



农村科学实验丛书

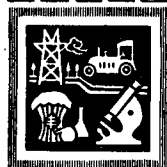
# 水质检验方法

北京市地质局水文一大队 编著



科学出版社

农业学大寨



农村科学实验丛书

# 水质检验方法

北京市地质局水文一大队 编著

科学出版社

1976

## 内 容 简 介

本书为“农村科学实验丛书”之一。

本书共分三部分：第一部分是水质分析工作的基础知识，介绍了概念、化学反应式、分析结果、计算的方法和一些术语；第二部分是本书的重点部分，主要介绍了水的酸碱性、硬度的测定，几种常见离子的测定，结合环境保护工作时几种有害化合物等的测定；书的最后附有八个附录，都是水质分析常用的资料。本书可供县、社、大队水质分析人员参考。

## 水 质 检 验 方 法

北京市地质局水文一大队 编著

\*

科学出版社出版

北京朝内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1976年8月第一版 开本：787×1092 1/32

1976年8月第一次印刷 印张：3

印数：0001—45,850 字数：66,000

统一书号：13031·498

本社书号：738·13-14

定价：0.25元

## 前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“水利是农业的命脉”的教导，全国农村兴修水利、改良土壤的群众运动蓬勃地发展。在很多干旱少雨地区，不仅解决了大旱之年人、畜的饮水问题，而且还解决了农业灌溉用水问题，取得了良好收成。

水质的好坏，不仅对人、畜的健康有影响，而且与农作物的生长、工业生产也有很大关系。水是一种极好的溶剂，由于它在自然界循环的结果，溶解有种种的矿物成分，致使水的物理、化学性质表现出不同的特征，有的甘甜适口，有的苦涩难饮，尤其是生活污水、工业废水，更是多具异味，带有杂色。

随着农村水利事业和五小工业的发展，对水质和水源提出了新的要求。近年来，水质分析工作在广大农村进一步开展起来了。很多社、队建立了自己的水质分析室，对饮用水、农业灌溉用水、五小工业用水进行了质量分析，积累了很多宝贵资料，创造了很多适用于农村简便的水质分析方法。

为了适应当前对农村饮用水、农业灌溉用水和五小工业用水水质分析工作的需要，我们编写了这本小册子，供同志们参考，不妥之处请批评指正。

1975年12月11日

# 目 录

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 水质分析基础知识.....         | ( 1 ) |
| 一、分子和原子.....          | ( 1 ) |
| 二、化合价与化学反应方程式.....    | ( 3 ) |
| 三、化学反应的主要类型.....      | ( 5 ) |
| 四、溶液,溶液浓度的表示方法 .....  | ( 6 ) |
| 五、电解质的电离.....         | ( 9 ) |
| 六、容量分析与化学计算.....      | (10)  |
| 七、比耳定律与比色分析法.....     | (12)  |
| 水质分析方法.....           | (15)  |
| 一、水的物理性质的描述.....      | (15)  |
| 二、pH 值的测定 .....       | (16)  |
| 三、游离二氧化碳的测定.....      | (17)  |
| 四、碱度.....             | (19)  |
| 五、碳酸根和重碳酸根的测定.....    | (22)  |
| 六、铵离子(氨氮)的比色测定.....   | (24)  |
| 七、铁(高铁、亚铁)离子的测定 ..... | (26)  |
| 八、亚硝酸根离子.....         | (29)  |
| 九、氯离子的测定.....         | (31)  |
| 十、硬度.....             | (33)  |
| 十一、钙离子的测定.....        | (37)  |
| 十二、镁离子的测定.....        | (39)  |
| 十三、硫酸根离子的测定.....      | (40)  |
| 乙二胺四乙酸二钠容量法.....      | (41)  |
| 联苯胺容量法.....           | (44)  |
| 十四、硝酸根.....           | (46)  |

|                |      |
|----------------|------|
| 十五、磷酸盐         | (48) |
| 十六、钾与钾钠含量的计算   | (50) |
| 钾离子的比色测定       | (50) |
| 钾、钠含量的计算(差减法)  | (52) |
| 水中总盐量的近似计算     | (53) |
| 十七、侵蚀性二氧化碳     | (54) |
| 十八、酚的测定        | (55) |
| 靛酚蓝萃取比色法       | (56) |
| 4-氨基安替比林比色法    | (59) |
| 半定量快速测定法       | (61) |
| 十九、氰化物         | (64) |
| 二十、砷化物         | (67) |
| 二十一、汞          | (70) |
| 二十二、总铬         | (73) |
| 二十三、水中腐植酸的比色测定 | (76) |

