

水的分析

地质矿产部水文地质工程地质研究所 编著

地质出版社

水的分析

地质矿产部水文地质工程地质研究所 编著

地质出版社

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了水中各成分的常用的分析方法,包括水中同位素及放射性元素的检测方法。简要地叙述了天然水中各种成分的存在状况。全书共八章,包括概述、质量管理、化学分析、电化学分析、原子吸收光谱、原子发射光谱、色谱分析、质谱和能谱分析技术。书后附有各种水质标准及常用数据。

本书可供水分析人员以及从事水文地质、工程地质、环境地质人员参考,也可供大专院校有关专业师生参考。

水 的 分 析

地质矿产部水文地质工程地质研究所 编著

责任编辑:关 英 王永奉

地质出版社出版发行

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 15.625 字数: 365000
1990年6月北京第一版·1990年6月北京第一次印刷

印数: 1—3700册 国内定价: 10.35元

ISBN 7-116-00620-6/P·526

前 言

水分析化学是水文地质、水文地球化学及环境地质科学研究的重要组成部分。评价水质及其应用于生活、生产的适宜性，首先要弄清水的物理性质和化学成分。我所中心实验室根据近年来的工作实践，组织编写了《水的分析》一书，对分析方法原理、操作方法作了详细的叙述；对工作中可能遇到的问题，甚至是比较细微的问题，都提出了解决的方法或途径。所采用的方法的精密度、准确度和检测限，完全可以满足各种目的的水质评价对水分析数据的要求。《水的分析》一书，从一个侧面反映了现代水分析技术水平，是一本很好的、具有实用特色的工具书，它的出版，将对水分析技术起推动作用。

张宗祜

编 者 的 话

自《天然水分析》第一版（1965年）出版，并于1972年再版后，水分析技术有了很大发展，从常规化学分析扩展到大型精密仪器，以适应检测微量无机、有机组分及放射性元素与同位素的要求，采用了精密度高、准确度好、检测限低的检验方法。为了适应形势需要，我们将近年来的分析方法加以汇总和整理，对《天然水分析》一书作了大量修改和增补，作为它的第二版，并定名为《水的分析》。由于仪器分析比第一版有了较大增加，每种仪器分析方法又各具特点，因而在编排上，以测试手段自成章节，包括化学分析、电化学分析、原子吸收光谱、原子发射光谱、气相及液相色谱、质谱和能谱分析等。

参加本书编写工作的有地质矿产部水文地质工程地质研究所雷颢韵、王晋强、侯定远、唐慧芝、贾蕴茹、李正清、孙玉华、何自葵、宋茂漪、相素更、周世杰、王君芳、周素文。其中感耦等离子体光谱分析部分，由湖北省地质实验研究所江宝林、颜约义编写，并由邹骏城、江宝林校阅；离子色谱部分，由北京市水文地质公司鄢龙喜、唐秀珍编写。

全书由雷颢韵、王晋强、侯定远分别校阅，由雷颢韵总成。

由于编者水平所限，缺点定有不少，请读者和水分析化学专家们不吝指教，以便再版时改进。

编 者

目 录

第一章 概述	1
第一节 水样的采集与保存	2
一、采样容器的选择与洗涤	2
二、采样的基本要求	3
三、各种水源采样方法	3
四、专门水样的采集与保存	4
第二节 测定前的准备	10
一、试剂、溶剂和器皿	10
二、水样的预处理	12
参考文献	18
第二章 水分析质量管理	19
第一节 分析误差	19
一、系统误差	19
二、偶然误差	20
第二节 分析方法	21
一、精密度	21
二、准确度	21
三、检测限	22
第三节 水分析实验室的质量控制	23
一、内部质量控制	23
二、实验室间质量控制	28
第四节 实验结果的表示形式和结果审查	30
参考文献	32
第三章 化学分析法	33
第一节 游离二氧化碳	33
一、容量法	33
二、计算法	34
第二节 侵蚀性二氧化碳	34
第三节 酸度	35
一、总酸度的测定	36
二、强酸酸度的测定	36
第四节 总碱度、碳酸根离子、重碳酸根离子及氢氧化物	36
一、总碱度的测定	37
二、不含碳酸根离子时重碳酸根离子的测定	37
三、碳酸根离子和重碳酸根离子共存时的测定	37
四、氢氧化物碱度的测定	38
第五节 铁（总铁、高铁、亚铁）	39

