

天然水分析方法

地质部水文地质工程地质研究所 編

中国工业出版社

天然水分析方法

地质部水文地质工程地质研究所 编

中国工业出版社

本书总结了近几年来实际工作中较为有效的水化学成分的分析方法。其中包括：天然水中一般化学成分、微量元素、放射性元素及气体成分等的分析方法，并简要地叙述了各种成分在天然水中的存在状况。

为了读者使用方便，书后附有各种数据表。

本书可供水分析及水文地质、水文地球化学人员参考。

天然水分析方法

地质部水文地质工程地质研究所 編

*

地质部地质书刊编辑部編輯 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168\frac{1}{32}$ ·印张 $8\frac{3}{4}$ ·字数223,000

1965年10月北京第一版·1965年10月北京第一次印刷

印数0001—3,500·定价(科四)1.00元

*

統一书号：15165·4114(地质-355)

前 言

水的物理性质与化学成分，直接决定着水质，也决定着是否适宜于作为饮用水、工业用水或灌溉用水等。因此，工业、农业、卫生、建筑等有关部门根据各自不同目的进行水的分析，均有着极其重要的意义。

随着我国社会主义建设事业和科学研究的日益发展，水分析工作也逐渐深入和扩大。地质部门在水文地质与工程地质的调查与勘察工作中、在矿床的勘探中、以及在运用水文地球化学方法寻找有价值的矿体、研究与开发地下热水、矿水和了解水中离子的形成、迁移及分布规律等等工作中，都需要对水的化学成分进行研究，故进一步提高水分析工作的水平，是十分迫切的。

鉴于当前工作的需要，我们将十年来实际工作中运用的方法加以系统的整理，编写了这本书。

本书除介绍一般组份的分析方法外，还用相当的篇幅叙述了微量元素、放射性元素及矿水气体成分的分析方法。我们希望这本书的出版，能对水文地质工程地质工作以及水文地球化学的研究有所帮助，并对水分析工作的发展能起一定的促进作用。

由于编者经验和水平有限，不当之处，希读者予以指正。

編 者

1672-1

目 录

前 言

第一章 水样的采取与保管	1
第二章 物理性质的测定	10
1. 温度	10
2. 气味	10
3. 味	11
4. 色度	11
5. 透明度	12
6. 悬浮物	13
第三章 化学成分的测定	16
1. pH 值	16
2. Eh 值	24
3. 游离二氧化碳	28
4. 侵蚀性二氧化碳	36
5. 酸度	36
6. 总碱度、碳酸根离子及重碳酸根离子	38
7. 铁 (总铁、高铁、亚铁)	40
8. 铵离子	46
9. 硝酸根离子	49
10. 亚硝酸根离子	54
11. 耗氧量	56
12. 钙	60
13. 镁	66
14. 硬度 (总硬度、永久硬度、暂时硬度)	71
15. 氯化物	79
16. 硫酸根离子	84
17. 总含盐量	88

VI

18. 可溶性固体总量.....	91
19. 硅酸(可溶性)	92
20. 铝.....	94
21. 锰.....	97
22. 磷酸盐.....	101
23. 氟.....	103
24. 溴和碘.....	107
25. 硼.....	115
26. 溶解氧.....	118
27. 硫化物总量.....	121
28. 砷.....	124
29. 钾和钠.....	126
30. 铜、铅、锌.....	132
31. 镉.....	144
32. 钼.....	146
33. 铋.....	148
34. 镍.....	150
35. 钴.....	151
36. 铈.....	153
37. 钒.....	158
38. 钛.....	160
39. 铌.....	162
40. 汞.....	164
41. 镉.....	165
42. 锂.....	169
43. 铷和铯.....	173
44. 钍.....	180
45. 镭.....	187
46. 氢.....	193
47. 光谱半定量分析方法.....	208
第四章 气体成分的测定	213
第五章 分析结果的表示形式及审查	234

