漏斗中,加水至溶液体积 25mL,分别加入 20%氢氧化钠溶液 1.5mL,1% 间硝基酚乙醇溶液 1.5mL,充分振摇 2min 后放置 20min,再准确加入 10mL 氯仿剧烈振摇 2min,并不断倒置分液漏斗,开启考克排气,然后静置 20min,使之分层。将各分液漏斗中

的氯仿层溶液移入 8 只 25mL 比色管中,分别加入 0.5 ~ 1g 无水硫酸钠,振摇 1min 后倒入 2cm 比色皿中,在 424nm 波长处,以试剂空白为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,季铵盐的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

#### (2) 测定水样

准确吸取 25mL 水样于 50mL 分液漏斗中,按照与绘制标准曲线相同的步骤测定吸光度,根据吸光度从标准曲线上查得水样中所含的季铵盐的毫克数。

水样中季铵盐的含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-39 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad (9-39)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的季铵盐的毫克数,mg;

$V$  ——水样的体积,mL。

#### 4) 注意事项与说明

所取的水样体积可根据季铵盐含量决定。若含量过低可在水样中加入 1mL 洁尔灭标准溶液,计算时从测定结果中减去所加入季铵盐的含量。

#### 9.1.6.6 苯并三氮唑的测定

##### 1) 原理

在 259nm 波长处,用紫外分光光度法可以测定水样苯并三氮唑的含量。

##### 2) 主要试剂与仪器

① 1mol/L 氢氧化钾溶液,

② 苯并三氮唑标准溶液:准确称取 0.1000g 苯并三氮唑,加入 1mol/L 氢氧化钾溶液 1mL,使之溶解,移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.1mg 苯并三氮唑。

③ 紫外分光光度计。

##### 3) 分析步骤

###### (1) 绘制标准曲线

准确吸取 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL 苯并三氮唑标准溶液于 6 只 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,它们分别含 0.00mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、3.00mg/L、4.00mg/L 苯并三氮唑。在分光光度计上,用波长 259nm,狭缝 0.1mm 氢弧灯,1cm 石英比色皿测定吸光度。以吸光度为纵坐标,苯并三氮唑的含量为横坐标绘制标准曲线。

## (2) 测定水样

吸取经慢速滤纸过滤的水样,在分光光度计上,用波长 259nm,狭缝 0.1mm 氢弧灯,1cm 石英比色皿,以与水样中相近量的聚丙烯酸或有机磷酸盐溶液为参比,测定吸光度,由水样测得的吸光度,即可从标准曲线上查得水样中苯并三氮唑的含量。

## 4) 注意事项与说明

本方法也可测定复合水处理药剂中苯并三氮唑的含量。方法如下:准确称取复合药剂 0.100 0g,用水溶解后,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。直接取此溶液,按照测定水样的操作步骤进行测定。复合水处理药剂中苯并三氮唑的含量  $X(\%)$  按式 9-40 计算:

$$X = \frac{m}{0.1 \times 1\,000} \times 100 \quad (9-40)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查出的苯并三氮唑的毫克数,mg。

## 9.1.6.7 巯基苯并噻唑的测定

### 1) 原理

将水样酸化后,用氯仿萃取巯基苯并噻唑,在 329nm 波长处,用紫外分光光度法测定巯基苯并噻唑的含量。

### 2) 主要试剂与仪器

① 1+1 盐酸溶液;

② 氯仿;

③ 巯基苯并噻唑钠盐标准溶液:准确称取 0.100 0g 巯基苯并噻唑钠盐,加水溶解后,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇

匀。吸取此溶液 25mL 于 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.01mg 巯基苯并噻唑钠。

④ 紫外分光光度计。

3) 分析步骤

(1) 绘制标准曲线

准确吸取巯基苯并噻唑钠盐标准溶液 1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 于 5 只 150mL 分液漏斗中,用水稀释至 50mL,加入 3 滴 1+1 盐酸,混匀。再准确加入 10mL 氯仿剧烈振摇 3min,静置分层后,将氯仿层溶液移入 1cm 比色皿中,在 329nm 波长处,以纯氯仿为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,巯基苯并噻唑钠的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

(2) 测定水样

吸取 50mL 经慢速滤纸过滤的水样于 150mL 分液漏斗中,按照与绘制标准曲线相同的步骤进行,以与水样中相近量的聚丙烯酸或有机膦酸盐溶液的氯仿萃取液为参比,测定吸光度,根据吸光度从标准曲线上查得水样中所含的巯基苯并噻唑的毫克数。

水样中,巯基苯并噻唑的含量  $X(\text{mg/L})$  按式 9-41 计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (9-41)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的巯基苯并噻唑的毫克数,mg;  
 $V$  ——水样的体积,mL。

4) 注意事项与说明

本方法也可测定复合水处理药剂中巯基苯并噻唑的含量。方法如下:准确称取复合药剂 0.1000g,用水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。吸取此溶液 2mL 于 150mL 分液漏斗中,用水稀释至 50mL,按照测定水样的操作步骤进行测定,参比溶液采用复合药剂中经上述稀释后相同量的聚丙烯酸或有机膦酸盐的氯仿萃取液。复合水处理药剂中巯基苯并噻唑的含量  $X(\%)$  按式 9-42 计算:

$$X = \frac{m}{0.1 \times 2} \times 100 \quad (9-42)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查出的巯基苯并噻唑的毫克数。

## 9.2 污垢和腐蚀产物分析

结垢和腐蚀的产生与水处理系统的水质、水处理药剂性能、工艺条件以及微生物繁殖等因素有关。污垢和腐蚀产物一般包括无机沉积物和腐蚀产物、有机沉积物和微生物粘泥。本节主要介绍通过化学分析方法了解污垢和腐蚀产物的基本化学组成,进一步判断水处理中存在的主要问题,以便采取适当的措施控制结垢、腐蚀和微生物粘泥。分析项目主要有:水分、灼烧失重、硫酸盐、硫化物、二氧化碳、酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量等组成。

### 9.2.1 试样采集和制备

#### 1) 试样采集

① 试样采集必须合乎试验的目的。由于试样在不同地点和部位的成分分布不均匀,因此需要在不同部位采集。为了使每次试样分析结果具有可比性,采用地点、部位和采样人必须固定。

② 采样工具一律采用不锈钢长勺,并用放大镜检查试样中是否有异物混入,如有异物则剔除。

③ 采样时应注明:采样地点和部位,采样日期和采样个数,试样特征——颜色、形态、是锈还是均匀垢层等,工况条件,采样人。

#### 2) 试样制备

采集到的试样必须具有代表性和均匀性。试样重量不得少于200g,按四分法缩成至约25g后,在50℃~60℃干燥6~8h,然后在玛瑙研钵中研磨至全部通过120目分样筛,装入小广口磨口瓶中,贮存于干燥器内。其余试样原样贮存于另一广口瓶中,密封保存。

污垢和腐蚀产物系统分析示意图如图9-1所示。

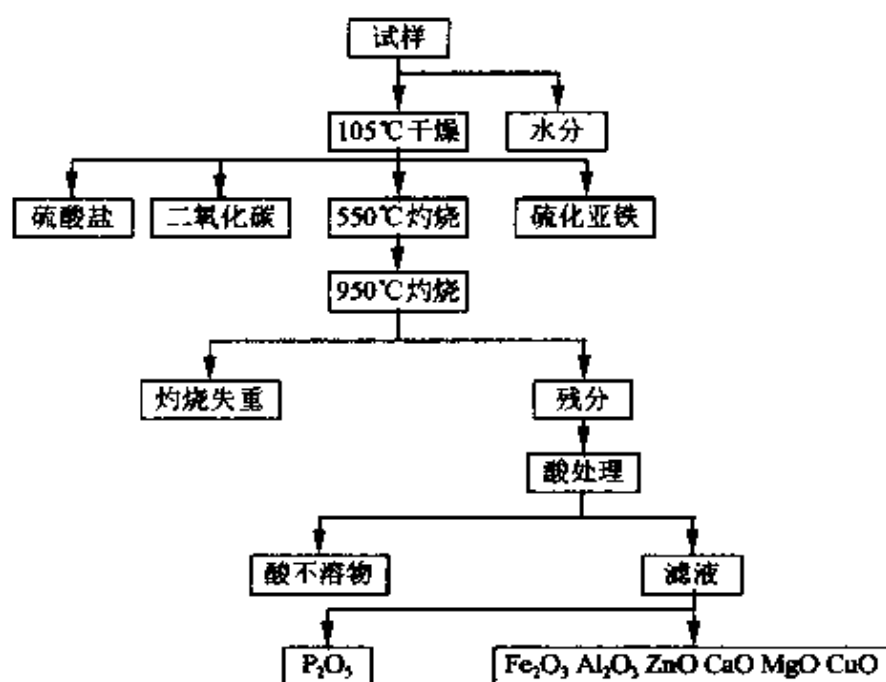


图 9-1 污垢和腐蚀产物系统分析示意图

### 9.2.2 水分的测定

#### 1) 原理

将试样在 105℃ ~ 110℃ 烘干至恒重, 所失去的重量即为水分含量。

#### 2) 主要仪器

- ① 恒温烘箱;
- ② 称量瓶: 25mL;
- ③ 干燥器: 直径 25 ~ 30cm, 内盛硅胶。

#### 3) 分析步骤

准确称取制备好的试样约 0.5g (精确至 0.000 2g) 置于预先在 105℃ ~ 110℃ 干燥至恒重的称量瓶中, 轻轻振动称量瓶, 使试样均匀地铺在称量瓶底部, 半开瓶盖于 105℃ ~ 110℃ 干燥 6h 以上, 取出称量瓶, 盖上瓶盖, 置于干燥器内冷却至室温 (约为 30min), 称量, 再重复干燥, 每次 1h, 直到连续两次称量的重量差不超过 0.000 3g 为止。

#### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中水分含量  $X(\%)$  按式 9-43 计算:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100 \quad (9-43)$$

式中  $G_1$  ——干燥前试样和已恒重的称量瓶重, g;

$G_2$  ——干燥后试样和已恒重的称量瓶重, g;

$G$  ——干燥前试样重, g。

### 9.2.3 灼烧失重的测定

#### 1) 原理

试样在 550℃ 灼烧失去的重量为 550℃ 灼烧失重, 主要包括有机物、水分、化合水和硫化物等物质。然后再在 950℃ 灼烧, 所失去的重量为 550℃ ~ 950℃ 灼烧失重, 主要是二氧化碳等。但在灼烧过程中, 二价铁的氧化物氧化为三价铁的氧化物, 使重量增加。

#### 2) 主要仪器

- ① 高温炉: 1 000℃;
- ② 温度控制器: 1 000℃ ~ 1 100℃;
- ③ 瓷坩埚: 20mL ~ 30mL;
- ④ 干燥器。

#### 3) 分析步骤

① 550℃ 灼烧失重: 称取 0.5g (精确至 0.000 2g) 制备好的试样两份。一份按水分测定方法测定水分含量, 另一份置于已在 950℃ 下灼烧至恒重的瓷坩埚中, 移入高温炉内, 由低温逐渐升温至  $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ , 继续灼烧 1h, 取出坩埚, 在空气中稍冷, 置于干燥器中冷却 45min, 称重, 然后再放入高温炉内灼烧半小时, 取出坩埚, 按上述步骤冷却后称重, 重复灼烧至恒重 (两次称量之差不大于 0.000 6g)。

② 950℃ 灼烧失重: 将测定了 550℃ 灼烧失重的试样连同坩埚一起放在高温炉内, 在 950℃ 灼烧 1h, 取出坩埚, 在空气中稍冷, 按

上述步骤重复灼烧至恒重。

#### 4) 计算

① 污垢和腐蚀产物中 550℃灼烧失重  $X(\%)$ 按式 9-44 计算:

$$X = \frac{(G_1 - G_2)}{G(1 - T)} \times 100 \quad (9-44)$$

式中  $G_1$  —— 550℃灼烧前试样和坩埚的重量, g;

$G_2$  —— 550℃灼烧后试样和坩埚的重量, g;

$G$  —— 试样重量, g;

$T$  —— 试样中水分的含量百分数。

② 污垢和腐蚀产物中 550℃ ~ 950℃灼烧失重  $X(\%)$ 按式 9-45计算:

$$X = \frac{(G_2 - G_3)}{G(1 - T)} \times 100 \quad (9-45)$$

式中  $G_2$  —— 550℃ ~ 950℃灼烧前试样和坩埚的重量, g;

$G_3$  —— 550℃ ~ 950℃灼烧后试样和坩埚的重量, g;

$G$  —— 试样重量, g;

$T$  —— 试样中水分的含量百分数。

### 9.2.4 硫酸盐的测定

#### 1) 原理

试样经盐酸溶解后,将少量二氧化硅沉淀过滤除去。在酸性介质中,用氯化钡溶液使滤液中硫酸根离子以硫酸钡形式沉淀。经过滤洗涤,灼烧至恒重。求出试样中硫酸盐的含量。

#### 2) 主要试剂

① 1+1 盐酸溶液;

② 10%氯化钡溶液;

③ 1%硝酸银溶液。

#### 3) 分析步骤



① 称取 0.5g(精确至 0.000 2g)制备好的试样两份。一份按水分测定方法测定水分含量,另一份加 1+1 盐酸,加热,待试样全溶,加入 50mL 温水煮沸。

② 加少许纸浆用倾泻法通过中速定量滤纸过滤于 250mL 烧杯中,此时残渣尽量不移入滤纸上,于原烧杯中加少量水,再用倾泻法过滤,重复 5~6 次,弃去残渣。

③ 将滤液稀释至 150~200mL,加热煮沸,不断搅拌下滴加 5mL 10%氯化钡溶液,待沉淀沉降后,滴加 1~2 滴 10%氯化钡溶液,若上层溶液无浑浊出现,说明沉淀完全,否则还要补加适量氯化钡溶液。

④ 在水浴上加热 20~30min,静置 4h,加少许纸浆用定量慢速滤纸过滤。用热水洗至无氯离子反应为止(取 1mL 滤下的洗液,加 1 滴 1%硝酸银应不产生白色浑浊)。

⑤ 将沉淀连同滤纸放入已恒重的坩埚中,小心在电炉上灰化,然后放入 800℃的高温炉中灼烧 20~30min,取出稍冷,放在干燥器中冷却 45min,称重,反复灼烧至恒重为止。

#### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中,硫酸盐(以  $\text{SO}_3$  计)的百分含量  $X(\%)$  按式 9-46 计算:

$$X = \frac{W \times 0.3430}{G(1 - T)} \times 100 \quad (9-46)$$

式中  $W$  ——灼烧至恒重后沉淀重量, g;

$G$  ——试样重量, g;

