

水质分析法

中国医学科学院卫生研究所 编著

人民卫生出版社

水质分析法

中国医学科学院卫生研究所 编著

人民卫生出版社出版

长春新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米32开本 12 $\frac{1}{2}$ 印张 338千字

1954年5月第1版第1次印刷

1983年7月第4版第11次印刷

印数：122,501—136,500

统一书号：14048·0430 定价：0.96元

RW3.1

1-4

0240970

第四版前言

本书第一版“水的物理与化学分析法”于1954年出版，1956年第二版时，增添了生活污水部分，并改名为“水和生活污水的物理与化学分析法”。1965年第三版时再增添工业废水部分，改名为“水质物理与化学分析法”。这次第四版增加水生生物检定方法部分，增加了一些测定项目，对原有方法进行了修改，并改名为“水质分析法”。

本版增加水生生物检定法主要是由于工业废水的污染情况十分复杂；污染物质的种类很多，而且相互之间又发生着复杂的变化，因此单靠物理与化学的分析方法往往难于全面反映水质的毒性。此外多种新化学物质还没有灵敏的化学分析方法。采用水生生物检定方法可以综合地反映水质状况，在一定程度上可供水质卫生评定时的参考。

本书所列的分析方法尽可能具有准确、简便和易于普及等条件，所以以化学分析方法为主，当仪器分析具有较大的优点时也同时予以介绍。近年来，随着科学技术的发展，新型仪器的生产和推广与日俱增，其中如气相色谱仪的应用，对分析水体中某些有机物质在灵敏度和分离鉴定等方面具有一定优点，也列入本书介绍范围之内，供读者参考。

本书自初版以来，得到各地同志们的支持和协助，使之在几次修订中得到不断改进。我们在此除表示诚挚的感谢外，希望同志们随时指出本书的缺点和错误，并将宝贵的经验告诉我们，以便将来修订时补充和改进。

中国医学科学院卫生研究所

一九七二年八月

目 录

绪论	1
一、水质理化分析的基本技术	1
二、分析结果的表示与数据的处理	5
三、分析数据的核对和评定	8
第一部分 饮用水	13
一、水样的采集与保存	13
二、分析项目的确定	16
三、现场及实验室测定的步骤	17
四、温度	17
五、臭	19
甲、臭的检验	19
乙、嗅阈值	21
六、味	23
七、色	24
甲、铂钴比色法	25
乙、铬钴比色法	26
八、透明度	27
甲、铅字法	27
乙、十字法	28
九、混浊度	29
十、总固体	32
十一、总固体灼烧减重及总固体的固定残渣	34
十二、溶解性固体	35
十三、溶解性固体灼烧减重及溶解性固体的固定残渣	36
十四、悬浮性固体	37
十五、悬浮性固体灼烧减重及悬浮性固体的固定残渣	38

十六、电导率	39
十七、氢离子浓度(pH值)	40
甲、pH电位计法	43
乙、标准缓冲溶液比色法	44
丙、吉氏比色法	50
丁、混合指示剂略测法	51
十八、酸度	52
十九、硷度	54
二十、游离二氧化碳	58
二十一、侵蚀性二氧化碳	62
甲、容量法	62
乙、计算法	65
二十二、重碳酸盐二氧化碳及重碳酸盐	66
甲、重碳酸盐二氧化碳	66
乙、与碳酸盐共存的重碳酸盐二氧化碳	67
二十三、硬度	69
甲、计算法	72
乙、乙二胺四乙酸二钠容量法	73
丙、碳酸盐硬度	75
丁、非碳酸盐硬度	77
戊、快速测定法	77
二十四、钙	78
甲、重量法	78
乙、高锰酸钾容量法	80
丙、乙二胺四乙酸二钠容量法	82
二十五、镁	83
甲、重量法	83
乙、乙二胺四乙酸二钠容量法	85
丙、8-羟基喹啉容量法	86
二十六、硫酸盐	88
甲、硫酸钡重量法	89
乙、硫酸钡比浊法	90
丙、铬酸钡容量法	92

