

高等学校试用教材

# 水质分析化学

刘大顺 喻俊芳 编

华中工学院出版社

H<sub>2</sub>O

SHUIZHI  
FENXI  
HUAXUE

$\frac{0661}{1673}$

高等学校试用教材

# 水质分析化学

刘大顺 喻俊芳 编

华中工学院出版社

## 内 容 简 介

本书对水质分析化学的基本原理作了系统而深入浅出的阐述。全书共分九章，重点讲述水质分析化学的基本原理及其特点、要求，同时对在水质分析中常用的分离方法和仪器分析方法也进行了简单的介绍。结合饮用水、生活污水、工业废水的水质指标，介绍了水质分析中的22个实验。

本书系高等学校给水排水工程专业的水质分析化学教材，也可供环境工程专业、环境监测专业、环境卫生专业、农田水利专业师生及科研、设计、生产等部门从事水质分析的工作人员参考。

## 前 言

本书是给水排水工程专业《水质分析化学》课程的试用教材。它是根据1983年11月在长沙召开的，全国高等工科院校给水排水工程专业教学大纲会议所制订的《水质分析化学教学大纲》编写而成。

全书共分九章，内容包括：水质分析概述；定量分析误差及数据处理；酸碱滴定法；络合滴定法；沉淀滴定法；氧化还原滴定法；比色分析及分光光度法；电位分析法；原子吸收分光光度法；气相色谱法；物质的两种分离方法等。各章末都附有思考题和习题。本书还包括了实验部分，共编写了水质分析中的22个实验，这些实验可供选做。如果教学时间较紧，第八、九两章以及有关章节中用小号字排印的内容，可留作学生自学。本书编写时，在保证教学大纲基本要求的前提下，力求理论联系实际，内容精练，由浅入深，通俗易懂，便于自学。

目前，国际单位制的完全使用在我国还处于过渡阶段，由于历史的原因，分析化学中广泛应用当量浓度和当量定律进行计算。因此，本书仍介绍和使用当量浓度和当量定律。另外，为使用方便，对摩尔浓度的表示也暂沿用过去的习惯写法，如表示为 $1M(1\text{mol/L})$ 、 $2M(2\text{mol/L})$ 等。

本书承国家教委教材编审委员、理科分析化学教材编审组副组长、武汉大学赵藻藩教授审校，提出了许多宝贵意见。同时，本书在编写过程中，参考了兄弟院校的有关教材，得到了许多同志们热情支持和具体帮助。在此一并致谢。

由于编者水平有限，书中错误及不妥之处，热忱希望读者多加批评指正。

编 者

1987年2月于武汉城市建设学院

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
§1-1 水质分析概述 .....	( 1 )
一、水质分析化学的任务和作用 .....	( 1 )
二、水中的杂质 .....	( 2 )
三、水质指标和水质标准 .....	( 3 )
四、水质分析方法 .....	( 6 )
五、水样的采集和保存 .....	( 7 )
六、水质分析结果的表示方法 .....	( 8 )
§1-2 标准溶液 .....	( 9 )
一、标准溶液和基准物质 .....	( 9 )
二、标准溶液浓度表示法 .....	( 10 )
§1-3 滴定分析法的基本计算 .....	( 11 )
一、滴定分析计算的基本原理 .....	( 11 )
二、水质分析计算示例 .....	( 12 )
§1-4 定量分析误差 .....	( 14 )
一、准确度和精密度 .....	( 14 )
二、产生误差的原因及减免方法 .....	( 17 )
三、提高分析结果准确度的方法 .....	( 17 )
§1-5 分析结果的数据处理 .....	( 18 )
一、有效数字及其运算规则 .....	( 18 )
二、分析结果的数据处理 .....	( 20 )
思考题 .....	( 22 )
习 题 .....	( 23 )
<b>第二章 水样的物理性质及其测定</b> .....	( 25 )
§2-1 水样的物理性质 .....	( 25 )
§2-2 色度、浊度、水中固体物质的测定 .....	( 26 )
思考题 .....	( 29 )
习 题 .....	( 29 )
<b>第三章 酸碱滴定法</b> .....	( 30 )
§3-1 活度与活度系数 .....	( 30 )
§3-2 酸碱质子理论 .....	( 31 )
一、酸碱概念 .....	( 31 )
二、共轭酸碱对的 $K_a$ 与 $K_b$ 的关系 .....	( 32 )
三、溶剂的拉平效应和分辨效应 .....	( 33 )
§3-3 酸碱平衡中有关浓度的计算 .....	( 34 )