## 附录

|                   |      |
|-------------------|------|
| I 基本实验仪器          | (79) |
| II 水分析报告表         | (80) |
| III 化学元素原子量表      | (81) |
| IV 常用化学试剂规格与用途说明表 | (84) |
| V 浓酸和浓碱的规格表       | (85) |
| VI 饮用水卫生规程(节录)    | (85) |
| VII 灌溉用水的评价       | (88) |
| VIII 工业技术用水的评价    | (90) |

# 水质分析基础知识

## 一、分子和原子

在我们生活的物质世界里，大量的实验都有力地证实所有的物质都是由分子组成的。分子保持着物质的一切化学性质；一切分子都处于不断的运动状态之中；分子与分子之间都有一定的间隔；同种物质的分子，在重量、体积和性质上完全相同，不同物质的分子在重量、体积和性质上各不相同。

因此，在我们看到的一般物理现象里，如物质三态（液体、固体、气体）的变化，晶体与非晶体形态的改变，但都始终保持着物质固有的化学性质。如果我们拿食盐来作一个试验，称取 1 克晶体食盐，我们尝一下，有咸味。我们用一般物理的方法将它处理成任何状态，如研成粉末，熔融，或溶解在一杯水里，品尝一下都有咸味。如果我们将这杯水分成  $1/2$ ， $1/4$ ， $1/8$ ， $1/16$  等，其咸味还是不变。

如果我们用化学的方法对分子再行分割，对食盐加热熔融进行电解，我们发现食盐减少了，而在两个电极上生成了两种截然不同的产物，如图 1 所示：

在阳极上



氯离子失去电子变成氯原子，而后生成氯气，呈气泡状态，围绕着阳极冒出来。

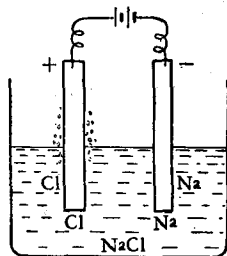
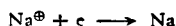


图 1

在阴极上



钠离子得到电子,生成钠原子,钠原子是具有银白色的金属光泽的固态物质,分布在阴极的周围。由物理的和化学的性质证明,电解产生的氯气和钠是与食盐( $\text{NaCl}$ )完全不同的东西。我们把用化学的方法得到不能再分的微粒叫做原子。我们已经知道,在自然界中,有的原子可单独存在,如:钠原子。有的原子则自相偶合成分子状态存在,如:氯原子成  $\text{Cl}_2$  分子状态存在。

因此,我们知道,物质的分子是由原子组成的。化学反应就是在原子的基础上进行的,这个认识可以概括为:

1. 分子是由更小的微粒原子组成的。化学反应就是以原子为基础进行的,在反应中没有原子的消灭和产生。

2. 化学反应就是原子间的重新排列和组合的过程。反应中有的分子破裂;原子挣脱出来重新组合成新的分子。

3. 同一种原子在重量、大小和其它方面的性质都相同,而且,都处于不停的运动状态中。

根据分子、原子论的学说,如果有氢(以○表示),氯(以●表示)和钠(以⊗表示),就可以推想到有以下的几种结合(反应)方式存在:

如图 2 所示。

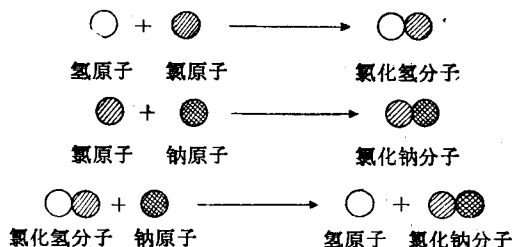


图 2



在化学这门学科里,把具有一定化学性质的同种原子,叫做元素;物质的分子是由同一种元素组成的,叫做单质,如:氯气、铁、硫等。另一类物质的分子组成复杂,它的分子是由不同种类的元素的原子组成的叫作化合物,如:水、食盐、氯化氢等。

## 二、化合价与化学反应方程式

在化合物中,一种元素的原子,是严格的,按照一定的数目与其它元素的原子相化合的,元素的这种性质叫作元素的化合价。因此,物质的分子是由一定数目的元素按照一定的数量关系结合成的。

在运用化合价的时候,应该注意到:

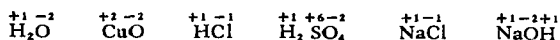
1. 只有在元素和别的元素化合时,才显出化合价,在游离状态时,是没有化合价的,因此一切单质都是零价。

2. 金属元素在化合物中显正的化合价。

3. 氧在化合物中显负2价,氢与非金属化合时显正1价。

4. 非金属与金属或氢化合时显负化合价,非金属(氟除外)与氧化合时显正的化合价。

5. 化合物分子中的元素(或根)是由正价的和负价的两部分组成的。正价总数和负价总数的代数和等于零。例如:



根据化合价的原则,就可以写出化学反应的方程式来,书写化学反应方程式应注意以下几点:

1. 把反应物的分子写在式子左边,生成物的分子写在式子右边。两者之间划一短线,并用箭号表示反应进行的方向。

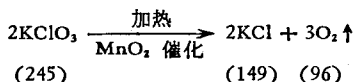
2. 调整分子式前面的系数,使左右两边每种元素原子的

数目相等,使方程式平衡。

3. 生成物是气体时,在生成物旁边注上“↑”,生成物是沉淀时注上“↓”。

4. 通常化学反应只有在一定条件下才发生。因此,常常需要在化学反应方程式中,注明发生反应的条件,如:加热、冷却、催化等。

根据以上要求,可写出氯酸钾受热分解的方程式:

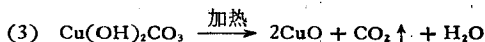
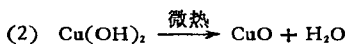
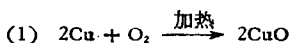


从方程式我们可以认识到,在这个反应中氯酸钾分子在受热和在  $\text{MnO}_2$  的催化作用下,发生分解;2个氯酸钾分子分解生成2个  $\text{KCl}$  分子,和3个氧气的分子,它们的重量比:

氯酸钾:氯化钾:氧气 = 245:149:96.

从方程式亦可看出,在反应两边完全是原子间的重新组合,反应中既没有生产新的原子,也没有任何原子受到消灭。从重量关系来看,参加化学反应的各种物质的总重量,等于反应后生成的各种物质的总重量——物质不灭定律。

当然,在研究物质的分子时也发现了任何纯净的化合物。在质的方面和量的方面,都有固定的组成,不管它们是用什么方法制取的,这叫作定组成定律,比如:



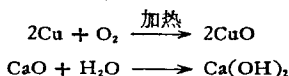
以上三种方式得到的  $\text{CuO}$ ,它们的组成是完全一样的。铜与氧原子数目的比例是 1:1;两者的重量关系是

$\text{Cu}:\text{O} = 64:16$

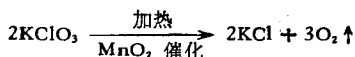
### 三、化学反应的主要类型

化学反应的类型是很多的,其基本类型有以下四种。

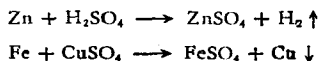
1. 化合反应 是由两种或两种以上的物质的分子生成一种新物质的分子的反应叫化合反应。如:



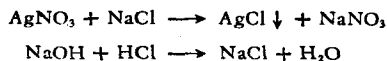
2. 分解反应 由一种物质的分子生成几种其它物质的分子的反应,叫做分解反应。如:



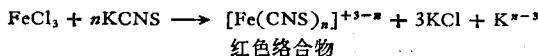
3. 置换反应 一种元素的单质将另一元素从化合物中取代出来变成单质的反应,叫做置换反应。如:



4. 复分解反应 两种化合物分子中的原子(或原子团)互相交换,重新组合,生成两种新化合物分子的反应,叫做复分解反应。如:



反应的进行都是由于生成了更加稳定的物质。如:生成气体、沉淀、溶解度小或电离度小的物质。如:络合物等。



## 四、溶液,溶液浓度的表示方法

### (一) 溶液

我们把溶质溶解在溶剂中得到的总体叫溶液。在溶液中溶质保持着均匀的高度分散的状态。溶液的性质兼有溶质和溶剂的性质。在化学分析工作中所指的溶液,若非特别强调,一般指用蒸馏水作溶剂加入溶质配成的溶液。由于水分子的化学惰性,所以溶液仅具有溶质的化学性质。

