

图书在版编目 (CIP) 数据

水分析技术/王萍主编.-北京:中国建筑工业出版社,1999

高职高专给水排水工程专业系列教材

ISBN 7-112-04012-4

I. 水… II. 王… III. 水质分析-高职高专-教材 IV. TU991.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 53295 号

本书介绍了常用水质指标的分析方法及实验技术,简要地叙述了几种常用仪器分析方法及其在水质分析中的应用。全书共分八章,包括水质分析基础、酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、光度分析、几种仪器分析法简介和水分析实验技术。本书采用国家法定单位制,全书融理论与实验为一体,具有很强的实用性。

本书为高等学校给水排水工程专业(专科)教学用书,也可作为函授大学、职工大学、自学考试及高等职业教育的教学用书或水质分析工作者的自学参考书。

高职高专给水排水工程专业系列教材

水 分 析 技 术

王 萍 主编

杨丽君 主审

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店总店科技发行所发行

北京市兴顺印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 10 1/2 字数: 256 千字

2000 年 6 月第一版 2000 年 6 月第一次印刷

印数: 1—3000 册 定价: 13.00 元

ISBN 7-112-04012-4

TU · 3142 (9419)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题,可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

本书是高等专科学校给水排水工程专业系列教材之一。它根据全国高等学校给水排水工程学科专业指导委员会专科组 1996 年长春会议通过的《水分析技术》课程教学基本要求编写的。

《水分析技术》是给水排水工程专业(专科)的一门专业课。为了更好地体现专科特色,加强培养学生的动手能力,本书在取材方面以酸碱滴定、沉淀滴定、络合滴定、氧化还原滴定及分光光度法为基础,结合有关实例和水质指标加以论述,并对仪器分析的方法及新技术作了简要的介绍。全书既有水分析理论,又有水分析实验技术,因而具有较强的实用性。本书采用国家法定单位制,计划教学时数 40 小时,讲授与实验学时比为 1:1,各校在使用本书时,可根据实际需要,在教学中对内容作适当的选择。

本书的第二、五、六、七章以及附录由兰州铁道学院的王萍编写,第一、八章由兰州铁道学院的马思基编写,第三、四章由河南城建高等专科学校赵金安编写。本书由王萍担任主编,杨丽君担任主审。

本书在编写过程中,参考了国内外的分析化学和水质分析等方面的教材及专著,河南城建高等专科学校的符九龙教授、湖南城建高等专科学校的钟映恒副教授以及湖南大学化学化工学院的曾鸽鸣副教授都对本书提出了宝贵的意见及建议。在此,谨对他们表示衷心的感谢。

由于编者的能力和水平有限,书中难免出现错误和不足,敬请读者批评、指正。

编者

第一章 水质分析基础

第一节 水质分析概述

一、水质分析的任务

水是地球上宝贵的自然资源，是人类环境的重要组成部分，也是人类和所有的生物赖以生存的不可缺少的物质。工农业生产及人们的生活活动，导致水体环境的变化，造成水体污染，改变了的水体环境又反过来对人类产生重大影响，危及人类的健康和正常生产，并影响生态平衡。因此，一个从事给水排水专业的工作者，首先应是一个水资源的保护者。

地球上水的总量约有 14.5 亿 m^3 ，海洋中聚集着绝大部分的水，占地球总水量的 97.3%，淡水只占总水量的 2.7% 左右。除了在高山、永冻地区的冰雪冰川及深层的地下水外，可利用的淡水量不到 1%。

我国的总水量名列世界第六位，按人均占水量排名世界第 88 位，为世界人均占水量的 $1/4$ ，属贫水国家。加之水污染的日渐加剧，我国的水资源面临严峻挑战，水资源的开发和保护成了现代化建设中的一个亟待解决的尖锐问题。

自然界的水并不是静止不动的，而是经常地进行着两种循环：一种是由蒸发、降水、地面径流、地下渗透等过程构成的自然循环，另一种是人类社会为了满足生活和工农业生产的需要，从天然水体中取用大量的水，取用后的生活污水和生产废水，它们被排放出来，又流入天然水体，这就构成了社会循环。水是一种极好的溶剂，在自然循环和社会循环中除可溶解的物质外，还有不溶解的悬浮物质、胶体物质和生物等均可混入水中，所以水总是以某种溶液或者浊液状态存在，包含着各种杂质，因而，在自然界真正纯净的水是没有的。不同来源的天然水，由于自然背景不同，其水质状况不同。显然，所谓的水质，是指水和其中杂质共同表现出来的综合特征。

水有各种各样的用途，可以作为饮用水、农业用水、工业用水，但无论哪一种用水，对于水中的杂质种类及含量都有一定的要求和限制。选择用水时，则应按水质指标，加以分析判断。水的物理性质和化学成分，不但可以作为选择用水的依据，而且在设计处理方法和选择设备时，也是不可缺少的重要参数。处理过程中和设备运行时是否能达到设计指标，也必须用水质分析结果加以判断。因此，水分析技术是从事给水排水工作者的一项重要技术手段。

水质分析技术是一门专业技术课，它的任务是使学生掌握本专业所必需的水质分析的基本原理、基本知识和水质分析的基本技能；通过本课程的教学，培养学生实事求是的科学态度，观察、分析和判断问题的能力，精密、细致地进行科学实验的技能，能运用水质指标和水质污染综合资料，指导水处理的方法、设计及运行管理，并对水资源进行有效地保护和合理地开发，使学生具有给水排水技术工作者应具有的高素质。

二、水质分析的内容

在水质分析中,主要以分析化学的基本原理为基础,但各种水的水质差别极大,有些成分复杂,种类繁多,相互干扰,不易准确测定;有的杂质含量甚微,测定困难,所以水质分析有其本身的特点。在分析中应用的方法多种多样,几乎分析化学中的所有分析方法和各种仪器都有应用,并且还有许多特殊的分析方法。其基本方法有以下两大类:

1. 化学分析法:是以化学反应为基础的分析方法,主要有重量法、滴定分析法。

重量分析法是将待测物质以沉淀的形式析出,经过滤、烘干、称重,得出待测物质的量。重量分析法的特点是较准确,但分析过程繁琐,费时间,故这种方法很少使用,只在总固体和溶解固体测定中使用。

滴定分析法是将一种已知浓度的试剂(标准溶液)滴加到被测水样中,根据反应完全时所用试剂的体积和浓度,计算被测物质的含量。此法简便、快速,测定结果准确度较高,在水质分析中广泛采用此法。根据化学反应的类型不同,滴定分析法又分为酸碱滴定法(中和法)、配位滴定法(络合滴定法)、沉淀滴定法(沉淀容量法)、氧化还原滴定法。

2. 仪器分析法:是以被测物质的某种物理性质或化学性质为基础的分析方法,这类方法都要有较精密的仪器,广泛应用于水分析方面的有电导、电位滴定、吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法等。同时在水质分析中还应用了若干种专项测试仪器,如溶解氧计、TOC计、TOD计、BOD计以及用于离子选择电极自动测定 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等。仪器分析法操作快速,具有较高的准确性,适于测定水样中微量或痕量组分。

分析方法的选择需要考虑许多因素。首先必须与待测组分的含量范围相一致;其次是方法的准确度和精密度;还有仪器设备是否齐全、分析速度、费用和难易程度等也必须考虑。有些因素如速度、费用和准确度由用户的要求决定,其它因素应由实验室根据实际情况决定。

一般选用国家或国际标准分析方法,如我国国家标准水质分析方法 GB7466—87, GB7494—87,《水和废水监测分析方法》(国家环保局 1989 第 3 版),《生活饮用水水质检验方法》(第 2 版),《污染源统一检测分析方法》(废水部分),美国《水和废水标准检验法》(15, 16 版)的分析方法。

如选用文献上的分析方法,必须经过验证,方可使用。

第二节 水质指标和水质标准

一、水质指标

水中杂质的具体衡量尺度称为水质指标。各种水质指标表示水中杂质的种类和数量,由此可以判断水质的优劣和是否满足要求。水质指标可分为物理指标、化学指标和微生物指标三类。

(一) 物理指标

1. 温度、臭和味

温度是常用的水质物理指标之一。由于水的许多物理特性、水中进行的化学变化过程和微生物变化过程都与温度有关,所以它经常是必测项目之一。

清洁的水没有任何气味,被污染的水往往产生一些不正常的气味。天然水中含有绿色

藻类原生动物类等，均会发生腥味，水中含有分解的有机体或矿物质（如铁、硫的化合物），以及工业废水进入水体后，都能产生各种不同的气味。所以，可以根据臭的测定结果，推测污染的性质和程度。

纯净的水是无味的。天然水溶解有杂质时，使水具有味道，通常用无味、酸、甜、苦、咸来描述。

2. 色度

天然水经常表现出各种颜色。河水或湖沼水常呈黄棕色或黄绿色，这往往是由腐殖质造成的。水中悬浮泥砂和不溶解的矿物质也会有颜色，例如，粘土使水呈黄色，铁的氧化物使水呈黄褐色，硫化氢氧化后析出的硫使水呈浅蓝色。各种水藻如球藻、硅藻等的繁殖可以使水产生绿色、褐色。水体受到工业废水（如印染、造纸等）的污染也会呈现各种不同的颜色。新鲜的生活污水呈灰暗色，腐败的污水呈黑褐色。

水中呈色的杂质可处于悬浮、胶体或溶解状态。包括悬浮杂质在内所构成的水色称为“表色”，除去悬浮杂质后，由胶体及溶解杂质造成的颜色称为“真色”。因此，由土壤造成的黄色、红色水，由水藻繁殖造成的绿色、褐色水等，常常是表色。在水质分析中，一般只对天然水的真色进行定量的测定，对其他各种水（如工业废水）的颜色就只作定性的或深浅程度的一般描述，记录写出紫色、棕色、淡黄色、深绿色等。

在水质分析中，水样放置数小时后吸取上层澄清水样加以测定，此时测定的色度是真色。如水样中所含的悬浮物不易下沉时，可用离心机分出悬浮物，但不能用滤纸过滤。因为滤纸能吸附溶解于水中的部分颜色。

在清洁的或浑浊度很低的水样中，水的表色和真色几乎相等。

测定清洁的天然水及饮用水的色度时，世界各国统一用铂钴比色法。用氯铂酸钾 K_2PtCl_6 与氯化钴 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 配制的混合溶液作为色度的标准溶液，因为这种溶液具有同天然水相似的黄褐色，规定 1L 水中含有 $2.491mg K_2PtCl_6$ 及 $2.00mg CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 时，亦即 Pt 的浓度为 $1mg/L$ 时所产生的颜色深浅为 1 度 (1°)，以此作为色度的基本单位，称为铂钴标准。测定色度时，把待测的水样与一系列不同色度的标准溶液进行比较，即可测得水样的色度。此法操作简便，色度稳定，标准色列如保存适宜，可长期使用。但 K_2PtCl_6 昂贵，一般采用铬钴比色法，以 $K_2Cr_2O_7$ 代替 K_2PtCl_6 与 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 按一定比例配制成代用的色度标准溶液（仿制溶液）。此法的精密度和准确度与铂钴比色法相同，只是标准溶液保存的时间较短。

多数清洁的天然水的色度为 15~25 度，湖泊沼泽水的色度可在 60 度以上，有时高达数百度，饮用水一般规定色度不超过 15 度。某些工业用水对色度要求较严，例如，造纸用水色度不超过 15~30 度，纺织用水色度不超过 10~12 度，而染色用水则要求色度在 5 度以下。