附 录	239
生活飲用水卫生規程 (节录)	239
附 表	242
1. 常用酸在20℃时的浓度和比重	242
2. 常用碱在20℃时的浓度和比重	245
3. 常用酸碱指示剂	246
4. 几种难溶金属化合物开始沉淀时溶液的 pH 值	247
5. 在不同的 pH 值下, 水中各种不同形式碳酸之間的 比例关系	248
6. 在不同的 pH 值下, 水中各种不同形式磷酸之間的 比例关系	248
7. 在不同的 pH 值下, 水中各种不同形式硫化氢之間 的比例关系	249
8. 几种硬度表示法及其换算因数	249
9. 各种离子毫克数换算成毫克当量用表	250
10. 常用有机溶剂的物理常数	253
11. 一些金属二硫脲盐的平衡常数	255
12. 螯合物的稳定常数	255
13. 不同溫度下某些气体在水中的溶解度	262
14. 不同溫度下空气中飽和水蒸汽的压力 (毫米汞柱)	263
15. 某些气体在氯化鈉封閉溶液中的溶解度 (15℃ 时)	263
16. 某些气体在硫酸鈉封閉溶液中的溶解度 (25℃ 时)	264
17. 在硫酸鈉封閉溶液上的飽和水蒸汽压	264
18. 在氯化鈉封閉溶液上的飽和水蒸汽压 (毫米汞柱)	264
19. 原子量表 (1961)	265
参考文献	267

第一章 水样的采取与保管

水样的采取与保管，是水化学研究工作的重要部分。使用正确的采样方法及很好的保管样品，是使分析结果正确反映水中被测组份真实含量的必要条件。因此，在任何情况下都必须严格遵守取样规则，以保证室内分析取得可靠的結果。

一、一般水样的采取

分析用水的体积取决于分析项目、要求的精确度及水的矿化度等方面。通常应超过各项测定所需水样体积总和的20—30%；一般簡分析需水样500—1000毫升；全分析需 3000 毫升；专门分析則根据分析项目来确定。

盛水样的容器，应使用硬质玻璃瓶，在取样前事先用洗液：10%盐酸溶液、热肥皂水、漂白粉溶液、河里干净的石英砂或去污粉等任一种洗涤剂把玻璃瓶洗干净。玻璃瓶的塞子最好用磨口玻璃塞，也可用橡皮塞或軟木塞。在用橡皮塞时，必須先用10%碳酸鈉溶液将塞子煮一下，再用1:5盐酸溶液煮，然后在水中煮并用蒸餾水洗淨。用軟木塞时，先用蒸餾水煮，再依次用自来水及蒸餾水冲洗干净。绝对禁止使用木料、紙团、玉蜀黍杆及金属制的塞子。

(一) 取样注意事項：

1. 取样前，至少用水样洗涤玻璃瓶和塞子三次，取样时水应緩緩注入瓶中，不能产生潺潺的声音或用力攪动水源，并注意勿使砂石、浮土顆粒或植物等进入瓶中。

2. 采取水样时，不要把瓶子完全装满，須留有10—20毫升空間，以防水温及气温改变时瓶塞被挤掉。

3. 水样取好后，仔細塞好玻璃瓶，不能有漏水現象；然后用石蜡或火漆封瓶口。如水样运送較远，則应用紗布或繩子将瓶口

纏紧，然后再以石蜡或火漆封住。

4. 如欲采取平行分析水样，則必須在同样条件下同时取样。

5. 采取热泉水样时，在瓶塞上插一根內径极細的玻璃管，待水样冷至气温后，拔出玻璃管，再密封瓶口。

(二) 各种情况下水样的采取方法

1. 露天水源（泉水、河流、湖泊等）处的取样，如水源深度不大（0.5—1 米），可直接将水样注入容器內。采取流动的泉水时，应在岩层有水流出地方，或水流最汇集地方采取。在清理泉水后必須等流量稳定，再行取样。在水流很急的地方，可用带橡皮管的漏斗将水引入瓶中，取样时瓶口应露出水面。

2. 在沼泽地区取样时，最好在推测地下水流量大及貯水多而深的地方采取，并尽可能在蔭蔽处取样。注意不要将浮在水面上的薄膜及污泥带入瓶中。

3. 在装有抽水机的水井中取样时，应先开动抽水机，抽水 10—15 分钟，使水管中滞留的水完全抽出；然后把取样的胶管接在水龙头上，把胶管的另一端放入玻璃瓶內，打开龙头，使水充满玻璃瓶，并使瓶中的水更换数次。如在未装抽水机的水井中取样时，可不預先抽水，但最好自水柱中部取样。