$T$  ——试样中水分的含量百分数。

0.3430 ——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

### 9.2.5 硫化亚铁的测定

#### 1) 原理

试样中硫化亚铁与非氧化性酸反应生成硫化氢气体,用乙酸

镉和乙酸锌混合溶液吸收后产生硫化镉和硫化锌沉淀。加入过量碘标准溶液与硫化镉和硫化锌发生定量反应,剩余的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。根据实际消耗的碘量,即可求得硫化亚铁含量。

## 2) 主要试剂与仪器

① 1 + 1 盐酸溶液;

② 1% 淀粉溶液;

③ 铜标准溶液:  $C(\text{Cu}) = 0.003\text{mol/L}$

准确称取 0.1906g 纯铜丝于烧杯中,加入 1 + 3 硝酸 5mL,加热溶解后煮沸驱去氧化氮,冷至室温,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

④ 硫代硫酸钠标准溶液:  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.003\text{mol/L}$

称取 0.98g 硫代硫酸钠于烧杯中,加入 0.2g 碳酸钠,溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,放置 2 周后标定。

吸取 20.00mL 铜标准溶液于 250mL 锥形瓶中,加 2g 碘化钾摇匀,溶解后用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色时,加 2mL 淀粉溶液,再继续滴定至蓝色消失即为终点。硫代硫酸钠标准溶液的浓度为

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{Cu}) \times V_1}{V} \quad (9-47)$$

式中  $c(\text{Cu})$ ——铜标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——所取铜标准溶液的体积, mL;

$V$ ——滴定消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL。

⑤ 碘标准溶液:  $C(1/2\text{I}_2) = 0.003\text{mol/L}$

称取 0.4g 碘于盛有 23g 碘化钾的烧杯中,加水溶解后移入 1L 棕色瓶中,稀释至 1 000mL,摇匀。

吸取 20.00mL 碘溶液于 250mL 锥形瓶中,加 1 + 1 盐酸 5mL,加水至 100mL,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时,加 2mL 淀粉溶液,再继续滴定至蓝色消失即为终点。碘标准溶液的浓度为

$$c(1/2I_2) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \times V_1}{V} \text{ mol/L} \quad (9-48)$$

式中  $c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V$ ——所取的碘溶液的体积, mL。

⑥ 硫化氢吸收液: 称取 10g 乙酸镉和 30g 乙酸锌置于 250mL 烧杯中, 加入冰乙酸, 再加入 200mL 水溶解移至 1 000mL 细口瓶中, 用水稀释至 1 000mL。

⑦ 分液漏斗、锥形瓶和试管。测定装置如图 9-2 所示。

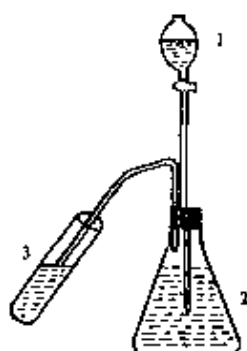


图 9-2 硫化亚铁测定装置图

1—分液漏斗: 内装 1:1 盐酸; 2—250mL 锥形瓶; 3—吸收管: 内装定量的吸收液, 管口是敞开的。

### 3) 分析步骤

① 称取 0.5g (精确至 0.0002g) 制备好的试样两份。一份按水分测定方法测定水分含量, 另一份置于 250mL 锥形瓶中。

② 按图将盛有试样的锥形瓶连入装置中, 加入 40mL 吸收液于吸收管中, 加入 50mL 1+1 盐酸于分液漏斗中, 打开分液漏斗活塞, 待盐酸全部流下后, 加热锥形瓶使试样溶解, 并让气泡在吸收试管中均匀冒出, 直至煮沸驱尽硫化氢, 此时试液由黄色变到无色。

③ 移出吸收试管 (连同玻璃管), 在吸收试管中准确加入碘标准溶液 15mL, 搅拌使硫化物沉淀溶解并与碘反应完全。

④ 将溶液倒入 250mL 锥形瓶中, 立即用硫代硫酸钠标准溶液

滴定至溶液呈淡黄色,加入 2mL 1% 淀粉溶液,继续滴定至溶液蓝色刚消失,用部分溶液洗涤吸收试管后倒回锥形瓶,继续滴定至蓝色刚消失为终点。

#### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中硫化亚铁的百分含量  $X(\%)$  按式 9-49 计算:

$$X = \frac{[c(1/2I_2) \times V - c(Na_2S_2O_3) \times V_1] \times 44.00}{G(1 - T) \times 1000} \times 100 \quad (9-49)$$

式中  $c(1/2I_2)$ ——碘标准溶液的浓度, mol/L;

$V$ ——碘标准溶液的体积, mL;

$c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$G$ ——试样重量, g;

$T$ ——试样中水分的含量百分数;

44.00——1/2 硫化亚铁的摩尔质量, g/mol。

### 9.2.6 二氧化碳的测定

#### 1) 原理

试样经酸分解放出的二氧化碳,除去杂质和水分后,用乙醇-乙醇胺吸收液吸收,以百里酚酞为指示剂,用乙醇-乙醇胺-氢氧化钾溶液进行非水滴定,可以测出试样中二氧化碳的含量。

#### 2) 主要试剂与仪器

- ① 1+1 磷酸溶液;
- ② 碳酸钙,基准试剂;
- ③ 百里酚酞;
- ④ 乙醇-乙醇胺吸收液:将 900mL 无水乙醇与 100mL 乙醇胺混匀,再加 100mg 百里酚酞混匀;
- ⑤ 乙醇-乙醇胺-氢氧化钾滴定液(以下简称氢氧化钾滴定

液):

配制:将 0.70g 氢氧化钾溶于 1 000mL 无水乙醇中,取 900mL 上层清液与 100mL 乙醇胺混匀,加 100mg 百里酚酞混匀,贮于塑料瓶中,此溶液浓度约为 0.012mol/L,应避光保存。

标定:准确称取 10 ~ 20mg(精确至 0.000 2g)预先在 105℃ ~ 110℃干燥过的碳酸钙,置于 250mL 锥形瓶中,按照以下测定试样的步骤,用氢氧化钾滴定液滴定至终点,按式 9-50 计算滴定度:

$$m = \frac{W \times 0.440}{V} \quad (9-50)$$

式中  $T$  ——氢氧化钾滴定液对二氧化碳的滴定度, g/mL;

$V$  ——滴定时所用氢氧化钾滴定液的体积, mL;

$W$  ——碳酸钙的重量, g;

0.440 ——碳酸钙对二氧化碳的换算系数。

⑥ 二氧化碳测定装置如图 9-3 所示。

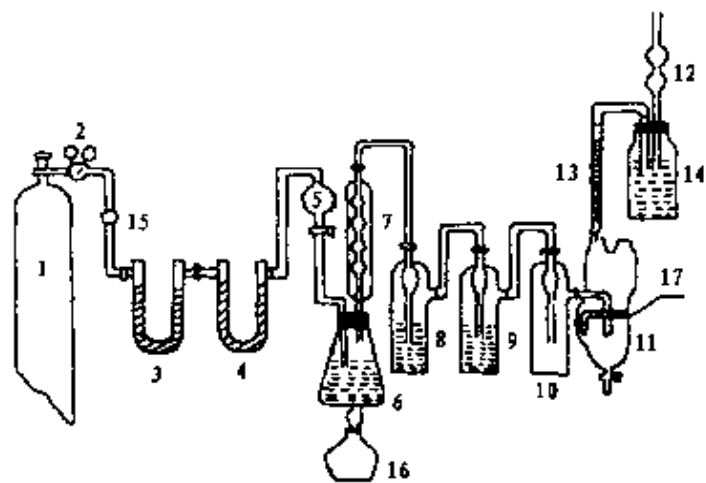


图 9-3 二氧化碳测定装置图

- 1 - 氧气瓶; 2 - 减压阀; 3 - 钠石灰; 4 - 烧碱石棉; 5 - 分液漏斗; 6 - 锥形瓶;  
7 - 球形冷凝管; 8 - 3%硫酸铜; 9 - 浓硫酸; 10 - 缓冲瓶; 11 - 非水定碳吸收器;  
12 - 内盛烧碱石棉干燥管; 13 - 碱式滴定管; 14 - 内盛氢氧化钠滴定液的细口瓶;  
15 - 三通活塞; 16 - 酒精灯; 17 - 砂芯板

### 3) 分析步骤

① 按图 9-3 连接好装置并确准不漏气后,向非水定碳吸收

器中加入吸收液至超过砂芯烧结玻璃板 1cm。

② 通氧气(控制流量约为 1L/min),若溶液颜色由浅绿色变为淡黄色,从滴定管加氢氧化钾滴定液至溶液颜色恰好变为稳定的淡绿色,此颜色称为初始终点颜色。

③ 称取 0.5g 制备好的试样(精确至 0.000 2g)置于 250mL 锥形瓶中,加入 40mL 水,将其与加酸分液漏斗连接。关上分液漏斗活塞,打开分液漏斗胶塞,加入 10mL 1 + 1 磷酸,塞紧胶塞并打开活塞,立即通入氧气(约 1L/min)。

④ 待磷酸全部流入锥形瓶后,若吸收液溶液逐渐变色,应立即用氢氧化钾滴定至砂芯烧结玻璃板上部溶液仍保持淡绿色。

⑤ 然后用酒精灯加热 10min,当吸收液溶液逐渐变黄时,立即用氢氧化钾滴定至溶液与初始终点颜色一致即为滴定终点。

⑥ 移去酒精灯,将三通活塞转向大气,关上氧气瓶减压阀开关,立即取下锥形瓶,并打开非水定碳吸收器下部活塞放掉多余吸收液,使液面恢复到滴定前位置。

#### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中二氧化碳百分含量  $X(\%)$  按式 9-51 计算:

$$X = \frac{mV}{G(1-T)} \times 100 \quad (9-51)$$

式中  $m$  ——氢氧化钾滴定液对二氧化碳的滴定度, g/mL;

$V$  ——氢氧化钾滴定液的体积, mL;

$G$  ——试样重量, g;

$T$  ——试样中水分的含量百分数。

### 9.2.7 酸不溶物、磷、铁、铝、锌、钙、镁、铜含量的测定

#### 9.2.7.1 试样溶液制备

##### 1) 原理

试样经盐酸、硝酸分解后,再用高氯酸将硅酸胶体脱水成二氧

化硅沉淀,与铁、铝等不溶性化合物残渣一起过滤分离。

## 2) 主要试剂

- ① 盐酸;
- ② 硝酸;
- ③ 高氯酸;
- ④ 1%硝酸。

## 3) 制备步骤

① 称取 0.5g(精确至 0.000 2g)制备好的试样置于瓷坩埚中,加热至 450℃,灼烧半小时,冷却后将残渣移入 250mL 烧杯中。

② 慢慢加入 30mL 盐酸和 10mL 硝酸,盖上表面皿,摇匀,缓缓加热煮沸 20min,若仍有棕黄色残渣,再加入 10mL 盐酸,煮沸至溶液清亮。

③ 取下烧杯,稍冷加入 20mL 高氯酸,再加热至冒浓厚白烟,将表面皿略为移开,继续缓缓加热冒烟 15 ~ 20min,切不可蒸干溶液。

④ 取下烧杯,冷却后加入 50mL 温水,煮沸,充分搅拌使盐类溶解,用中速定量滤纸过滤,并将沉淀全部移至滤纸上,先用 1% 硝酸洗 5 次,再用热水洗 8 次,滤液和洗液一并移入 250mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液称为试样溶液,作磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜之测定用。沉淀留作酸不溶物测定用。

### 9.2.7.2 酸不溶物的测定

#### 1) 原理

试样用酸分解后,经高氯酸脱水产生二氧化硅沉淀,与铁、铝、钙等不溶物一起经过滤、洗涤、灼烧至恒重,即可测出酸不溶物的含量。

#### 2) 主要仪器

- ① 高温炉:1 000℃ ~ 1 100℃;
- ② 温度控制器:1 000℃ ~ 1 200℃;
- ③ 瓷坩埚:20mL ~ 30mL。

### 3) 分析步骤

将“试样溶液制备”所得的沉淀连同滤纸移入预先已恒重的坩埚中,在电炉上小心灰化至滤纸烧尽,然后放入高温炉中,在  $950^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  灼烧 1h,取出,稍冷后置于干燥器中冷却 45min,称重,再将坩埚放入高温炉内灼烧半小时,取出,按上述步骤冷却后称重,反复灼烧至恒重。

### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中酸不溶物的百分含量  $X(\%)$  按式 9-52 计算:

$$X = \frac{W}{G(1-T)} \times 100 \quad (9-52)$$

式中  $W$  ——灼烧至恒重后沉淀重量, g;

$G$  ——试样重量, g;

$T$  ——试样中水分的含量百分数。

### 9.2.7.3 五氧化二磷的测定

#### 1) 原理

在硝酸介质中,试样溶液中的正磷酸盐与钒酸铵、钼酸铵形成可溶性的磷钒钼黄色络合物。在 440nm 波长处测定吸光度,可确定试样中五氧化二磷的含量。

#### 2) 主要试剂

① 0.15% 对硝基酚水溶液;

② 1+2 硝酸溶液;

③ 10% 氢氧化钠水溶液;

④ 钼酸铵-钒酸铵显色剂:

将 0.75g 钼酸铵溶于 150mL 水中,加热至  $60^{\circ}\text{C}$  溶解后,若溶液浑浊可通过中速滤纸过滤,再加入 100mL 和 2mL 硝酸。

将 0.75g 钒酸铵溶于 125mL 水中,加热至  $60^{\circ}\text{C}$ ,溶解后冷却,再加入 125mL 硝酸。将此溶液与钼酸铵溶液混合,并加入 100mL 硝酸,混匀后贮存于棕色瓶中。



⑤ 五氧化二磷标准溶液:称取 0.191 7g(精确至 0.000 2g)经 105℃ ~ 110℃ 烘干的磷酸二氢钾,加水溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.1mg 五氧化二磷。

### 3) 分析步骤

#### (1) 绘制标准曲线

准确吸取五氧化二磷标准溶液 0.0mL、1.0mL、3.0mL、5.0mL、7.0mL、10.0mL 于 6 只 50mL 容量瓶中,分别加入 10mL 钼酸铵-钒酸铵显色剂,稀释至刻度,摇匀。静置 15min 后,移入 2cm 比色皿中,以试剂空白为参比,在 440nm 波长处,测定吸光度。将测得的吸光度与溶液浓度绘制标准曲线。

