

普通高等教育环境与市政类“十三五”规划教材

SHUIFENXI HUAXUE

# 水分析化学

主编 孙建华



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

普通高等教育环境与市政类“十三五”规划教材

# 水分析化学

主编 孙建华

副主编 郭晓峰 柳军 祁晓华 宋颖 刘文莉



中国水利水电出版社

[www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn)

## 内 容 提 要

本书全面介绍了水质分析的基本知识和基本方法,对主要水质指标的含义及测定方法进行系统介绍,注重基本知识、基本概念、基本原理和基本技能的培养和训练。本书内容共分13章,重点对四大滴定分析方法(酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法)、分子光谱法、原子光谱法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法的原理、构造及其应用进行详细的介绍。本书结合水质分析的基本理论和实际问题,在每章内容后增加相应的思考题与习题,巩固学生对知识点的掌握并增强学生实际运用的能力。本书结合教学实践,安排了部分实验内容,以便于实际的学习和操作。

本书根据全国高等学校给水排水工程学科专业指导委员会制定的水分析化学课程教学基本要求编写,适用于给水排水、环境工程、化学工程、材料科学、生物科学等专业本科学生,各专业可根据实际情况对教材内容作适当调整。同时还可作为注册公用设备工程师专业基础考试的复习资料。

本书配套电子课件可在水电知识网([www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn))下载中心下载。

### 图书在版编目(CIP)数据

水分析化学 / 孙建华主编. — 北京: 中国水利水电出版社, 2015. 8

普通高等教育环境与市政类“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-5170-3343-1

I. ①水… II. ①孙… III. ①水质分析—分析化学—高等学校—教材 IV. ①0661.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第215408号

书 名	普通高等教育环境与市政类“十三五”规划教材 <b>水分析化学</b>
作 者	主编 孙建华
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: <a href="http://www.waterpub.com.cn">www.waterpub.com.cn</a> E-mail: <a href="mailto:sales@waterpub.com.cn">sales@waterpub.com.cn</a> 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京市北中印刷厂
规 格	184mm×260mm 16开本 30印张 749千字
版 次	2015年8月第1版 2015年8月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	<b>56.00元</b>

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



水分析化学是研究水及其杂质、污染物的组成、性质、含量及其分析方法的一门学科。它在国民经济的各个领域肩负着重要的使命。水分析化学在种类繁多、日趋严重的水环境污染治理及监测中起着“眼睛”和“哨兵”的作用。给水排水设计、水处理工艺、水环境评价、废水综合利用等都必须以水分析结果为依据，并作出正确的判读和科学的评价。

“水分析化学”课程是给水排水专业必修的一门专业基础课，主要培养学生水质工程分析技能，为学习专业课打下坚实的基础。通过本课程的学习，使学生掌握四大滴定方法（酸碱、配位、沉淀和氧化还原滴定法）和主要的仪器分析方法（分子光谱法、电位分析法、原子光谱法及色谱分析法等）的基本原理、基本知识、基本概念和基本技能，掌握水质分析的基本操作，培养严谨的科学态度，树立准确的“量”的理念，初步具备数据评价、查阅文献、选择分析方法、拟订实验方案的能力，培养观察、分析和解决实际问题的能力。

本书强调理论联系实际，注重水分析化学在给水排水专业中的实际应用，将基本原理、基本知识与给水排水的专业知识、实验紧密结合起来。为了帮助读者掌握基本知识及内容，每章均附有思考题及习题。

本书共有 13 章内容，分别为绪论、水质分析基础、酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、光谱分析概论、分子光谱法、原子光谱法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、其他分析技术简介。其中第 1、2、7、8、9、13 章由昆明理工大学孙建华编写，第 3 章由桂林理工大学宋颖编写，第 4、11 章由重庆交通大学郭晓峰编写，第 5、6 章由重庆交通大学柳军编写，第 10 章由台州学院刘文莉编写，第 12 章由重庆交通大学祁晓华编写。

本书在编写过程中吸取了许多同类优秀书籍的长处，在此致以衷心的感谢。

本书的出版得到了中国水利水电出版社的大力支持，在此表示由衷的感谢。

由于编者水平和时间有限，疏漏和错误之处在所难免，恳请同行及读者批评指正。

编者

2015 年 5 月



## 前言

第1章 绪论	1
1.1 水的分布及循环	1
1.2 水中的杂质	2
1.3 水质指标和水质标准	3
1.4 水质分析概述	17
思考题	23
习题	23
第2章 水质分析基础	25
2.1 定量分析过程	25
2.2 水样的采集、运输、保存和预处理	25
2.3 纯水和特殊要求的水	37
2.4 分析误差及表示方法	39
2.5 分析结果的数据处理	46
2.6 标准溶液与物质的量浓度	56
2.7 质量保证	60
思考题	64
习题	64
第3章 酸碱滴定法	65
3.1 酸碱质子理论	65
3.2 酸碱溶液有关浓度的计算	68
3.3 缓冲溶液	78
3.4 酸碱指示剂	82
3.5 酸碱滴定法的基本原理	86
3.6 滴定终点误差	94
3.7 酸碱滴定法的应用	96
思考题	104
习题	104
第4章 配位滴定法	106
4.1 常用的配位剂	106
4.2 配合物及配位平衡	109