丁、乙二胺四乙酸二钠容量法	94
戊、硅胶管快速测定法	96
己、比油快速测定法	97
二十七、氯化物	97
甲、铬酸钾指示剂容量法	98
乙、硝酸汞容量法	101
丙、快速测定法	102
二十八、二氧化硅	103
二十九、亚硫酸盐	104
三十、硫化氢及硫化物	106
甲、醋酸铅定性法	106
乙、碘量法	107
丙、二甲氨基苯胺硫酸盐比色法	110
三十一、磷酸盐	112
甲、钒酸铵比色法	112
乙、磷钼酸铵比色法	113
三十二、铁	115
甲、邻菲绕啉比色法	115
乙、硫氰酸钾比色法	117
丙、联吡啶比色法	118
丁、快速测定法	120
三十三、锰	121
三十四、铝	122
甲、铝试剂比色法	123
乙、8-羟基喹啉比色法	124
三十五、锌	124
甲、双硫脲比色法	125
乙、低铁氰化钾比油法	126
三十六、铜	127
甲、二乙基二硫氨基甲酸钠比色法	128
乙、4,7-二苯基2,9-二甲基1,10-菲绕啉比色法	129
三十七、钠	131
三十八、钾	132

甲、亚硝酸钴钠比色法	132
乙、亚硝酸钴钠比浊法	134
三十九、氨氮	135
甲、直接比色法	136
乙、蒸馏比色法	139
四十、蛋白性氮	141
四十一、有机氮	143
四十二、亚硝酸盐氮	144
甲、盐酸 α -萘胺比色法	144
乙、快速测定法	147
四十三、硝酸盐氮	148
甲、二磺酸酚比色法	148
乙、马钱子硷比色法	153
丙、快速测定法	154
四十四、耗氧量	155
甲、酸性高锰酸钾容量法	156
乙、硷性高锰酸钾容量法	159
四十五、溶解氧	160
甲、碘量法	161
乙、高锰酸钾碘量法	166
丙、叠氮化钠碘量法	167
四十六、铅	168
甲、双硫脲比色法	168
乙、硫化铅比色法	170
四十七、铬	171
四十八、砷	173
甲、砷斑法	173
乙、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	175
四十九、硒	177
五十、氰化物	178
甲、硝酸银容量法	179
乙、吡啶联苯胺比色法	180
五十一、氟化物	182

甲、茜素磺酸锆比色法	182
乙、对磺基苯偶氮变色酸锆比色法 (SPADNS 法)	184
丙、快速测定法	185
五十二、碘化物	186
五十三、硼	188
甲、姜黄素比色法	188
乙、胭脂红酸比色法	190
五十四、酚类	191
甲、4-氨基安替比林比色法	192
乙、氯亚氨基二溴醌比色法	195
丙、对-氨基苯磺酸比色法	197
五十五、芳香烃	198
甲、硫酸甲醛比色法	198
乙、气相色谱法(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯的分别测定)	199
五十六、油	200
甲、重量法	201
乙、荧光比色法	202
五十七、丹宁与木质素	203
五十八、合成洗涤剂(烷基苯磺酸钠)	205
五十九、滴滴涕	207
甲、硝化比色法	208
乙、气相色谱法	209
六十、一六〇五	210
甲、盐酸 N-萘基代乙二胺比色法	211
乙、气相色谱法	212
六十一、乐果	214
六十二、卤代二丁基锡	215
六十三、需氯量	217
六十四、余氯	219 ○
甲、碘量法	219
乙、邻联甲苯胺比色法	221
丙、邻联甲苯胺亚砷酸盐比色法	226

○ 六十五、次氯酸盐(漂白粉或漂粉精等)中的“有效氯”	227
甲、碘量法	228
乙、快速测定法	229
第二部分 生活污水	230
一、水样的采集与保存	230
二、分析项目的确定	231
三、温度	232
四、臭	232
五、色	232
六、混浊度	232
七、总固体、总固体灼烧减重及总固体的固定残渣	232
八、溶解性固体、溶解性固体灼烧减重及溶解性固体的固定残渣	233
九、悬浮性固体、悬浮性固体灼烧减重及悬浮性固体的固定残渣	233
十、沉降物	233
十一、氢离子浓度(pH 值)	234
十二、酸度	235
十三、硷度	235
十四、硫酸盐	235
十五、氯化物	235
甲、铬酸钾指示剂容量法	236
乙、硫氰酸盐容量法	236
丙、电位滴定法	238
十六、硫化氢及硫化物	240
十七、总磷	240
十八、钾	242
甲、四苯硼酸钠比浊法	242
乙、亚硝酸钴钠比浊法	243
十九、氨氮	243
二十、蛋白性氮	245