34-0-33

一、亚铁离子的测定	39
二、高铁离子和总铁的测定	41
第六节 亚硝酸根离子	42
第七节 硝酸根离子	43
第八节 铵离子	44
一、纳氏试剂比色法	44
二、靛酚蓝比色法	46
第九节 化学需氧量	47
第十节 钙	49
第十一节 镁	50
第十二节 硬度(总硬度、永久硬度、暂时硬度、负硬度)	51
一、总硬度	51
二、永久硬度	52
三、暂时硬度	53
第十三节 氯离子	53
第十四节 硫酸根离子	55
一、硫酸钡重量法	55
二、EDTA 容量法	56
三、比浊法	58
第十五节 溶解性固体总量	58
第十六节 灼烧残渣与灼烧减量	59
第十七节 可溶性硅酸	60
一、钼酸盐比色法	60
二、钼蓝比色法	61
第十八节 铝	61
一、茜素磺酸钠法	61
二、铝试剂法	62
第十九节 锰	63
第二十节 磷酸盐	64
一、磷酸盐	64
二、总磷化物	65
第二十一节 氟	66
第二十二节 溴和碘	67
一、溴	67
二、碘	69
第二十三节 硼	70
一、容量法	70
二、亚氨基甲烷-日酸比色法	71
第二十四节 溶解氧	72
第二十五节 硫化物	73
一、醋酸铅定性法	73

二、碘量法	73
三、对二甲氨基苯胺硫酸盐比色法	74
第二十六节 砷	75
第二十七节 铜、铅、锌	77
一、铜	78
二、铅	79
三、锌	80
第二十八节 镉	81
第二十九节 钼	83
第三十节 镍	84
第三十一节 铬	85
一、六价铬	85
二、总铬	85
第三十二节 酚	86
一、4-氨基安替比林比色法	87
二、荧光法	89
第三十三节 氰化物	90
一、硝酸银滴定法	90
二、吡啶-吡唑啉酮比色法	91
三、吡啶-联苯胺比色法	94
第三十四节 汞	95
第三十五节 铀、钍	97
一、铀的荧光光度法	97
二、铀、钍的分光光度法	99
参考文献	103
第四章 电化学分析法	104
第一节 极谱分析法	104
一、极谱分析方法	104
二、极谱分析在水分析中的应用	105
(一) 钼	105
(二) 硒	107
(三) 钒	108
(四) 钴和镍	109
(五) 硝酸根和亚硝酸根	111
(六) 硫酸根	113
(七) 铜、锌、铅、镉催化极谱法	114
第二节 电位分析法	117
一、概述	117
二、离子选择性电极	118
三、电位分析法在天然水分析中的应用	121
(一) pH值的测定	121

(二) E_h 值的测定	123
(三) 氟离子的测定	125
(四) 碳酸体系各组分的电位滴定	126
(五) 氯离子的测定	128
第三节 电导率	129
参考文献	131
第五章 原子吸收光谱分析	132
第一节 火焰原子化吸收光谱法	132
一、一般工作方法	132
(一) 分析条件的选择	132
(二) 溶剂及试剂	133
(三) 常见干扰及其抑制	133
二、火焰原子吸收光谱法在水分析中的应用	135
(一) 钾、钠	136
(二) 钙	136
(三) 镁	137
(四) 锂、铷、铯	138
(五) 锶	139
(六) 钡	140
(七) 铜、铅、锌、铁、锰、钴、镍、铬、镉	141
第二节 电热原子化原子吸收光谱法	143
一、一般工作方法	144
二、干扰及其抑制	145
三、电热原子化法在水分析上的应用	146
四、讨论	146
第三节 氢化物-原子荧光和原子吸收光谱法	147
一、氢化物的发生	147
二、干扰及其消除	148
三、氢化物法在水分析中的应用	148
四、汞的冷原子吸收测定	150
第四节 火焰分光光度法	151
一、条件的选择	152
二、一般测量方法	152
参考文献	154
第六章 原子发射光谱分析	156
第一节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	156
一、等离子体激发源及其配套仪器	156
(一) 等离子体激发源	157
(二) ICP 激发源的工作原理	158
(三) 等离子体光谱仪	158
二、一般工作方法	159
(一) ICP 最佳兼顾条件的选择	159

