

揭阳职业技术学院

Jieyang Polytechnic

教 案

课程所属系（部）：化学工程系

讲授课程：职业岗位实践课

任课教师：周宇峰、李静

专业班级：应用化工技术（3+证书）231

授课学期：2025-2026 学年第一学期

2025年9月

职业岗位实践课

一、本课程的主要内容

职业岗位实践课是应用化工专业教学计划中的一个重要的实践性教学环节，是课堂教学的补充，突出实际流程操作和应变能力的培养，具有较强的实践性。通过三个月的专业实践，使学生将所学的理论知识与生产实际联系起来，巩固和扩大所学的理论知识，增强分析和解决实际问题的能力；同时使学生了解自动化仪器、仪表和系统的实际生产过程及其在各生产领域中的应用情况，提高学习专业知识的积极性和创造力；最后让学生能够感受到企业的企业精神，给我们许多细节上的启示。

二、本课程与其他课程的关系

职业岗位实践课程是学生对在校所学所有专业基础课和专业课的知识延伸和能力巩固，结合岗位的实际需要开设的专业实践课。

三、本课程现状

本课程重点介绍贴近学生实践的化工企业项目：实验室安全及电镀前处理、电镀药水的配制与分析检测、全自动氧化铜生产线的原理和运营、水环境监测、大气监测、土壤中固体污染物的监测、企业内部污水处理站的管理等 9 个实践项目，注重操作技能的训练。

本课程内容对准岗位需要，针对性强；知识结构科学合理，利于职业核心能力培养。

四、本课程的发展

本课程的发展将主要集中在实践教学内容的发展变革上，以便体现高等职业教育特色，实施“校企合作、工学结合”的人才培养模式，满足学生毕业后达到无适应期上岗的要求。

项目名称	项目一 实验室安全及电镀前处理	项目编号	1	
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1、了解实验室的自然环境及熟悉与试验过程相关的知识 2、进行基本操作培训，了解实验室常用仪器的使用方法。 3、理解机械法前处理工艺过程。 4、掌握除油的方法			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	分析检验工作的起源与发展	要求学生结合自己的实际工作内容对分析检验工作有全面的认知。	企业老师指导	
	实验室的定义、基本要素和功能	要求学生结合自己的实际工作内容对实验室的基本要素与功能有全面的认知。		
	实验室分类	要求学生结合自己的实际工作内容对实验室分类工作有全面的认知。		
	实验室的基础设施要求	要求学生结合自己的实际工作内容对实验室基础设施要求有感性的认知。		
	实验室仪器设备和材料管理	要求学生结合自己的实际工作内容对设备管理、试剂管理、耗材管理等有深刻的理解与掌握，使学生在实验室的工作符合管理规范。		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成
考核方法	实践考核。			

考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。
其它要求	

项目一 实验室基本常识及电镀前处理

任务一 实验室基本常识

一、实验室规则

1、实验前做好充分的预习工作，明确实验目的要求，了解试验的基本原理、方法和步骤。自选实验，应提前提出申请。

2、按时进入实验室，做好实验前的准备工作，如使用玻璃仪器的清洗、实验中所用仪器的状态检查等。

3、实验中保持安静，不随意走动。

4、实验中认真操作，仔细观察，积极思考，如实、详细记录试验现象和数据。通过人体感观可以感知的实验现象，如颜色变化、沉淀生成、气体逸出等，通过指示剂和简单仪器可以方便测得的现象和数据，如 pH 试纸可以测得的 pH 值变化、恒流源指示的电流和电压变化等。

5、实验中爱护实验室财物，小心使用仪器和设备，如有损坏应及时登记补领；不可擅自动用他人的仪器。公用仪器和药品使用完毕应及时归还原处，并保持原始可用状态。

6、注意节约使用水、电、煤气和药品。不允许将实验仪器和药品带出实验室。实验中的废弃物及时倒入指定容器内，保持工作区整洁；实验完毕把仪器和药品整理干净，实验桌面擦洗干净。

7、实验单元位置经指导老师检查合格，原始实验记录经指导老师签字后方可离开实验室。

8、及时提交报告，按报告要求将实验日期、目的、原理、步骤、观察结果、现象解释、数据处理和结论等写清楚。实验环境条件和同组人员要求写清楚。

二、实验室安全守则

1、进入实验室要求穿好实验服，不大面积暴露皮肤的衣服、鞋；手、颈、

胸、头等部位无金属饰物；长发应整理好，不妨碍实验。

2、不可将食物和饮品带入实验室食用。

3、实验室用电安全：不可用湿的手或物接触高压电源，以免造成人身伤害；恒流源等用电器使用中注意避免短路，造成仪器设备损坏。

4、实验室用气和热源安全：实验中使用煤气和电加热设备时注意不要被热源所伤；加热溶液时容器内的液体不可过满。实验完毕应及时切断关闭热源。

5、实验室用水安全：实验使用的蒸馏水仅供实验使用，不可饮用。

6、实验室使用化学药品安全：实验中使用的浓酸、碱有强腐蚀性，使用时戴上手套，避免溅到皮肤上；实验中使用或制备有刺激性、恶臭有毒气体时，应在通风柜中进行；试验中使用有机溶剂等易燃物时，应远离火源和热源，并在通风柜内进行；使用剧毒药品是严格按照操作规程，使用完毕回收销毁，洒落药品应及时清洗干净，使用后及时洗手。重金属有毒有机物，如铬雾，应在有排风装置的地方进行。

7、实验室使用机械和电动设备安全：实验适中使用的各种尖锐物品，如玻璃、金属试样的毛边等有可能造成伤害，需要注意；快速运动机械和电动设备存在机械伤害危险，使用中应遵守操作规程。

三、实验室的防火、防爆和灭火

控制可燃物的着火温度是防止起火的关键

1、常见易燃易爆物质

都属于危险化学品

- (1) 爆炸品
- (2) 压缩气体和液化气体
- (3) 易燃液体
- (4) 易燃固体
- (5) 自燃物品
- (6) 遇湿易燃物品
- (7) 强氧化剂和有机过氧化物

2、实验室防火和防爆措施

(1) 预防加热过程起火：在加热的热源附近严禁放置易燃易爆物品；灼烧的物品不能直接放在木制的实验台上，应放在石棉板上；蒸馏、蒸发和回流易燃物的

时候，决不允许明火直接加热；操作可燃液体时候，操作人员不能离开现场；加热用的仪器，用完应该立即关闭；禁止用火焰检查可燃气体；倾注可燃物的时候，附近不能有明火；点燃煤气灯时候，应先关闭风门；身上等有易燃物时候，应立即清洗干净；实验室不宜过多存放易燃易爆物质

(2) 预防化学反应过程着火或者爆炸：检验人员必须熟悉所作试验的反应原理和所用化学试剂的特性；易发生爆炸的试验操作应在通风柜中进行；严禁可燃物与氧化物一起研磨；易燃液体的废液应该有专门的储器收集；在工作中不要使用不知其成分的物质；及时销毁残存的易燃易爆品

3、实验室的灭火：

主导原则：工作人员应该冷静沉着，快速选择合适的灭火器材进行扑救，同时注意自身的安全保护

(1) 灭火的紧急措施：防止火势扩展，切断电源，关闭煤气阀门；根据起火的原因及性质，采取恰当的措施扑灭火焰；选择合适的灭火器

(2) 灭火的注意事项：在回流加热时，应先切断热源，在进行扑救；敞口器皿发生燃烧，要设法找一个适当的材料盖住器皿口；扑救有毒气体，要注意防毒；衣服着火，要立即用湿布等物品灭火

(3) 灭火器的维护

四、实验室事故处理

1、机械伤害：割伤、擦伤、挫伤，用蒸馏水清洗伤口，轻伤涂碘酒，严重需要就医。

2、热伤害：烫伤、烧伤，不要用冷水冲洗，不要弄破水泡，在伤处涂万花油、风油精等，如果伤处皮肤已破，可用 1%高锰酸钾溶液涂并及时就医。

3、触电：迅速切断电源，必要时进行人工呼吸。

4、皮肤伤害：酸灼伤，用大量水冲洗，然后用饱和 NaHCO_3 溶液或稀氨水冲洗。碱灼伤，用大量水清洗，然后用 2%乙酸溶液或饱和硼酸溶液冲洗，最后用水冲洗。铬酸盐溅到皮肤，立即用 5%硫代硫酸钠溶液，或 25%盐酸、20%乙醇和 55%的蒸馏水混合液清洗。

5、呼吸道吸入刺激性或有毒气体：吸入氯气、氯化氢气体时，可以吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸汽解毒。吸入硫化氢或一氧化碳气体，应立即呼吸新鲜空气。碱蒸汽中毒可饮用稀乙酸溶液。

6、毒物进入口中：一般毒物进入口中，可用 5-10mL 稀硫酸铜溶液加入一杯水中，内服后用异物刺激喉咙催吐，并立即送医院。重金属盐进入口中，应催吐后饮用牛奶或苏打水。硝酸盐进入口中，应催吐后饮用浓食盐水、牛奶。氰化物中毒，用手帕或药棉在一分钟内吸入 5 滴戊烯酯，内服用 0.2%高锰酸钾溶液或 5% 硫代硫酸钠溶液洗胃。

7、眼伤害：酸溅入眼中，应立即用大量水长时间冲洗，然后用质量分数 0.02 的硼砂溶液洗眼，再用水冲洗。碱溅入眼中，立即用大量水冲洗，然后用质量分数 0.03 的硼酸溶液洗眼，在用水冲洗。铬酸溅入眼中，用 1%硫代硫酸钠溶液清洗。

五、实验室废弃物的处理

1、废气处理

对于少量的废气可以直接通过通风柜排放到室外，但是对于大量的高浓度的废气要进行预处理，最常用的预处理方法是吸收法，选择合适的吸收剂吸收

2、废液处理

(1) 废液处理依据：根据排放标准

(2) 废液处理方法：见书 P114

3、废渣处理

先解毒（采用合适的化学方法或者高温分解的方式）后深埋

六、实验室常用电器设备及安全用电

1、电热设备：

(1) 电炉

(2) 高温电炉

(3) 电热恒温干燥箱

(4) 电热恒温水浴

2、其他电气设备

(1) 电冰箱

(2) 真空泵

(3) 电磁搅拌器

3、电气安全

(1) 电击防护：设备完好，绝缘好；手必须干燥；裸露部分要有绝缘装置；修

理不许带电工作；使用漏电保护器

(2) 静电防护：

4、使用电气设备的安全规定

七、气瓶的安全使用

1、气瓶和减压阀

2、气瓶内装气体的分类

(1) 压缩气体

(2) 液化气体

(3) 溶解气体

3、高压气体钢瓶的漆色和标志

4、气瓶的存放及安全使用

八、实验室维持与控制

1、维持

主要作用是使与检验工作相关的各种因素始终保持在一个优良的状态，它具有经验性的特征。一个检验室的各种设施的完好性和环境条件的符合性来自于日常维护与管理。

2、控制

主要作用是在依据标准的前提下，通过监督与纠偏的方法有效的完成检验工作的过程，它具有监管性的特性。

对于检验工作，控制可以通过两种渠道达到目的，其一是在检验过程中，若环境条件对测试结果和设备精度有影响，应按照影响程度采取不同的监控措施，即设施监控；其二：是在质量监督人员在履行监督职责时，发现检验过程中环境条件或者辅助设施不符合要求，应提出纠正和整改意见，即人员监控。

3、质量工作区域的控制

质量工作区域是指完成组织质量目标而进行实施作业的场所。控制质量工作区域有两个目的：一是确保分析检验结论的准确率和有效性，防止其他外来因素带来的不利影响；二是对于特殊目的的研究、开发的最新成果或者实验室中的重要结论等需要保密，必须进行控制，以防泄密。

质量工作区域实施控制应该有明显的标识

任务二 镀件电镀前处理

一、电镀实验系统

1、电源：电源用于外部提供金属沉积时所需的电子，电镀过程中使用的电源有直流电源、交流电源、脉冲电源等。直流电源可有有硒整流器、硅整流器、氧化铜整流器、可控硅整流器电源。电压输出一般有 6V、9V、12V、18V，铝氧化用电源和电泳涂装电源有 24V 到 500V 不同规格电源。

2、电镀槽：镀槽为电镀液、电镀电极等提供储存场所，根据镀件大小和形状的不同，镀槽的大小和形状差异很大；根据镀种差异和镀液体系的不同，镀槽可以采用不同的材质，一般有不锈槽、塑料槽和陶瓷槽。

3、镀件：镀件的形状、大小、材质不同，对电镀系统设计有重要影响，对电镀采用的施镀方式有重要影响。镀件可以是分散的粉末，也可以是块体、条棒状、线材、板状、箔状等。电镀挂具是电镀中用于吊挂镀件并将镀件和导电排相连接的部件。挂具的结构设计和材料选择需要根据镀件的大小、形状和复杂程度来选择，常用的挂具结构形式有挂架、吊筐和网篮等，常用挂具材料有钢、铜、黄铜、磷青铜、铝等。

4、阳极：电镀系统中阳极的第一功能是起导电作用，保持阴极上电力线分布均匀，根据阳极是否向电镀液中补充金属离子，可将阳极分为可溶性阳极和不溶性阳极。可溶性阳极可以连续稳定向镀液中补充由于金属离子在阴极镀件沉积消耗的金属离子，保持镀液中金属离子浓度小的波动。不溶性阳极不向镀液中补充金属离子，阳极一般放出氧气，镀液的金属离子浓度和 pH 值变化较大，镀液需要不断维护。

5、电镀液：电镀液主要由溶剂和含镀层金属离子的溶质构成，辅助以改善镀层性能的其它组分。按溶剂种类分，常用的镀液体系是水溶液体系，有机溶剂体系、熔融盐体系和离子液体体系目前得到研究。

6、辅助系统：电镀辅助系统用于控制电镀过程中镀液的温度、pH 值，以及镀液内的杂质含量，同时通过镀液循环等措施提高电镀过程中的传质效果。

二、镀件电镀前处理

电镀是一项重要的表面处理技术，镀件的原始表面存在各种影响镀层质量的因素，镀件的镀前处理是提高镀层质量的重要措施。根据镀件的材质、加工及储存历史，表面状态有很大的差异，通常镀件的表面可能存在以下几种表面状态，

不同镀件的前处理措施需要根据表面状态的差异，选择不同的处理工艺。

1、油污表面前处理：

金属制品加工后，表面附有一层油污，这些油污可分为皂化油和非皂化油两大类。植物油和动物油可以与碱发生皂化反应而被溶解，称为皂化油。各种矿物油，如防锈油、润滑油等，不与碱起皂化反应，通过乳化作用除去。常用的除油方法有有机溶剂除油、化学除油、电化学除油和机械除油。

2、氧化表面前处理：

一般金属表面的锈蚀产物和氧化膜可以通过化学或电化学浸蚀除去，浸蚀过程可以分为提高表面光亮度的光亮浸蚀，去除表面钝化膜、使金属表面活化的弱浸蚀，去除厚氧化膜和硬化表皮的强浸蚀。

3、粗糙表面的前处理：

粗糙表面可以通过机械方法、化学方法和电化学方法进行前处理。机械方法中的磨光常用于除去零件表面的粗糙不平和机械缺陷，可根据不同要求选用不同材质、不同粒度的磨料。抛光可以分粗抛和精抛，精抛可以达到镜面光亮程度。化学抛光是在特定的溶液中对零件进行浸蚀的过程，电化学抛光电解液中进行阳极处理，获得镜面光泽的方法。其他的处理方法还有喷砂处理、刷光处理等。

4、非金属材料表面前处理：

塑料、玻璃、陶瓷和石膏等非金属材料在生活中的应用逐渐变得广泛，它们的电镀技术也得到重视。非金属材料电镀前需对其表面进行金属化处理，常用的金属化处理方法有喷涂导电胶、真空镀金属层、化学镀、化学喷镀等。玻璃和陶瓷还可以进行烧渗金属层

项目名称	项目二 电镀药水的配制及分析检测	项目编号	2	
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1、学习配置电镀溶液，掌握配制方法，熟悉配置步骤。 2、理解赫尔槽试验在电镀中的应用。 3、掌握氯化钾镀锌溶液、氰化镀铜溶液、酸性镀铜溶液、镀铬溶液以及镀镍溶液的成分分析方法。			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	任务二 电镀药水的分析化验	基本原理及方法	企业老师师指导	
	氯化钾镀锌溶液成分分析	掌握原理及分析方法		
	氰化镀铜溶液成分分析	掌握原理及分析方法		
	酸性镀铜溶液成分分析	掌握原理及分析方法		
	镀铬溶液成分分析 镀镍溶液的成分分析	掌握原理及分析方法		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成

考核方法	实践考核。
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。
其它要求	

项目二 电镀药水的配制及分析检测

1 目的

- 1.1 学习配置光亮镀镍溶液，掌握配置方法，熟悉配置步骤。
- 1.2 规范化验室作业，以确保化验的准确性。

2 仪器、设备、化学药品的使用和管制

2.1 玻璃器皿的管制

- A) 所有玻璃器皿应摆放合理、有序，并定位存放。
- B) 每次使用前应彻底清洗，用纯水清洗干净后才能使用。
- C) 专用器皿应标识清楚。以免误用；磨口器皿应防止操作磨口，干燥器磨口应涂凡士林以保持密封性，容量瓶瓶塞应与橡皮圈和瓶颈相系，长时间不用时瓶塞和瓶口应垫上干净纸以免结死。
- D) 成套玻璃器皿存放时，须分别包装，以防碰撞，严禁叠放一起。
- E) 滴定管用完后把剩余药品倒回原装瓶，洗净后倒置于滴定管架上；PH计电极玻璃球泡是及其敏感及薄的玻璃制品，使用时不可随意挪动，不可与硬物直接接触球泡。
- F) 玻璃管与胶管、胶塞等拆装时，应先用水湿润，手上垫上布，以免玻璃管折断创伤手。

2.2 精密仪器设备管制

- A) 仪器包括：精密 PH 计、精密电子秤、电导率仪、分光光度计等。
- B) 严格按照说明书操作、维护及保养，定期校验和验证。
- C) 标准片、标准砝码、标准电极要妥善保管，注意防潮、防震、防腐、防霉、防尘。
- D) 每日擦拭干净，严禁用湿布擦拭。

2.3 普通计量器具、设备管制

- A) 包括：试验台架、工具等，此类器具要远离腐蚀性介质。

2.4 化学试剂管制

- A) 化学试剂要分类整齐摆放，所有试剂要保持标签完整，标签变的模糊后

要重新标识，试剂要保持密封存放，避免因潮解、分解、污染引起的分析误差和其他不良后果。

- B) 氧化和还原试剂要分开存放，并标识清楚。应避光存放，存放于阴凉、干燥、通风处。昂贵试剂应集中存放。
- C) 易燃易爆品要避免接近明火，远离氧化还原试剂；强腐蚀品要隔离存放；剧毒化学品按《剧毒品领用、保管操作标准书》执行。危险化学品要标识清楚。

2.5 药品的使用和管制

- A) 所有药品试剂存放于药品柜中，并按性质分类存放；易发生反应的要远离存放，如强酸强碱；易潮解物质要远离水溶液并隔开，用完后立即盖上瓶盖，如氢氧化钠；易挥发试剂用后要盖紧，如漏气用凡士林封严，如氨水、酒精；易分解试剂用棕色瓶盛装，或用黑纸、黑布包好存放于暗柜中；易燃易爆品要远离火源，严禁在化实验室吸烟。
- B) 所有试剂使用要在有效期内，且要注明开瓶日期，超期试剂严禁使用；自配标准液要注明配制日期及标准浓度，使用期超一个月且易分解的标准液要重新标定。
- C) 所有试剂要避免阳光直射及靠近暖气等热源。
- D) 发现试剂瓶标签模糊不清或脱落要及时补贴或辨认后补贴，无法辨认的要溶解后根据性质倒入废水处理系统中。
- E) 化实验室只适宜存放少量短期需用的试剂，严格控制好库存量。
- F) 剧毒化学品和贵重化学品存放于专门的药品柜中，药品柜要上两把锁，分别两人保管；试验或化验需要使用剧毒和贵重药品时需两人同时在场才能开锁，使用完后马上放回原处并上锁。

3 作业内容

任务一 电镀镍溶液的配置

一、实验原理

1、镀镍工艺特点

镍镀层广泛应用于装饰性镀层和功能性镀层，如耐腐蚀、耐磨、耐热镀层以及磨具制造。镍镀层有很强的钝化能力，在空气中迅速形成致密的钝化膜，使其

具有经久不变的光泽。镀镍层硬度较高，常用于提高制品表面硬度，使其具有好的耐磨性能。镍的电位比铁正，铁基体上的镍镀层为阴极性镀层，因此，自由当镀层完整无缺时才对铁基体起到机械保护作用。

2. 赫尔槽试验

赫尔槽试验在电镀中可以用于观察不同电流密度的镀层外观，确定和研究电解液的各种成分对镀层的质量影响，选择合理的工艺条件，分析电镀故障产生的原因，此外，还可用与测定电解液的分散能力、覆盖能力和镀液的其它一些综合性能。赫尔槽试验是电镀工艺总和指标的反映。

赫尔槽试验中阴极试片各部位和阳极的距离不等，导致不同部位电流密度不同。离阳极距离近的一端称为近端，电流密度大，随阴极距离阳极的增大，电流密度减小。

二、实验仪器和药品

1、实验仪器

直流稳压电源 1台、赫尔槽 1个、煤气灯 1个、铁架台 1个、烧杯（500mL 2个，300mL 2个）、量筒（500mL 2个，10mL 1个）、布氏漏斗 1个、抽滤瓶 1个、移液管 10mL 1个、温度计 100℃ 1根、玻璃棒 1根、导线、砂纸等若干、精密 pH 试纸（pH=3.8~5.4，pH=5.4~7）、不锈钢样板（赫尔槽用）2块、镍阳极 1块

2、药品

硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基、硫酸钠 (0.025g/mL)、氯化钠、氯化镍、糖精 (0.125g/L)、1,4-丁炔二醇 (0.125g/L)、双氧水 30%、稀硫酸溶液 (3%)、稀氢氧化钠溶液 (3%)、粉末活性炭

三、实验内容

1. 配置 1000mL 镀镍基础镀液

镀镍基础镀液配方：

硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 300g/L 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 40g/L 硼酸 30g/L

基础镀液配置步骤：

先称取 300g 硫酸镍，40g 氯化镍，倒入 1000mL 烧杯中，加入 600mL 自来水，搅拌使其溶解。天冷时可适当加热，加快溶解速度。

水 200mL 倒入 300mL 烧杯中，加热，称取 30g 硼酸加入热水中加热搅拌，使硼酸溶解。把溶解好的硼酸溶液倒入配制的镍盐溶液中。

把基础镀液温度降低到 50 C 以下，加 1mL 双氧水(30%)，搅拌 10 分钟。然后把溶液加热到 65~70C，继续搅拌 10 分钟，使多余的双氧水分解。

把基础镀液温度降低到 50 C 以下，加入粉末活性炭 1g，搅拌 10 分钟。然后静置片刻，待活性炭沉淀后过滤。

在烧杯中加热至工艺温度范围，小电流电解 10 分钟，备用。

从 1000mL 基础镀液中取出 250mL 置于 500mL 烧杯中，加热到工艺温度范围，按光亮镀镍配方要求加入糖精、丁炔二醇和十二烷基硫酸钠，充分搅拌均匀。

光亮镀镍配方：

硫酸镍($\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 300g/L 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 40g/L 硼酸 30g/L

十二烷基硫酸钠 0.1g/L 糖精 1g/L 丁炔二醇 0.5g/L

pH 值 3.8-4.4 T 50-55 C Jk2-5A/dm²

在赫尔槽中试镀，得到赫尔槽试验标准样板，样板和镀液保留供任务三使用。

剩余 750mL 基础镀液保留至任务三使用。

四、分析方法和结果处理

1、依据试片镀层状态绘制外观示意图 赫尔槽试片镀完后，清洗干净，用热风吹干。试片上要求无水迹和污染，便于观察外观。

2、根据试片出现光亮区域计算合适的电流密度范围 267mL 赫尔槽装 250mL 溶液，合适电流密度的计算：

$$Jk=1.068I(5.10-5.240\log L)$$

I —通过赫尔槽的电流强度 (A)

L—阴极某点至阴极近端的距离 (cm)

五、注意事项

1、镀镍过程中阳极镍的溶解不同镍阳极溶解性能不同，铸造阳极溶解性好，但溶解不均匀，残渣多；轧制阳极溶解均匀，溶解困难；解镍板溶解居中，残渣较多。为防止残渣进入镀液影响镀层质量，使用时使用阳极套。

2、镀镍过程中搅拌的作用镀镍中搅拌可以防止阴极附近镀液中镍离子和氢离子减少而引起 pH 升高，导致氢氧化物沉淀，夹杂在镀层中，使镀层的内应力增加；

同时搅拌有利于氢气逸出，少减镀层的针孔。

3、赫尔槽试验

赫尔槽溶剂小，镀液少，注意试镀条件控制和镀液成分变化可能带来的影响。一般使用可溶性阳极，使用 5 次后需更新镀液；使用不溶性阳极，使用 2 次需更新镀液。在生产中常使用改良赫尔槽直接在生产用镀槽内进行试验。