二十一、有机氮	245
甲、容量法	245
乙、比色法	248
二十二、亚硝酸盐氮	249
二十三、硝酸盐氮	249
二十四、总氮	251
二十五、有机碳	253
二十六、耗氧量	256
二十七、生物化学需氧量	256
二十八、污水的相对稳定性	260
二十九、油	261
三十、合成洗涤剂(烷基苯磺酸钠)	261
三十一、需氯量	261
三十二、余氯	261
第三部分 工业废水	262
一、水样的采集与保存	262
二、温度	262
三、臭	263
四、色	263
五、混浊度	263
六、总固体、总固体灼烧减重及总固体的固定残渣	263
七、溶解性固体、溶解性固体灼烧减重及溶解性 固体的固定残渣	264
八、悬浮性固体、悬浮性固体灼烧减重及悬浮性 固体的固定残渣	264
九、沉降物	264
十、氢离子浓度(pH 值)	264
十一、酸度	264
十二、硷度	265
十三、硫酸盐	265
十四、氯化物	266

十五、硫化氢及硫化物	266
甲、碘量法	266
乙、二甲氨基苯胺硫酸盐比色法	268
丙、快速测定法	269
十六、总磷	270
十七、铁	270
十八、锰	272
十九、铝	273
二十、锌	275
甲、双硫脲比色法	275
乙、若丹明比色法	277
丙、亚铁氰化钾容量法	279
二十一、铜	281
二十二、钠	283
二十三、镍	283
甲、丁二酮肟重量法	283
乙、丁二酮肟比色法	285
二十四、钴	286
二十五、氨氮	288
二十六、蛋白性氮	288
二十七、有机氮	288
二十八、亚硝酸盐氮	288
二十九、硝酸盐氮	288
三十、总氮	288
三十一、耗氧量	288
三十二、生物化学需氧量	291
三十三、铅	291
三十四、铬	293
甲、二苯碳酰二肼比色法	293
乙、高锰酸钾容量法	293
三十五、汞	295
三十六、镉	297

三十七、砷	300
三十八、硒	300
三十九、氰化物	302
四十、硫氰化物	302
四十一、氟化物	303
四十二、酚类	304
甲、4-氨基安替比林比色法	305
乙、溴化容量法	305
丙、不挥发酚类	307
四十三、油	307
四十四、木质素	309
四十五、甲醛、乙醛、丙烯醛	310
甲、甲醛的盐酸苯肼比色法	310
乙、甲醛的变色酸比色法	313
丙、乙醛、丙烯醛的气相色谱法	314
丁、盐酸羟胺容量法	315
四十六、吡啶碱	316
四十七、合成洗涤剂(烷基苯磺酸钠)	318
四十八、氯苯	318
四十九、硝基苯	320
五十、芳香伯胺	322
五十一、需氯量	324
五十二、余氯	326
第四部分 水生生物检定法	327
一、鱼类毒性实验	328
(一) 实验鱼的要求	328
1. 实验鱼的选择	328
2. 实验鱼的大小与数目	329
3. 实验鱼的驯养	329
4. 实验鱼的健康状况	329
(二) 实验条件	330
1. 实验容器与容积	330
2. 实验液中溶解氧的要求	330

3. 实验水温·····	331
4. 实验液的pH值·····	331
5. 实验用水(稀释水)·····	331
(三) 实验步骤要点·····	331
1. 预实验·····	331
2. 实验浓度的选择·····	332
3. 实验中的指标及观察·····	333
4. 实验时间及毒性判定·····	335
(四) 鱼类毒性实验结果的实际应用·····	336
1. 生物安全浓度的推导·····	337
2. 验证实验·····	337
3. 实验结果的报告·····	338
4. 实际应用·····	338
二、污化指示生物·····	339
(一) 多污带·····	339
(二) 中污带·····	341
1. 甲型中污带·····	342
2. 乙型中污带·····	344
(三) 寡污带·····	352
附录·····	357
一、实验室的一般规则·····	357
二、水质分析室所需仪器设备表·····	359
三、水质分析室所需试剂表·····	364
四、原子量表(1969年)·····	368
五、主要试剂分子量及当量表·····	370
六、毫克/升与毫克当量/升互换表·····	373
七、常用酸等的当量浓度表·····	374
八、单位换算表·····	374