4.3	配位滴定基本原理 .....	116
4.4	提高配位滴定选择性的方法 .....	125
4.5	配位滴定的方式及在水质分析中的应用 .....	127
	思考题 .....	131
	习题 .....	132
<b>第5章</b>	<b>沉淀滴定法</b> .....	<b>133</b>
5.1	沉淀的溶解度及其影响因素 .....	133
5.2	分步沉淀与沉淀转化 .....	135
5.3	沉淀滴定法 .....	137
	思考题 .....	141
	习题 .....	142
<b>第6章</b>	<b>氧化还原滴定法</b> .....	<b>143</b>
6.1	氧化还原平衡 .....	143
6.2	氧化还原反应的速率 .....	147
6.3	氧化还原滴定过程及滴定曲线 .....	148
6.4	氧化还原滴定的指示剂 .....	151
6.5	氧化还原滴定在水分析中的应用 .....	152
	思考题 .....	170
	习题 .....	170
<b>第7章</b>	<b>光谱分析概论</b> .....	<b>172</b>
7.1	光的基本性质 .....	172
7.2	电磁波谱及光与物质的相互作用 .....	172
7.3	光吸收定律 .....	175
7.4	光谱的产生及光谱分类 .....	179
7.5	光谱分析基本原理 .....	180
7.6	光谱分析法的分类 .....	180
	思考题 .....	183
	习题 .....	183
<b>第8章</b>	<b>分子光谱法</b> .....	<b>184</b>
8.1	分子吸收光谱的产生及分子吸收光谱法的基本原理 .....	184
8.2	比色法 .....	188
8.3	紫外-可见吸收光谱法 .....	189
8.4	分子发光分析法 .....	216
	思考题 .....	224
	习题 .....	225
<b>第9章</b>	<b>原子光谱法</b> .....	<b>226</b>
9.1	原子吸收光谱法 .....	226

9.2 原子发射光谱法 .....	235
思考题 .....	242
习题 .....	242
<b>第 10 章 电化学分析法 .....</b>	<b>243</b>
10.1 电化学分析导论 .....	243
10.2 电位分析法 .....	248
10.3 电导分析法 .....	260
10.4 极谱与伏安分析法 .....	266
思考题 .....	274
习题 .....	274
<b>第 11 章 色谱分析法 .....</b>	<b>275</b>
11.1 色谱分析法的概述 .....	275
11.2 色谱法的基本理论 .....	280
11.3 气相色谱法 .....	286
11.4 液相色谱法 .....	293
思考题 .....	301
习题 .....	301
<b>第 12 章 质谱分析法 .....</b>	<b>302</b>
12.1 质谱分析法概述 .....	302
12.2 质谱仪的基本原理及结构 .....	302
12.3 质谱术语 .....	309
12.4 常见有机化合物的质谱图 .....	310
12.5 质谱定性分析及谱图解析 .....	321
思考题 .....	327
习题 .....	327
<b>第 13 章 其他分析技术简介 .....</b>	<b>328</b>
13.1 毛细管电泳技术 (CE) .....	328
13.2 流动注射分析 (FIA) .....	333
13.3 联用技术 .....	336
<b>实验 1 分析天平的称量练习 .....</b>	<b>340</b>
<b>实验 2 滴定分析基本操作 .....</b>	<b>342</b>
<b>实验 3 水中臭阈值的测定 .....</b>	<b>345</b>
<b>实验 4 水中碱度的测定 (酸碱滴定法) .....</b>	<b>347</b>
<b>实验 5 水中硬度的测定 (配位滴定法) .....</b>	<b>349</b>
<b>实验 6 水中 <math>\text{Cl}^-</math> 的测定 (沉淀滴定法) .....</b>	<b>352</b>
<b>实验 7 水中余氯的测定 (氧化还原滴定法) .....</b>	<b>355</b>
<b>实验 8 水中溶解氧的测定 .....</b>	<b>357</b>



实验 9	水中高锰酸盐指数的测定 (高锰酸钾法)	359
实验 10	水中化学需氧量的测定 (重铬酸钾法)	361
实验 11	水中生物化学需氧量的测定 (碘量法)	365
实验 12	水中色度的测定 (目视比色法)	368
实验 13	水中浊度的测定 (吸收光谱法)	370
实验 14	吸收光谱的绘制	372
实验 15	吸收光谱法的测定条件实验——邻二氮菲吸收光谱法测定水中铁	375
实验 16	紫外吸收光谱法测定水中的总酚	379
实验 17	水中挥发酚的测定 (4-氨基安替吡啉萃取光度法)	381
实验 18	水中氨氮的测定 (纳氏试剂光度法)——水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 预蒸馏和显色 时间选择	384
实验 19	污水中总磷的测定	387
实验 20	水中 pH 值的测定 (玻璃电极法)	389
实验 21	水中 $\text{I}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 的连续测定 (电位滴定法)	392
实验 22	溶剂萃取气象色谱法测定饮用水中的氯仿	396
实验 23	原子吸收光谱法测定水中镁的含量	398
附表		401
附表 1	我国生活饮用水水质标准 (GB 5749—2006)	401
附表 2	欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC)	406
附表 3	世界卫生组织《饮用水水质准则》(第三版) (2005)	408
附表 4	美国饮用水水质标准 (2001 年)	412
附表 5	主要工业部门废水中有毒物质的主要发生源	418
附表 6	污水综合排放标准 (GB 8978—1996)	418
附表 7	地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)	424
附表 8	地下水质量标准 (GB/T 14848—93)	427
附表 9	海水水质标准 (GB 3097—1997)	428
附表 10	城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918—2002)	430
附表 11	城市污水再生利用分类 (GB/T 18919—2002)	431
附表 12	城市污水再生利用城市杂用水水质标准 (GB/T 18920—2002)	432
附表 13	弱酸、弱碱在水中的解离常数 ( $25^\circ\text{C}$ , $I=0$ )	433
附表 14	配合物的稳定常数 ( $18\sim 25^\circ\text{C}$ )	438
附表 15	羧基配合剂类配合物的稳定常数 ( $18\sim 25^\circ\text{C}$ , $I=0.1$ )	443
附表 16	微溶化合物的活度和溶度积 ( $25^\circ\text{C}$ )	445
附表 17	标准电极电位	447
附表 18	一些氧化还原电对的条件电极电位	458
附录		461
参考文献		472



