

天然水分析方法

地质科学研究院水文地质工程地质研究所 編

地質出版社

本书总结了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

地质科学研究院水文地质工程地质研究所编

(根据中国工业出版社纸型重印)

*

地质局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

北京印刷八厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1965年12月北京第一版·1973年6月北京新一版第一次印刷

印数19,420册·定价0.80元

统一书号：15038 新 29

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

重 印 說 明

当前，全国人民在党的“九大”团结、胜利的路线指引下，掀起了社会主义革命和社会主义建设的新高潮。为了贯彻落实毛主席关于“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”的伟大号召，根据广大读者的意见和要求，我们将1965年出版的《天然水分析方法》一书重印出版，供从事这方面工作的同志参考。

本书是在无产阶级文化大革命以前出版的，缺点和错误在所难免。这次重印，因时间仓促，仅就错漏之处加以修改和补充，未作大的改动，请读者批评指正。

一九七一年八月

目 录

重印說明

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. 鉄 (总鉄、高铁、亚鉄)	40
8. 鉅离子	46
9. 硝酸根离子	49
10. 亚硝酸根离子	54
11. 耗氧量	56
12. 鈣	60
13. 鎂	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

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. 铍	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. 铀	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
生活飲用水卫生规程 (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间的 比例关系	248
6. 在不同的 pH 值下, 水中各种不同形式磷酸之间的 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间 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. 一些金属二硫腈盐的平衡常数	255
12. 螯合物的稳定常数	255
13. 不同温度下某些气体在水中的溶解度	262
14. 不同温度下空气中饱和水蒸汽的压力 (毫米汞柱)	263
15. 某些气体在氯化钠封闭溶液中的溶解度 (15℃时)	263
16. 某些气体在硫酸钠封闭溶液中的溶解度 (25℃时)	264
17. 在硫酸钠封闭溶液上的饱和水蒸汽压	264
18. 在氯化钠封闭溶液上的饱和水蒸汽压 (毫米汞柱)	264
19. 原子量表 (1961)	265
附 录	267
从浓酸浓氨水制备当量溶液的计算方法	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结果。

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%；一般简分析需水样500—1000毫升；全分析需3000毫升；专门分析则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，也可用橡皮塞或软木塞。在用橡皮塞时，必须先用10%碳酸钠溶液将塞子煮一下，再用1:5盐酸溶液煮，然后在水中煮并用蒸馏水洗净。用软木塞时，先用蒸馏水煮，再依次用自来水及蒸馏水冲洗干净。绝对禁止使用木料、纸团、玉蜀黍杆及金属制的塞子。

(一) 取样注意事项：

1. 取样前，至少用水样洗涤玻璃瓶和塞子三次，取样时水应缓缓注入瓶中，不能产生潺潺的声音或用力搅动水源，并注意勿使砂石、浮土颗粒或植物等进入瓶中。

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

3. 水样取好后，仔细塞好玻璃瓶，不能有漏水现象；然后用石蜡或火漆封瓶口。如水样运送较远，则应用纱布或绳子将瓶口

缠紧，然后再以石蜡或火漆封住。

4. 如欲采取平行分析水样，则必须在同样条件下同时取样。

5. 采取高温热泉水样时，在瓶塞上插一根内径极细的玻璃管，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内。采取流动的泉水时，应在岩层有水流出处，或水流最汇集地方采取。在清理泉水后必须等流量稳定，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贮水多而深的地方采取，并尽可能在荫蔽处取样。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内，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，可不预先抽水，但最好自水柱中部取样。

4. 在竖井中取样与水井中取样相同，但预先要尽可能从竖井中抽出1—2倍水柱体积的水。踏勘时如果浅井的水没有明显的停滞现象，则不必预先抽水，可直接采取水样。

5. 从自喷井取样时，须直接从喷出的水源上采取，并尽可能距井口近一些。如果从装有水龙头的自喷井取样时，则取样前必须将水管里滞留的水放出去。

在非自喷井或非生产钻井中取样时，取样前必须抽出井内1.5—2倍水柱体积的水。

6. 为取样而专门开凿钻井时，钻孔尽量不要用水冲洗。待停钻且井内水位固定以后，再从井中取样。如果钻孔用水冲过，必须先抽水，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，閘門 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閘門管口相連，打开閘門 8，水样便徐徐流入瓶中。

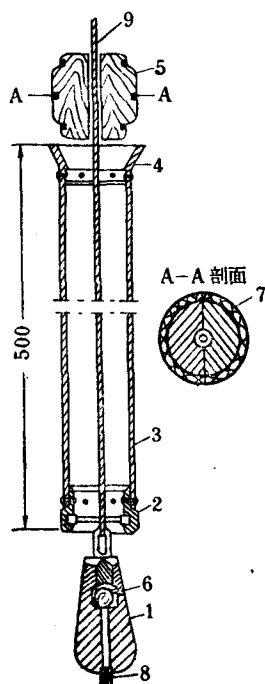


图 1—1 西蒙諾夫取样器

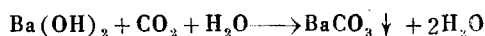
1—重錘；2—折轉板；3—套管；
4—漏斗；5—重錘塞；6—滾珠；
7—鋼圈；8—閘門；9—細鋼繩

二、专门水样的采取

天然水中某些不稳定成分（如溶解氧，铁离子，亚铁离子，硫化物等），如不能直接在水源处进行测定，则应取专门水样，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饱和氢氧化钡溶液的锥形瓶中（锥形瓶的体积为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钡沉淀：



