

生活饮用水水质 检验方法

(送审稿)

1973年 北 京

目 录

化验用试剂、蒸馏水及玻璃器皿·····	1
水样的采集和保存·····	3
一、色·····	4
甲、钨钴标准比色法·····	4
乙、铬钴标准比色法·····	5
二、浑浊度 白陶土标准比浊法·····	6
三、臭和味·····	8
四、肉眼可见物·····	9
五、pH值·····	9
甲、比色法·····	9
乙、pH电位计法·····	14
六、总硬度 乙二胺四乙酸二钠容量法·····	16
七、铁 邻二氮菲比色法·····	18
八、锰 过硫酸铵比色法·····	20
九、铜 二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法·····	23
十、锌 双硫腙比色法·····	25
十一、挥发酚类 4-氨基安替比林比色法·····	27
十二、阴离子合成洗涤剂 亚甲蓝比色法·····	31
十三、硝酸盐氮 二磺酸酚比色法·····	33
十四、氟化物·····	37
甲、茜素锆比色法·····	37
乙、对磺基苯偶氮变色酸锆比色法·····	39
十五、氰化物 吡啶联苯胺比色法·····	41

十六、砷·····	44
甲、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法·····	44
乙、砷斑法·····	47
十七、硒 3,3'-二氨基联苯胺比色法·····	48
十八、汞 双硫脲比色法·····	50
十九、镉 双硫脲比色法·····	53
二十、铬(六价) 二苯碳酰二肼比色法·····	55
二十一、铅 双硫脲比色法·····	57
二十二、细菌总数·····	59
二十三、大肠菌类·····	62
甲、发酵法·····	62
乙、滤膜法·····	68
二十四、余氯·····	71
甲、邻联甲苯胺比色法·····	72
乙、邻联甲苯胺——亚砷酸盐比色法·····	74
二十五、放射性物质(另订)·····	75

附 篇

一、氨氮·····	76
甲、直接比色法·····	76
乙、蒸馏比色法·····	78
二、亚硝酸盐氮 重氮化偶合比色法·····	79
三、耗氧量 酸性高锰酸钾容量法·····	81
四、氯化物 硝酸银容量法·····	84
五、硫酸盐·····	86
甲、硫酸钡重量法·····	86
乙、铬酸钡比色法(试行)·····	88
六、碘化物 碘量比色法(试行)·····	90

化验用试剂、蒸馏水及玻璃器皿

试剂

国产试剂规格共分四级，一级为优级纯 (G.R.)，二级为分析纯 (A.R.)，三级为化学纯 (C.P.)，四级为实验试剂 (L.R.)。本检验方法中所用试剂规格，都根据实验要求作了明确规定。某些试剂易于变质，应按规定方法进行配制和保存。

所用试剂配制方法均已在各项中阐明，表 1 为几种常用酸、硷的浓度和配制成稀溶液的配方。

表 1 几种常用酸、硷的稀释配方

	盐 酸	硫 酸	硝 酸	冰醋酸	氨 水
比重(20/4°C)	1.18	1.84	1.4	1.05	0.88
浓度(克/100克)	36~38	95~98	65~68	99	25~28
当量浓度(N)	12	36	16	17	15
配制 1 升下列溶液 所需浓酸或浓硷的 毫升数：					
配制 6 N 溶液	500(1:1)	167(1:5)	375	353	400
配制 1 N 溶液	83	28	63	59	67

蒸馏水

在一般项目的测定中，配制试剂及稀释水样时，使用普通蒸馏水即可。但测定某些金属离子、酚、碘、氨等时，应使用不含上述各种物质的蒸馏水，这些蒸馏水的制备方法如下：

1. 重蒸餾水：用全玻璃蒸餾器將普通蒸餾水重蒸一次。
2. 去離子水：將普通蒸餾水通過陽離子及陰離子交換樹脂，可以去除蒸餾水中的微量金屬離子，但不能去除水中有機污染物。
3. 不含氨的蒸餾水：于每升蒸餾水中加入 2 毫升化學純濃硫酸及少量化學純高錳酸鉀，重蒸餾。
4. 不含酚及碘的蒸餾水：于每升蒸餾水中加入 1 克化學純氫氧化鈉，重蒸餾。

