

蘇聯地質保礦部

全蘇水文地質工程地質科學研究所

化学分析及光譜分析 用天然水樣的采取 及保管暫行規範

Ю. П. 麥德維傑夫編

地質出版社

苏联地質保礦部
全苏水文地質工程地質科学研究所

化学分析及光譜分析
用天然水样的采取
及保管暫行规范

編者：Ю. П. 麥德維傑夫
參加者：Л. А. 彼特罗帕弗洛夫斯卡婭和
Э. В. 古夏茨卡婭

地質出版社

1956·北京

ВЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ГИДРОГЕОЛОГИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ
ГЕОЛОГИИ (ВСЕГИНГЕО) МИНИСТЕРСТВА
ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР

ВРЕМЕННЫЕ УКАЗНИЯ
ПО ОТБОРУ И ХРАНЕНИЮ ПРОБ
ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО И
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗОВ

Ю. А. Медведз
В Участии Л. А. Петропавловская
Э. В. Гусяцкая
ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ

本规范为地质保藏部系统的水化学实验室工作人员主编，可作为采取与保管化学分析及光谱分析用天然水样的指南。書中扼要地闡明了用各种方法測定化学成分时，所需水的数量，以及准备器皿、采样、封瓶、編錄和送往实验室的方法。

本書能給化学实验室及水样采集人員在工作中帶來很大方便。

化学分析及光谱分析
用天然水样的采取及保管暂行规范

編者 Ю. Л. 麥德維傑夫
譯者 李志賢
出版者 地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可証出字第零伍零号

發行者 新華書店
印刷者 地質印刷厂

北京廣安門內教子胡同甲32号

編輯: 刘大有 技術編輯: 石志 校对: 洪梅玲
印数(京)1-5,250册 1956年11月北京第一版
开本31"×43" 1/32 1956年11月第一次印刷
字数16,000字 印張 3/4
定价(10)0.13元

目 錄

緒言	4
一、天然水的化学分析种类及分析用水的数量	6
二、化学分析水样的采取規則	8
A. 采样的一般規則	9
B. 根据水文地質条件及研究对象的特点進行采样的規則	11
B. 特殊水样的采取規則	15
三、化学分析水样的保管規則	16
四、光譜分析水样的采取及保管規則	19
光譜分析用的固形物之提取	19
参考文献	21
附件	23

緒 言

本規範系為地質保礦部系統的水化學實驗室的工作人員而編制，並可作為採取與保管化學分析和光譜分析用的天然水樣的暫行指南。

採用正確的採樣方法以及從採樣起至開始分析止很好地保管樣品，是分析結果能以正確反映水中測定成分真實含量的必要條件。

以前，地質保礦部系統的實驗室在這方面進行的工作都是以各種指南中所談到的零星材料為根據，因而分析結果的質量不高。

由於在化學分析及光譜分析所用水樣的採取及保管方面缺乏統一條例，而這些分析的結果對於說明調查地區的水化學特點又有很大的實際意義，因而有必要出版本暫行規範。

本暫行規範系根據已發表的有關實驗工作的文獻資料（見參考文獻）以及全蘇水文地質工程地質科學研究所水化學實驗室的工作中所積累的大量實際資料編寫而成，其中扼要地闡明了用各種方法測定化學成分時所需水的數量以及準備器皿，採樣，封瓶，編錄，和往實驗室送樣的方法。

水樣的封存問題要根據水中測定組份的穩定程度加以研究，並且所涉及的只是一些可以使所採水樣保持原來化學成分的最適當最常用的方法。

這些問題也是為了對樣品進行光譜半定量分析並顧及到這個分析的应用特點而提出的。

鑑於缺少有關上述問題的文獻，在這裡只根據全蘇水文地質工程地質科學研究所光譜實驗室在工作中所積累的實際

資料，對光譜分析用水樣的採取，保管及蒸發的暫行規範加以研究。

本規範應交地質部系統的工作人員進行廣泛的討論，以便修改和補充並根據各方面的建議編制採取和保管分析用水樣的統一條例。

一、天然水的化学分析

种类及分析用水的数量

应测定含量的各种组份系根据水化学工作的任务及水样分析所要求的准确度来鉴定的。

1. 为了全面地了解水的化学成分，需要进行测定：物理性质、pH、游离 CO_2 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_2^- 、耗氧量、 H_2S^* 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{R}_2\text{O}_2^{**}$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_2 、固形物，并计算：总硬度，碳酸盐硬度及非碳酸盐硬度，侵蚀性 CO_2 ，总矿化度等。