六、思考题

- 1、讨论双氧水在电镀工业中的应用。
- 2、讨论活性炭在电镀工业中的应用。
- 3、讨论配置电镀液和电镀过程中如何调节镀液的 pH 值。
- 4、讨论小电流电解在电镀工业中有何意义。
- 5、硼酸溶解度比较低，容易在过滤时在滤纸上析出，如何保证镀液中硼酸的量符合配方要求。
- 6、粉末活性炭和颗粒活性炭在电镀工业中使用各有何优缺点。
- 7、赫尔槽试验条件如何确定？阳极使用次数有何影响？
- 8、赫尔槽试验在电镀中可以解决哪些问题？

任务二 电镀药水的分析化验

一、作业前准备：

1.1.2.4 锌标准溶液 (0.05mol/L)

准确称取锌粒 (含量 $\geq 99.9\%$) 6.4~6.6g, 称准至 0.0002g, 微热溶于 (1+1) 盐酸中, 于容量瓶中稀释至 2000mL, 摇匀。其浓度按下式计算:

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{m}{65.38 \times 2} (\text{mol/L})$$

式中 $c_{Zn^{2+}}$ —— 锌标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

m —— 称取锌粒之质量, g。

1.1.2.5 EDTA 标准溶液 (0.05mol/L)

(1) 配制

称取 20g 乙二胺四乙酸二钠, 加热溶于 1000mL 水中, 冷却, 摇匀。

(2) 标定

用移液管量取 25.00mL 锌标准溶液 (0.05mol/L), 加 70mL 水, 5 滴铬黑 T 指示液 (5g/L), 用氨水溶液 (10%) 中和至溶液由紫红色恰变为橙色, 加 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液 (pH=10), 用配制好的 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

(3) 计算

乙二胺四乙酸二钠标准溶液浓度按下式计算:

$$c_{EDTA} = \frac{25.00 \times c_{Zn^{2+}}}{V_1 - V_2} (\text{mol/L})$$

式中: c_{EDTA} —— 乙二胺四乙酸二钠标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

V_1 —— 乙二胺四乙酸二钠溶液之用量, mL;

V_2 —— 空白试验乙二胺四乙酸二钠溶液之用量, mL。

1.1.3 分析方法

用移液管吸取镀液 2.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加 50mL 水, 加 10mL 缓冲溶液、5 滴铬黑 T 指示液 (5g/L), 立即以 EDTA 滴定至溶液由酒红色变成纯蓝色为终点。

1.1.4 计算

镀液中氯化锌含量按下式计算:

$$\rho_{ZnCl_2} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \times 136.3}{V_{镀液}} (\text{g/L})$$

式中： c_{EDTA} ——EDTA 标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V_{EDTA} ——滴定消耗 EDTA 标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——吸取镀液的体积，mL。

1.1.5 附注

(1) 本方法只适用于杂质不太多的镀液，也可加焦磷酸钠或氟化钾以掩蔽铁后，用 EDTA 滴定。或加 1%铜试剂 3mL 作为掩蔽剂。

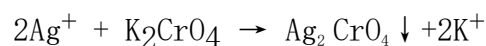
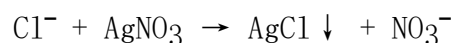
(2) 取样加水后，夏天可用冰浴冷却（各个试液的冷却时间摇一样长），这样终点好看些。

(3) 滴定速度以稍快一点为好。

1.2 氯化钾的测定

1.2.1 方法摘要

以标准硝酸银溶液与氯化钾生成氯化银沉淀，滴定时以饱和铬酸钾为指示剂。在近中性溶液中，铬酸钾和硝酸银生成红色铬酸银沉淀，但铬酸银的溶解度较氯化银为大，当氯化银沉淀完全后，稍微过量的硝酸银，即和铬酸钾生成红色铬酸银沉淀，指示反应终点。



由于铬酸银溶解于酸，因此滴定时溶液的 pH 值应保持在 4.0~7.0 之间。此时其他阴离子 I^- 、 Br^- 等以及阳离子 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等对测定有干扰，但在此镀液中，它们存在极少，不影响氯化钾的测定。

1.2.2 试剂

1.2.2.1 铬酸钾溶液（饱和）

1.2.2.2 硝酸银标准溶液（0.1mol/L）

（1）配制

取分析纯硝酸银于 120℃干燥 2h，在干燥器内冷却，准确称取 17.000g，溶解于水，定容至 1000mL。储于棕色瓶中。此标准溶液的浓度为 0.1000 mol·L⁻¹。

对精密的分析工作，可称取于 120℃干燥 2h 基准硝酸银采取直接法配制，

或称取分析纯硝酸银 17g，配制成 1L 近似浓度溶液后，摇匀，保存于棕色具塞玻璃瓶中，再按如下方法标定。

(2) 标定

称取 0.2g(称准至 0.0001g)于 500~600℃灼烧至恒重的基准氯化钠于 250mL 锥形瓶中，加水 50mL 及饱和铬酸钾溶液 3~5 滴，用标准硝酸银滴定至最后一滴硝酸银使生成的白色沉淀略带淡红色为终点。

(3) 计算

硝酸银标准溶液的物质的量浓度按下式计算：

$$c_{(\text{AgNO}_3)} = \frac{m}{0.05844 \times V}$$

式中： m ——称取基准氯化钠的质量，g；

V ——滴定消耗硝酸银溶液的用量，mL；

0.05844 ——1mmol NaCl 的质量，g。

1.2.3 分析方法

用移液管吸取镀液 1.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、2~3 滴饱和铬酸钾溶液，用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液滴定至生成的白色沉淀略呈淡红色为终点。

1.2.4 计算

镀液中氯化钾含量按下式计算：

$$\rho_{\text{KCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \times 74}{V_{\text{镀液}}} - 1.09\rho_{\text{ZnCl}_2} (\text{g/L})$$

式中： c_{AgNO_3} ——硝酸银标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V_{AgNO_3} ——滴定消耗硝酸银标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——吸取镀液的体积，mL；

ρ_{ZnCl_2} ——(1.1) 中测得的氯化锌的含量。

1.2.5 附注

在滴定前可加入硝基苯 5mL，使终点易于观察。

1.3 硼酸的测定

1.3.1 方法摘要

在微酸性溶液中，加入一定量 EDTA（与滴定锌的毫升数相同），然后加入含有较多羟基的有机物与硼酸生成较强的络合酸，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

1.3.2 试剂

1.3.2.1 EDTA 标准溶液 (0.05mol/L) (同 1.1.2.3)

1.3.2.2 甲基红指示剂 (1g/L)

0.1g 甲基红溶解于 60mL 乙醇中，溶解后加水稀释至 100mL。

1.3.2.3 酚酞指示剂 (10g/L)

0.1g 酚酞溶解于 80mL 乙醇中，溶解后加水稀释至 100mL。

1.3.2.4 中性甘油

取甘油 50mL，加水 50mL，加酚酞 2 滴，用 0.1mol/L 氢氧化钠滴定至微红色。

1.3.2.5 NaOH 标准溶液 (0.1mol/L)

(1) 配制

称取氢氧化钠 4g，以冷沸水溶解于烧杯中，待溶液澄清并稍冷后，以冷沸水稀释至 1L。

(2) 标定

称取 0.6g 于 110~120℃ 烘至恒重的分析纯邻苯二甲酸氢钾，称准至 0.0001g，溶于 50mL 冷沸水中，加 2 滴酚酞指示剂 (10g/L)，用配制好的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色，同时作空白试验。

(3) 计算

氢氧化钠标准溶液浓度按下式计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.2042}$$

式中：c (NaOH) —— 氢氧化钠标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

m —— 邻苯二甲酸氢钾之质量，g；

V₁ —— 氢氧化钠溶液之用量，mL；

V₂ —— 空白试验氢氧化钠溶液之用量，mL；

0.2042 —— 与 1.00mL 氢氧化钠标准溶液 [c (NaOH) = 1.000mol/L] 相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

1.3.3 分析方法

吸取 2.00mL 镀液于 250mL 锥形瓶中，加 20mL EDTA 标准溶液（0.05mol/L），加甲基红 2 滴，用 0.1mol/L 氢氧化钠滴至甲基红恰变黄色（不计读数），加入酚酞数滴，甘油 10mL，摇匀，以 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至橙红色，再加入甘油 10mL，继续滴定至加入甘油后，橙红色不消失为终点。

1.3.4 计算

镀液中硼酸含量按下式计算：

$$\rho_{H_3BO_3} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \times 61.8}{V_{镀液}} (g/L)$$

式中： c_{NaOH} —— 氢氧化钠标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

V_{NaOH} —— 滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数，mL；

$V_{镀液}$ —— 吸取镀液的体积，mL。

1.3.5 附注

(1) 滴定前加 20mL EDTA 标准溶液（0.05mol/L）用以络合锌。

(2) 没有甘油时也可用甘露醇代替。

2 氰化镀铜溶液

分析成分：氰化亚铜（以铜表示）、游离氰化物、氢氧化钠。

2.1 铜的测定

2.1.1 方法摘要

加过硫酸铵或强酸加热以分解氰化物，铜被氧化成二价，然后在氨性溶液中使用 EDTA 滴定，以 PAN 指示，滴定在 pH 为 2.5~10 的范围内均可进行。

2.1.2 试剂

2.1.2.1 过硫酸铵：固体

2.1.2.2 氨水（1+1）

2.1.2.3 PAN 指示剂：0.1%乙醇溶液

2.1.2.4 EDTA 标准溶液（0.05mol/L）（同 1.1.2.5）

2.1.2.5 缓冲溶液（pH=10）（同 1.1.2.1）

2.1.3 分析方法

吸取镀液 1.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加过硫酸铵 1g，充分摇动，加 pH=10 的缓冲溶液 10mL，此时溶液呈现蓝色，加水 90mL、PAN 指示剂数滴，用 EDTA 溶液滴定至由红色转绿色为终点。

2.1.4 计算

镀液中氰化亚铜（以铜表示）含量按下式计算：

$$\rho_{Cu} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \times 63.55}{V_{镀液}} (g/L)$$

式中： c_{EDTA} ——标准 EDTA 溶液物质的量浓度，mol/L；

V_{EDTA} ——耗用标准溶液的毫升数，mL；

$V_{镀液}$ ——吸取镀液的毫升数，mL。

2.2 游离氰化钠的测定

2.2.1 方法摘要

硝酸银和游离氰化物生成稳定的银氰络合物，滴定时以碘化钾指示，当反应完全后，过量的硝酸银和碘化钾生成黄色碘化银沉淀。



2.1.2 试剂

2.1.2.1 碘化钾溶液(10%)

称取 50g 碘化钾溶解于后，加水稀释至 500mL，贮存于棕色瓶中。

2.1.2.2 硝酸银标准溶液(0.1mol/L) (同 1.2.2.2)

2.1.3 分析方法

吸取镀液 10.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 40mL，碘化钾(10%)2mL，用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液滴定至开始出现浑浊为终点。

2.1.4 计算

镀液中含游离氰化钠的量按下式计算：

$$\rho_{\text{NaCN}} = \frac{2c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \times 49}{V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： c_{AgNO_3} —— AgNO_3 标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

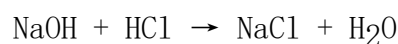
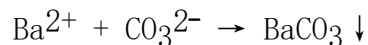
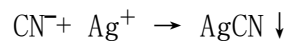
V_{AgNO_3} ——滴定消耗 AgNO_3 标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——吸取镀液的毫升数，mL。

2.3 氢氧化钠的测定

2.3.1 方法摘要

本法基于酸碱滴定，氰化物用硝酸银除去，碳酸盐用氯化钡除去，以酚酞指示，用盐酸滴定。



2.3.2 试剂

2.3.2.1 氯化钡溶液(10%)

称取 58g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶解后，加水稀释至 500mL，贮存于棕色瓶中。

2.3.2.2 硝酸标准银溶液 (0.1mol/L) (同 1.2.2.2)

2.3.2.3 碘化钾溶液 (10%) (同 2.1.2.1)

2.3.2.4 酚酞指示剂 (10g/L) (同 1.3.2.3)

2.3.2.5 盐标准酸溶液 (0.1mol/L)

(1) 配制

量取分析纯盐酸 90mL, 以水稀释至 10L。

(2) 标定

用移液管移取已标定的 0.1mol/L NaOH 标准溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加水 80mL, 加入酚酞指示剂 (10g/L) 2 滴, 用配制好的盐酸溶液滴定至红色消失为终点。

(3) 计算

按下式计算盐酸溶液物质的量浓度:

$$c_{HCl} = \frac{c_{NaOH} \times 25.00}{V_{HCl}} (\text{mol/L})$$

式中: c_{NaOH} —— NaOH 标准溶液物质的量浓度, mol/L;

V_{HCl} —— 滴定消耗盐酸标准溶液的毫升数, mL。

2.3.3 分析方法

吸取镀液 5.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加水 50mL, 加碘化钾 2mL、0.1mol/L 硝酸银溶液若干 mL (其量较测游离氰化物的量多 1~2mL, 边加边摇), 加氯化钡 20mL, 微加热, 加酚酞数滴, 用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点。

2.3.4 计算

镀液中氢氧化钠的含量按下式计算:

$$\rho_{NaOH} = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \times 40}{V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中: c_{HCl} —— 盐酸标准溶液物质的量浓度, mol/L;

V_{HCl} —— 滴定消耗盐酸标准溶液的毫升数, mL;

$V_{\text{镀液}}$ —— 所取镀液毫升数, mL。

3 酸性镀铜溶液

分析成分：硫酸铜、硫酸。

3.1 铜的测定

3.1.1 方法摘要

加氟化钠和三乙醇胺掩蔽 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ，在微碱性溶液中，用 PAN 指示，以 EDTA 滴定铜。

3.1.2 试剂

3.1.2.1 氟化钠：固体

3.1.2.2 三乙醇胺：分析纯

3.1.2.3 PAN 指示剂（0.1% 乙醇溶液）

3.1.2.4 氨水（1+1）

3.1.2.5 EDTA 标准溶液（0.05mol/L）（同 1.1.2.5）

3.1.3 分析方法

吸取镀液 1.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 80mL，氟化钠 1g 及三乙醇胺 6 滴，加氨水至淡蓝色[非 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的色]，加入 PAN 3 滴，用 0.05mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由蓝紫色至绿色为终点。

3.1.4 计算

镀液中含硫酸铜的量按下式计算：

$$\rho_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \times 250}{V_{镀液}} (g/L)$$

式中： c_{EDTA} ——EDTA 标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

V_{EDTA} ——滴定消耗 EDTA 标准溶液毫升数，mL；

$V_{镀液}$ ——所取镀液毫升数，mL。

3.1.5 附注

指示剂不要多加，否则终点不明。

3.2 硫酸的测定

3.2.1 方法摘要

根据酸碱滴定原理，以甲基橙为指示剂指示终点的到达。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 甲基橙指示剂（0.1%）

0.1g 甲基橙溶解于 100mL 热水中。如有不溶物应过滤。

3.2.2.2 氢氧化钠标准溶液（1mol/L）

（1）配制

称取氢氧化钠 40g，以冷沸水溶解于烧杯中，待溶液澄清并稍冷后，以冷沸水稀释至 1L。

（2）标定

称取 6g 于 110~120℃ 烘干 2h 的分析纯邻苯二甲酸氢钾，称准至 0.0001g，溶于 80mL 冷沸水中，加 2 滴酚酞指示剂（10g/L），用配制好的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色，同时作空白试验。

（3）计算

氢氧化钠标准溶液浓度按下式计算：

$$c_{NaOH} = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.2042}$$

式中： c_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

m ——邻苯二甲酸氢钾之质量，g；

V_1 ——氢氧化钠溶液之用量，mL；

V_2 ——空白试验氢氧化钠溶液之用量，mL；

0.2042 ——与 1.00mL 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

3.2.3 分析方法

用移液管吸镀液 10.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 100mL 及甲基橙 2 滴，以 1mol 氢氧化钠标准溶液滴定至试液由红转橙黄色为终点。

3.2.4 计算

镀液中硫酸含量按下式计算：

$$\rho_{H_2SO_4} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \times 98}{2V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： c_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

V_{NaOH} ——滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数，mL；

$V_{镀液}$ ——所取镀液毫升数，mL。

4 废弃物管理：

4.1 化验室废弃物分类：化验室人员应将所有的垃圾进行分类，确保危险废弃物、可回收废弃物、不可回收废弃物分类放置，各类废弃物按《固体废弃物控制程序》进行处理。

4.2 试验废液、废水分类处理排放：

每日何氏槽试验后的镀液倒回车间相应的镀液中；金、电泳镀液分析后取样镀液倒回车间相应的镀液中，其他镀液分析后按分类倒入废水回收桶内集中处理；实验清洗用具产生的废水、盐雾试验产生的废水应确保流入电镀废水处理系统内；日常新工艺试验，废水取样检测后的样液要分类倒入废水回收桶内集中处理，定期将回收桶中的废水分类倒入废水处理系统；实验废气通过抽风装置，直接排放到室外。

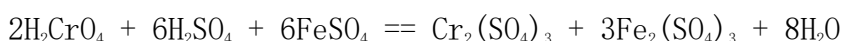
4 镀铬溶液

分析成分：铬酐、三价铬及硫酸。

4.1 铬酐的测定

4.1.1 方法摘要

在硫酸溶液中，六价铬被亚铁还原为三价铬：



以苯基代邻氨基苯甲酸（PA 酸）指示反应终点。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 硫酸（1+1）

在搅拌下将 250mL 浓硫酸缓慢倒入盛有 250mL 蒸馏水的烧杯中。

4.1.2.2 硫酸（20%）

在搅拌下将 110mL 浓硫酸缓慢倒入盛有 500mL 蒸馏水的烧杯中，并稀释至 1000mL。

4.1.2.3 磷酸

4.1.2.4 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂

称 0.14g 苯基代邻氨基苯甲酸溶于 2.5mL 5% 碳酸钠溶液中，以水稀释至 125mL。

4.1.2.5 重铬酸钾标准溶液 [c(K₂Cr₂O₇)=0.1mol/L]

准确称取 29.421g 于 120℃ 干燥至恒重的分析纯重铬酸钾，通过一只洁净的小漏斗定量转移至 1000mL 容量瓶内，待完全溶解后，稀释至刻度，混合均匀。

4.1.2.6 硫酸亚铁铵标准溶液（0.1mol/L）

（1）配制

称取 40g 硫酸亚铁铵 [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O] 溶于 300mL 硫酸溶液（20%）中，加 700mL 水，摇匀。如有浑浊，应过滤。本标准溶液每次使用前标定。

（2）标定

吸取 5.00mL 配制好的重铬酸钾标准溶液 [c(K₂Cr₂O₇)=0.1mol/L] 于 250mL 锥形瓶中，加 70mL 水及 20mL 硫酸（1+1），磷酸 2mL。加入苯基代邻氨基苯甲酸指

示剂 4 滴，溶液呈紫红色，以配制好的硫酸亚铁铵溶液

{ $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1 \text{ mol/L}$ } 滴定至溶液紫红色转绿色为终点。

(3) 计算

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{3}{V_{\text{Fe}^{2+}}} (\text{mol/L})$$

式中： $c_{\text{Fe}^{2+}}$ ——硫酸亚铁铵标准溶液物质的量浓度，mol/L；

$V_{\text{Fe}^{2+}}$ ——滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，mL；

4.1.3 分析方法

取 5.00mL 镀液于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度并摇匀。吸取此稀溶液 5.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 75mL、硫酸（1+1）10mL、磷酸 1mL，加苯基代邻氨基苯甲酸指示剂 3 滴，以硫酸亚铁铵标准溶液

{ $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1 \text{ mol/L}$ } 滴定至溶液由紫红色转变成绿色为终点。

4.1.4 计算

镀铬液中铬酐含量按下式计算：

$$\rho_{\text{CrO}_3} = \frac{20 \times c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{1(\text{Fe}^{2+})} \times 100}{3V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： $c_{\text{Fe}^{2+}}$ ——硫酸亚铁铵标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

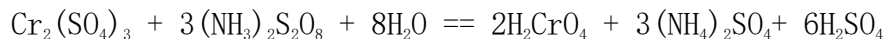
$V_{\text{Fe}^{2+}}$ ——滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——所取镀液的毫升数，mL。

4.2 三价铬的测定

4.2.1 方法摘要

三价铬在酸性溶液中，在硝酸银接触下，以过硫酸铵氧化成六价铬。



然后测定总铬，从总铬中减去六价铬，即得三价铬量。硝酸银对氧化反应起催化作用，过量的过硫酸铵经煮沸后完全分解。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 硫酸（1+1）

4.2.2.2 磷酸

4.2.2.3 硝酸银（1%）

4.2.2.4 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂（同 4.1.2.4）

4.1.2.5 硫酸亚铁铵标准溶液（0.1mol/L）（同 4.1.2.6）

4.1.2.6 过硫酸铵（固体）

4.2.3 分析方法

取 5.00mL 镀液于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度并摇匀。吸取此稀溶液 5.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 75mL、硫酸（1+1）10mL、磷酸 1mL、硝酸银（1%）10mL 及过硫酸铵 2g，煮沸至冒大气泡 2min 左右，冷却。加苯基代邻氨基苯甲酸指示剂 3 滴，以硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{mol/L}\}$ 滴定至溶液由紫红色转变成绿色为终点。

4.2.4 计算

镀铬液中三价铬含量按下式计算：

$$\rho_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{20 \times c_{\text{Fe}^{2+}} [V_{2(\text{Fe}^{2+})} - V_{1(\text{Fe}^{2+})}] \times 52}{3V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： $c_{\text{Fe}^{2+}}$ ——硫酸亚铁铵标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

$V_{2(\text{Fe}^{2+})}$ ——滴定总铬时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，mL；

$V_{1(\text{Fe}^{2+})}$ ——滴定铬酐时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——所取镀液的毫升数，mL。

4.3 硫酸的测定

4.3.1 方法摘要

硫酸根和氯化钡生成不溶于水的硫酸钡沉淀，但铬酸根也和钡生成不溶于水的铬酸钡沉淀干扰测定。本法用乙醇先将铬酸根还原成三价铬，然后加入氯化钡，使硫酸根沉淀。生成硫酸钡后，使溶解于氨性的 EDTA 溶液中，过量的 EDTA 以锌标准溶液回滴，以铬黑 T 指示，根据 EDTA 和锌标准溶液的量即可计算出镀液中硫酸的含量。

4.3.2 试剂

4.3.2.1 氯化钡溶液（10%）（同 2.3.2.1）

4.3.2.2 乙醇混合液

以一体积乙醇、一体积浓盐酸和一体积冰醋酸混合而成。

4.3.2.3 缓冲溶液 (pH=10) (同 1.1.2.1)

4.3.2.4 铬黑 T 指示剂 (5g/L) (同 1.1.2.2)

4.3.2.5 锌标准溶液 (0.05mol/L) (同 1.1.2.4)

4.3.2.6 EDTA 标准溶液 (0.05mol/L) (同 1.1.2.5)

4.3.3 分析方法

移取镀液 10.00mL 于 400mL 烧杯中, 加水 100mL、乙醇混合液 40mL, 煮沸 10min, 趁热在不断搅拌下, 缓缓加入氯化钡 10mL, 煮沸 1min, 在保温下放置 1h。用紧密滤纸过滤, 以热水洗涤沉淀数次至洗涤水无绿色。将沉淀及滤纸投入原烧杯中, 加水 100mL、氨水 10mL, 加入 25.00mLEDTA 标准溶液 (0.05mol/L), 加热至 60~70℃, 搅拌使沉淀完全溶解。冷却后, 加缓冲溶液 (pH=10) 5mL 及 5 滴铬黑 T, 以 0.05mol/L 锌标准溶液滴定至溶液由纯蓝色变紫红色为终点。

4.3.4 计算

镀铬溶液中硫酸的含量按下式计算:

$$\rho_{H_2SO_4} = \frac{(c_{EDTA} \cdot 2500 - c_{Zn^{2+}} \cdot V_{Zn^{2+}}) \times 98}{V_{镀液}} (g/L)$$

式中: c_{EDTA} ——EDTA 标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

$c_{Zn^{2+}}$ ——锌标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

$V_{Zn^{2+}}$ ——滴定消耗锌标准溶液的毫升数, mL;

$V_{镀液}$ ——所取镀液的毫升数, mL。

5 镀镍溶液

分析成分： $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、硼酸。

5.1 镍的测定

5.1.1 方法摘要

在氨性溶液中，镍与 EDTA 定量络合滴定。滴定时，以紫脲酸铵为指示剂，终点由棕黄色变紫色。

5.1.2 试剂

5.1.2.1 缓冲溶液（ $\text{pH}=10$ ）（同 1.1.2.1）

5.1.2.2 紫脲酸铵指示剂：

称取 1.0g 紫脲酸铵及 200g 干燥的氯化钠，混匀，研细。

5.1.2.3 EDTA 标准溶液（ 0.05mol/L ）（同 1.1.2.5）

5.1.3 分析方法

用移液管吸镀液 1.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 80mL 及缓冲溶液 10mL，加入紫脲酸铵约 0.1g，以 0.05mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由棕黄色转亮紫色为终点。

5.1.4 计算

镀液中含镍量按下式计算：

$$\rho_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \times 280.8}{V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： c_{EDTA} ——EDTA 标准溶液之物质的量浓度， mol/L ；

