



面向21世纪高等学校课程教材

# 水分析化学

第二版

王国惠 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社

面向 21 世纪高等学校课程教材

# 水分析化学

第二版

王国惠 主编

郭波 梁美生 孙旭晖 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以水质项目为基础, 主要内容包括有关水质的概念, 数据处理及各种分析方法(酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、分光光度法、光谱分析法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、流动注射分析法)的基本概念、基本原理、基本理论及相关应用。此外, 还安排了实验操作内容。各章后都附有思考题与习题, 以供复习与练习。

本书内容全面, 注重理论联系实际, 可作为高等院校环境工程、给水排水、环境科学等相关专业本科生的教材, 也可供研究生和相关专业的教师及从事环境保护工作的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

水分析化学/王国惠主编. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2009.2

面向21世纪高等学校课程教材

ISBN 978-7-122-04502-7

I. 水… II. 王… III. 水质分析-分析化学-高等学校-教材 IV. 0661.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第213676号

---

责任编辑: 张建茹 满悦芝  
责任校对: 蒋宇

装帧设计: 张辉

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张19 字数514千字 2009年3月北京第2版第1次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.80元

版权所有 违者必究

## 第二版前言

《水分析化学》第一版自 2006 年 5 月出版以来已有三年了，在这三年的时间里，该教材在教学上发挥了重要作用。为了进一步完善本教材，我们进行了第二版的修订工作。

修订的主要内容有：第一章绪论进行了删减及内容顺序的调整；第六章分光光度法进行了较大调整，从原理到应用进行了补充；根据教学需要书后增加了水质标准等附录内容。另外，对书中存在的某些标点、符号及字、词等错误进行了纠正。

本书由（中山大学）王国惠担任主编，并负责全书的统稿工作；郭波、梁美生、孙旭晖任副主编。全书由王国惠、郭波、梁美生、孙旭晖、王云波、刘军坛、刘海成共同编写完成。

具体分工如下：第 3 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章及实验部分由王国惠、郭波共同编写；第 1 章由王国惠、王云波共同编写；第 4 章由王云波编写；第 2 章由刘军坛、王国惠共同编写；第 5 章、第 9 章、第 10 章及第 11 章由梁美生、孙旭晖、刘海成共同编写。

王伟、王晓丽、李冠宇、李春茂、万凤仙、胡书俊、李春雷、谢玉欣、王辉、李兰等在文稿录入、校对、绘图等方面做了大量的工作，马青兰老师对第二版的修改提出了宝贵意见，在此一并表示诚挚的谢意！

由于编者水平所限，不妥或错漏之处难以避免，敬请广大同仁、读者批评指正。

编者

2009 年 1 月

# 第一版前言

水是人类赖以生存的重要资源，是构成自然环境的基本要素，在经济建设、社会发展和人民生活中发挥着重要的作用。中国淡水资源有限，且分布不均，甚至某些地区水资源十分缺乏，特别是随着人口的急剧增加，不仅用水量大幅度地增加，而且也大大地增加了污水排放量。保护环境，防止水的污染与破坏，合理开发水资源是一项重要国策。

水分析化学是环境工程、给水排水、环境科学等专业非常重要的专业技术基础课。是保护水资源，开发利用水资源及制定合理的污水处理方案的有力工具。

本书的指导思想是力图完整地反映水分析化学最新的技术、内容与发展水平；系统介绍水分析化学的基本理论知识和基本操作技能；注重理论与实践的结合，特别是各种分析方法的具体应用。通过本课程的学习，使学生全面地掌握有关水分析化学的理论知识与实验技能，同时使学生对水分析化学的实际应用有一个较为透彻的了解。

本书是在实践的基础上，通过参阅、借鉴大量先进教材、专著及文献，并经过广泛征求意见，同时结合中国相关专业的特点编写而成。根据环境工程、给水排水、环境科学等专业的情况，课堂讲授内容一般可安排 50~70 学时，建议实验学时不低于课堂学时的 15%。

本书由王国惠、郭波、梁美生、孙旭晖、王云波、刘军坛、郑志宏、胡书俊、刘海成共同编写。王国惠担任主编，并负责全书的统稿工作。郭波、梁美生、孙旭晖任副主编。

具体分工如下：第 3 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章及实验部分由王国惠、郭波、郑志宏共同编写；第 1 章、第 4 章由王云波编写；第 2 章由刘军坛、王国惠共同编写；第 5 章、第 9 章、第 10 章及第 11 章由梁美生、孙旭晖、刘海成共同编写。在本书编写过程中，编委会成员密切配合、通力协作、严肃认真、一丝不苟。本书是全体人员集体智慧的结晶。