3. 浑浊度

水中若含有悬浮及胶体状态的杂质，就会产生不够透明的浑浊现象。地表水的浑浊是由泥砂、粘土、有机物等造成的，它们是由水流冲刷卷带而来。

水的浑浊程度以浑浊度作指标。首先，要把浑浊度与色度相区别，某种水可能颜色很深，但却仍然透明并不浑浊。其次，浑浊度也并不等于悬浮物质含量。虽然水的浑浊在相当程度上是由悬浮物造成的，而且浑浊度也常用产生浑浊的物质重量来表示。但是悬浮物

质含量是水中可以用滤纸截留的物质重量，是一种直接数量，而浑浊度则是一种光学效应，它表现出光线透过水层时受到阻碍的程度。

浑浊度的标准单位，是以不溶解硅如漂白土、高岭土等在蒸馏水中所产生的光学阻碍现象为基础，亦即规定 $1\text{mgSiO}_2/\text{L}$ 所构成的浑浊度为 1 度。测定时，把待测水样与标准浑浊液进行目视比浊。水样的浑浊度还可使用浊度计或分光光度计在波长为 420nm 的条件下进行测定。

4. 总固体

水中固体物质的总量称为总固体。固体可分为挥发性固体（即灼烧减重）和固定性固体两大类。挥发性固体可代表有机物质，而固定性固体则代表无机物质。固体也可分为悬浮固体和溶解固体两类。固体的测定，除可沉固体外，全部用重量分析法进行。

从卫生角度来看，它的测定意义不大，因为固体如不含毒或有害成分，在水中虽稍多一些也无妨害。若水中所含固体量甚高，很可能是由于污染所致或因矿物质过多，对于饮用也不适合。我国对生活饮用水水源的水质规定蒸发残渣不得超过 1000mg/L 。

5. 电导率

用于测定天然水中离解成分的总浓度，其数值与阴离子或阳离子之总和、溶解性固体的固定残渣有密切关系。此项测定甚为快速且相当精确，既不消耗水样又不致使水样变质。

测定的原理是使用电导池，以惠司登电桥或电导仪在同温下测定水样电阻和已知电导率的氯化钾溶液的电阻。

电导率为距离 1cm 和截面积 1cm^2 的两个电极间所测得电阻的倒数。

(二) 化学指标

水中各种杂质按照化学成分和特性，大致可分为以下几类，每类再分别规定出各项水质指标。

1. 主要离子组成

天然水中的成分有： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子。污染较严重的天然水、生活污水或工业废水，除含有这些离子外还有其他杂质成分。

根据这些成分定出的化学指标有 pH、硬度、碱度、氯化物、硫酸盐等。这是饮用水经常测定的项目。

这些离子总量可以粗略地作为水的总含盐量，即：

$$\text{总含盐量} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+] + [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-]$$

2. 一般无机物

天然水中除上述含量较多的离子外，还有含量较少的一些其它无机物质，如铁、锰、硅酸、氟、硼等。天然水中存在这些无机物，主要也是来自矿物的溶解。这些无机物中铁含量较多，它通常以 $\text{Fe}(\text{II})$ 或 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐形式存在，这与水中溶解氧含量的多少有关。铁含量高 ($>1\text{mg/L}$) 时，水呈黄褐色浑浊状态，饮用时因有铁锈味而不可口，对造纸、纺织工业产品产生锈斑，所以铁也是常测项目。

其它无机物以其特有形式存在于水中，有的对人体无害，但对工业或农业有影响，有的与人体健康密切相关。因此根据需要，订出相应的要求和测定的必要性，如生活饮用水水质标准规定氟的适宜浓度为 1.0mg/L 。

3. 溶解气体

天然水中都含有溶解的 CO_2 、 O_2 和 N_2 。水中 CO_2 的主要来源是水体或土壤中有机物进行生物氧化时的分解产物，它在水中大部以 CO_2 形态存在，很少一部分同水结合成 H_2CO_3 形态。它在水中存在的形态及其数量与水的 pH 值密切相关，含 CO_2 的水对混凝土有侵蚀溶解作用，对金属有腐蚀性，所以它在水中的含量也需经常测定。

水中 O_2 和 N_2 主要都是来源于空气。水中有机物进行生物氧化时消耗水中溶解氧，如果有机物的含量较多，其耗氧速度超过从空气中补充的溶氧速度，则水中溶解氧量将减少。因此，根据水中溶解氧的多少，可间接知道水体受污染的程度。由此看来，溶解氧指标也是一项重要指标，所以是必测项目。氮是一种惰性气体，在水中很少发生化学作用，对水质也无多大影响，所以很少对它进行分析测定。

有些地区（如油田）的地下水还会含有 H_2S 和 CH_4 等。这往往是由于受地质环境影响造成的，因此对这些特殊地区的地下水需要测定。

4. 有机物

天然水中的有机物一般是腐殖物质、水生物生命活动产物以及生活污水和工业废水的污染物等。天然有机物以山区水、沼泽水中含量较多，深井水中含量最少。生活污水中有大量有机物，主要是人体排泄物和垃圾废物。各种工业废水中的有机物有动植物纤维、油脂、糖类、染料、有机酸、各种有机合成的工业制品、有机原料和废物等。

有机物的共同特点就是进行生物氧化分解需要消耗水中溶解氧，而在缺氧条件下就会发生腐败发酵、恶化水质、破坏水体；同时，水中有机物多，必使细菌繁殖，动物性污染就包含着传播病菌的可能性，在卫生方面是十分危险的。所以，有机物是水体污染的主要内容之一，一定情况下比有毒物质更为严重，工业用水中的有机物会影响生产过程，降低产品质量，生活饮用水中基本上是不允许存在的。