一、处理酸碱平衡的方法 .....	( 34 )
二、酸碱溶液中 $H^+$ 浓度的计算 .....	( 36 )
三、缓冲溶液 .....	( 40 )
§3-4 酸碱指示剂 .....	( 43 )
一、酸碱指示剂的作用原理 .....	( 43 )
二、混合指示剂 .....	( 45 )
§3-5 酸碱滴定和指示剂的选择 .....	( 46 )
一、强酸滴定强碱或强碱滴定强酸 .....	( 46 )
二、强碱滴定弱酸 .....	( 49 )
三、强酸滴定弱碱 .....	( 51 )
四、多元酸的滴定 .....	( 51 )
五、多元碱的滴定 .....	( 52 )
§3-6 水中的碱度和酸度 .....	( 53 )
一、pH 值对酸碱溶液中各存在型体分布系数的影响 .....	( 53 )
二、碱度及其测定 .....	( 56 )
三、酸度及其测定 .....	( 59 )
四、碱度和游离 $CO_2$ 的精确计算 .....	( 61 )
§3-7 滴定误差 .....	( 62 )
思考题 .....	( 63 )
习题 .....	( 64 )
<b>第四章 络合滴定法</b> .....	( 66 )
§4-1 络合滴定法概述 .....	( 66 )
§4-2 EDTA 络合剂 .....	( 67 )
§4-3 络合物在溶液中的离解平衡 .....	( 69 )
一、络合物的稳定常数 .....	( 69 )
二、影响EDTA络合物稳定性的主要因素 .....	( 69 )
三、条件稳定常数 .....	( 72 )
§4-4 络合滴定法的基本原理 .....	( 74 )
一、滴定过程中金属离子浓度的变化规律 .....	( 74 )
二、酸度对络合滴定的影响 .....	( 75 )
§4-5 金属指示剂 .....	( 77 )
一、金属指示剂的作用原理 .....	( 77 )
二、金属指示剂的选择 .....	( 78 )
三、指示剂的封闭现象及其消除 .....	( 78 )
四、常用金属指示剂 .....	( 79 )
§4-6 提高络合滴定选择性的方法 .....	( 82 )
一、控制酸度消除干扰 .....	( 83 )
二、利用掩蔽剂消除干扰 .....	( 83 )
§4-7 络合滴定方式及其应用 .....	( 85 )
一、络合滴定的方式 .....	( 85 )

二、水中的硬度 .....	( 86 )
思考题 .....	( 89 )
习 题 .....	( 89 )
<b>第五章 沉淀滴定法 .....</b>	<b>( 90 )</b>
§5-1 银量法 .....	( 90 )
一、莫尔法 .....	( 90 )
二、佛尔哈德法 .....	( 91 )
三、法扬斯法 .....	( 92 )
§5-2 水中氯化物的测定 .....	( 93 )
思考题 .....	( 94 )
习 题 .....	( 94 )
<b>第六章 氧化还原滴定法 .....</b>	<b>( 95 )</b>
§6-1 氧化还原反应的方向 .....	( 95 )
一、能斯特方程式 .....	( 95 )
二、克式量电位 .....	( 96 )
三、氧化还原反应的方向及影响因素 .....	( 97 )
§6-2 影响氧化还原反应速度的因素 .....	( 99 )
§6-3 氧化还原滴定 .....	( 101 )
一、滴定曲线 .....	( 101 )
二、氧化还原滴定中的指示剂 .....	( 103 )
§6-4 氧化还原滴定法在水质分析中的应用 .....	( 105 )
一、高锰酸钾法——水中耗氧量的测定 .....	( 105 )
二、重铬酸钾法——水中化学需氧量的测定 .....	( 107 )
三、碘量法——水中溶解氧、生化需氧量的测定 .....	( 109 )
四、溴酸钾法——水中酚的测定 .....	( 116 )
§6-5 水中有机物的污染指标 .....	( 118 )
一、总有机碳(TOC) .....	( 119 )
二、总需氧量(TOD) .....	( 119 )
思考题 .....	( 120 )
习 题 .....	( 121 )
<b>第七章 比色分析及分光光度法 .....</b>	<b>( 123 )</b>
§7-1 概述 .....	( 123 )
§7-2 比色分析原理 .....	( 123 )
一、物质对光的选择性吸收 .....	( 123 )
二、光吸收的基本定律 .....	( 125 )
§7-3 显色反应及其影响因素 .....	( 130 )
一、显色反应和显色剂 .....	( 130 )
二、影响显色反应的因素 .....	( 132 )
§7-4 比色分析的方法及仪器 .....	( 134 )