万凤仙、李冠宇、王伟、王晓飞、李莎、李冠东、王晓丽、王同研等在文稿录入、校对、绘图等方面做了大量的工作，在此一并表示诚挚的谢意！

本书在编写过程中参考了国内外许多优秀教材和文献，在此，向其作者谨致谢忱！

由于编写水平有限，书中不妥之处在所难免，热忱欢迎读者批评指正。

编者

2006 年 4 月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 水分析化学的性质和任务 .....	1
1.2 水分析技术的分类 .....	2
1.3 水样的采集和预处理 .....	4
1.4 水质指标和水质标准 .....	6
1.5 数据处理 .....	14
1.6 分析结果的表示方法 .....	20
思考题与习题 .....	22
<b>第 2 章 酸碱滴定法</b> .....	24
2.1 酸碱理论及酸碱质子理论 .....	24
2.2 水溶液中的酸碱平衡 .....	25
2.3 酸碱指示剂 .....	33
2.4 酸碱标准溶液的配制和标定 .....	36
2.5 酸碱滴定基本原理 .....	36
2.6 酸碱滴定的终点误差 .....	42
2.7 酸碱滴定的应用 .....	43
思考题与习题 .....	48
<b>第 3 章 配位滴定法</b> .....	50
3.1 配位平衡 .....	50
3.2 常用配位剂 .....	52
3.3 配位滴定中的副反应和条件稳定常数 .....	55
3.4 金属指示剂 .....	60
3.5 配位滴定的基本原理 .....	65
3.6 提高配位滴定选择性的途径 .....	70
3.7 配位滴定的方式及其应用 .....	74
3.8 水的硬度及其测定 .....	76
思考题与习题 .....	78
<b>第 4 章 沉淀滴定法</b> .....	80
4.1 沉淀溶解平衡及影响溶解度的因素 .....	80
4.2 沉淀条件的选择 .....	83
4.3 沉淀滴定法的基本原理 .....	84
思考题与习题 .....	89
<b>第 5 章 氧化还原滴定法</b> .....	90
5.1 氧化还原反应的基本原理 .....	90
5.2 氧化还原平衡 .....	97
5.3 氧化还原指示剂 .....	100
5.4 氧化还原滴定原理 .....	102
5.5 氧化还原滴定法的应用 .....	107
5.6 其他有机物污染综合指标 .....	121
思考题与习题 .....	124
<b>第 6 章 分光光度法</b> .....	126
6.1 可见光分光光度法的基本原理 .....	126
6.2 目视比色法与可见光分光光度法 .....	131
思考题与习题 .....	139
<b>第 7 章 光谱分析法</b> .....	140
7.1 原子吸收光谱法 .....	140
7.2 原子发射光谱 .....	145
7.3 紫外吸收光谱法 .....	148
7.4 红外吸收光谱法 .....	149
思考题与习题 .....	155

<b>第 8 章 电化学分析法</b> .....	156		
8.1 电位分析法 .....	156	8.4 电导分析法 .....	169
8.2 直接电位分析法 .....	162	8.5 极谱分析法 .....	170
8.3 电位滴定法 .....	166	思考题与习题 .....	178
<b>第 9 章 气相色谱法</b> .....	180		
9.1 色谱法概述 .....	180	9.8 气相色谱定性方法 .....	198
9.2 气相色谱分析流程 .....	181	9.9 气相色谱定量方法 .....	199
9.3 色谱流出曲线和基本术语 .....	182	9.10 毛细管柱气相色谱法简介 .....	201
9.4 色谱法基本理论 .....	184	9.11 气相色谱法应用举例 .....	202
9.5 气相色谱固定相的选择 .....	188	9.12 色谱-质谱联用分析法简介 .....	204
9.6 检测器的类型和性能指标 .....	191	思考题与习题 .....	205
9.7 气相色谱实验技术 .....	196		
<b>第 10 章 高效液相色谱法</b> .....	207		
10.1 高效液相色谱法的特点 .....	207	10.4 高效液相色谱法的主要类型及选择 .....	211
10.2 高效液相色谱法的基本理论 .....	208	10.5 液相色谱法应用实例 .....	216
10.3 高效液相色谱仪的结构 .....	209	思考题与习题 .....	217
<b>第 11 章 流动注射分析法</b> .....	218		
11.1 流动注射分析 (FIA) 概述 .....	218	11.4 流动注射分析在水质分析中的	
11.2 流动注射分析的特点 .....	219	应用 .....	222
11.3 FIA 基本原理和仪器结构 .....	220	思考题与习题 .....	227
<b>水分析化学实验</b> .....	228		
第一部分 定量分析常用的实验仪器和基本		第二部分 课堂实验 .....	240
操作 .....	228	思考题 .....	276
<b>附录</b> .....	277		
附录一 弱酸、弱碱在水中的离解常数		(25℃) .....	285
(25℃, $I=0$ ) .....	277	附录五 部分氧化还原电对的条件电极	
附录二 配合物的稳定常数 (18~25℃) .....	280	电位 .....	287
附录三 氨羧配位剂类配合物的稳定常数		附录六 标准电极电位 (18~25℃) .....	289
(18~25℃, $I=0.1$ ) .....	284	附录七 国际相对原子质量表 .....	295
附录四 微溶化合物的活度积和溶度积		附录八 常用化合物的相对分子质量 .....	296
<b>参考文献</b> .....	298		

# 第1章 绪论

**内容提要** 本章主要介绍了水分析化学的性质和任务。水样的采集、保存、预处理、水样组分及含量的测定及对测定结果的处理。重点内容为水分析化学的分类和测定结果的表示。

水是生命之源，是人类赖以生存的物质基础。水是一切生命新陈代谢活动的介质，水的存在和循环是地球孕育出万物的重要因素，没有水就不会有生命的存在。水在人类生产和生活中占有特别重要的地位，被广泛利用，不仅用于农业灌溉、工业生产、城乡生活，而且还用于发电、航运、水产养殖、旅游娱乐、改善生态环境等。

水资源是国民经济和社会发展的重要物质基础。随着生产力的发展，需水量将大大增加，而自然界所能提供的可利用水资源又有一定的限度。因此，人类在对水资源的合理开发利用的同时，应注重水资源的保护工作，提高水质检测与水处理水平，实现水资源的可持续发展。

水在人们生活中的重要地位决定了人们不仅要关心水量，更要注重水质。人们追求更高的生活质量，对水质也提出了更高的要求。桶装水、瓶装水、管道直饮水在适应着人们不同的要求，矿泉水、纯净水、太空水、蒸馏水、磁化水也走入了人们的生活。水分析化学作为水质分析的重要工具，无疑具有重大意义。

## 1.1 水分析化学的性质和任务

### 1.1.1 水分析化学的性质和任务

水中存在着各种物质，包括各种无机和有机化合物。随着人口的急剧增加、人类生活水平的快速提高、工业生产的迅猛发展，人类活动导致的水污染问题越来越严重，认识和解决水污染问题必须对化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的监测和分析。水分析化学是研究水及水中杂质、污染物的组成、含量、性质及其分析方法的一门学科。

