

水的分析

(修 订 版)

中国建筑工业出版社

水的分析

(修 订 版)

日本分析化学会北海道分会 编

中国科学院林业土壤研究所污染生态室 孙铁珩 陈铨荣 刘国光 刘君祐 吴燕玉 译
吴维忠 刘国光 校

中国建筑工业出版社

本书对水质分析的基本概念和水质分析操作的基本知识,水质分析的各种方法,水质物理性质的测定,水质主要成分,与有机物污浊有关的物质以及水中的金属、非金属、有机物、细菌等都作了比较详细的介绍,是水质分析方面内容比较系统的一本书。

供水质分析人员及教学、科研、生产单位有关人员参考。

水の分析

(新版)

编者 日本分析化学会北海道支部

发行 株式会社化学同人

1971年12月15日

* * *

水的分析

(修订版)

中国科学院林业土壤研究所污染生态室 孙铁珩 陈铨荣 刘国光 刘君祐 吴燕玉 译

吴维思 刘国光 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本: 850×1168毫米^{1/32}; 印张: 11 1/8 字数: 297千字

1979年2月第一版 1979年2月第一次印刷

印数: 1—41,490册 定价: 0.97元

统一书号: 15040·3512

54.68

5

译 者 的 话

新版《水的分析》由日本分析化学会北海道分会编写，于一九七一年出版。全书收集了《日本工业标准》的用水排水试验方法与美国《水和废水标准检验法》(Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1971)的有关内容，较为全面地介绍了水分析的基本知识与各种分析方法。尤其是对原子吸收光谱分析法等有关新技术也做了介绍。个别地方，译文作了删节。本书可供我国从事水质分析工作者与有关部门工作人员参考。

本书经中国科学院环境化学研究所汤鸿霄同志校阅，谨致谢意。

由于我们水平所限，译文可能存在缺点错误，在此敬请读者批评指正。

1975年8月

110374

目 录

第一章 水的分析概述	1
1-1 水的分析	1
1-2 如何理解水质	3
1-3 水的利用与水质的关系	8
1-4 水分析法概要	18
1-5 分析项目和定量方法的选择	20
1-6 水样的采取和现场测定	24
1-7 水样的保存和预处理	29
1-8 结果的表示方法	33
第二章 水分析的基本操作	42
2-1 玻璃仪器的洗涤方法	42
2-2 容量仪器的使用	43
2-3 试剂	48
2-4 标准溶液及其浓度的表示法	50
2-5 沉淀的生成方法	53
2-6 过滤与洗涤	57
2-7 蒸馏	63
2-8 蒸发	68
2-9 冷冻浓缩	69
2-10 溶剂萃取	71
2-11 离子交换	77
2-12 干燥和强热	82
2-13 天平的使用方法	89
第三章 水质分析的各种方法	96
3-1 重量分析法	96
3-2 容量分析法	101
3-3 比色法	105

3-4	比浊法	117
3-5	火焰光度法和原子吸收法	119
3-5-1	总论	119
3-5-2	火焰光度法	122
3-5-3	原子吸收分光光度法	131
3-6	电学方法	135
3-6-1	电位法的浓度测定	135
3-6-2	电位差滴定	141
3-6-3	极谱分析法	144
3-7	其它方法	147
3-7-1	发光分光分析法	147
3-7-2	红外吸光光度法	148
3-7-3	荧光分析法	150
3-7-4	X射线荧光法	151
3-7-5	液相色谱法	153
3-7-6	气相色谱法	155
3-7-7	放射能测定法	159
3-7-8	连续分析法	161
第四章	物理性质的测定方法	166
4-1	温度和外观	166
4-2	浊度、色度、透明度	167
4-3	pH	171
4-4	电导率	173
4-5	蒸发残渣和悬浮物	176
第五章	主要成分	180
5-1	氟离子	180
5-1-1	氟离子(1)	180
5-1-2	氟离子(2)	182
5-2	硫酸离子	185
5-2-1	硫酸离子(1)	185
5-2-2	硫酸离子(2)	187
5-3	碱度和酸度	190
5-4	钙和镁	195