#### (2) 测定试样

准确吸取试样溶液 1.5mL(磷系水质稳定剂)或 5mL(非磷系水质稳定剂)于 50mL 容量瓶中,加入 2 ~ 4 滴 0.15% 对硝基酚溶液,用 10% 氢氧化钠溶液中和至溶液呈黄色,再滴加 1 + 2 硝酸至溶液刚变为无色,准确加入 10mL 钼酸铵 - 钒酸铵显色剂。以下步骤与绘制标准曲线相同。

### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中五氧化二磷的百分含量  $X(\%)$  按式 9-53 计算:

$$X = \frac{m}{1000 G(1 - T) \frac{V}{250}} \times 100 \quad (9-53)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的五氧化二磷含量,mg;

$G$  ——试样重量,g;

$V$  ——分取试样溶液的体积,mL;

$T$  ——试样中水分的含量百分数。

#### 9.2.7.4 三氧化二铁的测定

##### 1) 原理

试样溶液在  $\text{pH} = 1.8 \sim 2$  条件下,以磺基水杨酸为指示剂,用

EDTA 标准溶液滴定,即可测出试样中三氧化二铁的含量,试样溶液中铝、锌、铜、镁等离子在此 pH 值下不干扰测定。

## 2) 主要试剂与仪器

- ① 1+1 氨水溶液;
- ② 1+1 盐酸溶液;
- ③ 10%磺基水杨酸溶液;
- ④ 0.01mol/L EDTA 标准溶液:配制方法见 9.1.1。

## 3) 分析步骤

准确吸取试样溶液 20 ~ 50mL 于 400mL 烧杯中,加 100 ~ 200mL 水稀释,加 1 滴 10%磺基水杨酸指示剂,然后滴加 1+1 氨水至溶液突变为棕色,立即用 1+1 盐酸回滴至溶液呈红色,继续滴加至溶液 pH 值在 1.8 ~ 2.0 之间。将溶液加热至 70℃左右,补加 9 滴 10%磺基水杨酸指示剂,立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色(或无色)即为终点。

## 4) 计算

污垢和腐蚀产物中,三氧化二铁的百分含量  $X(\%)$ 按式 9-54 计算:

$$X = \frac{C \times V_1 \times 79.85}{1\,000 G (1 - T) \frac{V}{250}} \times 100 \quad (9-54)$$

式中  $c$  —— EDTA 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

$V_1$  —— EDTA 标准溶液的用量, mL;

$G$  —— 试样重量, g;

$V$  —— 分取试样溶液的体积, mL;

$T$  —— 试样中水分的含量百分数;

79.85 ——  $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$  的摩尔质量, g/mol。

## 9.2.7.5 三氧化二铝的测定

### 1) 原理

在 pH=8 的试样溶液中,加入过量的 EDTA 溶液,加热使铁、

铝等离子全部络合,然后调节 pH 值至 5~6,以二甲酚橙为指示剂,用锌标准溶液回滴过量的 EDTA 溶液,加入过量的氟化钠置换出与铝结合的 EDTA,再用锌标准溶液回滴,即可测出三氧化二铝的含量。

## 2) 主要试剂

① 氟化钠;

② 0.2% 二甲酚橙溶液;

③ 1+1 氨水溶液;

④ 1+1 盐酸溶液;

⑤ 1+1 硝酸溶液;

⑥ 乙酸-乙酸铵缓冲溶液 ( $\text{pH} = 6$ ):称取 400g 乙酸铵溶于 400mL 水中,加 10mL 乙酸,用水稀释至 1 000mL,然后用乙酸或氨水调节溶液 pH 值至 6。

⑦ 铝标准溶液:称取光谱纯铝片 0.529 3g,加 1+1 盐酸 100mL,1+1 硝酸 5mL,微热溶解后,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 1mg 三氧化二铝。

⑧ 0.02mol/L EDTA 溶液:称取 7.5g EDTA 溶于 1 000mL 水中,用 20% 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 5.0~5.5。

⑨ 0.015mol/L 乙酸锌标准溶液:称取 3.3g 乙酸锌于 400mL 烧杯中,加水溶解后,加入 1+1 盐酸 4mL,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

## 3) 分析步骤

### (1) 标定乙酸锌标准溶液

准确吸取 10mL 铝标准溶液于 250mL 烧杯中,加水至 50mL,滴加 1+1 氨水中和至  $\text{pH} = 3 \sim 4$ ,然后加入 20mL 0.02mol/L EDTA 溶液,加热至  $60^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ ,滴加 2 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂,此时溶液应为黄色(若为紫红色,应补加 EDTA 溶液),继续滴加 1+1 氨水至溶液由黄色变红色,然后再用 1+1 盐酸滴至溶液刚变黄色,加 15mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液,煮沸 1~2min 后在冷水中冷却,加

3~5 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂,用乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色。加入 2g 氟化钠,加热煮沸 2~3min,取下冷却,此时溶液应为黄色,补加 1~2 滴二甲酚橙指示剂,再用乙酸锌标准溶液滴定至溶液呈橙红色即为终点。

乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度  $m$  (mg/mL) 按式 9-55 计算:

$$m = \frac{10}{V_1} \quad (9-55)$$

式中  $V_1$  ——乙酸锌标准溶液的用量, mL;

10 ——所取 10mL 铝标准溶液相当的三氧化二铝的毫克数, mg。

## (2) 测定试样

准确吸取试样溶液 25~50mL,滴加 1+1 氨水中和至 pH=3~4,然后加入 40mL 0.02mol/L EDTA 溶液,加热至 60℃~70℃,若有沉淀,说明 EDTA 溶液加入量不够。滴加 2 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂,此时溶液应为黄色,若为红色,可能是 EDTA 溶液加入量不够,可再加 10mL 直至溶液变黄,以下按标定步骤进行。

## 4) 计算

污垢和腐蚀产物中,三氧化二铝的百分含量  $X$  (%) 按式 9-56 计算:

$$X = \frac{m \times V_1}{1000 G (1 - T) \frac{V}{250}} \times 100 \quad (9-56)$$

式中  $m$  ——乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL;

$V_1$  ——乙酸锌标准溶液的用量, mL;

$G$  ——试样重量, g;

$V$  ——分取试样溶液的体积, mL;

$T$  ——试样中水分的含量百分数。

#### 9.2.7.6 氧化锌的测定

##### 1) 原理

试样溶液中加入氟化铵,消除铁、铝离子干扰,在  $\text{pH} = 5$  左右,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,即可测出污垢和腐蚀产物中氧化锌的含量。

##### 2) 主要试剂

① 氟化铵;

② 0.2%二甲酚橙溶液;

③ 2mol/L 盐酸溶液;

④ 2mol/L 氢氧化钠溶液;

⑤ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液( $\text{pH} = 5$ ):称取 248g 乙酸钠溶于 150mL 水中,加 59mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000mL,用 2mol/L 氢氧化钠溶液和 2mol/L 盐酸溶液调节至  $\text{pH} = 5$ 。

⑥ 0.01mol/L EDTA 标准溶液:配制方法见 9.1.1。

##### 3) 分析步骤

准确吸取 10 ~ 20mL 试样溶液于 250mL 锥形瓶中,加 75mL 水,用 2mol/L 氢氧化钠溶液和 2mol/L 盐酸溶液调节至  $\text{pH} = 5 \sim 6$  左右。加 20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加热至 30℃左右,加入 3g 氟化铵,摇匀后,滴加 3 ~ 5 滴二甲酚橙指示剂,用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色突变为黄色为终点。

##### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中氧化锌的百分含量  $X(\%)$ 按式 9-57 计算:

$$X = \frac{c \times V_1 \times 81.38}{1\,000G(1-T)\frac{V}{250}} \times 100 \quad (9-57)$$

式中  $c$  —— EDTA 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

$V_1$  —— EDTA 标准溶液的用量, mL;

$G$  —— 试样重量, g;

$V$ ——分取试样溶液的体积, mL;

$T$ ——试样中水分的含量百分数;

81.38——氧化锌的摩尔质量, g/mol。

#### 9.2.7.7 氧化钙和氧化镁的测定

##### 1) 原理

在试样溶液中加入氯化铵和氢氧化铵,使铁、铝离子生成氢氧化物沉淀,过滤后,滤液在  $\text{pH} \geq 12$  时,以钙黄绿素-酚酞为指示剂,用 EDTA 标准溶液测定钙离子含量。在  $\text{pH} = 10$  时,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,用 EDTA 标准溶液测定钙、镁总量,由差减法求出镁离子含量。当有锌、铜离子时,用硫代乙醇酸加以掩蔽。

##### 2) 主要试剂

① 20% 氢氧化钾溶液;

② 1+2 三乙醇胺溶液;

③ 硫代乙醇酸;

④ 5% 酒石酸钾钠溶液;

⑤ 1+1 氨水溶液;

⑥ 1% 硝酸铵溶液:称 1g 硝酸铵溶于 100mL 水中,用 1+1 氨水中和至  $\text{pH} = 7$ 。

⑦ 1% 硝酸银溶液;

⑧ 三氯化铁溶液:称 1g 三氯化铁,加 2mL 浓盐酸,溶解后,用水稀释至 100mL。

⑨ 钙黄绿素-酚酞指示剂:称取 0.20g 钙黄绿素和 0.07g 酚酞置于研钵中,加 20g 已在  $105^\circ\text{C}$  干燥 2h 的氯化钾,研细磨匀,贮于磨口瓶中。

⑩ 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂:称取 0.1g 酸性铬蓝 K 和 0.25g 萘酚绿 B 置于研钵中,加 5g 已在  $105^\circ\text{C}$  干燥 2h 的硝酸钾,研细磨匀,贮于磨口瓶中。(有效期 2 周)

⑪ 氨水-氯化铵缓冲溶液( $\text{pH} = 10$ ):称取 67.5g 氯化铵溶于

200mL 水中,加入 570mL 氨水,用水稀释至 1 000mL。

⑫ 0.01mol/L EDTA 标准溶液:配制方法见 9.1.1。

### 3) 分析步骤

#### (1) 氨水-氯化铵分离

准确吸取 50mL 试样溶液于 250mL 烧杯中,加入 3mL 三氯化铁溶液,4 滴硝酸,加热煮沸 5min。加入 1g 氯化铵,加热至微沸,稍冷,不断搅拌下滴加 1+1 氨水至出现棕色沉淀,再继续滴至溶液有氨味,并多加 2~3 滴,加 50mL 沸水,搅拌,加热煮沸 2~3min,取下,待沉淀下沉后趁热用快速定量滤纸过滤于 250 容量瓶中。用 1% 硝酸铵溶液洗涤烧杯和沉淀直到洗液中无氯离子反应为止(取 1mL 洗液,加 1 滴 1+1 硝酸和 1 滴 1% 硝酸银溶液,混匀后不产生白色浑浊),冷至室温,加水稀释至刻度。

#### (2) 氧化钙的测定

准确吸取 25mL 经“氨水-氯化铵分离”后的滤液于 250mL 锥形瓶中,加水至 100mL,加 0.2mL 硫代乙醇酸,3mL 1+2 三乙醇胺和 8mL 氢氧化钾溶液,混匀。加入少许钙黄绿素-酚酞指示剂,用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至荧光消失,溶液突变为红色即为终点,同时作空白试样。

#### (3) 氧化镁的测定

准确吸取 25mL 经“氨水-氯化铵分离”后的滤液于 250mL 锥形瓶中,加水至 100mL,加 0.2~0.4mL 硫代乙醇酸,1mL 5% 酒石酸钾钠,3mL 1+2 三乙醇胺和 10mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,加入少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂,用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为纯蓝色即为终点,同时作空白试样。

### 4) 计算

① 污垢和腐蚀产物中氧化钙的百分含量  $X(\%)$  按式 9-58 计算:

$$X = \frac{c \times (V_1 - V_1') \times 56.08}{1\,000 G(1 - T) \frac{50}{250} \times \frac{25}{250}} \times 100 \quad (9-58)$$

式中  $c$  —— EDTA 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

$V_1$  —— EDTA 标准溶液的用量, mL;

$V_1'$  —— 滴定空白溶液时 EDTA 标准溶液的用量, mL;

$G$  —— 试样重量, g;

$T$  —— 试样中水分的含量百分数;

56.08 —— 氧化钙的摩尔质量, g/mol。

② 污垢和腐蚀产物中氧化镁的百分含量  $X(\%)$  按式 9-59 计算:

$$X = \frac{c \times [V_2 - V_2' - (V_1 - V_1')] \times 40.31}{1\,000 G(1 - T) \frac{50}{250} \times \frac{25}{250}} \times 100 \quad (9-59)$$

式中  $V_2$  —— 滴定钙镁总量时 EDTA 标准溶液的用量, mL;

$V_2'$  —— 滴定钙镁总量空白溶液时 EDTA 标准溶液的用量, mL;

40.31 —— 氧化钙的摩尔质量, g/mol。

其余符号同上。

#### 9.2.7.8 氧化铜的测定

##### 1) 原理

在氨水-氯化铵缓冲溶液中( $\text{pH} = 9.0 \sim 9.5$ ), 二价铜离子与双环己酮草酰二胺生成蓝色络合物, 在 600nm 波长处, 测定吸光度。即可测出氧化铜含量。铁、铝离子对测定有干扰, 可用氨水和氯化铵分离后测定。

##### 2) 主要试剂

① 1+1 氨水溶液。

② 氨水-氯化铵缓冲溶液( $\text{pH} = 9.0$ ): 11g 氯化铵溶于含 14mL 氨水的 1 000mL 水中。

③ 0.05% 双环己酮草酰二胺溶液(BCO): 称取 0.5gBCO 置于烧杯中, 用玻璃棒压碎, 加入 40mL 乙醇, 搅拌, 再加入 40mL 热水( $80^\circ\text{C}$ 左右)溶解后, 稀释至 1 000mL, 摇匀, 溶液若混浊则需过滤。



④ 1+3 硝酸溶液。

⑤ 1+1 盐酸溶液。

⑥ 铜标准溶液:准确称取 0.01g(精确至 0.000 2g)光谱纯铜片,加入 10mL 1+3 硝酸,低温加热溶解,赶尽氮的氧化物,冷却,移入 1 000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.01mg 铜。

### 3) 分析步骤

#### (1) 绘制标准曲线

准确吸取铜标准溶液 0.0mL、1.0mL、3.0mL、5.0mL、7.0mL 于 50mL 容量瓶中,分别加入 15mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH = 9.0),20mL BCO 溶液,用水稀释至刻度,摇匀。静置 5min 后,以试剂空白为参比,在 600nm 波长处,用 3cm 比色皿测定吸光度。以铜含量(mg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

#### (2) 测定试样

准确吸取按“氧化钙和氧化镁的测定”经氨水-氯化铵分离后的滤液两份,置于 50mL 容量瓶中,分别用 1+1 盐酸或 1+1 氨水调节溶液 pH = 9.0 左右,加 15mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH = 9.0),在一份中加入 20mL BCO 溶液,另一份不加,作参比溶液,以下步骤与绘制标准曲线相同。