通过水分析化学这门课程的学习，使学生系统的掌握水质分析的基本方法（包括四大滴定方法和主要仪器分析法）、基本概念、基本理论；掌握水质分析的基本操作。同时注重培养学生严谨的科学态度，独立分析问题和解决问题的能力。

水分析化学所提供的水环境中化学物质的种类、含量、形态等信息将为水环境质量评价、水污染控制、水污染治理、制定水环境保护政策、保护水环境提供科学依据。

### 1.1.2 水分析化学的特点和发展趋势

水分析化学研究的对象是水环境中的化学物质，其种类多、样品组成复杂、含量低、不稳定，因此，要求分析方法除了满足一般分析所要求的准确度和精密度高的特点外，还要具备灵敏度高，检出极限低，能满足痕量和超痕量分析的要求；选择性好，可用于复杂样品的测量；适用范围广，能用于不同化学物质的测量。

随着国民经济持续快速的发展，水资源供需矛盾将愈来愈突出。水质恶化现象日益严



重，水资源的短缺和水环境污染已成为经济持续、健康发展的制约因素。改善水环境已成为人类所面临的一项重要工作，而要实现水资源保护，水质分析和监测技术的现代化是一条必由之路。近年来，水分析化学呈现出以下几种发展趋势。

高效预富集、分离方法的研究。当待测物浓度低于分析方法的检出极限以及干扰很大时，直接测定是不可能的，需要采用预富集、分离的方法。传统的预富集、分离方法操作过程冗长、分离效率不高、手续繁琐，因此，改进传统的、建立高效的预富集、分离技术是水分析化学中较为活跃的领域。

水分析监测技术的连续自动化。为满足水中污染物随时空变化的情况，需要自动连续的分析监测系统。水质连续自动监测系统是指在一个水系或一个区域设置若干个装有连续自动水质监测仪器的监测子站与计算机控制中心，组成采样和测定的网络，通过计算机技术及多媒体技术对水环境常规监测数据、自动监测数据及水环境相关信息进行分析评价、预测。目前，已有很多新仪器、新技术可以实现连续自动化。此外，还发展了自动化程度相当高的遥感技术，可以定点、连续的监测，更深入的了解污染物的传递、转移过程，大大的提高了分析能力和研究水平。水质连续自动监测系统可以获得准确的水质数据，及时反映水质情况，满足多方位、多信息、高速度、高水平的管理要求。

开发新的用于水分析中的计算机软件。计算机的应用大大提高了水分析的速度和能力，目前水分析的一些仪器已不同程度的计算机化，但还需要不断开发这方面的软件以进一步的提高分析效率和分析水平。

各种方法和仪器的联用。各种方法和技术，均有自己的优势和不足之处，因此将不同方法和仪器联用，取长补短，有效地发挥各种技术特长，可解决重大的、复杂的水质分析问题。如气相色谱-质谱联用 (GC/MS)，可以实现高效率的分离和定量测定。

## 1.2 水分析技术的分类

### 1.2.1 化学分析和仪器分析

分析水及其杂质、污染物的组成、含量、性质的方法很多。在一般的分析工作中需要先作定性分析再作定量分析，而水质分析中一般要分析的项目大都是已知的，故已不需要作定性分析，而直接进行定量分析。分析时，按所分析的物质性质和定量分析手段可以分为化学分析法和仪器分析法。

#### 1.2.1.1 化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的方法，是通过将水中被分析物质与另一种已知成分、性质、含量的物质发生化学反应，而产生具有特殊性质的新物质，从而确定水中被分析物质的存在、组成、性质和含量的方法。被分析的水称为水样或试样，加入的已知成分、性质、含量的物质为试剂。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，故又称为经典化学分析法。化学分析法主要包括重量分析法和滴定分析法。

##### (1) 重量分析法

重量分析法 (Gravimetric analysis) 是将水中被分析的组分与其他组分分离以后，转化为一定的称量形式，然后用称量方法计算该组分在水样中的含量。重量分析法根据分离方法的不同又可分为气化法、沉淀法、电解法和萃取法等。

沉淀重量法是最重要、历史最长、应用最广的重量分析法，故习惯上常把沉淀重量法简称为重量法。沉淀重量法的过程大致是：首先在试液中加入某种沉淀剂，使待测组分以难溶化合物的形式沉淀下来，再经过滤使沉淀物与溶液分离，经烘干或灼烧等处理使之转化为具

有确定组成的物质，通过称量，计算出待测组分的含量。

重量分析法主要用于水中不可滤残渣或悬浮物 (Suspending solide, SS)、总残渣 (Total residue)、总可滤残渣 (Total filterable residue)、挥发性残渣 (Volatile residue)、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等的测定。

重量分析法适用于常量分析，比较准确，相对误差在 0.1%~0.2%，不需要昂贵的分析仪器；但操作麻烦、费时，不适用于微量组分的测定。

## (2) 滴定分析法

滴定分析法 (Titration analysis) 又称为容量分析法。是将一已知准确浓度的试剂溶液和被分析物质的组分定量反应完全，根据反应完成时所消耗的试剂溶液浓度和用量，计算出被分析物质的含量的方法。

滴定分析法根据反应基础不同分为四大类，即酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法。滴定分析法广泛用于水质指标的测定，如碱度、酸度、硬度、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、硫化物、溶解氧、生化需氧量、化学需氧量等许多无机或有机物的测定。滴定按分析的方式可分为直接滴定、间接滴定、返滴定等。

滴定分析要求化学反应必须满足：

- ① 反应必须定量的完成，在化学计量点反应的完全程度一般应在 99.9% 以上；
- ② 反应必须有确定的化学计量关，反应按照一定的反应方程式来进行，这是定量计算的基础；
- ③ 反应迅速；
- ④ 有较方便可靠的方法确定滴定终点。

凡能完全满足上述条件的反应都可用于直接滴定。直接滴定是滴定分析中常用和基本的滴定方式。有些反应不能完全符合上述条件，则不能采用直接滴定法，可采用间接滴定或返滴定法达到测定的目的。