V_{EDTA} ——滴定消耗 EDTA 标准溶液的毫升数， mL ；

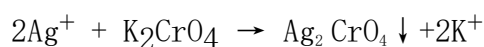
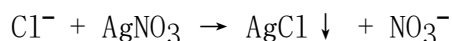
$V_{\text{镀液}}$ ——所取镀液的毫升数， mL 。

5.2 氯化钠的测定

5.2.1 方法摘要

氯离子和硝酸银定量生成氯化银沉淀，滴定时以铬酸钾为指示剂。在近中性溶液中，铬酸钾和硝酸银生成红色铬酸银沉淀，但铬酸银的溶解度较氯化银为大，当氯化银沉淀完全后，稍微过量的硝酸银，即和铬酸钾生成红色铬酸银沉淀，指

示反应终点。



由于铬酸银溶解于酸，因此滴定时溶液的 pH 值应保持在 4.0~7.0 之间。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 铬酸钾溶液（饱和）

5.2.2.2 硝酸银标准溶液（0.1mol/L）（同 1.2.2.2）

5.2.3 分析方法

用移液管吸取镀液 5.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、3~5 滴饱和铬酸钾溶液，用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液滴定至最后一滴硝酸银使生成的白色沉淀略呈淡红色为终点。

5.2.4 计算

镀液中氯化钠含量按下式计算：

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \times 58.5}{V_{\text{镀液}}} (\text{g/L})$$

式中： c_{AgNO_3} ——硝酸银标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

V_{AgNO_3} ——滴定消耗硝酸银标准溶液的毫升数，mL；

$V_{\text{镀液}}$ ——吸取镀液的体积，mL。

5.3 硼酸的测定

5.3.1 方法摘要

在微酸性溶液中，加入一定量 EDTA（与滴定锌的毫升数相同），然后加入含有较多羟基的有机物与硼酸生成较强的络合酸，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

滴定时，溶液中加入柠檬酸钠以防止镍生成氢氧化镍沉淀。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 甘油混合液

称取柠檬酸钠 60g 溶于少量水中，加入甘油 600mL，再加入 2g 酚酞（溶于少量温热乙醇）加水稀释至 1L。

5.3.2.2 NaOH 标准溶液 (0.1mol/L) (同 1.3.2.5)

5.3.3 分析方法

吸取 2.00mL 镀液于 100mL 锥形瓶中, 加水 9mL, 加甘油混合液 25mL, 摇匀, 以 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由淡绿变灰蓝色为终点。

5.3.4 计算

镀液中硼酸含量按下式计算:

$$\rho_{H_3BO_3} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \times 61.8}{V_{镀液}} (g/L)$$

式中: c_{NaOH} —— 氢氧化钠标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

V_{NaOH} —— 滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数, mL;

$V_{镀液}$ —— 吸取镀液的体积, mL。

5.3.5 附注

为了得到正确的结果, 镀液的酸度应保持在 pH=5.0~5.5 之间, 如果不在
此范围内, 要经过调整后再取样。

项目名称	项目三 全自动氧化铜生产线的原理和运营	项目编号	3	
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1、了解高纯氧化铜的概况 2、熟悉氧化铜的全自动生产线流程 3、掌握氧化铜的清洁生产工艺			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	高纯氧化铜的概况	让学生充分了解高纯氧化铜的概况。	企业老师师讲授、同学们查找资料，师生讨论，学生实践。	
	氧化铜的全自动生产线	让学生充分了解高纯氧化铜全自动生产线的现状。		
	氧化铜的清洁生产工艺	让学生参与到氧化铜情节生产工艺的运营中。		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。			
分组要求	无			
其它要求	课程结束每位学生需提交一份学习总结，学习总结应含有本次项目内容。			

项目三 全自动氧化铜生产线的原理和运营

一、岗位任务安排与执行

企业校区的合作企业根据企业发展规划、岗位要求和学生特性，安排学生于适当岗位任务进行实践学习。

二、相关知识

任务一 高纯氧化铜的概况

高纯氧化铜由于其优异的物理和化学性质而具有许多潜在的应用，包括催化和气体传感器的研究领域。更高级的应用，如太阳能电池、发光二极管、光催化剂、电化学、电致变色器件等，可能是氧化铜纳米结构材料的研究领域。此外，纳米结构的高纯度氧化铜可用于多种应用以去除无机污染物，并可用作制造纳米器件的潜在组件。

高纯氧化铜还被广泛用于抗菌应用。它被证明是有效的杀生物剂，能够杀死革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌，还可以作为制备抗菌纺织品的材料，浸渍在棉或聚酯织物中，对各种微生物和病毒显示出良好的杀菌效果。高纯氧化铜纳米粒子的细胞毒性对粒度的依赖性在文献中已有报道。

高纯氧化铜在电池领域的应用原理主要是提高电池的性能和稳定性。在铅酸电池中，氧化铜可以作为正极材料中的添加剂，能够提高电池的容量。当氧化铜与铅酸电池中的正极材料反应时，会生成一层致密的氧化铜膜，能够提高正极材料的导电性和电化学活性，从而增加电池的电荷储存能力。

高纯氧化铜在电子、信息通讯、新能源等行业的迅猛发展下，其需求量逐年递增。在光伏产业中，氧化铜作为主要消费领域，需求量极大。此外，电线电缆、塑料助剂、电子器件、橡胶制品等领域对氧化铜的需求也在不断增加。在全球范围内，氧化铜市场主要集中在亚太地区，尤其是中国、日本、韩国等国家和地区的需求量最大。

未来随着新兴应用市场的拓展，氧化铜的需求量还将进一步增长。据有关部门预测，未来 5 至 10 年，全球电子级氧化铜粉市场需求量将稳步增长。目前全球氧化铜行业的产能主要集中在中国、美国、东南亚等地。中国是全球最大的氧化铜生产国，其氧化铜加工产能已经超过 25 万吨/年。同时，近年来，国内氧化铜产业规模不断扩大，新企业不断加入。因此，中国氧化铜市场的竞争压力很大，

新企业要拓展自己的市场份额，需要在技术研发、品质提高等方面提升自身实力。

总体来说，高纯氧化铜的市场前景广阔，随着科技的进步和新应用领域的拓展，其需求量将持续增长。但同时，市场竞争也将变得更加激烈，新企业需要不断提升自身的技术实力和产品质量以适应市场的变化。

任务二 氧化铜的全自动生产线

光华科技自 2008 年开始在国内推出高纯氧化铜，是国内最早推出应用于 PCB 领域的企业之一，以其优良的品质迅速赢得市场，并取得良好口碑。在 PCB 领域，光华科技已与全球多家知名标杆客户达成长期战略合作关系，并获得非常高的肯定与认可。2014 年，光华科技通过自主研发设计，建成国内首条氧化铜全自动化生产线，采用先进的设备、数字化的管理系统和严格的质量控制流程，以高纯电解铜为原料，保证产品纯度及品质稳定。氧化铜的生产流程图如下图 1。



图 1 深入学习粉状氧化铜生产流程

粉状氧化铜全自动生产线通常包括以下主要设备和环节：

配料系统：根据生产氧化铜的配方，将所需的原料和试剂加入到系统中。

混合系统：将配料系统加入的原料和试剂进行混合，使得混合物均匀一致。

煅烧系统：将混合物送入煅烧炉中进行高温煅烧，使得混合物发生化学反应，得到氧化铜。

粉碎系统：将煅烧后得到的氧化铜进行破碎和粉碎，使得其粒度分布更加均匀。

筛分系统：将粉碎后的氧化铜进行筛分，去除其中的杂质和不合格的颗粒。

包装系统：将筛分后合格的氧化铜进行包装，以备后续使用。

在整个生产线中，自动化控制系统非常重要，它可以确保生产过程中的温度、压力、流量等参数得到精确控制，从而提高产品质量和生产效率。同时，为了保证生产线的正常运行和产品质量，需要进行定期的维护和保养。

任务三 氧化铜的清洁生产工艺

一、背景技术

柔性印制电路（FPC）是以聚酰亚胺或聚酯薄膜为基材制成的一种具有高度可靠性、绝佳的可挠性印刷电路。随着微电子技术的飞速发展，印刷电路板向多层化、积层化、功能化和集成化方向迅速的发展，促使印刷电路设计大量采用微小孔、窄间距、细导线进行电路图形的构思和设计，FPC 由于拥有特殊的功能而将被越来越广泛的使用，也将成为未来印制电路板的一个趋势。柔性印制电路板制造技术难度较高，常规的垂直电镀工艺已不能满足高质量、高可靠性互连孔的技术要求，于是产生了水平电镀技术。目前 FPC 业界对水平电镀酸铜体系中铜离子的补充主要依靠氧化铜粉来完成，而该工艺需要的氧化铜粉必须具有很高的活性，且能在电镀液体系中快速溶解。

关于氧化铜的制备方法，不少科技文献和专利文献都有涉及。氧化铜常规的制备方法是 将硫酸铜或硝酸铜等可溶性铜盐与沉淀剂，如碳酸钠、碳酸氢钠等在一定温度条件下反应，使可溶性铜盐转变为碱式碳酸铜固体，碱式碳酸铜固体经过洗涤、煅烧分解为氧化铜。常规制备方法由于铜源杂质高，已经不适应于现在高端的 FPC 电镀要求。

申请号为 201410550840.5 的中国发明专利申请，公开了一种活性氧化铜粉的制备方法，该方法是以铜板为原料，通过氨浸法制备铜氨络合溶液，再通过精密过滤，采用微负压蒸发得到碱式碳酸铜，然后经低温煅烧得到活性氧化铜粉产品。由该方法制备出的氧化铜具有产品活性高、纯度高的特点，但该方法没有对投入的药剂进行综合循环利用，生产成本低，缺乏市场竞争力。

申请号为 201210068019.0 的中国发明专利申请，公开了一种溶解铜制备氧化铜的方法，该方法是将铜、氨水，以及粉末状的碳酸氢铵或碳酸铵或碳酸氢铵和碳酸铵的混合物投入到反应容器中，不断搅拌的同时通入空气或氧气，进行反

应，同时，设置循环装置将从反应容器中挥发的氨气和二氧化碳回收后重新送至反应容器中参与反应，当升高温度体系压强不再变化时，结束反应，将反应体系中未溶解的铜除去，过滤，保留滤饼，洗涤，在温度 500℃-700℃下烧结得到氧化铜。虽然该方法在碳酸氢氨溶解铜过程中对碳酸氢铵分解时产生的氨气、二氧化碳进行回收利用，但其回收的办法是利用吸收剂吸收挥发性气体，再加热吸收剂使挥发性气体逸出，这种循环利用的过程需要再次加热，需要消耗能源，不符合环保的要求；另外，铜溶解后形成的铜氨络合溶液中还含有大量的氨和二氧化碳，该方法也没有进行回收利用，而且含有铜离子、少量氨的滤液被作为废水直接排掉，不仅浪费，对环保压力也会很大。

二、工艺流程：

为解决以上存在的问题，本发明的目的是提供一种电子级高纯氧化铜的清洁生产工艺，该工艺能对所加入的化学药剂及水进行循环利用。

为实现以上目的，本发明的电子级高纯氧化铜的清洁生产工艺，依次包括如下步骤：

- 1、通过配液装置连续配制碳氨体系溶液，其中 $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比例为 1:1.3-2:17-20；
- 2、将碳氨体系溶液投入到预先装有金属铜的反应容器中，在微负压环境下不断吸入空气、氧气或臭氧，保持反应体系温度 $\leq 60^\circ\text{C}$ ，待碳氨体系溶液的铜浓度达到 80-140g/L 时，关闭负压；
- 3、将铜氨液过滤至脱氨反应釜，加入聚丙烯酸钠，搅拌均匀后在减压环境下加热至 $60-80^\circ\text{C}$ 下脱氨，聚丙烯酸钠以铜氨滤液的体积 0.2-0.6g/L 的量加入，脱氨过程收集氨水；
- 4、将步骤 3 脱氨后得到的碱式碳酸铜通过离心机进行固液分离，得到滤饼和含铜清液，含铜清液收集；
- 5、滤饼在 $350-600^\circ\text{C}$ 下煅烧 1-5 小时，得到电子级高纯氧化铜，同时收集煅烧过程产生的二氧化碳和水蒸汽；

三、技术要点：

上述步骤 3 收集到的氨水、步骤 4 收集到的含铜清液、步骤 5 收集到的二氧化碳和水蒸汽被送至步骤 1 的配液装置中直接作为原料配制碳氨体系溶液，其中的含铜清液作为水使用；

步骤（1）的碳氨体系溶液配制是先往配液装置中注入氨水，然后通入二氧化碳，再以水喷淋配制，且该过程是一个连续闭合的操作过程。

上述步骤（5）收集到的水蒸汽经除尘后与二氧化碳由风机送入配液装置。为了使加入的化学药剂更好被利用。

上述步骤（2）溶铜过程中挥发的氨气由风机送入配液装置形成闭合操作的一部分，进行循环利用。

上述步骤（2）的微负压是在大气压-0.01 至-0.02Mpa 之间。

上述步骤（3）的减压是在大气压-0.03 至-0.08Mpa 之间。

为了更进一步减少环境污染，上述各步骤因气密性问题而产生的微量氨气由集气罩统一回收，回收后再由稀酸喷淋液循环喷淋吸收，得到分析纯的铵盐。

上述稀酸喷淋液优选硫酸、硝酸或醋酸，更优选稀硫酸。

本发明的电子级高纯氧化铜的清洁生产工艺，以金属铜为原料，采用氨浸法制备铜氨络合溶液，通过脱氨、过滤，得到碱式碳酸铜，再经煅烧得到电子级高纯氧化铜，而碳氨体系溶液采用一定比例的氨水、二氧化碳和水配置，使得整个工艺过程各步骤收集到的氨、二氧化碳和含铜清液无需处理就能直接循环使用，不仅节约成本，而且能达到节能减排、减少环境污染的目的。本发明的生产工艺，工艺流程短、能耗低、生产环境友好，得到的产品纯度高、活性高，粒径可控，特别适合 FPC 业界对水平电镀酸铜体系中铜离子的质量要求。

四、具体实施方式

实施例 1

（1）配制碳氨体系溶液：首次往配液装置中注入 25%氨水 2520g，缓缓通入二氧化碳 1100g，并以纯水喷淋配制，消耗纯水 6125g，整个配制过程保持三种物料的摩尔比 1:1.3-2:17-20 范围内；

（2）在不锈钢反应釜中加入 10kg 金属铜(过量)，将所配制的碳氨体系溶液 20L 投入反应釜中，然后开启负压循环泵，在-0.01 至-0.02Mpa 下吸入空气，3-4 小时后（时间不是恒定值，视吸入空气的流量决定），停止负压循环泵，溶铜

反应结束，剩余金属铜 9.2kg，溶出铜 0.8kg，铜液浓度为 100g/L，溶解过程挥发的氨气通过风机送至配液装置中再利用；

(3) 铜液过滤至脱氨反应釜中，快速搅拌，加入聚丙烯酸钠 6g，搅拌均匀后在 -0.03 至 -0.08Mpa 条件下加热脱氨，收集到的氨水被送至配液装置；

(4) 固液分离，收集含铜清液，得到碱式碳酸铜 1.6kg，含铜约 50%，含铜清液被送至配液装置中；

(5) 碱式碳酸铜在 450℃ 下煅烧 4 小时，得到氧化铜成品 0.99kg，煅烧过程产生的水蒸汽经除尘后与二氧化碳通过风机送至配液装置中。

实施例 2

(1) 配制碳氨体系溶液：（连续配制）往配液装置中以一定流量注入回收氨水 6250g，补充 25%氨水 1070g，同时缓缓通入二氧化碳 655g，并以回收的含铜清液和纯水喷淋配制，消耗含铜清液 2480g，纯水 100g，整个配制过程通过控制流量保持三种物料的摩尔比 1:1.3-2:17-20 范围内；

(2) 投入实施例 1 剩余的金属铜 9.2kg，将所配制的碳氨体系溶液 20L 投入反应釜中，然后开启负压循环泵，在 -0.01 至 -0.02Mpa 下吸入氧气，2-4 小时后（时间不是恒定值，视吸入氧气的流量决定），停止负压循环泵，溶铜反应结束，剩余电解铜 8.36kg，溶出铜 0.84kg，铜液浓度约为 100g/L，溶解过程挥发的氨气通过风机送至配液装置中再利用；

(3) 铜液过滤至脱氨反应釜中，快速搅拌，加入聚丙烯酸钠 10g，搅拌均匀后在 -0.03 至 -0.08Mpa 条件下加热脱氨，收集到的氨水溶液被送至配液装置；

(4) 固液分离，收集含铜清液，并得到碱式碳酸铜 1.68kg，含铜约 49%含铜清液被送至配液装置中；

(5) 碱式碳酸铜在 400℃ 下煅烧 4 小时，得到氧化铜成品 1.05kg，煅烧过程产生的水蒸汽经除尘后与二氧化碳通过风机送至配液装置中。

实施例 3

(1) 配制碳氨体系溶液：（连续配制）以一定流量往配液装置中注入回收氨水 8580g，补充 25%氨水 170g，同时以一定流量通入二氧化碳 435g，并以回收的含铜清液和纯水喷淋配制，消耗含铜清液 994g，纯水 100g，整个配制过程通过控制流量保持三种物料的摩尔比 1:1.3-2:17-20 范围内；

(2) 投入实施例 2 剩余的金属铜 8.36kg, 将所配制的碳氨体系溶液 20L 投入反应釜中, 然后开启负压循环泵, 在-0.01 至-0.02Mpa 下吸入空气, 3-4 小时后(时间不是恒定值, 视吸入空气的流量决定), 停止负压循环泵, 溶铜反应结束, 剩余电解铜 7.54kg, 溶出铜 0.82kg, 铜液浓度约为 100g/L, 溶解过程挥发的氨气通过风机送至配液装置中再利用;

(3) 铜液过滤至脱氨反应釜中, 快速搅拌, 加入聚丙烯酸钠 10g, 搅拌均匀后在-0.03 至-0.08Mpa 条件下加热脱氨, 收集到的氨水溶液被送至配液装置;

(4) 固液分离, 收集含铜清液, 并得到碱式碳酸铜 1.67kg, 含铜约 49%, 含铜清液被送至配液装置中;

(5) 碱式碳酸铜在 500℃下煅烧 3 小时, 得到氧化铜成品 1.02kg, 煅烧过程产生的水蒸汽经除尘后与二氧化碳通过风机送至配液装置中。

实施例 4

(1) 配制碳氨体系溶液: (连续配制) 以一定流量往配液装置中注入回收氨水 7994g, 补充 25%氨水 160g, 同时以一定流量通入二氧化碳 405g, 并以回收的含铜清液和纯水喷淋配制, 消耗含铜清液 920g, 纯水 100g, 整个配制过程通过控制流量保持三种物料的摩尔比 1:1.3-2:17-20 范围内;

(2) 投入实施例 (3) 剩余的金属铜 7.54kg, 将所配制的碳氨体系溶液 20L 投入反应釜中, 然后开启负压循环泵, 在-0.01 至-0.02Mpa 下吸入臭氧, 1-3 小时后(时间不是恒定值, 视吸入臭氧的流量决定), 停止负压循环泵, 溶铜反应结束, 剩余电解铜 6.78kg, 溶出铜 0.76kg, 铜液浓度约为 100g/L, 溶解过程挥发的氨气通过风机送至配液装置中再利用;

(3) 铜液过滤至脱氨反应釜中, 快速搅拌, 加入聚丙烯酸钠 8g, 搅拌均匀后在-0.03 至-0.08Mpa 条件下加热脱氨, 收集到的氨水溶液被送至配液装置;

(4) 固液分离, 收集含铜清液, 并得到碱式碳酸铜 1.52kg, 含铜约 50%, 含铜清液被送至配液装置中。

(5) 碱式碳酸铜在 550℃下煅烧 5 小时, 得到氧化铜成品 0.95kg, 煅烧过程产生的水蒸汽经除尘后与二氧化碳通过风机送至配液装置中。

上述各步骤因气密性问题而产生的微量氨气由集气罩统一回收, 回收后的微量氨气再由硫酸、硝酸或醋酸循环喷淋吸收, 得到分析纯的铵盐。

对上述实施例 1-4 得到氧化铜产品进行含量和纯度测试，其含量（氧化铜计） \geq 99.5%，杂质元素 $\text{Ca} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Zn} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Ni} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Fe} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Mg} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Pb} \leq 5\text{ppm}$, $\text{Mn} \leq 2\text{ppm}$,

项目名称	项目四 水环境监测		项目编号	4
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	<p>1. 通过水环境监测实践，进一步让学生巩固课本所学知识，进一步掌握水环境监测中各环境污染因子的水样采集与分析方法、误差分析、数据处理等技能。</p> <p>2. 通过对水质监测，掌握水环境质量现状，并判断水环境质量是否符合国家有关环境标准的要求。</p> <p>2. 培养学生的团结协作精神和实践操作技能、综合分析问题的能力。</p>			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	水环境现状调查和资料收集	训练学生水环境现状调查和资料收集的信息搜索整理能力	企业老师指导实践	
	水环境监测项目确定和范围确定	训练学生设计水环境监测项目确定和范围确定的科学性		
	监测点布设、监测时间和采样方法	训练学生设计监测点布设、监测时间和采样方法的科学性		
	样品的保存和运输	掌握水环境采样的保存和运输方法。		
	分析项目的方法确认与数据处理	掌握四个重要指标蒸发性、抗爆性、安定性和腐蚀性及其评定分指标的关键实验步骤与细节		重点与难点

	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。			
分组要求	无			
其它要求	课程结束每位学生需提交一份学习总结，学习总结应含有本次项目内容。			

项目四 水环境监测

【任务目标】

水环境监测工作程序主要包括以下内容：受领任务——明确目的——现场调查——方案设计——采集样品——运送保存——分析测试——数据处理——综合评价等内容，最后编写监测报告，并按规定程序报出。

一、监测资料的收集

水环境现状调查和资料收集，除调查收集区域周围水污染排放情况外，还须了解这些企业的排污情况，周边河流、湖泊水体的用途和有关水污染源及有关接纳水体的情况等。主要包括以下几个方面。

- ① 河流湖泊水体的功能，水中含的物质大致情况。
- ② 调查河流湖泊周边企业类型、污水去向，排水量。
- ③ 调查河流湖泊周边污水处理厂水质处理情况，排水量。
- ④ 调查周边土地功能、农药化肥施用情况。
- ⑤ 调查周边人民群众健康情况。

二、水环境监测项目确定和范围确定

1. 监测项目：水质监测项目可分为水质常规项目、特征污染物和水域敏感参数。水质常规项目可根据生活区等排放到水体中的污染物来选取。监测项目根据

规定的水质要求和有毒物质确定。

水环境检测的项目包括多个方面，一般可以分为物理和化学两个方面：物理性质：这包括水位、流速、水温、气温、气压、光照强度等参数。化学成分：包括水中溶解氧、化学需氧量、总有机碳、总磷、总氮、氨氮、硝酸盐等指标。

2. 监测范围：地表水监测范围必须包括生活区排水对地表水环境影响比较明显的区域，应能全面反映与地表水有关的基本环境状况。一般来说以下的地方需要检测水环境：

① 商业和家庭用水：水质会影响水生动物赖以生存的环境，如氧含量、光合作用等都会影响水质，水生生物会因为水质的变化作为繁殖或迁移的指标，因此实时监控才能常握水质的各项参数，来应对商业和家庭的需要，并确保维持最佳的水质条件。

② 公共环境：像学校、医院、大型超市的公共建筑里必须按照国家规定的标准进行水质检测和定期监测。

③ 风险环境：若是湖泊水，河道水，地表水，会流经化学工厂或者是城市，就非常有必要测试地下水和地表水的水质。这样才可以防止水源受到污染流入到相应的供水中。

同时，气候变化正在影响我们的供水。水可以吸收空气中大量的物质，所以气候变化对水质的影响更为复杂。从而也体现出，水质监测对于确定我们供水环境中发生变化是有用的。

总的来说，水质监测是非常必要的，我们应该在生活中积极做到节约用水，保护水资源。

三、监测点布设、监测时间和采样方法

1. 监测点布设：根据监测目的和监测项目设置监测断面和采样点，并结合水域类型、水文、气象、环境等自然特征，综合诸多方面因素提出布点方案，在研究和论证的基础上确定。

2. 监测时间与频率：监测目的和水体不同，监测的频率往往也不相同。通过对进行监测的河流和湖泊的水质、水文调查，对所有已选定的水质参数采样分析。各水质参数每天至少采一个样。对工厂企业、污水处理厂总废水排放口，可在每天不同时间采样 2-3 次。

2. 采样方法：根据监测项目确定是混合采样还是单独采样。采样器需事先按要求洗涤干净、沥干，采样前用被采集的水样洗涤 2~3 次。采样时应避免激烈搅动水体和漂浮物进入采样桶；采样桶桶口要迎着水流方向浸入水中，水充满后迅速提出水面，需加保存剂时应在现场加入。为特殊监测项目采样时，要注意特殊要求，如应用碘量法测定水中溶解氧，需防止曝气或残存气泡的干扰等。

四、样品的保存和运输

水样存放过程中，由于吸附、沉淀、氧化还原、微生物作用等，样品的成分可能发生变化，因此如不能及时运输和分析测定的水样，需采取适当的方法保存。较为普遍采用的保存方法有：控制溶液的 pH 值、加入化学试剂、冷藏和冷冻。

