



高职高专“十一五”规划教材

水质分析技术

王有志 主 编
谢炜平 副主编



化学工业出版社

本书根据教育部高职高专环境类专业教材的基本要求编写而成,紧密结合水质分析技术领域和职业岗位(群)的任职要求,突出了职业技能的培养和教材的实用性、实践性。

本书内容包括:水质分析概述、水质分析技能基础知识、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、重量分析和沉淀滴定法、配位滴定法、分光光度法,以及几种仪器分析法在水质分析中的应用,并对水质自动分析技术进行了简单介绍。

本书为高职高专环境类专业教材,亦可作为给排水工程专业的教学用书或水质分析工作者的参考书。

水质分析技术

主 编 王 志 青
副 主 编 隋 平

图书在版编目(CIP)数据

水质分析技术/王有志主编. —北京:化学工业出版社,
2007.7

·高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-00402-4

I. 水… II. 王… III. 水质分析-高等学校:技术学
院-教材 IV. 0661.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 079367 号

责任编辑:王文峡

文字编辑:刘莉珺

责任校对:宋 玮

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12 $\frac{1}{4}$ 字数 299 千字 2007 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材根据教育部《高职高专教育专业人才培养目标及规格》、《高职高专教育专门课程基本要求》，并结合水质分析技术领域和职业岗位（群）的任职要求编写而成。可以作为高职高专环境类专业学生的教材，亦可作为给排水工程专业的教学用书或水质分析工作者的参考书。

全书共分 9 章。主要包括水质分析概述、水质分析技能基础知识、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、重量分析和沉淀滴定法、配位滴定法、分光光度法、几种仪器分析法在水质分析中的应用和水质自动分析技术等方面的知识。教材中尽量做到基本知识和基本原理简明扼要，充分考虑了教学内容与实际工作的一致性。适当增加了职业岗位所需知识和岗位操作训练的比重，以突出职业技能的培养。在各章的后面，除安排必要的思考题和习题外，还设置了相关的技能实训，使理论与实践完整统一。

本教材由王有志主编，谢炜平副主编，其中第 1 章由王有志编写；第 2 章由谢炜平编写；第 3 章由马春香编写；第 4 章由王有志编写；第 5 章由杨丽英编写；第 6 章由马春香编写；第 7 章由杨丽英编写；第 8 章、第 9 章由谢炜平编写；附录由马春香、王有志编写。全书由王有志统稿，哈尔滨工业大学李建政教授担任主审。

本教材在编写过程中，参考了大量国内分析化学和水质分析等方面的教材及专著，并邀请行业、企业专家对书稿进行了审阅。在此，谨对参考文献的原作者和对本教材提出宝贵意见及建议的行业、企业专家表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，教材中难免出现疏漏，敬请读者批评、指正。

编 者

2007 年 2 月

目 录

1 水质分析概述	1	思考题与习题	42
1.1 水质分析的任务与内容	1	技能实训 1 分析天平的使用	42
1.1.1 水质分析的任务	1	技能实训 2 滴定分析基本操作	44
1.1.2 水质分析的内容	2	技能实训 3 色度的测定(目视比色法)	45
1.2 水质指标和水质标准	4	3 酸碱滴定法	47
1.2.1 水质指标	4	3.1 酸碱指示剂	47
1.2.2 水质标准	8	3.1.1 酸碱指示剂的变色原理	47
1.3 水样的采集与保存	8	3.1.2 指示剂的变色范围	48
1.3.1 水样的采集	8	3.2 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	50
1.3.2 水样的保存	9	3.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	50
1.4 水质分析的基本计算	10	3.2.2 强碱滴定弱酸	51
1.4.1 基准物质和标准溶液	10	3.2.3 强酸滴定弱碱	52
1.4.2 标准溶液浓度的表示法	10	3.3 酸碱滴定法的应用	53
1.4.3 滴定分析的计算	11	3.3.1 碱度的测定	53
1.5 水质分析结果的误差及其表示方法	13	3.3.2 酸度及其测定	57
1.5.1 误差及其产生的原因	13	3.3.3 氨氮的测定	58
1.5.2 误差的表示方法	14	思考题与习题	59
1.6 数据处理	15	技能实训 碱度的测定(总碱度、重碳酸盐 和碳酸盐)	59
1.6.1 有效数字	15	4 氧化还原滴定法	62
1.6.2 有效数字修约及计算规则	16	4.1 氧化还原反应的方向	62
思考题与习题	17	4.1.1 氧化还原反应和条件电极电位	62
2 水质分析技能基础知识	19	4.1.2 氧化还原反应进行的方向	63
2.1 常用玻璃仪器及其他器皿、器具	19	4.2 氧化还原反应速率的影响因素	64
2.1.1 常用玻璃仪器	19	4.2.1 浓度的影响	64
2.1.2 常用瓷器皿	22	4.2.2 温度的影响	65
2.1.3 常用器具	23	4.2.3 催化剂的影响	65
2.1.4 玻璃仪器的洗涤及保管	24	4.3 氧化还原滴定	65
2.2 化学试剂与试液	26	4.3.1 氧化还原滴定曲线	65
2.2.1 化学试剂	26	4.3.2 氧化还原指示剂	66
2.2.2 实验室分析用水	28	4.4 氧化还原滴定法在水质分析中的应用	66
2.2.3 溶液的配制	30	4.4.1 高锰酸钾法——水中高锰酸盐指数 的测定	67
2.3 实验室常用仪器设备	32	4.4.2 重铬酸钾法——水中化学需氧量的 测定	69
2.3.1 天平	32	4.4.3 碘量法——水中溶解氧的测定、生 化需氧量的测定	71
2.3.2 电热设备	33	4.4.4 溴酸钾法——水中酚的测定	77
2.3.3 其他设备	35	4.5 水中有机物污染综合指标	78
2.4 滴定分析基本操作	36		
2.4.1 滴定管的使用	36		
2.4.2 吸管的使用	40		
2.4.3 容量瓶的使用	41		