一、目视比色法 .....	(134)
二、光电比色法 .....	(135)
三、分光光度法 .....	(138)
<b>§7-5 光度测量误差及测量条件的选择 .....</b>	<b>(140)</b>
一、仪器测量误差 .....	(140)
二、测量条件的选择 .....	(142)
<b>§7-6 比色分析法在水质分析中的应用 .....</b>	<b>(143)</b>
一、水中氮素化合物及其测定 .....	(143)
二、汞及汞的测定(双硫脲比色法) .....	(145)
三、余氯及余氯的测定 .....	(146)
思考题 .....	(147)
习题 .....	(147)
<b>第八章 两种分离方法简介 .....</b>	<b>(149)</b>
<b>§8-1 溶剂萃取分离法 .....</b>	<b>(149)</b>
<b>§8-2 沉淀分离法 .....</b>	<b>(153)</b>
习题 .....	(154)
<b>第九章 几种仪器分析方法简介 .....</b>	<b>(155)</b>
<b>§9-1 电位分析法 .....</b>	<b>(155)</b>
一、电位分析法的基本原理 .....	(155)
二、pH值的电位测定方法 .....	(157)
三、离子选择性电极测定法 .....	(159)
四、电位滴定法 .....	(163)
<b>§9-2 原子吸收分光光度法 .....</b>	<b>(166)</b>
一、原子吸收分光光度法的基本原理 .....	(166)
二、原子吸收分光光度计 .....	(167)
三、定量分析方法 .....	(169)
<b>§9-3 气相色谱法 .....</b>	<b>(170)</b>
一、气相色谱分析的装置及流程 .....	(170)
二、气-液色谱法的基本原理 .....	(171)
三、气相色谱法的定性分析 .....	(172)
四、气相色谱法的定量分析 .....	(172)
思考题 .....	(175)
习题 .....	(175)
<b>习题参考答案 .....</b>	<b>(176)</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>(178)</b>

## 实验部分

说明 .....	(179)
水质分析化学实验的一般知识 .....	(179)



一、实验室规则 .....	(179)
二、几种常用的玻璃仪器及其使用 .....	(179)
三、水质分析用纯水 .....	(183)
<b>实验内容 .....</b>	<b>(183)</b>
实验一 分析天平的称量练习 .....	183
实验二 盐酸标准溶液的配制和标定 .....	(186)
实验三 色度和浑浊度的测定 .....	(187)
实验四 水中固体物质的测定 .....	(190)
实验五 碱度的测定(酸碱滴定法) .....	(191)
实验六 硬度的测定(络合滴定法) .....	(192)
实验七 氯化物的测定(莫尔法) .....	(194)
实验八 耗氧量的测定(酸性高锰酸钾法) .....	(195)
实验九 化学需氧量的测定(重铬酸钾法) .....	(197)
实验十 溶解氧的测定(碘量法) .....	(198)
实验十一 生化需氧量的测定 .....	(200)
实验十二 硫化物的测定(碘量法) .....	(201)
实验十三 铁的测定(邻二氮菲比色法) .....	(203)
实验十四 氨氮的测定 .....	(204)
实验十五 亚硝酸盐氮的测定( $\alpha$ -萘胺比色法) .....	(206)
实验十六 硝酸盐氮的测定(二磺酸酚比色法) .....	(207)
实验十七 挥发酚的测定(4-氨基安替比林比色法) .....	(209)
实验十八 汞的测定(双硫脲比色法) .....	(211)
实验十九 六价铬的测定(二苯碳酰二肼比色法) .....	(212)
实验二十 余氯的测定 .....	(213)
实验二十一 pH值的测定(电位法) .....	(215)
实验二十二 氟化物的测定(电极法) .....	(216)