4. 在豎井中取样与水井中取样相同，但預先要尽可能从豎井中抽出 1—2 倍水柱体积的水。踏勘时如果浅井的水沒有明显的停滞现象，則不必預先抽水，可直接采取水样。

5. 从自噴井取样时，須直接从噴出的水源上采取，并尽可能距井口近一些。如果从装有水龙头的自噴井取样时，則取样前必須将水管里滞留的水放出去。

在非自噴井或非生产鑽井中取样时，取样前必須抽出井內 1.5—2 倍水柱体积的水。

6. 为取样而专门开凿鑽井时，鑽孔尽量不要用水冲洗。待停鑽且井內水位固定以后，再从井中取样。如果鑽孔用水冲过，必須先抽水，直到水的化学成分达到稳定后，才能取样，因为各种成分的含量在冲洗水和含水层水中是截然不同的。为此可根据任

一种化学成分（如氯离子）的定时测量来确定其化学成分稳定与否。

7. 在較深的深水井、钻井或地面貯水池中取样时，可用西蒙諾夫取样器（如图 1—1 所示）。取样器由四部分组成即重錘 1，閥門 8，敷橡胶的套管 3 及重錘塞 5。取样时先用細鋼繩将重錘放入水井（或钻井、貯水池）中，一直沉到所需的深度。放重錘时，需用手持住套管，待重錘位置放好后，再把套管放下去，套管自由地順着細鋼繩下沉，沉到重錘处后，就牢固地套在重錘上，同时将所需深度的水圈在采样器中。然后放下重錘塞，以堵塞取样器上部出口；借細鋼繩把取样器提至地面，将通至水样瓶底的橡皮管与閥門管口相連，打开閥門 8，水样便徐徐流入瓶中。

二、专门水样的采取

天然水中某些不稳定成分（如溶解氧，鉄离子，亚鉄离子，硫化物等），如不能直接在水源处进行测定，則应取专门水样，送至实验室进行分析。

（一）测定游离二氧化碳水样的采取

为了避免二氧化碳自水中逸出，取样时将水样加入盛有已知体积的飽和氢氧化鋇溶液的錐形瓶中（錐形瓶的体积为 200—250 毫升，在 150 毫升处具有刻度），使二氧化碳形成不溶解的碳酸鋇沉淀：

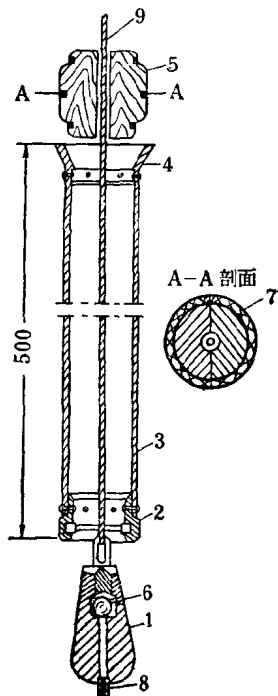
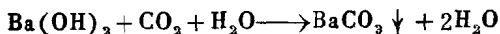


图 1—1 西蒙諾夫取样器

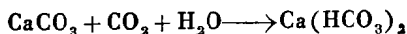
- 1—重錘；2—折轉板；3—套管；
4—漏斗；5—重錘塞；6—滾珠；
7—鋼圈；8—閥門；9—細鋼繩

取样前，用不含二氧化碳的空气（可将空气通过两个苏打石灰塔）吹洗锥形瓶 3—5 分钟，然后在各个瓶中注入 50 毫升透明澄清的氢氧化钡饱和溶液，再用橡皮塞塞紧瓶口。氢氧化钡溶液应迅速加入，以免吸收空气中二氧化碳而影响结果并使溶液变浑；如果变浑则应重新再做。然后将锥形瓶在工业天平上称重，准确至 0.2 克。

取样时，用直通到瓶底的虹吸管把水样吸入瓶中，至距 150 毫升刻度稍低的地方时，用橡皮塞塞紧瓶口。将水样送至实验室进行分析。在分析结果的计算中，应减去重碳酸根离子的含量，方为游离二氧化碳的含量。