4.5.1 高锰酸盐指数 (PV)、COD、BOD ₅ 及其关系	78	6.4.2 掩蔽剂的利用	112
4.5.2 总有机碳 (TOC)	79	6.5 配位滴定方式及其应用	113
4.5.3 总需氧量 (TOD)	80	6.5.1 配位滴定方式	113
4.5.4 紫外吸光度 (UVA)——水中有机污染物 的新综合指标	81	6.5.2 EDTA 标准溶液的配制与标定	114
思考题与习题	82	6.5.3 配位滴定法的应用	115
技能实训 1 水中高锰酸盐指数的测定	83	思考题与习题	118
技能实训 2 水中化学需氧量 COD _{Cr} 的测定 (重铬酸钾)	85	技能实训 水中硬度的测定	118
技能实训 3 水中溶解氧 DO 的测定 (碘 量法)	87	7 分光光度法	122
技能实训 4 水中生化需氧量 BOD ₅ 的测定	89	7.1 概述	122
5 重量分析法和沉淀滴定法	92	7.2 分光光度法测定原理	122
5.1 重量分析法	92	7.2.1 光的基本性质	122
5.1.1 概述	92	7.2.2 溶液的颜色和对光的选择性吸收	123
5.1.2 重量分析法的应用	92	7.2.3 朗伯-比耳定律	124
5.2 沉淀滴定法	94	7.2.4 分光光度法的定量方法及误差	124
5.2.1 概述	94	7.3 分光光度计及其测定条件的选择	125
5.2.2 莫尔法	94	7.3.1 分光光度计的结构	125
5.2.3 佛尔哈德法	96	7.3.2 分光光度计的工作原理	127
5.2.4 沉淀滴定法的应用	97	7.3.3 测定条件的选择	127
思考题与习题	98	7.4 分光光度法在水质分析中的应用	129
技能实训 1 悬浮性固体的测定	99	7.4.1 水中氨氮的测定	129
技能实训 2 水中氯化物的测定 (沉淀滴 定法)	101	7.4.2 水中亚硝酸盐的测定	129
6 配位滴定法	103	7.4.3 水中硝酸盐氮的测定	130
6.1 概述	103	7.4.4 水中总磷的测定	130
6.1.1 简单配合物	103	7.4.5 水中六价铬的测定	131
6.1.2 螯合物	104	7.4.6 水中余氯的测定	132
6.2 EDTA 及其螯合物	105	7.4.7 水中铁的测定	132
6.2.1 EDTA 和 EDTA 二钠	105	思考题与习题	133
6.2.2 EDTA 螯合物的稳定性	105	技能实训 1 水中铁的测定 (邻二氮菲分光 光度法)	133
6.2.3 EDTA 在溶液中的分布	106	技能实训 2 氨氮的测定 (分光光度法)	135
6.2.4 EDTA 的酸效应	107	技能实训 3 挥发酚的测定 (4-氨基安替比 林分光光度法)	137
6.2.5 滴定反应的影响因素及条件稳定 常数	108	技能实训 4 水中余氯的测定 (分光光 度法)	139
6.2.6 最低 pH 值和酸效应曲线	108	技能实训 5 浊度的测定 (分光光度法)	141
6.3 金属指示剂	109	8 几种仪器分析法在水质分析中的应用	143
6.3.1 金属指示剂的作用原理	109	8.1 电位分析法	143
6.3.2 金属指示剂应具备的条件	110	8.1.1 直接电位法	143
6.3.3 常用的金属指示剂	110	8.1.2 电位滴定法	145
6.4 提高配位滴定选择性的方法	111	8.2 电导分析法	145
6.4.1 酸度控制法	111	8.2.1 基本原理	146
		8.2.2 水样的分析	147
		8.2.3 电导法在水质分析中的应用	147
		8.3 原子吸收光谱法	148

8.3.1 概述	148	9.2.2 BOD自动测定	165
8.3.2 原子吸收光谱法基本原理	148	9.2.3 总氮测定	165
8.3.3 原子吸收分光光度计的主要构造	149	9.2.4 氨氮测定	167
8.3.4 定量方法	150	9.2.5 总磷测定	167
8.3.5 原子吸收光谱法在水质分析中 的应用	151	9.2.6 UV自动分析仪	167
8.4 气相色谱法	152	9.2.7 金属离子测定	169
8.4.1 气相色谱法的特点	152	思考题与习题	169
8.4.2 气相色谱法原理及构造	152	附录	170
8.4.3 气相色谱法的定性定量方法	154	附录1 我国生活饮用水卫生标准 (GB 5749— 2006)	170
8.4.4 气相色谱法在水质分析中的应用	155	附录2 我国城市供水水质标准 (CJ/T 206—2005)	172
8.5 高效液相色谱法	157	附录3 我国地面水环境质量标准 (GB 3838—2002)	174
8.5.1 高效液相色谱法的特点	157	附录4 城市杂用水水质标准 (GB/T 18920—2002)	176
8.5.2 高效液相色谱法原理及构造	157	附录5 污水综合排放标准 (GB 8978—1996)	177
8.5.3 高效液相色谱法的定量方法	158	附录6 弱酸、弱碱在水中的离解 常数 (25℃)	180
8.5.4 高效液相色谱法在水质分析中 的应用	158	附录7 配合物的稳定常数 (18~25℃)	181
思考题与习题	159	附录8 难溶化合物的溶度积 (18~25℃)	182
技能实训 水中金属离子锌和铅的测定 (原子吸收光谱法)	159	附录9 标准电极电位或条件电位 (25℃)	183
9 水质自动分析技术简介	162	附录10 常用基准物质及其干燥条件	186
9.1 地表水水质自动分析	162	附录11 常用酸碱的密度和浓度	186
9.1.1 水温测定	162	附录12 国际相对原子量表	187
9.1.2 电导率测定	162	参考文献	188
9.1.3 pH值测定	163		
9.1.4 浊度测定	164		
9.1.5 溶解氧测定	164		
9.2 污水水质自动分析	164		
9.2.1 COD自动测定	165		

