

水的化学分析

[英]A.L.威尔逊 著

曲善慈 译

中国建筑工程出版社

水的化学分析

[英] A. L. 威尔逊著

曲善慈译

中国轻工业出版社

本书介绍水的化学分析的一般原理和技术。主要内容包
括：取样和分析方案的制定、取样技术、结果的准确度处理
及其报告、分析方法的选择、手动分析方法的原理及优点、
自动和在线分析的优缺点以及数据处理等。可供给水排水、
环境保护、医药卫生等方面的水分析工作者和技术管理人员
以及有关院校专业师生参考。

**The Chemical
Analysis of Water
General Principles and Techniques
A.L. Wilson**

* * *
水的化学分析
曲善慈译

*
中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市通县印刷厂印刷

*
开本：787×1092毫米 1/32 印张：7¾ 字数：174 千字
1982年7月第一版 1982年7月第一次印刷
印数：1—15,900册 定价：0.81元
统一书号：15040·4246

译者的话

本书译自英国的分析科学专著之二——The Chemical Analysis of Water, 英国水研究中心麦德曼哈姆研究所的A.L.威尔逊著, 1974年分析化学学会出版, 1976年化学学会再版。全书共分九章, 主要介绍水的取样和分析方案的制定、取样技术、分析结果准确度处理及其报告、选择分析方法时应注意的事项、手动分析中常用分析技术的原理及其优点、自动和在线分析的优缺点及其商品化设备, 以及数据处理(计算机的应用)等。本书因篇幅所限, 未详细介绍各种欲测物的具体分析程序, 但作者尝试把水的化学分析所涉及的各个方面融会贯通, 从论述一般原理入手, 系统介绍了各种技术的特点、在水分析上的应用以及它们的实用价值。尤其是, 本书用相当篇幅着力阐述了与分析方案的说明、制定、核对和评定有关的一些问题以及往往不被人们所重视然而对分析结果却有重大影响的若干其它问题, 如同空谷足音, 具有较大参考价值。全书结构严谨, 言简意赅, 通俗易懂, 可供给水排水、环境保护、医药卫生等方面的水分析工作者以及有关技术管理人员参考, 亦适做高等及中等院校有关专业师生的参考用书。

本书原有简短序言, 由于主要内容与正文第一章重复, 故未翻译。原书中的印刷错误, 译文均做了订正。

本书翻译过程中, 承王宝贞、张世贤、孔令东等同志指导与帮助, 译稿又承建谟、汤鸿霄同志审阅, 谨此一并致谢。

译者水平有限, 译文中错误之处在所难免, 请读者指正。

36781

译者

1981.8

目 录

第一章 绪言	1
1-1 水分析的重要性	1
1-2 本书的目标	2
1-3 正文的安排	4
1-4 参考文献	5
第二章 拟定取样和分析方案须知	6
2-1 详细制定方案的必要性	6
2-2 管理和分析概说	7
2-3 说明任务	9
2-4 详细说明感兴趣欲测物	11
2-4-1 确切说明欲测物的必要性	11
2-4-2 非专一水质参数	13
2-5 取样地点、时间和频率	14
2-5-1 取样地点	14
2-5-2 取样时间和频率	14
2-6 对分析结果的要求	15
2-6-1 待测定的浓度范围	15
2-6-2 对分析结果准确度的要求	16
2-6-3 分析时间	17
2-7 分析结果的表示	17
2-8 分析结果的用途	18
2-9 进修读物	19
2-10 参考文献	21
第三章 取样	23
3-1 基本目标	23
3-2 取样地点	23