因为有机物的种类繁多，组成复杂，很难一一分辨，逐项进行测定，因此只在必要时才对某有机物进行单项定量测定。水中有机物的测定，一般是利用比较容易被氧化的共同特性。氧化的方式可分为化学氧化、生物氧化和燃烧三类，这都是以有机物在氧化过程中所消耗的氧或氧化剂的数量来代表有机物的数量，同时反映其可氧化程度。高锰酸钾耗氧量（ CO ）、化学需氧量（ COD ）、生化需氧量（ BOD ）、总有机碳（ TOC ）和总需氧量（ TOD ）等，是最常用的有机物水质指标。有关这些指标的详细讨论见第五章第四节。

5. 有毒物质

各种工业废水中有时含有某些具有强烈生物毒性的杂质，它们排入天然水体或用于农业灌溉，常会影响鱼类、水生物、农作物等的生长及生存，并可能通过食物链危害人体健康，必须严加控制。虽然这类物质的含量不大，但是需要专门测定，列为单项水质指标，作为环境污染和保护的主要内容。有毒物质可以分为无机物和有机物两大类。

无机有毒物质主要是重金属（如铅、镉、锌、铬、镉、汞等），一些非金属（如砷、硒等）和氰化物。

有机有毒物质主要是带有苯环的芳香族化合物（如酚类化合物、有机农药、取代苯类化合物、多氯联苯、活性炭吸附氯仿萃取物），它们往往具有生物难以降解的特性。

6. 放射性物质

天然的地下水或地表水中，可能含有某些放射性同位素，如 U^{238} 、 Ra^{226} 、 Th^{232} 等，通

常放射性很微弱，只有约 $0.1 \sim 0.01 \text{Bq/L}$ （贝克勒尔/升），对生物没有什么危害。若各种放射性废物未经完善控制处理，通过水流冲刷同样可进入水体。放射性物质进入人体后会继续放出 α 、 β 、 γ 等射线，伤害人体组织，并且可以蓄积在人体内部造成长期危害，促成贫血、恶性肿瘤等各种放射性病症，严重者产生生命危险。水生物如藻类、鱼类也可以从水体中吸收和蓄积放射性物质，灌溉的农作物和饮水的牲畜也可受到放射性感染，这些都可以通过食物链进入人体。因此，对天然水体和饮用水都规定了放射性物质的容许浓度。例如，生活饮用水水质标准规定放射性物质：总 α 活性 0.1Bq/L ，总 β 活性 1Bq/L 。对天然水体中所含各种放射性同位素的容许浓度，也都分别作了规定。

（三）微生物指标

水中生存有各种微生物，因此常以微生物种类和数量作为判断污染程度的指标。所以，进行细菌和浮游生物等微生物实验是很重要的。特别是对饮用水，细菌试验是不可缺少的。另外，由于水中生存的微生物，会使水中所含成分产生各种各样的生物化学变化，因此，采样后需要立即进行分析。有关这方面的知识将在微生物课程中学习或参考专门书籍。

二、水质标准

水质标准是对水质指标作出的定量规范。水质标准是依据各种用水要求和生活污水、工业废水的排放要求，以不危害人体健康，不影响工农业生产及其发展，考虑水中杂质的性能、毒理学及微生物学、水质检测技术和水处理技术等因素，综合考虑而制定的。这样的标准不仅为水体水质的评价提供了依据，也是环境保护部门监督管理立法的依据。随着经济的发展和人民生活水平的提高，以及科学技术的进步，各种用水对水质要求不断提高，对排放污水废水中有害物质的含量也更加严格，因而对标准执行过程中发现的问题加以总结，进行适时的修正，以适应社会发展的需求。

生活饮用水直接关系到人们的日常生活和身体健康，因此生活饮用水的水质标准是最基本的卫生条件之一。因为每人每天的饮用水不过数升，而生活用水总量可达数十以至百升，因此不但要满足水量需要，而且对饮用水的水质也应该有最良好的保证，所以生活饮用水水质标准是各项水质要求中最基本的，应该首先加以明确规定。

对生活饮用水水质的基本要求如下：

1. 流行病学上安全——水中不含病原细菌、病毒、寄生虫卵等，没有传播传染病的危险。
2. 毒理学上可靠——水中不含有生物毒性的物质，或者有毒物质的浓度在近期或长期饮用不会产生毒害作用。
3. 生理学上有益无害——水质成分或化学组成适合人体生理需求，既有必要的营养物质而又不会引起损害或不良影响。
4. 感官上良好——水的外观和物理特性不会使人有不愉快的感觉，没有臭味。
5. 使用上方便——为保证生活饮用水水质符合卫生要求，国家特颁布了“生活饮用水水质标准”，见附录七。

第三节 水质分析程序

水质分析的目的在于获取水体水质数据，为各种用水、研究、环境评价等提供资料。这

不仅要求有灵敏度高、精密度好的分析方法，而且要根据分析目的，正确选用采样时间、地点、取样深度、次数、方法及水样的保存技术，同时还需要严谨的质量管理制度。总之，在分析工作中，必须注意各个环节，以保证分析结果，力求准确地反映水体的真实情况。

一、水样的采集与保存

(一) 水样的采集

供分析用的水样，必须具有代表性，不同的水质，采样方法也不同。各类水样采集的一般方法如下：

1. 采集水样前，应该用水样冲洗采样瓶 2~3 次，然后将水样收集于水样瓶中，水面距离瓶塞应不少于 2cm，以防温度变化时，瓶塞被挤掉。

2. 在河、湖、泉地表水源采样时，应将水样瓶浸入到水面下 20~50cm 处，使水缓缓流入水样瓶。如遇水面较宽时，应在不同的地点分别采样，这样才能得到有代表性的水样。在采集河、湖等较深处水样时，应用深水采样瓶。