### 4) 计算

污垢和腐蚀产物中氧化铜的百分含量  $X(\%)$  按式 9-60 计算:

$$X = \frac{m \times 1.251}{1\,000 G(1 - T) \frac{50}{250} \times \frac{10}{250}} \times 100 \quad (9-60)$$

式中  $m$  ——从标准曲线上查得的铜含量,mg;

$G$  ——试样重量,g;

$T$  ——试样中水分的含量百分数;

1.251 ——铜对氧化铜的换算系数。

## 9.3 水处理中的腐蚀、结垢和微生物的测试与现场监测

水处理及其控制的目的是为了了解决水处理中的腐蚀、结垢和微生物粘泥问题。在实际应用中,需要对腐蚀、结垢和微生物情况及所用药剂的效果进行测试和评价。测试评价方法很多,除了单独的测试方法以外,还必须有综合的测试方法。确定水处理药剂配方时,一般采用筛选测试、评定测试和中型模拟试验三个测试步骤。在配方试用后还应当进行现场监测,最后来判断药剂的效果。

### 9.3.1 腐蚀测试

水处理中的腐蚀测试方法主要有重量法和电化学方法两种。重量法又可分为失重法和增重法,其中失重法较常用,故这里只介绍失重法。电化学方法有极化曲线法和线性极化法等,下面分别对这些方法加以介绍。

#### 9.3.1.1 试样制备

##### (1) 材质与规格

试样材质应选用具有代表性的金属或合金,常用的材质有碳钢、不锈钢、铜和铝等。对于具体的材质,需要了解材料的主要成分含量,还要知道杂质的种类和含量,以便估计它们可能对腐蚀特征和试验数据产生的影响。试样规格根据具体情况而定。一般说来,试样形状尽量简单,以便精确测量腐蚀的表面积,便于加工和制备试样,使平行试样和重复试验的结果重现性好,并且容易去除腐蚀产物,较常用的形状是方形(矩形)和圆形的板状试样以及圆棒试样。试样尺寸根据试验方法和评定方法而定。小试样可以简化试验装置,但从评定方法的精度考虑,希望试样大些为好。同时

还要考虑试样表面积与试验溶液体积比,要求腐蚀产物量以不显著影响试验溶液的组成和浓度为宜。在工业循环冷却水中,试样材质一般采用 20 号碳钢,试样规格列于表 9-5 中。

表 9-5 腐蚀与监测试样规格

规格 长×宽×厚(cm)	表面积(cm <sup>2</sup> )	用途
50.0×25.0×2.0	28	现场挂片 监测换热器
72.4×11.5×2.0	20	细管线及特殊部位
40.0×13.1×2.0	12	旋转挂片 监测换热器

## (2) 试样处理

试样表面的光洁度和均一性以及洁净程度是影响腐蚀试验结果相当重要的因素。规范化的表面处理方法可以提高腐蚀试验结果的可比性和重现性。常用的处理方法有:机械切削、喷砂、酸洗、用磨料或砂纸研磨和抛光等。对于经研磨或抛光处理过的试样还要进行擦洗和清洗,清洗掉表面粘附的残屑、油污、尘埃、水分以及汗迹等。一般的处理方法是,加工好的试样用从粗到细的砂纸依次打磨,再用金相砂纸顺序抛光。打磨好的试片浸入石油醚中擦洗去油。然后用无水乙醇清洗吹干,置于干燥器中备用。为保证所有试样都能达到稳定的表面状态,通常规定试样须在干燥器中放置 24 小时称重后使用。

### 9.3.1.2 失重法

失重法是最基本的定量测试腐蚀的方法,比较简单直观,适用于实验室测试和现场监测。在实验室测试时,分为静态挂片法和旋转挂片法,主要用于缓蚀剂的筛选和评定测试。在综合测试和现场监测时,也可以通过失重法测量试样管和现场挂片的腐蚀率,评价水质稳定剂的缓蚀效果。

### 1) 静态挂片法

试片经过加工处理后,测量面积,清洗干燥后,置于干燥器中 24h 以上称重,然后悬挂在腐蚀介质中进行浸泡。试验时,悬挂支架应该用玻璃、塑料等不导电的材料制成,防止支架与试片之间产生电偶腐蚀和缝隙腐蚀。试片一般悬挂在液面以下 1~2cm,试片之间保持一定距离,防止彼此之间碰撞,以及一片试片的腐蚀产物粘附在另一片上。浸泡时间一般需要 3 天以上。因为腐蚀率随时间而变化,开始阶段腐蚀率较高,随着浸泡时间延长,保护性的腐蚀产物沉积于金属表面,腐蚀率逐渐下降最后趋于稳定。因此,以短时间的腐蚀测试所得的数据推算长时间的腐蚀率,其数值可能偏高。试验结束后,取出试样,观察并记录试样和介质的状况,尽快清除试样表面的腐蚀产物,清洗干燥后,放在干燥器中 24 小时后称重。试验条件以及浸泡时间根据具体情况确定。腐蚀率  $X$  (mm/y)按式 9-61 计算:

$$X = \frac{8\,760 \times (W - W_0) \times 10}{A \cdot \rho \cdot t} = \frac{87\,600 \times (W - W_0)}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (9-61)$$

式中  $W$  ——浸泡前试片质量, g;

$W_0$  ——浸泡后试片质量, g;

$A$  ——试片的表面积,  $\text{cm}^2$ ;

$\rho$  ——试片材料的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$t$  ——试验时间, h;

8760 ——与 1 年相当的小时数, h/y;

10 ——与 1cm 相当的毫米数, mm/cm。

腐蚀率单位具有多种表示方法,它们之间的换算关系如表 9-6 所示。

表 9-6 腐蚀率单位换算关系表

腐蚀率单位	mdd	mm/y	$g/m^2 \cdot h$	mpy
毫克/分米 <sup>2</sup> ·天(mdd)	—	$\times 3.65 \times 10^{-2}/\rho$	$\times 4.167 \times 10^{-3}$	$\times 1.437/\rho$
毫米/年(mm/y)	$\times 27.4 \times \rho$	—	$\times 0.1142 \times \rho$	$\times 39.38$
克/米 <sup>2</sup> ·小时( $g/m^2 \cdot h$ )	$\times 240$	$\times 8.76/\rho$	—	$\times 3.46 \times 10^2/\rho$
密尔/年(mpy)	$0.696 \times \rho$	$\times 2.539 \times 10^{-2}$	$\times 2.89 \times 10^{-3} \times \rho$	—

注： $\rho$  为试片材料的密度， $g/cm^3$

## 2) 旋转挂片法

静态挂片法不能模拟实际运行中流速的影响，而旋转挂片法是在保持试片与试验介质之间相对运动的旋转条件下，通过严格控制试验条件进行规定时间的浸泡试验，根据试片的质量损失计算出腐蚀率和缓蚀率，用以筛选缓蚀剂以及评价水处理药剂的缓蚀效果。

试片的处理和要求与静态挂片法相同。试验条件随具体情况而定。对于循环冷却水处理中的药剂筛选和评定，试验温度一般取冷却水温度 40℃，也可根据实际需要选用其他温度。旋转速度为 75rpm，相当于试片线速度 0.35m/s，也可根据实际需要选用其他速度(0.30 ~ 0.50m/s)。试验周期一般为 72h，也可根据实际需要适当延长。试验介质可以采用标准配制水，也可根据现场水质配制模拟试验用水，还可取实际生产用补充水作为试验用水。

试验时，通常用强度较高的高分子材料作挂片测试支架，支架上一般悬挂 2~4 个挂片。支架固定在搅拌轴上，轴由电机带动，试验装置如图 9-4 所示。试验开始后，试液自然蒸发，每隔 4h 补加蒸馏水一次，使液面保持在开始刻线处。若需达到一定浓缩倍数，可用试液补加，达到要求的浓缩倍数后，换用蒸馏水补加。试验结束后，取出试片并进行外观检查，若有点蚀，应测定点蚀的最大深度和单位面积上的数量。试验同时，做未加水处理剂的空白试验。

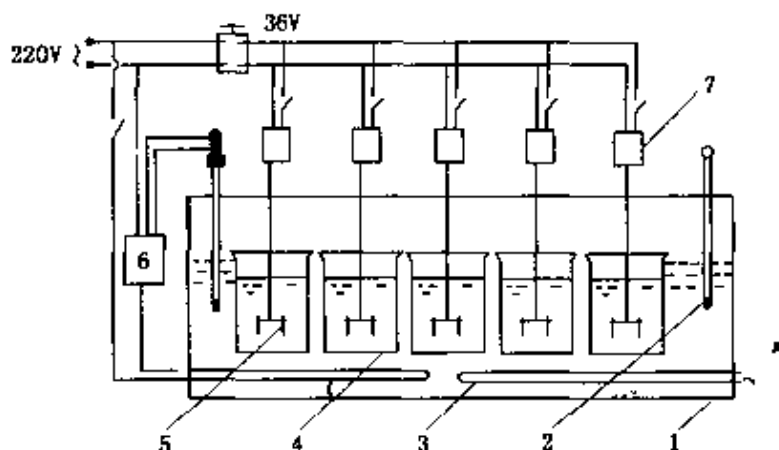


图 9-4 旋转挂片试验装置

1 - 水槽; 2 - 温度计; 3 - 电加热管(2×1 400W); 4 - 试杯;  
5 - 试片; 6 - 继电器; 7 - 伺服电机

试片后处理以及腐蚀率的计算与静态挂片相同, 所加水处理药剂的缓蚀效果以缓蚀率表示。缓蚀率  $X(\%)$  按式 9-62 计算:

$$X = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100 \quad (9-62)$$

式中  $X_0$  ——未加水处理剂空白试验的腐蚀率, mm/y;

$X_1$  ——加水处理剂试验的腐蚀率, mm/y。

### 9.3.1.3 电化学测试

电化学测试方法既能够用于研究金属材料的腐蚀规律和缓蚀剂的作用机理, 又能够快速测量金属材料的腐蚀速度。在实验室测试中, 可以快速筛选与评价缓蚀剂性能。在现场监测中, 能够快速测定瞬时腐蚀速度, 从而实现自动跟踪监测和控制的目的。

#### 1) 极化曲线法

##### (1) 基本原理

测量极化曲线有恒电流和恒电位两种方法。恒电流法是以电流为自变量, 通过控制电流测定电极电位随电流变化关系的方法。恒电位法是以电位为自变量, 通过控制电位测定极化电流随电位变化关系的方法。恒电位法较常见, 这里只介绍此方法。在无任

何外加电流条件下,腐蚀体系本身达到稳定时存在着一个自腐蚀电位,也称为开路电位,此时体系处于稳定状态。当有外加电流输入腐蚀体系时,体系偏离稳态而极化,产生了极化电位或过电位。测量时,采用经典三电极,即工作电极、辅助电极(常用铂电极)和参比电极(常用饱和甘汞电极)。工作电极与参比电极构成电位回路,控制并测量极化电位变化。工作电极与辅助电极构成电流回路,测量极化电流的变化。连续改变工作电极的电位,可得到一系列与其相应的电流值,用 X-Y 记录仪或数据采集器记录电位和电流值,即可得到一条连续的极化曲线。

## (2) 测试方法

测试装置示意图如图 9-5 所示。按示意图连接好线路,把仪器各旋钮调至控制位置。安装好电解池,稳定一定时间,测量开路电位。从开路电位起向电位减少方向,一般以每分钟 16 毫伏的速度扫描,即可得到一条连续的阴极极化曲线;使仪器返回到开路电位,并向电位增加的方向以同样的速度扫描,测量阳极极化曲线。

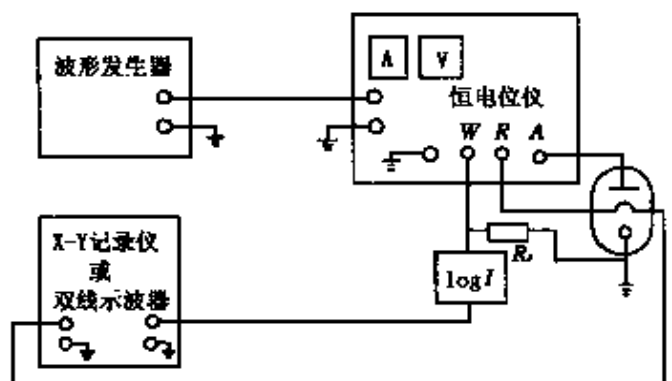


图 9-5 极化曲线测试装置示意图

测试装置中电解池主要由以下几个部件组成:

① 工作电极:工作电极的材料以及表面处理与挂片试样处理相同。电极的暴露面一般为圆形、方形和圆柱形,面积要求恒定而且便于计算,一般为  $0.2 \sim 10\text{cm}^2$ 。电极固定好坏对测试结果影响很大,固定不好,会导致严重的电解缝隙,而使测试结果不稳定。图 9-6 是三种常用的固定支架。(a) 是最常用的支架,圆柱状的

试样用吊紧螺栓固定在聚四氟乙烯塑料的支架上,利用聚四氟乙烯的可塑性防止缝隙产生。这种装置的特点是拆卸方便,不需封样,能耐较高的温度和有广泛的适用性,缺点是只适用于圆柱状试样。(b)是较厚的片状或板状试样,它的暴露面积可以是圆形或方形,表面积一般是  $1 \sim 4\text{cm}^2$ ,反面点焊导线,用热压法压入树脂或有机玻璃中,再用橡胶垫圈塞入玻璃套管内密封。这种装置的优点是缝隙腐蚀较小,但测试温度不宜太高,而且介质和填料间必须不发生化学作用。(c)是较薄的片状试样,焊好导线,插入玻璃管内用环氧树脂封口,虽然使用简便,但数据误差较大,重现性不好。

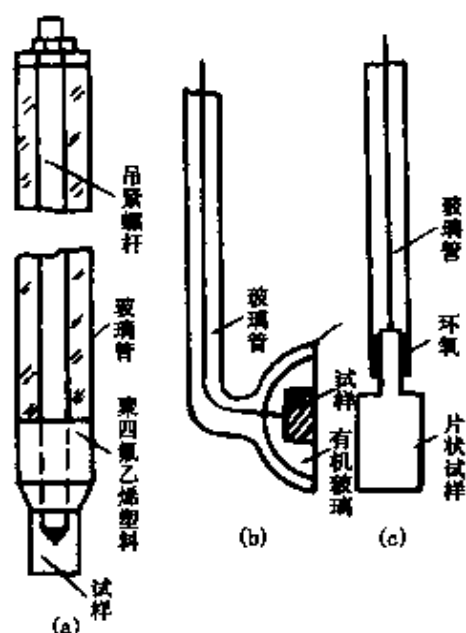


图 9-6 常用的工作电极  
固定支架

② 辅助电极:辅助电极通常用化学性质不活泼的惰性材料制成,一般采用铂镀铂黑电极或铂电极,也可用石墨电极。辅助电极面积一般要大于工作电极面积。当测试要求较高时,对辅助电极的面积、形状和安装位置都有较高的要求,在一般的电化学测试中,用 260 型电导电极作辅助电极。