5-4-1	钙和镁 (1)	195
5-4-2	钙和镁 (2)	199
5-5	硬度	201
5-6	钠	203
5-7	钾	206
5-8	硅酸	208
第六章	有机污染有关的项目	212
6-1	溶解氧 (DO)	212
6-1-1	溶解氧 (DO) (1)	212
6-1-2	溶解氧 (DO) (2)	217
6-2	化学需氧量 (COD)	219
6-2-1	化学需氧量 (COD) (1)	220
6-2-2	化学需氧量 (COD) (2)	223
6-3	生化需氧量 (BOD)	227
6-4	氨氮 (NH_4^+-N)	234
6-5	亚硝酸氮 (NO_2^--N)	237
6-6	硝酸氮 (NO_3^--N)	239
6-7	有机氮	242
第七章	金属成分	244
7-1	铁	244
7-1-1	铁 (1)	244
7-1-2	铁 (2)	248
7-2	铝	251
7-3	锰	253
7-4	铜	256
7-5	锌	258
7-5-1	锌 (1)	258
7-5-2	锌 (2)	261
7-6	铅	262
7-7	镉	266
7-8	汞	268
7-9	铬	271

第八章 非金属成分	275
8-1 氟	275
8-2 氦	230
8-3 砷	287
8-4 磷酸	290
8-5 余氯	293
8-6 硫化物	296
第九章 有机成分	298
9-1 酚类	298
9-2 烷基苯磺酸	302
9-3 木质素	306
9-4 农药类	308
9-5 胡敏酸(腐植酸)	313
第十章 细菌	317
10-1 细菌试验的基础	317
10-2 一般细菌	324
10-3 大肠菌群	327
附表	339
表 1 酸碱溶液配制法	339
表 2 重量和当量换算表	340
表 3 滤纸的种类	340
表 4 波谱区域和波长	341
表 5 pH 标准溶液	341
表 6 pH 标准溶液的温度变化	342
表 7 透光率($T\%$)-吸光度($\log I_0/I$)换算表	342
表 8 水中杂质产生的障碍及其对策	345

第一章 水的分析概述

1-1 水的分析

水的利用与分析

水是我们生活中不可缺少的物质，除了直接同日常生活有关的自来水和井水等生活用水，或各种工业中使用的工业用水外，农业、渔业、动力、运输等好多方面也都利用水。

在利用水时，同水温和水量一样，水质当然是极其重要的因素。而且，各种使用目的所要求的水质条件也不相同，必须经常掌握所使用的水是否符合这种条件。其次，按着需要为改善水质而进行处理，在这个过程中，也常常需要知道水质。再有，广义来看，我们所使用的水，在自然界中都是以河水、湖水、地下水、海水等各种形态存在着，它们又结合成为水的大范围自然循环。为了有效地利用水，就有必要充分了解关于这类水在自然界的运动和河水、湖水、地下水、海水等天然水的水质。被用过了的水，又会以工业废水、生活污水等某种形态再回到自然循环过程中去。天然存在的水虽然是十分丰富的，实际利用的水仅仅是一小部分，但从循环的过程来看，这极少部分的水，由于各种目的而反复地利用，也将会引起水质的污染问题。所以，不仅需要管理用水的水质，也需要对排水加以限制与处理，使之在排放以后，不妨碍其下游对水的利用。