采取的水样除一部分现场测定使用外，大部分要运送到实验室进行分析测试。在运输过程中，为继续保证水样的完整性、代表性，使之不受污染，不被损坏和丢失，必须遵守各项保证措施。根据水样采样记录表清点样品，塑料容器要塞紧内塞、旋紧外塞；玻璃瓶要塞紧磨口塞，然后用细绳将瓶塞与瓶颈拴紧。需冷藏的样品，配备专门的隔热容器，放冷却剂。冬季运送样品，应采取保温措施，以免冻裂样瓶。

五、分析方法与数据处理

1. 分析方法：分析方法按国家环保局规定的《水和废水分析方法》进行。

2. 数据处理：监测结果的原始数据要根据有效数字的保留规则正确书写，监测数据的运算要遵循运算规则。在数据处理中，对出现的可疑数据，首先从技术上查明原因，然后再用统计检验处理，经经验验证后属离群数据应予剔除，以使测定结果更符合实际。

2. 分析结果的表示：水质监测分析结果可按下表进行统计。

4. 水质评价：目前我国颁布的水质标准主要有：地面水环境质量标准 (GB3838-2002)；生活饮用水卫生标准等。地面水环境质量标准适用于全国江河、湖泊、水库等水域。因此，学生根据监测结果，对照地面水环境质量标准，对河水进行评价，判断水质属于几级。推断污染物的来源，对污染物的种类进行分类，并提出改进的建议。

断面名称	污染因子	pH	SS	DO	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₃ -N
------	------	----	----	----	-------------------	------------------	--------------------

1	浓度/(mg/L)						
	超标倍数						
2	浓度/(mg/L)						
	超标倍数						
3	浓度/(mg/L)						
	超标倍数						
标准值							

项目名称	项目五 大气监测		项目编号	5
隶属课程	职岗位实践课			
教学目的	<p>1. 根据布点采样原则，选择适宜方法进行布点，确定采样频率及采样时间，掌握测定空气中 SO₂、NO_x 和 TSP 的采样和监测方法。</p> <p>2. 通过对环境空气中主要污染物进行定期或连续地监测，判断空气质量是否符合《环境空气质量标准》或环境规划目标的要求，为空气质量状况评价提供依据。</p> <p>2. 根据三项污染物监测结果计算空气污染指数（API），描述我校空气质量状况。</p>			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	监测资料的收集	训练学生大气监测资料收集的信息搜索整理能力	企业老师指导 实践	
	大气监测项目的确定和方法确认	训练学生设计大气监测项目的确定和方法确认的科学性		
	监测点布设、监测时间和采样方法	监测点布设、监测时间和采样方法		
	实验原理和步骤及数据记录与处理	掌握 SO ₂ 、NO _x 、TSP 的测定实验的关键步骤与细节		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成

考核方法	实践考核。
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。
分组要求	无
其它要求	

项目五 大气监测

【任务目标】

大气监测工作程序主要包括以下内容：受领任务——明确目的——调查研究——监测点布图分析——采集样品送——分析测试——数据处理——综合评价等内容，最后编写监测报告，并按规定程序报出。

【实践内容】

一、监测资料的收集

1. 对企业所要调查环境的周边污染源及其排污情况进行调查，如：燃烧产物为 CO、CO₂、SO₂. 排放方式以及污染物的来源等。

2. 气象资料的收集

二、大气监测项目的确定和方法确认

1. SO₂ 的测定：盐酸副玫瑰苯胺分光光度法；

2. NO_x 的测定：盐酸萘乙二胺分光光度法；

2. TSP 的测定：重量法；

三、监测点布设、监测时间和采样方法

1. 监测点布设：按功能区划分，采样点应设在整个监测区域的高中低三种不同污染物浓度的地方，综合诸多方面因素提出布点方案，在研究和论证的基础上确定。

2. 监测时间与频率：间断采样方法，采样一天，每个监测点每天采样三次。

2. 采样方法：采样点的周围应开阔，采样口水平线与周围建筑物高度的

夹角应不大于 30° 。二氧化硫，氮氧化物的采样高度 3-15m，以 5-10m 为宜。

四、实验原理和步骤及数据记录与处理

1、空气中 SO₂ 的测定

【实验原理】

空气中 SO₂ 被四氯汞钾吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，此络合物与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺发生反应，生成紫红色络合物，据其颜色深浅，用分光光度法测定。

【实验仪器】

- (1)多孔玻板吸收管；多孔玻板吸收瓶；
- (2)空气采样器（流量 0~1L/min）；
- (3)分光光度计。

【实验试剂】

- (1) 四氯汞钾吸收液（0.04mol/L）：称取 10.9g 氯化汞、6.0g 氯化钾和 0.07g 乙二胺四乙酸二钠盐，溶解于水，稀释到 1000ml。此溶液在密闭容器中贮存，可稳定 6 个月。
- (2) 甲醛溶液（2.0g/L）：量取 36%—38% 甲醛溶液 1.1ml，用水稀释到 200ml，临用时现配。
- (3) 氨基磺酸铵溶液（6.0g/L）：称取 0.60g 氨基磺酸铵溶解于 100ml 水中，临用时现配。
- (4) 盐酸副玫瑰苯胺贮备液（0.2%）：称取 0.20g 经提纯的盐酸副玫瑰苯胺，溶解于 100ml 1.0mol/L 的盐酸溶液中。
- (5) 盐酸副玫瑰苯胺使用液（0.016%）：吸取 0.2% 盐酸副玫瑰苯胺贮备液 20.00ml 于 250ml 容量瓶中，加入 3mol/L 磷酸溶液 200ml，用水稀释到标线。至少放置 24 方可使用。
- (6) 磷酸溶液（3mol/L）：量取 41ml 85% 的浓磷酸，用水稀释至 200ml。
- (7) 碘贮备液（0.10mol/L）：称取 12.7g 碘于烧杯中，加入 40g 碘化钾和 25ml 水，搅拌至全部溶解后，用水稀释至 1000ml，贮于棕色试剂瓶中。
- (8) 碘使用液（0.010mol/L）：量取 50ml 碘贮备液，用水稀释至 500ml，贮于棕色试剂瓶中。

(9) 淀粉指示剂 5g/L: 称取 0.5g 可溶性淀粉, 加 5ml 水调成糊状, 再加入 100ml 沸水, 继续煮沸, 直至透明, 冷却后使用。

(10) 碘酸钾标准溶液 (0.1000mol/L): 称取 2.5668g 碘酸钾, 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

(11) 硫代硫酸钠贮备液 (0.1mol/L): 称取 25g 硫代硫酸钠, 溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中, 加入 0.20g 无水碳酸钠, 贮于棕色瓶中, 放置一周后标定其浓度。标定方法: 精确量取 25.00mL ($c(1/6KIO_3)=0.1000\text{mol/L}$) 碘酸钾标准溶液, 于 250mL 碘量瓶中, 加入 75ml 新煮沸放冷的水, 再加入 3g 碘化钾及 10mL 1mol/L 盐酸, 摇匀后放于暗处静置 5min。用 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘, 至淡黄色, 再加 1mL 5g/L 淀粉指示剂, 呈蓝色, 再继续滴定至蓝色刚刚消失, 即为终点。记录硫代硫酸钠溶液的用量 (V, mL)。重复滴定一次, 两次滴定所用硫代硫酸钠溶液体积误差不超过 0.05mL。计算出硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度。

(12) 硫代硫酸钠使用溶液 (0.0100mol/L): 精确量取 100mL 经标定后的硫代硫酸钠标准储备液于 1L 容量瓶中, 用新煮沸放冷的水稀释至刻度。此溶液不稳定, 必须在临用前新配。

(13) 亚硫酸钠标准溶液: 称取 0.20g 亚硫酸钠及 0.010g 乙二胺四乙酸二钠, 将其溶解于 200mL 新煮沸并已冷却的水中, 轻轻摇匀。放置 2h 后标定。此溶液每毫升相当于含 320—400 μg 二氧化硫, 用碘量法标定出其准确的浓度。准确量取适量亚硫酸盐标准溶液, 用四氯汞钾溶液稀释成每毫升含 2.0 μg 二氧化硫的标准使用液。标定方法: 取两个碘量瓶 A、B, 分别加入 0.010mol/L 碘溶液 50.00mL。再在 A 瓶中准确加入 25mL 亚硫酸钠标准储备液, 在 B 瓶中加入 25mL 水 (空白滴定), 混匀后, 放置 5min 后, 用 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 分别加入 1mL 0.5% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色刚好退去, 即为终点。分别记录硫代硫酸钠溶液的用量。标液滴定和空白滴定各重复做一次, 两次滴定所用硫代硫酸钠溶液体积误差不超过 0.05ml。

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g/mL}) = 32000 * (B-A) * M / 25$$

式中: A——标液滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL);

B——空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL);

M——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 (mol/L) ;

25——亚硫酸钠标准储备溶液体积 (mL) ;

32000——1ml 1mol/L 的硫代硫酸钠溶液相当于二氧化硫的 μg 数。

【实验步骤】

(1) 标准曲线的绘制：取 6 支 10mL 具塞比色管，按下列参数和方法配制标准色列。

加入溶液	色列管编号					
2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 亚硫酸钠标准使用溶液 (mL)						
四氯汞钾吸收液 (mL)						
二氧化硫含量 (μg)						

在以上个比色管中加入 6.0g/L 氨基磺酸铵溶液 0.5mL，摇匀。再加入 2.0g/L 甲醛溶液 0.5mL 及 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺使用液 1.5mL，摇匀。当室温为 15~20℃ 时，显色 30min；室温为 20~25℃ 时。显色 20min；室温为 25~30℃ 时。显色 15min。用 1cm 比色皿，与 575nm 波长处，以水为参比，测定吸光度，试剂空白值不大于 0.050 吸光度。以吸光度对二氧化硫绘制标准线并计算各点的 SO_2 含量与其吸光度的比值，取各点的 SO_2 含量与其吸光度的比值，取各点计算结果的平均值作为计算因子 (Bs)。

(2) 采样：对吸收管进行编号，1、2、3、4 点分别编号 1、2、3、4。量取 5ml 四氯汞钾吸收液与多空玻璃吸收管内 (棕色)，通过塑料管连接在采样器上，在各采样点以 0.5L/min 流量采气 10~20L。采样完毕，避光封闭进出口，带回实验室供测定。

(3) 样品测定：将采样后的吸收液放置 20min 后，转入 10ml 比色管中，用少许水洗涤吸收管并转入比色管中，使其总体积为 5ml，在加入 0.5ml 6g/l 的氨基磺酸铵溶液，摇匀，放置 10min，以消除 NO_x 的干扰，以下步骤同标准线的绘制。

按下列式计算空气中 SO_2 浓度：

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = (A - A_0) * B_s / V_N$$

式中：A-样品溶液的吸光度；

A0-试剂空白溶液的吸光度；

Bs-计算因子（ug/吸光度）；

VN-换算成标准状况下的采样体积，L；

在测定每批样品时，至少要加入一个已知 SO₂ 浓度的控制样品同时测定，以保证计算因子的可靠性。空气中的二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，该络合物再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫色络合物，其颜色深浅与二氧化硫含量成正比。用最小二乘法计算出标准的回归方程式。其回归方程式为： $y=bx+a$ （y 为标准溶液的洗光度，x 为二氧化硫含量（ μg ），b 为回归方程的斜率，a 为回归方程的截距）。

SO₂ 标准曲线数据记录表

管号						
2.0ug/mL 亚硫酸钠标准溶液（mL）						
四氯化汞吸收液（mL）						
二氧化硫含量（ug）						
吸光度 A						
校准吸光度 A						
SO ₂ 含量/吸光度						

硫代硫酸钠储备液的标定数据记录

硫代硫酸钠标准溶液 V/mL	V 始 /mL	V 终 /mL	V 消耗 /mL	V 平均 /mL
第一次滴定				
第二次滴定				

亚硫酸钠标准溶液的标定数据记录

硫代硫酸钠标准溶液 V/mL	V 初	V 终	V 消	V 平
----------------	-----	-----	-----	-----

	始/mL	点/mL	耗/mL	均/mL
滴定亚硫酸钠标准溶液				
滴定空白溶液				

2. NO_x的测定：盐酸萘乙二胺分光光度法

【实验原理】

氮氧化物经过氧化管后，以二氧化氮形式吸收在溶液中形成亚硝酸，与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮化合物，根据颜色深浅，比色定量。

【试剂】

分析时使用国家标准的分析纯试剂和不含亚硝酸根的蒸馏水。水纯度的检验方法：吸收液的吸光度不得超过 0.005。

(1) N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液：称取 5.0g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐 [C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂·2HCl] 于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻线。此溶液贮于密闭棕色瓶中冷藏，可稳定存在三个月。

(2) 显色液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸 (NH₂C₆H₄SO₃H) 溶解于 200mL 热水中，冷至室温后转移至 1000 mL 容量瓶中，加入 50.0mLN-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液和 50mL 冰乙酸，用水稀释至刻线。此溶液贮于密闭的棕色瓶中，25℃ 以下暗处存放可稳定三个月。若呈现淡红色，应弃之重配。

(3) 吸收液：使用时将显色液和水按体积比 4:1 比例混合而成。

(4) 亚硝酸钠标准贮备液：称取 0.3750g 优级纯亚硝酸钠 (NaNO₂，预先在干燥箱内放置 4 小时)，溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 250 μgNO₂⁻ 贮于棕色瓶中于暗处存放，可稳定存在三个月。

(5) 亚硝酸钠标准溶液：吸取亚硝酸钠贮备液 10.00mL 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。每毫升含 2.5 μgNO₂⁻，在临用前配置。

【仪器】

三氧化铬-石英砂氧化管；多孔玻板吸收管（装 10ml 吸收液）；便携式空气采样器（流量范围 0--1L/min）；分光光度计。

【采样】

在一个多孔玻板吸收管中，加入 5mL 吸收液，进气口用尽量短的一小段乳胶管连接氧化管，以 0.25L/min 流量采样至吸收液呈浅玫瑰红色为止。在采样、样品运输及存放过程中都应采取避光措施。采样后，样品应尽快进行分析。

【操作步骤】

(1) 标准曲线的绘制：取 6 支 10mL 比色管，按下表配制标准色列，将各管溶液混匀于暗处放置 20min，（室温低于 20°C 时放置 40min 以上），用 1cm 比色皿于 540nm 波长处以水为参比，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的标准溶液中 NO₂-含量为横坐标，绘制标准曲线。

二氧化氮标准曲线记录表

管号	0	1	2	3	4	5
标准使用 (mL)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
水 (mL)	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0.00
显色液 (mL)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
吸光度						
校正后吸光度						
NO ₂ -浓度 (μg/mL)						

(2) 采样：量取 10mL 吸收液与多空玻璃吸收管内，通过塑料管连接在采样器上，在各采样点以 0.4L/min 的流量避光采样至吸收液呈微红色为止，记下采样时间，密封好采样管，带回实验室，日测定。若吸收液不变色，应延长采样时间，采样量应不少于 1L 再采样的同时，应测定采样现场的大气压和温度，并做好纪录。

(3) 样品的测定：采样后，放置于暗处 20min（室温低于 20°C 时放置 40min 以上）后，用水将吸收管中吸收液的体积补充至标线，混匀，将样品溶液移入 1cm 比色皿中，按绘制标准曲线的方法和条件测量试剂空白溶液和样品溶液的吸光度。

$$\text{空气中 NO}_X \text{ 的浓度: } C_{\text{NO}_X} = (A - A_0 - a) \cdot V / (b \cdot f \cdot V_0)$$

式中：CNO₂ ——空气中 NO₂ 的浓度（以 NO₂ 计），mg/m³；

A——样品溶液的吸光度；

A₀——试剂空白溶液的吸光度；

b、a——分别为标准曲线的斜率（吸光度·mL/μg）

V——采样用吸收液体积，10.00mL；

V₀——换算为标准状态下的采样体积

f——Saltzman 实验系数，0.88。

【注意事项】

(1) 配制吸收液时，应避免溶液在空气中长时间暴露，以防吸收空气中的氮氧化物。

(2) 日光照射能使吸收液显色，因此在采样、样品运输及存放过程中，都应采取避光措施。

(3) 氧化管适于在相对湿度为 30-70%时使用，当空气相对湿度大于 70%时，应勤换氧化管；小于 30%时，则在使用前，用经过水面的潮湿空气通过氧化管，平衡 1h。

2. 空气中总悬浮颗粒物（TSP）的测定：重量法

【实验原理】

以恒速抽取定量体积的空气，使之通过采样器中已恒重的滤膜，则 TSP 被截留在滤膜上，根据采样前后之差及采气体积计算 TSP 的浓度。该方法分为大流量采样器法和中流量采样器法。

【实验仪器和材料】

(1)中流量采样器；

(2)分析天平：称量范围大于或等于 10g，感量 0.1mg；

(3)玻璃纤维滤膜；

(4)镊子和滤膜袋（或盒）；

(5)恒温恒湿箱：箱内空气温度 15-30℃可调，控温精度±1℃，箱内空气相对湿度控制在（50±5）%；

(6)中流量孔口流量计：量程 70-160L/min。

【实验步骤】

- (1) 将滤膜放入恒温箱中恒温 24 小时。
- (2) 用孔口流量计校正采样器的流量。
- (3) 插上电源，打开采样器，设定好各数。
- (4) 称重并记录滤膜夹与滤膜总质量。按设定流量 25L/min 采样 1 小时，待采样完毕后，记录现场采样流量和温度及大气压。
- (5) 按照步骤 4 在一天中分三次采样。每次实验完毕后，称滤膜夹与滤膜总质量，进而求得滤膜增重质量。

$$\text{TSP 含量 (} \mu\text{g/m}^3\text{)} = (W_0 - W_1) \cdot 109 / (Q \cdot t)$$

式中：W1——采样后的滤膜重量，g；

W0——空白滤膜的重量，g；

Q——采样器平均采样流量，L/min；

T——采样时间，min。

$$\text{标准体积换算：} V_{\text{标准}} = V_{\text{测量}} \cdot \frac{273}{(273+t)} \cdot \frac{P}{101.325}$$

$$V_{\text{测量}} = Q \cdot T$$

项目名称	项目六 土壤中固体污染物的监测	项目编号	6	
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1. 了解土壤及固体废物的污染来源及危害。 2. 掌握土壤及固体废物样品的采集、制备及预处理方法。 2. 能够对土壤含水量、土壤中重金属污染物及非金属无机污染物进行测定。 4. 能够对固体废物中有害物质及有害特性进行监测。			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	监测资料的收集	训练学生土壤监测资料收集的信息搜索整理能力	企业老师指导 实践	
	土壤监测项目的确定和方法确认	训练学生设计土壤监测项目的确定和方法确认的科学性		
	监测点布设、监测时间和采样方法	监测点布设、监测时间和采样方法		
	土壤监测实例	掌握土壤含水量实验的关键步骤与细节		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成
考核方法	实践考核。			

考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。
分组要求	无
其它要求	课程结束每位学生需提交一份学习总结，学习总结应含有本次项目内容。

项目六 土壤中固体污染物的监测

【任务目标】

土壤固体污染物的监测工作程序主要包括以下内容：受领任务——明确目的——现场调查、收集资料——方案设计——采集样品——运送保存——分析测试——数据处理——综合评价等内容，最后编写监测报告，并按规定程序报出。

【实践内容】

一、监测资料的收集

土壤监测的项目包括很多方面，例如土壤成分、养分、肥力分析，土壤理化指标检测，肥料检测等。在土壤成分、养分、肥力分析方面，可以检测有机质、铵态氮、硝态氮、磷、氮、磷、钾、钙、镁、硫、铁、硼、钼、锌、锰等元素。在土壤理化指标检测方面，可以检测水分、pH 值、氟化物、氮、磷、氯离子、硫酸根离子、有机质、有机碳、碳酸盐根、碳酸氢根等指标。在肥料检测方面，可以检测硝态氮、铵态氮、速效磷、速效钾等指标。此外，还可以检测土壤中的重金属元素，如钛、钒、铬、锰等。总之，土壤监测项目非常广泛，不同的领域和目的需要选择不同的检测项目。

为了使土壤样品具有代表性，必须遵循随机选点、多点采样、各点样品等量混合，并尽量使样点数量少而样品具有最大代表性的原则布设采样点。调查内容主要包括：区域的自然条件地质、地貌、植被、水文、气候等；土壤性状土壤类型、剖面特征、分布及物理化学特征等；农业生产情况土地利用、农作物生长情况与产量、耕作制度、水利、肥料和农药的施用等；污染历史与现状 通过水、气、农药、肥料等途径及矿藏的影响。

二、土壤监测项目的确定和方法确认

土壤中固体污染物的监测项目主要包括：**物理因素**：例如土壤质地、颗粒组成、含水量、密度、孔隙度等。**化学成分**：例如土壤中的有机质、全氮、全磷、全钾、有效磷、速效钾等。

重金属元素：例如铬、铅、镉、汞等有害重金属和残留有机农药。固体废物的**危险特性检测**：例如检测固体废物中的汞、铅、锌、铜、镉、镍、铍、钡、砷、硒、硼、磷、钼等元素。此外，土壤中固体污染物的监测还包括与固体废物相关的其他参数，如 pH 值、有机物含量等。具体的监测项目会根据不同的目的和要求而有所不同。总的来说包括一下三大类：

- (1) 金属化合物：镉、铬、铜、汞、铅、锌；
- (2) 非金属无机化合物：砷、氰化物、硫化物、氟化物等；
- (3) 有机化合物：有机农药、苯并[a]芘、三氯乙醛、除草剂、多环芳烃、酚类化合物、石油类化合物、DDT、六六六等。

根据土壤污染状况调查，需要监测土壤固体污染物的地方包括：

- ① **污染严重的工业园区和工矿企业周边**：这些区域的土壤污染风险较高，需要进行长期、系统的监测。
- ② **城市和农村居民区周边**：这些区域的土壤污染风险较低，但长期监测可以及时发现土壤污染问题，并采取有效的措施加以解决。
- ③ **土地利用类型改变前**：例如从农业用地变为工业用地、商业用地等，需要对土壤进行监测，以确保土地利用类型改变后的安全性。
- ④ **建设项目开工前**：在建设项目开工前，需要对项目所在地的土壤进行监测，以确保建设项目符合相关环保标准。
- ⑤ **发生突发事件可能造成土壤污染的**：例如地震、洪水等自然灾害后，需要对受灾区域的土壤进行监测，以确保受灾区域的安全性。

总之，需要监测土壤固体污染物的地方很多，具体需要监测哪些地方会根据不同的目的和要求而有所不同。

三、监测点布设、监测时间和采样方法

由于土壤检测与大气、水体监测不同，污染物在土壤中的分布极不均匀，检测中采样误差对结果的影响往往大于分析误差，监测值相差 10%—20%一般是可以理解的。

1、污染土壤样品的采集

采集土样之前，首先要调查该地区的自然条件、农业生产情况、土壤性状以及污染历史与现状，在此基础上选择监测区域、确定有代表性地段、面积，然后布设采样点。

1.1 布点方法

由于土壤样品在水平和垂直方向的分布上具有一定的不均匀性，故应多点采样并均匀混合。

对角线布点法：此法适用于污水灌溉祸首污染水灌溉的田块。由田块进水口向对角线引一斜线，将斜线三等分，每个等分的中点即为采样点，每一田块不一定是三个采样点，应根据调查目的、田块面积和地形条件等作适当调整。

梅花形布点法：适用于面积较小、地形平坦、土壤较均匀的田块，一般采样点在 5-10 个以内。

棋盘式布点法：适用于中等面积、地形平坦、开阔，但土壤不均匀的田块，一般采样点在 10 个以上。此法也适用于受固体废物污染的土壤，因为固体废物分布不均，采样点应在 20 个以上。

蛇形布点法：适用于面积较大，地势不太平坦，土壤不够均匀的田块，采样点布设较多。

放射性布点法：适用于大气污染土壤监测。

网格布点法：适用于农用化学物质土壤和土壤背景值调查。

1.2 采样深度

一般监测：采样深度为表层 0-20cm。

污染深度监测：挖一个 1m× 1.5m 左右的长方形土坑，然后根据土壤坡面的颜色、结构、质地等情况划分土层，最后由坡面下层逐层向上采集。每层收集样品 1Kg 左右。

1.3 采样方法

A、采样筒取样：适用于表层土样的采集。将长 10cm、直径 8cm 的金属或塑料的采样筒直接压入土层内，然后用铲子将其铲出，清除采样筒口多余的土样，采样筒内的土壤即为所取样品。

B、土钻取样：用土钻钻至所需深度后，将其提出，用挖土勺挖出土样。

C、挖坑取样：适用于采集分层的土样。先用铁铲挖出一截面 1m× 1.5m、深 2.0m 的坑，平整一面坑壁，并用干净的小刀或小铲刮去坑壁面 1-5cm 的土，然后在所需层内取 0.5-1.0Kg 土样，装入容器内。

1.4 采样时间和频率

采样时间随土壤的监测目的而定。例行监测在作物收获季节采集，必测项目一年一次，

其它项目 3-5 次/年。若要了解土壤污染状况，可随时采集土壤样品测定。若要了解土壤上生长的植物受污染状况，则根据植物的生长和收获季节同时采取土壤样和植物样。如了解大气污染土壤状况，则在播种前、生长期和收割前后分别进行。当污染是灌溉沟渠时，可在灌溉前后、收割前后进行。