③ 参比电极:参比电极必须是电位较稳定的可逆电极,应该



满足以下要求:(a) 交换电流密度要大,不易极化,在测量时即使有少量电流流入电极,电位仍能保持恒定;(b) 稳定性要好,电极放置一段时间后,电位应当保持不变;(c) 重现性要好,和标准电极比较时,其电位数值应有重现性,误差小于 3mV;(d) 温度系数要小。

最常用的参比电极是甘汞电极,按所浸入的氯化钾盐溶液的不同可分为饱和甘汞电极、1N 甘汞电极和 0.1N 甘汞电极。银/氯化银电极和铜/硫酸铜电极也是常用的参比电极。由于甘汞电极的稳定性较好,所以使用最多,其缺点是温度系数较大。而在海水介质的测试中,一般使用银/氯化银电极。表 9-7 列出了一些常用的参比电极及其应用场合的情况。

表 9-7 常用的参比电极

电极名称	电极结构	电极电位 <sup>①</sup> (V)	温度系数 <sup>②</sup> (mV)	一般用途
标准氢电极	$\text{Pt}[\text{H}_2]_{1\text{atm}}/\text{H}^+ (a=1)$	0.000	③	酸性介质
饱和甘汞电极	$\text{Hg}[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]/\text{饱和 KCl}$	0.244	-0.65	中性介质
1N 甘汞电极	$\text{Hg}[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]/1\text{N KCl}$	0.280	-0.24	中性介质
0.1 N 甘汞电极	$\text{Hg}[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]/0.1\text{N KCl}$	0.333	-0.07	中性介质
饱和氯化银电极	$\text{Ag}[\text{AgCl}]/\text{饱和 KCl}$	0.196	-1.10	中性介质
1N 氯化银电极	$\text{Ag}[\text{AgCl}]/1\text{N KCl}$	0.2344	-0.58	中性介质
0.1 N 氯化银电极	$\text{Ag}[\text{AgCl}]/0.1\text{N KCl}$	0.288	-0.44	中性介质
饱和硫酸铜电极	$\text{Cu}[\text{CuSO}_4]/\text{饱和 CuSO}_4$	0.316	+0.02	土壤、中性介质

① 各电极的电极电位值是指 25℃下相对饱和甘汞电极的电位值。

② 温度系数是指每变化 1℃电极电位变化的数值。

③ 标准氢电极在任何温度下电极电位均定为零。

④ 盐桥:由于试验溶液与参比电极溶液不同,中间必须用盐桥连接。通常使用的盐桥是在倒 U 形盐桥管中间加接三通玻璃活塞,不涂任何油脂的磨口活塞即使在关闭状态下,仍可通过磨口之间的微隙通道保持离子导电的电接触,同时又阻碍了电解质的大量相互扩散。盐桥有两个作用:一是减小液体接界电位,二是防止参比电极溶液与试验溶液相互污染。试验时,三通一端插入浸

有参比电极的溶液中,另一端接鲁金毛细管插入测试电解池中,在三通的第三端插入洗耳球,先在三通一端吸满试验溶液,然后在另一端再吸满参比电极的溶液,这样两个电极之间的溶液通过活塞上的液膜连接在一起。

⑤ 鲁金毛细管:用参比电极和盐桥测量工作电极电位时,由于工作电极表面溶液中流过电流而产生欧姆电压降,给实测电位带来测量误差。为了减少这种误差,测量时使用鲁金毛细管,使之尽量接近工作电极表面,减小毛细管端部与工作电极表面之间溶液电阻而降低欧姆电压降对电位测量的误差。但是,毛细管过于接近工作电极表面,又会屏蔽电力线,扰乱工作电极表面的电场分布,而且还会改变电极表面的溶液流动情况。为减少对电场的屏蔽作用和对液流状态的干扰,常用的毛细管内径为  $0.25 \sim 1\text{mm}$ ,毛细管与工作电极表面的距离为毛细管外径的两倍。

## 2) 线性极化法

线性极化法是一种快速测量金属腐蚀速度的电化学方法。与失重法相比,具有灵敏、快速的特点,既可以用于实验室评价缓蚀剂的缓蚀效果和金属材料的耐蚀性,也适用于现场腐蚀检测。

### (1) 基本原理

对工作电极外加电流进行极化,使工作电极的电位在自腐蚀电位附近变化(约  $\pm 10\text{mV}$ ),此时极化电位和外加电流基本上呈线性关系,即  $\Delta E/\Delta i \approx \text{常数}$ ,此常数具有电阻量纲,用  $R_p$  表示,称为极化电阻,故此方法又称为极化电阻法。根据 Stern-Geary 理论推导,极化电阻与腐蚀电流密度之间存在如下关系:

$$R_p = \Delta E/\Delta i = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (9-63)$$

式中  $R_p$  ——极化电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;

$\Delta E$  ——极化电位, V;

$\Delta i$  ——极化电流密度,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;

$b_a$  和  $b_c$  ——阳极极化曲线和阴极极化曲线的塔菲尔常

数。

对于一定的腐蚀体系,  $b_a$ 、 $b_c$  为常数, 而  $B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$  也为常数, 故式 9-63 可简化为:

$$R_p = \Delta E / \Delta i = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (9-64)$$

根据式 9-64, 通过测量极化电阻  $R_p$ , 即可确定腐蚀体系的腐蚀率。

## (2) 测试方法

线性极化测量可以采用经典的三电极系统, 也可以采用同种材料三电极系统。经典三电极系统与常规电化学测量系统相同。由于  $R_p$  测量需要确定  $\Delta E$ , 而不是  $E$  的绝对值, 因此可以使用与工作电极等价的参比电极和辅助电极, 即同种材料三电极。该电极系统简单方便, 测量准确, 通常制成探针构型, 适用于实验室测试和现场监测。电极探针的示意图如图 9-7 所示。采用的三根电极, 每根暴露面积为  $10\text{cm}^2$ 。电极固定在聚四氟乙烯塑料支架上, 安装时必须防止缝隙造成测量误差。线性极化测量的特点是设备简单, 快速灵敏, 适用于生产现场连续监测; 测量的是金属腐蚀体系的瞬时腐蚀率, 反映的是均匀腐蚀情况。

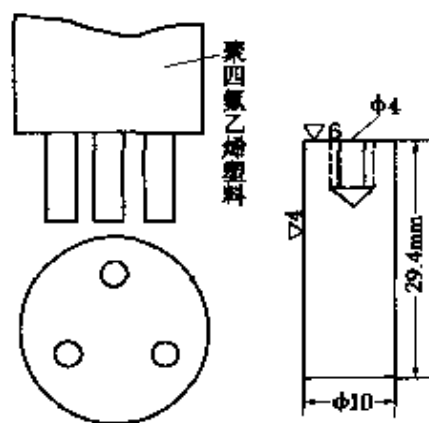


图 9-7 电极探针示意图

### 9.3.2 结垢测试

结垢测试主要包括对阻垢剂的筛选评定以及模拟现场条件的结垢趋势判断。常用的测试方法有静态阻垢试验、动态快速阻垢测试以及动态污垢监测等方法,下面分别加以介绍。

#### 9.3.2.1 静态阻垢试验

静态阻垢试验主要用于阻垢剂的初步筛选,测得的数据可为进一步的动态测试提供依据,也可作为判断阻垢剂产品质量的参考数据。试验时,配制一定碱度、硬度的水样,加入阻垢剂,调节到规定的 pH 值,在一定温度的恒温水浴中静置一定时间后,用 EDTA 标准溶液测定水中的剩余硬度,同时做未加阻垢剂的空白试验,比较加阻垢剂和空白试验水中剩余硬度值,即可测定阻垢剂的阻垢率。试验水温一般为 80℃,试验周期为 16 小时。

钙离子浓度  $X$  (mg/L, 以  $\text{CaCO}_3$  计) 用式 9-65 计算:

$$X = \frac{V_1 \times c \times 100.08}{V} \times 1000 \quad (9-65)$$

式中  $V_1$  ——滴定消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

$c$  —— EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$V$  ——所取水样的体积, mL;

100.08 ——碳酸钙摩尔质量, g/mol。

阻垢率  $X$  (%) 用式 9-66 计算:

$$X = \frac{X_2 - X_1}{X_0 - X_1} \times 100 \quad (9-66)$$

式中  $X_0$  ——试验前水样中钙离子浓度, mg/L;

$X_1$  ——空白水样试验后钙离子浓度, mg/L;

$X_2$  ——加阻垢剂水样试验后钙离子浓度, mg/L。

静态法的最大优点是设备简单,只需要容量瓶和恒温水浴锅,而且试验周期短,可同时进行大批量的筛选,是实验室筛选阻垢剂的经典方法。但是,静态法也存在着以下几个缺点:① 只能测定

水中无机垢的沉积量,不能反映出垢的形态、粘着性和结晶特性,也不能测试污泥粘附情况。② 虽然能够在较高温度下测试,但此温度是总体水温而不是传热面上的温度。③ 测试方法中没有考虑流速、腐蚀、表面状态等因素对结垢的影响以及对微生物污泥的粘着作用。

#### 9.3.2.2 动态快速阻垢测试

动态快速阻垢测试是一种带有传热面的阻垢测试方法,可用于快速、灵敏地筛选阻垢剂。动态快速阻垢测试装置如图 9-8 所示。测试装置主要由测试元件、流量计、循环水泵、恒温控制器和有机玻璃套管组成。循环水系统水量需 10L 左右,水温由恒温控制器调节,温度控制在  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。测试元件用耐蚀的高镍合金或白铜合金制成,用支架固定在有机玻璃套管内,支架也是用耐蚀材料制成,这样可以排除腐蚀的干扰。测试时,用水泵把水从有机玻璃套管的底部自下而上流过测试元件的传热面,从底部溢流回入恒温水槽内。用旁路阀控制流量,用转子流量计记录流量,水流速度一般控制在  $0.3\text{m/s}$  以下,使水在低流速下运行。采用较低的流速,是一种强化的测试手段,缩短了测试周期,一般在 6~24 小时内即可得到较明显的测试结果。

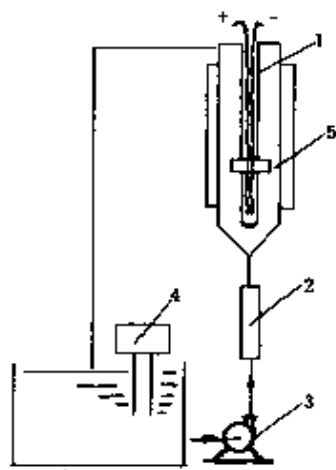


图 9-8 动态快速阻垢测试装置示意图

1-测试元件;2-流量计;3-循环水泵;4-恒温控制器;5-有机玻璃套管

此测试方法筛选阻垢剂所得的结果,和其他测试方法或现场监测结果是一致的,除了可以直接观察垢层的生长和结垢特点外,可以直接用天平称量垢重,计算药剂的阻垢率,还可以进一步分析垢层的化学组成。虽然此方法快速、灵敏,而且重现性好,但也存在着一定的缺点:① 在测试元件表面很容易产生气泡,特别是在测试开始阶段,气泡处易发生腐蚀和导致测试误差。② 使用了耐腐蚀材料,虽然可以排除腐蚀的影响,但也因此和生产现场的实际条件有一定的差距。③ 与其他测试方法一样,由于采用了强化测试手段,测试条件和实际情况有一定差距。

### 9.3.2.3 动态污垢监测

动态污垢监测是一种既适用于实验室评价又可在生产现场进行监测的测试方法。动态污垢监测装置示意图如图 9-9 所示。监测装置由一根内装电加热元件的不锈钢管和有机玻璃套管组成,不锈钢管和有机玻璃管之间存在一定的环隙。不锈钢管壁内装有热电偶,测定不锈钢管壁的温度。在动态污垢监测装置冷却水进口端和出口端装有水银温度计,用于测定冷却水的进水温度和出水温度。在动态污垢监测装置的一端安装碳钢三电极,同时监测冷却水的腐蚀趋势。

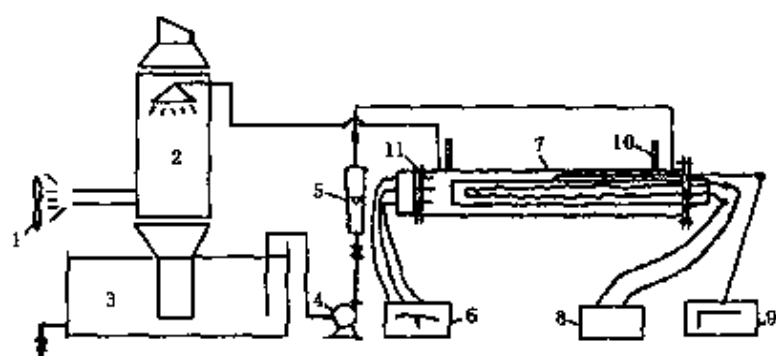


图 9-9 动态污垢监测装置示意图

1 - 风机;2 - 冷却塔;3 - 循环水槽;4 - 水泵;5 - 流量计;6 - 腐蚀快速测试仪;

7 - 动态污垢监测装置;8 - 稳压电源;9 - 自动记录毫伏计;

10 - 水银温度计;11 - 碳钢三电极

测试时,冷却水从循环水槽经水泵和流量计进入动态污垢监测装置的冷却水进口端,冷却水经不锈钢管和有机玻璃套管之间的环隙从冷却水出口端排入冷却塔,经冷却后再循环使用。试验开始时,不锈钢表面处于清洁状态,热电偶温度是热电偶与不锈钢外表面的距离、不锈钢的导热系数、冷却水的流速、水的粘度、管子几何尺寸和加热元件功率的函数。在测试过程中,控制加热元件的电功率不变,保持一定的进口水温 and 冷却水的流速,则热电偶的温度将是稳定的。试验进行一段时间后,不锈钢管表面发生结垢,污垢阻碍热量通过管壁,在加热元件电功率、冷却水流速和进口水温仍是恒定的条件下,热电偶温度和不锈钢外表面温度会随污垢厚度增长而升高。试验中记录热电偶的温度,通过热量衡算,可以推导出污垢热阻计算公式如下:

$$\text{污垢热阻 } r = \frac{A}{q} (T_1 - T) \quad (9-67)$$

式中  $A$  ——不锈钢管外表面积,  $\text{m}^2$ ;