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。

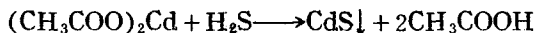


取样时，将容积为 250—300 毫升、带有合适橡皮塞的玻璃瓶用水样冲洗 2—3 次，注入水样至瓶口处，加入 2—3 克经过纯制的化学纯碳酸钙粉末（或大理石粉末），并记下加入量，塞紧瓶口，瓶内留一小空隙。用石蜡密封瓶口。应该指出，取样必须和取全分析或简分析的水样同时进行，若不取全分析或简分析水样，也应同时取另一份不加碳酸钙的水样。

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，倾出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^- 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。

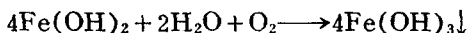
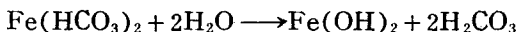
乙酸镉溶液的配制——将350克结晶乙酸镉溶于少量水中，加入400毫升冰醋酸，用蒸馏水冲稀至1升。

（四）测定铜、铅、锌水样的采取

采样时，应在每升水样中加入2—3毫升浓盐酸（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，它能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-乙酸钠缓冲溶液。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), 然后盛滿蒸餾水再稱重量, 根据称量时該溫度下水的比重, 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溫。

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，将最终能取得 80—100 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 $\frac{3}{4}$ ），置电热器上蒸发，在加热过程中水不应沸腾，并注意防止灰尘落入容器中。

为了使水样的组份一致，减少分析误差，应使固形物中的钙、镁、钠等的碳酸盐或氯化物都转化为硫酸盐。为此在蒸干的水样中加入 0.5 毫升 1:3 硫酸溶液，蒸干后继续加热，直至逐尽三氧化硫白烟，用不锈钢刀片将干渣刮至样品袋或玻璃试管中，封好送实验室进行分析。

2. 共沉淀法：用硫化镉共沉淀法浓集水中铜、铅、锌、钒、钨、钼等金属离子可获得较好的效果，由于镉的光谱谱线较简单，故不影响其他元素的测定。

在 1 升水样中加入 9 毫升氯化镉溶液，混合均匀后，加入 7 毫升硫化钠溶液，剧烈搅拌两分钟，再加入 10 毫升氯化镉溶液，搅拌一分钟，经 2—3 分钟后沉淀即完全沉降。如水样此时仍显浑浊，则表明加入的氯化镉溶液尚不足，可再加数滴继续搅拌 1 分钟，直至沉淀沉降后上层溶液清澈透明为止，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 氯化镉溶液：需在 1 升溶液中加入 10 毫升 0.4 N 硫化钠溶液纯化。

0.4 N 硫化钠溶液：需在 1 升溶液中加入 10 毫升 0.25 N 氯化镉溶液纯化。

（八）极谱分析法测定铜、铅、锌样品的制备

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 碳酸钠溶液调节水样至中性。加入 4 毫升三氯化铁溶液，混匀后加入 10 毫升 2 N 氯化钙溶液，然后分三次加入 2 N 碳酸钠溶液，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搅拌溶液 10 秒钟，第三次应剧烈搅拌 1—2 分钟。最后再加入 2 毫升三氯化铁溶液并剧烈搅拌两分钟。放置 15 分钟，待沉淀沉降至杯底后，倾去上层清液，滤出沉淀并烘干，连同滤纸装入样

品袋中。

2 *N*氯化钙溶液的制备——将 11.1 克无水氯化钙溶于 100 毫升蒸馏水中。

2 *N*碳酸钠溶液的制备——将 10.6 克碳酸钠溶于 100 毫升蒸馏水中。

三氯化铁溶液的制备——将 1 克三氯化铁溶于 200 毫升蒸馏水中。

(九) 测定铀、镭、氡水样的采取

1. 测定铀的水样——将彻底洗净的玻璃瓶(500—3000毫升)用水样洗涤3—4次,然后再装入水样,将瓶塞塞紧。若水样不能立即分析,必须加入盐酸酸化。取样体积根据分析方法而定,萤光法需取500—1000毫升;比色法按需浓集,故取1 000—3000 毫升。

2. 测定镭的水样——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 1 毫升浓盐酸。取样体积为2000—3000 毫升。

3. 测定氡的水样——在条件允许时,尽可能利用专门的预先抽成真空的玻璃扩散器(见图1—2)。扩散器容积为 150—250 毫升,取样体积为 100 或 200 毫升。如无扩散器,可用干净的带有磨口玻璃塞的玻璃瓶取样,必须注意勿使悬浮杂质等进入瓶中,瓶内也不应留有空气。取好后,密封瓶口,记下取样的时间(年、月、日、时、分)。

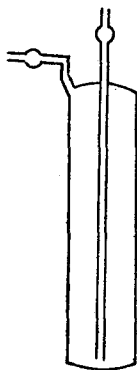


图 1—2 玻璃扩散器

由于氡的半衰期较短,为了保证分析的准确性,最好在取样后24小时内进行测定;如条件不允许时,最多也不得超过三天。

为了防止氡被吸附,不能用某些具有吸附性的器皿(如金属瓶、胶塞、软木塞、胶皮管等)取样。此外,在取样时不能产生潺潺的声音,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溫度。

（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 ）

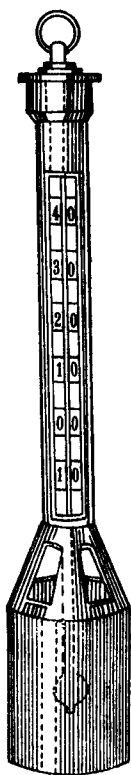


图 2—1 深水温度计