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 水的分布及循环

水是地球上分布最广的物质之一，也是人类社会最重要的物质资源之一。它分别以气、液、固三态存在，遍布于海洋、河川、湖泊、地层、大气层……几乎无所不在。分布在地球上的这些水，形成各种类型的水体，共同构成地球上的水圈。水圈的组成及地球上水的分布比例如图 1.1 所示。

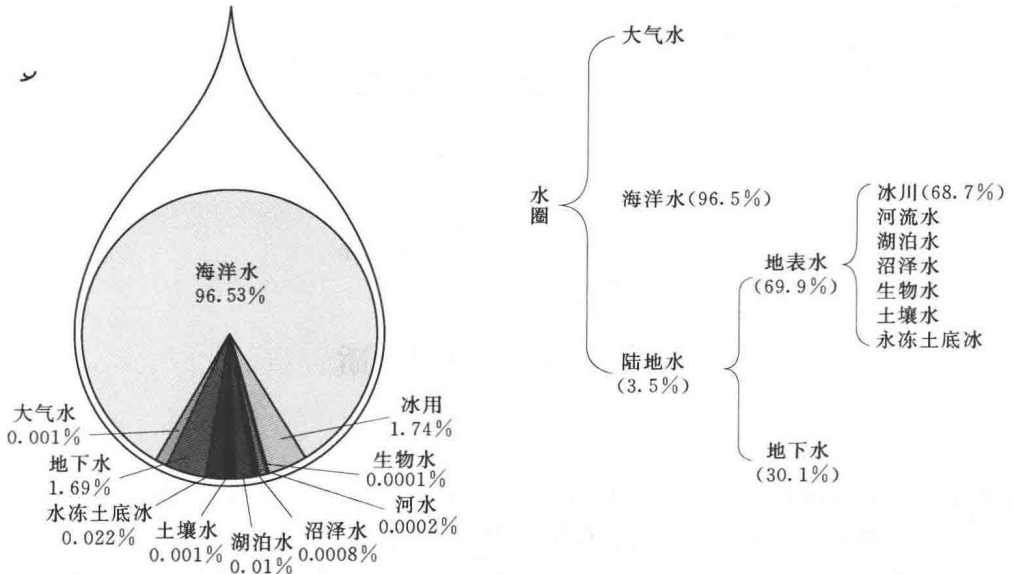


图 1.1 水圈的组成及地球上水的分布

多少世纪以来，人们普遍认为水是大自然赋予人类的，取之不尽，用之不竭，因此不加爱惜，恣意浪费。但是近年来越来越多的人意识到，水资源并不像想象得那么丰富，很多地区出现的水荒已经造成了对经济发展的限制和对人们生活的影响。地球上水的总量并不小，但与人类生活和生产活动关系密切又比较容易开发利用的淡水储量约为  $400\text{km}^3$ ，仅占全球总水量的 0.3%，主要是河流水、湖泊水和地下水。

地球上的水经常进行两种循环：一种是自然循环，另一种是社会循环。水的自然循环是指水在太阳辐射和地球引力的作用下，自然界的水在大气圈、水圈、岩石圈、生物圈四大圈层中通过各个环节连续运动的过程。自然界中水循环发生的领域有：海洋和陆地之间、海洋和海洋上空之间、陆地和陆地上空之间。水的社会循环是指人类社会为了满足生活和工农业生产的需要，从天然水体中取水，使用后的污水、废水又不断地排入天然水体中。水的循环如图 1.2 所示。