1 水质分析概述

1.1 水质分析的任务与内容

1.1.1 水质分析的任务

水是人类生产和生活不可缺少的物质，是人类赖以生存的基本物质，是生命的源泉，也是工农业和经济发展不可取代的自然资源和人类社会可持续发展的限制因素。

自然界的水不停地流动和转化，通过降水、径流、渗透和蒸发等方式循环不止，构成水的自然循环，形成各种不同的水源。人类社会为了满足生产和生活的需要，要从各种天然水体中取用大量的水。生活用水和生产用水在使用后，就成为生活污水和工业废水，它们被排出后，最终又流入天然水体，这就构成水的社会循环。无论在自然循环，还是在社会循环过程中，水中都会被混入溶解性物质、不溶解的悬浮物质、胶体物质和微生物等，所以水总是以某种溶液或浊液状态存在，包含着各种各样的杂质。由此可见，水质是水 and 其中杂质所共同表现出来的综合特征。

我国人均水资源量为 $2400 \sim 2500 \text{m}^3/\text{a}$ ，只有世界平均值的 $1/4$ 。而缺水地区，人均水资源量只有我国平均值的几分之一。我国可取用的水资源量为 8000 亿 \sim 9500 亿立方米，而用水量约为 5600 亿立方米，即水资源利用率已达 $60\% \sim 70\%$ ，用水量已逼近可取用水资源量的极限，而且我国水资源时空分布极不均匀，水污染普遍严重，浪费现象也十分严重，这些因素的综合结果是我国可利用水资源日益短缺，已被联合国列为 13 个水资源贫乏的国家之一。

人类在生产生活过程中不仅从数量上消耗水资源，而且对水质也带来了不良影响，导致产生各种污染，影响水质安全，特别是生活污水和工业废水中所含的杂质进入天然水体，甚至完全改变天然水体原有的物质平衡状态，破坏人类周围的自然环境，给人类社会的生产和生活带来恶劣的影响。因此，应该采取行之有效的方式合理开发利用所拥有的水资源，并保护水质。但是，世界各地的地面水正在不断地被来自人类生产生活所排放的污水和工业废水等污染，而且今天被污染的地面水通常又是明天受污染的地下水。目前，在水中已经发现了 2000 多种类别的化学污染物，在饮用水中已鉴别出数百种污染物。

为了保护水资源，防治水污染，必须加强水环境污染的分析工作，弄清污染物的来源、种类、分布迁移、转化和消长规律，为保护水环境提供水质分析手段和科学依据。此外，生活饮用水、工业用水和农业用水中的杂质及含量都有一定的目标浓度限值。在选择不同用途的用水时，则应根据用户对水质的要求，按水质分析结果，加以分析判断，以保障供水的安全性。水质分析结果，不但可以作为选择用水的依据，而且在水环境评价、水处理工艺设计、污水资源化再生利用及选择水处理设备时，也是不可缺少的重要参数。水处理过程中和设备运行时是否达到设计指标，也必须用水质分析结果加以判断和评价。

水质分析技术是从事环境工程及给排水专业工作人员的一项重要技术手段，是一门专业技术课程，本课程的任务是使学生掌握水质分析的基本原理、分析方法和实验操作技能，注重培养学生严谨的科学态度和工作作风，使学生具有独立分析问题和解决实际问题的能力，强化并树立准确的“量”的概念，能运用水质分析结果和水污染综合资料，设计水处理工艺、指导运行管理，并对水环境进行有效保护和合理地开发利用水资源，使学生具备本专业技术领域和职业岗位工作人员应有的职业素质。

1.1.2 水质分析的内容

1.1.2.1 水质分析的基本方法

分析水中的杂质、污染物的组分、含量等的方法是多种多样的。由于各种水的水质差别较大，成分复杂，种类繁多，相互干扰，不易准确测定；有的杂质含量甚微，测定困难，所以水质分析有其自身的特点。在水质分析中，主要以分析化学的基本原理为基础，分析化学中的所有分析方法和各种仪器几乎都有应用。其基本方法一般可分为化学分析法和仪器分析法两大类。

(1) 化学分析法 化学分析法是以化学反应为基础的分析方法，将水中被分析物质与已知成分、性质和含量的另一种物质发生化学反应，而生成具有特殊性质的新物质，由此确定水中被分析物质的存在以及其组成、性质和含量。主要有重量分析法和滴定分析法。

重量分析法是将水中待测物质以沉淀的形式析出，经过滤、烘干、称重，得出待测物质的量。重量分析法的特点是比较准确，但分析过程繁琐，费时间。主要用于水中不可滤残渣（悬浮物）、总残渣（总固体、溶解性总固体）等测定中使用。