(二) ICP-AES 存在的干扰因素及其校正	159
三、应用	162
(一) 水中常见元素铁、铝、钙、镁、硅、钾、钠、锌、锰、钡及锶的测定	162
(二) 水样中微量元素铬、铜、钴、镍、钒、铅、铋、铍、钛、锡、镉及锰的测定	163
第二节 光谱分析法	165
一、一般工作方法	166
参考文献	170
第七章 色谱分析法	174
第一节 气相色谱分析法	174
概述	174
一、色谱分析简述	175
(一) 色谱柱	175
(二) 固定相(吸附剂)担体和固定液	175
(三) 吸附剂(固定相)的活化及固定液的涂渍	176
(四) 气相色谱检测器	176
(五) 载气及其它操作条件的选择	176
二、标样及标准试样的制备	177
(一) 标样的制备	177
(二) 不同浓度标准气体样品的配制	178
(三) 实用性标准气体试样	178
三、定性及定量方法	178
(一) 定性方法	178
(二) 定量方法	179
气相色谱在水分析中的应用	179
一、地下水中永久性气体的气相色谱分离测定	179
(一) 分离测定	179
(二) 气体分析结果的表示方法	184
(三) 分析质量控制	187
二、地下水中几种有机农药残留量的气相色谱分离测定	188
(一) 水中有机污染物的预浓集方法	189
(二) 浓集样品的预处理及净化	190
(三) 定性及定量方法	190
(四) 常见有机氯农药残留量的气相色谱测定	191
(五) 常见有机磷农药残留量的气相色谱测定	192
(六) 分析质量控制	194
第二节 液相色谱分析法	194
第三节 离子色谱分析法	195
一、阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的测定	196
二、阳离子 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的测定	197
参考文献	201
第八章 质谱和能谱分析	203
第一节 水中稳定同位素分析	203

一、氢氧稳定同位素分析	203
(一) 有关的几个基本概念	203
(二) 水样的采集和预处理	204
(三) 氧同位素质谱测定样品的制备	206
(四) 氢同位素质谱测定样品的制备	210
(五) 同位素分析的基本流程及数据处理	213
二、低浓重水的测定(温度-压力浮沉子法)	215
第二节 放射性元素分析	219
一、镭	219
二、钋	221
三、氡	224
附表	227
参考文献	232
总附表	233
1. 生活饮用水卫生标准 GB5749-85	233
2. 饮用天然矿泉水 GB8537-87	234
3. 地面水环境质量标准 GB3838-83	235
4. 测定项目和样品保存方法	236
5. 不同温度下某些气体在水中的溶解度	238
6. 不同温度下空气中饱和水蒸气的压力	239
7. 某些气体在氯化钠封闭溶液中的溶解度	239
8. 某些气体在硫酸钠封闭溶液中的溶解度	239
9. 在硫酸钠封闭溶液上的饱和水蒸气压	239
10. 在氯化钠封闭溶液上的饱和水蒸气压	240