玻璃器皿

試劑瓶及容器：最好使用硬質玻璃。當試劑或水樣對玻璃有侵蝕性時，可改用塑料瓶。

容量瓶及移液管：最好經過校正，並按要求使用。

比色管：配制標準色列時，需使用成套的平底比色管，各管刻度應該一致。具塞比色管的口及塞子應為磨砂玻璃，並要求嚴緊。

所有玻璃器皿使用前均需徹底清洗。清洗方法可根據化驗項目的要求，採用中性合成洗滌劑、重鉻酸鉀-硫酸清潔液或硝酸、鹽酸、有機溶劑等洗滌，然後再用蒸餾水沖洗。

重鉻酸鉀-硫酸清潔液的配制方法：在 2 升硬質燒杯內，加入 100 克工業用重鉻酸鉀及 375 毫升清水，加熱溶解，冷卻後慢慢加入 600 毫升粗硫酸，並用玻璃棒不停攪拌。這樣配成的清潔液為深紅色液體，具有很強的氧化能力。此溶液變綠時，表示絕大部分高价鉻化合物已被還原為低价的硫酸鉻，不再具有氧化能力。

水样的采集和保存

水样的采集

1. 供物理、化学检验用的水样的采集方法,是根据欲测定指标决定的,水样量也根据欲测项目和指标多少而不同,在一般情况下采集2升水样,即可满足水质理化分析的需要。

采集水样的容器,以硬质玻璃瓶和塑料瓶较为适宜,一般情况两者都可应用。当水样中含有多量油类时,以使用玻璃瓶为宜;当水样中含有微量金属离子时,塑料瓶的吸附性较小。此外,塑料瓶有不易碰破和冻裂的优点。采样前先将容器洗刷干净,采样时用水样冲洗2~3次,再将水样收集于瓶中。采集自来水及具有抽水设备的井水时,应先放水数分钟,使积留于水管中的杂质流出去,然后将水样收集于瓶中。采集没有抽水设备的井水,或从江、河、湖、水库等地面水源采水时,可将采样器浸入水中,使采样瓶的瓶口位于水面下20~30厘米,然后拉开瓶塞,使水进入瓶中。

2. 供卫生细菌学检验用的水样的采集方法如下:

采样前所用容器必须按照规定的办法进行灭菌,并需保证水样在运送、保存过程中不受污染。

在取自来水水样时,先用酒精灯将水龙头烧灼消毒,然后把水龙头完全打开,放水10分钟后再取水样。取井水及江、河、湖、水库等地面水源采取水样时,应距水面10~15厘米深处取样。取样时应使用灭菌带铜链的采样器。

采取含有余氯的水样时，应在水样瓶未消毒前按每 500 毫升水样加 2 毫升计，加入 1.5% 硫代硫酸钠溶液。

水样的保存

水样采集后应尽快化验。如放置过久，则水中某些成分将会发生变化而影响结果。

供测定挥发酚类、氰化物等的水样的保存方法，各有其特殊要求，将分别在各项测定方法中详细说明。

余氯、pH 值应于采样时当场进行测定。

浑浊度、臭和味、耗氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、挥发酚类、氰化物等项目应立即进行分析。如不能立即检验，应冷藏保存。

汞、铬、锰、铁、铜、铅、锌、镉、硒、碘化物等易被吸附于瓶壁或沉淀而影响结果，故也应尽快分析。

总硬度、硫酸盐、氯化物、阴离子合成洗涤剂、氟化物、砷等项目可稍缓进行分析。

供卫生细菌学检验的水样不能久存，一般从取样到检验不应超过 2 小时；条件不允许时，应放冰箱中保存，但也不应超过 4 小时。

一、色

通常用铂钴标准比色法测定水的色度。如无氯铂酸钾时，可改用铬钴标准比色法。

甲、铂钴标准比色法

用氯铂酸钾和氯化钴溶液配成标准色列，与水样进行比较。规定相当于 1 毫克铂在 1 升水中所具有的颜色称为 1 度，

作为色度单位。

仪器

1. 50 毫升具塞比色管

2. 离心机

试剂

鉑鉍标准溶液: 称取1.2456克化学纯氯鉑酸鉀(K_2PtCl_6)及1.0000克化学纯氯化鉍($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), 溶于100毫升蒸餾水中, 加入100毫升化学纯浓盐酸, 然后用蒸餾水稀释至1,000毫升。此标准溶液的色度为500度。

步骤

1. 取50毫升透明的水样, 置于比色管中。

2. 如水样色度过大, 可少取水样, 用蒸餾水稀释后比色。

3. 如水样浑浊, 可将水样放置澄清或用离心机沉淀, 取上清水样进行比色。

4. 另取比色管11支, 分别加入鉑鉍标准溶液0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5及5.0毫升, 加蒸餾水至刻度, 混合均匀, 配制成0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45及50度的标准色列, 可长期使用。