滴定分析法又称容量分析法，是用一种已知准确浓度的试剂溶液，滴加到被测水样中，根据反应完全时所消耗试剂的体积和浓度，计算出被测物质含量的方法。已知准确浓度的试剂溶液被称为标准溶液或滴定剂；将标准溶液通过滴定管计量并滴加到被分析物质溶液中的过程称为滴定；当所加标准溶液的物质的量与被分析组分的物质的量之间，恰好符合滴定反应式所表示的化学计量关系，反应完全的那一点，称为化学计量点；化学计量点通常借助指示剂的变色来确定，以便终止滴定；在滴定过程中，指示剂正好发生颜色变化的转变点（变色点）称为滴定终点。由于操作误差，滴定终点与化学计量点不一定恰好吻合，此时的分析误差称为终点误差或滴定误差。

根据化学反应类型的不同，滴定分析法又分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和配位滴定法，常用于水中碱度、酸度、溶解氧（DO）、生物化学需氧量（BOD）、高锰酸盐指数、化学需氧量（COD）、 Cl^- 、硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等许多无机物和有机物的测定。此分析方法简便、快速，测定结果准确度也高，不需贵重的仪器设备，作为一种重要的分析方法，被广泛采用。

(2) 仪器分析法 仪器分析法是以成套的物理仪器为手段，以水样中被分析物质的某种物理性质或化学性质为基础，来测定水样中的组分和含量的分析方法。广泛应用于水质分析方面的有电化学分析法、吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法等。在水质分析中还可以应用专项测定仪器，测定溶解氧（DO）、总有机碳（TOC）、总需氧量（TOD）、生物化学需氧量（BOD）等；用离子选择电极自动测定 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等。仪器分析法操作快速，具有较高的准确性，适用于水样中微量或痕量组分的分析测定。

分析方法是水质分析技术的核心，选择分析方法需要考虑许多因素。首先必须与待测组

分的含量范围相一致；其次是方法的准确度和精密性。目前，分析方法有三个层次，分别是：标准方法、统一方法和等效方法。每个分析方法各有其特定的适用范围，应首先选用国家标准分析方法。如果没有相应的标准方法，应优先选用统一方法，最后选用试用方法或新方法做等效试验，报经上级批准后才能使用。如我国国家标准水质分析方法 GB 7466—87，GB 7494—87，《水和废水监测分析方法》（国家环保局），《生活饮用水水质检验方法》等。

1.1.2.2 水质分析中常用的名词术语

(1) 灵敏度 灵敏度是指某分析方法对单位浓度或单位量待测物质变化所引起的响应量变化的程度。它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述。如分光光度计常以校准曲线的斜率度量灵敏度。一个方法的灵敏度可因实验条件的变化而改变。在一定的实验条件下，灵敏度具有相对的稳定性。

通过校准曲线可以将仪器响应量与待测物质的浓度或量定量地联系起来，用下式表示它的直线部分。

$$A = kc + a$$

式中 A ——仪器响应值；

c ——待测物质的浓度；

a ——校准曲线的截距；

k ——方法灵敏度，校准曲线的斜率。

(2) 校准曲线 校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应仪器的响应量或其他指示量之间定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品的分析步骤完全相同）和“标准曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品的分析步骤相比有所省略，如省略样品的前处理）。

在水质分析中，常选用校准曲线的直线部分。某一方法的校准曲线的直线部分所对应的待测物质的浓度或量的变化范围，称为该分析方法的线性范围。

(3) 空白试验 空白试验是指用蒸馏水代替试样的分析测定。所加试剂和操作步骤与试样测定完全相同。空白试验应与试样测定同时进行，试样分析时仪器的响应值（如吸光度、峰高等）不仅是试样中待测物质的分析响应值，还包括其他因素，如试剂中杂质、环境及操作过程的沾污等的响应值，这些因素是经常变化的，因此，为了了解它们对试样测定的综合影响，在每次测定时，均做空白试验，空白试验所得的响应值称为空白试验值。空白试验对试验用水有一定的要求，即其中待测物质浓度应低于方法的检出限。当空白试验值偏高时，应全面检查空白试验用水、试剂的空白、量器和容器是否沾污、仪器的性能和环境状况等。

(4) 检出限 检出限为某特定分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中分析待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定样品中存在有浓度高于空白的待测物质。

检出限有几种规定，简述如下：

① 分光光度法中规定以扣除空白值后，吸光度为 0.01 相对应的浓度值为检出限。

② 气相色谱法分析的最小检测量是指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量。一般认为恰能辨别的相应信号，最小应为噪声的两倍。

最小检测浓度是指最小检测量与进样量（体积）之比。

③ 某些离子选择性电极法规定：当某一方法的标准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为该离子选择性电极法

检出限。

(5) 测定限 测定限为定量范围的两端，分别为测定下限和测定上限。

测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定的方法能准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定的方法能准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。

(6) 最佳测定范围 最佳测定范围又称有效测定范围，指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。在此范围内，能够准确地定量测定待测物质的浓度或量。

最佳测定范围应小于方法的适用范围。对测量结果的精密度要求越高，相应的最佳测定范围越小。

1.2 水质指标和水质标准

水质指标是衡量水中杂质的具体尺度，它能够表示出水中杂质的种类和数量。由此可以判断水质的优劣、污染程度和是否满足要求，是水质评价的重要依据。水质标准是根据各用户的水质要求和废水排放容许浓度，对一些水质指标而做出相应的最低数量或浓度限值和定量要求，即水质的质量标准。水质指标和水质标准都是着重于保障人体健康、水质安全、保护鱼类和其他水生生物资源以及工农业用水要求而提出的。