第一章 概 述

水是普通而又最珍贵的物质，是地球上一切生命的源泉。

水是很好的溶剂，在自然界循环时，天然水获得了大量的物质，这些物质以溶解的、胶体的及悬浮的状态存在于天然水中。降雨和径流，把金属及非金属元素，带到淡水体系和海洋，形成了地表水体的化学成分；对于地下水来说，绝大多数元素的含量决定于所处的水文地球化学环境：该地含水层水——围岩的多相动力平衡状态。已经清楚：水中的化学成分，并不是以简单的阳离子或阴离子形式存在，而是以复杂的和稳定度不同的各种络合物的形式存在。有人将溶解于天然水中的铜、铅、镉及锌的存在形态，区分为：简单的金属离子、简单的金属-无机络合物、简单的金属-有机络合物、稳定的金属-无机络合物、稳定的金属-有机络合物、金属吸附在有机胶体上或包藏在有机胶体内七种。目前在地下水中已经发现了近80种不同浓度的元素。人类的生产-经济活动（例如：对地下水的过度开采、地下水的人工回灌、工业废弃物及农业化肥与农药等），使一些物质进入水圈，由于超过了自然净化的能力，因而造成了水体的污染。研究水的化学成分及其赋存形态，对于水文地质、工程地质及环境科学等学科来说，都是十分重要的，它直接影响到国民经济的各部门。现在，已引起了世界各国及国际组织的关注。

水分析与固体样品的分析不同。固体样品，一般要经过酸、碱的溶解处理，使之成为溶液；而水样本身即是溶液，所含各种成分，以不同的价态和化学形态存在，且浓度变化范围大；对于水环境质量标准来说，影响水质成分的浓度是很低的。所以，在水分析工作中，应根据具体情况，正确采取样品，并采用灵敏度高、精度好、操作简便的分析方法，以便得出满意的分析结果。

在水分析中，常用容量法测定钙离子、镁离子、硬度、碱度、氯离子及硫酸根离子等常量组分；比色法测定铵离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、溴离子及碘离子等微量组分；阳极溶出伏安法或催化极谱法测定铜、铅、锌、镉、钼、硒等痕量组分，灵敏度高，可以不需预处理，检测限可达 10^{-11}mol/L ；火焰分光光度法测定钾、钠、锂、铷、铯等，操作简便、迅速，具有低的检测限；原子吸收分光光度法已广泛用于分析水中微量或痕量金属和非金属，有很高的精密度与准确度，但都只是单元素测定；测定水中气体组分和痕量有机化合物（如农药残留量），色谱分析（气相色谱、液相色谱）则是目前最有效的手段；离子色谱法一次进样，可分别检测氟离子、氯离子、碘离子、溴离子、亚硝酸根、磷酸根、硫酸根等阴离子或钾、钠、锂、铵等阳离子；氢化物原子吸收法或原子荧光法，对砷、硒、碲、铋、锑等元素的检测限，可达 ng/L ；感耦等离子体光谱法（ICP-AES），可同时测定几十种金属元素，具有灵敏度高、干扰较少，线性范围广、检测限低等特点；感耦等离子体质谱法（ICP-MS），兼备了ICP的高效激活和质谱的高分辨率的优点，谱线简单、动态范围广，具有提高的精密度和很好的检测限；汞的冷原子吸收或荧光法，已是水分析的例行方法；其它水的同位素如氘、氚、碳-14等的同位素质谱法、X-射线荧光法、中子活化分析法等，都已应用于水的分析。随着科学技术的发展、微机的应用，将为研究

第一节 水样的采集与保存

水分析的目的，在于获取所研究水体水质的数据，为各种目的（如水文地质、工程地质及环境质量评价等）提供资料。这不仅要求有灵敏度高、精密度好的分析方法，而且要根据使用目的，正确选定采样时间、地点、取样深度、取样方法以及样品的保存技术等，同时还需要科学而严谨的质量管理制度。象其它分析一样，水分析应注意控制分析误差，而往往采样环境、装样容器、采样技术以及采样人员，都有可能污染样品，这常常是误差的一个重要来源，必须注意工作的各个环节，以保证分析结果准确地反映水体的真实情况。