3-2-1 一般考虑	23
3-2-2 不完全混合水体	25
3-2-3 非均匀分布的欲测物	28
3-3 取样的时间和频率	30
3-3-1 问题的性质	30
3-3-2 考虑要点	31
3-3-3 质量控制方案	36
3-3-4 质量表征	38
3-3-5 降低取样频率的方法	41
3-4 取样方法	42
3-4-1 取样系统	42
3-4-2 样品的采集	46
3-4-3 自动取样系统	48
3-5 样品的稳定性	48
3-5-1 样品容器	49
3-5-2 样品的保存	51
3-6 参考文献	55
第四章 分析结果的准确度与报告	58
4-1 分析误差的重要性	58
4-2 分析结果中误差的种类	59
4-2-1 偶然误差	59
4-2-2 系统误差	62
4-2-3 准确度	63
4-3 误差对判断的影响	63
4-3-1 系统误差	63
4-3-2 偶然误差	64
4-4 测定分析误差的必要性	67
4-5 分析误差的测定	69
4-5-1 偏差	69

4-5-2 精密度	73
4-5-3 分析结果的实验室际比较	77
4-6 报告分析结果	78
4-6-1 报告下限	78
4-6-2 偶然误差的表达	79
4-6-3 结果的四舍五入	79
4-7 进修读物	80
4-8 参考文献	82
第五章 分析方法来源的选择	83
5-1 满足使用者要求的重要性	83
5-2 选择分析方法考虑要素	85
5-2-1 准确度	85
5-2-2 检出限量	87
5-2-3 方法的说明及其活力	88
5-3 需要特定方法的一些应用	89
5-4 详细说明分析方法的性能	90
5-5 对水分析有用的出版物	90
5-6 参考文献	93
第六章 水分析实验室一般注意事项	95
6-1 前言	95
6-2 必须遵守书面分析程序	95
6-3 分析人员	96
6-4 分析仪器	97
6-4-1 定位和安装	97
6-4-2 维修和性能控制	98
6-5 玻璃器皿和其它装置	98
6-6 试剂	99
6-7 高纯水	100
6-7-1 制备	100

6-7-2 纯度的测定	101
6-8 沾污	103
6-9 空白测定	105
6-10 标定	106
6-11 参考文献	107
第七章 手动分析技术	108
7-1 前言	108
7-2 样品的预处理技术	109
7-2-1 溶解和不溶解物质的分离	109
7-2-2 浓缩和分离技术	111
7-2-3 溶解和转化技术	112
7-3 通用测量技术	113
7-3-1 滴定法	113
7-3-2 重量法	114
7-3-3 比色法和分光光度法	115
7-3-4 火焰发射光谱法	121
7-3-5 原子吸收光谱法	125
7-3-6 离子选择电极	137
7-3-7 色谱法	144
7-3-8 其它	156
(a) 浊度测定法	156
(b) 电导率	158
(c) 电流测定法	159
7-4 其它测量技术	161
7-4-1 光谱测定技术	161
(a) 原子荧光光谱法	161
(b) 发射光谱法	163
(c) X-射线荧光光谱法	166
(d) 质谱测定法	167

(e) 红外光谱法	171
(f) 分子发光光谱法	173
7-4-2 电分析技术	176
(a) 极谱法	177
(b) 溶出伏安法	180
7-4-3 催化/动力学法	183
7-4-4 放射化学技术	185
7-5 参考文献	193
第八章 自动和在线分析	209
8-1 分析技术的选择	209
8-2 不连续样品的自动分析	211
8-2-1 自动分析器的使用价值	211
8-2-2 与自动分析适用性有关的一些因素	214
8-3 在线分析	216
8-3-1 引言	216
8-3-2 在线仪器的类型	217
8-3-3 使用在线分析时应考虑的一些因素	220
8-4 遥感技术	228
8-5 参考文献	229
第九章 数据处理	231
9-1 引言	231
9-2 计算机的使用	232
9-2-1 计算机的用途	232
9-2-2 计算机的使用价值	233
9-3 参考文献	234
单项欲测物索引	235