1.2.1 水质指标

水质指标可分为物理指标、化学指标和微生物指标三类。

1.2.1.1 物理指标

(1) 水温 水温是常用的物理指标之一。由于水的许多物理性质、水中进行的化学变化过程和微生物变化过程都与水温有关，通常是必测项目之一。

(2) 臭和味 纯净的水是无臭无味的。天然水溶解有杂质时，使水具有味道，当天然水中含有绿色藻类和原生动物等，均会发生腥味。

清洁的水没有任何气味，被污染的水往往产生一些不正常的气味。水中含有分解的有机体或矿物质，如铁、硫的化合物等，以及工业废水或生活污水进入水体后，都能产生各种不同的气味。因此，可以根据臭的测定结果，推测水的污染性质和程度。

(3) 色度 纯净的水无色透明，混有杂质的水一般有色或不透明。例如，天然水体中含有黄腐酸而呈黄褐色，含有藻类的水而呈绿色或褐色；水中悬浮泥砂和不溶解的矿物质也会有颜色，例如，黏土使水呈黄色，铁的氧化物使水呈黄褐色，硫化氢氧化后析出的硫使水呈浅蓝色。水体受到工业废水的污染往往呈现各种不同的颜色。新鲜的生活污水呈灰暗色，腐败的污水呈黑褐色。

水中呈色的杂质可处于悬浮、胶体或溶解状态。包括悬浮杂质在内所构成的水色称为表色，除去悬浮杂质后，由胶体及溶解杂质构成的颜色称为真色。在水质分析中，一般只对天然水的真色进行定量的测定，对其他各种水（如工业废水）的颜色就只作定性的或深浅程度的一般描述。在清洁的或浑浊度很低的水样中，水的表色和真色几乎相等。

测定水的色度可采用铂钴标准比色法。用氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) 配制的混合溶液作为色度的标准溶液，规定每升水中含有 1mg Pt 和 0.5mg Co 时，所具有

的颜色称为1度，作为标准色度单位。测定色度时，把待测的水样与一系列不同色度的标准溶液色列进行比较，即可测得水样的色度。此法操作简便，色度稳定，标准色列易长期使用。

由于 K_2PtCl_6 价格较贵，常采用铬钴比色法，以重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)代替 K_2PtCl_6 和硫酸钴($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)按一定比例配制成代用的色度标准溶液。此法所用的重铬酸钾便宜易得，只是标准溶液保存的时间较短。

测定较清洁水样，如天然水和饮用水的色度，可用铂钴标准比色法或铬钴比色法。如水样较浑浊，可事先静置澄清或离心分离除去混浊物后，进行测定，但不得用滤纸过滤。水的颜色往往随pH值的改变而不同，因此测定时必须注明pH值。

多数清洁的天然水的色度一般为15~25度，湖泊沼泽水的色度可在60度以上，有时高达数百度，饮用水一般规定色度不超过15度。某些工业用水对色度要求较严，例如，造纸用水色度不超过15~30度，纺织用水色度不超过10~12度，而染色用水则要求色度在5度以下。因此，对特殊工业用水使用之前需要脱色处理。一些有色的工业废水在排放之前也应进行脱色处理。

(4) 浊度 由于水中含有悬浮及胶体状态的杂质，使得原来无色透明的水产生浑浊现象，其浑浊的程度称为浊度。水中浊度是天然水、饮用水和城市污水再生利用的一项重要水质指标，是水可能受到污染的标志之一。

水的浑浊程度以浊度作指标，首先，要将浊度与色度相区别，某种水可能颜色很深，但却仍然透明并不浑浊。其次，浊度也并不等于悬浮物质含量。虽然水的浑浊在相当程度上是由悬浮物造成的，而且浊度也常用产生浑浊的物质重量来表示。但是悬浮物质含量是水中可以用滤纸截留的物质重量，是一种直接数量，而浑浊度则是一种光学效应，它表现出光线透过水层时受到阻碍的程度。

一般标准浊度单位，是以不溶解硅如硅藻土、漂白土等在蒸馏水中所产生的光学阻碍现象为基础，即规定 $1mgSiO_2/L$ 所产生浊度为1度；近年来，多采用硫酸胍与六亚甲基胺聚合生成白色高分子聚合物标准溶液，亦称为福尔马胍浊度标准液，并规定 $1.25mg$ 硫酸胍/L和 $12.5mg$ 六亚甲基胺/L在水中形成的聚合物所产生的浊度为1度。用此种标准液校准散射光浊度仪测定浊度，所得浊度计量单位则用散射浊度单位(NTU)表示。我国城市供水水质标准规定浊度不超过1NTU，特殊情况下不得超过3NTU。某些工业用水对浊度也有一定的要求，如造纸用水不得超过2~5NTU，纺织、漂染用水小于5NTU，半导体集成电路用水应为零，城市污水再生利用回用于生活杂用水为不得超过5NTU。

水的浊度测定除采用目视比色法和分光光度法外，还可用浊度仪进行测定。

(5) 残渣 残渣分为总残渣(也称总固体)、总可滤残渣(又称溶解性总固体)和总不可滤残渣(又称悬浮物)3种。残渣在许多方面对水质有不利影响。残渣含量高的水，很可能是由于污染所致或因矿物质过多。一般不适于饮用，高度矿化的水对许多工业用水也不适用。我国对生活饮用水水质规定总可滤残渣(溶解性总固体)不得超过 $1000mg/L$ 。