绪 论

在人的日常生产和生活中，水是不可缺少的东西。天然水源不仅是供给人类一切用水的泉源，而且是排除生活污水和工业废水的主要途径，因此水与人类一切实际活动有密切的关系。

水是一种极好的溶媒。除可溶解的物质外，不溶解的悬浮物质、胶体物质和生物等均可能混入水中，特别是混入河湖等地面水中，因此化学纯的水，在自然界是不可能存在的。至于天然水的物理、化学成分是否适合于各种不同的用途，在选择水源时，则应按其质量的指标，加以分析判断。水的物理性质和化学成分，不但可作为选择水源时的依据，且设计处理方法和设备时，亦必须借这些资料来决定；处理方法和设备在运用时，是否能达到设计指标，亦必须借分析结果加以判断。

解放以来，由于我国工业的迅速发展，工业废水的数量有了增加，它们对江河湖海的污染问题，也已引起重视和采取必要的措施。为了使生活污水和工业废水得到合理的处理与排除，不致污染水源，危害人民健康与工业、农业、渔业的发展前途，亦须依据水质分析结果制定出必要的措施。水、污水和工业废水水质分析这门科学工作，在祖国社会主义建设事业中，是具有积极意义的。

一、水质理化分析的基本技术

(一) 试剂：本书各测定项目所用的化学试剂根据国产试剂规格分为四级：一级为保证试剂，简称GR，用作基准物质。二级为分析纯，简称AR，作一般分析或要求较高的分析时使用。三级为化学纯，简称CP，作一般要求较低的分析用。四级为实验试剂，简称LR，纯度较低，分析中很少使用。在配制洗瓶液等时，也有使用工业品级药品的。其他如指示剂、染料等均根据国产品规格

要求。在全部分析项目中，一般均用分析纯级试剂，并于每一试剂名称之前注明规格。此外，也可根据测定中的具体要求，允许使用杂质限量等和试剂瓶标签所说明的不纯物含量以比较核查是否符合要求，从而确定需用何级试剂。本书各项目所需试剂，均应用国产品；当使用其他国家的试剂时，可根据相应规格折合，并注意其纯度是否合格。本书各项目所需试剂种类参阅 375 页附录七。

(二) 一般器皿：测定中所需器皿应根据要求选择；本书所需器皿在各项目中均已注明规格要求。一般而论，试剂瓶及容器最好使用硬质玻璃。一般的软质玻璃有较强的吸附力，并有钠等离子溶入水中。当所储试剂和水样对玻璃有侵蚀性时，应改用塑料瓶。塑料瓶还有不被碰破和冻裂的优点。但塑料瓶不宜用作储存测油、酚等有机物的水样。

在使用白金器皿时要特别遵守使用规则。

用作标准容量的容器或移液管等，最好经过标定，并按要求使用。

在进行测定时，所用器皿须经彻底清洗。器皿的洁净是取得良好成果的基本保证。清洗方法可以根据情况，采用合成洗涤剂、重铬酸钾-硫酸洗瓶液、有机溶剂等来洗清。

洗瓶液的配制：于 2 升硬质烧杯内放入 100 克工业用重铬酸钾或重铬酸钠配成饱和溶液，再把粗制的浓硫酸徐徐倒入溶液内，并用玻璃棒不停搅拌，直至总体积至 1 升为止。这是棕色液体，具有强烈的氧化能力。

洗瓶液经过相当时间反复使用后，所含的硫酸浓度和重铬酸盐的氧化能力不断下降，因此作用的能力会逐渐减退；此时可加入适量的浓硫酸来帮助恢复酸的强度。如果使用过久，或受到强烈的还原性物质污染，以致整个液体变为绿色时，则其中绝大部分的高价铬化合物已被还原成为低价的硫酸铬。在这种情况下，洗瓶液就不再具有氧化力。