1.5 采样量

由于测定所需土壤是多点混合而成，取土量往往很大，而分析时并不需要太多，具体数量视分析项目而定，一般要求采集 1.0Kg 土样。因此，可反复按四分法弃取，最后留至所需的土量。

1.6 注意事项

A 采样点不能设在田边、沟边、路边或堆肥边。

B 要将现场采样点的具体情况，如土壤坡面形态等详细记录在本上。

C 现场写好两张标签，一张装入袋内、一张扎在口袋上。

2、土壤背景值样品的采集

土壤背景值样品的采样点应考虑以下因素：

- (1) 能代表当地的主要土壤类型。
- (2) 能代表当地的主要土壤母质。
- (3) 尽可能远离已知污染源。
- (4) 采样时还应注意：

A、同一类型的土壤应有 3-5 个以上的重复样点，以检验其可靠性。

B、同一采样点不强调多点混合，只要求选取发育典型、代表性强的土样即可，这一点与污染土壤采样不同。

C、一般采集 1 米以内的表土和心土。

四、土壤监测实例

1. 土壤含水量的测定

水分含量是土壤监测中的必测项目，用于计算土壤中各种成分按烘干土为基准时的测定结果。

(1) 原理 水分含量一般是指样品在 105℃ 烘干后所损失的质量。

(2) 测定 先将玻璃称量瓶在 105℃ 烘至恒重 (w_1)，放入 20~30g 样品，称重 (w_2)，放于恒温鼓风干燥箱中，瓶盖半盖在称量瓶上于 105℃ 烘干至恒重，取出放在干燥器中冷却 0.5h 后再称重 (w_3)。直至两次称量之差在 $\pm 0.1g$ 左右为止。

(3) 计算

$$\text{水分含量}\% = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

式中 w_1 ——玻璃称量瓶质量, g;

w_2 ——玻璃称量瓶质量+湿样质量, g;

w_3 ——玻璃称量瓶质量+干样质量, g。

2. 土壤中铜、锌、镉测定实例(AAS法)

(1) 标准溶液的制备

制备各种重金属标准溶液使用光谱纯试剂;用于溶解土壤的各种酸皆选用高纯或光谱纯级;稀释用水为蒸馏去离子水。

(2) 土样预处理

称取 0.5~1g 土样于聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 HCl,在电热板上加热消化,加入 HNO₃ 继续加热,再加入 HF 加热分解 SiO₂ 及胶态硅酸盐,最后加入 HClO₄ 加热(< 200℃=蒸至近干。冷却,用稀 HNO₃ 浸取残渣,定容。

(3) 铜、锌、镉标准系列混合溶液的配制

各元素标准操作溶液是通过逐次稀释其标准储备液得到的。

(4) 原子吸收分光光度法(AAS)测定

(5) 结果计算

项目名称	项目七 ICP-MS 检测--电感耦合等离子体质谱联用仪	项目编号	7	
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1. 电感耦合等离子体发射光谱仪原理 2. ICP-MS 联用仪原理 3. ICP-MS 联用技术主要应用领域 4. ICP-MS 的操作规程			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	电感耦合等离子体发射光谱仪原理	理解原理	企业老师指导实践。	
	ICP-MS 联用仪应用领域			
	ICP-MS 联用技术操作规程	深刻理解操作规程，并能够独立进行检测		重点与难点
考核方法	实践考核。			
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。			
分组要求	无			
其它要求				

项目七 电感耦合等离子体发射光谱仪原理

1、ICP-AES 分析性能特点

等离子体 (Plasma) 在近代物理学中是一个很普通的概念, 是一种在一定程度上被电离 (电离度大于 0.1%) 的气体, 其中电子和阳离子的浓度处于平衡状态, 宏观上呈电中性的物质。

电感耦合等离子体 (ICP) 是由高频电流经感应线圈产生高频电磁场, 使工作气体形成等离子体, 并呈现火焰状放电 (等离子体焰炬), 达到 10000K 的高温, 是一个具有良好的蒸发—原子化—激发—电离性能的光谱光源。而且由于这种等离子体焰炬呈环状结构, 有利于从等离子体中心通道进样并维持火焰的稳定; 较低的载气流速 (低于 1L/min) 便可穿透 ICP, 使样品在中心通道停留时间达 2~3ms, 可完全蒸发、原子化; ICP 环状结构的中心通道的高温, 高于任何火焰或电弧火花的温度, 是原子、离子的最佳激发温度, 分析物在中心通道内被间接加热, 对 ICP 放电性质影响小; ICP 光源又是一种光薄的光源, 自吸现象小, 且系无电极放电, 无电极沾污。这些特点使 ICP 光源具有优异的分析性能, 符合于一个理想分析方法的要求。

一个理想的分析方法, 应该是: 可以多组分同时测定; 测定范要围宽 (低含量与高含量成分能同测定); 具有高的灵敏度和好的精确度; 可以适用于不同状态的样品的分析; 操作要简便与易于掌握。ICP-AES 分析方法便具有这些优异的分析特性:

(1) ICP-AES 法首先是一种发射光谱分析方法, 可以多元素同时测定。

发射光谱分析方法只要将待测原子处于激发状态, 便可同时发射出各自特征谱线同时进行测定。ICP-AES 仪器, 不论是多道直读还是单道扫描仪器, 均可以在同一试样溶液中同时测定大量元素 (30~50 个, 甚至更多)。已有文献报导的分析元素可达 78 个^[4], 即除 He、Ne、Ar、Kr、Xe 惰性气体外, 自然界存在的所有元素, 都已有用 ICP-AES 法测定的报告。当然实际应用上, 并非所有元素都能方便地使用 ICP-AES 法进行测定, 仍有些元素用 ICP-AES 法测定, 不如采用其它分析方法更为有效。尽管如此, ICP-AES 法仍是元素分析最为有效的方法。

(2) ICP 光源是一种光薄的光源, 自吸现象小, 所以 ICP-AES 法校正曲线的线性

范围可达 $5^{\sim}6$ 个数量级,有的仪器甚至可以达到 $7\sim 8$ 个数量级,即可以同时测定 $0.00n\%\sim n0\%$ 的含量。在大多数情况下,元素浓度与测量信号呈简单的线性。既可测低浓度成分(低于 mg/L),又可同时测高浓度成分(几百或数千 mg/L)。是充分发挥 ICP-AES 多元素同时测定能力的一个非常有价值的分析特性。

(3) ICP-AES 法具有较高的蒸发、原子化和激发能力,且系无电极放电,无电极沾污。由于等离子体光源的异常高温(炎炬高达1万度,样品区也在 6000°C 以上),可以避免一般分析方法的化学干扰、基体干扰,与其它光谱分析方法相比,干扰水平比较低。等离子体焰炬比一般化学火焰具有更高的温度,能使一般化学火焰难以激发的元素原子化、激发,所以有利于难激发元素的测定。并且在 Ar 气氛中不易生成难熔的金属氧化物,从而使基体效应和共存元素的影响变得不明显。很多可直接测定,使分析操作变得简单,实用。

(4) ICP-AES 法具有溶液进样分析方法的稳定性和测量精度,其分析精度可与湿式化学法相比。且检出限非常好,很多元素的检出限低于 1mg/L ,如表1所列。现代的 ICP-AES 仪器,其测定精度 RSD 可在 1% 以下,有的仪器短期精度在 $0.4\%RSD$ 。同时 ICP 溶液分析方法可以采用标准物质进行校正,具有可溯源性,已经被很多标准物质的定值所采用,被 ISO 列为标准分析方法。

(5) ICP-AES 法采用相应的进样技术可以对固、液、气态样品直接进行分析。当今 ICP-AES 仪器的发展趋势是精确、简捷、易用,且具有极高的分析速度。更加注重实际工作的需求及效率,使用者无需在仪器的调整上耗费时间和精力,从而能够把更多的精力放在分析测定工作上,使 ICP 成为一个易操作、通用性的实用工具。而且仪器更具多样化的适配能力,可根据实际工作需要选择不同的配置,例如在同一台仪器上可实现垂直观测、水平观测、双向观测,全波段覆盖、分段扫描,无机、有机样品、油样分析,自动进样器、超声雾化器、氢化物发生器、流动注射进样、固体进样等多种配置形式,并可根据需求随时升级,真正做到了一机多能,高效易用。新型的 ICP 商品仪器,综合了前几代仪器的优点,对仪器的结构、控制和软件功能等方面进行调整、推出新一代的 ICP 仪器。由于高集成固体检测器的普遍使用,高配置计算机的引入,使仪器在结构上更加紧凑、功能更加完善,并在控制的可靠性、数据通用性上都有了质的飞跃。

2、ICP-AES 分析的进样技术

ICP-AES 法可以对固、液、气态样品直接进行分析。进样技术有液体雾化进样、气体直接进样、固体超微粒气溶胶进样。

对于液体样品分析的优越性是明显的，对于固体样品的分析，所需样品前处理也很少，只需将样品加以溶解制成一定浓度的溶液即可。通过溶解制成溶液再行分析，不仅可以消除样品结构干扰和非均匀性，同时也有利于标准样品的制备。分析速度快：多道仪器可同时测定 30~50 个元素，单道扫描仪器 10 分钟内也可测定 15 个以上元素。而且已可实现全谱自动测定。可测定的元素之多，大概比任何类似的分析方法都要多，可以肯定目前还没有一种同时分析方法可以与之相匹敌。

ICP-AES 法的应用中，仪器的操作使用要简单得多，而样品的预处理却是十分重要和关键。

表 1.1 各元素 ICP-AES 分析法的检出限 (L. D. mg / L)

分析元素	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Dy	Er	Eu
L. D. ^{-80*1}	6.6	22	50	16	4.5	1.2	0.25	21	0.18	2.4	50	5.0	4.0	2.3	10	9.4	2.5
L. D. ^{-99*2}	0.3	0.2	0.9	0.6	0.3	0.04	0.05	2.6	0.02	0.09	2.0	0.2	0.2	0.2	1.0	0.7	0.2
分析元素	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	In	Ir	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na
L. D. ^{-80*1}	1.7	21	14	17	11	25	5.4	59	25	60	9.4	1.8	0.94	0.14	1.34	7.4	29
L. D. ^{-99*2}	0.2	4	0.9	6.0	3.3	0.5	0.49	5	5	0.21	1.0	0.2	0.21	0.04	0.04	0.2	0.5
分析元素	Nb	Nd	Ni	Os	P	Pb	Pd	Pr	Pt	Re	Rh	Ru	S	Sb	Sc	Se	Si
L. D. ^{-80*1}	39	47	9.4	0.34	73	40	40	36	28	57	40	28	-	17	-	70	9

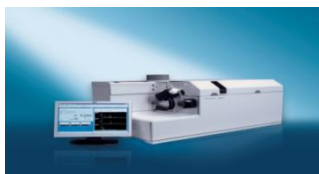
L. D. ^{-99*2}	5	2	0.3	0.1 3	1. 5	1.5	3	2	4.7	3.3	5	6	9	2.0	0.0 9	1. 5	1. 5
分析元 素	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
L. D. ^{-80*} ₁	40	25	0.4	24	22	39	61	3.5	39	4.9	24 0	4. 6	28	3.2	1.7	1. 7	6. 6
L. D. ^{-99*2}	2	1. 3	0.0 1	5.3	2	10	5.4	0.0 5	1.0	0.6	15	0. 2	2.0	0.3	0.3	0. 2	0. 3

*1为二十世纪80年代文献上所发表的数据。引自文献^[5]。

*2为二十世纪90年代末商品仪器的最好水平。引自各仪器制造公司所提供的技术资料。该表数据引自《冶金分析前沿》科学出版社2004年出版。p42, 表3.1。

什么是电感耦合等离子体质谱法？

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)，它以独特的接口技术将ICP的高温(8000K)电离特性与四极杆质谱仪灵敏快速扫描的优点相结合，形成了一种新型的元素和同位素分析技术。



电感耦合等离子体质谱 ICP-MS，是20世纪80年代发展起来的新的分析测试技术。可分析几乎地球上所有元素，ICP-MS技术的分析能力不仅可以取代传统的无机分析技术如电感耦合等离子体光谱技术、石墨炉原子吸收进行定性、半定量、定量分析及同位素比值的准确测量等。还可以与其他技术如HPLC、HPCE、GC联用进行元素的形态、分布特性等的分析。

ICP-MS作为质谱仪离子源的优势在于：一是获得了进样条件和样品激发所需要的可控且无污染的高温环境；二是将样品快速完全地引入到一个对所有期望发生的过程都有足够滞留时间的环境。

1960s--70s，问题的提出：

ICP-OES基体干扰及光谱干扰，严重制约该技术进一步发展。

1975年---1983年美国、英国、加拿大科学家的联手合作，共同解决一系列关

键技术问题。

- (1) ICP 高温与射频场问题；
- (2) 高温等离子体与质谱接口时问题；
- (3) 如何降低等离子体对地电位问题。

发展趋势主要是：

——高分辨率扇形磁场（HR-ICP-MS）代替四级杆（ICP-MS）的电感耦合等离子体技术已十分成熟，高分辨率质谱仪在生物蛋白质组成学、金属组成及高纯材料领域的应用，极具潜力。

——电感耦合等离子体飞行时间质谱（ICP-TOF-MS）将具有良好性能，曾被称为最有希望的下一代质谱仪。

——动态反应池和碰撞池技术消减或消除多原子离子和同质异序元素的干扰问题。

——多种仪器一体化，如电感耦合等离子体光谱仪与质谱仪一体化，扩展功能，扩大了其应用范围。

——联用技术与元素形态分析迅速发展，如流动注射与 ICP-MS（FI-ICP-MS）、高效液相与 ICP-MS（HPLC-ICP-MS）、气相色谱与 ICP-MS（GC-ICP-MS）及毛细管电泳与 ICP-MS（CE-ICP-MS）。

——操作软件功能扩大和不断改进。

——样品前处理技术不断发展，如微波消解与提取技术、激光溅射技术、超声辅助技术等，但样品制备和样品引入仍是目前最薄弱的环节。

ICP-MS 的特点：

- (1) 分析元素种类广泛：绝大多数金属元素和部分非金属元素；
- (2) 能够迅速获取同位素信息；
- (3) 检出限低：多数元素具有非常低的检出限，痕量检测能力，非常快的分析速度，多元素同时分析；
- (4) 线性范围宽：大于 9 个数量级的线性范围；
- (5) 尤其适合分析其它方法难测定的元素如稀土元素，贵金属，铀等；
- (6) 半定量分析，能与色谱分析联用进行元素形态研究。

与传统无机分析技术相比，ICP-MS 技术提供了最低的检出限、最宽的动态线性

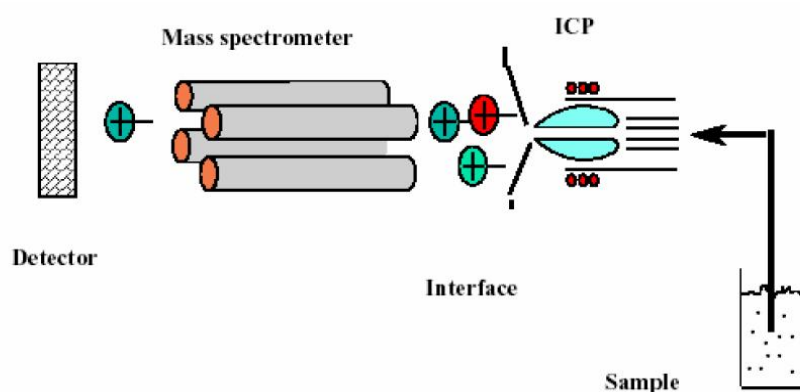
范围、干扰最少、分析精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定以及可提供精确的同位素信息等分析特性。

ICP-MS 的不足：

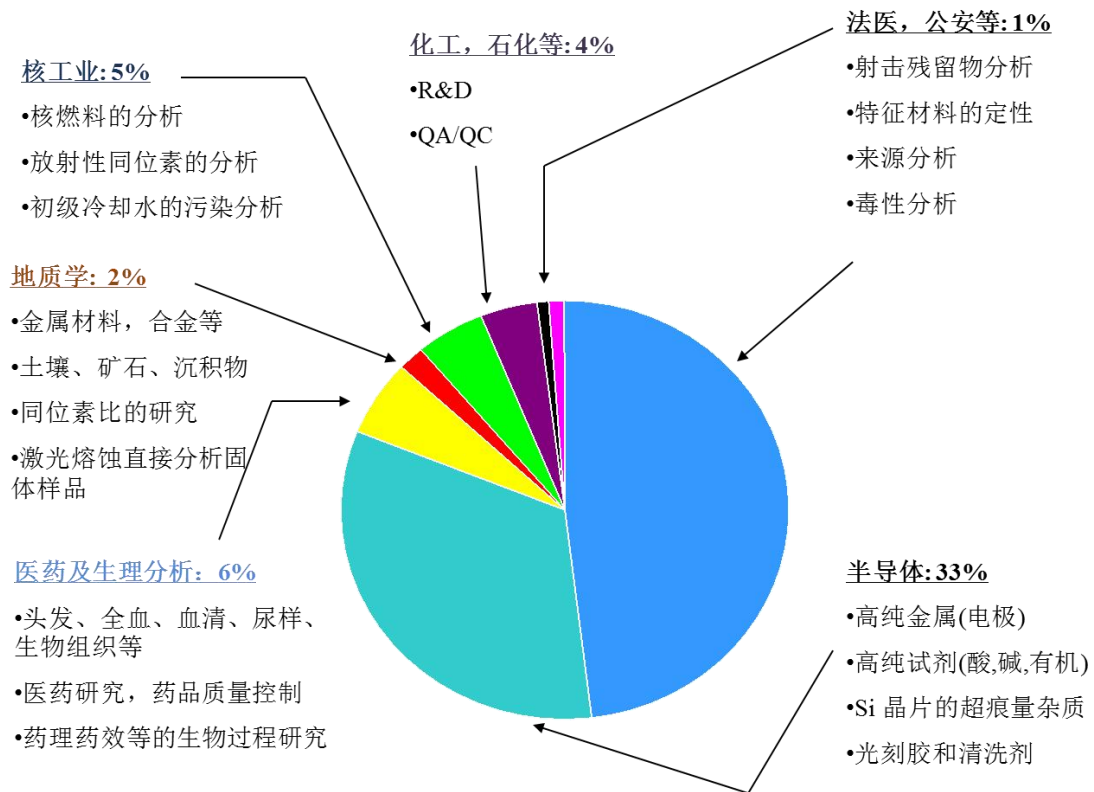
- (1) 在质量数 (m/z) 41 以下的区域，在测定等质量数低的离子时比较困难。
- (2) ICP-MS 谱线比 ICP-AES 谱线简单，在选择待测元素的谱线时自由度不够大。
- (3) 当 NaCl 等盐类共存时，会使测定信号明显降低，受盐类干扰的程度比 ICP-AES 大。
- (4) 接口部位通常要保持高温，使接口容易损坏或出现故障。
- (5) 由于 ICP-MS 灵敏度很高，所以使用的水、试剂、容器和室内气氛等必须严格保持洁净。

ICP-MS 原理

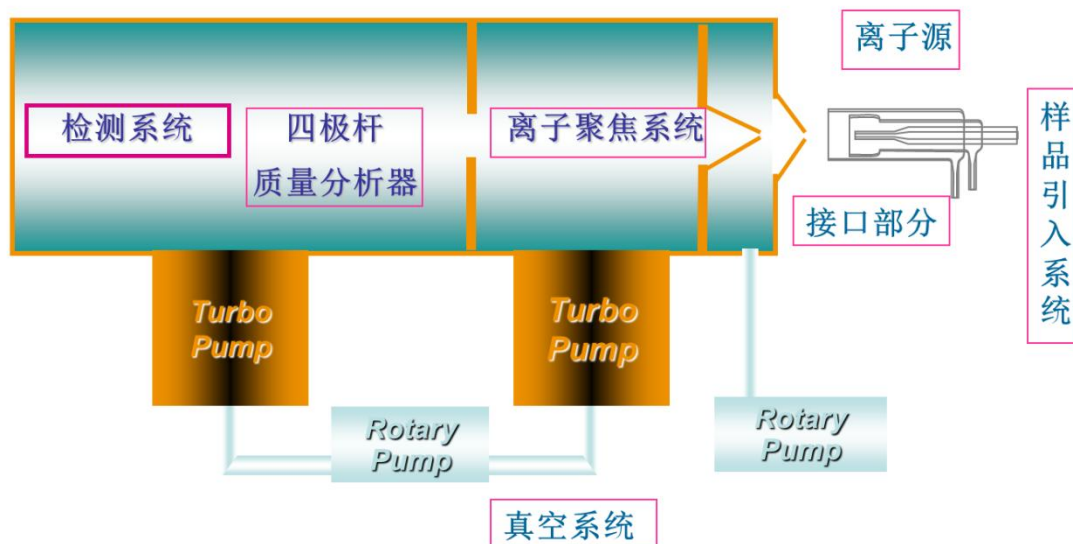
ICP-MS 的工作原理：在 ICP-MS 中，ICP 作为质谱的高温离子源（8000K），样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离等过程。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的 MS 部分，MS 部分为四极快速扫描质谱仪，通过高速顺序扫描分离测定所有离子，扫描元素质量数范围从 6 到 260，并通过高速双通道分离后的离子进行检测。



ICP-MS 的应用领域分布



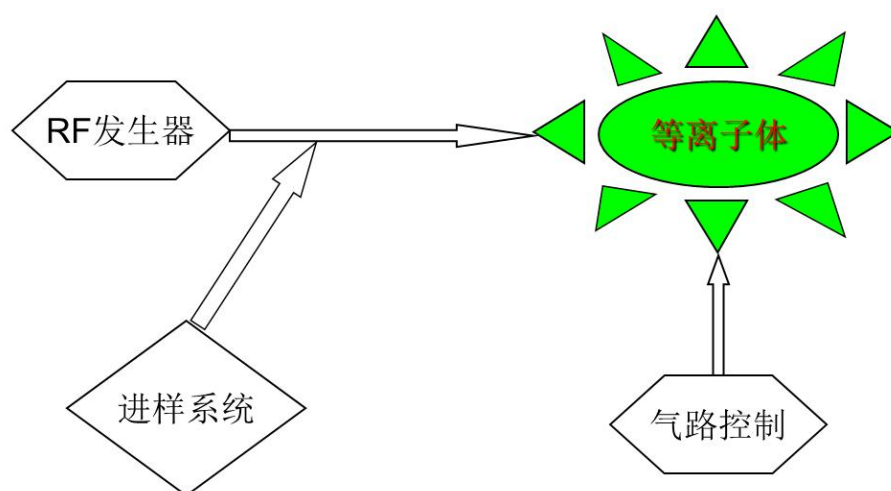
ICP-MS 基本原理和仪器基本构造



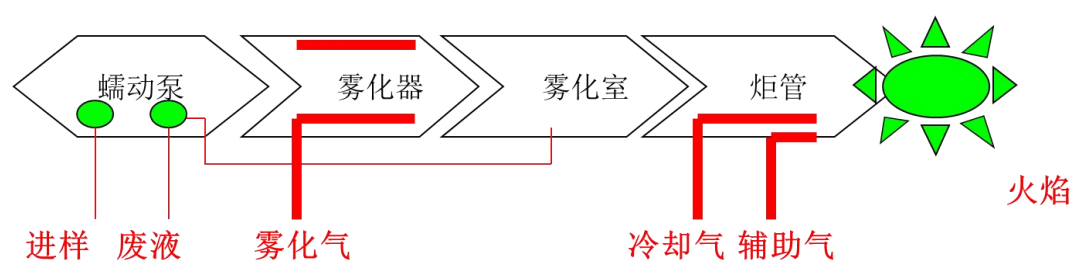
样品通过离子源离子化，形成离子流，通过接口进入真空系统，在离子镜中，负离子、中性粒子以及光子被拦截，而正离子正常通过，并且达到聚焦的效果。在分析器中，仪器通过改变分析器参数的设置，仅使我们感兴趣的核质比的元素离子顺利通过并且进入检测器在检测器中对进入的离子个数进行计数，得到了最终

的元素含量。

离子源是产生等离子体并使样品离子化的部分，离子源结构如图所示。



进样系统：如下图所示。



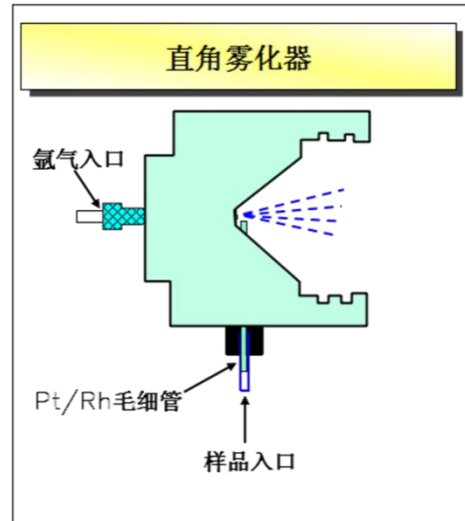
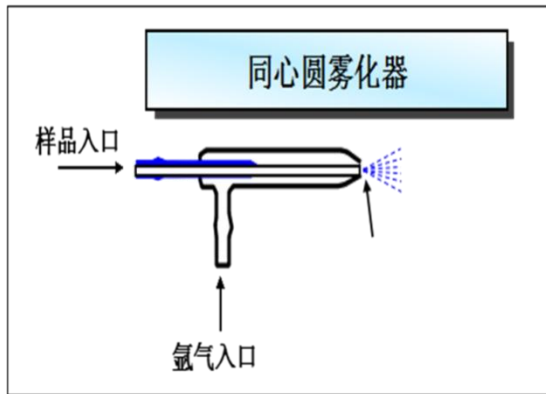
蠕动泵：