3. 采集自来水或装有抽水机设备的井水时，应先放水 10~15min，以排除管道中的积水，然后将胶管的一头接在水龙头上，胶管的另一头插入瓶内，待水从瓶口溢出并使瓶内的水更换几次。

4. 没有抽水设备的井水，应先将水桶冲洗干净，然后取出井水装入样品或直接用水样采样瓶采集。

5. 采集工业废水水样时，必须首先研究此工厂的生产工艺过程，根据废水生产情况，在一定时间，采集废水的平均水样或平均比例水样。若废水流量比较恒定，则每隔相同的时间取等量废水混合组成。废水流量不恒定时，则流量大时多取，流量少时少取，然后把每次取得的水样充分混合，再从水中倒出 2L 于洁净瓶中作为水样。

采集生活污水时，应根据分析目的，采集平均水样，或每隔一定的时间单独采样。

采样体积根据待测项目和指标多少而不同，一般采集 2~3L 即可，特殊要求的项目应分别采集。盛水容器宜用具有磨口塞的硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶。

水样采集后，应将水样说明标签贴在水样瓶上，以便分析部门参考。

水样说明标签

编 号	名 称	编 号	名 称
1	水样编号	7	大气温度 (°C)
2	水样数量 (瓶)	8	水源周围污染源情况 (有无工厂、住宅、厕所、污水坑、下水道、垃圾堆等污染源)
3	采集时间： 年 月 日 时 分	9	采集水样的单位
4	采集地点：	10	分析目的 (饮用水、工业用水、矿泉水等)
5	水源种类 (海水、江水、井水、泉水、游泳池水)	11	分析项目
6	水的温度 (°C)	12	水样采集者

(二) 水样的保存

采集的水样与测定时间相隔越短，分析的结果就越可靠。放置太久，水样会发生化学和生物反应，使组成发生变化，所以对某些水样的化学组成和物理性质必须现场进行测定。

水样保存期限取决于水样的性质、测定项目的要求和保存条件，一般用于水质理化测

定的水样，保存时间越短越好。通常允许存放时间为：

清洁的水	稍受污染的水	受污染的水
72h	48h	12h

水样在运输途中，应注意存放在避光、阴凉的地方，并用石蜡、封口胶密封瓶口。

水样如不能及时分析，应设法防止水质发生变化。通常是控制 pH 值，加入适当试剂，冷藏和冰冻。表 1-1 是用于减慢水样变化的各种保存剂。

一 些 保 存 剂 表 1-1

保 存 剂	作 用	应 用 水 样 范 围
HgCl ₂	细菌抑制剂	各种形式的氮或磷
HNO ₃	金属溶剂，防止沉淀	多种金属
H ₂ SO ₄	细菌抑制剂与有机碱类形成盐	有机水样（COD、油和油脂、有机碳）氨、胺类
NaOH	与挥发性化合物形成盐	氰化物类，有机酸类
冷冻	细菌抑制剂减慢化学反应速度	酸度，碱度，有机物；BOD，色，嗅，有机磷，有机氮，碳等生物机体

二、水质分析结果的表示方法

由于水中所含的盐类、溶解气体，污染物质的量较小，因此水质分析结果，一般都不用百分数而主要用以下方法表示：

1. 毫克/升 (mg/L)

1L 水中所含某物质的毫克数，有时也用百万分率 (ppm) 代替。百万分率是重量的百万分之一，与 mg/L 近似相等，因为 1mL 纯水在 4℃ 时的重量为 1g，1L 水的重量为 10³g 或 10⁶mg，所以 1mg/L = 1mg/10⁶mg = 1ppm

2. 微克/升 (μg/L)

1L 水中所含某物质的微克数，有时也用十亿分率 (ppb) 代替，与 ppm 和 mg/L 之间的关系相同，μg/L 与 ppb 也近似相等。

此外，有些水质分析结果还有它自己特定的表示方法，如水的硬度用“度”来表示。

三、现场及实验室测定的步骤

1. 现场测定或野外测定：某些项目须在水源旁进行测定，因为某些不稳定的组成，如果放置过久，易于发生变化，如水温、大气温度、pH 值、游离二氧化碳、溶解氧、硫化氢等。若受条件限制，除水温及大气温度外其它项目，送达实验室后，以上项目必须首先测定。

2. 当水样送达实验室后，根据具体条件，迅速分析以下项目：侵蚀性二氧化碳、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、蛋白性氮、高铁及高铁、锰、碱度、重碳酸盐、色度、混浊度、臭味、耗氧量、余氯、电导、酚等。这些项目应在当天测定完毕。

3. 以下项目可以稍后进行：有机氮、总硬度、氯化物、二氧化硅、溶解性固体等。
可以最后进行分析的有：总固体、总铁、硫酸锰、氟化物、重金属盐等。

第四节 滴 定 分 析 基 础

一、滴定分析法的特点

进行滴定分析时，通常将被测溶液置于锥形瓶（或烧杯）中，然后将已知准确浓度的

试剂溶液滴加到被测溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量定量反应为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。

这种已知准确浓度的试剂溶液称作“滴定剂”。将滴定剂通过滴定管计量并滴加到被测物质溶液中的过程叫“滴定”。当所加滴定剂的物质的量与被测组分的物质的量之间，恰好符合滴定反应式所表示的化学计量关系时，反应到达“化学计量点”。化学计量点通常借助指示剂的变色来确定，以便终止滴定。在滴定过程中，指示剂正好发生颜色变化的转变点（变色点）称为“滴定终点”。滴定终点与化学计量点不一定恰好吻合，由此造成的分析误差称为“终点误差”或“滴定误差”。

滴定分析法通常用于测定常量组分，有时也能用来测定微量组分。与重量分析法相比，滴定分析法简便、快速，可用于测定很多元素，而且有足够的准确度，在一般情况下，测定的相对误差不大于0.2%。因此，滴定分析法在生产实践和科学实验中具有很大的实用价值。