$q$  ——电加热元件释放热量的传热速率,  $\text{W}$ ;

$T_1$  ——结垢状态下某时刻的热电偶温度,  $\text{K}$ ;

$T$  ——清洁状态下热电偶温度,  $\text{K}$ 。

动态污垢监测方法的特点:① 测试过程中必须严格控制电加热元件功率、冷却水流速和进口水温,使它们保持恒定,否则测试结果将失去意义。在实验室测试中,冷却水流速一般为  $0.4\text{m/s}$ ,水温选用  $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ,水质采用高硬度水。② 污垢测试管采用不锈钢管等耐蚀材料,排除了腐蚀对于污垢形成过程的干扰,加强了测试对污垢的针对性,但不能反映腐蚀对污垢形成的影响作用。③ 用壁温变化来反映污垢沉积情况,便于自动记录,并可直接计算阻垢率和污垢热阻值,使这种测试方法具有快速、方便和灵敏的特点。④ 若辅以碳钢三电极探头和腐蚀快速测试仪,则也可随时监测冷却水的腐蚀情况。

### 9.3.3 微生物测试

在工业冷却水系统中,由于微生物的存在,它们的生长代谢产物会产生微生物粘泥,有的细菌还会参与腐蚀过程,促进腐蚀的进行,而且还会由于粘泥的粘着作用,加速污垢沉积的速度。因此,对微生物进行测试和监测是很重要的。

#### 9.3.3.1 细菌的培养与鉴定

##### 1) 无菌操作

根据微生物的性质和存在状态的特点,微生物实验与其他生物实验不同,它是一种无菌操作技术。在我们的周围,如指尖、桌子、镊子尖、试管口等,甚至空气中都有很多微生物存在,因此实验必须在无菌室内进行,并且所有的器皿,如培养皿、吸管、试管、接种环等都要经过灭菌处理。灭菌方法有多种,要根据不同情况采用最适宜的方法。常用的方法有蒸压灭菌、干热灭菌、火焰灭菌、化学灭菌、射线灭菌以及过滤除菌等。

##### 2) 水处理中常见危害菌的培养方法

###### (1) 异养菌的培养

① 培养基制备:牛肉膏 3g,蛋白胨 10g,氯化钠 5.0g,琼脂 15~20g,蒸馏水 1 000mL。上述各成分加热溶解后,用 2mol/L NaOH 调 pH 值至  $7.2 \pm 0.2$ ,在 121℃下,蒸压灭菌 20~30min,置于 45℃恒温水浴中备用。

② 测定方法:取一定量(1mL)水样,经稀释成  $10^{-1} \sim 10^{-6}$  的水样,用无菌培养皿接入不同稀释度的水样 1mL,倒入溶化冷却至 45℃~50℃的上述培养基 15mL,摇匀,凝固后把培养皿翻转放入培养箱,于 30℃下培养 3 天(37℃下培养 1 天)后,用平皿计数法进行菌落计数,每个活菌生成一个菌落,根据培养皿中菌落数目和稀释倍数,可以推算出原液中的菌数。平皿操作法如图 9-10 所示。

③ 菌落鉴定:菌落特征决定于菌落的细胞结构和生长行为,还受到其自身的代谢产物、好氧性以及培养条件,特别是培养基成



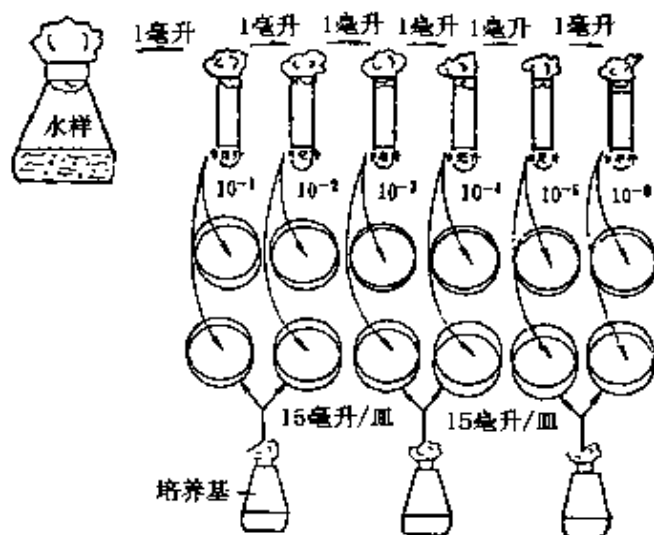


图 9-10 平皿操作法示意图

分的影响。观察时必须注意菌落的大小、形状、光泽、颜色、稠度和透明度等。在同样条件下,不同种类的细菌菌落呈现不同的形态,各种菌落表面常有平滑、粗糙、多皱折之分。按上述方法培养后形成的异养菌菌落形态为圆形,有光泽,表面湿润的粘液状。

## (2) 硫酸盐还原菌的培养

① 培养基制备:  $K_2HPO_4$  0.5g,  $NH_4Cl$  1.0g,  $Na_2SO_4$  0.5g,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  0.1g,  $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$  2.0g, 乳酸钠 3.5g, 酵母汁 1.0g, 硫酸亚铁铵 0.3g(单独紫外光灭菌后加入), 蒸馏水 1 000mL。在加温的蒸馏水中,待一种成分溶解后加入另一种成分,以免产生沉淀。用 2mol/L NaOH 调 pH 值至  $7.2 \pm 0.2$ , 在  $121^\circ C$  下蒸压灭菌 20 ~ 30min。把硫酸亚铁铵粉末摊放在离紫外灯 30cm 处灭菌 15min, 并溶于 10mL 无菌水中。在无菌室内把无菌硫酸亚铁铵溶液倒入灭菌后的培养基中,摇匀(不得有气泡产生),再调节 pH 值。

② 测定方法(稀释法):取一定量(1mL)水样,经稀释成  $10^{-1} \sim 10^{-6}$  的水样,用无菌试管接入不同稀释度的水样 1mL,再灌满培养液,用橡皮塞塞紧,不能有气泡。于  $30^\circ C$  下培养 2 ~ 3 周,凡产生黑色  $FeS$  沉淀,并伴有  $H_2S$  臭味,表示有硫酸盐还原菌生长,根据能够生长的最高稀释度,可以比较出原液中细菌概数,或用统计表计

算出水样中含有的最高可能的菌数。

③ 菌落分离与鉴定:硫酸盐还原菌的分离可采用稀释平皿法或二重皿法。稀释平皿法制作与普通平皿制作相同,但必须放在兼气容器内培养,而且培养皿不能倒置。二重皿法示意图如图9-11所示。操作时,把培养皿外盖和内皿同向叠起,外盖在下。灭菌后并列放在无菌室内,提起内皿架在外盖边缘上,在内外盖的空隙内加入一定量的稀释样品(1mL),注意不要沾在内皿上,然后保持这一状态,用左手拿起培养皿,用右手注入约20mL制备好的培养基,使之与样品完全混合,注意不要有气泡产生。然后按图9-11所示顺序,把内皿平放入外盖,静置至培养基凝固。装入塑料袋内,于30℃下培养1~2周后,计数培养基中长出的黑色菌落和着生在培养皿侧面的菌落。硫酸盐还原菌的菌落形态呈圆形、黑色,而浅黑色的菌落不是硫酸盐还原菌,有机残片有时也变为黑色,但呈不规则形状。

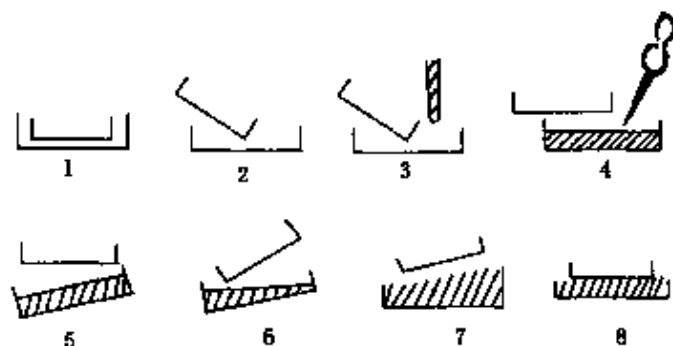


图9-11 二重皿法操作示意图

1-二重皿;2-错开重皿;3-接种;4-加培养基;5-倾斜外盖;  
6-内皿接触;7-复原;8-完成

在生成的菌落中,用接种针挑取其中认为适当的菌落作为接种源,再用平皿法培养。经分离的菌种是否纯净可用显微镜观察细胞形态的均一性,再接种在肉膏培养基斜面上好气培养以及肉膏培养基深层培养。如果都没有微生物生长繁殖,可以认为菌种基本上纯净,这种菌种可以用于杀菌剂的筛选。

### (3) 铁细菌的培养

① 培养基制备:  $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.5g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

0.5g,  $\text{CaCl}_2$  0.2g,  $\text{NaNO}_3$  0.5g, 柠檬酸铁铵 10g(单独灭菌), 蒸馏水 1 000mL。其中柠檬酸铁铵固体摊放在离紫外灯 30cm 处灭菌 15min, 然后在无菌室内溶于 100mL 无菌水中备用。其余成分溶解于 1000mL 蒸馏水中, 并调 pH 值至  $6.8 \pm 0.2$ , 再分装于  $1.5 \times 15\text{cm}$  的试管中, 每管 5mL, 每个稀释度有 3~5 个平行管, 在  $121^\circ\text{C}$  下蒸压灭菌 20~30min。

② 测定方法: 在灭菌后装有培养基的试管中, 每管加入柠檬酸铁铵溶液 0.5mL, 然后接入 1mL 不同稀释度的水样, 另有一组不接入水样作为对照。在  $28^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  下培养 14 天。凡产生褐色、黑色沉淀, 而且原培养基中棕红色消失变为透明者, 说明有铁细菌存在。根据能够生长的最高稀释度, 可以比较出原液中的细菌概数, 或用统计表计算出水样中含有的最高可能的菌数。

③ 菌落鉴定: 铁细菌种类很多, 难以进行人工分离测定, 一般采用显微镜直接观察的方法来鉴定。鉴定时, 取一滴样品放在载片上, 加上盖片。用高倍普通镜头或油浸镜头, 检查载片上的嘉氏铁柄杆菌的螺旋杆状。在盖片玻璃的一边滴上 10% 盐酸溶液, 在另一端用滤纸吸取液体, 直到液体中不见黄色的三氯化铁为止, 以便除去细菌鞘里沉积的铁。用相似方法, 向盖片玻璃下充进碘液, 直到液体变为黄色为止, 这样就把细菌的细胞染成了褐色。用高倍普通镜头或油浸镜头检查载片上球衣菌属存在的情况。重新准备一块载片, 在干净的一面滴入一滴水样, 风干, 然后用草酸铵结晶紫溶液染色 1 分钟, 在自来水中冲洗、风干, 在油浸镜头下检查鞘铁细菌属, 呈现紫色。

#### 9.3.3.2 静态杀菌试验

##### (1) 异养菌杀菌试验

直接采用生产现场水中的异养菌。试验用水中的菌数应该在  $10^5 \sim 10^7$  个/mL 范围, 若现场水中菌数偏低, 应进行富集培养。取现场水样 10mL, 加入到 100mL 异养菌肉汤培养基中, 于  $30^\circ\text{C}$  下培养 24 小时。取此培养液适量, 加入到现场水样中, 使水样中异养

菌数达到  $10^5 \sim 10^7$  个/mL。

取含有  $10^5 \sim 10^7$  个/mL 菌数的现场水样或富集水样 200mL, 加入到 500mL 三角瓶中, 加棉塞。测定此水样中的异养菌数, 即为原始菌数。然后加入一定量杀菌药剂溶液达到需要的浓度, 充分混匀, 置于  $30^\circ\text{C}$  恒温条件下培养。加药后的第 1、4、8、12、20、24 小时分别测定试验水样中的异养菌数, 即为存活菌数。

杀菌药剂的杀菌效果以杀菌率表示, 杀菌率  $X(\%)$  可按式 9-68 计算:

$$X = \frac{B - B_1}{B} \times 100 \quad (9-68)$$

式中  $B$  ——原始菌数, 个/mL;

$B_1$  ——存活菌数, 个/mL。

### (2) 硫酸盐还原菌杀菌试验

直接采用生产现场水中的硫酸盐还原菌。试验用水中的菌数应该在  $10^2 \sim 10^4$  个/mL 范围, 若现场水中菌数偏低, 应按硫酸盐还原菌的培养方法进行培养。然后取适量培养液, 加入到新取自生产现场的水样中, 使水样中含有  $10^2 \sim 10^4$  个/mL 硫酸盐还原菌。

取适量的杀菌药剂溶液加入 100 ~ 200mL 的三角瓶中, 加入的药剂量应该使瓶中装满水样时恰好获得所需的药剂浓度, 而药剂溶液的体积应小于试瓶体积的 10%。对试验水样中的硫酸盐还原菌计数, 即为原始菌数。用含有  $10^2 \sim 10^4$  个/mL 菌数的试验水样充满试瓶, 加棉塞, 置于  $30^\circ\text{C}$  恒温条件下培养。水样与杀菌药剂混合作用后的第 1、8、16、24 小时分别测定试验水样中的硫酸盐还原菌数, 即为存活菌数。每次取样不应超过 5mL, 取样后再用无菌水补足, 以保证排除空气。杀菌率计算与异养菌杀菌试验相同。

### (3) 铁细菌杀菌试验

直接采用生产现场水中的铁细菌。试验用水中的菌数应该在  $10^3 \sim 10^5$  个/mL 范围, 若现场水中菌数低于  $10^3$  个/mL, 应进行富集培养。取现场水样 10mL, 加入到 100mL 铁细菌培养基中, 于  $30^\circ\text{C}$

下培养。当培养液出现沉淀时,将其充分摇匀,再静置沉淀。吸取上部澄清培养液适量,加入到现场水样中,使水样中铁细菌数达到  $10^3 \sim 10^5$  个/mL。

取含有  $10^3 \sim 10^5$  个/mL 菌数的现场水样或富集水样 200mL, 加入到 500mL 三角瓶中,加棉塞。测定此水样中的铁细菌数,即为原始菌数。然后加入一定量杀菌药剂溶液达到需要的浓度,充分混匀,置于 30℃ 恒温条件下培养。加药后的第 1、8、16、24 小时分别测定试验水样中的铁细菌数,即为存活菌数。杀菌率计算与异养菌杀菌试验相同。