为了进行水的利用，按其目的而充分掌握水质就是头等重要的问题，因此，必须进行正确的水质分析。

水分析所需要的基础知识

对某些水样进行水质分析时，应该清楚哪种方法最适用，同时又具有按照确定的方法就能进行操作的知识和技术，于是才能

很快地得出分析结果来。但是，由于没有对任何水样都适用的万能分析方法，同时在多数情况下，由于分析条件稍有不同，往往会影响测定结果，所以若不具备对某方法的适用范围，应该注意的分析条件等正确的知识，即便是按照确定的方法进行分析，也会发生一些意想不到的错误。因此，即使利用规定的方法进行常规分析时，也应该充分理解水质分析所常用的分析化学方面的基础知识和技术，弄清楚必须加以注意的问题，这是非常重要的。

关于水质的知识

为了进行水的分析，与分析化学方面的知识一样，水质方面的知识也是需要的。也就是说，欲测水的水质，一般是不断变化着，同时未必是均一的，随着采样的位置不同而有所差异，存在着如此种种的问题，如果对此不加考虑就去采样的话，无论进行如何精确地分析也不能正确地认识实际现象。其次，进行水分分析的工作者，在分析水质的同时，也应多加考虑水质污染的问题。在这种情况下，具备关于支配水质的主要因素和有关天然水的水质等方面的知识是非常必要的。本书是从分析化学的观点出发，以水分析的基础知识的解释为重点，只在1-2和1-3节叙述水质的问题。至于有关更详细的论述，请参考其他的专门书籍。

生物学方面的知识

水中生存有各种各样的微生物，一般以它作为断定污染程度和污染种类的指标，因此进行细菌或浮游生物等生物学试验是很重要的。特别是对饮用水而言，细菌试验是不可缺少的。其次，由于水中生存的微生物使水中含有的成分遭受各种各样生物化学的变化，因此，采集这类成分的水样之后，需要注意立即进行分析。而为了理解哪些成分是一定要注意的，则要求具有对污水的生物学处理或用水的生物学障碍等方面的知识。本书仅在10-1~10-3节中叙述一般细菌、大肠菌群等细菌试验的基础知识，而在1-3节里也只涉及到生物学的水质判断问题。更详细的生物学方面的问题，请参考专门书籍。

1-2 如何理解水质

水的循环

我们周围存在着河水、湖水、地下水、海水等各种形态的水，其水质也是各种各样的。但实际上所利用的水是怎样的呢？如表 1-1 所示，在地球上大致存在着 1.4×10^{18} 立方米的水，这些水可概略如图 1-1 所示那样，按着水的大范围自然循环而不断地运动着，在这种循环过程中，由于各种因素而使水质也在发生变化。那么有多少水参加循环？一般降水量可做为循环水量的大致标尺。整个地球上的降水量有好多推算值，虽然不一定准确，但是一般认为大致为 4×10^{14} 立方米/年，其中约占 1/4 降于陆地。

地球上水的存在量

表 1-1

水 蒸 气	$0.015 \times 10^{15} \text{米}^3$
湖 泊 水	$0.25 \times 10^{15} \text{米}^3$
河水、地下水	$0.25 \times 10^{15} \text{米}^3$
大 陆 冰	$23 \times 10^{15} \text{米}^3$
海 水	$1370 \times 10^{15} \text{米}^3$

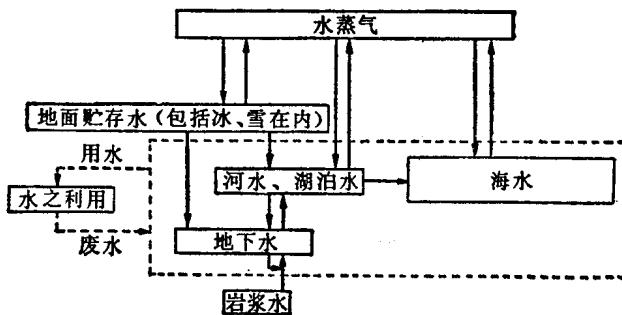


图 1-1 水循环过程示意图

影响水质的主要因素

当水以降水、地面贮存水、河水、湖水、地下水等各种形态进行循环期间，水质就发生各种各样的变化。实际进行水质分析与实验练习不同，一般地说取得分析结果不是唯一目的，重要的是通过所取得的测定值掌握水样的水质，并且研究产生这种水质的原因。因此，也有必要了解关于影响水质的主要因素，在此仅简单地加以叙述。