二、基准物质和标准溶液

标准溶液就是已知准确浓度的溶液。在滴定分析中，必须使用标准溶液，最后通过标准液的浓度和用量来计算待测组分的含量。因此，正确地配制标准溶液，准确确定标准溶液的浓度和很好的保存标准溶液，是提高滴定分析准确度首要的一步。

配制标准溶液，通常有以下两种方法。

直接法：准确称取一定量基准物质，用适量水溶解后，在容量瓶内稀释到一定体积，然后算出该溶液的准确浓度。

基准物质必须具备下列条件：

(1) 试剂纯度高，杂质含量应少到不影响分析结果的准确度。一般用分析纯和优级纯试剂。

(2) 物质的组成应与化学式完全相符，若含结晶水，其含量也应与化学式相符。如草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

(3) 性质稳定。称量时不吸收空气中的 CO_2 ，不被空气中的氧氧化等。

(4) 试剂最好有较大的摩尔质量，以保证称量的相对误差较小。

凡符合以上条件的物质称为“基准物质”或“基准试剂”。凡基准试剂均可用来直接配制标准溶液。但大多物质不能满足以上要求，如 NaOH 极易吸收空气中的 CO_2 和水分，称得的质量不能代表纯的 NaOH ，因此这类物质均不能用直接法配制标准溶液，而要用间接法配制。

间接法：先粗略地称取一定量物质或量取一定体积的溶液，配制接近于所需要浓度的溶液，这样的溶液其准确度还是未知的，然后用基准物质或另一种物质的标准溶液来测定其浓度，这种确定浓度的操作称为标定。

三、标准溶液浓度的表示法

1. 物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度，是指单位体积溶液所含溶质 B 的物质的量 n_B ，以符号 C_B 表示，即：

$$C_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中 V ——溶液的体积，常用的浓度单位为 mol/L。

物质的量 n 与物质的质量 m 间的关系为

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-2)$$

式中 M ——物质的摩尔质量。

【例 1】欲配制 0.02000mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液 250mL，问应称取 $K_2Cr_2O_7$ 多少克？

【解】 $K_2Cr_2O_7$ 的摩尔质量为 294.18g/mol，由 (1-1) 和 (1-2) 式得：

$$\begin{aligned} m &= C \cdot V \cdot M \\ &= 0.02000 \times 0.25 \times 294.18 \\ &= 1.4709(g) \end{aligned}$$

2. 滴定度 (T)

滴定度是指 1mL 标准溶液相当于待测物质的重量 (g)。例如，用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe， $T_{Fe/K_2Cr_2O_7} = 0.005000g/mL$ ，表示 1mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液相当于 0.005000g Fe。如果一次滴定中消耗 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 21.50mL，溶液中 Fe 的含量很快就能求出，即 $0.005000 \times 21.50 = 0.1075g$ 。

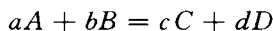
对于生产单位来说，由于经常分析同一种样品，采用这种浓度表示时，很快就能算出测定结果，所以使用起来非常方便。

四、滴定分析的计算

滴定分析中，要涉及到一系列的计算问题，如标准溶液及其标定，滴定剂（标准溶液）与被测物质间量的换算及分析结果的计算等。

1. 被测物质的量 n_A 与滴定剂的量 n_B 间的关系

例如，对于任一滴定反应：



当滴定达到化学计量点时 b mol 的 B 恰好与 a mol 的 A 完全反应，则化学反应方程式中，各物质的关系比就是反应中各物质相互作用的物质的量之比，即：

$$\begin{aligned} n_A : n_B &= a : b \\ n_A &= \frac{a}{b} n_B \text{ 或 } n_B = \frac{b}{a} n_A \end{aligned} \quad (1-3)$$

设体积为 V_A 的被测物质溶液浓度为 C_A ，在化学计量点时用去浓度为 C_B 的滴定剂的体积为 V_B ，则：

$$C_A \cdot V_A = \frac{a}{b} \cdot C_B \cdot V_B \quad (1-4)$$

若已知 C_B 、 V_B 、 V_A ，则可求出 C_A ：

$$C_A = C_B \frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{a}{b} \quad (1-5)$$

若已知被测物质 A 的摩尔质量 M_A ，则可进一步求 A 的质量：

$$m_A = \frac{a}{b} \cdot C_B \cdot V_B \cdot M_A \quad (1-6)$$

式中 M_A 的单位为 g/mol， m_A 的单位为 g，通常在滴定时体积的单位以 mL 计量，所以式 (1-6) 在运算时要化为升 (L)，也就是要乘以 10^{-3} ，此时式 (1-6) 可写为：

$$m_A = \frac{a}{b} \cdot C_B \cdot M_A \cdot \frac{V_B}{1000} \quad (1-7)$$

2. 水质分析计算示例

(1) 估算应称基准物质的质量

在滴定分析中, 为了减少滴定管的读数误差, 一般要求消耗标准溶液的体积在20~30mL 之间, 因此称取基准物质的大约质量, 可计算出来。

【例2】 在标定 NaOH 溶液浓度时, 要求在滴定时消耗掉0.2mol/LNaOH 溶液20~25mL, 问应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 多少克?

