

54.61

233

0607

大學用書

水之分析

仇鐵儔編著

張克忠校閱



上海中華書局出版

13.2.2

0236

物理化學

大 學 用 書

水 之 分 析

仇 鐵 儔 編 著

張 克 忠 校 閱

上 海 中 紅 書 局 出 版

CHc3

25 K.

P. 76

售價 8,500

版權所有

不准翻印

書 名	水 之 分 析
編 著 人	杭 鐵 儁
校 閱 人	張 克 忠
出 版 人	盛 際 唐

責任編輯：錢 震 之

校 對：曹 洪 琛

1951 年 12 月發排(同庚)

1952 年 3 月付印(洪興)

1952 年 3 月初版

上海造 1—2000 冊

出 版 者

中 外 書 局

上海中山東一路十八號

經 售 處

外埠分局及全國各大書局

序

在天津南開大學化學工程學系任教工業分析數年，曾編寫了幾章工業分析的講義；數年來爲了配合國內工業的需要及講課的學時曾一再刪改。去年，國內各工業部門函索該講義者甚多，當時因選該課程之同學稍多而學校油印條件較差，講義印出有限，故未能一一寄贈。今夏，利用暑假期間曾將該數章講義再作校閱之工作，並請系主任張克忠教授指正，分印成單行本出版，藉此可解決工業部門之需要又可減輕讀者之負擔現已編就者計有水之分析，油脂之分析，煤之分析，氣體之分析及酸鹼肥料之分析等五冊；今後如有需要，尙擬編著五金之分析，礦物之分析及農產品之分析三冊。本冊之編著工作蒙張克忠教授之指正及李寶鉅、姚玉英兩先生幫忙之處甚多，致此鳴謝。至書文中如有失當之處尙望讀者同志予以指正。

杭鐵儒 一九五一年九月

國立南開大學化學工程學系

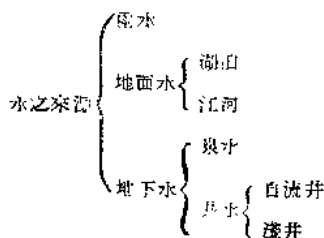
目 錄

一	緒論.....	1
二	試樣之採集.....	4
三	分析方法——物理分析.....	6
四	化學分析.....	9
五	化學分析比色法.....	52
六	水內致病細菌之檢查.....	63

一 緒 論

水在工業上應用最廣，或利用之以推動機械，或利用之以傳遞熱量，或利用之以溶解他種物質，藉其借助與另一物質起作用。惟以其為多種物質之良好溶劑，其中雜質定必甚多，因之影響其應用，故必慎為分析選擇，使應用時得呈良好之結果。

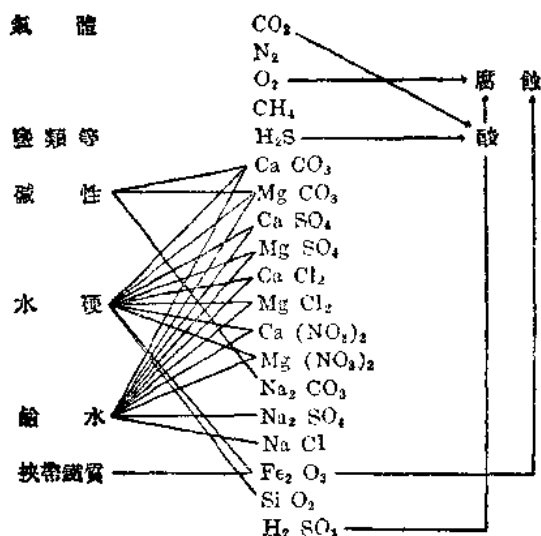
水之來源 水中多挾雜何種物質，常與其來源有關，表列如次，依次論之。



如上所述，水為多種物質之良好溶劑，故欲得純水幾不可能，雨水雖云較純，然常為大氣中之氣體所飽和，並伴有有機或礦質固體。此種物質，係於雨水下降時在具煙灰及風塵空中掠得，依理論推判，雨滴之形成，亦係藉空中之塵粒為組成核心，因之亦絕非純水。