水中残渣还可根据其挥发性能分为挥发性残渣和固定性残渣。挥发性残渣又称总残渣灼烧减量，该指标可粗略地代表水中有机物含量和铵盐及碳酸盐等部分含量。固定残渣可由总残渣与挥发性残渣之差求得，可粗略代表水中无机物含量。

残渣采用重量分析法测定，适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水等。

(6) 电导率 电导率又称比电导，表示水溶液传导电流的能力，为距离1cm和截面积

1cm 的两个电极间所测得电阻的倒数。它可间接表示水中溶解性固体的相对含量。通常用于分析蒸馏水、去离子水或高纯水的纯度，监测锅炉水和水质受污染情况等。

电导率的基本单位是西门子/米 (S/m)，电导率用电导率仪测定。

(7) 紫外吸光值 (UVA) 由于生活污水、工业废水，尤其石油废水的排放，使天然水体中含有许多有机污染物，这些污染物，特别是含有芳香烃、双键或羰基的共轭体系，在紫外光区都有强烈吸收。对特定水系来说，其所含物质组成一般变化不大，所以，利用紫外吸光值 (UVA) 作为评价水质有机物污染综合指标，具有较普遍意义。

1.2.1.2 化学指标

天然水和一般清洁水中主要成分有： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 、 OH^{-} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 HCO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子。污染较严重的天然水、生活污水或工业废水，除含有这些离子外还有其他杂质成分。表示水中杂质和污染物的化学成分和特性的综合性指标为化学指标，主要有 pH 值、硬度、酸度、碱度、总含盐量、含氮化合物、含磷化合物、油类污染物质等。

(1) pH 值 pH 值表示水中酸、碱的强度，是常用的水质指标之一。pH 值在水的化学混凝、软化、消毒、除盐、水质稳定、腐蚀控制及水的生物化学处理、污泥脱水等过程中都是一个重要因素和指标，对水中有毒物质的毒性和一些重金属配合物结构都有重要影响。

(2) 硬度 水的硬度一般是指水中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量。包括总硬度、碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度。由 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 和 MgCO_3 所形成的硬度为碳酸盐硬度，又称暂时硬度，当加热时，这些碳酸盐类即可分解并形成沉淀。由 CaSO_4 、 MgSO_4 及 CaCl_2 、 MgCl_2 等形成的硬度为非碳酸盐硬度，又称永久硬度，这些物质即使加热至沸腾也不会从水中析出，只有当水不断地蒸发，使它们的含量超过了饱和浓度极限时，才会沉淀出来，沉淀出来的物质称为水垢。水的硬度对锅炉用水的影响很大，含有硬度的水会使锅炉产生水垢危害，影响热量的传导，严重时会引起锅炉爆炸。

硬度单位除以 mg/L (以 CaCO_3 计) 表示外，还常用 mmol/L、德国度、法国度等表示。

(3) 酸度和碱度 水的酸度是指水中所含能给出 H^{+} 物质的总量。这些物质能够放出 H^{+} ，或者经过水解能产生 H^{+} 。酸度包括强酸如 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等；弱酸如 H_2CO_3 、 CH_3COOH 和各种有机酸等；水解盐如硫酸亚铁、硫酸铝等。酸度的测定可以反映水源水质的变化情况。酸度常用 mg/L (以 CaCO_3 计) 表示。

水的碱度是水中能够接受 H^{+} 物质的总量。酸度包括水中重碳酸盐碱度 (HCO_3^{-})、碳酸盐碱度 (CO_3^{2-}) 和氢氧化物碱度 (OH^{-})，水中 HCO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 和 OH^{-} 3 种离子的总量称为总碱度。一般天然水中只含有 HCO_3^{-} 碱度，碱性较强的水含有 CO_3^{2-} 和 OH^{-} 碱度。碱度指标常用于评价水体的缓冲能力及金属离子在其中的溶解性和毒性，是水和废水处理过程控制的判断性指标。碱度用 mg/L (以 CaCO_3 计) 表示。

酸碱污染使水体的 pH 值发生变化，影响化学反应速率、化学物质的形态和生物化学过程，还会腐蚀排水管道和污水处理构筑物。因此，含有强酸强碱的工业废水在排放之前，必须进行中和处理。

(4) 总含盐量 总含盐量又称矿化度。表示水中各种盐类的总和，也是水中全部阳离子和阴离子的总和。可以粗略地用下式计算：

$$\text{总含盐量} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}] + [\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^{-}]$$

总含盐量过高会造成管道和构筑物的腐蚀，使污水下渗，污染地下水；用于农业灌溉

时,会导致土壤盐碱化。

(5) 含氮化合物 含氮化合物包括总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮。总氮包括有机氮和各种无机氮化物。含氮有机物在微生物好氧分解过程中,最终会转化为氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、水和二氧化碳等无机物。因此,测定上述几个指标可反映污水分解过程及经处理后的无机化程度。如污水处理厂出水中含有硝酸盐氮时,说明污水中的有机氮大多数转化为无机物,出水排入天然水体后是较为稳定的。

(6) 含磷化合物 含磷化合物是微生物生长的营养物质,水中含磷量过高会造成水体富营养化。天然水中磷的含量较微,但近年来由于含磷合成洗涤剂的大量使用,使生活污水中含磷量明显增加。

(7) 油类污染物质 水中矿物油类主要来源于工业废水,如炼油及石油化工工业、海底石油开采等,动植物油主要来源于生活污水。随着石油工业的发展,生活水平的提高,油类物质对水体的污染已日益增加。