5. 将水样与鉑鉍标准色列进行比较。如与标准色调不一致时, 则为异色, 可用文字描述。

计算

$$\text{色度(度)} = \frac{\text{相当于鉑鉍标准溶液用量(毫升)} \times 500}{\text{水样体积(毫升)}}$$

乙、铬钴标准比色法

用重鉻酸鉀和硫酸鉍配成标准色列, 与水样进行比较。

色度单位同甲法。

仪器

同甲法。

试剂

1. 鉻鉈标准溶液：称取 0.0438 克分析纯重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 及 1.0000 克分析纯硫酸鉈 ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)，溶于少量蒸餾水中，加入 0.5 毫升浓硫酸，用蒸餾水稀释至 500 毫升。此溶液色度为 500 度。

2. 稀盐酸溶液：取 1 毫升化学纯浓盐酸，加至 1 升蒸餾水中。

步骤

1. 鉻鉈标准色列的配制：取 50 毫升比色管 11 支，分别加入鉻鉈标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 及 5.0 毫升，加稀盐酸溶液至刻度，混合均匀，配制成色度为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 及 50 度的标准色列。

2. 其他测定步骤同甲法。

计算

同甲法。

二、浑 浊 度

白陶土标准比浊法

相当于 1 毫克白陶土在 1 升水中所产生的浑浊程度作为一个浑浊度单位，用度表示。将水样与浑浊度标准液进行比较。

仪器

250 毫升具塞无色玻璃瓶

100 毫升具塞比色管

试剂

浑浊度标准原液：称取约 3 克纯白陶土，置于玛瑙乳钵中，加入少量蒸馏水，充分研磨成糊状，移入 1 升量筒中，加蒸馏水至刻度，充分搅拌后，静置 24 小时，用虹吸法弃去表面 5 厘米水层，收集约 500 毫升中间层水液于瓶中。取此悬浊液 50 毫升，置于恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，放入 105℃烘箱内烘 2 小时，称重，继续烘到恒重。求出每毫升悬浊液中含有白陶土的重量（毫克）。

吸取含 250 毫克白陶土的悬浊液，置于 1 升容量瓶中，加蒸馏水至刻度，振摇混匀，即得浑浊度为 250 度的标准液。

步骤

浑浊度 10 度以上的水样：

1. 取浑浊度 250 度的标准液 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 及 100 毫升，置于 250 毫升容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，振摇混匀后移入 250 毫升具塞玻璃瓶中，即得浑浊度为 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 及 100 度的标准液。每瓶中加入 1 克氯化汞以防菌类生长。将瓶塞塞紧以免水分蒸发。

2. 取 250 毫升水样，盛入同样大小、内径一致的玻璃瓶中，将水样与浑浊度标准液振摇均匀，同时从瓶侧观察同一目标（如报纸铅字或划有黑线的白纸等），根据目标清晰程度，选出与水样所产生的视觉效果相近的标准液，求得水样的浑浊度。

水样的浑浊度超过 100 度时，可用蒸馏水稀释后测定。

浑浊度 10 度以下的水样:

1. 取 100 毫升比色管 11 支, 分别加入 100 度的浑浊度标准液 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 及 10.0 毫升, 各加蒸馏水稀释至 100 毫升, 混匀, 即得浑浊度为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 度的标准液。

2. 取 100 毫升水样, 置于同样规格的比色管中, 与浑浊度标准液同时振摇均匀, 并进行比较, 比较时由上往下垂直观察。

计算

浑浊度结果可于测定时直接读取, 不同浑浊度范围的读数精度要求如下:

浑浊度 1~10 度	记录至 1 度
10~100	5
100~400	10
400~700	50
700 以上	100

三、臭 和 味

原水的臭和味

取 100 毫升水样, 置于 250 毫升三角瓶中, 振荡后从瓶口嗅水的气味。用适当词句描述, 并按六级记录其强度。

与此同时, 取少量水放入口中 (不要咽下去), 尝尝水的味道, 加以描述, 并按六级记录强度。原水的水味检定只适用于没有流行病学危险的水样。

原水煮沸后的臭和味

将上述三角瓶内水样加热至开始沸腾, 立即取下三角瓶,

按上法记录水臭，稍冷后尝味。用适当词句描述其性质，并按六级记录其强度。

表 2 臭和味的强度等级

等 级	强 度	说 明
0	无	无任何臭和味。
1	微弱	一般饮用者甚难察觉，但嗅、味觉敏感者可以发觉。
2	弱	一般饮用者刚能察觉。
3	明显	已能明显察觉。
4	强	已有很显著的臭味。
5	很强	有强烈的恶臭或异味。