水在地面上或在深窪之處，均可將土壤或岩石中多種物質溶去，較深之井水恆比地面水含溶解物質為多，因其穿鑿多種岩石所致。一般說來，在多花崗岩，沙岩，及陶土區域中之水，較在多石灰石區域之水所含溶解礦質為少，較土壤鬆肥之地更少。山中之水常甚清澈，即因其與土壤幾不接觸之故。除礦質溶解外，水尚可攜帶大量懸浮物質，諸如砂砂，陶土，及有機質等，此等物質在江河，湖泊，及溪流中含量甚多。

天然水中通常所含雜質 天然水中所含雜質通常可列為下表，然並非在同一水中可容含全體物質，如硫酸絕不可能與碳酸鈣同時存在，亦不可能在含有硫酸鈣之水中同時復有碳酸鈉存在。

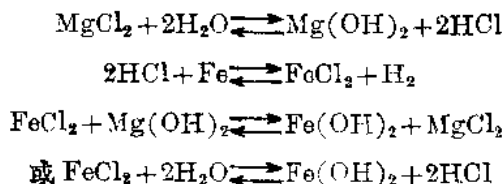


水中雜質對工業上之影響 水中雜質對工業上之影響，約可分為下列三點：

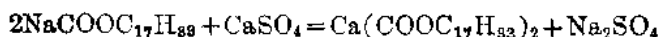
(一)鍋爐用水：水中含有鈣鎂之碳酸鹽、硫酸鹽及氯化鹽等，常可結成鍋垢，熱之傳導率，因鍋垢存在則可減低，燃料效率因之降低（由實驗知硬水形成鍋垢 $\frac{1}{16}$ 吋，可降低燃料效率 10%），並有炸裂之虞。礆度太高，則起裂紋，鈉鉀鹽類及一些其他溶解物可產生大量泡沫，隨蒸汽噴出，含有氧、二氧化碳及硫化氫之水更易銹蝕水管及鍋爐，在無二氧化碳或其他酸質存在時，氧單獨亦能發生腐蝕現象。空氣溶於水中之溶解度雖不甚大——通常溫度下，每百萬份水可溶八份空氣，（約為 8 p.p.m.）*——但常與鍋爐表面接觸，漸次腐蝕，而水表面之空氣即

* p.p.m.—part per million（每百萬份水內含有某項物質之份數）係水之分析時所引用之測定單位。

再滲透入內，祇能維持原有溶解度之平衡狀態，再者機械在沸騰溫度時的攪動也足以協助氧氣進行腐蝕；如有酸質存在時，氧更為腐蝕之促進劑，氯化鎂受高壓分解後，生成鹽酸，亦可腐蝕鍋爐，如下式：



(二)洗濯用水：水中含有鈣鎂之碳酸鹽及硫酸鹽時，則浪費肥皂之量甚多，其作用可寫為下式：



依據上式，知每 1,000 加侖水內如含 1 p.p.m. 硬度時，則可浪費肥皂約 0.05 磅，同時在鈣皂沉澱之過程中常黏附少量之鈉皂，而使洗滌困難，增加浪費。

(三)工業製造用水：製糖用水中如含鹽類太多，則影響其結晶。紡織工業用水如硬度太大，不但洗滌時浪費肥皂，且所生成之金屬皂附於織物上，着色時附有此種金屬皂之處不易着色，因之色澤不能一律。製革用水中如含有二氧化碳或酸性碳酸鹽，則影響皮革不易吸收鞣質，有鐵存在時，更可影響皮革之膨脹。造紙時含鈣之水耗費填料，酸性之水，腐蝕機械上之銅絲網，含鐵之水，可致紙張之晦暗斑點。造冰用水如雜有雜質，則成品欠透明，冰塊中央有浮濁，係因空氣氣泡所致，若是則質脆而易破裂。澱粉製造用水忌鐵及細菌；釀造工業發酵時常受水中微生物之影響，如有礦物質存在，則酒含苦味，惟適量之石灰及苦土與微量之磷酸鹽可使酵母菌繁殖。飲用水應含有適量之礦物質，無色透明，其中如含有大量懸浮物，不適宜之有機物及多量之大腸菌等則不可用。