蠕动泵把溶液样品比较均匀的送入雾化器，并同时排除雾化室中的废液。

通过控制蠕动泵的转速，可以得到理想的进样速度，样品提升速度一般为0.7-1ml/min。如果不采用蠕动泵，由于雾化器中雾化气体的流动，也可以提取样品，样品的自然提取速度为0.6ml/min左右，随着雾化气流速的变化而变化。

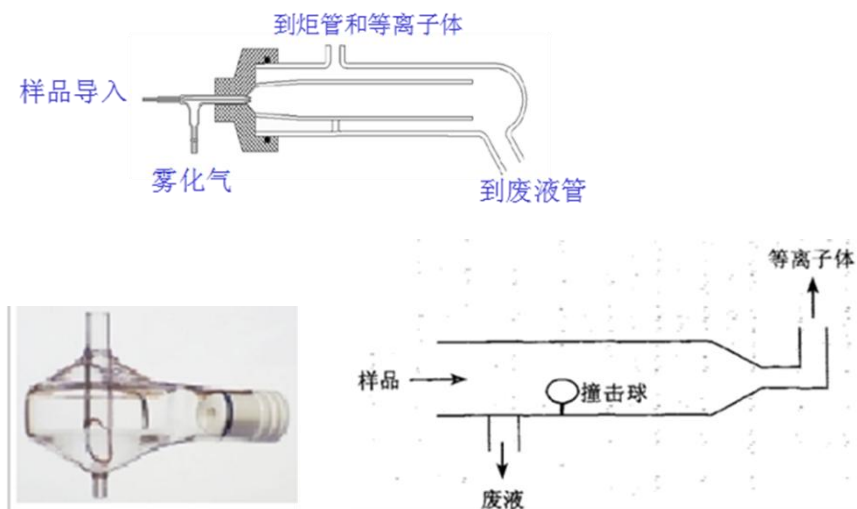
雾化器：

雾化器的作用是使样品从溶液状态变成气溶胶状态，因为只有气状的样品才可以进入炬管的等离子体中。常用的雾化器有同心圆雾化器和直角雾化器，如图所示。



雾化室：

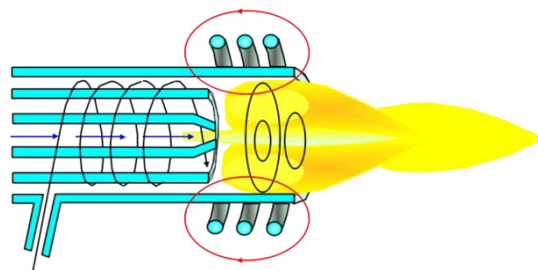
由于等离子体对直径较大的微粒的放电效率较差，因此要求进入炬管的气溶胶状的样品液滴有均匀和细小的几何尺寸。为了达到这个目的，仪器中采用了雾室。雾室是一个气体流过的通道，当气溶胶通过时，直径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的液滴将被冷凝下来，从废液管排出。雾室的另一个目的是柔化雾化器喷出的气溶胶，最终使其均匀的进入等离子体。使用较多的雾化室有以下三种：



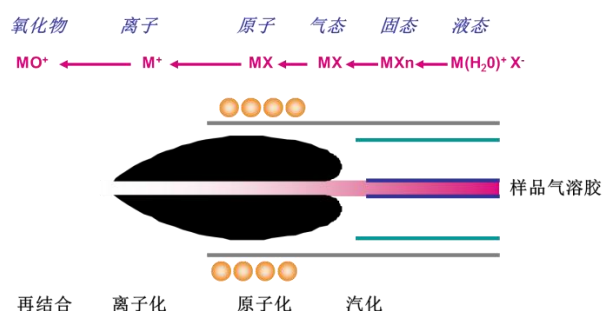
等离子炬管：

炬管是产生等离子体装置，主要结构如下图。外管中通的是大流量的氩气，即冷却气，提供给等离子体气体源源不断的 Ar 原子，在等离子体中，不断的电离放热，产生的 Ar 离子在射频线圈中震荡碰撞，从而维持了很高的温度，

伴随着大量离子流出等离子体，又有很多 Ar 原子流入，从而达到了一种平衡。冷却气的流量大概为 13-15L/min。在内管中流动的气体就是辅助气，也是氩气，作用是给等离子体火焰向前的推力，实现不断的电离，也能避免过高的温度使中心管熔化。辅助气的流量为 0.5-1L/min。中心管流出的是从雾室排出的样品溶液的气溶胶。

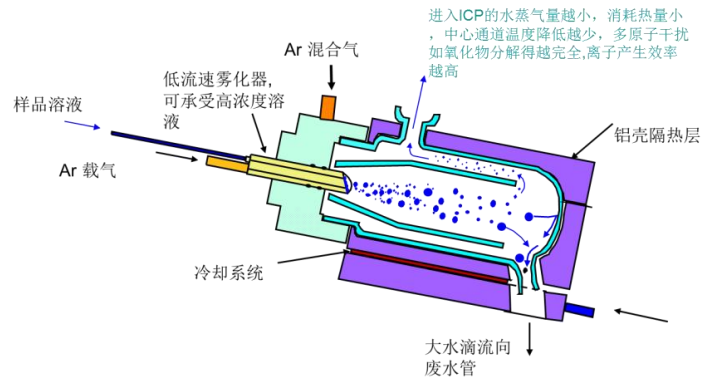


下图可以看到溶液气溶胶在中心管中随着接近火焰在形态上的改变。等离子体工作时，首先提供强大的射频电压到 RF 线圈上，然后利用高压使气体放电产生火花，少量离子在电磁场作用下聚集并相互碰撞，很快就使更多的原子电离，最终形成了稳定的火焰。

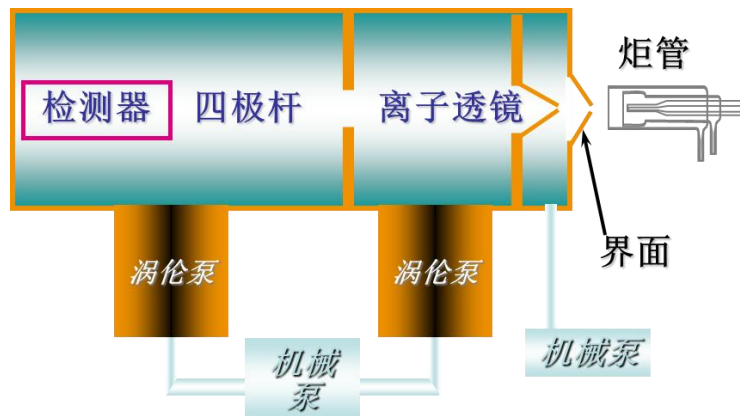


冷却和气体控制：

由于等离子的高温（高达 8000-10000 度），足以融化任何物质，所以在仪器中多处采用水冷，RF 工作线圈是中空的，用来作为冷却水的通道。在雾室中采用半导体冷却器，对一般无机溶液，温度为 4 摄氏度左右，对有机溶液，可以达到 -10 度。需要水冷的部分有：接口、工作线圈、RF 工作线圈、半导体制冷器。在 ICP-MS 中，最基本的气体是氩气，他被作为冷却气、辅助气和雾化气，其他可能使用的气体包括氢气、氨气、氦气(用于 cct)和氧气(用于消除有机物中的 C)。



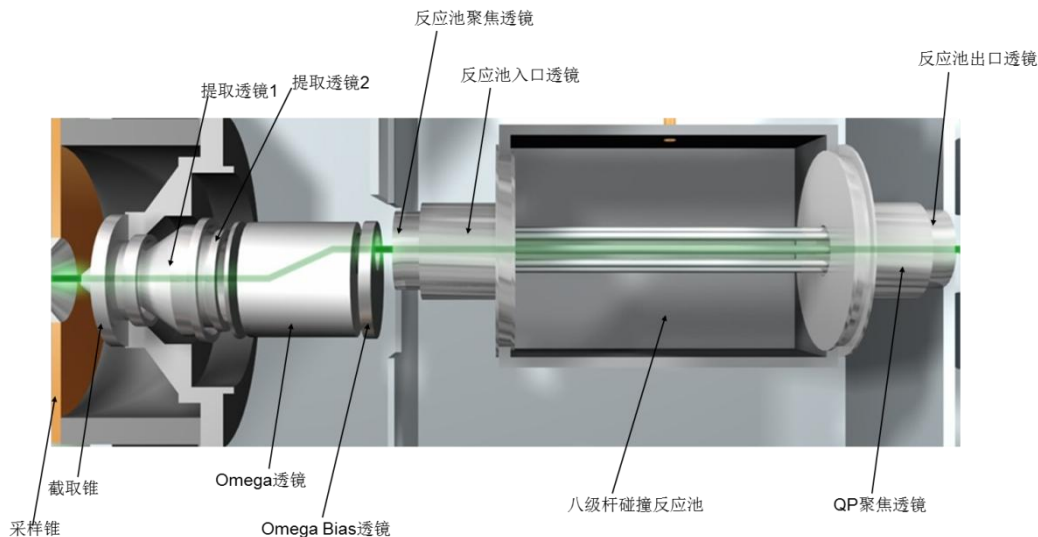
ICP-MS 主要用来检测物种的痕量元素，空气中的灰尘含有大量的各种元素，因此在仪器中真空的要求是很高的。从进样系统到炬管，仪器一直是在常压下工作的，在仪器点火之前，氦气可以祛除管路中的空气。当离子产生后，对这些离子的聚焦、传输和选择分析就必须要求良好的真空系统，以免在过程中的粘污。仪器为了达到从常压向真空系统的过渡，提供了三级真空系统，来逐步的达到很高的真空度。真空系统如图所示。



机械泵用于抽低真空，直接与扩张室（因为离子超声速射流）相连接；分子涡轮泵用于抽高真空，工作端与分析室 2（主要是四级杆和检测器）相连接，出口端和机械泵相连。

离子镜：

在 ICP-MS 中，产生的 1000,000 个离子中，只有一个能够最终到达检测器，这是由于每级的效率决定的，在这样低效率的传输下，去除各种干扰就变得更加重要了，离子镜的主要目的是去除电子和中性微粒的影响，并对正电子实现聚焦。



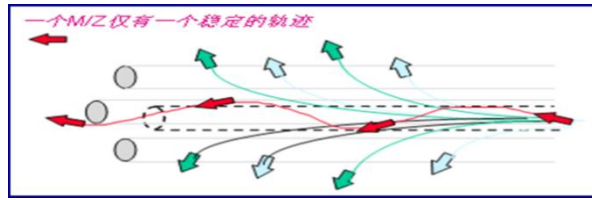
离子镜的结构如图所示。当离子从截取锥喷出时，在进入离子镜之前，能量较小的离子会更多的被真空抽走。

等离子体首先进入的是截取透镜（extraction lens），截取透镜具有很强的负电势，所以电子无法通过，被真空抽走。在后面是几级离子聚焦透镜，离子聚焦透镜的原理是：安装两个电极板或圆筒，在两个电极之间形成了透镜状的等场强线，当边缘离子入射到电场时，受电场影响，向中心移动，随后出射运动方向又恢复到了向前，实现了位置上的聚焦。ICP-MS 在产生离子的同时，也产生大量光子，由于光子也可以被检测器检测和计数，所以在离子透镜的末端，是一个偏转透镜，用于去除光子干扰。（一般来讲，采样锥离子流为 0.1A，截取电流为 1mA）。

质量分析器

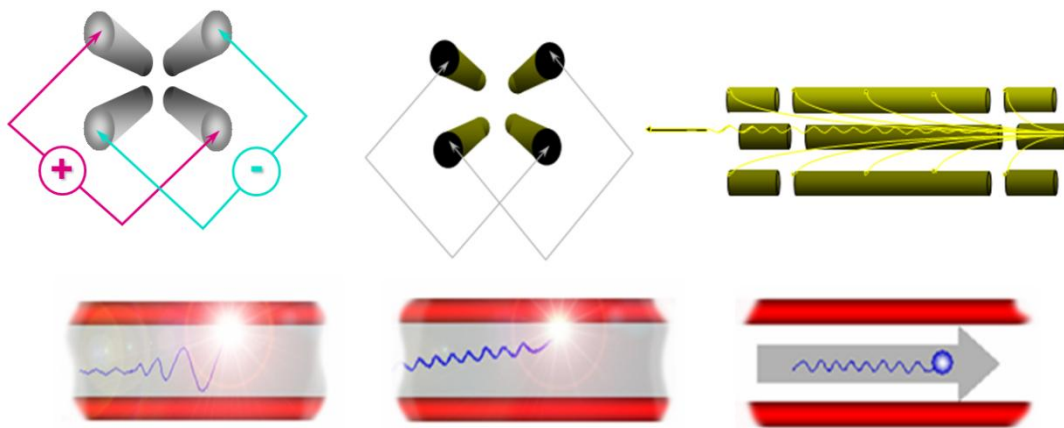
质量分析器是不同种类的质谱仪的主要区别之处，四极杆分析器是一种成熟的质量分析仪器，利用了四极杆对不同核质比的元素离子的筛选作用，达到顺序分析离子质量的目的。

四极杆的工作是基于在四根电极之间的空间产生一个随时间变化的特殊电场，只有给定荷质比 (m/z) 的离子才能获得稳定的路径而通过极棒，从其另一端出射，其它离子将被过分偏转，与极棒碰撞，并在极棒上被中和而丢失。四极杆是一个顺序质量分析器，必须依次对感兴趣的质量进行扫描，并在一个测量周期内采集离子，其扫描速度很快，大约每 100 毫秒可扫描整个元素覆盖的质量范围。



工作原理

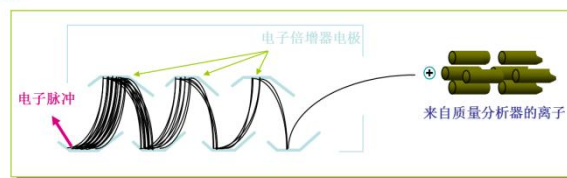
四极杆的相对两极连接在一起，幅度为 U 和 V 的直流和射频电压分别施加在每根极棒上，一对极棒为正，另一对极棒为负。施加在每对极棒上的电压都具有同样的幅度，但符号相反，即有 180 度的相差，施加的射频电压使所有离子偏转进入一个振荡路径而通过极棒。



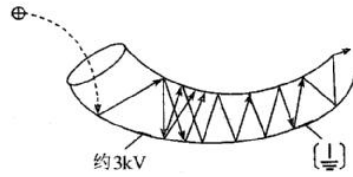
检测器

四极杆系统将离子按质荷比分离后最终引入检测器，检测器将离子转换成电子脉冲，然后由积分线路计数。电子脉冲的大小与样品中分析离子的浓度有关。通过与已知浓度的标准比较，实现未知样品中痕量元素的定量分析。

离子检测器有连续或不连续打拿极电子倍增器、法拉第杯检测器、Daley 检测器等。现在的 ICP-MS 系统采用的是一种不连续打拿极电子倍增器。



连续打拿极电子倍增器 (continuous dynode electron multiplier)



连续打拿极电子倍增器的工作原理示意图

ICP-MS 早期使用的检测器，也叫通道式电子倍增器，是一端具有锥形开口的玻璃管，其工作原理类似于一个光电倍增管，内表面涂有一种金属氧化物半导体类物质，当离子撞击其表面时，形成一个或多个二次电子，随着这些电子不断撞击新的涂层，发射出更多的二次电子，当检测正离子时，在其锥口部分加一负高压（3kV），而在靠近接收器的玻璃管的背部则保持接近地电位，内部涂层的电阻随位置不同而连续变化，当将一个电压跨接在管子的两端时，在管子内部存在一个连续的电压梯度，二次电子在玻璃管中可以向另一端运动，其结果是在一个离子撞击到检测器口内壁时，在接收器上将产生一个含有多达 10^8 个电子的不连续脉冲。

不连续打拿极电子倍增器（discrete dynode electron multiplier）



工作原理示意图

工作方式和连续通道式倍增器相似，但使用的是多个不连续的分立式打拿极实现电子增值，根据不同的应用，一般由 12 到 24 个分立打拿极组成，相应的工作增益是 10^4 到 10^8 之间，当来自四极杆的离子撞击第一个打拿极之前，先通过一个弯曲的路径，撞击第一个打拿极后，它释放二次电子，打拿极弟子路径的设计将二次电子加速到下一个打拿极，这个过程在每个打拿极上重复，产生电子脉冲，最终到达倍增器的接受器。

新型不连续打拿极电子倍增器也叫做活化膜（active film）电子倍增器。活化膜是一种新的打拿极材料，其特点是：

- （1）二次电子发射效率高，所以增益高，灵敏度高。
- （2）在空气中稳定，可以储存数年。出厂保证有效期为不开启存放 2 年。

(3) 动态范围宽。

(4) 使用寿命增加。比常规 CEM 检测器长 35% 到 100%。

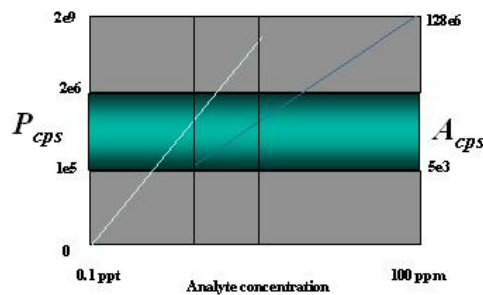
检测器的测量方式：

数模拟和电子倍增器：模拟和脉冲交叉校准 (cross calibration)

脉冲计数模式的线性范围一般在 $0 \sim 10^6$ counts/s, 模拟在 $10^4 \sim 10^9$ counts/s。

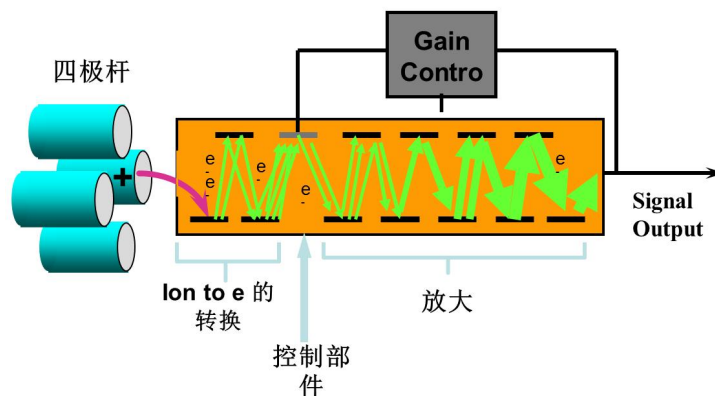
这两种检测方式有一段交叉检测范围, 即从 $10^4 \sim 10^6$ 之间, 可得到脉冲和模拟两种检测信号。这两种信号必须进行归一化, 使两条直线合并为一条直线。这就需要做一种交叉校准, 将模拟和脉冲输出量都统一为每秒脉冲计数。

交叉校准一般是根据已知的模拟电压和输出电流, 计算出模拟和脉冲之间的转换系数, 然后将模拟信号转换为脉冲信号。具体操作是选择合适浓度的调谐溶液 (最好是含低中高不同质量代表元素的溶液, 理论上讲, 元素浓度应该使其计数大约在 10^4 到 10^6 之间。实际上一般选择计数大约为 10^5 , 比如 30 ng/ml 左右)。



全数字电子倍增器

可以同时测量一个样品中高浓度和低浓度离子, 有 9 个数量级的线性范围。与其它双模式检测器不同的是: 它不需要进行脉冲和模拟的交叉校准。



与其它无机分析技术的对比

与其它无机分析技术相比较（见表1），ICP-MS 具有最高的灵敏度、最低的检测限，对实际样品分析有最好的抗干扰能力，可以同时分析元素周期表上几乎所有的元素，虽然仪器前期投入费用高，但其运行成本低，样品前处理亦极为简单，因此 ICP-MS 的性能价格比远高于其它几种仪器。

表 1 FAAS、GFAAS、HGAFS、ICP-AES、ICP-MS 的性能比较

名称	FAAS	GFAAS	HGAFS	ICP-AES	ICP-MS
技术比较	旧	旧	新	新	最新
可分析元素种类	较少	较少	最少	较多	几乎所有元素
灵敏度	低	高	高	低	最高
检测限	ppb	ppt-ppb	ppt-ppb	ppb	ppq-ppt
同位素分析能力	无	无	无	无	有
线性范围（数量级）	2-3	2-3	2-3	4-6	8-9
实际样品干扰程度	大	较小	较小	最大	极小
分析速度	较快	最慢	较快	快	快
可同时分析	单元素	单元素	单元素	多元素	多元素
分析成本(以元素计)	高	最高	高	较高	最低

ICP-MS 方法的性能

进样系统：蠕动泵、雾化器、雾化室（控温范围为-15℃~室温）炬管、气体控制等基本都靠计算机自动控制、调节。

离子源：电感耦合等离子体

接口和离子透镜：提取离子、挡住光子、形成离子束，其冷却装置具有高性能和可靠性的独立水冷系统，可以减少待机时间。**碰撞/反应接口技术：**采用碰撞反应接口（CRI）技术。在离子通过接口，而未进入离子透镜时，直接添加于其中，消除干扰；碰撞/反应池可在一次进样分析过程中快速反复开关或更换，以满足样品中不同待测元素的要求。

检测器：质谱（四极杆、六级杆、扇形磁场、飞秒时间质谱仪）

- **信息种类及特点：**多元素同时定性和定量
- **真空系统：**机械真空泵和涡轮分子泵
- **测定对象：**绝大多数金属元素和部分非金属元素
- **分析速度：**> 20 样/h
- **精度：**< 5%

- **离子源稳定性：**优良的长程稳定性
- **自动化程度：**从进样到数据处理的全程自动化和远程控制
- **应用范围：**地质、环境、冶金、生物、医药、核工业

ICP-MS 具有以下分析特性：

- 1) 通过离子的荷质比进行无机元素的定性分析、半定量分析、定量分析；
- 2) 无机元素的同位素比测定；
- 3) 与液相色谱、气相色谱、毛细管电泳等分离技术联用应用于环境研究中的元素价态形态、元素蛋白质结合态等研究。

ICP-MS 分析应用

ICP-MS 可以用于物质试样中一个或多个元素的定性、半定量和定量分析：ICP-MS 可以测定的质量范围为 $3 \sim 300$ 原子单位，分辨能力小于 1 原子单位，能测定周期表中 90% 的元素，大多数检测限在 $0.1 \sim 10 \text{ ug/mL}$ 范围且有效测量范围达 6 个数量级，标准偏差为 2%~4%。每元素测定时间 10 秒，非常适合多元素的同时测定分析。

- 定性和半定量分析
- 定量分析

工作曲线法

内标法

同位素稀释法

- 形态分析法
- 同位素比测量

ICP-MS 全称是电感耦合等离子体质谱仪，主要用途是进行化学元素分析检测，其他的元素分析方法包括 X 射线荧光光谱法（XRF）、中子活化分析法（INAA）、原子吸收法（AAS）、电感耦合等离子体-原子发射光谱法（ICP-AES）、扫描电子显微镜法（SEM）等。例如：或是样品前处理复杂，需萃取、浓缩富集或抑制干扰；或是不能进行多组分或多元素同时测定，耗时费力；或是仪器的检测限或灵敏度达不到指标要求等。电感耦合等离子体质谱技术是几乎克服了传统方法的大多数缺点，并在此基础上发展起来的更加完善的元素分析法，因而被称为当代分析技术的重大发展。

电感耦合等离子体发射光谱仪检定规程

1. 适用范围

本规程适用于新安装、使用中和修理后的电感耦合等离子体发射光谱仪(以下简称仪器)的检定。

2. 原理

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP—OES)主要用于液体试样(包括经化学处理能转变成溶液的固体试样)中金属元素和部分非金属元素的定量分析。将样品溶液以气溶胶形式导入等离子体炬焰中,样品被蒸发和激发,发射出所含元素的特征波长的光。经分光系统分光后,其谱线强度由光电元件接受并转变为电信号而被记录。根据元素浓度与谱线强度的关系,测定样品中各相应元素的含量。

3. 类型

仪器有固定通道(多道)型、顺序(扫描)型和全谱直读型等,本单位的仪器(Varian 715-ES 编号:200781C00009)属于全谱直读型。

4. 计量要求

新安装的仪器的检定,应符合仪器说明书中规定的计量要求,其计量特性应优于规程表2中规定的性能指标。使用中和修理后的仪器的检定,应符合本规程表2中规定的性能指标。

表2. 计量要求

计量特性		性能指标
固定通道谱线峰位		
扫描仪	波长示值误差	$\leq \pm 0.5\text{nm}$
	波长重复性	$\leq 0.01\text{nm}$
	实际分辨率	能分开 Fe 双线: Fe263.105nm 与 Fe263.132.nm 或能分开 Hg 双线: Hg313.155nm 与 Hg313.184nm
代表元素检出限		$\leq 0.005\text{mg/L}$
仪器短程稳定性		$\text{RSD} \leq 2.0\%$
仪器长程稳定性		$\text{RSD} \leq 4.0\%$
仪器整机性能		$\text{RE} \leq \pm 10\%$