这种分析，在后面的叙述中我们将称它为化学全项分析。

2. 为了全面地了解水的化学成分，需要测定：物理性质、pH、游离 CO_2 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、耗氧量、 H_2S 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_2 、固形物和计算： K^+ + Na^+ ，总硬度，碳酸盐硬度及非碳酸盐硬度，侵蚀性 CO_2 ，总矿化度（根据送样者的要求，上述组份中的某些组份可以不进行测定）。

这种分析我们将称它为化学简项分析。

3. 为了初步了解水的化学成分，需要用列考尼可夫野外实验室测定各组份的物理性质，pH、游离 CO_2 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 H_2S 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_4^{2-} 、 Cl^- ，和计算： K^+ + Na^+ ，总硬度，碳酸盐硬度及非碳酸盐硬度，侵蚀性 CO_2 ，总矿化度（根据送样的要求，上述组份中的

*发现有 H_2S 味时作定量。

**只有矿化水或含铁很多的水作定量。

某些組份可以不測定)。

这种分析我們在后面將它称为野外分析。

4. 由于研究的任务，要求对其他較少見的元素進行測定，如做为全項分析或簡項分析的补充用水（測定 Br^- 、 F^- 、 I^- 、 H_2PO_4^- ）或者做为单独的水样專門用來測定所提出的組份（ Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 及其他等）。

这种分析在下面的叙述当中我們將称为特殊項目的化学分析。

分析用水的数量取决于：

1. 分析要求的准确度，2. 水的礦化程度，3 分析的詳細程度或分析种类。

对分析的詳細程度及准确度要求愈高，水样体積亦应愈大，而且實驗室用的弱礦化水較強礦化水要多。分析人員应会同水文地質人員尽早地弄清分析用水的測定項目以及对分析的要求。根据这个來选择最适当的方法并标出分析用水的数量。必須指出，样品的体積至少应超过各項測定所需水的体積总和的20—30%，以便儲存一些水，作反工測定之用。

分析用水的数量可作如下規定（見表）。

分析种类	需 水 数 量 (立升)		
	礦化程度高(固形物在150毫克/立升以上)	礦化程度中等(固形物500—150毫克/立升)	礦化程度低(固形物在500毫克/立升以下)
全項分析	1.0	1.5	2.0
簡項分析	1.0	1.5	1.5
野外分析	0.5	0.5	0.5

为了用極譜法定 Zn 和 Pb 及甲二乙基二氨基甲羟碳酸

鈉*，比色法定Cu分析用水不得少于1.5立升。

用陽离子化法，随后再用比色法（瑪麗妮娜法）測定Mn时，分析用水应为0.5—1.0立升。

二、化学分析水样的采取規則

化学分析用的天然水的采样工作是研究工作的極其重要的一部分。对比各項測定結果可以發現許多分析誤差并予以糾正。但是，在取样时所發生的錯誤則往往發現不了，因而也无法糾正。

必須指出，当地下水流出地表时，其周圍环境發生激烈的变化，气体（首先是 CO_2 ）逸出，某些溶解物被空气中的氧所氧化（例如 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ），因而使pH也發生变化。

这些作用会使許許多多組份从溶液中沉淀下來，以致地下水的化学成分也發生变化，地下水离开出露地表的地方越远，这些作用的影响也越大。

在地面蓄水的地方水的表層变化最大。

鑽井，水井和淺井里的停滯水中，除了去瓦斯作用外，还可能發生其他一些重大变化，使鹽分有所改变。

由于水的化学成分及其与圍岩互相作用的时间的关系，在一般条件下，地下水所不能溶解和淋濾的一些化合物和元素也开始溶解和自岩石中淋失。坑道里有机物的污染作用会引起去硫作用，并随之引起 SO_4 、Co、Mg、 CO_2 的含量以及pH值發生变化。