（二）测定侵蚀性二氧化碳水样的采取

在测定侵蚀性二氧化碳的水样中，加入碳酸钙粉末，使侵蚀性二氧化碳溶解相当量的碳酸钙而被固定下来。

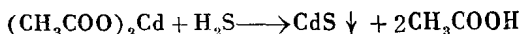


取样时，将容积为 250—300 毫升、带有合适橡皮塞的玻璃瓶用水样冲洗 2—3 次，注入水样至瓶口处，加入 2—3 克经过纯制的化学纯碳酸钙粉末（或大理石粉末），并记下加入量，塞紧瓶口，瓶内留一小空隙。用石蜡密封瓶口。应该指出，取样必须和取全分析或简分析的水样同时进行，若不取全分析或简分析水样，也应同时取另一份不加碳酸钙的水样。

所用碳酸钙的纯制方法是将化学纯的碳酸钙研细，或将通过 0.2 毫米筛孔的大理石粉末 100 克，置于 1 升量筒中，加入煮沸过的冷蒸馏水，搅拌数分钟后静置过夜。第二日倾出上层清液，加入煮沸过的蒸馏水搅拌，再放置过夜，如此反复处理 4—5 次，倾去上层清液将所得粉末在空气中风干，保存在玻璃瓶中备用。

（三）测定总硫化物水样的采取

要准确测定水中总硫化物的含量，必须采取专门试样。取样是根据硫化氢、硫化物与某些化合物作用后能生成不溶于水的金属硫化物（硫酸盐不沉淀）。如在水样中加入乙酸镉，则产生如下反应：



硫化氢及硫氢离子 HS^{-1} 的含量可在分解沉淀后测定。

取样前，在 500 毫升玻璃瓶中加入 10 毫升乙酸镉溶液（硫化物含量低时可酌量少加），塞好，称重。在取样时，往瓶中装满水样，塞好瓶口；将瓶振摇数次。然后用石蜡或火漆封瓶口，并在标签上注明加入乙酸镉溶液的体积。

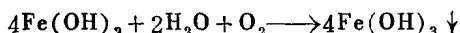
乙酸镉溶液的配制——将 350 克结晶乙酸镉溶于少量水中，加入 40 毫升冰醋酸，用蒸馏水冲稀至 1 升。

（四）测定铜、铅、锌水样的采取

采样时，应在每升水样中加入 5 毫升 1:1 盐酸溶液（所用盐酸不应含有欲测金属离子），并严格防止砂土颗粒进入水样瓶中。取样后，在标签上说明加入盐酸溶液的毫升数。

（五）测定铁水样的采取

天然水中的铁离子通常以重碳酸铁（二价）的形式存在，它水解并易被空气中的氧氧化而成沉淀析出：



因此，测定水中的铁离子时，必须防止生成沉淀，使其稳定下来。在采取含有大量铁离子的矾水及酸性水时，为了使铁离子稳定，可在每升水中加入 10 毫升 1:1 硫酸溶液及 1—1.5 克硫酸铵。在采取淡水水样时，按每 100 毫升水样加入 3—5 毫升 pH 为 4 的乙酸-乙酸盐缓冲溶液。如果水样浑浊，则将其迅速过滤后，再如上述手续处理。在水样标签上应注明水样的 pH 值及加入试剂的毫升数。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH=4）的配制——称取 68 克乙酸钠放入烧杯中，加入 166.7 克冰醋酸，然后加入蒸馏水溶解，并稀释至 1 升。

（六）测定溶解氧水样的采取

测定溶解氧的取样瓶，应预先测定其容量。为此取容积为 150—300 毫升具有磨口玻璃塞的玻璃瓶，先称空瓶重量（准确至

0.1克), 然后盛滿蒸餾水再称重量, 根据称量时該温度下水的比重, 即可求得玻璃瓶的容量。

取样时, 先用水样洗滌水样瓶数次, 然后把虹吸管直通瓶底, 待水从瓶口溢出片刻, 再将虹吸管慢慢取出。于取得的水样中, 用移液管直通瓶底, 加入 1 毫升碱性碘化鉀溶液 (如水的硬度大于 7 毫克当量/升, 則加入 3 毫升), 然后加入 3 毫升氯化錳溶液 (使生成的氢氧化錳被溶解氧氧化为 錳酸沉淀), 迅速塞好瓶塞 (瓶內不应留有空气), 搖匀并密封, 記下加入試剂的总体积及水温。

如水样中含有大量有机物及还原性物质 (如硫化氢、亚硫酸根离子及大于 1 毫克/升的亚硝酸根离子等) 时, 則在取样时首先向水样中加入 0.5 毫升溴水 (或高錳酸鉀溶液), 塞好瓶口, 搖匀后放置 24 小时。然后加入 0.5 毫升水楊酸溶液以除去过量的氧化剂, 振搖 15 分钟后, 再如上述手续加入試剂。