向水圈送入的物质

由于以下因素，向水圈中送入物质有：

1. 气体成分的溶解 雨水、地面水、海水等，同空气接触的情况下，溶解空气中的气体成分。

2. 风送盐类 悬浮于空气中的风送盐类，随降水降落到地表以后蓄积起来，又随着降雨等卷入地面水。

3. 岩石、土壤 岩石、土壤的成分溶解于与其接触的地下水或地面水中。

4. 火山、温泉 在日本与火山活动有关的酸性水或温泉水等较多，在有这种水流入的水域里，便可以观察到这种水的相当大的影响。

5. 人类活动 矿山、工厂等各种人类活动的结果，使许多物质向大气圈或水圈排放，从而给水质以很大影响。

物质在水圈内部的代谢

凡是存在于水中的物质，都在不断地变化着。就其影响因素来讲，通常有如下几种：

1. 物理的变化 有溶解成分的扩散、混合、或悬浮物的凝聚、沉积等，并与来自空气中气体成分的补给、污水等带入物质的扩散、混合相关联。

2. 伴随化学反应的变化 通过 pH、氧化还原电位的变化，有沉淀生成或溶解，或发生悬浮物、底质的吸附、离子交换反应等。另外有机物的分解，碳、氮、硫等无机化合物的代谢，微生物所参与的化学变化都具有极其重要的意义。

天然水的水质

当进行水质调查时，所要求的是知道天然水的水质。在此仅就本书主要对象的河水、湖水等淡水之主要成分的分布，以及采样时应该特别注意的水质均一性、变动等问题加以叙述。

在表1-2中所表示的结果乃是对日本225条河流进行调查而按各不同地区求出的平均值。

日本河流的平均水质(包括不同地方的比较)(毫克/升) 表 1-2

	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃		SO ₄	Cl
					毫克/升	毫克当量/升		
北海道地区22条河流平均	8.3	2.3	9.2	1.45	33.9	0.55	10.7	9.0
东北地区35条河流平均	7.7	1.9	7.3	1.06	19.9	0.33	17.6	7.9
关东地区11条河流平均	12.7	2.9	7.3	1.43	42.4	0.69	15.9	6.1
中部地区42条河流平均	8.9	1.7	4.8	1.05	30.1	0.49	7.7	3.9
近畿地区28条河流平均	7.6	1.3	5.5	1.04	27.4	0.45	7.4	5.3
中国地区25条河流平均	6.7	1.1	6.5	0.94	27.2	0.45	4.4	6.6
四国地区19条河流平均	10.6	1.5	3.8	0.66	37.2	0.61	5.7	2.4
九州地区43条河流平均	10.0	2.7	8.6	1.84	40.9	0.67	13.1	4.6
全国225条河流平均	8.8	1.9	6.7	1.19	31.0	0.51	10.5	5.8

续表

	SiO ₂	Fe	PO ₄	NO ₃ -N	NH ₄ -N	蒸发残渣	悬浮物
北海道地区22条河流平均	23.6	0.50	0.01	0.54	0.06	87.9	76.9
东北地区35条河流平均	21.5	0.49	0.01	0.26	0.06	79.1	18.6
关东地区11条河流平均	23.1	0.23	0.03	0.29	0.08	93.5	22.1
中部地区42条河流平均	13.7	0.14	0.02	0.18	0.05	62.0	26.9
近畿地区28条河流平均	12.1	0.11	0.01	0.21	0.04	56.8	20.0
中国地区25条河流平均	14.1	0.05	0.00	0.20	0.03	56.7	7.4
四国地区19条河流平均	9.8	0.01	0.00	0.12	0.02	57.0	6.1
九州地区43条河流平均	32.2	0.13	0.04	0.20	0.04	106.0	29.8
全国225条河流平均	19.0	0.24	0.02	0.26	0.05	74.8	29.2