## 附 录

表一 国际原子量表(1981) .....	(218)
表二 化合物的式量表 .....	(219)
表三 弱酸、弱碱在水中的离解常数(25℃) .....	(221)
表四 络合物的稳定常数(18~25℃) .....	(223)
表五 羧基络合剂类络合物的稳定常数(18~25℃) .....	(224)
表六 一些“金属-指示剂”络合物的表观稳定常数(对数值) .....	(225)
表七 常用的掩蔽剂 .....	(226)
表八 难溶化合物的溶度积常数(18℃) .....	(227)
表九 标准电极电位表(18~25℃) .....	(229)
表十 某些氧化还原电对的克式量电位 .....	(232)

# 第一章 绪 论

## §1-1 水质分析概述

### 一、水质分析化学的任务和作用

水是地球上分布最广的物质之一，也是人类社会最重要的物质资源之一，它分别以气、液、固态存在，遍布于海洋、河川、湖泊、地层、大气层……，几乎无所不在。地球上水的总量约为 $1.4 \times 10^{18} \text{m}^3$ ，其分布如表1-1所示。

表1-1 地球上水的分布

水蒸气	$0.015 \times 10^{15} \text{m}^3$
湖泊水	$0.25 \times 10^{15} \text{m}^3$
河水、地下水	$0.25 \times 10^{15} \text{m}^3$
大陆冰	$23 \times 10^{15} \text{m}^3$
海水	$1370 \times 10^{15} \text{m}^3$

地球的水经常进行两种循环，一种是水在太阳辐射和地球引力的作用下不停地流动和转化，由蒸发、降水、地面径流、地下渗流等过程构成的自然循环；另一种是人类社会为满足生活和工农业生产的需要，从天然水体中取水，使用后的污水、废水又不断地排入天然水体中构成的社会循环。水的循环如图1-1所示。

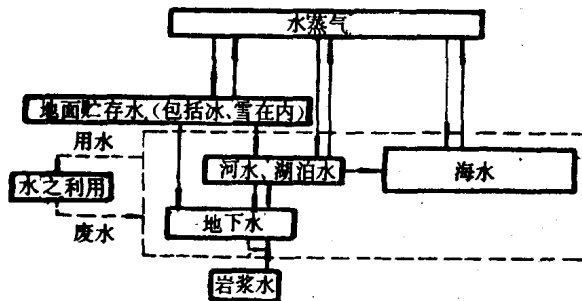


图1-1 水循环示意图

水质通常是指水和其中杂质共同表现出来的综合特征。由于水在自然循环和社会循环的每个环节中几乎都有杂质混入，从而使水质发生变化。绝对纯水在自然界和人类社会生产活动中是没有的，所谓纯水和高纯水，也含有微量杂质。

水是人类环境的重要组成部分，是人类生活和工农业生产中不可缺少的物质。自然界中的水虽然十分丰富，但作为社会循环中所利用的水，仅仅是其中的一小部分，只占地球总水量的几百万分之一。水有各种各样的用途，可以作为饮用水，农业用水（灌溉、养殖），工业用水（作为溶剂、洗涤、冷却、输热及输物的媒介物）等。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。例如，对于生活饮用水，有相应的

生活饮用水的水质标准；对于工业废水的排放，有相应的废水排放标准。

水质分析化学是研究水质的分析化学方法及其规律的科学。它的任务，第一是鉴定各种用水的水质（杂质种类及浓度）是否满足用水的要求；第二是按照用水排水的需要，对水质进行分析，以指导水处理的研究、设计及运行过程；第三是为了对人类的环境进行保护，防止水被污染，而对江、河、湖、海及地下水，雨水，生活污水及工业废水等水体进行经常性的水质监测。此外，作为水质分析，还应包括水的细菌检验和生物检验，这部分内容安排在“水处理水微生物学基础”课程中讲授。

总之，为了更好地对水进行利用，防止水被污染，就要充分掌握水质状况，进行正确的水质分析。

## 二、水中的杂质

### （一）天然水中的杂质

由于水具有很大的流动性和强的溶解能力，因此，天然水中杂质的种类很多。按杂质的性质可分为无机物、有机物和微生物三类；按其颗粒大小也可分成三类：颗粒直径大于100nm的是悬浮物，介于1~100nm之间的是胶体，小于1nm的是离子和分子物，即溶解物质。