氯化錳溶液的配制——将 80 克氯化錳 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 毫升蒸餾水中。

碱性碘化鉀溶液的配制——将 40 克氢氧化鈉溶于 100 毫升蒸餾水中, 加入 20 克碘化鉀。溶液用硫酸酸化后, 加淀粉时不应呈蓝色。

溴水的配制——溶解 20 克溴化鈉于 20 毫升蒸餾水中, 加入 3 克溴酸鉀, 将容量瓶放在冷水槽中冷却, 再加入 25 毫升 25% 盐酸溶液, 待固体試剂全部溶解后, 用蒸餾水冲稀至 100 毫升。

水楊酸溶液的配制——溶解 10 克水楊酸于 20 毫升蒸餾水中, 加入 20 毫升 15% 氢氧化鈉溶液, 用蒸餾水冲至 100 毫升。

(七) 光譜半定量分析样品的制备

光譜半定量分析法能同时測定水样中几十种元素, 故在地下水地球化学的研究工作及用水化学法普查金属硫化矿床工作中已被广泛采用。由于天然水中各种元素的含量极低, 故在分析前应事先浓集。常用的浓集方法有直接蒸干法及各种共沉淀法。

1. 直接蒸干法: 对于矿化度每升为 100—1000 毫克的天然水

可用蒸干法进行浓集。为此，将最終能取得30—40毫克固形物所需体积的水样分次地注入瓷蒸发皿或瓷坩埚中（加入水样时，应注意勿使水样超过容器容量的3/4），置电热器上蒸发，在加热过程中水不应沸騰，并注意防止灰尘落入容器中。

为了使水样的組份一致，减少分析誤差，应使固形物中的鈣、鎂、鈉等的碳酸盐或氯化物都轉化为硫酸盐。为此在蒸至将干的水样中加入 0.5 毫升浓硫酸，蒸干后继续加热，直至逐尽三氧化硫白烟，用不銹鋼刀片将干渣刮至样品袋或玻璃試管中，封好送实验室进行分析。

2. 共沉淀法：用硫化錳共沉淀法浓集水中銅、鉛、鋅、鈇、錫、鉬等金属离子可获得較好的效果，由于錳的光譜譜线較簡單，故不影响其他元素的測定。

在 1 升水样中加入 9 毫升氯化錳溶液，混合均匀后，加入 7 毫升硫化鈉溶液，剧烈攪拌两分钟，再加入 10 毫升氯化錳溶液，攪拌一分钟，經 2—3 分钟后沉淀即完全沉降。如水样此时仍显渾浊，則表明加入的氯化錳溶液尚不足，可再加数滴继续攪拌 1 分钟，直至沉淀沉降后上层溶液清彻透明为止，然后吸去清液，将沉淀过滤烘干后送至实验室进行分析。

0.25 *N* 氯化錳溶液：需在 1 升溶液中加入 10 毫升 0.4 *N* 硫化鈉溶液純化。

0.4 *N* 硫化鈉溶液：需在 1 升溶液中加入 10 毫升 0.25 *N* 氯化錳溶液純化。

（八）极譜分析法測定銅、鉛、鋅样品的制备

在烧杯中注入 1 升水样（如金属离子的含量高可酌量少取），以 2 *N* 碳酸鈉溶液調节水样至中性。加入 4 毫升三氯化鉄溶液，混匀后加入 10 毫升 2 *N* 氯化鈣溶液，然后分三次加入 2 *N* 碳酸鈉溶液，第一次加入 3 毫升，后两次均为 5 毫升，前两次加入后应不断攪拌溶液 10 秒钟，第三次应剧烈攪拌 1—2 分钟。最后再加入 2 毫升三氯化鉄溶液并剧烈攪拌两分钟。放置 15 分钟，待沉淀沉降至杯底后，傾去上层清液，滤出沉淀并烘干，連同滤紙装入样

品袋中。

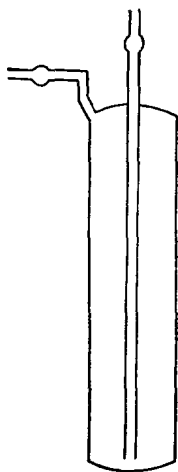
2N 氯化鈣溶液的制备——将 11.1 克无水氯化鈣溶于 100 毫升蒸餾水中。