从此表可以看出日本河水成分浓度的平均值，或反映不同地

区地质状况的水质特征等。但另一方面，随着河流的不同，各成分和这些成分的平均值也就存在着相当大的差异，所以为要恰当地掌握河流水质的概况，需要注意成分浓度的分布类型和分布幅度。图1-2就是以表1-2一样的资料所求出各成分浓度的频率分布

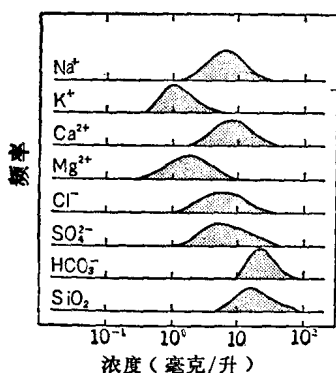


图 1-2 河水主要成分的浓度分布

简图。如此图表明的那样，主要成分的浓度范围，大体上都跨越过一个数量级，同时频率分布的类型，与其说是正规分布，不如说多半是近似于对数正规分布。

湖水，多数情况下可视为贮存的河水，其水质的主要成分与河水没有多大差别。但是它处于停滞状态，因而也有与河水不同之处。如在日本温带地区的湖泊里，在夏冬两季形

成温度层，可以观察到其成分呈垂直分布的特征，在接近于表层中，生物活动旺盛，故受到生物学因素影响，其成分与河水颇为不同。其次，由于湖水的水交换量小，所以一旦受到污染时，即使清除了造成污染的原因，其水质的恢复也需要长年累月的时间。这一点应该引起注意。

地下水与岩石、土壤的接触时间比地面水还要长，再加上隔绝空气、日光等的结果，在成分上也就另有特征，但是浅层的地下水除了成分浓度都稍高以外，往往同河水没有显著的差别。

水质的变动

凡是天然水都可以看到水质的变动，而其中河水水质的变动特别大，在实用中发生很多问题。在这里仅就河水的水质变动情况简单地加以叙述。

河水的水质变动往往是随着成分的供给量和流量的变动而变

化，同时也和气候条件、河水的流动状况、水的利用等因素有关。

变动的方式 1.年度变动 系指随着气候及其他自然条件而周期性的变动，以及和工业生产有关的周期性变动或非周期性的年度变化等。至于水质是否变坏，或是改善的问题，从这样的角度来看，只有在发现具有特定方向的变化时才能加以判断。

2.季节变动 系指因季节不同而引起相当大的周期性变动的情况，一般认为这是自然原因，如降雨、融雪等气象因素而引起流量变化，和人为原因如工业生产的季节性、生活污水等公共排水的质与量的季节变化等影响的结果。在一般的情况下，变动的幅度也很大。因此，在决定调查的时期或次数时，就必须充分考虑到这些情况。

3.周变动 系指工厂等的生产状况和生活污水以周为单位发生变动的情况。在决定采水日期时需要特别注意这种变动。

4.日变动 系指在一天内发生的变动情况。多数情况下是因工业废水、生活污水的变动而发生的，因而决定采样的时刻也需要加以注意。

5.其它变动 在受海潮影响时可见到以半日为周期的变动，在排水等情况下可见到更短时间内的变动，以及由于突然发生的原因所引起的不规律的变动等各种现象。

变动时间的改变与变动幅度的缩减 上述的变动方式或变动幅度可由于污染源和观测点之间距离的不同而引起很大的变化。也就是说，要尽量按照这一距离相对应的流经时间，来安排观测变动的时刻。例如，只有白天进行生产的工业废水流入时，若废水流至观测点需要半天的时间，那么在此地点只能于夜间观测到污染的结果。另外，因为污染物质随着时间沿水流的纵方向产生扩散，所以变动的幅度（浓度变化的大小）有变小的倾向。所有这些在进行污染调查之际，决定采样时刻与次数时，均应该特别加以注意。