水样除必须现场分析者外，从采取到分析，总要经过一段时间。这就提出了一个如何保持水样在保存期间的稳定性的问题。影响样品中组分稳定性的因素很多，例如：样品的组成及性质、容器的材料与制造工艺以及保存样品的方法等。对于痕量元素的测定，这种影响更为明显。本节仅就容器的问题作些讨论。

理想的采样容器，应当不沾污样品，也不吸附样品中的组分。然而，即使材料的化学性质是最惰性的，也难免影响样品中某些组分的浓度。例如：氧、二氧化碳及水蒸气可透过容器壁的微小间隙；器壁的微小孔穴常是吸附的活泼据点；玻璃中的金属离子，是不规则地分布在硅酸根网格之间，它的个别具有不同强度的键，可以吸附溶液中的离子；塑料既能微溶于水，也可吸附某些物质。

溶液中离子的化学性质与其稳定性密切相关。已经证明：聚乙烯强烈吸附海水中磷酸根，而硬质玻璃却只有轻微吸附现象；贮于聚乙烯瓶中的海水，三周后金、铀损失75%以上；贮于硬质玻璃瓶中半年而钨、银、钴、钼、锌、铬、铋未见显著丢失。容器的透光性也有影响，例如，用棕色瓶采集测定溶解氧的专门样品，比用无色瓶采集的，其分析结果要可靠些，后者的结果常显著偏高。目前认为，硼硅玻璃容器或聚乙烯瓶均可使用，而软质玻璃、胶塞或胶垫，容易引起金属元素的玷污，均不宜使用；对检测有机成分的样品，只能用玻璃容器，用聚乙烯瓶显然是不合适的。实验室习惯用铬酸洗液洗涤器皿，由于铬极易吸附在玻璃上，显然是不能用来洗涤盛装测定铬的水样的器皿。塑料器皿也不应用铬酸洗涤，因它会腐蚀塑料表面，使吸附金属离子的作用加强。洗涤时，可先用自来水将容器表面灰尘洗净，然后用高级清洁剂将内外油污洗净，用水冲洗干净，再用(1+1)盐酸溶液装满容器，浸泡一昼夜，倒出盐酸溶液〔若测定痕量组分用，再用(1+1)硝酸溶液浸泡一昼夜后，倒尽硝酸溶液〕。最后用去离子水洗刷，至洗出液呈中性(用精密pH试纸检查)。

容器洗净以后,都应检查洗涤质量。为此,将超纯水〔电阻率(25℃)应在 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,理论上在 25℃ 时,最高纯度水的电阻率为 $18.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 〕装满洗净的容器,如同保存水样一样,放置 48 小时,然后用测定样品相同的方法,测定水中的杂质。对用作采集测定一般项目水样的容器可检其 pH、Cl⁻ 及 NO₃⁻ 情况;对供取测定痕量金属元素用的水样瓶,应要求更严。洗净的采样容器,在干净房间晾干后,用纱布裹好瓶口,装于洗净的聚乙烯

袋或清洁箱子内备用。

二、采样的基本要求

1. 采样前都要用欲采集的水样洗涮容器至少三次，然后正式取样。
2. 取样时使水缓缓流入容器，并从瓶口溢出，直至塞瓶塞为止。避免故意搅动水源，勿使泥砂、植物或浮游生物等进入瓶内。
3. 水样不要装满水样瓶，应留10—20mL空间，以防温度变化时，瓶塞被挤掉。
4. 取好水样、盖严瓶塞后，瓶口不应漏水，然后用石蜡或火漆封好瓶口。如样品运送较远，则应先用纱布或细绳将瓶口缠紧，再用石蜡或火漆封住。
5. 当从一个取样点采集多瓶样品时，则应先将水样注入一个大的容器中，再从大容器迅速分装到各个瓶中。
6. 采集高温热水样时，水样注满后，在瓶塞上插入一内径极细的玻璃管，待冷至常温，拔去玻璃管，再密封瓶口。
7. 水样取好后，立即贴上标签，标签上应写明：水温、气温、取样地点及深度、取样时间，要求分析的项目名称以及其它地质描述。如样品经过化学处理，则应注明加入化学试剂的名称、浓度和数量。
8. 尽量避免过滤样品，但当水样混浊时，金属元素可能被悬浮微粒吸附，也可能在酸化后从悬浮微粒中溶出。因此，应在采样时立即用0.45 μ m滤器过滤，若条件不具备，也可以采取其它适当方法处理。