在滴定法中，已知准确浓度的试剂溶液称为标准溶液；将标准溶液从计量管计量并滴加到被分析溶液中的过程叫滴定；标准溶液与被测定物质定量反应完全时的那一点称为化学计量点，简称计量点，以 sp 表示；在滴定过程中，指示剂正好发生颜色变化的那一点称为滴定终点，以 ep 来表示。理论上，滴定终点与化学计量点应该是一致的，但由于操作误差，往往使得二者不一致，由此所产生的误差称为滴定误差或终点误差。

滴定分析方法简便、快速，有足够的准确度，相对误差在 0.2% 左右，主要用于水中常量组分的测定，对水样中微量组分的测定有一定的限制。

### 1.2.1.2 仪器分析法

以水样中被分析组分的物理性质，如光、电、磁、热及声等性质，以成套的物理仪器为手段，对水样中的化学成分和含量进行测定的方法称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等。近几年，气相色谱-质谱 (GC/MS)、气相色谱-核磁共振 (GC/NMR) 及其计算机联用技术在水质分析中也得到了迅速发展。

仪器分析法是目前常用的微量和痕量分析方法，绝大部分的无机物和有机物都可以分析。如可以用光学分析法来分析水中的色度、浊度、余氯、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等；电化学分析法主要用于水中 pH、酸度、碱度的测定；色谱分析法可用于水中许多成分的分离和超微量测定，如测定水中的有机卤代物、有机磷农药、苯系化合物、丙烯酰胺等多种有机化合物都能测定。

### 1.2.2 常量分析、半微量分析和微量分析

按水样用量可以将分析方法分为常量分析法、半微量分析法、微量分析法和超微量分析法。按分析时所需试样的量分类见表 1-1。

表 1-1 根据试样量或相对含量对分析法分类的标准

分类名称	所需试样质量/mg	所需试液体积/mL	相对含量/%
常量分析	100~1000	10~100	>1
半微量分析	10~100	1~10	—
微量分析	0.1~10	0.01~1	0.01~1
痕量分析	—	—	<0.01

## 1.3 水样的采集和预处理

### 1.3.1 水样的采集与保存

水样应能够充分的代表该水的全面性，并不能受到任何的意外污染。采样前应做好现场的调查和资料收集，而采样的地点、时机、频率、采样持续时间、样品处理主要取决于采样目的。所以在设计采样方案之前，要首先确定采样目的。通常采集水样目的主要有质量控制检测、质量特性检测、污染源的鉴别等。

对于不同水体应采取不同的采样方法。对开阔水体采样时，由于地点不同和温度的分层现象可引起水质很大的差异，调查水域污染状况时，需进行综合分析判断，抓住基本点。开阔河流的采样，污水流入河流后，应在充分混合的地点、混合前的主流与支流地点、主流分流后地点等采样；对封闭管道采样时，采样器探头或采样管应妥善地放在进水的下游，采样管不能靠近管壁、湍流部位等。总之，采集的水样必须具有全面性和代表性。

当采集的水样不能立即在现场分析，必须送往实验室测试时，从采集到分析这段时间里，由于物理的、化学的、生物的作用会使水样发生不同程度的变化，使得进行分析时的样品已不再是采样时的样品。生物作用是指细菌、藻类及其他生物体的新陈代谢会消耗水样中的某些组分，产生一些新的组分，改变一些组分的性质。生物作用会对样品中待测的一些项目如溶解氧、二氧化碳、含氮化合物、磷及硅等的含量及浓度产生影响；化学作用是指水样各组分间可能发生化学反应，从而改变了某些组分的含量与性质。例如溶解氧或空气中的氧能使二价铁、硫化物等氧化；物理作用是指光照、温度、静置或振动、敞露或密封等保存条件及容器材质都会影响水样的性质。如温度升高或强振动会使得一些物质如氧、氰化物及汞等挥发，长期静置会使  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  等沉淀，某些容器的内壁能不可逆地吸附或吸收一些有机物或金属化合物等。因此必须采取必要的保护措施，并尽快地进行分析。

盛装水样容器材质的选择及清洗是样品保存的首要问题。容器不能引起新的沾污，不应与某些待测组分发生反应。容器的清洗方法应根据水样测定项目的要求来确定。用于进行一般化学分析的容器清洗的一般程序是：用水和洗涤剂洗，再用酸洗，然后用自来水和蒸馏水冲洗干净即可。所用的洗涤剂类型和选用的容器材质要随待测组分来确定。

水样的保存措施主要有：将水样充满容器至溢流并密封，为避免样品在运输途中的振荡，以及空气中的氧气、二氧化碳对容器内样品组分和待测项目的干扰，不对酸碱度、BOD、DO 等产生影响，应使水样充满容器至溢流并密封保存。但对准备冷冻保存的样品不能充满容器，否则水冻冰之后，因体积膨胀致使容器破裂；将水样冷藏，水样采集后立即放在冰箱或冰水浴中，置暗处保存，一般于  $2\sim 5^\circ\text{C}$  冷藏，冷藏并不适用长期保存；将水样冷冻 ( $-20^\circ\text{C}$ )，一般能延长贮存期，水样结冰时，体积膨胀，一般都选用塑料容器；加入保护剂（固定剂或保存剂）经常使用的保护剂有各种酸、碱及生物抑制剂，加入量因需要而异。