二 試樣之採集

自水管中(Water tap)採集 於採集前，任管中之水自由流動數分鐘，然後將採集水樣之瓶放入水中，俟水滿後取出傾去，若是者三次，再將瓶浸入管中，使水注滿後，傾出少許，使瓶塞與水面相隔一吋爲宜，以流動之水沖洗瓶塞將瓶塞緊，將瓶壁拭淨，以布包紮，更以線將瓶塞與瓶綑緊，置諸陰暗溫度較低之處，以備分析。

自溪流、池塘、蓄水池中採集 在欲採集之水中洗濯採樣瓶及瓶塞，慎勿將水源下部沉積物攪起。將瓶及瓶塞以繩繫緊，使之沉入水面下十二吋，用繩將瓶塞自瓶上拉下，水注滿後，將瓶取出拭淨包紮，並將瓶塞蓋緊，靜置於冷陰處；如水甚淺，不能以此法行之，則可以一絕對清潔之勺於各處掬取水樣注之入瓶。

水樣採集後，應立刻送交分析室測定，以免水中物質含量改變，採集試樣與開始分析相隔之時間並無明確規定，就分析者之經驗，知試樣性質與存放之時間大致有關，若水樣擱置時間過久，則細菌數量常有變異，下表即指明水樣採集與開始分析時之最大時間限制：

非污濁水(Impolluted Water) 72 小時

較純淨水(Fairly Pure Water) 48 小時

污濁水(Polluted Water) 24 小時

同時亦須將水之各種存在情況註明，如住宅區附近之水；污水池之水；下水道之水；鄰近土壤之類別及水流之斜度，井之深淺等，如爲地面水，其特殊之反常(abnormal)情況應註明。久雨後池塘及溪流之水亦與平常時之水不同。

若因特殊情形，試驗不能在規定時間內分析，則應註明取樣及分析

時間，若在事實上時間須有耽擱時，樣品瓶最好在分析前存於一鐵質之冰盒內。測定溶解氣體，特別是氧、硫化氫及二氧化碳，更需迅速分析。

採集水樣之量，通常為2升，遇特殊情形，需採集較多，採集之試樣必需可代表全部欲分析之水，如在溪流中採取水樣，可於上流，中流，下流，各處採取若干，然後混合應用。

三 分析方法——物理分析

(一)嗅味 測定地面水之冷嗅(cold odor)及熱嗅(hot odor)甚爲重要，因其與水中有機物之生長或污水雜質含量有關故也，地下水之嗅味則多由其鄰近地層中得來，渾濁井水中之嗅味則常表示其污濁程度。

冷嗅：於室溫時(約 $20^{\circ}\text{C}.$)，盛水約 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{2}{3}$ 。加侖於一加侖之採集瓶中，強烈震盪，開塞嗅之。

熱嗅：於500 c.c. 三角燒瓶中注入水樣150立方厘米，以一密合之表面玻璃蓋上，置電爐上熱之，熱至將沸，移去電爐，冷卻之，冷卻時間以不過五分鐘爲度，搖動後移表面玻璃嗅之。

用以下之各名詞表示嗅味：蔬菜，芳香，草嗅，魚腥，土嗅，霉爛，不快，煤嗅，津甜，硫嗅等。

(二)顏色 所謂“真色”(true color)，係指已將懸浮物濾過之水樣顏色。“虛色”(apparent color)，即指未經濾過之原來水樣顏色，實驗中如未指明，均指真色而言。

測定方法，一般多採用比色法，即直接以水樣與一定之已知標準色相比而得之結果也。實驗時，將二奈斯勒管(Nessler tube)中一盛水樣另一盛標準色液至刻度，管下置一白瓷板，與光線成一定角度，俾使光線得垂直折射而上，如二管顏色相差較多時，則取各種不同度數之標準液比較之，直至相同爲止，記錄度數。