三、各种水源采样方法

1. 从地表水源（泉、河流、湖泊）采取水样时，如水深不超过1m，可直接使水缓缓流入容器。注意防止砂粒、植物及浮游生物等进入瓶内。对流动泉水，应从泉水流出的地方或水流最汇集的地方取样。取样前如需清理水泉，则应待水流澄清、流量稳定后再取样。在水流湍急地点取样时，可用漏斗接上塑料管，使水经漏斗缓慢流入瓶内。

从水源一定深度取样时，应用深水取样器。对取样器的要求，首先应耐腐蚀，不吸附也不沾污样品，能快速为水充满并能与周围水快速交换。在装入水样瓶以前，保持水质稳定。文献对地下水样的采取、容器及取样偏差等作了阐述。

2. 在沼泽地取样时，最好是在可以推测出地下水流量大、水深及贮水多而又荫蔽的地点采取，注意防止污泥、浮游生物及水面薄膜带入瓶内。

3. 从装有抽水机的水井取样时，应先开启抽水机，抽水10—15分钟，以抽出管道中的积水并清洗管道几次，然后将胶管的一端接在水龙头上，胶管的另一端插入瓶内，打开水龙头，使水缓慢沿瓶壁流入瓶内，且不使发出水流声，待水从瓶口溢出并使瓶内的水更换几次。

4. 从竖井、水井或非自喷井、非生产井取样时，取样前尽可能从井中抽出1—2倍水柱体积的水，待水位稳定以后，用取水器从水柱中部取样。

5. 从自喷井取样，须直接从喷出的水流采取，并尽可能距井口近些。如从装有水龙头的自喷井取样，取样前须将滞留在水管的水放掉并更换几次后再取样。

6. 为取样而专门开凿钻井时，钻孔尽量不要用水冲洗或泥浆钻进，待停钻且水位稳

定以后再取样。如果钻孔用水冲洗或泥浆钻进，则在取样前必须先抽水，直到水的化学成分稳定后才能取样（可在抽水过程中定时取样，测定氯离子的含量，以判断水化学成分是否已经稳定）。

对一些组分样品的取样要求，列于表1-1。

表 1-1 对一些组分样品的取样要求

项 目	容 器*	需要体积 (ml)	保 存 方 法
pH	P, G	25	最好现场测定
Eh	P, G	25	最好现场测量
游离二氧化碳	G	200	加氢氧化钡饱和溶液固定
侵蚀性二氧化碳	G	300	加3g纯制的碳酸钙或大理石粉
总铁	P, G	100	矾水每升加10ml硫酸溶液(1+1)及1g硫酸铵， 一般水加硫酸溶液(1+1)至pH = 2
溶解氧	G	300	3mg二氧化锰和1ml 碱性碘化钾溶液
金属	P, G	1000	加硝酸溶液(1+1)至pH < 2
总汞	P, G	1000	加硝酸溶液(1+1)至pH < 2
总铬	P, G	100	加硝酸溶液(1+1)至pH < 2
六价铬	P, G	100	加氢氧化钠溶液至pH = 8.5
硫化物	G	500	先加10ml 20%醋酸锌溶液和1ml 1mol/L氢氧化 钠溶液，然后注入水样
铵	P, G	100	每升加0.8ml 硫酸
硝酸盐	P, G	100	每升加0.8ml 硫酸
亚硝酸盐	P, G	100	每升加0.4mg 氯化汞
酚	G	1000	每升加1克氢氧化钠
氰	P, G	500	每升加1克氢氧化钠
铀	P, G	1000	加硝酸或盐酸酸化
钍	P, G	1000	加硝酸或盐酸酸化
镭	P, G	1000	
钋	P, G	200	
氡	G	1000	