第一章 绪 言

1-1 水分析的重要性

水^①向来是人类生存所不可缺少的物质。它在饮用、烹调、农业、交通、工业和娱乐等方面的应用直接显示出它在我们生活中的重要程度；甚至连一些带有传奇色彩的房屋地产也归之于水——这一独特的物质。人们早已认识到，水不论用于何种目的，其适用性总会受到其中溶解的和/或悬浮的其它物质的影响。例如，供人类消耗的水的化学分析，在一百多年以前就在分析教科书中自成章节。这样的例子不必列举，读者俯拾即是。这里要强调的主要一点是，近二十年来，水质对于其所有用途的重要性与日俱增。有关连的杂质的数目越来越多，它们虽然浓度越来越小，但影响却越来越大。

水质领域的这些发展自然要给水分析带来很大影响。因此，常规水分析实验室的数量和水分析人员的数量一样，正在不断增多。而且，为了满足分析难度增大的需要，正在采

① “水”字通常用于两个不同的方面。在纯化学观念中，它表示化合物 H_2O 。另一种，亦即在日常习惯用法中，它表示各种不同的水溶液，如海水、河水、雨水、饮用水、锅炉用水，等等。后一种用法有相当的任意性，因为在何时不应使用“水”字而改用“水溶液”这一专门名词，是并不清楚的。但是，这种日常所用的含义是可取的，它实际上并不会引起误解，所以本书通篇采用了水的这种习惯性的概念。在可能发生误解的地方，文中将有适当说明。

用比以往任何时候都广泛得多的分析技术和完善得多的测试设备和方法。最后，尤其是因为许多实验室都介入研究和应用新的或改进的分析方法，所以发表的特定杂质的分析方法的数量也在增多。这些情况使分析化学学会感到是出版一部水分析专著的时候了。在讨论正文的结构之前，兹将本书的目标概要说明于下。

1-2 本书的目标

这部专著的现有篇幅不可能企图把各种类型水中所有重要物质的分析方法均详细加以介绍。因此，本书不提供具体分析程序，而只是引述参考文献，包括已有的一些分析方法文集和其它若干有用的论文和出版物。然而，尽管分析方法屡见发表，但严格评价所有对水重要的分析原理的却寥寥无几。鉴于上述水分析的发展，尝试作这样的评价看来是切合时宜的。例如，某些新增加的实验室可能遇到这样一些问题：“应何时取样”，“应采用何种分析技术或方法”，“怎样才能使分析结果准确”，等等。本书首先要谈的正是这些问题。虽然作者竭尽所知而在各个题目的论述上仍然几无创新，但是，就试图把水质测定所涉及的各个方面整体化而言，本书算得上是先走了一步。因此，对于与水分析方案的说明、制定、核对和评定有关的一些问题将给予详细论述。

正文用很大篇幅讨论了可能会被认为是与“分析”一词无关的一些内容。之所以这样安排是因为照作者看来，把分析单纯看作是测知特定样品中一些杂质的浓度的操作是不理智的。当然，这些操作是极其重要的，但保证这项工作能够

有效地用于解决实际问题也同样是重要的。所以，分析本身应该包括与分析结果的需求、使用及其取得等有关的一切方面。

本书不拟讨论分析上可能发生的每一种可以预想得到的情况，也不打算描述它们对所叙述的原理会有怎样的影响。目标是阐述原理，介绍实例，通过这种方式使分析人员能把它们作为一种有效的手段应用到实际工作中去。

本书准备只讨论通常用“水”字表示的那些水溶液的分析，例如饮用水、天然水、工业用水（如锅炉给水）等；而工业废水、污水和操作溶液等则一般不予述及。当然，适用于水的原理、方法和技术往往也适用于其它类型的水样，但也未必尽然。因此，当考虑为一种类型样品提出的某种技术对于不同类型样品的适用性时，分析人员应特别审慎。本书的重点放在天然水和饮用水的分析上，这部分地反映了作者的经验，也反映了国际上对这类水表现出来的越来越大的兴趣。而关于工业用水，正文中收录了与其分析程序和原理有关的若干文献。因为原理通常与水的类型无关，所以本书对于任何类型的水都应该是有用的。