5. 技术要求

5.1 外观要求

外观及初步检查应符合以下要求：

a) 仪器应具有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号及出厂日期，出厂合格证书和仪器使用说明书齐备；

b) 仪器及附件的所有紧固件均应紧固良好，仪器的气路、液路管道及连接头应无泄漏现象，运动部件应灵活、平稳；

c) 仪器各旋钮及功能键应能正常工作，由计算机控制或带微机的仪器，当由键盘输入指令时，各相应功能应正常，仪器各部件完好，开机后能正常运行。

5.2 安装条件

5.2.1 仪器应平稳地安置于室内，附近无强烈振动源，仪器机箱上无震动感觉。

5.2.2 等离子体光源上方应有排气装置，足以将废气排除室外，但不能影响炬焰的稳定性。应保证射频发生器的功率管有良好的散热排风。

5.2.3 仪器供电电源的电压、频率及稳定性应符合仪器使用说明书的要求。仪器接地电阻不大于 3Ω 。

5.3 检定环境

5.3.1 仪器室内无腐蚀性气体；空中的尘埃粒子须保持最低。

5.3.2 室内温度 $18^{\circ}\text{C}\sim 26^{\circ}\text{C}$ ；室温应达到稳定状态，温度变化率应小于 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (或根据仪器要求而定)。

5.3.3 相对湿度不大于 70%。

5.4 检定设备

5.4.1 分析天平 分度值 0.1mg。

5.4.2 容量瓶 25ml，50ml，100ml。

5.4.3 刻度移液管 1.00ml，5.00ml。

5.4.4 秒表 最小分度值 0.5s。

5.4.5 氩气 符合 GB4842 要求 (即纯度不低于 99.99%)。

5.4.6 水 去离子水或亚沸蒸馏水，符合 GB/T6682 中实验室用水二级水规格。

5.4.7 试剂 盐酸、硝酸等试剂，纯度为优级纯或工艺纯。

5.4.8 标准物质 向有关部门购置标准物质。

5.5 检定项目和检定方法

检定测试过程中，做好检定记录

5.5.1 外观及初步检查

外观及初步检查应符合(5.1)要求。

5.5.2 扫描仪波长示值误差的检定

扫描仪恒温后按仪器使用方法校正波长。点燃等离子体，将含有质量浓度约15mg/L的硼溶液、钠溶液分别引入等离子体炬焰中，获取B249.773nm、Na589.592nm的扫描光谱图，以图示谱线峰值对应的波长作为波长测量值，各谱线分别测量3次。波长示值误差($\Delta \lambda$)按下式计算：

$$\Delta \lambda = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \lambda_i - \lambda_s = \lambda - \lambda_s \quad (1)$$

式中 λ_i ——波长测量值

λ ——波长测量平均值

λ_s ——波长标准值

5.5.3 扫描仪波长重复性的检定

由5.5.2所得波长测量值，按下式计算波长重复性($\delta \lambda$)：

$$\delta \lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} \quad (2)$$

式中 λ_{\max} ——3次测量值中波长的最大值

λ_{\min} ——3次测量值中波长的最小值

5.5.4 仪器实际分辨率的检定

可选用下述任一种检定方法：

a) 将质量浓度约10mg/L的Fe溶液导入等离子体炬焰中，扫描测试获取Fe263.105nm与Fe263.132nm的波长扫描图，检查其双线分辨情况；

(b) 扫描测试获取Hg313.155nm与Hg313.184nm的波长扫描图，检查其双线分辨情况。

5.5.5 代表元素**检出限**的检定

从不同波段(低于300nm, 300nm~400nm, 高于400nm)各选择一个代表元素进行测定。

在点燃等离子体 30min 后,用代表元素的标准溶液(含 7%盐酸一意即 100ml 溶液中含盐酸 7ml,下同)对仪器进行标准化。然后将含有 7%盐酸的去离子水导入等离子体炬焰中,每次曝光 10s,连续测量 10 次,此组数据不得任意取舍或补测。分别由(3)、(4)和(5)式计算质量浓度测量平均值(ρ)、标准偏差(S)和元素检出限(DL):

$$\rho = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (3)$$

$$S = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho)^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$DL = KS \quad (5)$$

式中 ρ_i ——单次测量的质量浓度值

n ——测量次数

K ——置信系数,取 $K=3$

5.5.6 仪器短程稳定性的检定

在点燃等离子体 30min 后,进行仪器的标准化,将质量浓度约为 10mg/L 的各代表元素的溶液导入等离子体炬焰中,连续测量 10 次,此组数据不得任意取舍或补测。用 10 次连续测量值的相对标准偏差(RSD)表示仪器短程稳定性。

$$RSD = S / \rho \quad (6)$$

式中 S ——单次测量的标准偏差

ρ ——质量浓度的测量平均值

5.5.7 仪器长程稳定性的检定

在点燃等离子体 30min 后,进行仪器的标准化,将质量浓度约为 10mg/L 的各代表元素的溶液导入等离子体炬焰中,每间隔 6min 测量一次,共计测量 10 次,此组数据不得任意取舍或补测。用 10 次间隔测量值的相对标准偏差(RSD)表示仪器长程稳定性,计算公式同(6)式。

5.5.8 仪器整机性能检定

仪器整机性能可用测量准确度来衡量。

从标准物质中选择不同波段的三个元素作为代表元素。

标准物质为溶液时，所选代表元素质量浓度的标准值(ρ_s)不得高于 1.00mg/L。

标准物质为粉末时，所选代表元素质量分数的标准值(ω_s)不得高于 200 μ g/g。

准确称取适量(m)粉末标样，将标样溶解，使被测的代表元素定量地转入溶液中，定容至一定体积(V)后待测。由此而得的溶液中，代表元素质量浓度的标准值(ρ_s)由下式计算。

$$\rho_s = \omega_s \times m / V \quad (7)$$

式中 ω_s ——粉末标样中代表元素质量分数的标准值

m——粉末标样称取量

V——最终定容的体积

在点燃等离子体 30min 后，进行仪器的标准化。将含有代表元素的标准物质溶液(或由粉末标样制得的溶液)导入等离子体炬焰中，连续测量 10 次，此组数据不得任意取舍或补测。由下式计算相对误差(RE)以表示测量准确度。

$$RE = (\rho - \rho_s) / \rho_s \quad (8)$$

式中 ρ ——质量浓度的测量平均值

ρ_s ——代表元素质量浓度的标准值

电感耦合等离子体质谱仪操作规程(Agilent 7500a ICP-MS)

一、 开机点火

1. 打开 PC 显示器、打印机及 PC 主机。
2. 打开 ICP-MS 点源开关(若仪器处于 Standby 状态，则不用开 ICP-MS 电源)。
3. 双击桌面上的“ICP-MS TOP”图标进入工作站。
4. 点击“ICP-MS TOP”画面的“Instrument”菜单下的“ICP-MS Instrument control”图标进入仪器控制画面。
5. 若仪器处于“Shutdown”状态，则“ICP-MS Instrument control”标题栏会有“[SHUTDOWN]”，即仪器处于关机状态。此时，点击仪器控制画面中“Vacuum”下拉菜单中的“Vacuum on”进行抽真空程序，仪器会由 Shutdown→Standby 转换。该过程中可以点击“Meters”图标，勾选真空的显示选项进行压力监测(最多选 5 项)。该转换过程时间较长，30-60min。

6. 若仪器处于“Standby”状态，则“ICP-MS Instrument control”标题栏会有“[STANDBY]”，即仪器处待机状态。
7. 检查并确认蠕动泵的样品管、内标管及排液管连接方向正确且无变形、无粘连；检查两个废液罐液位并及时倒掉。
8. 检查并打开氩气，同时把压力调至 0.7Mpa；检查并打开冷却水循环机及排风机。
9. 仪器处于“STANDBY”状态后，冲洗雾化室（“maintance”菜单下“purge”）2-3min，使得雾化室废液管内均匀的出现一段水柱一段气。
10. 点击“ICP-MS Instrument control”中“Plasma”下拉菜单的“Plasma on”选项进行点火，仪器由 Standby → Analysis 转换。注：可以点击“Meters”图标，勾选气体、功率、雾化器温度的显示选项进行监测。

二、调谐及样品测定

1. 点火预热仪器 30Min 后，点击“ICP-MS Top”画面“Instrument”下拉菜单的“Tune”图标进入调谐画面。
2. 将样品管插入调谐液中（10ppb7Li, 89Y, 140Ce, 205Tl, 59Co），等待 2-3 分钟以便提升调谐也并稳定其流量；待雾化室温度达到 4℃后，微调射频功率、锥体位置或载气流量等参数，使各个性能指标处于仪器安装验收指标值的±30%之内（仪器安装验收指标值见表 1）。若不能达到指标要求，则清洗采样锥后重新调谐仪器，并产生调谐报告。

表 1 仪器安装验收各调谐参数指标值

Test Item	Mass Axis Li(7)	Y(89)	Tl(205)	Mass Resolutio(at 10%)
Sensitivity				
spec.	±0.1amu	±0.1amu	±0.1amu	0.65-0.8amu Li≥6400
Test Item	Sensitivity	Oxide (CeO/Ce)	Doubly Charged (Ce ²⁺ /Ce)	
spec.	Y≥16000	Tl≥9600	≤1.0%	≤3.0%

3. 点击“Tune”菜单，选择“Resolution/Axis”，进行峰形质量轴调谐，直至“Mass Resolution”（at 10%）在 0.65-0.8amu 之间。
4. P/A Factor 调谐。将样品管插入 50-100ppb 的与待测元素质量数接近的元素溶液中，使其响应值大于 40 万 CPI，点击“Tune”菜单，选择“P/A Factor”，

进行 P/A factor 调谐，所得的 P/A factor 值应介于 0.07-0.15 之间。每次样品测定前必须进行 P/A factor 调谐。

5. 上述调谐完成后，根据编辑的方法或序列进行样品测定。

三、 关机

1. 测定完样品后，将样品管浸入淋洗液（5%稀硝酸溶液）中清洗 5 分钟。

2. 将样品管浸入超纯水中清洗几分钟，直至样品管中所有的稀硝酸溶液被冲洗干净。

3. 从“ICP-MS TOP”界面中选择 Instrument>>Plasma>>Plasma OFF。

4. 松开蠕动泵上的卡子及管线。

5. 待 Analysis→Standby 模式后，关闭冷却水循环机、排风扇及总气源阀门。

6. 退出工作站关闭工作站及显示器。

7. 若长时间不用该机器，则点击“Vacuum”菜单，选择“VACUUM OFF”进行放真空程序，仪器由 Standby→Shutdown 转换。

四、 维护注意事项

1、真空泵 定期检查机械泵的油位及颜色，添加或更换油。（1~2 月观察一次，半年更换） 定期打开机械泵的振气阀使油气过滤器中的泵油流回泵中。

2、冷却水泵 循环水应定期更换，一般次/半年。

3、灵敏度降低需清洗雾化室、雾化器、炬管、双锥。需戴无粉手套拆卸，玻璃制品可在 5%硝酸中浸泡过夜，禁止超声清洗。塑料、金属零件可超声清洗。如果样品比较脏，一周清洗一次。

4、透镜一般半年清洗一次。透镜由 4 片金属片和绝缘片组成，用专用砂纸打磨，然后去离子水超声 5min，冲洗，晾干。

项目名称	项目八 石化部分产品检测服务		项目编号	8
隶属课程	职业岗位实践课			
教学目的	1、了解石油的组成、分类及油品的生产过程等概述情况。 2、理解一般石油产品分析的任务及分析标准。 3、掌握油品分析数据的处理方法以及分析结果报告的一般内容。 4、实践一般油品分析检测项目的内容。			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	石油及油品概述	建立石油及油品的基本概念。	企业老师指导 实践	
	油品分析的任务及标准	石油产品分析的任务及分析标准理论知识要内化到学生的工作内容中。		
	油品分析记录、数据处理及报告	精确到每个科学位数、单位都应正确，把化学检验员认真负责一丝不苟的职业素养深入到每一份报告中。		
	油品分析检验项目	掌握四个重要指标蒸发性、抗爆性、安定性和腐蚀性及其评定分指标的关键实验步骤与细节。		重点与难点
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束后完成

考核方法	实践考核。
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。

项目八 石化部分产品检测服务

第一节 石油及油品概述

一、石油及其组成

石油是从地下开采出来的一种流动或半流动的黏稠状可燃性液体，颜色多为黑色、褐色或暗绿色，少数呈黄色。组成石油的元素主要是 C、H、O、N、S。其中，前两种元素合计约占 95%~99%。

根据产地不同还含有微量的 Cl、I、P、As、Si、Na、K、Ca、Mg、Fe、Ni、V 等元素，它们均以化合物形式存在于石油中。非烃元素含量虽少，但对油品的质量影响很大，在油品生产中应尽量精制除去。

二、油品及油品生产

开采出来的石油在未经加工前称为原油。原油经过一系列加工过程（或称为石油炼制过程）而得到的各种商品统称石油产品。

习惯上将石油炼制过程分为一次加工、二次加工和三次加工过程。

一次加工过程是将原油用蒸馏的方法分离成轻重不同馏分的过程，常称为原油蒸馏（或称原油直馏，相应的馏分油称为直馏馏分），它包括原油预处理、常压蒸馏和减压蒸馏。一次加工产品可以粗略地分为轻质馏分油（沸点约在 370℃ 以下的馏分油，如粗汽油、粗煤油，粗柴油等）、重质馏分油（沸点约为 370~540℃ 的馏分油，如重柴油、各种润滑油馏分、裂化原料等）、常压重油和减压渣油（又称残油）。

二次加工过程是一次加工过程产物的再加工。主要是指将重质馏分油和渣油经过各种裂化生产轻质油的过程，包括催化裂化、热裂化、石油焦化、加氢裂化等。其中石油焦化本身也是热裂化，但它是一种完全转化的热裂化，产品除轻质油外还有石油焦。二次加工过程有时还包括催化重整和石油产品精制。前者是使汽油分子结构发生改变，用于提高汽油辛烷值或制取轻质芳烃（苯、甲苯、二甲

苯)；后者是对各种汽油、柴油等轻质油品进行精制，或由重质馏分油制取馏分润滑油，由渣油制取残渣润滑油等。

三次加工过程主要是指将二次加工产生的各种气体进一步加工(即炼厂气加工)，以生产高辛烷值汽油组分和各种化学品的过程，包括石油烃的烷基化、烯烃叠合、石油烃的异构化等。

三、油品分类

为适应石油产品规格国际化的需要，我国参照采用国际标准 ISO/DIS 8681-1985，于 1987 年制订了新的石油产品分类标准《石油产品及润滑剂的总分类》，标准代号为 GB/T498—87。

该标准根据石油产品的主要特征和用途将石油产品划分为六大类，其类别名称是按各类产品英文名称的一个前缀字母而确定的。分类方法见下表。

类别	各类别的含义	Designation
F	燃料	Fuels
S	溶剂和化工燃料	Solvents and raw materials for the chemical industry
L	润滑剂和有关产品	Lubricants, industrial oils and related products
W	蜡	Waxes
B	沥青	Bitumen
C	焦	Coke

1、燃料

用来作为燃料的各种石油气体、液体，统称石油燃料。石油燃料类分组方法按 GB/T 12692.1—92《石油产品燃料类(F类)分类 第一部分：总则》分为 4 组，见表 1-2。

表 1-2 燃料类分组 (GB/T 12692.1—92)

组别代号	燃料类型
G	气体燃料：主要包括甲烷、乙烷或它们混合组成的石油气体燃料
L	液化气燃料：主要由丙烷、丙烯、丁烷和丁烯混合组成的石油液化气燃料

D	馏分燃料：除液化石油气以外的石油馏分燃料，包括汽油、喷气燃料、煤油和柴油。重质馏分油可含少量蒸馏残油
R	残渣燃料：主要由蒸馏残油组成的石油燃料

2、润滑剂及有关产品

我国润滑剂和有关产品是根据 GB/T7631.1—87《润滑剂和有关产品（L类）的分类 第一部分：总分组》，按用途（应用场合）进行分组的，见表 1-4。

表 1-4 润滑剂和有关产品（L类）分类（GB/T 7631.1—87）

组别	应用场合	组别	应用场合
A	全损耗系统	P	风动工具
B	脱模	Q	热传导
C	齿轮	R	暂时保护防腐蚀
D	压缩机（包括冷冻机和真空泵）	T	汽轮机
E	内燃机	U	热处理
F	主轴、轴承和离合器	X	用润滑脂的场合
G	导轨	Y	其他应用场合
H	液压系统	Z	蒸汽气缸
M	金属加工	S	特殊润滑剂应用场合
N	电器绝缘		

3、石油蜡、石油沥青和石油焦

石油蜡是由含蜡馏分油或渣油经加工精制而得到的一类石油产品。包括液体石蜡、凡士林（石油脂）、石蜡、微晶蜡（地蜡）和特种蜡等 5 个系列。石油蜡虽少，但在国民经济中却有着重要的用途，广泛应用于轻工、化工、日用化学、食品、医疗、机械、电子、冶金等许多部门。

石油沥青是以减压渣油为主要原料制成的一类石油产品，它是黑色固态或半固态黏稠状物质。石油沥青分为道路沥青、建筑沥青、专用沥青和乳化沥青 4 个系列。主要用于铺设道路和建筑工程，也广泛用于水利工程、管道防腐、电器绝缘和油漆涂料等方面。

石油焦是黑色或暗灰色的坚硬固体石油产品。它带有金属光泽，呈多孔性，是由微小的石墨结晶形成的粒状、柱状或针状结构的炭体物。石油焦通常由减压

渣油经延迟焦化而制得，广泛用于冶金、化工等部门，用于制造石墨电极、化工生产的原料或燃料。

4、溶剂油和石油化工原料

溶剂油是对某些物质起溶解、稀释、洗涤和抽提作用的轻质石油产品。

国产溶剂油有三种：航空洗涤汽油[SH 0114—92(1998)]、溶剂油[GB/T 1992—80(88)]和6号抽提溶剂油(GB 16629—1996)，广泛用作精密机件清洗、香料及油脂抽提溶剂、化学试剂、医药溶剂、橡胶溶剂、油漆溶剂等。

第二节 油品分析的任务及标准

一、油品分析任务

油品检验是指用统一规定或公认的试验方法，分析检验石油和石油产品的理化性质和使用性能的试验过程。其主要任务如下：

1、检验油品质量

确保进入商品市场的油品满足质量要求，促进企业建立健全的质量保证体系。

2、评定油品使用性能

对超期储存、失去标签或发生混串的油品进行评定，以便确定上述油品能否使用或提出处理意见。

3、对油品质量仲裁

当油品生产与使用部门对油品质量发生争议时，可根据国际或国家统一制定的标准进行检验，确定油品的质量，做出仲裁，保证供需双方的合法利益。

4、为制定加工方案提供基础数据

对用于石油炼制的油品进行检验，为制定生产方案提供可靠的数据。

5、为控制工艺条件提供数据

对石油炼制过程进行控制分析，系统地检验各馏出口产品和中间产品质量，及时调整生产工序及操作，以保证产品质量和安全生产，为改进工艺条件、提高产品质量、增加经济效益提供依据。

二、油品分析标准

1、油品分析标准的分类

(1) 按内容分类

石油产品标准

试验方法标准

(2) 按适用领域和有效范围分类

国际标准、区域标准、国家标准、行业标准、地方标准、企业标准

2、我国油品分析标准编号方法

编号的字母（汉语拼音）表示标准等级，带有 T 的为推荐性标准，无 T 的为强制性标准，中间数字为标准序号，末尾的二位或四位数字为审查批准年号，批准年号后面若有括号时，括号内数字为该标准进行重新确认的年号。

例如，GB18351—2004 为中华人民共和国国家标准第 18351 号，2004 年批准；GB/T7607—2002 为中华人民共和国国家推荐性标准第 7607 号，2002 年批准；GB/T264—83（91）为中华人民共和国推荐性标准第 264 号，1983 年批准，1991 年重新确认；SH/T 4508—1999 为中国石油化工股份有限公司推荐性标准第 4508 号，1999 年批准。

3、我国油品分析标准制定依据

我国油品分析标准的依据是在充分考虑国际贸易往来和社会对产品使用要求的基础上，并兼顾石油资源特点和生产技术发展水平而制定的。

我国采用国际标准或国外先进标准的方式：等同采用，等效采用，非等效采用。

第三节 油品分析记录、数据处理及报告

一、油品分析记录

1、原始记录内容

试样的原始记录

分析工作记录

分析数据

分析审核记录

2、原始记录填写要求

及时，准确，完整，客观

不允许追写，重抄，摘录，修饰

不允许贴，刮，描和涂改

数据处理按国家有关标准执行

签名使用本人姓名全称

二、油品分析数据处理

用同一试验方法对同一试样测定所得两个或多个结果的一致性程度，称为精密度。通常，油品检验的精密度用重复性和再现性表示。

1、重复性分析

是指在相同的试验条件下（同一操作者、同一仪器、同一实验室），在短时间间隔，按同一方法对同一试验材料进行正确和正常操作所得独立结果在规定置信水平（95%置信度）下的允许差值 r 。

在重复条件下，取得的两个结果之差小于或等于 r 时，则认为结果合格；否则，大于 r 时，则两个结果都应认为可疑。

2、再现性分析

两个实验室得到的结果，其差值小于或等于 R 时，则认为这两个结果是可接受的，可取这两个结果的平均值作为测定结果；若其差值大于 R ，两个结果均可疑，则需两个试验室至少得到 3 个可接受的结果，然后计算两个实验室所有可接受结果的平均值之差，再用 R' 代替 R 判断再现性。

第四节 油品分析检测项目
$$R' = \sqrt{R^2 - \left(1 - \frac{1}{2K_1} - \frac{1}{2K_2}\right) r^2}$$

以下四个重要指标蒸发性、抗爆性、安定性和腐蚀性都是油品分析检验的重要项目，要求学生认真完成每个指标及其评定分指标。

一、蒸发性

1、质量要求

在一定的温度下，汽油由液态转化为气态的能力，称为汽油的蒸发性（或称气化性）。车用无铅汽油在发动机中燃烧前，必须在气缸内迅速气化，与空气形成可燃混合气，该过程是保证燃料燃烧稳定、完全的先决条件。因此，蒸发性能是车用无铅汽油的重要性质之一。

车用无铅汽油对蒸发性的质量要求是：保证发动机在冬季易于启动，夏季不易产生气阻，并能充分燃烧。

2、评定指标的分析检验

(1) 馏程

石油产品主要是由多种烃类及少量烃类衍生物组成的复杂混合物，与纯液体不同，它没有恒定的沸点，其沸点表现为一定的温度范围。油品在规定的条件下蒸馏，从初馏点到终馏点这一温度范围称为馏程。通常，车用无铅汽油的馏程用10%、50%、90%蒸发温度、终馏点和残留量等来表示。①测定意义

车用无铅汽油馏程各蒸发体积温度的高低，直接反映其轻重组分的相对含量，因此与其使用性能密切相关。

10%蒸发温度：表示车用无铅汽油中含低沸点组分（轻组分）的多少，它决定汽油低温启动性和形成气阻的倾向。汽油发动机启动时转速较低（一般为50~100r/min），吸入汽油量少，若10%蒸发温度过高，表明缺乏足够的轻组分，其蒸发性差，则冬季或冷车不易启动。因此，车用无铅汽油规格中规定，10%蒸发温度不能高于70℃。

汽油的10%馏出温度与发动机能直接启动所允许的最低气温实验数据，如书中表3-2所示。若10%蒸发温度越低，发动机的低温启动性越好。但10%蒸发温度也不能过低，否则轻组分过多，在炎热的夏季或低大气压下工作时，易在输油管内气化形成气阻，中断燃料供应，影响发动机正常工作。

目前，车用无铅汽油只规定了10%蒸发温度的上限，其下限实际上是由蒸气压来控制的，一般认为车用无铅汽油的10%蒸发温度不宜低于60℃。

50%蒸发温度：表示车用无铅汽油的平均蒸发性，它直接影响发动机的加速性和工作平稳性。若50%蒸发温度低，汽油在正常温度下能迅速蒸发，可燃气体混合均匀，发动机加速灵敏，运转平稳；反之，50%蒸发温度过高，当发动机加大油门提速时，随供油量的急剧增加，部分汽油将来不及充分气化，引起燃烧不完全，致使发动机功率降低，甚至突然熄火。

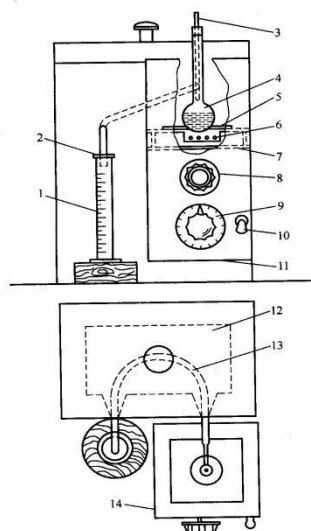
90%蒸发温度和终馏点：表示车用无铅汽油中高沸点组分（重组分）的多少，决定其在气缸中的蒸发完全程度。这两个温度过高，表明重组分过多，不易保证车用无铅汽油在使用条件下完全蒸发及燃烧，导致气缸内积炭增多，排气冒黑烟。这不仅会增大油耗，降低发动机功率，使其工作不稳定，而且没完全气化的重组分还会冲掉气缸壁的润滑油，进而流入曲轴箱，稀释润滑油，降低其黏度，使其润滑性能变差，这都将加剧机械磨损。