1.2.1.3 有机污染物综合指标

有机污染物综合指标主要有化学需氧量(COD)、生物化学需氧量(BOD)、溶解氧(DO)、高锰酸盐指数、总有机碳(TOC)、总需氧量(TOD)等。由于有机污染物的种类繁多,组成复杂,很难一一分辨,逐项进行测定。因此,只在必要时才对某种有机物进行单项分析测定。这些综合指标可作为水中有机物总量的水质指标,它们在水质分析和水处理中具有重要意义。

天然水体中的有机污染物一般是腐殖物质、水生物生命活动产物以及生活污水和工业废水的污染物等。有机污染物的特点是进行生物氧化分解,消耗水中溶解氧,而在缺氧条件下就会发酵腐败、使水质恶化、破坏水体;同时,水中有机污染物含量高,细菌繁殖,传播病菌的可能性增加,在水质安全方面是十分危险的。工业用水中的有机物会影响生产过程,降低产品质量,生活饮用水中是不允许有机污染物存在的。

常用的水中有机污染物综合指标将在本书第4章中详细介绍和讨论。

1.2.1.4 有毒物质

某些工业废水中含有具有强烈生物毒性的杂质,排入水体或用于农业灌溉,常会影响鱼类、水生生物、农作物等的生长和生存,还可能通过食物链危害人体健康,必须严加控制。这类物质的含量虽然不大,但列为单项水质指标,应专门测定,作为水环境污染和保护的主要控制对象。

有毒物质可以分为无机物和有机物两大类。

无机有毒物质主要是重金属,如铅、铜、锌、铬、镉、汞等;一些非金属,如砷、硒等和氰化物。

有机有毒物质主要是带有苯环的芳香族化合物,如酚类化合物、有机磷农药、取代苯类化合物、卤代烃、多环芳烃等,它们往往具有难以生物降解的特性,有些还被认为致癌物质。

1.2.1.5 放射性物质

水中放射性物质主要来源于原子能工业、放射性矿物的开采、核电站的建立等,这些物质会不时地产生 α 、 β 、 γ 射线。随着核科学与核动力的发展,放射性物质在工业、农业和医学等领域的广泛应用,同时也给环境带来了放射性污染。放射性物质可通过饮水、呼吸和皮肤接触进入体内,伤害人体组织,促成贫血、恶性肿瘤等各种放射性病症,严重者给生命带

来危险。水生物如藻类、鱼类也可以从水体中吸收和蓄积放射性物质，灌溉的农作物和饮水的牲畜也可受到放射性感染，这些都可以通过食物链进入人体。因此，对天然水体和饮用水都规定了放射性物质的容许浓度。例如，我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2006）规定总 α 放射性不得大于0.5Bq/L，总 β 放射性不得大于1.0Bq/L。

1.2.1.6 微生物指标

水中生存有各种微生物，未经处理的生活污水、医院废水等排入水体，引入某些病原菌造成污染。因此常以微生物种类和数量作为判断水生物性污染程度的指标。特别是对生活饮用水，细菌的测定是不可缺少的。另外，由于水中生存的微生物，会使水中所含成分产生各种各样的生物化学变化，因此，采集水样后需要适当处理或立即进行分析。

1.2.2 水质标准

水质标准是对水质指标作出的定量规范。水质标准是依据用户各种用水要求和生活污水、工业废水的排放要求，以不危害人体健康，不影响工农业生产及其发展，考虑水中杂质的性能、毒理学及微生物学、水质分析技术和水处理技术等因素，综合考虑而制定的。

水质标准不仅是环境保护部门监督管理立法的依据，也为水体水质的评价提供了依据。随着国民经济的发展和人民生活水平的不断提高以及科学技术的进步，各种用水对水质要求会不断提高，对排放污水中有害物质的含量也更加严格，因而需要对标准执行过程中发现的问题加以总结，并进行适时的修正，以适应社会发展的需求。

水质标准分为国家正式颁布的统一规定和企业标准。前者是要求各个部门、企业单位都必须遵守的具有指令性和法律性的规定；后者虽不具法律性，但对水质提出的限制和要求，在控制水质安全、保证产品质量方面有积极的参考价值。

在水质分析中常用的水质标准有：《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）、《城市杂用水水质标准》（GB/T 18920—2002）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206—2005）、《生活饮用水卫生标准》（GB5749—2006）等。

水质标准详见附录及其他有关标准。

1.3 水样的采集与保存

水质分析不仅要求有灵敏度高、精密度好的分析方法，而且要根据分析目的，正确选定采样时间、地点、取样深度、次数、方法及水样的保存技术，同时还需要严谨的质量管理制度。总之，在分析工作中，必须注意各个环节，以保证分析结果真实，为各种用水、科学研究、环境评价等提供可靠资料。

1.3.1 水样的采集

1.3.1.1 采样前的准备

(1) 采样器材的准备 采样器材主要包括样品容器和采样器。采集和盛装水样容器的材料应满足化学稳定性好，保证水样的各组分在贮存期内不与容器发生反应；容器形状、大小适宜、能严密封口；容易清洗并可反复使用。常用材料为聚乙烯塑料瓶、一般玻璃瓶和硬质玻璃瓶等。容量大小按分析项目和数量确定。

(2) 保存剂的准备 各种保存剂的纯度和等级要达到分析方法的要求，按有关规定配制

备用，并在每次使用前检查有无沾污情况。

1.3.1.2 水样采集方法

供分析用的水样，必须具有代表性，不同的水质，采样方法也不同。各类水样采集的一般方法如下。

① 采集水样前，应该用水样冲洗采样瓶 2~3 次，然后将水样收集于水样瓶中，水面距离瓶塞应不少于 2cm，以防温度变化时，瓶塞被挤掉。

② 在河、湖、泉地面水源采样时，应将水样瓶浸入到水面下 20~50cm 处，使水缓缓流入水样瓶。如遇水面较宽时，应在不同的地点分别采样，这样才能得到有代表性的水样。在采集河、湖等较深处水样时，应用深水采样瓶。