* G为玻璃容器 P为聚乙烯容器

四、专门水样的采集与保存

天然水样在贮存时组分的稳定性，同水的化学成分、pH值、离子的性质及浓度、容器材料与加工工艺以及贮存条件等密切相关。这是一个复杂的问题。目前，尚无理想的办法可以使天然水中的组分不发生变化，但可以采取一些措施，控制或减缓这种变化。例如，选择合适材料制作的容器；加酸或碱调整溶液的pH值，以控制溶液的物理或化学变化；加入化学试剂以抑制生物化学作用；冷冻贮存等。在对样品进行处理时，应当注意：样品必须透明、无混浊，否则应过滤后再加化学试剂；所用化学试剂，必须有一定纯度，以免由于试剂不纯而沾污样品。因此，对使用的试剂应先进行检查，如纯度达不到要求，则应改用更高级别的试剂或预先将试剂纯化。

1. 水样中需要现场测定的项目

水的 pH、Eh、游离二氧化碳等，极易发生变化，应在现场测定。对碳酸、重碳酸型泉水中的游离二氧化碳、重碳酸根、pH、钙、铁等项目，更应现场测定，以保证所得结果如实反映水质情况。

2. 测定主要组分钾、钠、钙、镁、氯离子、硫酸根等的水样

取样后不需处理，可直接送实验室进行分析。

3. 测定痕量元素铜、铅、锌、镉、锰、镍等及特殊元素铀、钍等的水样

在取样时应用硝酸将样品酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，以防止样品因环境条件的改变而引起组分变化。为此可事先按使用的容器容积，计算出应加入的酸量（1L 样品一般加（1+1）硝酸溶液 5ml），预先注入水样瓶内，转动样瓶，使酸润湿容器内壁，然后取样。

4. 测定酚、氰类的水样

在取样时应加氢氧化钠碱化至 $\text{pH} > 12$ ，以防止微生物等的作用而造成损失。按 1L 样品加 1g 氢氧化钠即可，应用硬质玻璃瓶，不能用塑料瓶。

5. 测定侵蚀性二氧化碳的水样

取容积 250—300ml 具塞干净玻璃瓶，用水冲洗 3 次，再注水样至瓶口溢出，加入 2—3g 化学纯碳酸钙粉末（或经处理过的大理石粉末），塞紧瓶塞，用石蜡或火漆封好，在标签上注明加入碳酸钙或大理石的量。与此同时，采取简分析或全分析样品，或另取一份不加碳酸钙的样品。

碳酸钙的制备：将化学纯碳酸钙研细（大理石粉研细过 0.2mm 筛孔），取 100g 置 1L 量筒中，加入煮沸过的冷蒸馏水，搅拌数分钟，静置过夜。第二天，弃去上层清液，再加入煮沸过的冷蒸馏水，搅拌数分钟并放置过夜，如此反复处理 4—5 次。将所得固体置滤纸上，于通风处晾干，保存于玻璃瓶内备用。

6. 测定溶解氧的水样

先用欲取水样涮洗溶解氧瓶，然后用倾注法或虹吸法沿瓶壁加入水样，使水溢出约一倍的容积为止。特别注意，不要使水样暴露在空气中或在样瓶中留有气泡。采样后最好在现场立即测定。如不能现场测定而需要储存、运输时，则应在取样后，立即用移液管取 1.00ml 碱性碘化钾溶液（如水样硬度大于 $35\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ ，则加 3.00ml），将移液管插至瓶底，放出溶液；再如前操作，加入 3.00ml 二氯化锰溶液，迅速盖好，摇匀，注意勿使空气进入瓶内（瓶内不留空间）。在标签上注明加入试剂的总体积。