悬浮物一般悬浮于水流中，当水静止时，比重较小的物质，如腐植质、浮游的原生动物、难溶于水的有机物等会上浮于水面；比重较大的物质，如泥砂和粘土类无机物等则沉于水中。水发生浑浊现象，主要是悬浮物造成的。悬浮物由于颗粒直径大，在水中又不稳定，是容易除去的。

胶体物质是由许多分子和离子组成的集合体。胶体由于表面积大，表面吸附力强，能够吸附过剩离子而带电，结果同类胶体因带有同性电荷而互相排斥，在水中不能互相聚结在一起，而以微小的胶体颗粒状态稳定地存在于水中。天然水中的有机物胶体主要是腐植质，无机物胶体主要是铁、铝和硅的化合物。这些胶体常使水呈黄绿色或褐色，或产生浑浊现象。

天然水中的溶解物质，大都为离子和分子状态，主要来源于矿物盐、可溶性的有机物和气体。对天然水的水质起重要作用的通常有下列七种离子： $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 主要来自矿物钠盐、钾盐的溶解。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 主要来自石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ）、石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、白云石（ $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ ）的溶解， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量的多少能够决定水的硬度的大小。天然水如果是清水，则以 $\text{HCO}_3^-$ 的含量高为其特征， $\text{HCO}_3^-$ 主要来源于水中溶解的 $\text{CO}_2$ 和碳酸盐反应后的生成物。天然水中都含有 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ，按照水的循环过程，海水中含有大量的 $\text{Cl}^-$ ，一般地下水的 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量比江、河、湖水的含量高。天然水中常见的溶解气体有氧、二氧化碳。溶解于水中的氧气称为溶解氧。此外，硫化氢、二氧化硫、氨亦能溶解，常使水体具有腐蚀性和臭味。

### （二）生活污水和工业废水中的杂质

生活污水中含有各种生活废物，如食物残渣、尿粪、病菌等各种有机物和微生物。这些物质使生活污水外观浑浊、有色，且带有腐臭气味。工业废水中含有各类工业生产的废料、残渣及部分原料。常见的污染物有 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ ……等金属和离子，以及酚、有机氯、有机磷农药、苯基烷烃类有机物等。这些

物质也使工业废水呈现出浑浊、有色、臭、味、酸碱性等。

江河湖泊等地面水体是生活饮用水和工农业用水的主要水源。而地面水体遭受污染的主要来源是排放的生活污水和工业废水。因此，对污水废水的排放实行严格的控制管理和对地面水体水质提出严格的卫生要求，是保护水体免受污染的主要措施。如表1-2、表1-3所示。

表1-2 地面水体水质卫生要求

指 标	卫 生 要 求
悬 浮 物 质	含有大量悬浮物质的工业废水，不得直接排入地面水，以防止无机物淤积河床
色、臭、味	不得呈现工业废水、生活污水所特有的颜色、异臭和异味
漂 浮 物 质	水面上不得出现明显的油膜和浮沫
pH 值	6.5~8.5
生化需氧量(五天、20℃)	不超过 3~4mg/L
溶 解 氧	不低于4mg/L(东北地区渔业水体应不低于5mg/L)
有 害 物 质	不超过表 1-3 规定的最高容许浓度
病 原 体	含有病原体的工业废水，必须经过处理和严格消毒，彻底消灭病原体后方准排入地面水

注：摘自GBJ<sub>6</sub>-73。

### 三、水质指标和水质标准

水质指标是衡量水中杂质的标度，能够具体表明水中杂质的种类和数量，常包括物理、化学、微生物学等三项指标。它可以判断水质的优劣及是否满足用水的要求。水质指标的拟定，往往是根据杂质的特性、污染的性质以及测定的方法等因素，进行综合考虑的。有些水质指标是直接由某一种物质的含量来表示的，如铅、六价铬、挥发酚等。有些水质指标是根据某一种类杂质的共同特性用间接的方式来表示其含量的。例如，水中有机物的种类繁多，不可能也无必要对它们逐个进行定性、定量的测定，而是拟定耗氧量、化学需氧量和生化需氧量等水质指标来表示有机物的污染状况。这是考虑到水中有机物有易被氧化的共同特点，当采用不同的氧化途径时，可用氧化剂（或溶解氧）消耗的数量来间接表示水中有机物的含量。还有些水质指标则是用配制的标准溶液作为标度来表示其含量的，如浑浊度、色度等。