玻璃仪器在用洗瓶液浸泡前，应该先用清水冲洗 1~2 次，并将仪器上附带的橡皮圈取下，把凡士林等油状物擦去，将水沥干，以免过多地耗费洗瓶液的力量。用洗瓶液浸泡过的仪器，要

先用自来水、后用蒸馏水彻底洗净。

采用中性洗衣粉洗涤玻璃器皿可以取得很好的洗涤效果，并且使用方便，不腐蚀衣物。

当器皿内壁吸附金属离子时，可用盐酸或硝酸洗涤。

关于本书各测定项目所需的仪器，包括精密仪器、玻璃器皿及其他物品清单，已列入 370 页附录六中，可参考购置。

(三) 测定方法的选择：在现今水质分析中应用最广的是比色法。容量法和重量法对某些项目往往有较准确的结果，但是操作步骤比较复杂费时，灵敏度较差。现已较少应用。近年来，仪器分析有了很大发展，但因设备费用昂贵，尚不易普及使用。

比色法对微量物质的测定有很大优越性。此法的操作步骤一般比较灵敏、简单、快速。在本书各项目中约有二分之一采用了比色法。

本书采用的比色法有三种。一种是目视比色法，即用比色管配制一套标准比色列，将水样和标准列比较。这种方法所要求的设备和技术条件简单，对低色度溶液的辨认比仪器测定法更加灵敏，可以分辨测定液中混浊物的干扰。第二种为分光光度法，第三种为光电比色法。这两种均需仪器，但比目视法准确，重复性好，标准比色管管数可比目视比色法减少，对不同浓度溶液的分辨性比目视法强。但是仪器的性能有重要影响，由于需要仪器设备和电源供应，所以不宜在野外使用。

分光光度计能将光线分为较狭窄的波段，所以测定效果比光电比色计的好。但前者价格比较昂贵，在一般测定中，光电比色计也能得到满意的结果。

所以三种比色法方法都各有优缺点，可以根据具体条件加以选用。

本书所采用的比色法都是在可见光的波长范围内，国产的分光光度计和光电比色计都可满足需要。对比色管，要求高型、管柱高度一致、粗细均匀、底部平整、最好底部装镶磨砂玻璃。比色管及架的图样和说明参见 25 页，图 6 及 7。

光电比色时对滤光板的选择，除了各测定项目中都有具体说

明外，还可根据与测定液成互补色的原理加以选择，方法见表 1。

表 1 滤光板的选择

溶 液 颜 色	滤 光 板 颜 色 或 波 长
青 紫	绿带淡黄 (560~580 毫微米)
蓝	黄 (580~595 毫微米)
蓝带淡绿	橙 (595~610 毫微米)
绿带淡蓝	红 (610~750 毫微米)
紫	绿 (500~560 毫微米)
绿带淡黄	青 紫 (400~435 毫微米)
黄	蓝 (435~480 毫微米)
橙	蓝带淡绿 (480~490 毫微米)
红	绿带淡蓝 (490~500 毫微米)

近年来，分析仪器的的发展十分迅速。其中如气相色谱法有着飞跃的发展。气相色谱法对微量的有机物质的分析，有许多优点，它可以分离鉴定出多种有机化合物，而这些在现行化学分析法中是无法分别鉴定的。例如苯、甲苯、乙苯、二甲苯等等采用一般化学分析法就难于分别检定。然而采用气相色谱法即可将水中微量的该系物质分别检出。气相色谱法(电子俘获鉴定器)对于有机氯类的农药有较高的灵敏度，可以检出每升水中几个毫微克的滴滴涕。因此，某些污染物质采用气相色谱法可以取得较好的效果。

本书还介绍了几项电化学仪器测定，包括电 pH 计、电导仪、电位滴定仪和极谱仪等，这些方法都有特殊优点，不是化学分析所能代替的。这些仪器国内均已大量生产，并有可能在各地使用；关于其使用方法将于有关项目中介绍。

(四) 蒸馏水：在一般的测定项目中，均用普通蒸馏水；但普通蒸馏水中可能含有二氧化碳、挥发性酸、氨、微量金属离子等，蒸馏器和玻璃容器也可能有微量物质溶入，所以在进行灵敏的测定时，往往须将蒸馏水作特殊处理。

制备无二氧化碳蒸馏水的最方便方法是将普通蒸馏水煮沸数