【解】 设应称取 KHP 为 m 克, 已知 $C_{\text{NaOH}}=0.2\text{mol/L}$, $V_{\text{NaOH}}=20\sim25\text{mL}$,

$M_{\text{KMP}}=204.22\text{g/mol}$,

$$m_1=0.2 \times 20 \times 10^{-3} \times 204.22=0.8169 \approx 0.8\text{g}$$

$$m_2=0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.22=1.021 \approx 1\text{g}$$

则应称取 KHP0.8~1.0克

(2) 被测物质百分含量的计算

设 G 为试样的质量(g), m_A 为试样中所含被测组分 A 的质量, 被测组分的百分含量为:

$$A(\%) = \frac{m_A}{G} \times 100$$

因为

$$m_A = C_B \cdot V_B \times 10^{-3} \cdot M_A$$

所以

$$A(\%) = \frac{C_B \cdot V_B \times 10^{-3} \cdot M_A}{G} \times 100 \quad (1-8)$$

若 $a/b \neq 1$ 时, 则:

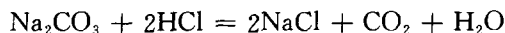
$$A(\%) = \frac{C_B \cdot V_B \times 10^{-3} \times (a/b) \cdot M_A}{G} \times 100 \quad (1-9)$$

若标准溶液的浓度用滴定度 T_A 表示时, 则:

$$A(\%) = \frac{T_A \cdot V_A}{G} \times 100 \quad (1-10)$$

【例3】 测定纯碱中 Na_2CO_3 的含量时, 称取样品0.3398g, 用0.2405mol/L 的 HCl 标准溶液滴定至甲基橙橙色, 用去 HCl 标准溶液25.58mL, 求纯碱中 Na_2CO_3 的百分含量。

【解】 此滴定反应是:



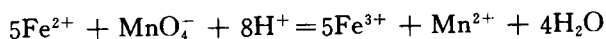
$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 10^{-3}}{2S} \times 100 \\ &= \frac{0.2405 \times 25.58 \times 10^{-3} \times 105.99}{2 \times 0.3398} \times 100 \\ &= 95.96\% \end{aligned}$$

(3) 物质的量浓度与滴定度间的换算

【例4】 有一 KMnO_4 标准溶液, 已知其浓度为 0.02010mol/L , 求其 $T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4}$ 和 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4}$ 。如果称取试样 0.2718g , 溶解后将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 然后用 KMnO_4 标准溶液滴定, 用去 26.30mL , 求试样中含铁量, 分别以 $\%\text{Fe}$ 、 $\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示之。

【解】 此滴定反应是:



$$n_{\text{Fe}} = 5n_{\text{KMnO}_4}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} &= \frac{m_{\text{Fe}}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}}}{V_{\text{KMnO}_4}} \\ &= \frac{5n_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}}}{V_{\text{KMnO}_4}} \\ &= \frac{5c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}}}{V_{\text{KMnO}_4}} \\ &= \frac{5 \times 0.02010 \times 26.30 \times 10^{-3} \times 55.85}{26.30} \\ &= 0.005613\text{g/mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} &= \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{\frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{V_{\text{KMnO}_4}} \\ &= \frac{\frac{5}{2}c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{V_{\text{KMnO}_4}} \\ &= \frac{\frac{5}{2} \times 0.02010 \times 26.30 \times 10^{-3} \times 159.7}{26.30} \\ &= 0.008025\text{g/mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%\text{Fe} &= \frac{T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{G_{\text{试样}}} \times 100 \\ &= \frac{0.005613 \times 26.30}{0.2718} \times 100 = 54.31 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%\text{Fe}_2\text{O}_3 &= \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{G_{\text{试样}}} \times 100 \\ &= \frac{0.008025 \times 26.30}{0.2718} \times 100 = 77.65 \end{aligned}$$

第五节 误差产生原因和表示方法

一、误差产生原因

任何细致的实验工作, 不可能不引入误差; 如用天平称基准物质时会带来称量误差; 读取滴定管读数时, 小数点后第二位是估读的, 因而会产生读数误差。

测定值与真实值的差值称为误差。若测定值大于真实值时，误差为正；反之，误差为负。

根据误差的性质和产生的原因，可以分为系统误差和偶然误差两类。

（一）系统误差

这类误差是由分析过程中某些经常的原因造成的，对分析结果的影响比较固定，在同一条件下，重复测定时，它会重复出现，即正负、大小都有一定的规律性，误差的大小往往可以估计，并可以加以校正。所以系统误差又称可测误差。产生系统误差的主要原因是：

（1）方法误差：指分析方法本身所造成的误差。如在滴定分析中反应不完全，由指示剂引起的终点与化学计量点不符合以及副反应发生、干扰离子影响等，系统地影响测定值偏高或偏低。

（2）仪器和试剂误差：仪器误差来源于仪器本身不够精确，如砝码长期使用后重量有改变，容量仪器刻度和仪表的刻度不准确等。试剂误差来源于试剂不纯，如试剂和蒸馏水中含有待测物质或干扰物质。

（3）主观误差：由于操作人员主观原因造成，如对终点颜色敏感性不同，有人偏深，有人偏浅。

系统误差可以用对照实验、空白实验、校准仪器等办法加以校正。

（二）偶然误差

分析人员虽然仔细操作，外界条件尽量保持相同，但测得的一系列数据往往还有差别，并且所得数据的误差正负不定，这类误差属于偶然误差。产生这类误差的原因常常难于察觉，可能由于室温、气压、湿度等的偶然波动所引起，也可能由于个人一时辨别的差异使读数不一致。例如，读取滴定管读数时，估计小数点后第二位的数值，几次读数不能取得一致。

（三）操作误差

对于初学者，除了上述两类误差外，往往可能由于工作上的粗枝大叶，不遵守操作规程，以致在分析过程中会引入许多操作错误。例如，器皿不洁净，试液丢损，试剂加错，看错砝码，记录及计算上的错误等。这些都属于不应有的过失，对测定值带来严重影响，必须注意避免；当发现为错误的测定值，应该剔除，不能参与平均值的计算。因此，必须严格遵守操作规程，一丝不苟，耐心、细致地进行实验，在学习过程中养成良好的实验习惯。