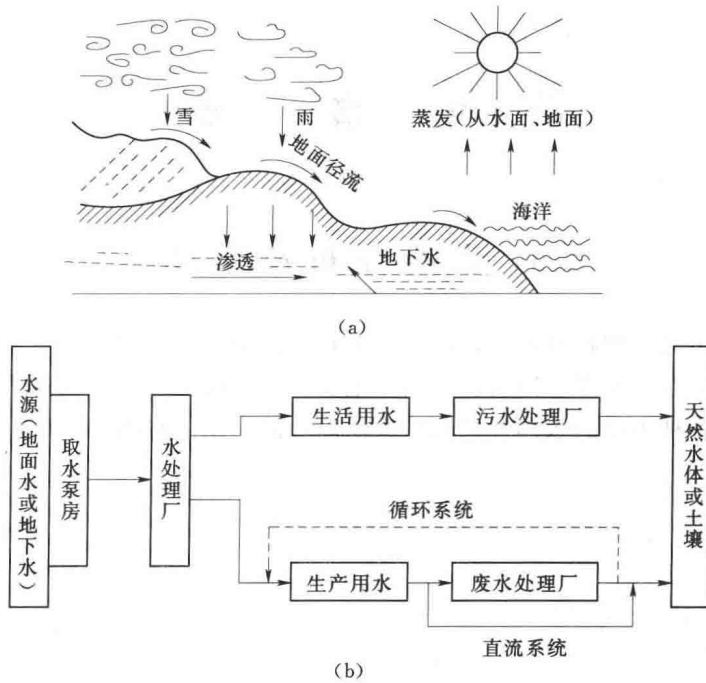


图 1.2 水的循环  
(a) 水的自然循环；(b) 水的社会循环

## 1.2 水中的杂质

### 1. 天然水中的杂质

由于水具有很大的流动性和强的溶解能力，因此天然水中杂质的种类很多。按照水中杂质颗粒的尺寸可以分为三类：悬浮物、胶体、溶解物质。

(1) 悬浮物。颗粒直径大于 100nm 的是悬浮物。悬浮物主要是泥沙类无机物质和动植物生存过程中产生的物质或死亡后的腐败产物等有机物。悬浮物一般悬浮于水中。当水静止时，相对密度较小的物质，如腐殖质、浮游的原生动物、难溶于水的有机物等会上浮于水面；相对密度比较大的物质，如泥沙、黏土类无机物等则沉于水中。水发生浑浊现象，主要是悬浮物造成的。悬浮物由于颗粒直径较大，在水中又不稳定，是容易除去。

(2) 胶体。颗粒直径介于 1~100nm 之间的是胶体。胶体物质是由许多分子和离子组成的集合体，主要是细小的泥沙、矿物质等无机物和腐殖质等有机物。这些微粒表面积很大，具有强大的吸附性，所以其表面会吸附大量离子而带电，结果使同类胶体因带同性电荷而相互排斥，在水中不能相互黏合在一起，而是稳定在微小的胶体颗粒状态下，使这些颗粒不能依靠重力自行下沉。胶体物质会使水呈黄绿色或褐色，或者产生浑浊现象。

(3) 溶解物质。颗粒直径小于 1nm 的是溶解物质。天然水中的溶解物质，大都为离子和分子状态，主要离子和分子如图 1.3 所示。

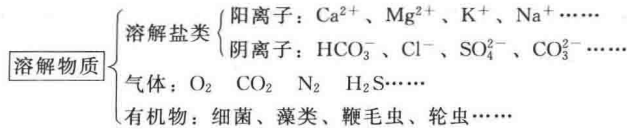


图 1.3 天然水中的溶解物质

对天然水的水质起重要作用的通常有下列七种离子： $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的来源，主要是含有游离 $\text{CO}_2$ 的水流经地层时，对石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ）、白云石（ $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ）和石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的溶解。

$\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 的来源，是当水流经地层时，主要溶解了氯化物。由于氯化物的溶解度很大，故可随地下水或河流带入海洋，并逐渐蒸发浓缩，使海水中含有大量氯化物，特别是 $\text{NaCl}$ 。

天然水中常见的溶解性气体有 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 。溶解于水中的氧气称为溶解氧。此外 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 亦能溶解，它们通常使水体具有腐蚀性和臭味。

天然水中的有机物，主要是一些微生物。在这些微生物中，属于植物界的微生物有细菌、藻类和真菌类；属于动物界的微生物有鞭毛虫、病毒等原生动物；属于高等植物的微生物有苔类；属于后生动物的轮虫、条虫、蜗牛、蟹和虾等。

从化学结构上可以将水中的杂质分为无机杂质、有机杂质和生物杂质。

(1) 无机杂质。天然水中的无机杂质主要是溶解性的离子、气体及悬浮性的泥沙。溶解离子有 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 等阳离子和 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等阴离子。

(2) 有机杂质。天然水中的有机杂质与水体环境密切相关。一般常见的有机杂质为腐殖质类以及一些蛋白质等。

(3) 生物杂质。生物杂质包括原生动物、藻类、细菌、病毒等。这类杂质会使水产生异臭异味，增加水的色度、浊度，导致各种疾病等。

## 2. 生活污水和工业废水中的杂质

生活污水中含有各种生活废物，如食物残渣，人、畜排泄物，病菌等各种有机物和微生物。这些物质使生活污水外观浑浊、有色，且带有腐臭气味。工业废水中含有各类工业生产的废料、残渣和部分原料。常见的污染物有 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 等金属和离子，以及酚、有机氯、有机磷农药、苯基烷烃类有机物等。这些物质也使工业废水呈现出浑浊、有色、臭、味、酸碱性等。