標準液，一般用鉑鉻標準液，比色操作係於同樣大小之50立方厘米奈斯勒管中行之，其標準液以百萬份水中所含鉑之分量表之(Platinum in parts per million)。

製備標準液之法，係先稱準 K_2PtCl_6 1.245 克(內含鉑質 0.5 克)結晶狀之 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 1.0 克(內含鈷質 0.25 克)，以 100 立方厘米濃鹽酸混合，然後以蒸餾水沖洗至一併，此種標準液規定為 500 度，用時可取上製各不同量之標準液以水稀釋，如 1 立方厘米，2 立方厘米，3 立方厘米，稀釋至 50 立方厘米，其標準則為 10 度，20 度，30 度。

(三)渾濁度 水之渾濁，係因懸浮質存在所致，諸如泥土，糞類，分散之微細有機物，微生物，以及其他類似之物質，皆可致水於渾濁。渾濁之標準，係以一內含 100 p.p.m. 砂土之水，以一明亮之鉑絲(直徑為 1 毫米)，垂直插入水中距 1.2 米處視之，如鉑絲之中心恰在插入 100 厘米時可以觀察明晰，則此標準即定為 100 度渾濁度。此實驗須在晴天中書行之，然不可在日光下進行。盛水之器皿大小以其邊緣不遮蔽光線者為適宜。

水中懸浮質之 p.p.m. 數以渾濁度除之，稱為細度係數(Coefficient of Fineness)，此數如大於 1，則懸浮質較標準液中者為粗，否則為較細。

砂土標準液製法如下：將乾燥沉澱砂藻土經 200 篩眼之篩篩濾，然後稱一克篩過之砂土懸浮於 1 升蒸餾水內，則其中砂藻土含量為

(註) (1)水樣顏色超過 70 度者，需以蒸餾水稀釋後比較之。

(2)水樣懸浮物需先濾過，如懸浮物較粗，可用濾紙；較細，則用柏克弗德過濾器(Berkefeld Filter)濾之。然決不可以巴士特過濾器(Pasteur filter)過濾，因其有去色作用之故。

(3)報告之準確限度如下表。

類 色 度 數	報 告 準 確 度 數
1 至 50	1
51 至 100	5
101 至 250	10
251 至 500	20

1,000 p.p.m. 即渾濁度為 1,000, 取此標準液一份, 以蒸餾水九份稀釋, 復以鉑絲校正之。

取不同份量之上述標準液加水配製成不同渾濁度之稀釋標準液與水樣比較, 如被測定之水樣其渾濁度在 20 以下, 則應製成 0, 5, 10, 15, 20 諸標準液; 如在 20 以上, 則應製備 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 諸標準液於 100 立方厘米奈斯勒管中(管之直徑約為 20 釐)。然後取出一定量已搖勻之試樣, 與標準液比較, 即可知其渾濁度為若干。

報告之準確限度如下表:

渾 濁 度	報 告 準 確 度 數
1 至 50	1
51 至 100	5
101 至 500	10
501 至 1,000	50
1,001 以上	100

四 化學分析

(一)沉澱及懸浮物 通常水中沉澱及懸浮物之含量可以少量，絮狀，多量，甚多等字樣表示之，如需定量分析，可將試樣搖勻後（500 立方厘米試樣較為適當），以濾紙過濾之，該濾紙已置稱瓶內在 105°C . 之烘箱中烘至常重。過濾後將濾紙及沉澱共置於稱瓶中用同法烘乾，每次稱權重量時均須將稱瓶蓋密閉，以免吸收空氣中之水份；前後二常重之差即為沉澱與懸浮物之全量，若欲知礦質懸浮物之含量，可於一鉑坩鍋內灼燒後稱之。

(二)總固體量(Total solids) 總固體量為水中沉澱及懸浮物與溶解物之總和，包括一切可溶與不可溶之有機無機化合物及生物體等。通常以水中所含總固體量之多少，而將水分為四大類，其定量分析方法為蒸發稱量法。

類 別		總 固 體 量
軟	水	少於 100 p.p.m.
次 硬	水	100—200 p.p.m.
硬	水	200—500 p.p.m.
鹹	水	500 p.p.m. 以上