二、准确度和精密度

（一）准确度

准确度表示测定值与真实值的符合程度。测定值与真实值之间差别越小，则测定值的准确度越高。如果相反，则准确度越低。准确度的大小，用误差表示。误差是测定值与真实值之间的差值。误差越小，准确度越高；反之，准确度越低。误差有两种表示方法，即绝对误差和相对误差。

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

例如，称得某物的重量为1.6380g，而该物的真实重为1.6381g，则：

$$\text{绝对误差} = 1.6380 - 1.6381 = -0.0001\text{g}$$

$$\text{相对误差} = \frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% = -0.006\%$$

在实际工作中,由于真实值是未知的,所以需用测定回收率的方法确定准确度。就是向一未知样品中加入已知量的标准物质,并同时测定该样品和样品加标准物质的结果,按下式计算回收率:

$$\text{回收率} = \frac{\text{样品加标准物的测定值} - \text{样品的测定值}}{\text{加入标准物的量}} \times 100\%$$

(二) 精密度

精密度表示在同一条件下,测定一均匀样品时,多次测定结果之间的符合程度。精密度的大小,用偏差表示。偏差是测定值与平均值之差。偏差越小,精密度越高;反之,精密度越低。同误差一样,偏差也有绝对偏差和相对偏差两种。

$$\text{绝对偏差} = \text{测定值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{测定值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

如果一组平行测定的数据,精密度好,这就是说几次测定值之间很符合,但是准确度不一定好。如果要求准确度好,必须以精密度好为前题。

实际上,即使条件完全相同,同一样品的多次测定结果也不会完全相同,虽然各测定值的偏差彼此独立,互不相关,但全部测定值有明显集中的趋势,并按概率及数理统计中高斯方程呈正态分布。为了描述这些测定值之间的分散程度即精密度,常用标准偏差或变异系数(或称相对标准偏差)表示:

$$\text{标准偏差}(s) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式中 n ——测定次数;

x_i ——第 i 次测定值;

$\bar{x}$ ——测定值的平均值。

$$\text{变异系数}(CV) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

三、提高准确度和精密度的方法

根据试样的实际情况确定了分析方法后,为了提高方法的准确度和精密度,必须消除或减少分析过程中的系统误差和偶然误差。为此,可采取以下措施:

(一) 校准仪器

在准确度要求较高的分析中,应定期对砝码、滴定管、容量瓶、移液管及某些精密仪器进行校准。

(二) 对照试验

对照试验是用于检查系统误差的有效方法。进行对照试验时,常用标准试样(或用纯物质配成的试液)与试样按照同一方法进行。

(三) 空白试验

空白试验是以蒸馏水代替试样,按照与分析试样同样的操作步骤和条件进行分析试验。得到的结果称为空白值。从试样的测定值减去空白值可以得到更接近真实含量的测定值。

(四) 增加平行测定次数

增加测定次数, 可以减小偶然误差, 提高精密度, 通常要求平行测定2~4次。

(五) 分析结果的校正

有些测定由于本身不够完善而引入误差。在重量分析中使待测组分沉淀, 但沉淀不可能绝对完全, 必须采用其它方法进行校正。例如, 在沉淀 BaSO_4 后的滤液中可以用比浊法测出少量 SO_4^{2-} 。必要时, 可将比浊法测定值加到重量法测定值中去。

第六节 分析结果的数据处理

一、有效数字

为了得到准确的分析结果, 不仅要准确地测量, 而且还要正确地记录和计算, 即记录的数据不仅表示数量的大小, 而且要正确地反映测量的精确程度。例如, 读取滴定管读数时, 甲得到23.43mL, 乙得到23.42mL, 丙得到23.44mL, 丁得到23.43mL。在这些数据中前三位数都是准确的, 第四位数因为没有刻度, 是估读出来的, 不太确切, 所以稍有差别, 称为可疑值。因为它不是臆造的, 所以记录时应保留。这四位数都是有效数字。所谓有效数字就是在一个数据中, 除最后一位数是不太确切外, 其它各数都是确切的。具体说, 有效数字就是实际上能测到的数。例如, 确定下面各数据的位数:

1.0008	43181	五位有效数字
0.1000	10.98%	四位有效数字
0.0382	1.98×10^{-10}	三位有效数字
54	0.0040	二位有效数字
0.05	2×10^5	一位有效数字
3600	100	有效数字位数不确定

数据有“0”时应分析具体情况, 如1.005和0.5000中的都是有效数字; 0.0540中, 前面的“0”起定位作用, 不是有效数字, 最后一位的“0”是有效数字。

分析计算中还常遇到 pH、pM、log 等对数值, 有效数字的位数取决于小数部分数字位数, 因整数部分只说明该数的方次。如: $\text{pH}=11.20$, 则 $[\text{H}^+]=6.3 \times 10^{-12} \text{mol/L}$, 有效数字位数是两位。

二、有效数字的运算规则

在计算过程中, 对有效数字的取舍不当, 常造成计算过繁而影响计算的准确性, 因此计算中必须按一定规则运算。首先要准确地记录, 如滴定管的读数正好是22mL, 应记为22.00mL。当有效数字位数确定后, 其余数字均应弃去, 弃去的办法是采用“四舍六入五留双”的规则, 即当尾数 ≤ 4 时舍去, 当尾数 ≥ 6 时进位, 当位数为5时, 若前一位是偶数, 则将5舍去, 若是奇数, 将5进位, 如6.645和6.635, 保留三位有效数字时, 都为6.64。

在加减法的计算中, 几个数相加或相减, 它们的和或差的有效数字保留, 应与小数点后位数最少者相同。如: 0.0212, 2.03, 1.5078三数相加时, 应以2.03为准, 各数小数点后应保留两位有效数字:

$$0.02 + 2.03 + 1.51 = 3.56$$

当几个数相乘或相除时, 其积或商的有效数字位数, 应与各数有效数字位数最少的相