待分析水的范围之广和分析原因之各异，致使“欲测物”^①的数量非常之大。鉴于本书的总体安排，正文中不拟讨论分析人员可能要测定的所有物质。其它出版物上的参考文献足以使分析人员找到他们要测定的物质的分析方法。因此，当举例和讨论实际问题时，将往往以一种或几种水中最普遍感兴趣的杂质为依据。而对于大多数分析人员来说，用实际例子说明正文中讨论的原理是符合他们的愿望的。

① 本书使用“欲测物”一词来表示“待测定的那种物质”^[1]。

后面各章讨论的许多题目都是用浓度在0.001~10毫克/升范围的分析实例予以说明的。这在一定程度上反映了作者的经验，但也与下述原因有关：测定这一范围而不是更高的浓度常常可以碰到更大的困难。因此，这种低浓度的测定对可能遇到的问题的实例是一个富于成果的领域。但是，如前所述，书中介绍的原理适用于任何浓度范围，因此，不应当认为本书只与痕量分析有关。

1-3 正文的安排

本书认为，水的化学分析整个过程是由若干阶段组成的，每个阶段都应详细介绍。因此，各章安排如下。

第二章讨论第一阶段，即决定欲测水所需要的分析数据，以便能够提出一个适宜的取样、分析和数据处理方案。论及的主要题目有：（a）详细说明方案的任务和结果的用途；（b）欲测物说明；（c）对分析方法的要求。

第三章讨论第二阶段：取样，其主要论题有：（a）取样地点和取得代表性样品；（b）取样时间和频率；（c）取样装置和技术；（d）盛样容器和样品在取样与分析之间的稳定性。

第四至第八章讨论第三阶段的各个方面：分析和报告结果。每章的主要内容如下。

第四章论述：（a）统计技术在处理分析结果误差上的重要性和应用；（b）报告分析结果。

第五章论述：（a）针对特定用途选择分析方法时应考虑的因素；（b）标准分析方法的来源及有参考价值的书籍和刊物。

第六章讨论分析中遇到的一些一般性问题，如设备、试剂、沾污、高纯水的制备和空白测定等。

第七章包括：（*a*）原理的叙述和比较以及手动分析中有普遍意义的分析技术的优点；（*b*）介绍其它分析技术的某些有趣的和/或重要的应用。

第八章讨论：（*a*）自动和在线分析的优缺点；（*b*）自动和在线分析的常用设备。

最后，第九章简要讨论数据处理的最重要方面。

照上面简要介绍的那样，把这些不同的方面分开讨论是不够科学的，因为它们实际上都有相当密切的联系。但是，就提供一种能强调所有有关因素的合理结构而言，所用的方式是可取的。当然，分析人员经常需要妥善处理愿望与实际可能之间的关系。而照作者看来，最好的处理办法莫过于对以后各章讨论的一切问题均给予应有的重视。

1-4 参考文献

1. Wilson, A.L., Talanta, 1965, 12, 701.

第二章 拟定取样和分析方案须知

2-1 详细制定方案的必要性

本章主要讨论制定取样和分析方案时应遵循的一些原则。最好是在开始拟定方案之前，有时间和机会提出这些原则。当然，大多数实验室有时也会突然和意外地被要求分析样品，这时要部分或全部提出下面描述的具体考虑往往是不可能的。但是，测试方案越是庞杂或冗长，越是要详细设计，这不论从工作效率还是从经济学角度来看都是十分重要的。因此，作者认为，制定任何正规的水质测试方案都必须考虑本章叙述的方法。

在具体说明测试方案时，通常需回答七个问题：（Ⅰ）方案的任务是什么；（Ⅱ）哪些欲测物是最重要的；（Ⅲ）在什么地点和什么时间取样；（Ⅳ）怎样取样；（Ⅴ）采用哪些分析方法；（Ⅵ）怎样报告结果；（Ⅶ）报出的结果作何用途。