由于礦化程度不同，往往同一含水層的地下水具有分層性。例如，淺成潛水的上層礦化程度較強，这是由于蒸發作用对其化学成分影响的結果。

* 根据气味定量。

分析用水的采样方法必須能最大限度地保持分析用水原來的鹽份和气体成分，并且保證不使样品含有偶然性的元素（污染、停滯及其他等）。

A. 采样的一般規則

1. 器具，瓶塞潔淨及密封是采水样的主要条件之一。

(1) 采样用的玻璃瓶应当用100%的鹽酸溶液，次氯酸鈣以及熱肥皂水之中的任何一种溶液或用河里的淨石英砂洗淨。

取样瓶按上述方法之一处理后，应先用普通水洗滌，然后再用蒸餾水洗滌二次并用潔淨的橡皮塞或軟木塞塞好。

禁止把样品放置到原來保存試剂的器皿里。各取分析水样的瓶子是塞封好的并且繫有扎標籤的繩子的干淨瓶。

(2) 水样应密封，为此应当用橡皮塞和絨狀軟木塞緊地塞往瓶口。使用帶毛玻璃塞的瓶子时，应預先檢查瓶塞是否漏水。

軟木塞应以蒸餾水煮，橡皮塞則应以10%的苏打水煮，然后用水，100%的鹽酸溶液，再用水洗滌并以蒸餾水洗滌数次。

絕對禁止使用木塞，紙塞，玉蜀黍棒子塞以及用刀修过的橡皮塞和軟木塞堵塞瓶口。

2. 取样前，至少应用分析用水洗滌瓶和塞三次。

3. 在玻璃瓶裝滿之前，最好用放到瓶底的玻璃管从瓶子里將所取的水放出一点來。如准备測定水样中有气体，則玻璃管一定要放到瓶底。

水应徐徐灌入瓶中，不使發出潺潺的声音，以便逐步地將瓶中的空气排出。

4. 采水样时，不得把器皿完全裝滿，瓶塞下面必須留 5—10 毫升的空隙，否則，当周圍介質温度改变时，瓶塞可能被挤掉。

5. 所采水样必須仔細封盖好，使用軟木塞时，必須封上門捷列夫油灰或者火漆。但如果所采水样，为了測定 Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Pb^{2+} 等，則不要封門捷列夫油灰或火漆，以免起瓶塞时弄髒水样。在此种情况下，可用裹上干淨的破布条的橡皮塞將瓶塞緊。

6. 作化学全項分析与簡項分析的水样应至少采兩瓶。

7. 如果嚴格遵守采样的一切規則，則檢查分析水样应同基本分析水样同时采取。

为了檢查同一水点的化学測定之准确度不得在一天內的不同時間或經過几天之后采样。

8. 所采的每个水样都备有标籤（見附件表 1），标籤需要叠起來，外面包上一層紙（以免浸湿和弄髒），然后繫在瓶嘴上。采样后应立即填寫标籤并將之繫在瓶上，以避免取自不同水点的水样編錄中的混乱現象。

表 1（水样标籤）經全苏水文地質工程地質科学研究所提出并為地質保藏部 1951 年 3 月 1 日批准（第 113 号命令）。

水样标籤是送往分析的每份水样之必要附件。表的上半部由送样者填寫，實驗室代表將之裝訂成一个專門的冊子，保存在實驗室里；表的下半部由實驗室的代表填寫（收到水样后馬上填寫），沿截綫撕下來，在其面上标明水样的化驗編号，并將之交与送样者。

本表包括利用分析結果的人和分析人員均应了解的一些起碼的內容。

Б. 根据水文地質條件及研究對象的特点 進行采样的規則

根据水文地質条件及研究对象的特点可以利用某些裝置或特殊的仪器，以不同的方法采取水样。

1. 取泉水及露天貯水处（河流，湖泊等）的水样时，如采样深度不大（0.5—1.0公尺），可不用任何裝置，直接將水样置入容器內。此时：（1）应在岩層有水出露的地方，水流最匯集的地方采水样；如采样前清理水泉，則必須待水已澄清流量穩定之后方能采分析水样；（2）应注意，盡量讓水徐徐（不使發出潺潺的声音）地注入瓶內，并且使之不要帶有岩石的顆粒，植物碎塊及其他机械包体。