③ 采集工业废水水样时，必须首先了解此工厂企业的生产工艺过程，根据废水生产情况，在一定时间，采集废水的平均水样或平均比例水样。如果废水流量比较恒定，则每隔相同的时间取等量废水混合组成。废水流量不恒定时，则流量大时多取，流量少时少取，然后把每次取得的水样充分混合，再从水中倒出 2L 于洁净瓶中作为水样。

采集生活污水时，应根据分析目的，采集平均水样，或每隔一定的时间单独采样。采样体积根据待测项目和指标多少而不同，一般采集 2~3L 即可，特殊要求的项目需分别采集。

④ 采集自来水时，应先放水 10~15min，以排除管道中的积水，然后将胶管的一头接在水龙头上，胶管的另一头插入瓶内，待水从瓶口溢出并使瓶内的水更换几次。

水样采集后，应将水样的说明标签贴在水样瓶上，以便分析时参考。

1.3.2 水样的保存

水样采集后，应尽快送到实验室分析，采样时间与测定时间相隔越短，分析的结果就越可靠。放置太久，水样会发生化学和生物反应，使组成发生变化，所以对某些水样的化学组成和物理性质必须现场进行测定。

水样保存期限取决于水样的性质、测定项目的要求和保存条件，一般用于水质理化测定的水样，保存时间越短越好。

水样如不能及时分析，应设法防止水质发生变化。通常的保存方法如下。

(1) 冷藏或冰冻 样品在 4℃ 冷藏或将水样迅速冷冻，储存于暗处，可抑制生物活动，减缓物理挥发作用和化学反应速率。

(2) 加入化学保存剂

① 控制溶液 pH 值 测定金属离子的水样常用硝酸酸化至 pH 值为 1~2，既可防止重金属的水解沉淀，又可防止金属在器壁表面上的吸附，同时抑制生物的活动。大多数金属可以稳定数周或数月。测定氰化物的水样需加氢氧化钠至 pH 值为 12。

② 加入抑制剂 为了抑制生物作用，可在样品中加入抑制剂。如在测氨氮、硝酸盐氮和 COD 的水样中，加氯化汞或加入三氯甲烷、甲苯作保护剂以抑制生物对亚硝酸盐、硝酸盐、氨盐的氧化还原作用。

③ 加入氧化剂 水样中痕量汞易被还原，引起汞的挥发性损失，加入硝酸-重铬酸钾溶液可使汞维持在高氧化态，改善汞的稳定性。

④ 加入还原剂 测定硫化物的水样，可加入抗坏血酸保存。

样品保存剂如酸、碱或其他试剂在采样前应进行空白试验，其纯度和等级必须达到分析的要求。

常用的水样保存剂列于表 1-1。

表 1-1 常用的水样保存剂

保存剂	作用	应用水样范围
HgCl ₂	细菌抑制剂	各种形式的氮或磷
HNO ₃	金属溶剂,防止沉淀	多种金属
H ₂ SO ₄	细菌抑制剂与有机碱类形成盐	有机水样(COD,油和油脂、有机碳)氮、胺
NaOH	与挥发性化合物形成盐	氰化物类,有机酸类
冷冻	抑制细菌、减慢化学反应速率	酸度、碱度、有机物、BOD、色、臭、有机磷、有机氮、碳等生物有机体

1.4 水质分析的基本计算

1.4.1 基准物质和标准溶液

标准溶液就是已知准确浓度的溶液。能够用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质。

基准物质必须满足下列条件。

- ① 纯度高。杂质含量应少至不影响分析结果的准确度。一般用分析纯和优级纯试剂。
- ② 试剂的组成应与它的化学式完全相符。
- ③ 性质稳定。不易被空气氧化,不吸收空气中的 CO₂ 等。
- ④ 有较大的摩尔质量,称量时用量大,可减少称量的相对误差。

在滴定分析中,必须使用标准溶液,最后通过标准液的浓度和用量来计算待测组分的含量。

1.4.2 标准溶液浓度的表示法

1.4.2.1 物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积溶液所含溶质的物质的量,其单位为 mol/L,用符号 c 表示。例如,体积为 V (L) 的溶液中所含 A 物质的量为 n_A (mol),则该溶液的物质的量浓度为:

$$c_A = \frac{n_A}{V} (\text{mol/L})$$

或
$$n_A = c_A \cdot V (\text{mol})$$

如 A 物质的摩尔质量为 M_A (g/mol),则每升溶液中含 A 物质的质量 m_A 为:

$$m_A = n_A \cdot M_A (\text{g}) = c_A \cdot V \cdot M_A (\text{g})$$

【例 1-1】 配制 0.02000 mol/L K₂Cr₂O₇ 标准溶液 250 mL,问应称取 K₂Cr₂O₇ 多少克?

【解】 K₂Cr₂O₇ 的摩尔质量为 294.18 g/mol,则应称取 K₂Cr₂O₇ 的质量为:

$$\begin{aligned} m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \\ &= 0.02000 \times 0.25 \times 294.18 \\ &= 1.4709 (\text{g}) \end{aligned}$$

1.4.2.2 滴定度

滴定度 (T) 是指 1 mL 标准溶液相当于被测物质的克数。例如,用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定 Fe, $T(\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.005000 \text{ g/mL}$,表示 1 mL K₂Cr₂O₇ 标准溶液相当于 0.005000 g