江河湖泊等地面水体是生活饮用水和工农业用水的主要来源。而地面水体遭受污染的主要原因是生活污水和工业废水的排放。因此对污水废水的排放实行严格的控制管理和对地面水体水质提出严格的卫生要求，是保护水体免受污染的主要措施。

## 1.3 水质指标和水质标准

水质是指水及水中杂质共同表现的综合特性。水质好坏要有个衡量标准和尺度，因此又提出了水质指标。水质指标表示水中杂质的种类和数量，它是判断水污染程度的具体衡量尺度。同时针对水中存在的具体杂质或污染物，提出了相应的最低数量或最低浓度的限制和要



求,即水质的质量标准。这些水质指标和水质标准着重于保障人体健康和人的用水、保护鱼类和其他水生生物资源及其针对工农业用水要求而提出的。

### 1.3.1 水质指标

水质指标通常分为物理指标、化学指标和微生物指标三大类。

#### 1. 物理指标

物理指标的测定不涉及化学反应,参数测定后水样不发生变化。物理指标包括水温、臭和味、色度、浊度、电导率、氧化还原电位、残渣等。

(1) 水温。水的物理、化学性质与水温密切相关。水中溶解性气体(如 $O_2$ 、 $CO_2$ 等)的溶解度、水中生物和微生物活动、化学和生物化学反应速度、非离子氨、盐度、pH值以及碳酸钙饱和度等都受水温的影响。水温为现场监测项目之一。常用的测量水温的仪器有水温度计、深水温度计、颠倒温度计和热敏电阻温度计。

(2) 颜色和色度。颜色是反映水体外观的指标。纯水是无色透明的,天然水中存在腐殖质、泥土、浮游生物、铁与锰等金属离子,使水体呈现一定的颜色。工业废水由于受到不同物质的污染,颜色各异。有颜色的水可减弱水体的透光性,影响水生生物生长。水中呈色的杂质可处于悬浮态、胶体和溶解态三种状态。

水的颜色可定义为改变透射可见光光谱组成的光学性质,可分为真色和表色。

表色是指水体没有除去悬浮物时水所呈现的颜色,即包括悬浮物、胶体和溶解物三种状态所构成的颜色,只用文字作定性描述,如工业废水或受污染的地表水呈现黄色、灰色等。表色测定的是未经静置沉淀或离心的原始水样的颜色。当然对含有泥土或其他分散很小的悬浮物水样,虽经适当预处理仍不透明时,也只测表色。表色采用稀释倍数法来测定颜色的强度。

真色是指水体中悬浮物完全去除后水样所呈现的颜色,即由胶体和溶解杂质所造成的颜色。水质分析中所表示的颜色是指水的真色,即水的色度是对水的真色进行测定的一项水质指标。

测定较清洁水样,如天然水和饮用水的色度,可用铂钴标准比色法、铬钴比色法。

1) 铂钴标准比色法。以氯铂酸钾( $K_2PtCl_6$ )和氯化钴( $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ )配成标准比色系列,然后将水样与此标准色列进行目视比色。记录与水样色度相同的铂钴标准色列的色度。规定铂的浓度为 $1mg/L$ 和钴的浓度为 $0.5mg/L$ 时产生的颜色为1度。铂钴标准比色法色度稳定,易长期使用,但氯铂酸钾价格较贵。我国生活饮用水规范中推荐铂钴标准比色法。

2) 铬钴比色法。以重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )和硫酸钴( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )配置标准比色系列,采用目视比色法测定水样的色度。该法所用重铬酸钾便宜易得,但标准色列不易长久保存。

如水样较浑浊,需采用澄清、离心沉降或 $0.45\mu m$ 的滤膜过滤的方法除去水中的悬浮物。但不能用滤纸,因为滤纸能吸收部分颜色。

测定受工业废水污染的地面水和工业废水的颜色,除用文字描述外,还可采用稀释倍数法和分光光度法测定。这些方法的详细步骤可参照《水和废水监测分析方法》(第四版,中国环境科学出版社,2002年)和《水和废水标准检验法》(第二十版,中国建筑工业出版社,2008年)等书。



我国生活饮用水的水质标准规定色度小于 15 度，工业用水对色度的要求更严格，如染色用水色度小于 5 度，纺织用水色度小于 10~12 度等。水的颜色受 pH 值的影响，因此测定时需要注明水样的 pH 值。

(3) 臭。纯净的水无味无臭。当水体受到污染，溶解了无机和有机污染物后，水会产生不同的臭味。水中产生臭味的物质是生活污水或工业废水污染、天然物质分解或微生物活动的结果，如藻类的繁殖、有机物的腐败及一些含有有刺激性气味物质废水的排入。无味无臭的水虽不能保证是安全的，但可有利于饮用者对水质有起码的信任。饮用水要求不得有异臭异味。臭是检验原水和处理水质必测项目之一。臭的检验靠人的嗅觉，可用定性描述法和臭阈值法两种方法测定。

1) 定性描述法。这种检验的方法要点是：取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中，检验人员依靠自己的嗅觉，分别在 20℃ 和煮沸稍冷后闻其臭，用适当的词语描述其臭特征，并按划分的等级报告臭强度，见表 1.1。