水指标准是对水质指标作出的定量规范。例如，对饮用水规范了具体的水质标准，如表1-4所示。为防止各种污染物质污染水体，对污水和工业废水的排放也有相应的水质标准，如表1-5、表1-6所示。对各种工业生产用水，也可根据实际需要，制定相应的水质标准。如对纺织印染用水，若水的浑浊度、色度较高，就会在织物纤维上产生斑点，影响织物的质量；对锅炉用水，若水的硬度过高，就会在炉壁上产生水垢，浪费能源，缩短锅炉的使用寿命，甚至发生安全事故；对工业冷却用水，若水的pH值控制不当，就会腐蚀管道等。各种工业生产用水的水质标准可从专著或文献中查到。

表 1-3 地面水中有害物质的最高容许浓度

编号	物质名称	最高容许浓度 (mg/L)	编号	物质名称	最高容许浓度 (mg/L)
1	乙 膦	5.0	26	汞	0.001
2	乙 醛	0.05	27	吡 啶	0.2
3	二硫化碳	2.0	28	钒	0.1
4	二硝基苯	0.5	29	松 节 油	0.2
5	二硝基氯苯	0.5	30	苯	2.5
6	二 氯 苯	0.02	31	苯 乙 烯	0.3
7	丁基黄原酸盐	0.005	32	苯 胺	0.1
8	三 氯 苯	0.02	33	苦 味 酸	0.5
9	三硝基甲苯	0.5	34	氰 化 物	1.0
10	马拉硫磷 (4049)	0.25	35	活 性 氯	不得检出 (按地面 面水需氧量计算)
11	己内酰胺	按地面水中生化 需氧量计算	36	挥发酚类	0.01
12	六 六 六	0.02	37	砷	0.04
13	六 氯 苯	0.05	38	钼	0.5
14	内 吸 磷 (1059)	0.03	39	铅	0.1
15	水 合 肼	0.01	40	钴	1.0
16	四乙基铅	不得检出	41	铍	0.0002
17	四 氯 苯	0.02	42	硒	0.01
18	石 油 (包括煤油汽油)	0.3	43	铬: 三价铬 六价铬	0.5 0.05
19	甲基对硫磷 (甲基1605)	0.02	44	铜	0.1
20	甲 醛	0.5	45	锌	1.0
21	丙 烯 腈	2.0	46	硫 化 物	不得检出 (按地面 水溶解氧计算)
22	丙 烯 醛	0.1	47	氰 化 物	0.05
23	对 硫 磷 (1605)	0.003	48	氯 苯	0.02
24	乐 戈 (乐果)	0.08	49	硝基氯苯	0.05
25	异 丙 苯	0.25	50	铈	0.05
			51	滴 滴 涕	0.2
			52	镍	0.5
			53	镉	0.01

注: 摘自GBJ4-78.

表1-4 我国生活饮用水水质标准

编号	项 目	标 准	编号	项 目	标 准	
1	感官性状指标: 色	色度不超过15度, 并不得呈现其他异色	13	氟化物	不超过1.0mg/L, 适宜浓度0.5~1.0mg/L	
			14	氰化物	不超过0.05mg/L	
			15	砷	不超过0.04mg/L	
			16	硒	不超过0.01mg/L	
2	浑浊度	不超过5度	17	汞	不超过0.001mg/L	
3	臭和味	不得有异臭、异味	18	镉	不超过0.01mg/L	
4	肉眼可见物	不得含有	19	铬(六价)	不超过0.05mg/L	
化学指标:	5	pH值	6.5~8.5	20	铅	不超过0.1mg/L
	6	总硬度(以CaO计)	不超过250mg/L	细菌学指标:	21 细菌总数 1mL水中不超过100个 22 大肠菌群 1L水中不超过3个 23 游离性余氯 在接触30分钟后应不低于0.3mg/L。集中式给水除出厂水应符合上述要求外, 管网末梢水不低于0.05mg/L	
	7	铁	不超过0.3mg/L			
	8	锰	不超过0.1mg/L			
	9	铜	不超过1.0mg/L			
	10	锌	不超过1.0mg/L			
	11	挥发酚类	不超过0.002mg/L			
	12	阴离子合成洗涤剂	不超过0.3mg/L			
	毒理学指标:					

注: 摘自TJ2.0-76.