表 1-2 列出的是有关水样保存技术的要求、样品的保存时间、容器材质的选择以及保存措施。

现实中的水样是千差万别的，因此每个分析工作者都应结合具体工作验证这些要求是否适用。

表 1-2 水样的保存技术要求

测定项目	容器类别 <sup>①</sup>	保存方法	分析地点	保存时间	建议
pH	P 或 G		现场		现场直接测试
酸度及碱度	P 或 G	在 2~5℃ 暗处冷藏	实验室	24h	水样充满容器
电导率	P 或 G	冷藏于 2~5℃	实验室	24h	最好在现场进行测试
色度	P 或 G	在 2~5℃ 暗处冷藏	现场、实验室	24h	
悬浮物、沉积物	P 或 G		实验室	24h	单独定容采样
浊度	P 或 G		实验室	尽快	最好在现场测试
余氯	P 或 G		现场	6h	现场分析，或用过量 NaOH 固定保存
溶解氧	(溶解氧瓶)	现场固定，并存放在暗处	现场、实验室	几小时	碘量法加高锰酸钾或碱性碘化钾
非离子型表面活性剂	G	使水样含 1% (体积分数) 的甲醛溶液，在 2~5℃ 下冷藏，并使水样充满容器	实验室	1 月	
砷	P 或 G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 使 pH<2	实验室	数月	不能使用硝酸酸化
硫化物	P 或 G	加 2mL 1mol/L 醋酸锌并加入 1mL 1mol/L 的 NaOH 冷藏	实验室	24h	必须现场固定
总氰	P	用 NaOH 调节至 pH>12	实验室	24h	
COD	G	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2 2~5℃ 暗处冷藏	实验室	7d 24h	如果 COD 是因为存在有机物引起的，则必须加以酸化。COD 值低时，最好用玻璃瓶保存
BOD	G 或 P	在 2~5℃ 暗处冷藏 20℃ 冷冻 (一般不使用)	实验室	尽快 1 月	BOD 值低时，最好用玻璃容器
硝酸盐氮	P 或 G	酸化至 pH<2 并在 2~5℃ 冷藏	实验室	24h	有些废水样品不能保存，需要现场分析
亚硝酸盐氮	P 或 G	在 2~5℃ 下冷藏	实验室	尽快	最好立即分析
有机碳	G	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2 冷冻	实验室	1 周	应尽快测试
有机氯农药	G	在 2~5℃ 冷藏			
有机磷农药	G	在 2~5℃ 冷藏	实验室	24h	加入萃取剂萃取
酚	P 或 G	用 CuSO <sub>4</sub> 抑制生化，并用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 酸化或用 NaOH 调节至 pH>12	实验室	24h	保存方法取决于所用的分析方法

① P—塑料容器，G—玻璃容器。

### 1.3.2 水样的预处理

对水样进行分析前，常根据不同的分析目的、水质状况、有无干扰等对水样作预处理。常用的预处理方法主要有以下几点。

① 过滤：在采样时或采样后不久，用滤纸、滤膜或砂芯漏斗，玻璃纤维等来过滤样品或将样品离心分离都可以除去其中的悬浮物，沉淀、藻类及其他微生物。分析时，在滤器的选择上要注意可能的吸附损失。

② 浓缩或稀释：如水样中被分析组分的含量较低，可通过蒸发、溶剂萃取或离子交换等措施浓缩后再进行分析。当水样中被分析组分的含量较高，超过分析方法的分析范围，还可进行稀释。

③ 蒸馏：若水样中存在干扰物质，且干扰物质和待测组分具有不同的沸点，可以通过蒸馏的方法来消除干扰。如测定水样中的酚类化合物、氟化物、氢化物时，在适当的条件下可通过蒸馏将酚类化合物、氟化物、氢化物蒸出后测定，共存干扰物质残留在蒸馏液中而消

除干扰。

④ 消解：消解方法分为分解性消解、干式消解和改变价态消解。如水样中同时存在无机结合态和有机结合态的金属，可加酸进行酸式消解。经过强烈的化学作用，使金属离子释放出来，再进行测定。如测定水样中的总汞时，加强酸和加热的条件下用高锰酸钾和过硫酸钾将水样进行改变价态消解，使水样中所含的总汞全部转化为二价汞后，再进行测定。进行金属离子或无机离子测定，有时通过高温灼烧去除有机物，将灼烧后的残渣用硝酸或盐酸溶解，并过滤于容量瓶中再进行测量，就是利用了干式消解。

## 1.4 水质指标和水质标准

### 1.4.1 水的物化性质

纯水是无色、无味、无臭的液体。但自然界中的水是各式各样的，有江河湖泊、海洋等天然水，也有自来水、纯净水、矿泉水、各种饮料等，还有工业用水、农田灌溉用水、渔业用水以及生产生活排放的污水、雨水等。

水是一种良好的溶剂，能溶解多种固态的、液态的和气态的物质，水在循环过程中，和大气、土壤、岩石等物质接触，许多物质就会进入水中。进入水中的物质称为杂质，天然水中的杂质按大小及其在水中的存在状态可分为三类：悬浮物质、溶解物质和胶体物质。

① 溶解物质：溶解物质由分子或离子组成，包括钙、镁、钠、铁、锰、硅、铝、磷等的盐类或化合物，还包括氧和二氧化碳等气体。它们作为溶质存在，颗粒一般小于 1nm。

② 胶体物质：胶体物质介于悬浮物质与溶解物质之间，天然水中的胶体物质通常主要包括黏土、某些细菌、病毒、腐殖质及蛋白质等，颗粒一般小于 1 $\mu$ m。它们在水中呈高度分散状态，不易沉降。

③ 悬浮物质：水中的悬浮物质包括泥、碎片、浮渣、沙、黏土、细菌和藻类等，也包括引起感官不快的物质。这些物质悬浮于水中使水浑浊。悬浮固体在重力或其他物理作用下下沉或上浮从而与水分离。悬浮物的化学性质十分复杂，可能是无机物、有机物，还可能是有毒物质。悬浮物质在沉淀过程中还会夹带或吸附其他污染物质，如重金属等。

水中的污染物质种类相当多，主要概括为四类。

① 病原微生物：病原微生物是指进入水体的细菌、病毒和寄生物，含有大量的各种病原体，容易传染疾病。这些病原微生物主要来自生活污水、畜禽场污水以及制革厂、生物制品厂、洗毛厂、屠宰场、医院等部门排放的废水和污水。