当水流相当急时，可以用玻璃漏斗接上膠皮管的方法来采样。这个方法的要点參看圖1便一目了然。

2. 在沼澤地，必須由湿地的最深处，尽可能在背蔭的地方，从水柱中央采水样，并且不要帶有浮在面上的薄膜及底部和边部的淤泥。最好是在可以推測地下水流量的地方采样。

3. 在裝有抽水机的水井里取水样之前，应用10—15分鐘

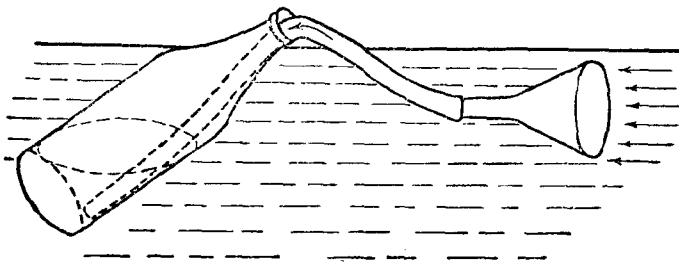


圖 1

的時間將水管道內停滯的水抽出。

然後，把膠皮管接在抽水機壓力管上的水籠頭上，膠皮管的另一端放在瓶底上。同時，讓水從邊上向外流片刻，使瓶里的水更換數次。

在未裝抽水機的水井里采水樣時預先可以不進行抽水。但最好自水柱的中部取水樣。

如果水井或鑽井中的水位距地面很近，則適于使用假水深測量器（圖 2）。

假水深測量器就是用橡皮塞封好的三嘴玻璃瓶。溫度計通過中間瓶嘴的塞而被放入瓶內，一邊瓶嘴與摺成直角的玻璃管 A 相連。玻璃管的上端安有帶夾子的膠皮管 a，另一邊的瓶嘴通進玻璃管 b，並且一直通到瓶底。將這個管的上

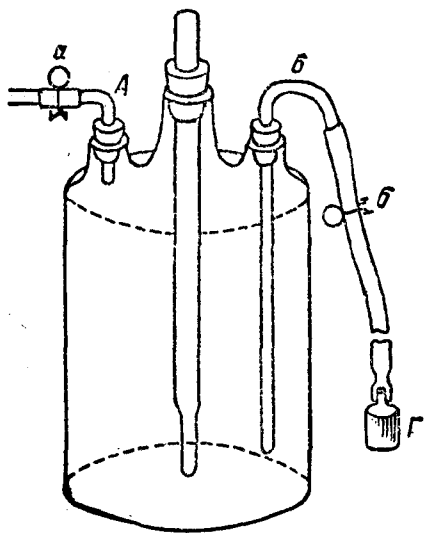


圖 2

端摺弯并安上帶夾子的長膠皮管 6。膠皮管的上端固定上一個小 (100—150克) 重錘 Γ，管上標上米數，以便在把帶重錘的膠皮管放進水時測出膠皮管的伸長情況。

采水樣的方法如下。將帶重錘的膠皮管的一端放到所需之深度，放開夾子并用專門的抽氣機由短管抽空氣。水就由長管流入瓶內；當裝入所需之水量時，閉上夾子。用三股水洗滌玻璃瓶。此後，全瓶裝滿。所取的水樣用下面的辦法裝到分析瓶里。取下長膠皮管并用一段膠皮管將被管 6 為長的玻璃管接在管 B 上。將虹吸管一端放到底，使水經過所產生的虹吸管進入玻璃瓶。

4. 豎井水樣的採取方法應與水井相同，但預先一定要儘可能從豎井水位中抽出 1—2 個體積的水。

踏勘時，如果豎井的水中沒有明顯的停滯現象，則預先不必抽水便可直接采水樣。

5. 從規定的深度自深水井，鑽井以及地面貯水處采水樣時，可採用西蒙諾夫採樣器 (圖 3)。西蒙諾夫採樣器由四部分組成，即重錘 A，閘門 B，塗橡膠的套管的 B 及重錘 (塞) Γ。採樣時須用細綱繩將重錘 A 放入鑽井 (水井、貯水處等)，一直沉到所需之深度。

放重錘時，須用手把住套在綱繩上的套管 B。然後把套管放下去，套管就自由地順着綱繩下沉，到達重錘後，就牢固地坐到重錘上，同時將所需深度的水樣圈住。繼套管之後，放下重錘 Γ，使之蓋在採樣器的上部並將採樣器從上面封住。用綱繩將以此種方法取得的水樣提到地表並將閘門 B 與放到瓶底的膠皮管接在一起，於是水樣便經過閘門而被分裝到瓶里。

6. 由自噴井中采水樣時，水樣須直接從噴出的水流上

取，并且尽可能要距离井口近一些。如果自噴井裝有帶水龍頭的水管道，則采样前必須將水管里的水放出去。

7. 在取非自噴井與非生產鑽井的分析水樣之前，必須抽出井內水柱體積的1.5—2.0水。

8. 開鑿專門采样鑽井應盡量不使水沖。待停鑽並且井內水位固定以後再從采样鑽井中采水樣。從用水沖的鑽井采水樣時，必須先進行抽水，直到化學成分達到穩定的時候為止。化學成分的穩定程度可以根據任何一種礦化組份（如 Cl^- ）的定期測定來確定，因為這種組份的含量在沖洗水和含水層的水里截然不同。

9. 在露天采礦場和淹沒的坑道里一般應在距水面2—3公尺深的地方采样。為了避開上部的受除瓦斯作用及蒸發影響的水層，這是很必要的。最好在有采样坑道或露天采礦場揭露的地下水出露的各壁附近取樣。這些地方可用測定水溫的辦法來確定。當氣溫較高時，這些地方的溫度最底，當氣溫較低時，這些地方的溫度最高。知道坑道里的地下水的溫度，就能夠更準確地確定這些地方。