水质的均一性

就河水来讲，象上游那样在河床窄而流速急的情况下，河水在流动期间便能充分混合，水质多半是均一的，没有多大问题。但是在河床宽而流速缓的地方，河流中心，靠左右两岸或距水表面的不同深度等部位，总可以看到水质的差异。特别是在有支流汇合的情况下，以及有各种不同的污水流入时，同水路的状况更有关系。经过相当长的一段距离尚未充分混合而照样下流的现象，也是常有的。这样，在认为水质不均一的情况下，对 pH、电导率等可以简单测定的项目，就需要考虑，就地进行现场调查，根据需要从各位置进行多点采取水样，逐个进行分析，或是以适当的比例采取混合水样，以求出平均水质。

在湖水的情况下，水质均一与否同所谓循环期、停滞期也有关系，而且随着深度的不同，氧化还原条件也往往不同。因此，特别是对铁、锰、含氮化合物、硫酸根等，由于氧化还原条件不同存在形态及成分发生变化，深度的差别更为重要。另外，由流入或流出湖泊的河流影响而引起的局部水质差异也应该加以注意。

含有悬浮物的水样，当采样以后装入水样瓶或从水样瓶取样时，由于有迅速向瓶底沉降的物质，往往不能得到均一的样品。在这种情况下，需要注意把容器进行充分振荡，尽可能使样品达到均一状态以后，迅速进行操作。

1-3 水的利用与水质的关系

公共用水域的水质标准

就公共用水域而言，于1958年实行了“公共用水域水质保护法”，以它为基础还规定了指定水域及其水质标准。这些标准是限制向该指定水域排放污水的水质的，而不是公共用水域的水质标准。它是以化学需氧量（COD）、悬浮物（SS）等与有机污染有关的项目作为重点，必要时也加入了氰、酚等有害物质。因

为项目和容许浓度取决于污水的种类和数量以及水域的状况等条件，所以水域不同，其标准也不同。现以石狩川水域甲和丙等两水域的水质标准为例，如表1-3～1-7所示。

从工厂或企业单位向石狩川水域甲排放的水质标准 表 1-3

项 目 种 类	pH	生化需氧量 (毫克/升)		悬 浮 物 (毫克/升)		酚 类 (毫克/升)
		日平均	最 大	日平均	最 大	最 大
蒸馏酒或混合酒酿造业	4.5以上 8.0以下	600以下	800	250以下	380	
溶解纸浆制造业或造纸工业(具有纸浆制造设备的)木材化学制品制造业	5.0以上 8.0以下	170以下	210	100以下	120	
煤气公司	5.0以上 8.0以下	100以下	120	50以下	60	200

从公共下水道向石狩川水域甲排放的水质标准 表 1-4

项 目 种 类	pH	生化需氧量 (毫克/升)	悬 浮 物 (毫克/升)
		日 平 均	日 平 均
1 日的通常排水量			
3000立方米以下	5.8～8.6	150以下	200以下
3000立方米以上	5.8～8.6	120以下	150以下
5000立方米以上	5.8～8.6	60以下	120以下

从工厂或企业单位向石狩川水域丙排放的水质标准 表 1-5

项 目 种 类	pH	生化需氧量 (毫克/升)		悬 浮 物 (毫克/升)	
		日平均	最大	日平均	最大
具有纸浆制造设备的西洋纸制造业	5.0～9.0	130以下	160	120以下	150
无纸浆制造设备的机械日本纸制造业	5.0～9.0	250以下	300	700以下	840
蒸馏酒或混合酒酿造业	5.0～9.0	750以下	900	700以下	840
啤酒制造业	5.0～9.0	170以下	210	350以下	420
马口铁板制造业	5.0～9.0	—	—	—	—