② 需氧物质：包括碳水化合物、蛋白质、油脂和木质素等。这些物质本身没有毒性，但在微生物的生物化学作用下容易分解。分解过程中要消耗水中的溶解氧，影响水生生物生长，并促使有机物在厌氧菌作用下分解，产生毒物及臭气。

③ 植物营养物质：主要指氮、磷两种元素，当其含量高时，浮游生物和水生植物大量繁殖，水色变黄，发出腥臭味，植物腐烂产生有害的硫化氢气体。工业废水和生活污水的排放、农业施肥都使大量的含氮、磷元素的营养物质进入水体，导致各类藻类大量繁殖，使水体严重缺氧，加速水体向富营养化阶段发展。

④ 石油类物质：油膜的覆盖使水中缺氧，危害水生生物的生长，使水产品出现油臭，这种水不能食用。

⑤ 有毒化学物质：主要是重金属，农药和某些有机物质。这些物质不易消失，通过食物、饮水进入人体后引起慢性中毒，还会危害鱼类、鸟类，甚至使它们中毒死亡。污染严重的重金属主要指汞、铅、铬、砷等生化毒性显著的元素，也包括具有毒性的锌、铜、钴、

镍、锡等。重金属以汞毒性最大，镉次之，铅、铬、砷也有相当毒性，俗称为五毒。采矿和冶炼是向环境中释放重金属的主要污染源，此外不少工业部门也通过三废向环境中排放重金属，重金属污染物在水体中不能被微生物降解，只能发生各种形态之间的相互转化、分散和富集。重金属在水体中沉淀和吸附，大量聚集在排水口附近的底泥中，成为长期的次生污染源。

⑥ 放射性物质：可附着在生物表面或通过食物链在生物体内富集，可能引起癌症和遗传变异等。

#### 1.4.2 水质指标

水质是指水的使用性质，是水及其中的杂质共同表现的综合特性。水质好坏是一个相对的概念，仅仅根据水中杂质的颗粒大小还远不能反映水的物理学、化学和生物学特性。通常都采用水质指标来衡量水质的好坏。凡是能反映水的使用性质的一种量都叫水质指标，水质指标表示水中杂质的种类和数量，水质指标又叫水质参数。绝大多数的水质指标都是指一种水中的具体成分，如水中各种溶解离子；另外还有一类称为替代参数（Surrogate parameter）的水质参数。替代参数也称为集体参数（Collective parameter）。总溶解固体 TDS、浊度、色度等就是替代参数。替代参数并不代表某一具体成分，但能直接或间接的反映水的某一方面的使用性质，如 TDS 和电导率直接和间接的反映了水中溶解无机离子的作用；替代参数反映的可能是化学成分已经清楚的一类物质，但这类物质却不一定能够完全列举出来，如硬度所替代的成分可以列举出来，而 TDS 所替代的成分却不能一一列举出来；替代参数所反映的物质，有时成分完全不清楚，或者对其只有一些模糊概念，同时在一般情况下也不需要对其进行研究，如浊度、色度、臭、味等；替代参数的计量除采用重量单位外，还采用光学及感官性等其他单位，如浊度、色度、臭、味等。

水质指标项目繁多，主要可以分为物理性水质指标、化学性水质指标和生物学水质指标三大类。

##### (1) 物理性水质指标

包括：感官物理性状指标，如温度、色度、臭和味、浑浊度、透明度等；其他物理性状指标，如总残渣（总固体）、总不可滤残渣（悬浮固体）、总可滤残渣（溶解固体）、可沉降物（可沉固体）、电导率（电阻率）等。

① 温度：用温度计现场测定。水的物理化学性质与水温有密切的关系。水中溶解气体的溶解度，水中微生物的活动、pH 等都受水温变化的影响。温度升高时水中生物活性增加，溶解氧减少。水温超过一定界限时，出现热污染，危及水生生物。

② 色度：色度是水质的一项指标，是水样光学性质的反应。水中含有污染物质时，水色随污染物质的不同而变化。水中呈色的杂质可处于悬浮态、胶体或溶解状态，有颜色的水可以用表色和真色来描述。

表色是由水中所含呈悬浮态、胶体或溶解状态的杂质所构成的水色，即未经过沉淀、离心等处理的原始水样的颜色，用定性文字来描述。例如，废水和污水的颜色可以呈现为黄色、绿色、灰色等颜色就是指的水样的表色。对于含有泥土或其他细小分散颗粒的悬浮水样，在经过适当的预处理后仍不透明时，只测表色。

在天然水和饮用水的水质分析中颜色是指水的真色。真色是水样除去悬浮杂质后，由胶体及溶解态杂质所造成的颜色。

真色的单位为“度”，规定每升蒸馏水中含有 1mg 铂和 0.5mg 钴时产生的颜色为 1 度。在测定时，如水样比较浑浊可事先静置沉淀或离心分离除去悬浮物后，进行测定，但不能用滤纸过滤。对于比较清洁的水样可直接进行测定。测定时可采用铂钴比色法或铬钴比色法。水的颜色受 pH 的影响，因此在测定时需要注明水样的 pH。

在一般情况下色度超过 20 度的水, 呈现为较易觉察的微黄色。生活饮用水水质标准中规定色度不得超过 15 度。另外天然水, 由于某些水文、地质原因或受工业废水的污染, 一些特殊物质使水呈现其他颜色, 不能用通常采用的铂钴标准比色法测定水的色度, 故同时规定“不得呈现其他异色”。工业用水的颜色要求更加严格, 如纺织用水色度不超过 10~12 度, 造纸用水不超过 15~30 度, 因此特殊工业用水使用之前要进行脱色处理。

③ 臭、味: 臭和味是两种不同的感觉, 却有密切的关系。纯净的水无臭无味, 水体受污染后, 水中溶解不同物质时, 会产生不同臭和味。水中的臭和味一般是由以下原因造成的: 微生物特别是藻类的大量繁殖; 有机物质的腐败分解; 水中含有硫化氢、氨等带恶臭的气体; 水源中排入了工业废水以及含酚水加氯时产生的酚氯臭; 过量加氯引起的剩余氯臭; 水中含有铁、氯化钠、氯化镁、硫酸镁等能产生涩、咸、苦味的矿物杂质。