10. 在豎井，水平坑道，沿脈，石門等坑道中，如前所述，必須直接在岩層有水出露的地点附近，用帶膠皮管的玻璃漏斗（見B節圖1），于水流最匯集的地方采水樣。采水樣時最好使用插板過濾

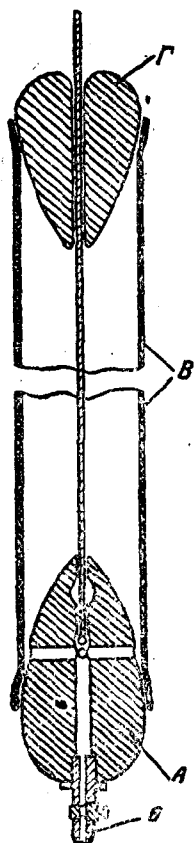


圖 3

器。为了防止过滤器引起剧烈的局部变化，只能在采样时才开放过滤器的水流，而且只能在水流的流量较稳定并且水完全变透明以后采样。

11. 如果直接或用插板过滤器自同一个坑道的不同深度处采水样，则预先必须进行抽水，并从最浅的地方开始采水样。

如果进行长时间的抽水，仍然不能除掉岩石颗粒则必须采两瓶水样。一瓶是未过滤（或澄清）的水样，用以测定不稳定的组份：pH， NO_2^- ， NO_3^- ， NH_4^+ ，游离 CO_2 ， Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， H_2S ，耗氧量等，另一瓶是过滤（或澄清）过的水样，用以测定较稳定的组份： Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， SO_4^{2-} ， Cl^- 等。

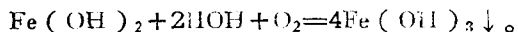
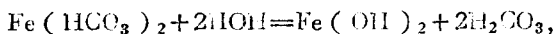
分析水如果经过澄清（或过滤），在前面所讲过的水样标籤上必须注明，以便在分析时考虑到这一因素。

B. 特殊水样的采取规则

为了测定组成较稳定化合物的不稳定组份有时须采特殊水样。

1. 测定氧化亚铁及氧化铁的水样。

地下水中的铁往往呈二价碳酸铁而存在。它很容易被空气中的氧所氧化，变为氢氧化物而沉淀下来。



(1) 为了防止氧化亚铁氧化及氢氧化铁沉淀，采特殊水样时，每升水要加入 2 毫升 25% 的 H_2SO_4 。

(2) 对淡水来说采用 D. C. 石德洛夫斯卡娅-欧伏琴尼柯娃的方法可使铁稳定。这个方法就是往水里加 $\text{pH} = 4$ 的醋酸缓冲剂，这种缓冲剂可以防止 Fe^{2+} 氧化并能够进一步

測定出天然水中所含的各種形態的鐵。穩定操作就是把水樣裝入帶毛玻璃塞或橡皮塞的玻璃瓶里，加醋酸緩衝液，其數量為每 100 毫升水 3—5 毫升的醋酸緩衝液。

(3) 為了使含有大量鐵的水，以及酸性水和礬性水中的鐵穩定，每升水加 10 毫升硫酸 (1:1) 和 1—1.5 克亞硫酸銨。

pH \approx 4 的醋酸緩衝液是以 1 N 醋酸钠溶液和同體積的 5.5 N 醋酸混合而成，其製備方法如下：

(a) 將 68 克醋酸钠溶于 500 CC 的蒸餾水中 (1 N 醋酸钠溶液)；

(6) 5.5 N 醋酸係由將較濃的醋酸稀釋而成 (將 310 毫升冰醋酸用蒸餾水稀釋到 1 升)。

注：在水樣標籤上的第六欄中須註明水樣的酸度或根據石德洛夫斯卡姬法所加試劑的數量。

2. 測定銅，鉛，鋅的水樣。採樣時，應在每升要分析的水中加 5 毫升 HCl (1:1) 以使水酸化，並且水中不得含有岩石顆粒。所採水樣不必進行澄清和過濾。鹽酸應預先檢查其組份含量。

3. 為了測定 Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， NH_4^+ ， NO_3^- ，毫氧量和 SiO_2 ，應適當地用硫酸保持水。每升水加二毫升 25% 的硫酸，硫酸預先應檢查過其中組份含量。

三、化學分析水樣的保管規則

如果採樣方法正確並且將水樣密封，則水樣的保管規則應當決定於測定組份在時間上的穩定性及周圍環境對於能引起測定的離子濃度發生變化的化學反應進行程度的影響。