当然,也有固溶液(指固体与固体物质均匀相混)、气溶液(气体与气体相混合)、气液、气固等溶液,就不多讨论了。

### (二) 溶液浓度的表示方法

1. 容量比表示法      指液体试剂互相混合或稀释时的表示方法。

如: 1:1 的盐酸(HCl): 指浓 HCl 与蒸馏水等体积相混合。

2. 重量比表示法      指固体试剂相混合时的表示方法。

如: 紫脲酸铵固体指示剂的浓度是 5%, 它表示用 5 克的紫脲酸铵与 95 克的 KCl 相混合。

3. 容量对重量百分率表示法      指固体试剂溶解于蒸馏水中的表示方法。

如: 20% 的氢氧化钠溶液: 表示 20 克氢氧化钠溶解于 100 毫升蒸馏水中配成的溶液。

4. 容量对容量百分比表示法      液体试剂用水稀释时的表示方法。

如: 5% 的盐酸溶液: 就是 5 毫升浓 HCl 用蒸馏水稀释到 100 毫升配成的溶液。

5. 克分子浓度( $M$ )表示法 指在一公升溶液中(1000毫升),用溶解的溶质的克分子数来表示的浓度,叫作克分子浓度(用 $M$ 代表)。

$$\text{克分子浓度}(M) = \frac{\frac{\text{溶质的克数}}{\text{溶质的克分子量}}}{\text{溶液的体积(公升)}}$$

比如:在1公升硫酸溶液中,溶解有 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的重98克,就叫做一个克分子浓度的硫酸溶液。简写为1 $M$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。例如:

(1) 在500毫升硫酸溶液中含 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 24.5克,求硫酸溶液的克分子浓度是多少?

解:已知在500毫升溶液中含 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 24.5克,那么在1000毫升中含有的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 量为 $x$ ,可列成比例式:

$$500 \text{ 毫升} : 1000 \text{ 毫升} = 24.5 \text{ 克} : x$$

$$\therefore x = 49 \text{ 克(相应于一公升中的 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 量)}$$

因为一克分子 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的重量是98克

$$\therefore \frac{49 \text{ 克}}{98 \text{ 克}} = 0.5 \text{ 克分子(在一公升中)}$$

由此可知,硫酸溶液的克分子浓度是0.5 $M$ 。

(2) 如果要配2 $M$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液500毫升,应如何配制?

解:因为2 $M$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液表示着在一公升中有40克/克分子 $\times$ 2克分子=80克的 $\text{NaOH}$ ,那么在500毫升相应的 $\text{NaOH}$ 重量,可由比例得:

$$1000 \text{ 毫升} : 500 \text{ 毫升} = 80 \text{ 克} : x$$

$$x = 40 \text{ 克}$$

只要称取40克 $\text{NaOH}$ ,溶解于蒸馏水中,用500毫升容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,即得到500毫升2 $M$ 的氢氧化钠溶液。

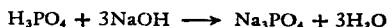
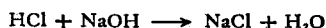
6. 克当量浓度表示法 在化学分析工作中,最常用的浓度表示方法,还是克当量浓度(以  $N$  表示)。它的定义可以叙述为“物质的克当量重就是该物质在标准状态下,能够与之化合,或置换出 11.2 公升的氢气,或 8 克的氧气,或者是已知当量的任何其它元素,或是与一公升任何的当量溶液相作用时的重量”。

按照这一定义,在某些特殊情况下,也要用到下述的定义。

(1) 一个酸的当量重量,表示其含有一个可置换的一个当量的氢的重量。

(2) 一个氧化剂的当量重量,表示其含有一个当量重(即 8 个单位重)的有效氧的重量。

根据这一定义,我们就可确定在下述反应中,反应物的当量数,或克当量重。



$\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  它们的当量数都是 1, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是 2,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是 3。

它们的克当量数,则分别是:

$$\text{HCl 的克当量} = \frac{36.47}{1} = 36.47 \text{ 克}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 的克当量} = \frac{98.08}{2} = 49.04 \text{ 克}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 的克当量} = \frac{98.00}{3} = 32.90 \text{ 克}$$

对于酸的当量可写为:

$$\text{酸的当量} = \frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸分子中可被金属置换的氢离子数}}$$

$$\text{盐的当量} = \frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属的原子数} \times \text{金属的原子价}}$$

$$\text{氧化剂的当量} = \frac{\text{氧化剂的分子量}}{\text{获得电子的数目}}$$

$$\text{还原剂的当量} = \frac{\text{还原剂的分子量}}{\text{失去电子的数目}}$$

从上列关系可以总结出原子量、化合价、当量三者之间的联系是：

$$\text{当量} = \frac{\text{原子量}}{\text{化合价}}$$

## 五、电解质的电离

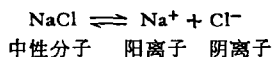
我们从物质的水溶液，或物质在熔融状态下能否导电的性质把物质分为两大类。其水溶液(或熔融体)不能导电的物质叫做非电解质，其水溶液(或熔融体)能导电的物质叫电解质。