表1-5 工业“废水”最高容许排放浓度 (第一类)

编号	有害物质名称	最高容许排放浓度(mg/L)
1	汞及其无机化合物	0.05(按Hg计)
2	镉及其无机化合物	0.1(按Cd计)
3	六价铬化合物	0.5(按Cr <sup>6+</sup> 计)
4	砷及其无机化合物	0.5(按As计)
5	铅及其无机化合物	1.0(按Pb计)

注: 摘自GBJ4-73.

表1-6 工业“废水”最高容许排放浓度 (第二类)

编号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度(mg/L)或标准
1	pH 值	6~9
2	悬浮物 (水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水)	500
3	生化需氧量 (5天, 20℃)	60
4	生化耗氧量 (重铬酸钾法)	100 <sup>①</sup>
5	硫化物	1
6	挥发性酚	0.5
7	氰化物 (以游离氰根计)	0.5
8	有机磷	0.5
9	石油类	10
10	铜及其化合物	1(按Cu计)
11	锌及其化合物	5(按Zn计)
12	氟的无机化合物	10(按F计)
13	硝基苯类	5
14	苯胺类	3

注: ①造纸、制革、脱脂棉 < 300mg/L.

②摘自GBJ<sub>4</sub>-73.

水质标准的制定,是根据各种用水要求和生活污水、工业废水的排放要求,以不危害居民健康,不影响工农业生产及其发展,结合水中杂质的性能、毒理学,以及水微生物学、水处理技术等因素,进行综合考虑而制定的。水质标准一般需要经过长期的观察、分析研究,才能制定出合理的标准。随着科技事业的不断发展和人民生活水平的不断提高,各种用水对水质标准的要求也在不断的提高,对排放污水、废水中的污染物质的含量规定亦更加严格。因此,水质标准要在实践中不断加以总结和修订。

#### 四、水质分析方法

分析化学按其分析任务的不同,可分为结构分析、定性分析和定量分析。

结构分析的任务是研究物质的化学结构。定性分析的任务是鉴定物质中所含有的化学成分。定量分析的任务是测定物质中各成分的含量。在水质分析化学中,由于被分析的物质一般都是指定的,因此,除特殊情况外,水中物质的结构分析和定性分析实际上需要较少,而主要是进行定量分析。定量分析的方法一般又分为两大类,即化学分析法和仪器分析法。

##### (一) 化学分析法

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。主要有重量分析法和滴定分析法(又称容量分析法)。

##### 1. 重量分析法

此法是将待测物质以沉淀的形式析出,经过过滤、烘干,用天平称其重量,得出待测

物质的含量。重量分析的特点是较准确，但分析过程繁琐，费时间。在水质分析中，由于被测物质含量甚微，加之沉淀分离不易完全，用天平称量不易准确，故这种方法很少使用，仅在水的某些物理性质的测定上用到，如水中悬浮固体与溶解固体的测定等。

## 2. 滴定分析法

此法是将一种已知准确浓度的试剂(标准溶液)，滴加到被测物质的溶液中，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。

滴定分析法是被广泛采用的一种常量分析法，它可用于测定含量在1%以上的常量成分，有时也可用于测定微量成分。滴定分析法简便、快速，测定结果的准确度较高(一般情况下相对误差为0.2%左右)，适宜在野外及现场短时间的测定，因此，水质分析中广泛采用此法。根据化学反应类型的不同，滴定分析法又可分为酸碱滴定法(中和法)、络合滴定法、沉淀滴定法(容量沉淀法)、氧化还原滴定法。

## (二) 仪器分析法

仪器分析法是以被测物质的某种物理性质或物理化学性质为基础的分析方法，一般都需要较精密的仪器。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。仪器分析法操作快速，具有较高的准确性，适合于测定微量或痕量的成分。在水质分析中，目前应用最广泛的是光学分析法中的比色分析法和分光光度法，其它仪器分析的应用也日益被广泛采用。

## 五、水样的采集和保存

水样的采集是进行水质分析的重要环节。采样的原则，应使水样能真正代表所要分析的水的成分，同时要使水样在保存时不受到污染。因此，对采样的方法、采样用的容器以及水样的保存，都必须有严格的要求，否则，由于采样的差错，会导致全部分析结果失去意义，并因此对水质作出不符合实际的评价。