### 9.3.4 综合测试与现场监测

以上介绍的都是单一的测试方法,而水处理中腐蚀、结垢和微生物粘泥三大障碍之间是互相影响的,因此有必要对循环水处理系统的运行情况和水质稳定剂的效果进行综合测试与评价。

#### 9.3.4.1 动态模拟试验

动态模拟试验是在实验室给定条件下,用常压下饱和水蒸气或热水加热换热器,模拟生产现场的流速、流态、水质、金属材质、换热强度和冷却水进出口温度等主要参数,以评定水处理剂的缓蚀和阻垢性能,是一种较为理想的综合性测试方法。

动态模拟试验装置流程图如图 9-12 所示。冷却水从循环水槽经水泵和流量计进入模拟换热器的试验管内。加热后的冷却水进入冷却塔,经冷却后再循环使用。在模拟换热器两端装有测温元件以测定冷却水温度。模拟换热器的加热方式可以采用电加热、热流体加热或蒸汽加热。

动态模拟装置安装完毕,经清洗预膜后即可进入正常运行阶段。待蒸汽温度和冷却水流量达到规定值,并稳定 2~4h 后,每隔 15~30min 测量冷却水进出口温度和蒸汽温度共 8 次。测量时应严格地将流量、进口温度、蒸汽温度控制在规定值。用数理统计方法舍去其中异常值,求出其算术平均值,清洁管热阻  $r$  可按式

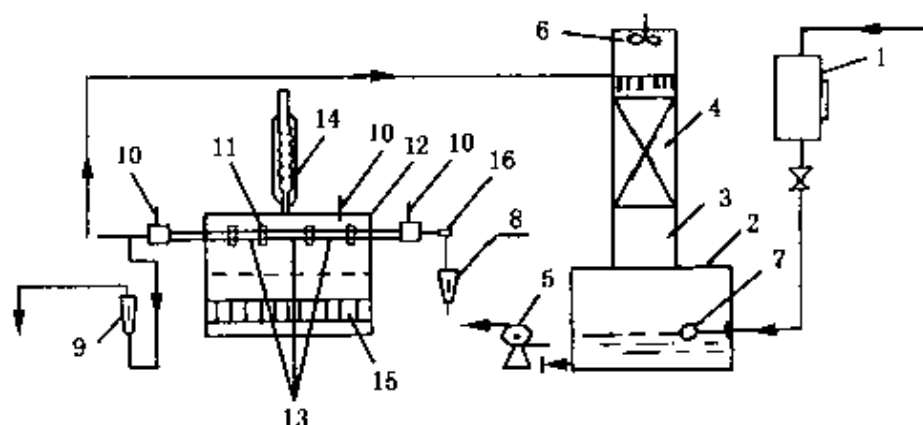


图 9-12 动态模拟试验装置流程图

- 1-补充水槽;2-循环水槽;3-冷却塔;4-填料;5-水泵;6-轴流风机;  
7-浮球阀;8-进水流量计;9-排污流量计;10-测温元件;11-联接接头;  
12-模拟换热器;13-试验管;14-冷凝管;15-电加热元件;16-试片架

9-69计算:

$$r = \frac{\pi d_i l \times 3600}{4 \times 186.8 \times G} \left[ \frac{T - t'_{\text{进}}}{t'_{\text{出}} - t'_{\text{进}}} - \frac{1}{2} \right] = \frac{0.86\pi d_i l}{G} \left[ \frac{T - t'_{\text{进}}}{t'_{\text{出}} - t'_{\text{进}}} - \frac{1}{2} \right] \quad (9-69)$$

式中  $r$  ——清洁管热阻,  $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ ;

$d_i$  ——试验管内径,  $\text{m}$ ;

$G$  ——冷却水流量,  $\text{kg}/\text{h}$ ;

$T$  ——蒸汽温度,  $\text{K}$ ;

$t'_{\text{进}}$  ——冷却水进口温度,  $\text{K}$ ;

$t'_{\text{出}}$  ——冷却水出口温度,  $\text{K}$ ;

4186.8 ——水的热容,  $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ;

$l$  ——试验管有效换热长度,  $\text{m}$ ;

3600 ——从小时换算为秒的数值。

测定清洁管热阻后,可每隔 2h 按上述方法测定瞬时污垢热阻。瞬时污垢热阻  $r_{\text{si}}$  可按式 9-70 计算:

$$r_{\text{si}} = \frac{0.86\pi d_i l}{G} \left[ \frac{T - t_{\text{进}}}{t_{\text{出}} - t_{\text{进}}} - \frac{1}{2} \right] - r = \frac{0.86\pi d_i l}{G} \left[ \frac{T - t_{\text{进}}}{t_{\text{出}} - t_{\text{进}}} - \frac{T - t'_{\text{进}}}{t'_{\text{出}} - t'_{\text{进}}} \right] \quad (9-70)$$

式中  $r_{st}$ ——瞬时污垢热阻,  $m^2 \cdot K/W$ ;  
 $t_{进}$ ——冷却水瞬时进口温度,  $K$ ;  
 $t_{出}$ ——冷却水瞬时出口温度,  $K$ ;  
其他符号与上文相同。

动态模拟试验除了可以获得瞬时污垢热阻外,试验结束后可以拆下试验管,观察并测定不同温度端的垢层厚度和点蚀数据。通过测定试验管或挂片的失重,可以获得所用水质稳定剂的缓蚀率数据。而且还可以通过垢层分析,进一步判断循环冷却水系统的腐蚀倾向和结垢趋势。因此,通过对获得的各项数据进行分析,可以较全面地评价水处理剂的缓蚀阻垢效果。

#### 9.3.4.2 中型模拟试验

中型模拟试验的流程和动态模拟试验基本上相同,如图9-13所示。为了与不加水处理剂的空白试验进行对比,一般同时采用两套装置进行并行试验。每套装置有一台冷却塔和两台换热器。冷却塔安装在室外,冷却水量通常为  $30 \sim 50 m^3/h$ ,补充水采用生产现场水。中型模拟试验的换热器由12根换热管组成,如图9-13所示,其中可分别装入碳钢管、不锈钢管或铜管,换热管与管板之间用O型橡胶圈密封,随时可以拆卸换热管。冷却水走管内,流速控制在  $0.6 \sim 1 m/s$ 。管外用蒸汽加热,每月抽出碳钢管和不锈钢管测定点蚀深度和垢层厚度,并进行垢样分析。中型模拟试验包括了腐蚀、结垢和微生物粘泥三个方面的内容。中型模拟试验结果可得到平均腐蚀率、最大点蚀深度、污垢成分和污垢热阻等数据,综合这些数据,通过科学分析可以对水处理剂及其配方作出一定的评价。

必须注意,这里换热管由不同材质组成,由于材质的导热系数不同,测得的污垢热阻不代表某一材质的污垢热阻,而是各种材质上的平均污垢热阻。如果要测定某一材质上的平均污垢热阻,整个换热器必须采用同种材质。换热管的管径、长度可以根据试验要求通过计算决定,其计算方法和步骤与单管换热器的计算过程





得最佳的水处理工艺条件和药剂配方,有时需要指定一组生产现场使用的冷却塔专供测试使用,这样可以取得更好的测试效果。

#### 9.3.4.3 现场监测

长期的实践经验证明,在循环冷却水处理中,实验室的动态模拟试验和中型模拟试验不能代替对冷却水系统的现场监测。一般而言,实验室的模拟条件比较单纯和稳定,而现场生产中的条件则比较复杂和多变,两者之间在各个方面总是存在着一定的差异。因此,在循环冷却水运行中需要对腐蚀、结垢和微生物的情况进行现场监测。

##### 1) 腐蚀监测

##### (1) 腐蚀挂片法

腐蚀挂片法是冷却水系统中最简便、最经典的腐蚀监测方法。它可以测定腐蚀速度、点蚀密度和点蚀深度,并了解腐蚀形态。

腐蚀挂片的规格与制备方法与腐蚀测试的试样相同。现场监测时,挂片应该安装在所监测的换热器的回水管线上。挂片可固定在直径为 60mm 的有机玻璃管内,如图 9-15 所示,而有机玻璃管则连接在旁路管上,便于观察挂片的腐蚀情况。该装置可以直接观察挂片表面腐蚀情况,简单方便。但由于有机玻璃管透明,太阳光可以照射进去,挂片表面容易生长藻类,影响腐蚀监测结果。

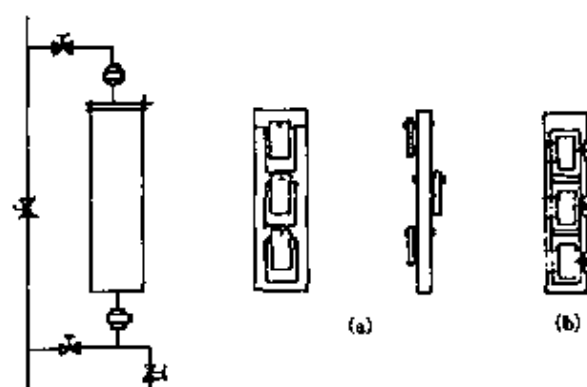


图 9-15 有机玻璃管挂片器腐蚀挂片  
安装示意图

美国材料试验标准 (ASTM) 推荐如图 9-16 所示的腐蚀挂片

安装方法。此时,挂片固定在带有螺纹塞子的塑料架上,以便于取出观察、称重和更换。按此方法安装的挂片两侧都可以与流动的冷却水接触,较接近于换热器中冷却水流动的实际情况。

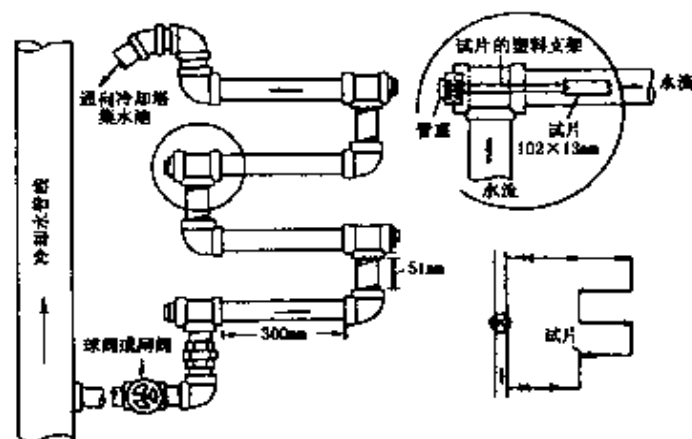


图 9-16 ASTM 推荐的腐蚀挂片安装示意图

腐蚀挂片监测时间一般为 30~90 天,也可将同一组试片分不同时间取出,例如 30 天、60 天、90 天等。长年观察时,每次放 12 或 24 个挂片,每月取出 1 或 2 片,分别测试腐蚀速度,然后绘出腐蚀速度-时间曲线。挂片取出后,立即进行拍照,同时观察并记录腐蚀产物的颜色、形态、分布情况等。如果可能,对腐蚀产物的组成进行分析。然后除去腐蚀产物,经清洗干燥后称重,根据失重法计算腐蚀速度。根据挂片的腐蚀情况,冷却水系统的运行条件、挂片材质以及使用的水质稳定剂特性等因素,确定腐蚀状况,分析产生腐蚀的原因。

## (2) 线性极化法

线性极化的基本原理及测试方法在腐蚀测试中已作过介绍。用于现场监测时,可以使用基于线性极化原理的快速腐蚀测试仪,与电子计算机连接,可以直接读出或打印出极化电阻或腐蚀速度的数据,有的还可以连续记录或读出多个探头的数据。

线性极化法用于现场监测具有如下特点:① 线性极化能测量金属的瞬时腐蚀速度,因此可以监测腐蚀的发展趋势。而且,当腐蚀速度增高时,能够及时察觉,故可以根据其原理制作腐蚀事故报

警装置。② 线性极化法测得的结果可以被连续记录,从而可以把设备的腐蚀情况与冷却水系统或生产系统的失常情况联系起来,便于分析腐蚀速度增高的原因。③ 线性极化法所提供的腐蚀信息也是均匀腐蚀的情况,而不是局部腐蚀的信息。不过,线性极化法提供的是腐蚀的瞬时信息,而腐蚀挂片法提供的则是腐蚀的累计信息。因此,两种方法最好能同时使用。

### (3) 试验管法

试验管法是模拟冷却水在换热器管子中,在流动条件下进行现场腐蚀监测的一种方法。与腐蚀挂片不同的是,以金属试验管代替腐蚀挂片进行监测,要求试验管的材质与所监测的换热器管材相同。试验管的规格一般为  $10 \times 150\text{mm}$ ,或者与主管的尺寸相同,长度约为  $300 \sim 500\text{mm}$ 。试验管的前处理方法与腐蚀挂片相同,安装装置如图 9-17 所示。

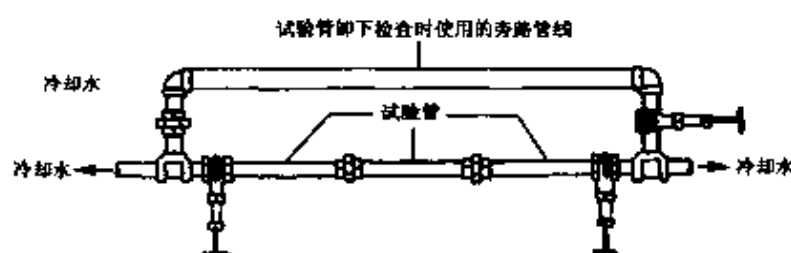


图 9-17 试验管安装示意图

试验管法监测条件更接近实际运行中换热器管内冷却水的流动状态,但是它监测的仍然不是换热表面上的腐蚀情况。

### (4) 监测换热器法

监测换热器是一种安装在生产现场冷却水旁路上的小型换热器,其工作条件接近于生产装置换热器的实际运行条件,可以监测换热面上的腐蚀情况,是对循环冷却水系统进行腐蚀监测的重要评价方法。

监测换热器分为单管和多管换热器,NACE 设计的监测换热器如图 9-18 所示。试管材质为碳钢,管径  $\phi 19.1\text{mm}$ ,管长  $1.22\text{m}$ ,12 根,按三角形排列,管心距  $25.4\text{mm}$ 。用 O 形环密封件将 12 根