2N 碳酸鈉溶液的制备——将 10.6 克碳酸鈉溶于 100 毫升蒸餾水中。

三氯化鐵溶液的制备——将 1 克三氯化鐵溶于 200 毫升蒸餾水中。

(九) 測定鈾、鐳、氫水样的采取

1. 測定鈾的水样——将彻底洗淨的玻璃瓶(500—3000毫升)用水样洗滌 3—4 次, 然后再装入水样, 将瓶塞塞紧。若水样不能立即分析, 必須加入盐酸酸化。取样体积根据分析方法而定, 螢光法需取 500—1000 毫升; 比色法因需浓集, 故取 1000—3000 毫升。



2. 測定鐳的水样——取样方法同一般水样的采取。仅在取样后, 向每升水样中加入 2 毫升浓盐酸。取样体积为 2000—3000 毫升。

3. 測定氫的水样——在条件允許时, 尽可能利用專門的預先抽成真空的玻璃扩散器(見图 1—2)。扩散器容积为 150—200 毫升, 取样体积仅占 100 毫升。如无扩散器, 可用干淨的帶有磨口玻璃塞的玻璃瓶取样, 必須注意勿使悬浮杂质等进入瓶中, 瓶內也不应留有空气。取好后, 密封瓶口, 記下取样的時間(年、月、日、时、分)。

图 1—2 玻璃扩散器

由于氫的半衰期較短, 为了保証分析的准确性, 最好在取样后 24 小时內进行測定; 如条件不允許时, 最多也不得超过三天。

为了防止氫被吸附, 不能用某些具有吸附性的器皿(如金属瓶、胶塞、軟木塞、胶皮管等)取样。此外, 在取样时尽量避免

攪動及振盪水樣，以免氮自水中逸出。

三、水樣的運送與保管

水樣在運送存放期間，水中組份可能由於種種原因而發生很大的變化，所以除要求從採樣到分析所經歷的時間尽可能短以外，同時還需要很好的保管樣品，在保管中必須注意以下幾點：

（一）隨時檢查水樣瓶是否封閉嚴密。水樣瓶應放在不受日光直接照射的陰涼處。

（二）運送途中嚴防水樣封口破損；冬季應防止水樣瓶凍裂，夏季應避免日光照射。

（三）為了使水樣瓶在運送中不致碰損，最好用專門制作的帶格木箱裝運。並利用稻草或其他柔軟物品塞好。在裝箱時特別注意勿使標籤損壞。

（四）由野外運回的水樣如不能立即分析時，應當採取措施使水樣溫度不要超過取樣時的水溫。

（五）水樣送交實驗室時，應填寫送樣單，上面詳細注明送樣單位、樣品編號、要求分析的項目等。

第二章 物理性质的测定

1. 温 度

温度的测量，通常可采用具有 0.1°C 刻度的摄氏温度计，对更精确的工作则用 0.05°C 刻度的温度计。野外常用的深水温度计（见图 2—1），能更好的记录不同深度水的温度。温度计插入水中的时间，不得少于 3 分钟。

测量水温的同时，应测量气温。

2. 气 味

清洁的水不具有任何气味，水的气味的产生，往往与其中存在的物质有关，例如硫化氢、沼气、氧与有机物质作用、微生物的生存与死亡、工业废水的渗入等都使水具有不同气味。测定气味的性质和强度，可使水源得到合理的处理和利用。

气味的检查凭嗅觉，由于各人的反应不同，同一水样的结果可能不一致。由于水的气味与水温有很大的关系，在水温高时，往往气味增强。所以一般在冷时（ 20°C ）及热时（ 60°C ）作定性的描述。表示为：正常——没有任何臭气；油气味——汽油或煤油味等；鱼腥味；泥土气等。

测定手续

（1）冷嗅（ 20°C ）

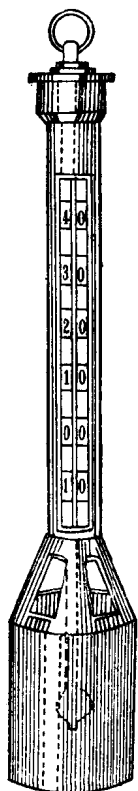


图 2—1 深水温度计