由于检测人员嗅觉、味觉敏感性的差异, 测得水样的臭和味会有较大的差异。

生活饮用水的水质标准规定“不得有异臭异味”, 是指绝大多数的人在饮用时不应感到水有异臭和异味。采用常规的处理方法, 臭和味很难被去除, 一般需增加预处理或深度处理。因此注意选择良好的水源、保护好水源非常重要。

④ 浊度: 浊度也称浑浊度, 指水的浑浊程度, 是用来反映水中悬浮物含量的一个替代参数, 表示了水样中的悬浮物质对光线透过时的阻碍程度, 是水样的光学性质。水中的泥土、粉砂、微细的有机物和无机物、浮游生物和其他微生物一类的悬浮物等都能造成水的浊度。由于不同的悬浮物质在水中的含量、颗粒大小、形状、表面反射性能不同, 因此浊度与以 mg/L 表示的悬浮物浓度不存在规律性的定量关系。

浊度的测定方法和浊度的单位是不断发展的。1901 年出现以蒸馏水中含有 1mg/L 二氧化硅作为标准浊度单位, 表示为  $10^{-6}$ 。标准浊度溶液开始是采用高岭土来配置, 后来 Jackson 研究认为用硅藻土配制标准溶液比用高岭土配置的重现性好, 这个概念一直沿用到现在。

人们测定浊度的装置也不断发展, 曾采用过浊度棒、Jackson 浊度计、光电浊度计等。光电浊度计的诞生使人们对浊度有了更深刻的认识。光电浊度计运用了光的散射原理。利用光源入射后, 在垂直方向上产生的散射光强度与入射光强度之间的关系为原理设计的浊度计为散射光浊度计, 利用透射光与前进散射光强度之和与入射光强度之间的关系为原理设计的浊度计为透射光浊度计。

Jackson 浊度计是一种透射式的目视浊度计, 浊度单位为 JTU (Jackson 度) 相当于  $10^{-6}$ 。由于人眼分辨极弱光强度的差别使得目视浊度计的应用受到了限制。

由于浊度很低时很难测定透射光的变化, 散射光浊度计更适于低浊度水的测量。在给水处理中低浊度水的测量是一个重要问题。散射光浊度计的标准溶液由福尔马胂 (Formazin) 配成。福尔马胂浊度储备液由硫酸胂溶液 (100mL 中含有 1.000g 硫酸胂) 和六亚甲基四胺溶液 (100mL 中含有 10.000g 六亚甲基四胺) 各 5.0mL 混合, 稀释为 100mL 溶液配制而成的, 其浊度为 400NTU (散射度, 散射浊度单位)。由于散射浊度标准溶液是由福尔马胂配制的, 所以 1NTU 也称 1FTU。

标准浊度单位为“度”, 规定 1mg/L 的硅藻土对光源透过时所发生的浑浊程度作为 1 度。可见 1NTU 约相当于 1JTU, 中国浊度单位“度”可以解释为相当于 NTU (或 FTU) 或 JTU。

浊度是一项重要的水质指标, 也是自来水厂设计和设备选型的重要参数, 是水厂运行和确定投药量的重要控制指标。水的浊度达到 10 度时, 人们已可感到水质浑浊。水的浑浊度高可影响消毒效果, 增加消毒剂的用量。经净化处理, 浑浊度的降低意味着水中某些有害物质、细菌和病毒的减少。为提高饮用水的安全, 应力求供给浑浊度尽量低的水。中国生活饮

用水标准规定不超过 1 度，特殊情况下不超过 5 度。

⑤ 残渣：残渣分为总残渣 (Total Residue)、总可滤残渣 (Volatile Filterable Residue)、总不可滤残渣 (Volatile Unfilterable Residue) 三种。总残渣分为总可滤残渣 (总溶解性固体) 与总不可滤残渣 (悬浮物)。对于总不可滤残渣还可根据挥发性能分为挥发性残渣 (Volatile Residue) 和固定性残渣 (Fixed Residue)。

对于饮用水、地表水、生活污水、工业废水的残渣的测定可采用重量法。残渣量计算公式为

$$c(\text{mg/L}) = \frac{A-B}{V} \times 1000 \quad (1-1)$$

式中各符号的含义、单位和测定过程见表 1-3。

表 1-3 残渣的测定条件

$c/(\text{mg/L})$	$A/\text{mg}$	$B/\text{mg}$	$V/\text{mL}$	烘干条件/ $^{\circ}\text{C}$
总残渣	原始水样水浴蒸干后残渣与蒸发皿一起烘干后的重量	称至恒重的蒸发皿的净重	水样的 体积	103~105
总可滤残渣	水样混合均匀后通过 0.45 $\mu\text{m}$ 的标准纤维滤膜的滤液与蒸发皿一起烘干后的重量	称至恒重的蒸发皿的净重		103~105 或 180
总不可滤残渣	水样混合均匀后通过 0.45 $\mu\text{m}$ 的标准纤维滤膜截留的物质与滤膜的重量	滤膜重		103~105

⑥ 电导率：电导率表示水溶液传导电流的能力。纯水的电导率很小，电流难以通过，但当水中溶解有各种盐类时增加了水的电导率，因此通过电导率的测定可以间接的表示水中离子成分的总浓度。电导率用电导率仪来测定，通常用来检测水的纯度，监测水质受污染情况等。

## (2) 化学性水质指标

化学性水质指标包括：一般的化学性水质指标，如 pH、酸碱度、硬度、各种阳离子、各种阴离子、总含盐量、一般有机物质等；有毒的化学性水质指标，如重金属、氰化物、多环芳烃、各种农药等；有关氧平衡的水质指标，如溶解氧 (DO)、化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD)、总需氧量 (TOD) 等；放射性指标等。