搖勻試樣，吸取 50 立方厘米注入已稱準之鉑蒸發皿內(註 1,2)在水浴上蒸發，繼將殘餘物在 105°C . 左右烘乾一小時，置於放有濃硫酸之

〔註〕 (1)若水內有多量之氯化鎂存在，則應加入 0.2N. 碳酸鈉溶液 25 立方厘米入內，以防氯化鎂之水解及鹽酸之損失；但在總固體量之計算中應將加入之碳酸鈉減去。

(2)水中如有碱性物質，在蒸發溫度較高時，有腐蝕瓷質或玻璃蒸發皿之可能；甚至影響重量。但如試驗室內缺乏鉑質儀器時，亦可引用瓷質或玻璃質蒸發皿以代替之，因在實際操作上腐蝕之影響有限而相熱之溫度較低。

乾燥器內冷卻，稱之，重複操作，直至重量不再變化為止。(註3,4)

(三)灼燒損失 將上節稱過之鉑皿及殘渣共置於“輻射器”(Radiator)(註1)中燒灼，該器具一較大號之鉑質或銀質蒸發皿，原蒸發皿以一鉑絲三角架支持穩固，原蒸發皿恰與外部蒸發皿相隔約半時間隙，內皿上部懸一鉑製或銀製之圓形薄片，其大小應足將外皿罩蓋，俾使加熱時熱可輻射至內皿中。加熱外皿至紅熱，使皿內殘渣燒成白色或近於白色為止，冷卻之，加水數滴將灼燒過之殘渣潤濕，入烘箱中乾燥半小時，冷卻後稱之，記錄數值與總固體量之差，即為灼燒損失。(註2)

(四)氮量測量

一、游離氮及蛋白質氮：氮在水中以氫鹽之形態存在，如碳酸鹽類，硝酸鹽類及氯化物等，在污水中亦有部份呈氫氧化物存在者，如將此種物質之鹼性溶液加熱至沸點，氮質當可蒸餾而潰出，溶於冷凝水汽中，如此集得之氮稱謂“游離氮”。將游離氮蒸出後，加鹼性高錳酸鉀溶液入原水樣內，再行蒸發，則有一部有機氮化合物分解而放出氮，此種物質稱謂“蛋白質氮”。

將上列所得蒸餾液加以奈斯勒試劑試驗，如氮含量極少，則呈綠黃色；如氮含量多，則呈黃色至棕紅色，其中準確含量則可以與已知氮量之標準液顏色相較而求得。

奈斯勒試劑係一含氫氧化鉀之 K_2HgI_4 溶液，與氮之作用為：



游離氮及蛋白質氮之測定方法除上述之蒸餾法外，尚有直接奈斯

〔註〕 (3)普通水浴之溫度不能將硫酸鉀，硫酸鈉，硫酸鈣等結晶水完全蒸去。

(4)含有高量礦物之水可酌量增高溫度至 $180^\circ C$ 。(於蒸發後期引用油浴)。

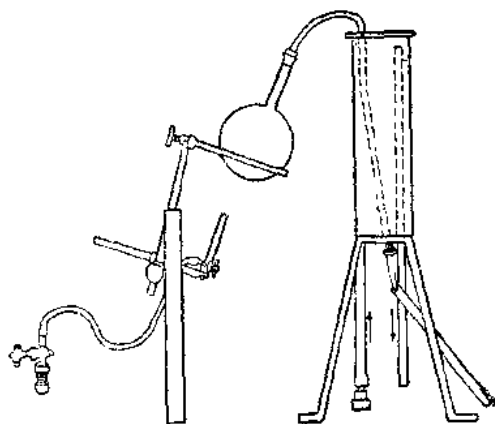
(1)高溫爐(Electric Muffle Furnace)亦可用以代替輻射器。

(2)通常灼損損失並不列入報告，然在說明分析時期則具有價值，燒灼時之色嗅，均應註明，以為水中有機物含量之參考。

勒化比色法(Direct Nesslerization),然應用不若上法爲廣,僅適於污水,骯髒之地面水,及含 H_2S 之水,茲先述蒸餾法如下:

蒸餾比色法:

儀器及試劑:測定游離氮及蛋白質氮之儀器(第一圖),包括200立



第 一 圖

方厘米圓底細頸瓶一只, (註1)頸長五吋, 及一普通利比喜式冷凝器, 冷凝器之內管係以錫或鉛製成, 直徑 $3/16$ 吋, 以一軟木塞與圓底瓶聯結, 冷凝器下部連一50立方厘米奈斯勒管, 以收集蒸餾液。圓底瓶下以一煤氣燈或電爐加熱, 電爐加熱較慢, 然其熱力均勻, 可得一定速率之蒸餾液, 且鼎沸(bumping)之傾向較小, 冷凝器亦可用銅質或鍍鋅之鐵外殼以代替利比喜式冷凝器之外殼。 新用之圓底瓶, 在未使用前可以稀硫酸及重鉻酸鉀液煮沸之。所用軟木塞亦需蒸汽蒸煮一二小時處理後方可使用。每只奈斯勒管皆須爲潔淨無色之玻璃製成, 同時底面平滑, 其50立方厘米刻度處與底面距離差度不得超過6毫米(0.25吋)。

所用各試劑之配製如下:

(註) (1)本節蒸餾法係用鹼液, 故圓底燒瓶須用耐鹼性較強之玻璃。

無氮蒸餾水：本實驗用水，係將蒸餾水加入少許鹼性高錳酸鉀溶液，然後再在一具蒸汽熱之銅質蒸餾器中蒸餾，其蒸餾液之中間一部份為無氮蒸餾水。品質優良之泉水蒸餾所得之蒸餾水亦可應用。

奈斯勒試劑：溶 50 克碘化鉀於極少量水中（約 35 立方厘米），加二氯化汞之飽和溶液（350 立方厘米之水中約需 22 克 HgCl_2 ）至微量之固定紅色沉澱（ HgI_2 ）初生時為止，加微量粉狀碘化鉀（0.75 克），使沉澱重新溶解，然後注入 400 立方厘米 50% 苛性鉀溶液或 35% 苛性鈉溶液入內，靜置至清澈狀態，稀釋至 1 呎。

氯化銨標準溶液：溶 3.82 克化學純粹之氯化銨於 1 呎無氮蒸餾水中，取出 10 立方厘米，用無氮蒸餾水稀釋至 1 呎，則此溶液 1 立方厘米等於 0.00001 克氮，相當於氮 0.00001216 克。

鹼性高錳酸鉀溶液：將 1,200 立方厘米蒸餾水傾入 2.5 呎之瓷皿中煮沸 10 分鐘，將其中溶有氣體逐去。加 16 克純高錳酸鉀入內攪拌之，直至全部溶解。繼加 800 立方厘米 50% 苛性鉀溶液（或 35% 苛性鈉溶液）及適量之無氮蒸餾水，使成為 2,500 立方厘米，煮沸後使其體積減至二呎，以此溶液作空白試驗，測定其中有無蛋白質氮存在，而在分析試驗時校正之。(5)(6)

試驗程序：在未分析水樣以前，需先洗淨所用儀器，使其中毫不含有氮質。洗淨之法，係將圓底瓶中加入無氮蒸餾水 500 立方厘米，更加入化學純粹粉狀碳酸鈉約 0.5 克，然後與冷凝器連結，加熱蒸餾。開始加熱時先勿將冷凝器之冷水管打開，俟全部蒸餾液將冷凝管全部浸熱後再行打開。收集蒸餾液於 50 立方厘米奈斯勒管中，加奈斯勒試劑 1 立方厘米，五分鐘後與事先以無氮蒸餾水加奈斯勒試劑裝備之標準液比色，直至蒸餾液與標準液顏色相同時為止，此時即可證實所用儀器壁上毫無含氮之物質存在。

儀器洗淨後，即將殘液傾出，再將水樣 500 立方厘米（註 2,3）加入蒸