表 1.1 臭强度划分

等级	强度	说明
0	无	无任何气味
1	微弱	一般饮用者难以察觉，嗅觉敏感者可以察觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉，不加处理，不能饮用
4	强	有很明显的臭味
5	很强	有强烈的恶臭

2) 臭阈值法。臭阈值法是用无臭水稀释水样，直至闻出最低可辨别臭气的浓度（称“臭阈浓度”），用其表示臭的阈限值。水样稀释到刚好闻出臭味时的稀释倍数称为“臭阈值”，即

$$\text{臭阈值} = \frac{\text{水样体积(mL)} + \text{无臭水体积(mL)}}{\text{水样体积(mL)}}$$

检验操作要点：用水样和无臭水在锥形瓶中配置水样稀释系列（稀释倍数不要让检验人员知道），在水浴中加热至  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ ；检验人员取出锥形瓶，振荡 2~3 次，去塞，闻其臭气，与无臭水比较，确定刚好闻出臭气的稀释样，计算臭阈值。如水样含余氯，应在脱氯前后各检验一次。

例如，取水样 50mL 稀释至 200mL 时，刚好闻出臭气，其臭阈值为 4。

由于检验人员嗅觉敏感性有差异，对同一水样稀释系列的检验结果会不一致，因此一般选择 5 名以上嗅觉敏感的人员同时检验，取各检臭人员检验结果的几何均值作为代表值。如果出现水样浓度低时闻出臭气（用“+”表示），而浓度高时未闻出臭气（用“-”表示），此时以开始连续出现“+”的那个水样的稀释倍数作为臭阈值。该水样的臭阈值用几何均值表示，几何均值等于  $N$  个检验人员测得的臭阈值数字积的  $N$  次方根。例如：7 位检验人员检测水样的臭阈值分别为 2、4、8、6、2、8、2，则

$$\text{臭阈值} = \sqrt[7]{2 \times 4 \times 8 \times 6 \times 2 \times 8 \times 2} = \sqrt[7]{12288} = 3.8 \approx 4$$

(4) 残渣。残渣分为总残渣（又称总固体）、总可滤残渣（又称溶解性总固体）、总不可



滤残渣（又称悬浮物）三种。残渣在许多方面对水和排出水的水质有不利影响。残渣含量高的水，一般不适于饮用，并可能使偶尔饮用者产生不适的生理反应。同样高度矿化的水对许多工业用水也不适用。我国饮用水中规定总可滤残渣不得大于 1000mg/L。含有大量不可滤残渣的水，外观上不能满足诸如洗浴等使用要求。

残渣采用重量法测定，适用于饮用水、地面水、盐水、生活污水和工业废水中残渣的测定。

1) 总残渣。总残渣是水和废水在一定温度下蒸发、烘干后剩余的物质，包括总可滤残渣和总不可滤残渣。其测定方法是取适量（如 50mL）振荡均匀的水样于称至恒重的蒸发皿中，以蒸汽浴或水浴方式蒸干，移入 103~105℃ 烘箱内烘至恒重，增加的重量即为总残渣 (mg/L)。计算公式如下：

$$\text{总残渣 (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 A——总残渣和蒸发皿重，g；

B——蒸发皿重，g；

V——水样体积，mL。

通过总残渣的测定，可初步推测给水水源是否适于城镇或工业方面的应用。

2) 总可滤残渣。总可滤残渣又称溶解性总固体、可溶性固体或可溶性蒸发残渣，分为 103~105℃ 烘干和 180℃ 烘干的总可滤残渣两种。将混合均匀的水样，通过标准玻璃纤维滤膜 (0.45μm) 的滤液，于蒸发皿中蒸发并在 103~105℃ 或 180℃ 烘干后称至恒重的物质为总可滤残渣。计算公式如下：

$$\text{总可滤残渣 (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 A——烘干残渣及蒸发皿重，g；

B——蒸发皿重，g；

V——水样体积，mL。

3) 总不可滤残渣。总不可滤残渣又称悬浮物。总不可滤残渣含量一般可表示废水污染的程度。其测定方法是将充分混匀的水样过滤后，截留在标准玻璃纤维滤膜 (0.45μm) 上的物质，在 103~105℃ 烘干至恒重。如果悬浮物堵塞滤膜并难以过滤，则总不可滤残渣可由总残渣与总可滤残渣之差计算。具体计算公式如下：

$$\text{总不可滤残渣 (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

或  $\text{总不可滤残渣} = \text{总残渣} - \text{总可滤残渣}$

式中 A——残渣及滤膜重，g；

B——滤膜重，g；

V——水样体积，mL。

水中残渣还可根据挥发性能分为挥发性残渣和固定性残渣。

1) 挥发性残渣。挥发性残渣又称总残渣灼烧减重。该指标可粗略地代表水中有机物含量和铵盐及碳酸盐等部分含量，其测定方法是在水样测定总残渣后，于 600℃ 下灼烧 30min，冷却后用 2mL 蒸馏水湿润残渣，在 103~105℃ 烘干至恒重，所减少的重量即为挥发性残渣。计算公式如下：



$$\text{挥发性残渣 (mg/L)} = \frac{(W_1 - W_2) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中  $W_1$ ——总残渣重, g;

$W_2$ ——总残渣灼烧后重, g;