因此，车用无铅汽油严格限制 90%蒸发温度不高于 190℃，终馏点不高于 205℃。

残留量：反映车用无铅汽油贮存过程中，氧化生成胶质物质的含量。随残留量的增大，气门、化油器喷管及电喷喷嘴被堵塞的机会增多，气缸内结焦量增多。因此，车用无铅汽油要求残留量不大于 2%，不允许过多。

②分析检验方法

车用无铅汽油馏程的测定按 GB/T 6536—1997《石油产品蒸馏测定法》进行。适用于测定所有发动机燃料、溶剂油和轻质石油产品的馏程。蒸馏装置有手工蒸馏（采用喷灯加热或电加热）和自动蒸馏。有争议时，仲裁试验应采用手工蒸馏。图 3-1 为采用电加热的手工蒸馏装置总装图。



蒸馏测定时，将 100mL 试样在规定条件下进行蒸馏，系统观察温度计读数和冷凝液体积，并根据这些数据，进行计算和报告结果。

蒸馏时，冷凝管较低的一端滴下第一滴冷凝液时的温度计读数，称为初馏点。当馏出物体积分数为装入试样的 10%、50%、90%时，蒸馏瓶内的温度计读数分别称之为 10%、50%、90%馏出温度。蒸馏过程中，温度计最高读数，称为终馏点（简称终点）。

蒸馏烧瓶底部最后一滴液体气化瞬间所观察到的温度计读数，称为干点，此时不考虑蒸馏烧瓶壁及温度计上的任何液滴或液膜。由于终馏点通常在蒸馏烧瓶底部液体全部气化后才出现，故与干点往往相同。初馏点到终点这一温度范围即称为馏程。

蒸馏结束后，将冷却烧瓶的内容物按规定方法收集到 5mL 量筒中测得的体积分数，称为残留体积分数；而以装入试样体积为 100% 减去馏出液体和残留物的体积分数之和，所得之差值称为损失体积分数（简称损失）。

生产实际中常称上述这套完整数据为馏程，它是轻质燃料油的质量指标。

通常，要求蒸馏温度计读数修正至 101.3kPa（760mmHg），报告中应包括观察的大气压力，并说明是否已进行了大气压力修正。修正可按式（3-1）或表（3-3）进行。

$$t_c = t + C \quad (3-1)$$

$$C = 0.0009(101.3 - p_k)(273 + t)$$

真实损失体积分数，应是按式（3-2）或（3-3）修正后的计算值。

$$L_c = \frac{L - 0.499287}{13.65651 - 0.12492914 p_k} + 0.4997299 \quad (3-2)$$

$$L_c = AL + B \quad (3-3)$$

蒸馏结束后，量筒内接收冷凝液的最大体积，占装入试样的体积分数，称为最大回收体积分数。最大回收体积分数按式（3-4）进行修正。

$$R_c = R_{\max} + (L - L_c) \quad (3-4)$$

（2）蒸气压

石油产品蒸气压是指在规定条件下，石油产品在适当的容器中逸出的蒸气所表现出的压力，以 kPa 表示。

石油产品饱和蒸气压是指在规定条件下，石油产品在适当的容器内，气液两相达到平衡时，液面蒸气所显示的最大压力，以 kPa 表示。

雷德蒸气压是指在规定条件下，石油产品在雷德式饱和蒸汽压测定器中所显示的压力，以 kPa 表示。

纯物质的饱和蒸气压只与物质和温度有关，与气相、液相的组成无关。石油产品是各种烃类的复杂混合物，其饱和蒸气压不仅与温度有关，还与油品的组成有关，在一定温度下，油品的馏分越重，饱和蒸气压越小，而油品的组成是随汽化率不同而改变的。在一定量的油品汽化过程中，由于气相中轻组分含量多，因此当汽化率增加时，则液相组成逐渐变重，其饱和蒸气压不断降低。

①测定意义

饱和蒸气压是石油产品的蒸发性能之一，它对于油品的储存、输送和使用均有重要影响。同时也是生产、科研和设计中常用的主要物性参数。

用以判断发动机燃料挥发性的大小

通常，发动机燃料的饱和蒸气压愈大，挥发性也愈大，所含的低分子烃类也愈多，易汽化，与空气混合也愈均匀。从而使进入汽缸内的混合气燃烧得愈完全，保证发动机顺利工作；同时减少机件磨损，耗油量低。

用以判断发动机燃料在使用时有无形成气阻的倾向

通常，过高的蒸气压容易在供油管路中形成气阻，使供油不足或中断，造成发动机功率降低，甚至使发动机停止动转。因此，对车用汽油及航空煤油都有其限制指标，但蒸气压过低会影响油料的起动性能，并减少了燃料性能良好的组分。因此在不同季节分别规定对蒸气压的要求。

用以估计发动机燃料贮存和运输时的损失

当贮存、灌注及运输发动机燃料时，油品含轻组分越多，蒸气压越大，蒸气损失也越大。这不仅造成损失，污染环境，而且有着火的危险性。

②分析检验方法

车用无铅汽油的蒸气压按 GB/T8017-1987《石油产品蒸气压测定法（雷德法）》测定。本方法适用于测定汽油、易挥发性原油及其他易挥发性石油产品的蒸气压；本方法不适用于测定液化石油气的蒸气压。试样在 37.8℃用雷德式饱和蒸气压测定器所测出的蒸气最大压力，称为雷德饱和蒸气压。

试验所用仪器有：

雷德法自动蒸气压测定器：（带恒温水浴和数字压力表、旋转装置）

蒸气压试验弹：（空气室与油样室体积比为 $4 \pm 0.2:1$ ）

水银温度计：刻度范围为 34~42℃(或相当的)，分度值 0.1℃

取样器：符合 SY/T 0543 中规定的容器，体积不小于 1L

转样器：有装在包有铝箔软木塞的铜质进气管和转油管

冷却装置：冰箱、冰柜或冷浴

试验时，将冷却的试样充入蒸气压测定器的汽油室，并将汽油室与 37.8℃的空气室相连接。将该测定器浸入恒温浴（ $37.8 \pm 0.1 \text{℃}$ ），并定期地振荡，

直至与测定器上相连接的压力表的压力恒定，压力表读数经修正后即为雷德蒸气压。

二、抗爆性

1、质量要求

(1) 汽油机的爆震（汽油机及其工作过程，爆震）

汽油机是用电火花点燃油气混合气而膨胀作功的机械，故又称点燃式发动机。

汽油机发生爆震时，火焰速度极快，瞬间掠过，使燃料来不及充分燃烧便被排出气缸，形成黑烟，造成功率下降，油耗增大。同时受高温高压的强烈冲击，发动机很容易损坏，可导致活塞顶或气缸盖撞裂、气缸剧烈磨损及气缸门变形，甚至连杆折断，迫使发动机停止工作。

(2) 质量要求

汽油的抗爆性是指汽油在发动机中燃烧时，不发生爆震的能力。车用无铅汽油的辛烷值要求合乎规定，以保证发动机运转正常，不发生爆震，充分发挥功率。

2、评定指标的分析检验

(1) 研究法辛烷值

辛烷值是规定条件下的标准发动机试验中，通过和标准燃料进行比较来测定，采用和被测燃料具有相同抗爆性的标准燃料中异辛烷的体积分数来表示。标准燃料（或称参比燃料）由抗爆性能很高的异辛烷（2，2，4-三甲基戊烷，其辛烷值规定为100）和抗爆性能很低的正庚烷（其辛烷值规定为0）按不同体积分数配制而成。标准燃料中所含异辛烷的体积分数就是标准燃料的辛烷值。

研究法辛烷值和马达法辛烷值之差称汽油的敏感性。敏感性越低，发动机的工作稳定性越高。敏感性的高低取决于油品的化学组成，通常烃类的敏感性顺序为：烯烃>芳烃>环烷烃>烷烃。

(2) 抗爆指数

抗爆指数是反映车辆在行驶时汽油的抗爆性能指标。

(3) 研究法辛烷值的测定按 GB/T 5487—1995《汽油辛烷值测定法（研究法）》进行。本标准适用于测定车用无铅汽油和车用乙醇汽油的抗爆性，应用于发动机制造厂、石油炼厂和商业交货验收。

三、安定性

1、质量要求

油品在储存、运输及使用过程中，保持其质量不发生永久变化，称为油品安定性。

评定车用无铅汽油安定性的指标主要有实际胶质与诱导期。

车用无铅汽油对安定性的质量要求是：诱导期要长，实际胶质要小，在长期储存中不会发生显著的生成胶状物质和酸性物质、辛烷值降低、酸度增大、颜色变深等质量变化。

2、评定指标的分析检验

(1) 实际胶质

①概念

汽油在储存和使用过程中形成黏稠、不易挥发的褐色胶状物质称为胶质。所谓实际胶质，是指在试验条件下测得的车用无铅汽油蒸发残留物中不溶于正庚烷的部分，以 mg/100mL 表示。

(2) 诱导期

诱导期是指在规定的加速氧化条件下，油品处于稳定状态所经历的时间，以 min 表示。诱导期是评定汽油在长期储存中，氧化生成胶质倾向的指标。

四、腐蚀性

1、质量要求

石油产品在储存、运输和使用过程中，对所接触的机械设备、金属材料、塑料及橡胶制品等引起破坏的能力，称为油品的腐蚀性。

对车用无铅汽油腐蚀性的要求是，不腐蚀发动机零件和容器。

评定车用无铅汽油腐蚀性的指标有硫含量、硫醇、铜片腐蚀和水溶性酸、碱。

2、评定指标的分析检验

(1) 铜片腐蚀

①测定意义

它是定性检验油品有无活性硫的试验。我国车用无铅汽油要求铜片腐蚀（50℃，3h）不大于 1 级。

②分析检验方法

铜片腐蚀试验按 GB/T5096—85（91）《石油产品铜片腐蚀试验法》进行。该标准等效采用 ASTM D130—83，主要适用于测定航空汽油、喷气燃料、车用无铅汽油、天然汽油或具有雷德蒸气压不大于 124kPa（930mmHg）的其它烃类、溶剂油、煤油、柴油、馏分燃料油、润滑油和其它石油产品对铜的腐蚀性。

测定时，将一块已磨光的铜片浸没在一定的试样中，并按产品标准要求加热到指定的温度，保持一定的时间，待试验周期结束时，取出铜片，经洗涤后与腐蚀标准色板进行比较，确定腐蚀级别。

③测定注意事项

试验条件的控制：铜片腐蚀试验为条件性试验，试样受热温度的高低和浸渍试片时间的长短都会影响测定结果。一般情况下，温度越高、时间越长，铜片就越容易被腐蚀。

试片洁净程度：所用铜片一经磨光、擦净，绝不能用手直接触摸，应当使用镊子夹持、以免汗渍及污物等加速铜片的腐蚀。

试剂与环境：试验中所用的试剂会对测定结果有较大的影响，因此应保证试剂对铜片无腐蚀作用；同时还要确保试验环境，没有含硫气体存在。

取样：如果看到试样中有悬浮（浑浊），则用一张中速定性滤纸把足够体积的试样过滤到一个清洁、干燥的试管中。

腐蚀级别的确定：当一块铜片的腐蚀程度恰好处于两个相邻的标准色板之间时，则按变色或失去光泽较为严重的腐蚀级别给出测定结果。

（2）硫含量和硫醇硫含量

①测定意义

含硫物质按其化学性质可分为“活性硫”和“非活性硫”两大类。

“活性硫”包括游离硫、硫化氢、低级硫醇、磺酸等，主要源于石油炼制过程中的含硫化合物分解，这些活性组分残留在轻质馏分油中，能直接与金属作用，尤其是有水存在的时，腐蚀更加显著。

“非活性硫”包括硫醚、二硫化物、环状硫化物（如噻吩）等，通常不能直接与金属作用，但除环状硫化物外，其热安定性都不好，易受热分解生成活性硫，引起进气阀、阀杆、阀座的腐蚀及磨损，当其燃烧后，可转化为腐蚀性更强的二氧化硫和三氧化硫，在冬季还会引起排气管的腐蚀。

硫含量是指存在于油品中的硫及其衍生物的含量，以质量分数表示。我国车用无铅汽油要求硫含量不大于 0.05%。

②分析检验方法

硫含量的测定：按 GB/T380—77（88）《石油产品硫含量测定法（燃灯法）》进行。主要适用于测定雷德蒸气压力不高于 80kPa（600mmHg）的轻质石油产品（汽油、煤油、柴油等）的硫含量。

（3）水溶性酸或碱

①测定意义

水溶性酸指的是无机酸和低分子有机酸，水溶性碱是指氢氧化钠或碳酸钠等，它们通常为石油产品酸碱精制过程中的残留物，是强腐蚀性物质。水溶性碱对金属，特别是对铝质零件有较强腐蚀性。

水溶性酸几乎对所有金属都有腐蚀作用，尤其是有水存在的情况下，其腐蚀性更为严重；水溶性碱对金属，特别是对铝质零件有较强腐蚀性，例如，汽油中若有水溶性碱时，汽化器的铝制零件易生成氢氧化铝胶体，堵塞油路、滤清器及油嘴。因此，车用无铅汽油中不允许有水溶性酸、碱存在。

②分析检验方法

油品水溶性酸、碱的测定，属于定性分析试验法，按 GB/T 259—88《石油产品水溶性酸及碱测定法》标准试验方法进行，主要适用于测定液体石油产品、添加剂、润滑脂、石蜡、地蜡及含蜡组分的水溶性酸、碱。

测定时，用蒸馏水（或乙醇）与等体积试样混合，摇动，在油、水两相充分接触的情况下，使水溶性酸、碱被抽提到水相中。分离水相，用甲基橙（或酚酞）指示剂或用酸度计测定其 pH 值，以判断试样中有无水溶性酸、碱存在。

③测定注意事项

取样的均匀程度

试剂、器皿的清洁性

油品的乳化

项目名称	项目九 企业内部污水处理站的管理	项目编号	9	
隶属课程	企业岗位实践课			
教学目的	1、了解企业内部污水处理站的现状 2、掌握一般企业污水处理流程 3、对污水处理系统的发展有一定的认识。			
教学学时	16 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	企业内部污水处理站的现状	训练学生观察实际工作单位的污水处理情况。	企业老师指导 实践	重点与 难点
	污水处理流程	要求学生结合自己的实际工作内容对工作产生污水及其处理方法等有深刻的理解与掌握，建立环保绿色的生产观念。		
	污水处理系统的发展	要求学生结合自己的实际工作单位的污水系统进行评估，指出其中不足，形成一定的概率方案在学习总结中有所体现。		
	实践总结报告部分内容的书写	能正确编制报告，实验内容完整、书写正确、清晰。		课程结束完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	课程学习成绩由平时表现、学习过程的态度、学习任务的独立完成情况等方面，由企业兼职教师和任课教师共同按 7:3 比例综合评分。			

项目九 企业内部污水处理站的管理

第一节 企业内部污水处理站的现状

自进入 21 世纪以来，在社会经济稳健发展的大背景下，我国污水处理技术水平日趋成熟，各种污水工艺应运而生，从传统的氧化沟、CASST、A2O、SBR 等工艺层出不穷，为我国的环境保护做出了历史性的贡献。随着环保要求的日益提高，处理水质标准也不断提升。

目前，污水处理控制系统普遍采用以自控系统为主，以视频监控、周界报警系统为辅。污水处理的整个过程，包括：污水的收集，自动化加药系统的运行，沉降池的运行，生化池、厌氧池、好氧池的运作，处理后的水的排放，有关污泥的处理等等。在工业废水处理装置中，污水经过初步沉淀和分离，去除大颗粒悬浮物和泥沙等杂质。经过初步处理的污水被送入曝气池，通过曝气处理，去除水中的有机污染物和氨氮等物质。曝气池出水进入沉淀池，进一步去除水中的悬浮物和沉淀物，使水质更加清澈。经过沉淀池处理的水进入过滤器，过滤掉水中的细小颗粒和杂质，使水质更加纯净。过滤后的水进入消毒池，通过加入消毒剂进行消毒处理，杀死水中的细菌和病毒等有害物质。消毒后的污水经过检测合格后，可以排放到城市污水处理厂或者直接回用。

第二节 污水处理流程

第一步：污水的收集

污水的收集主要通过以下步骤进行：将生产装置排出的污水导入工业废水处理装置中。

值得注意的是某些石化企业会用到污油罐，所谓污水处理的污油罐是一种专门用于储存污油的容器，通常由钢铁制成。在污水处理过程中，污油罐的作用是储存从污水处理设备中分离出来的污油，以防止其进入污水处理系统而影响水质。污油罐通常分为立式和卧式两种类型，立式污油罐的顶部设有开口，可以将污油从顶部倒入罐内；卧式污油罐则通常与污水处理设备相连，将污油直接从污水处理设备中导入罐内。

在使用污油罐时，需要注意以下几点：1. 污油罐需要定期清洗，以防止污油积聚过多而影响污水处理效果。2. 污油罐需要安装在通风良好的地方，以防止其

内部温度过高而影响污油的质量。3. 在倒入污油时，需要避免将杂物倒入罐内，以免堵塞污油罐。4. 在使用过程中，需要保证污油罐的安全，避免其发生泄漏等情况而影响环境。5. 在使用过程中，需要定期检查污油罐的情况，如果发现其存在异常情况，需要及时进行处理。

第二步：自动化加药系统的运行

污水处理自动化加药系统可以确保污水处理设备的正常运转，提高污水处理的效率。在污水处理设备的入口处设置传感器，检测污水的水位和流速。当污水流经传感器时，传感器将污水的水位和流速转换成电信号，并将电信号传送给 PLC（可编程逻辑控制器）或 DCS（分布式控制系统）。PLC 或 DCS 根据污水的水位和流速，自动计算出需要加入的化学药剂的种类和数量。

在污水处理设备中加入相应的化学药剂，例如碱、酸、氧化剂、还原剂等，以调节污水的 pH 值、氧化还原电位等参数。加入的化学药剂与污水中的有机污染物、重金属离子等发生反应，将污染物去除，达到净化水质的目的。污水处理过程中，需要对加入的化学药剂进行实时监测和控制，确保药剂的种类和数量符合计算结果。

污水处理中的高浓度 Voc 是指有机废气，具有较高的浓度和较大的毒性，需要进行处理。高浓度有机废气的处理方法有多种，包括吸附法、燃烧法、生物法、冷凝法等。其中吸附法是最常用的方法之一，它是利用吸附剂（如活性炭、分子筛等）对有机废气的吸附作用，将其从废气中分离出来。活性炭吸附法具有处理效率高、适用范围广、操作简单、维护方便等优点，被广泛应用于各种有机废气的处理。活性炭吸附法的主要原理是利用活性炭的吸附作用，将有机废气中的有害物质吸附在活性炭表面，从而实现废气的净化。

污水处理自动化加药系统在污水处理过程中扮演着重要角色，它可以通过自动添加化学药剂来达到净化水质的目的。以下是该系统的几个关键特点：①节省人力和物力：由于该系统为自动化运行，可以减少人力投入，降低加药成本。②提高水质：通过自动添加化学药剂，可以更精确地控制水质参数，提高水质稳定性。③高效节能：该系统采用高效传感器和计量装置，能够精确控制药剂的添加量，降低能源消耗。④智能管理：该系统可以通过网络连接进行远程监管和管理，方便远程控制，提高运行效率和安全性。总的来说，污水处理自动化加

药系统能够提高水质、节省人力和物力、降低能源消耗并实现智能管理，是污水处理过程中不可或缺的一部分。

第三步：生化池、厌氧池、好氧池的运作

1、生化池

污水处理的生化池是一种时间程序的污水处理设备，它通过一系列的生物化学反应来净化污水，而不是像空间程序那样通过物理或化学反应来净化污水。生化池在污水处理过程中扮演着非常重要的角色，它可以有效地去除污水中的有机污染物、重金属离子等有害物质，并提高水质。生化池的设计和构造因不同的情况而异，但一般包括以下几个部分：

预处理区：预处理区是污水进入生化池之前的最后一个处理环节，主要作用是去除大颗粒悬浮物、泥沙等杂质，为后续的生物化学反应做准备。

生物膜反应区：生物膜反应区是生化池的核心区域，它利用微生物在固体载体表面的附着生长，形成一层生物膜，通过生物膜上的微生物对污水中的有机污染物进行分解和转化，从而达到净化水质的目的。

悬浮物反应区：悬浮物反应区是生化池中另一个重要的区域，它主要利用活性污泥中的微生物对污水中的悬浮物进行吸附和分解，从而达到净化水质的目的。

后处理区：后处理区是生化池处理完污水后进行最后一步处理的区域，主要作用是去除水中的残余有机污染物、重金属离子等有害物质，并进行消毒处理，使水质达到排放标准或回用标准。

2、厌氧池

厌氧池的工作原理是利用厌氧菌的作用，将污水中的有机污染物分解成无机物和二氧化碳。厌氧池的设计和构造因不同的情况而异，但一般包括以下几个部分：污水入口、配水系统、池体、填料、出水口等。

厌氧池的填料可以是塑料环、陶瓷环、生物球等，这些填料为厌氧菌提供了附着生长的场所，使厌氧菌能够更有效地分解有机污染物。

厌氧池的出水口一般设置在池子的底部，污水从底部流出进入后续的处理环节。

厌氧池的优点包括：能够处理高浓度有机污水，处理效率高，运行费用低，

占地面积小等。

3、好氧池

好氧池是污水处理中的一种曝气池，它利用活性污泥法进行污水处理，为好氧微生物提供一定的污水停留时间，满足其所需的氧量以及污水与活性污泥充分接触的混合条件。

好氧池的主要作用是去除污水中的有机污染物和氨氮等物质。在好氧池中，活性污泥中的好氧微生物通过曝气的作用，将空气中的氧气溶解于水中，同时将水中的有机污染物吸附在微生物的表面，并通过微生物的代谢作用将其分解成无机物和二氧化碳等物质，从而达到净化水质的目的。

好氧池的设计和构造因不同的情况而异，但一般包括以下几个部分：污水入口、配水系统、曝气系统、池体、填料、出水口等。曝气系统是其中的关键部分，它通过曝气机等设备向池中注入空气，为活性污泥提供足够的氧气，并促进污水与活性污泥的混合和搅拌。

好氧池的填料可以是悬浮填料、半沉性填料、固定床填料等，这些填料为微生物提供了附着生长的场所，使微生物能够更有效地分解有机污染物。

第四步：处理后的水的排放

过滤后的水进入消毒池，通过加入消毒剂进行消毒处理，杀死水中的细菌和病毒等有害物质。

消毒后的污水经过检测合格后，可以排放到城市污水处理厂或者直接回用。

第三节 污水处理系统的发展

污水处理的除臭系统是也是污水处理厂中必不可少的设备，它主要的作用就是去除污水中的异味。污水厂除臭系统主要采用生物滤池、生物滴滤塔、生物滤床、植物提取液等方法进行除臭。生物滤池主要包括增湿器和生物处理装置两部分。由引风机收集的臭气经增湿装置预处理（有的预处理还包括温度调节、去除颗粒物等）后进入生物处理装置，气体中的污染物从气相主体扩散到填料外层的水膜并被填料所吸附，被降解为二氧化碳、水等，处理后的气体从生物滤池的顶部排出。生物滴滤塔和生物滤床的除臭原理是将气体收集并加湿后通过管道输入生物滤床底部并使其扩散于土壤内，臭气中多种污染成分溶于水后吸附于土壤颗粒表面。植物提取液除臭的机理为臭气中的异味分子被喷洒分散在空间的植物提

取液液滴吸附，在常温下发生各种反应，生成无味无毒的分子。在污水厂中，植物提取液除臭剂主要应用于提升泵房、生物处理池、污泥脱水车间等产生恶臭气体且恶臭气体不便于收集的构筑物内。活性炭吸附也是污水厂除臭系统中常用的方法。

污水处理领域的新方法和技术不断涌现，以下是未来新发展的方向：

①**高效化和智能化**：未来的污水处理系统将更加高效、智能化和自动化，采用更先进的技术，如智能控制系统、机器学习、人工智能等，以提高污水处理的效率和处理效果，降低运营成本。

②**新型处理技术**：未来将采用更加环保、能耗低的新型处理技术，如微生物技术、高级氧化技术、膜分离技术等，以有效地去除污染物。

③**能源回收和资源化**：未来污水处理系统将更加注重能源回收和资源化，采用先进的技术将污水中的能源和营养物质回收利用，如采用沼气发电、生物质燃烧发电等技术。

④**绿色化和生态化**：未来的污水处理系统将更加注重绿色化和生态化，采用低能耗、低排放、环保的处理技术，降低对环境的影响，促进生态文明建设。

⑤**多元化和适应性**：未来的污水处理系统将更加多元化和适应性强，采用适合不同地域、不同水质的处理技术和方案，满足不同地区、不同行业、不同需求的污水处理要求。

例如，光催化技术和矿物质污水处理技术也是目前研究的热点。光催化技术主要利用催化的作用将有机污染物或无机污染物转化为无害物质；矿物质污水处理技术则是利用某些非金属矿物，如膨润土、沸石、硅藻土等具有处理污水的能力的特性来处理污水。

以上污水处理的新方法新发展在提高污水处理的效率、降低成本、减少对环境的影响等方面都有积极作用。