早在 1887 年瑞典化学家阿仑尼乌斯已经注意到溶液的导电性，几乎所有的酸、碱、盐的水溶液都能导电。为此，阿仑尼乌斯提出了电离假说来解释电解质溶液(或熔融体)导电的性质。这个假说的基本概念如下。

1. 当电解质溶解于水中时，它们的分子或多或少的离解成带有相反电荷的两个部分，叫做离子。带正电荷的部分叫作阳离子(正离子)，与之相反的带有负电荷的离子叫作阴离子(负离子)。所有阳离子带的正电荷总数和所有阴离子带的负电荷总数完全相等，因此，溶液保持电中性。

在溶液中阳离子，阴离子都处在不停的运动之中，它们还会相互碰撞而结合成中性的分子，分子又会再受离解，成为可

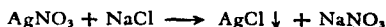
逆的平衡。比如在 NaCl 溶液中:



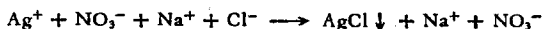
2. 当电流通过溶液时,溶液中的阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动,发生导电现象,离子到达电极后即发生放电作用变成中性原子,即产生所谓电解现象。

3. 离子带有电荷,它不同于中性原子和中性分子。在溶液中离子是化学反应的基本质点。

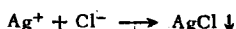
当然,这个假说并不完全,它没有考虑到溶液中的一切复杂的因素,没有考虑到溶液中溶剂分子与离子间的相互作用,也没有考虑到离子之间的相互作用,因此,是不完全的。但是,实践证明,电解质在溶液中的反应,确实是离子之间的排列组合的结果。比如一个复分解反应:



写成离子形式为:



也可表示成:



## 六、容量分析与化学计算

进行容量分析的可能性,就是建立在化学反应等当量进行的基础上的。就是说,当 A 物质和 B 物质相互起作用时,在反应结束的时候,参加反应的物质是等当量进行的,并可用等式表示为:

$$N_A \cdot V_A = N_B V_B$$

式中:  $N_A$ : 表示 A 物质的当量浓度;

$V_A$ : 表示 A 物质溶液的体积;



$N_B$ : 表示  $B$  物质溶液的当量浓度;

$V_B$ : 表示  $B$  物质溶液的体积。

在一般的容量分析工作中,并非用公升体积的试剂相作用,而是以毫升体积来作用,因此,溶液的浓度也常以毫克当量浓度来计算。比如,在 2 毫升  $6N$  的  $HCl$  溶液中含有 12.0 毫克当量的盐酸,即  $N \times V = 6 \times 2 = 12$ 。

又如,在  $0.1N$  的  $HCl$  溶液 15 毫升中,  $HCl$  的毫克当量数为:

$$N \times V = 0.1 \times 15 = 1.5$$

也就是有:

$$N \times V \times 36.47 = 54.71 \text{ 毫克的 } HCl。$$

根据物质等当量相作用的原则,我们就可以作容量分析的化学计算。例如:

1. 我们取水样 50 毫升,于锥形瓶中,用铬酸钾作当量点的指示剂,用  $0.05N$  的  $AgNO_3$  溶液进行滴定,用去  $AgNO_3$  4.00 毫升,则一公升水中氯离子的含量为:

$$\begin{aligned} \text{氯}(Cl^-) &= \frac{N \times V}{50} \times 1000 \times 35.46 \\ &= \frac{0.05 \times 4.00}{50} \times 1000 \times 35.46 \\ &= 141.84 \text{ 毫克/升。} \end{aligned}$$

2. 取 50 毫升水样,于锥形瓶中,加 1 毫升 20% 的  $NaOH$ , 除去镁,加一小勺紫脲酸铵混合固体指示剂,用  $0.05N$  的  $E.D.T.A.$  试剂滴定钙,消耗  $E.D.T.A.$  5.21 毫升,就可得出每公升水中钙离子含量为:

$$\begin{aligned} \text{钙离子}(Ca^{++}) &= \frac{0.05 \times 5.21}{50} \times 1000 \times 20.04 \\ &= 104.41 \text{ 毫克/升} \end{aligned}$$