管子安装在管板上,再用 4 根两端有螺母的金属棒把两块管板夹紧固定在 12 根管子的两端。

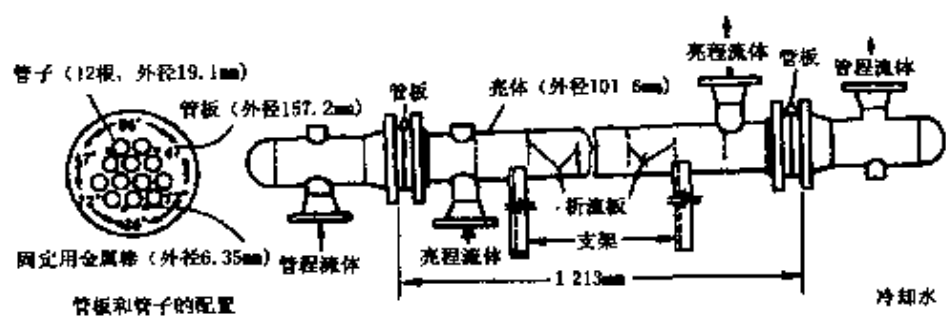


图 9-18 NACE 监测换热器

NACE 推荐的一些操作条件如表 9-8 所示。

表 9-8 NACE 监测换热器的操作条件

操作参数	水走管程时	水走壳程时
流速(m/s)	0.6, 1.5 或 2.4	以横截面 $2.68 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 计算
蒸汽压力(Pa)	$2.07 \times 10^5$	$2.07 \times 10^5$
水温	不作控制	不作控制

目前,国内应用较成功是采用三管式小型换热器安装在循环水旁路上进行测试。三管式试验换热器的试管采用  $\phi 19 \times 2\text{mm}$  的无缝钢管,外壁镀铬(厚  $50\mu\text{m}$ )。三根管子呈三角形排列,管心距为  $31\text{mm}$ 。热介质为低压饱和蒸汽,换热强度为  $500\,000\text{kJ/m}^2 \cdot \text{h}$ ,水侧壁温为  $75^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。监测换热器设计与操作参数如表 9-9 所示。

表 9-9 监测换热器设计与操作参数

流程	介质	操作压力		温度,℃		流量 kg/h	流速 m/s	换热管 有效长度 mm	换热面积 m <sup>2</sup> /根
		Pa	kg/cm <sup>2</sup>	进口	出口				
壳程	饱和蒸汽	$1.2 \times 10^5$	1.2	104.25	100	35	/	1 177	0.055
管程	冷却水	$2.9 \sim 3.9 \times 10^5$	3.0~4.0	32	42	1 908	1.0		

监测换热器旁路流程有三种安装方法,第一种是安装在靠近冷却塔的循环水泵供水管线旁路上,经过换热器后的热水直接排入冷却水池,此方法的优点是冷却水的压力小,便于安装挂片器、电极探头和在线测试仪表等;第二种是安装在重点生产换热器的旁路上,并使监测换热器的工艺条件尽可能与生产实际接近,这样可以准确反映关键换热器的腐蚀和结垢情况,预测实际换热器的使用寿命;第三种是安装在冷却水系统总回水旁路上,此时监测换热器的水侧温差不宜过大。此三种方法前两种较常见,第三种一般情况下不宜使用。

监测换热器拆卸和安装比较方便,进行腐蚀监测时,可以经过一定的时间,取出试验管,清除粘附物和腐蚀产物,干燥后称重。传热面的平均腐蚀速度按式 9-71 计算:

$$X = \frac{87\,600 \times (W_0 - W_1)}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (9-71)$$

式中  $X$  ——试验管的腐蚀率, mm/y;

$W_0$  ——运行前试验管重量, g;

$W_1$  ——运行完毕清除腐蚀产物后试验管重量, g;

$A$  ——运行前试验管内表面积,  $\text{cm}^2$ ;

$t$  ——运行时间, h;

$\rho$  ——运行管材料的密度(碳钢为  $7\,850\text{kg/m}^3$ )。

另外,还可以剖开试验管,仔细观察和记录内表面的腐蚀形态和特征,对于点蚀情况应注意蚀坑的大小、形状、数目和分布情况,测量最大和最小蚀坑深度,并进行照相存档。现场腐蚀监测评价指标如表 9-10 所示。

表 9-10 现场腐蚀监测评价指标

平均腐蚀速度*	评价级别
0 ~ 10mdd(0 ~ 0.046mm/y)	很好
10 ~ 20mdd(0.046 ~ 0.093mm/y)	好
20 ~ 25mdd(0.093 ~ 0.116mm/y)	可以允许

\* 指碳钢在传热面上的试验结果。如有点蚀,表列腐蚀级别应降一级。

## 2) 结垢监测

### (1) 监测换热器法

监测换热器除了可以用于现场腐蚀监测以外,还是进行现场结垢监测的一种重要手段,它获得的结果是综合评价循环冷却水处理运行情况的重要依据。在实际运行中,结垢监测与腐蚀监测是同时进行的。进行结垢监测时,在换热器启动后开始两天内,注意调整各项操作参数,每隔 4 小时记录一次温度、压力和流量数据,把各项操作参数正常后记录的最早原始数据作为计算初始传热系数的依据。运行平稳后,每天检查和记录数据 2~3 次。传热系数( $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ )按式 9-72 计算:

$$K = 3600 \frac{2G \times C_p (t_2 - t_1)}{A[(T_1 - t_2) + (T_2 - t_1)]} \quad (9-72)$$

式中  $G$  ——通过试验管的循环水流量,  $\text{kg}/\text{h}$ ;  
 $C_p$  ——循环水在运行条件下的定压比热,  $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ;  
 $t_1, t_2$  ——循环水进出换热器的温度,  $\text{K}$ ;  
 $A$  ——试验管的有效传热面积,  $\text{m}^2$ ;  
 $T_1, T_2$  ——热介质进出换热器的温度,  $\text{K}$ 。  
3600 ——从小时换算为秒的数值。

根据传热系数,可以按式 9-73 计算污垢热阻:

$$r_t = \frac{1}{K_t} - \frac{1}{K_0} \quad (9-73)$$

式中  $r_t$  ——换热器在  $t$  时刻的污垢热阻,  $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ ;  
 $K_t$  ——换热器在  $t$  时刻的传热系数,  $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ;  
 $K_0$  ——换热器初始传热系数,  $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 。

极限污垢热阻按式 9-74 计算:

$$r = \frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_0} \quad (9-74)$$

式中  $K_0, K_s$  ——分别为运行开始和结束时的传热系数。

另外,通过监测换热器,还可以计算换热表面上沉积物的粘附

速度。在运行结束时,取出试验管,擦净外壁后干燥称重。粘附速度  $S(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{month})$ ,简写为  $\text{mcm}$ )按式 9-75 计算:

$$S = \frac{3(W_2 - W_1)}{A \cdot t} \quad (9-75)$$

式中  $S$  ——粘附速度,  $\text{mcm}$ ;

$W_2$  ——运行完毕清除沉积物前试验管重量,  $\text{g}$ ;

$W_1$  ——运行完毕清除沉积物后试验管重量,  $\text{g}$ ;

$A$  ——运行前试验管内表面积,  $\text{cm}^2$ ;

$t$  ——运行时间,  $\text{h}$ ;

用  $K_t, r_t$  对运行时间作图,可以直观反映出不同时间系统中换热器表面的结垢情况,为及时调整水处理方案和评价水处理效果提供可靠依据,还可以根据粘附速度、极限污垢热阻数据评价运行效果的好坏。评价指标如表 9-11 所示。

表 9-11 现场污垢监测评价指标

粘附速度( $\text{mcm}$ )	极限污垢热阻( $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ )	评价级别
0 ~ 15	0 ~ $1.72 \times 10^{-4}$	很好
15 ~ 30	$1.72 \sim 3.44 \times 10^{-4}$	好
30 ~ 40	$3.44 \sim 5.16 \times 10^{-4}$	可以允许

## (2) 压力降法

压力降法是美国腐蚀工程师协会(NACE)推荐用于监测冷却水系统中沉积物的一种新方法。当冷却水在管内流动时,由于在流动方向上存在摩擦力,使水流产生静压力损失。水流的摩擦阻力可以表示为水流的压力损失,并用压力降来度量。如果管内有沉积物产生,将使管子的有效半径减小和管内的表面状况发生变化,这样,水流过管子时压力降的增加与沉积物量之间呈一定的函数关系,所以压力降法可以监测冷却水系统中腐蚀产物、结垢和微生物粘泥等沉积物情况。

NACE 推荐用于监测冷却水系统中沉积物的压力降测定装置如图 9-19 所示。此装置由一段水平安装的直管子组成,管子上装有两个压力旁通支管,两个支管之间跨接一个差压计,用于测量

该段管子上的压力降。试验管子的材质可以是碳钢、不锈钢或玻璃。如果采用不锈钢管或玻璃管作试验管,则可以减少腐蚀对摩擦阻力的影响,但其表面有利于微生物的生长。如果使用玻璃管,则应该注意防止藻类的生长,因为工厂换热器中由于没有光,藻类不会生长。

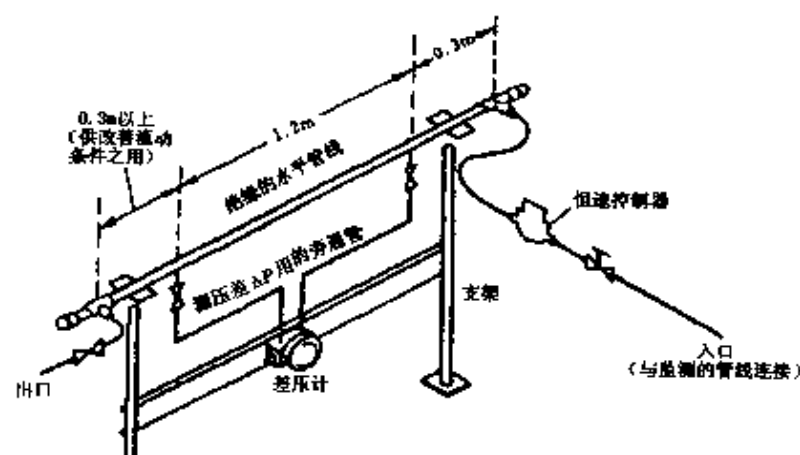


图 9-19 监测沉积物的压力降测定装置

监测时,把该装置与被监测的冷却水系统平行安装,压力降的数据至少每天读取一次。如果冷却水系统保持清洁状态,压力降读数应该稳定在一定的范围内。如果压力降的读数增加,说明冷却水中有沉积物生成。监测中,水的流速对沉积物的数量和性质,进而对压力降有很大影响,所以精确控制流速对结果的重现性至关重要。

### 3) 微生物监测

#### (1) 水中粘泥量的测定

冷却水中悬浮的沉淀物或絮状物主要是由微生物及其代谢产物粘附其他无机物等杂质形成的。循环冷却水中的微生物危害不在于微生物本身的数量,而在于某些微生物形成粘泥的能力和形成粘泥量的多少。因此,在现场监测中有必要对水中粘泥量进行测定。

微生物粘泥量的测定通常采用生物过滤网法。采集粘泥的装置如图 9-20 所示。测定时,让冷却水以一定流速流经转子流量



计,再通过生物过滤网过滤;将过滤后的水导入水箱,测量水的体积,或由转子流量计中的流速和通过水的时间来计算水的体积;然后把生物过滤网捕集的粘泥移入量筒,测定粘泥的体积。

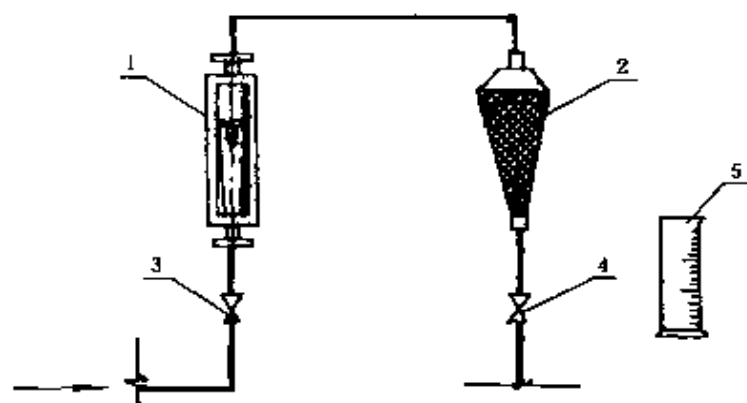


图 9-20 采集粘泥的装置

1- 转子流量计;2- 浮游生物网;3- 截止阀;  
4- 旋塞阀;5- 量筒

粘泥量以  $1\text{m}^3$  冷却水中含有的粘泥体积(mL)表示。粘泥量  $V(\text{mL}/\text{m}^3)$ 按式 9-76 计算:

$$V = V_1 / V_2 \quad (9-76)$$

式中  $V_1$  ——通过生物过滤网的循环水量,  $\text{m}^3$ ;

$V_2$  ——量筒中的粘泥体积, mL。

## (2) 异养菌数的测定

异养菌是水处理中微生物现场监测的主要对象之一。循环冷却水中异养菌数的监测频率应为 2~3 次/周。设计规范中要求,敞开式循环冷却水中的异养菌数应小于  $5 \times 10^5$  个/mL。异养菌数可按照前面介绍过的异养菌的培养方法测定,而对于现场监测,采用细菌培养瓶法更合适。

细菌培养瓶是采用绝迹稀释法,即把需要测试的水样 1mL 逐级注入含有 9mL 培养基的瓶子中进行稀释,直到最后一个瓶中已无菌出现为止。然后根据稀释倍数,计算水样中的细菌数目。

测定时,把一组装有 9mL 无菌培养基的瓶子排成一行(估计

待测水样中的细菌总数,通常用7个培养瓶,平行做两组)。用无菌注射器把1mL水样注入第一瓶内,充分振荡。再用新的无菌注射器从第一瓶内取出1mL液体,注入第二瓶内,充分振荡。根据需要的瓶数,重复这种程序,直到稀释至不再有任何细菌存在为止。把稀释过的瓶子放在培养箱内,在30℃~37℃下进行培养(可根据取样时的水温的±5℃范围内调整)。一般异养菌培养1天后开始生长,即瓶内液体变为混浊或云雾状,表示有菌生长,读数应取3天后的数据。

计数方法如下:如果表示生长的最高稀释度为 $10^{-2}$ (前3个瓶子有菌生长),而表示不生长的最低稀释度是 $10^{-3}$ (第4个瓶子开始无菌生长),那么细菌的数量就在这个范围内,即100~1 000个/mL。

## ★ 本章主要参考文献

1. 陆柱等。油田水处理技术。北京:石油工业出版社,1990
2. 徐寿昌等。工业冷却水处理技术。北京:化学工业出版社,1984
3. 周本省。工业水处理技术。北京:化学工业出版社,1997
4. 吴荫顺等。金属腐蚀研究方法。北京:冶金工业出版社,1993
5. 魏宝明等。金属腐蚀理论及应用。北京:化学工业出版社,1984
6. 化学工业标准汇编 水处理剂 1996。北京:中国标准出版社,1997
7. 冷却水分析和试验方法。北京:中国石油化工总公司,1990