四、肉眼可见物

将水样摇匀，直接观察，记录。

五、pH 值

pH 值是水中氢离子浓度倒数的对数值。

pH 值的测定可采用比色法和 pH 电位计法二种。前法简单易方便，但干扰因素较多。后法准确。

甲、比 色 法

一种指示剂在一定的 pH 范围内，由于 pH 的差别而显示不同的颜色。在标准缓冲液中加入指示剂，以显示的颜色为标准，并于水样中加入相同的指示剂，显色后同标准色列比

较，即可测得水样的pH值。

水样带有颜色、浑浊或含有较多的氧化剂、还原剂、游离氯时，均有干扰。

此法误差小于0.2 pH单位。

仪器

1. 安瓿瓶，内径15毫米，长约60毫米，无色中性硬质玻璃制成。

2. pH比色架，如图1

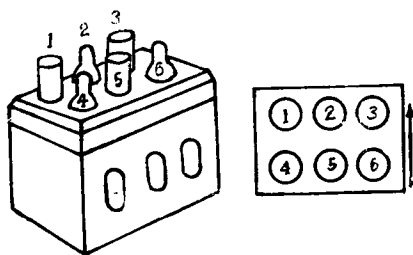


图1 pH 比色架

3. 玛瑙乳钵或瓷乳钵

4. 比色管，内径15毫米，高约60毫米的无色中性硬质玻璃管，玻璃质量及壁厚均与安瓿管一致。

试剂

配制缓冲溶液所用的蒸馏水，均应煮沸15分钟以除去二氧化碳，冷至室温备用。

1. 0.1M磷酸二氢钾溶液：将分析纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)置于110°C烘箱内干燥，称取13.616克，溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升，静置4天后，倾出上层澄清液，装于清洁瓶中，所配成的溶液应对甲基红指示剂呈显

著红色，对溴酚蓝指示剂呈显著紫蓝色。

2. 0.1M 硼酸及 0.1M 氯化钾混合溶液：将分析纯硼酸用乳钵磨碎后，放入盛有氯化钙的干燥器中，24 小时后取出，称取 6.202 克，另外称取 7.456 克干燥的分析纯氯化钾，共同溶解于蒸馏水，并稀释至 1,000 毫升。

3. 0.1000N 氢氧化钠溶液：称取 30 克分析纯氢氧化钠，溶于 50 毫升蒸馏水中，倾入 150 毫升三角瓶内，冷却后用橡皮塞塞紧，静置 4 天以上，使碳酸钠沉淀，轻轻吸取上清液约 7.5 毫升，用蒸馏水稀释至 1000 毫升。此溶液浓度约为 0.1N，其精确浓度可用苯二甲酸氢钾标定，方法如下：

取分析纯苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)，在 105°C 烘箱内烘至恒重，准确称取 0.5 克左右，共称三份，分别置于 250 毫升三角瓶内，加入 100 毫升蒸馏水，使苯二甲酸氢钾完全溶解，然后加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠溶液滴定至淡红色不褪为止，滴定时应不断振摇，但滴定时间不宜太久，以免空气中二氧化碳进入溶液而引起干扰。标定时需同时作一空白滴定，并从滴定苯二甲酸氢钾所用的氢氧化钠溶液中减去此数值，按下式求出氢氧化钠溶液的精确浓度：

氢氧化钠的当量浓度 (N)

$$= \frac{\text{苯二甲酸氢钾(克)} \times 1,000}{\text{氢氧化钠溶液(毫升)} \times 204.229}$$

根据求得的氢氧化钠当量浓度，按照下式，算出配制 0.1000N 氢氧化钠所需原液体积，并用蒸馏水稀释至所需体积：

稀释后体积 (毫升) $\times$ 0.1000

$$= \text{原液的当量浓度} \times \text{原液体积(毫升)}$$

4. 溴百里酚蓝 (B. T. B.)指示剂: 称取 0.1 克溴百里酚蓝 (溴麝香草酚蓝), 置于玛瑙乳钵中, 加入 16.0 毫升 0.01N 氢氧化钠溶液, 研磨至完全溶解后, 用不含二氧化碳的蒸馏水稀释至 250 毫升, 此指示剂适用的 pH 范围为 6.0~7.6。