$V$ ——水样体积, mL。

2) 固定性残渣。固定性残渣可由总残渣与挥发性残渣之差求得, 可粗略代表水中无机盐的含量。

(5) 浊度。天然水和废水中由于含有各种颗粒大小不等的不溶解物质, 如泥土、细砂、有机物和微生物等而会产生浑浊现象。水样浑浊的程度可用浊度的大小来表示。浊度表示水中的不溶解性物质(即悬浮物及胶体)对光线透过时所产生的阻碍程度。也就是说, 由于水中有不溶解物质的存在, 使通过水样的部分光线被吸收或被散射而不是直线穿透, 因此浑浊现象是水样的一种光学性质。浊度是天然水和饮用水的一项重要水质指标。

一般来说, 水中的不溶解物质越多, 浑浊度越高, 但两者之间并没有直接的定量关系。因为浊度是一种光学效应, 它的大小不仅与不溶解物质的数量、浓度有关, 而且还与这些不溶解物质的颗粒大小、形状和折射指数等性质有关。

各种水的浊度相差甚大, 因此浊度的测定方法也应该根据不同的水质来选用不同的仪器和方法。最常用的方法有下面两类。

#### 1) 目视法。

a. 烛光浊度计。烛光浊度计是最早采用而且至今仍在使用的—种测定浊度的标准仪器和标准方法。它由三个基本部件组成: 标准浊度玻璃管、支座和蜡烛(图 1.4)。标准浊度玻璃管要用精细磨制的光学玻璃, 并应符合纳氏比色管的质量要求。最初管上的刻度是根据纯标准二氧化硅浑浊液( $1\text{mg/L SiO}_2=1$ 度)来标刻的。表 1.2 为标准浊度玻璃管的光程和浊度的对照略表。后来的浊度管就是按此表刻制的。为使用方便起见, 标准浊度玻璃管分长管和短管两种: 长管可测 25~1000 度的水样; 短管可测 100~1000 度的水样。蜡烛要用蜂蜡或鲸蜡制成, 每小时的燃烧量应为 7.3~8.1g。

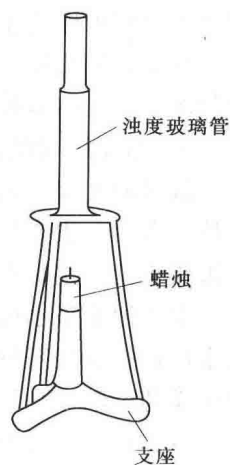


图 1.4 烛光浊度计

表 1.2 标准浊度管的光程和浊度

光程/cm	浊度/度	光程/cm	浊度/度
2.3	1000	26.5	80
2.9	800	34.1	60
4.5	500	39.8	50
7.3	300	48.1	40
10.8	200	61.8	30
21.5	100	72.9	25

注 光程从玻璃管的底部算起。

烛光浊度计可以直接测量 25 度以上的水的浊度。这种浊度计也称为杰克逊烛光浊度





计,由此测得的浑浊度为杰克逊浊度单位 (Jackson turbidity units, JTU)。

b. 比浊法。浊度在 0~100 度的水样可以比浊法来测定。这种方法是将一只浑浊度的标准浑浊液按不同的浊阶配制成标准比浊系列。10~100 度者用容量为 1L 的均质无色玻璃比浊, 0~10 度者用纳氏比色管比浊。

在实际测定中,标准浑浊液无须再用粒径要求严格的纯二氧化硅来配置,而可用高岭土、漂白土等来代替。配置好的浑浊液应该用烛光浊度计来标定,然后再将它稀释配置成各标准比浊系列。因此用比浊法测得的浑浊度也是杰克逊浊度单位 (JTU)。

2) 散射法。浊度小于 25 度,尤其是 5 度以下的水样,用比浊法有时感到不便。散射法是应用光线散射原理制成的一种浊度计。根据丁道尔效应,散射光强度与悬浮颗粒的大小和总数成比例,即与浊度成比例。散射光的强度越大,表示浊度越高。因此可根据这种散射浊度计来测定水样的浊度。在散射浊度计上测得的浊度称为散射浊度单位 (NTU)。

在用散射浊度计测定时,常用的标准参考浑浊液是由福尔马肼聚合物配制的。因此又把散射浊度单位称为福尔马肼浊度单位 (FTU)。规定 1.25mg 硫酸肼和 12.5mg 六次甲基四胺在 1L 水中形成的福尔马肼聚合物所产生的浊度为 1 度。

散射浊度计与烛光浊度计在光学系统上是由差别的,前者测得的是浑浊物质对光线在一个特定方向 (主要是和入射光成 90°角) 的散射光强度,而后者是浑浊物质对光线通过时的总阻碍程度,包括吸收和散射的影响。

水中浊度是水可能受污染的重要标志,也是自来水厂处理设备选型和设计的重要参数,是水厂运行和投药量的重要控制指标,尤其用化学法处理饮用水或废水时,有时用浊度来控制化学药剂的投加量。

我国饮用水标准规定浊度不超过 1NTU,特殊情况下不超过 3NTU。为保证不结垢和堵塞以及不影响产品的质量,某些工业用水对浊度也有一定的要求,例如,冷却用水不得超过 50~100NTU,造纸用水不得超过 2~5NTU,纺织、漂染用水小于 5NTU,半导体集成电路用水应为零。