曼西^[1]介绍了一种类似的说明测试方案的格式。他强调指出，必须定期评定方案的效果，以便确定是否需作改动（如取样频率）。这一点另外一些作者^[2,7]也谈到过，强调其重要性是必要的；没有这样的评定，很可能引起时间和人力的大量浪费。容易查到以往的分析结果并能快而经济地对其进行处理是进行这种评定的重要条件。这些问题将在第九章给予较详细的说明。

有些测试方案十分庞大和复杂（如研究某国家或地区的天然水水质），因此必须非常详细地进行设计。近来，作为使方案设计最佳化的一种尝试，系统分析技术已在该问题上获得应用^[7,8]。关于这一方法似乎有许多话应该谈，遗憾作者没有此方面的直接经验。参考文献[8]对该程序有非常详细的论述。

2-2 管理和分析概说

上节列示的七个问题将在下面各节讨论。本节着重论述问题Ⅰ、Ⅱ和Ⅶ，它们实际上根本不属于分析问题。这些问题反映出管理方面的而不是分析方面的决定，通常由为达到一种或几种目的而需要数据的某个人（或某个集团）提出。后面把这个人（或集团）称作“分析结果的使用者”，或简称“使用者”。从根本上说，使用者的任务是确切说明他所需要的数据，而分析人员的任务则是提供那些数据。还应该注意，使用者的需求与2-1节提到的七个问题中的Ⅲ~Ⅵ也密切相关。

但是，分析人员必须使自己确信：使用者的要求已做了清楚准确的说明；否则，随后的一切工作都可能建立在不可靠的基础上。如果分析人员对使用者对其要求的阐述感到满意，则他随之即应考虑所需要的数据是否能够得到。对此问题可有三种回答：（Ⅰ）使用现有的分析技术，有些数据不能得到，或者全部数据均不能得到；（Ⅱ）可以得到，但必须提供更多或更好的条件，如人员、空间、设备等；（Ⅲ）在现有条件下即可得到。

前两种回答将要求使用者和分析人员进行具体讨论，以

便妥善解决理论需要同实际能力之间的关系。重要的是，分析人员必须根据使用者主要兴趣所在来客观地对待这些讨论。同样，使用者也必须准备根据分析数据对于其目的的价值来陈述请求进行分析的理由。作者的看法是，如果考虑到使用者和分析人员各自不同的责任，对于制定水质测试方案是会大有帮助的。当然，谁也不主张使用者和分析人员在不作共同讨论情况下进行这些工作。实际上，不论是制定水质测试方案，还是对其效率进行评价，都十分需要二者之间的持续对话。要强调的一点是，当使用者对分析人员所能提供的数据有所怀疑时，使用者必须毫无偏见地针对疑点研究这个方案。使用者必须着力说明他所需要的数据，并相信分析人员告知他的获得该项数据的可行性。穆迪^[5]在讨论关于水源规划、发展和管理的资料收集方案的结构时提出了类似的观点。

与上一段有关的还有两个问题。第一，常常有这样的议论：在制定水质测试方案时，没有必要试图说明理论上需要的数据，因为根本没有足够的分析力量。这种议论是有害的，因为如果使用者不说明其想要的的数据，他必将永远得不到它。但是，如果分析人员知道理论上需要的数据，则他即使不能立即得到它，也应通过努力而逐渐接近这一目标。第二，当使用者和分析人员两项职责由同一个人行使（经常是这种情况）时，对那个人来说，铭记不忘这两项职责通常更加重要而不是相反，否则，该两项职责的顺利实施就会在一定程度上受到其以往工作性质的习惯势力的影响。

制定方案时，可能还需要其它学科的专家。例如，制定数据处理具体方案时，常常需要统计学家和计算机专家。