### (一) 水样瓶

分析用的水样体积，取决于分析项目及要求的精密度。进行一般的物理性质和化学成分分析用的水样，取2L即可。水样瓶一般可用容量为2L的无色硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶。当水样中含有多量油类或其它有机物时，以使用玻璃瓶为宜；当测定水样中的微量金属离子时，以使用塑料瓶为宜。当测定二氧化硅时，则要用塑料瓶而不能使用玻璃瓶取样，因为玻璃中含有二氧化硅成分。

水样瓶要求清洗干净。玻璃瓶可用洗液浸泡，再用自来水和蒸馏水洗净；聚乙烯瓶可用10%的盐酸溶液浸泡，再用自来水和蒸馏水洗净。采样前应用所取的水样冲洗水样瓶2~3次。

对河、湖、井水进行深水采样时，可用水样采集瓶吊取，如图1-2所示。采样过程如下：先在架底固定好重物，如铅块，检查水样瓶是否固定牢靠，带软绳的瓶塞是否合适，然后将水样采集瓶慢慢放入水体中，当到达预定深度时，提拉软绳，打开瓶塞，待水灌满后迅速提出水面，即得到所需的水样。



图1-2 水样采集瓶



## (二) 水样采集方法

### 1. 清洁水的取样

采取自来水或具有抽水设备的井水时，应先放水数分钟，冲去水管中积留的杂质，然后用水样瓶取样。普通井水则用水样采集瓶吊取。

从河、湖取水时，一般将水样瓶的瓶口置于水面下20~30cm处取样。若水面较宽或水较深时，应在不同地点或深度取样，使水样更具有代表性。有时还应注意某些水质指标具有特殊的取样要求，如采集测定溶解氧的水样时，应注满水样瓶，瓶中不应留有空间。

### 2. 工业废水的取样

工业废水的成分经常变化，它主要是由原料、生产工艺过程、产品所决定。因此，在取样前要对生产情况进行了解，再决定取样的方法。如果废水的流量比较恒定，可以取平均水样，即每隔相同的时间取等量的水样混合组成。如果流量不恒定，可以取平均比例组合水样，即每隔一定的时间，根据废水流量的大小，各取一定量的水样（流量大时多取，流量小时少取），混合在一起作为分析水样。上述平均水样或平均比例组合水样，一般都取一昼夜之内的水样。如果废水是间歇排放的，则应取排放时的瞬时水样，分析结果只代表取样时废水的成分。总之，工业废水的取样主要是由生产工艺特点及分析的要求所决定，而取样的原则是使所取水样尽量具有代表性。

无论是清洁水或工业废水，取样后应立即在水样瓶上贴好标签，标明水样名称、取样地点、时间、水温、气温、分析项目、取样人姓名及其它必要的说明（如周围环境污染情况等）。

## (三) 水样的保存

一般很难有一个完全抑制水样的物理、化学性质不发生变化的保存方法，因此水样采集后，应尽快进行分析测定，以免在存放过程中引起水质变化。各种水样容许存放的时间如下：清洁水72小时；稍受污染水48小时；受污染水12小时。总之，污水和废水存放的时间愈短愈好。有些水质指标，最好在采样的现场进行测定，如溶解氧、pH值等。

水样如果不能尽快分析测定，需要保存一段时间的，可有下列保存方法：控制溶液的pH值；加入化学药品；冷藏和冷冻等。其作用是减缓水样中的生物作用、挥发作用及化合物的水解、氧化还原作用等。例如，测定各种金属离子的水样，可以加入硝酸溶液以防止金属离子的沉淀；测定挥发酚、氰化物的水样，可按比例加入一定量的氢氧化钠加以“固定”，以免酚、氰化物挥发；测定有机物的水样，可以放置在4℃左右的地方保存，或在水样中加入杀生物剂 $\text{HgCl}_2$ ，以抑制细菌的生长等。

## 六、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. mg/L

表示每升水中所含被测物质的毫克数。有时也用百万分率代替，写为ppm。百万分率为重量的百万分之一，与mg/L近似相等。因为1mL纯水在4℃时重1g，1L水重 $10^3$ 或 $10^6$ mg，所以

$$1\text{mg/L} = 1\text{mg}/10^6\text{mg} = 1/10^6 = 1\text{ppm}$$