(6) 电导率。电导率是指长为 1m、截面积为 1 m<sup>2</sup> 的溶液的电导,它与水中溶解性固体有密切的关系,可用于检测天然水和纯水中溶解性物质浓度的变化,估计水中离子化物质的数量,因此是估算水体被无机盐污染的指标之一。电导率可间接表示水中可滤残渣 (即溶解性总固体) 的相对含量。通常它用于检验蒸馏水、去离子水或高纯水的纯度、监测水质受污染情况以及用于锅炉水和纯水制备中的自动控制等。

电导率的标准单位是西门子/米 (S/m),一般实际使用单位为微西门子/厘米 (μS/cm)。单位间的换算为

$$1\text{mS/m}=0.01\text{mS/cm}=10\mu\text{S/cm}$$

新蒸馏水电导率为 0.5~2μS/cm,饮用水电导率为 5~1500μS/cm,海水电导率大约为 30000μS/cm,清洁河水电导率为 100μS/cm。电导率随温度变化而变化,温度每升高 1℃,电导率增加约 2%,通常规定 25℃为测定电导率的标准温度。

电导率的测定方法是电导率仪,电导率仪有实验室内使用的仪器和现场测试仪器两种。

(7) 氧化还原电位 (ORP)。氧化还原电位是水体中多种氧化性物质与还原性物质进行氧化还原反应的综合指标之一。其单位用毫伏 (mV) 来表示。在水处理尤其是废水生物处理中越来越受到重视。相关研究已经证明 ORP 是厌氧消化过程中一个较为理想的过程控制



参数。20世纪80年代之后,人们发现ORP在脱氮除磷过程中起到重要的指示作用。近年来在好氧活性污泥降解含碳有机物过程中,已有用ORP的数值或变化率作为反应时间的计算机控制参数研究,例如在间歇式活性污泥法(SBR)处理石油化工废水过程中,以ORP的数值或变化率作为反应时间控制参数的应用已取得一定的进展。

氧化还原电位用毫伏计或pH计测量。指示电极用铂电极,参比电极用饱和甘汞电极或银-氯化银电极。具体测定方法见《水和废水监测分析方法》(第四版,中国环境科学出版社,2002)及本书相关章节。ORP测定的方法简单,响应速度较快,电极维护较为方便,但ORP由于受到影响因素较多,如作为一个控制参数尚需做许多工作。

(8)紫外吸光度值(UVA)。由于生活污水、工业废水,尤其是石油废水的排放,天然水中含有许多有机污染物,这些污染物,尤其是芳香烃和双键或羰基的共轭体系,在紫外光区都有强烈的吸收。对于特定水系来说,其所含物质组成一般变化不大,所以利用紫外吸光度作为新的评价水质有机污染物综合指标,将有普遍意义。有关这方面的详细方法见《紫外吸收光谱法及其应用》(中国科学技术出版社,1992)一书。

## 2. 化学指标

天然水中主要的离子成分有:  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  8种基本离子,再加上起重要作用的  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等,可以反映出水中离子的基本情况。污染严重的天然水、工业废水及生活污水除这些基本离子外,还有其他杂质成分。

主要的化学指标有pH值、碱度、酸度、硬度、溶解性总固体<sup>①</sup>、DO、COD、BOD、TOC、TOD等。

(1) pH值。水的pH值是溶液中氢离子浓度或活度的负对数,即  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。表示水中酸、碱的强度,是常用的水质指标之一。pH=7水呈中性; pH<7水呈酸性; pH>7水呈碱性。pH值在水的化学混凝、消毒、软化、除盐、水质稳定、腐蚀控制及生物化学处理、污泥脱水等过程中是一项重要因素和指标,对水中有毒物质的毒性和一些重金属配合物结构等有重要影响。

pH值用比色法或电位法测定。一般天然水pH值在7.0~8.5,各种用水和排放水对pH值都要有一定的规定,如饮用水规定pH值在6.5~8.5之间;锅炉用水为防止金属被腐蚀,pH值须保持在7.0~8.5之间;工业排放水须在6~9之间等。

(2) 酸度和碱度。水的酸度是指水中能给出质子的物质的总量。水的碱度是指水中能接受质子的物质的总量。酸度和碱度都是水的一种综合特性的度量,只有当水样中的化学成分已知时,它才被解释为具体的物质。酸度和碱度均采用酸碱滴定法或电位滴定法测定。水中酸度和碱度具体见3.7.3、3.7.2。

(3) 硬度。水的硬度一般定义为水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的总量。具体见后文4.5.2。

硬度过高的水不适宜工业使用,特别是锅炉作业。由于长期加热的结果,会使锅炉内壁造成水垢,这不仅影响热的传导,而且还隐藏着爆炸的危险,所以应进行软化处理。此外硬度过高的水也不利于人们生活中的洗涤和烹饪。含有硬度的水与肥皂作用生成沉淀,造成肥皂浪费。饮用水硬度规定不大于450mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)。

① 溶解性总固体(旧称矿化度)(total dissolved solid, TDS)全书下同——编辑注。