如没有溶解氧瓶，可用一般具塞玻璃瓶代替。为此，取 200—300ml 具塞玻璃瓶，先称空瓶重（准确至 0.1g），盛满蒸馏水后，再次称重，根据称量时温度，查出水的比重，计算玻璃瓶的容量，即可使用。

二氯化锰溶液的配制 80g 二氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 100ml 蒸馏水中。

碱性碘化钾溶液的配制 40g 氢氧化钠溶于 100ml 蒸馏水中，加入 20g 碘化钾（配好的溶液用硫酸酸化后，加淀粉溶液不应呈现蓝色）。

7. 测定硫化物的水样

取 500ml 干净的硬质玻璃瓶，加入 10ml 20% 醋酸锌溶液，1ml 1mol/L 氢氧化钠溶液，然后注入水样，盖好瓶塞，充分摇匀。标签上应注明外加试剂的准确体积。

8. 测定铁的水样

要求对三价铁和二价铁分别测定时，则应单独取样，并加入适当保护剂，以防止铁离

子价态的变化或沉淀。取250ml玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，注入水样后，加2.5 ml硫酸溶液（1 + 1）和0.5g硫酸铵，充分摇匀，密封。

9. 测定有机农药残留量的水样

取3—5L水样于硬质玻璃瓶中（不能用塑料瓶），加硫酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，密封，低温保存。

10. 测定氢、氧同位素的水样

在采集氢、氧稳定同位素水样时，应特别注意不能使水样与周围环境进行同位素交换，以免造成同位素分馏。

（1）采集大气降水时，不要与地表或地下水混合，并防止水样的蒸发。采集一次大气降水时，应收集从开始降水到降水停止的全部降水；采集全月降水时，应收集全月的每次降水，并将其混合均匀；采集全年降水时，则应将全年各月收集的混匀水样，按各月降水量的比例混合。

（2）采集地表水时，不要取表层水，因为表面水受蒸发，易造成重同位素偏高，同时注意防止水的污染。

（3）从深井取样时，应用定深水样采集器，也可用提筒取样。

（4）取样容器可用50ml干净具塞磨口硬质玻璃瓶，在取样时，用欲取水样冲洗容器三次以上，然后装满水样，尽量少留空隙，将瓶塞塞好，封严。

（5）水样中不得加入任何试剂，以免改变水样原来氢、氧同位素组成。

（6）考虑盐度对分析结果可能造成影响，在送交水样时，应附有水质简分析及矿化度的结果。

11. 测定氨的水样

将预先已抽成真空的专用玻璃扩散器（如图1-1）的水平管插入水中（管口不能露出水面，以防吸入空气），打开水平管的弹簧夹，水被吸入扩散器内，待至100ml刻度处，关闭弹簧夹，详细记录取样时间（年、月、日、时、分）。立即送实验室测定。如没有专用扩散器，可用500ml硬质玻璃瓶代替，瓶内不留空隙，密封。

12. 测定逸出气体的水样

逸出气体大多出现于温泉这类地下热水的天然露头中，有时一些冷泉也有少量逸出气体。逸出气体为自水中鼓出的大小气泡，气泡逸出时的情况多种多样，根据它们的出露条件，可用下面的任一种方法取样。

（1）集气管法

为采取水中的逸出气体，最好使用图1-2所示的排水集气装置。取样前将连在集气管上的漏斗沉入水中，使其中完全为水充满，关闭弹簧夹5，然后将事先注入下口瓶3中的水注入集气管2中，待集气管为水充满后，关闭弹簧夹6及7。此时注意检查全套装置中不能留有气泡。在下口瓶中装满水，并放入水面下或放在低于集气管处，然后将漏斗1从水面下移至逸出气体出露处，打开弹簧夹5及7，这时气泡即经漏斗进入集气管。当集气管收集满气体后，关闭弹簧夹5及7，再从水中取出全套装置。

由于上述装置不能保证气样的完全密封，故取样后，应立即将所取气样用排水集气法转移至具玻璃旋塞的集气管中（玻璃旋塞所涂的润滑剂应使用真空活塞脂），再送往实验室进行分析。