5. 酚红 (P.R.) 指示剂: 称取 0.1 克酚红, 置于玛瑙乳钵中, 加入 28.2 毫升 0.01N 氢氧化钠溶液, 以下操作同前, 此指示剂适用的 pH 范围为 6.8~8.4。

6. 百里酚蓝 (T.B.) 指示剂: 称取 0.1 克百里酚蓝 (麝香草酚蓝), 置于玛瑙乳钵中, 加入 21.5 毫升 0.01N 氢氧化钠溶液, 操作同前, 最后用蒸馏水稀释至 250 毫升。此指示剂适用的 pH 范围为 8.0~9.6。

7. 酚酞指示剂: 称取 0.5 克酚酞, 溶于 50 毫升 95% 乙醇中, 再加入 50 毫升蒸馏水, 滴加 0.01N 氢氧化钠至指示剂溶液呈现极微红色。

步骤

1. 标准色列的制备: 按照表 3-1 及 3-2 所列用量, 将 0.1M 磷酸二氢钾溶液或 0.1M 硼酸与 0.1M 氯化钾混合液, 同 0.1000N 氢氧化钠溶液加以混合, 配制成各种 pH 的缓冲溶液。

取 10 毫升配成的各种缓冲液, 分别置于安瓿管中, 向 pH 6.0~7.6 的缓冲液中各加 0.5 毫升溴百里酚蓝指示剂, 向 pH 7.0~8.4 的缓冲液中各加 0.5 毫升酚红指示剂, 向 pH 8.0~9.6 的缓冲液中各加 0.5 毫升百里酚蓝指示剂, 用喷灯迅速封口, 然后放入铁丝筐中, 将铁丝筐架在沸水锅内 (沸水锅不要加盖), 消毒 30 分钟, 每隔 24 小时一次, 共消毒三次, 置于暗处保存。

表 3-1 标准缓冲溶液的配制

pH值	0.1M磷酸二氢钾溶液 (毫升)	0.1000N氢氧化钠溶液 (毫升)	用蒸馏水稀释后的总体积(毫升)
6.0	50	5.6	100
6.2	50	8.1	100
6.4	50	11.6	100
6.6	50	16.4	100
6.8	50	22.4	100
7.0	50	29.1	100
7.2	50	34.7	100
7.4	50	39.1	100
7.6	50	42.4	100
7.8	50	44.5	100
8.0	50	46.1	100

表 3-2 标准缓冲溶液的配制

pH值	0.1M硼酸与0.1M氯化钾混合液 (毫升)	0.1000N氢氧化钠溶液 (毫升)	用蒸馏水稀释后的总体积(毫升)
8.0	50	3.9	100
8.2	50	6.0	100
8.4	50	8.6	100
8.6	50	11.8	100
8.8	50	15.8	100
9.0	50	20.8	100
9.2	50	26.4	100
9.4	50	32.1	100
9.6	50	36.9	100

2. 比色：取 10 毫升澄清的水样，置于比色管中，加入 0.5 毫升指示剂（指示剂种类与标准色列相同），混合均匀

后，放入比色架的5号孔内。另取2支比色管，各加入10毫升水样，插入1号及3号孔内。再取标准安瓿管2支，插入4号及6号孔内。在2号孔内放入一支蒸馏水管。从比色管前面观察，记录与水样相近似的标准安瓿管的pH值。

乙、pH 电位计法

以玻璃电极和饱和甘汞电极为两极，在25℃时，每相差1个pH单位时，产生59.1毫伏的电位差，在仪器上直接以pH的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

水的色度、浑浊度、胶体微粒、游离氯、氧化剂、还原剂以及较高含盐量对玻璃电极的干扰影响都比较小；但在硷性溶液中（pH大于9.5），当有大量的钠离子存在时，会产生很大误差，使读数偏低，通常称之为“钠差”。

仪器

pH 电位计

试剂

下列试剂均需用不含二氧化碳的蒸馏水配制。配成的溶液应贮存在塑料瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定1~2个月。

1. 缓冲液甲：称取10.21克在110℃下烘干的分析纯苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ），溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升，此溶液的pH值为4.0左右。

2. 缓冲液乙：称取3.40克在110℃下烘干的分析纯磷酸二氢钾和3.55克分析纯磷酸氢二钠，溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升。此溶液的pH值为6.9左右。

3. 缓冲液丙：称取3.81克分析纯硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升。此溶液的