① pH：pH 是检测水体受酸碱污染程度的一个重要指标，pH 是表示溶液中氢离子浓度的大小，是水中氢离子浓度或活度的负对数，它的定义式为

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

pH 反映水的酸碱性质，天然水体的 pH 一般在 7.0~8.5 之间。pH 决定于水体所在环境的物理、化学和生物特性。酸性、碱性废水破坏水体的自然缓冲作用，妨碍水体的自净功能，不利于人类水上娱乐和水生生物繁殖，而且产生腐蚀作用，引起管道腐蚀碎裂，罐头、水果、饮料变质，长期使用碱性强的灌溉水会使农作物死亡。pH 还会影响水生生物和细菌的生长活动。世界卫生组织规定的饮用水标准中 pH 的合适范围为 7.0~8.5，极限范围是 6.5~9.2，中国规定饮用水的 pH 应在 6.5~8.5 之间，极限范围为 6.0~9.0，农田灌溉用水水质标准为 5.5~8.5。

② 酸度和碱度：水的酸度是水中所有能给出质子的物质的总量，水的碱度是指水中所有能接受质子的物质的总量。二者都是水的综合特性的度量，只有当水样的化学成分已知时，它才被解释为具体的物质。

酸度包括强无机酸、弱酸和强酸弱碱型水解盐。酸具有腐蚀性，并影响化学反应的速度、化学物品的形态、生物过程等。酸度的测定可以反映水源水质的变化情况。

碱度包括水中的重碳酸盐碱度、碳酸盐碱度和氢氧化物碱度。一般天然水中只含有重碳



酸盐碱度，碱性较强的水中含有碳酸盐碱度和氢氧化物碱度。组成碱度的离子一般不会造成危害，但它们同水中许多化学反应过程有关系，为常用的水质指标。

③ 硬度：水的总硬度指溶解于水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的总量。水的硬度由碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度所组成。水中的阴离子主要有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ ，阳离子主要有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ，也包括铜、锰、铅、汞、铁等微量元素、少量硝酸盐、有机物等。

由  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  和  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  及  $\text{MgCO}_3$  形成的硬度为碳酸盐硬度，当水煮沸时碳酸平衡被破坏，这些盐类即解析出沉淀，从而使水的碳酸盐硬度基本消除，因此碳酸盐硬度也叫暂时硬度。而由  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  等形成的硬度为非碳酸盐硬度，又称永久硬度，在常压下沸腾，体积不变时，它们不形成沉淀。

一般认为硬度高的水对人体健康并无多大影响，人们对水的硬度有一定的适应性。改饮不同硬度的水可引起肠胃功能的暂时紊乱，但一般在短期内即能适应。近年来国内外报道，改用低硬度的水可能与某些地方性疾病和心血管疾病有关，不过至今尚无定论。

但硬度过高的水对人们的日常生活是有影响的。例如用硬水泡茶可使茶变味；用硬水洗澡可使身体产生不舒服的感觉，对皮肤干的人有刺激作用；用硬水洗涤衣物会增加肥皂的用量。

硬度对工业生产同样也有影响。尤其在化工生产中，蒸气动力工业、运输业、纺织洗涤等部门都对用水硬度有一定的要求，特别是高压锅炉用水对硬度要求更为严格。蒸气锅炉若长期使用硬水会形成坚实的锅垢，引起传热不良、受热不均，不仅浪费燃料，严重时会引起锅炉爆裂，造成事故。

④ 总含盐量：也称矿化度。表示水中各种盐类的总和，也就是水中全部阳离子和阴离子的和。

⑤ 有机物综合指标：水中有机物成分极其复杂，定性和定量的测定都很困难，常用替代参数来表示。常用的替代参数有总有机碳（TOC）、化学需氧量（COD）、高锰酸钾指数、生化需氧量（ $\text{BOD}_5^{20}$ ）、总需氧量（TOD）、溶解氧（DO）、三卤甲烷（THM）、活性炭氯仿萃取物（CCE）等。不少有机污染物对人体有急性或慢性、直接或间接的毒害作用，甚至有致癌、致畸、致突变的作用。20世纪80年代以来水中的有机污染物成为人们最关注的问题之一，这些水质指标在水处理、水质分析中有着重要的意义。

总有机碳（Total organic carbon, TOC）表示水中有机物总的含碳量。单位为  $\text{mg/L}$ 。TOC 标志着水中有机物的含量，反映了水中总有机物污染程度。

化学需氧量（Chemical oxygen demand, COD）是在一定的条件下水中能被  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化的有机物质的总量，又简称耗氧量，以  $\text{O}_2 \text{ mg/L}$ （也可写为  $\text{mg O}_2/\text{L}$ ）表示。

化学需氧量可以近似地反映水中有机物的总量。但废水中还原物质也会消耗强氧化剂，使 COD 值增高。化学需氧量的测定需时较短，所以得到了广泛的应用。

高锰酸盐指数（Permanganate index）是指在一定条件下以  $\text{KMnO}_4$  作为氧化剂，处理水样时所消耗的氧的量，以  $\text{O}_2 \text{ mg/L}$  表示。水中的还原性无机物如亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等以及可被氧化的有机物，均可消耗高锰酸钾，因此，高锰酸钾指数是水体中还原性有机物（含无机物）污染程度的一项综合指标。

生化需氧量（Biochemical oxygen demand,  $\text{BOD}_5^{20}$ ）是在规定的条件下微生物分解水中的有机物所进行的生化过程中，所消耗的溶解氧的量，简称生化需氧量，用 BOD 表示，单位为  $\text{O}_2 \text{ mg/L}$ 。

由于有机物的生物氧化速度非常缓慢，因此规定用 5d 作为测定 BOD 的标准时间， $20^\circ\text{C}$  为标准温度。即水样在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  下培养 5d，培养前后溶解氧之差就是生物化学需氧量，