

中等专业学校教材

(第三版)

# 水质监测与评价

黄河水利职业技术学院

李党生

主编



中国水利水电出版社

[www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn)

# 水质监测与评价

王 颖 主编

第二版

2014

第 2 版

第 1 次印刷

16 开

320 页

2014 年 10 月

ISBN 7-122-21100-3

定价: 35.00 元

ISBN 7-122-21100-3

定价: 35.00 元

定价: 35.00 元

定价: 35.00 元



中国水利水电出版社

CHINA WATER & POWER PRESS

北京市西便门大街 2 号 100048

电话: (010) 68393647

37

中等专业学校教材



# 水质监测与评价

(第三版)

黄河水利职业技术学院 李党生 主编

## 内 容 提 要

本书对水质监测与评价的内容和基本原理作了系统而深入浅出的阐述。全书共分六章,主要介绍了天然水体和被污染水体的形成及其变化规律、水质标准,重点讲解了水质分析的基本方法,包括化学分析、仪器分析、质量保证等,对地表水、地下水水质评价做了分类介绍,配有实例。每章末附有复习思考题。

本书可作水文水资源专业及环境类专业教材,还可供其它相关专业或从事环境保护、水质分析工作的技术人员使用和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

水质监测与评价/李党生主编. —3版. —北京:中国水利水电出版社, 1999

中等专业学校教材

ISBN 7-80124-110-X

I. 水… II. 李… III. ①水质监测-专业学校-教材 ②水质-评价-专业学校-教材 IV. X832

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第01302号

书 作 出 版	名 者 版	中等专业学校教材 <b>水质监测与评价(第三版)</b> 黄河水利职业技术学院 李党生 主编 中国水利水电出版社(北京市三里河路6号 100044) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sale@waterpub.com.cn 电话: (010) 63202266(总机)、68331835(发行部)
发 行 经 售	行 售	新华书店北京发行所 全国各地新华书店
排 印 规 格	版 刷 格	中国水利水电出版社微机排版中心 北京京丰印刷厂 787×1092毫米 16开本 8.25印张 188千字
版 次	次	1985年5月第一版 1995年9月第二版 1999年10月第三版 1999年10月北京第七次印刷
印 定 数 价	数 价	20971—21970册 8.40元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

## 第一版前言

本书是根据 1982 年 11 月水利电力部教育司颁发的中等专业学校“陆地水文专业教学计划”和《水化学》教学大纲编写的。结合学科的发展和当前的教学实际，本书内容上稍有调整，实验部分未编入，另行组织编写。

本书内容主要包括：天然水质和污染水质的形成和变化规律；水资源保护、水质监测和水质评价的基本概念；水分析基本原理和方法等。分析方法主要介绍容量分析和比色分析，并简要地介绍了其他一些常用的仪器分析方法。

本书由黄河水利学校刘治平、扬州水利学校李洪和湖北省水利学校项砺英共同编写，刘治平主编，陕西省水利学校刘友卿主审。在编写过程中，得到有关部门的大力支持，各兄弟学校的水化学老师对书稿提出了许多修改意见，谨此致谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处，敬希读者批评指正。

编者

1984.7

## 第二版前言

本书是根据水利电力部科教司制定的 1990~1995 年中等专业学校水利水电类教材出版规划根据 1988 年部颁陆地水文专业教学计划及《水化学》教学大纲编写的教材。供陆地水文和工程水文专业（四年制）使用。

本书在编写中注意保持了第二轮《水化学》教材的体系和骨干内容（天然水质与污染水质的形成和变化规律；水资源保护、水质监测和水质评价的基本概念；水分析基本原理和方法等），为了适应教学和专业部门发展的实际需要，对内容作了如下增删：

(1) 第一章中增加了天然水水质分类（O·A·阿列金）的内容；删减了天然水中的微量元素、气体成分，有机物等部分。

(2) 为了纠正学生不规范的计算方法，在第三章中增加了有效数字及计算规则；删去了“当量浓度”，代之以“物质的量浓度”。

(3) 在第六章中增加配合物简介部分。

(4) 在第八章中重点突出了分光光度法的基本原理和方法，删减了方法的灵敏度和回收率部分。

(5) 在第十章中删去了水质分析中的质量控制，增加了水体质量评价的具体方法实例。

本书与黄河水利学校李玉平主编的《水化学实验》一书配套使用。本书由辽宁省水利学校姜宝淦、成都水力发电学校彭朝元、湖北省水利学校叶辉共同编写，姜宝淦主编；由黄河水利学校刘治平主审。在编写过程中得到了有关部门的大力支持，各兄弟学校的水化学老师对书稿提出了很多宝贵意见，对此我们表示衷心地感谢。

由于编者水平所限，谬误疏漏之处敬希读者批评指正。

编者

1994.8



## 第三版前言

本书是根据1997年修订的“水文水资源专业计划”及《水质监测与评价》教学大纲编写，是水利部人事劳动教育司规划的全国水利中等专业学校“第四轮”教材之一。

该书保留了“第三轮”教材《水化学》中有关水质监测的基本知识，如天然水体和污染水体的形成及其变化规律、水质分析的基本方法（包括化学分析法和仪器分析法）等。根据实际需要，新增了水质监测质量保证、不同类型水质评价等有关内容。该书编写尽量结合我国水质监测现状，强调水质监测的过程，注重水质分析与环境保护的关系，力求内容精炼，循序渐进，具有较好的实用性。

本书可与已出版的《水化学实验》（李玉平主编）配套使用。可供水文水资源专业及环境类专业作教材，也可供其它相关专业或从事环境保护、水质分析工作的技术人员使用和参考。

参加本书编写的有黄河水利职业技术学院李党生（绪论、第一、二、五、六章）、朱惠斌（第四、六章）和湖北水电学校柯亨玲（第三章），由李党生主编。

本书由辽宁水利学校张金海主审。在编写过程中，得到了有关部门的大力支持，一些兄弟学校的有关老师对书稿提出了很多宝贵意见，谨此致谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏和错误，敬请读者批评指正。

编者

1997.12

# 目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

绪论	1
复习思考题	2
<b>第一章 天然水的成分和性质</b>	<b>3</b>
第一节 水的理化特性及天然水溶物	3
第二节 天然水的矿化途径及分类	5
第三节 各种水体的水化学特征	8
复习思考题	13
<b>第二章 水污染与水质监测</b>	<b>14</b>
第一节 水的污染	14
第二节 水质指标和水质标准	19
第三节 水质监测及其方案的确定	22
第四节 水样的采集和保存	24
第五节 水质监测的基本方法	28
复习思考题	29
<b>第三章 化学分析法</b>	<b>30</b>
第一节 滴定分析概述	30
第二节 标准溶液	31
第三节 滴定分析的计算	33
第四节 定量分析的误差	36
第五节 有效数字及计算规则	39
第六节 酸碱滴定法	40
第七节 配位滴定法	49
第八节 氧化还原滴定法	56
第九节 沉淀滴定法	62
第十节 重量分析法	65
复习思考题	66
<b>第四章 仪器分析法</b>	<b>69</b>
第一节 概述	69
第二节 分光光度法	71



第三节	原子吸收分光光度法 .....	79
第四节	电位分析法 .....	83
第五节	电导分析法 .....	89
复习思考题	.....	90
<b>第五章</b>	<b>水质监测质量保证</b> .....	<b>92</b>
第一节	水质监测质量保证的意义和目的 .....	92
第二节	水质监测质量保证系统和工作内容 .....	92
第三节	水样测试仪器、试剂的质量保证 .....	94
第四节	实验室内部质量控制 .....	96
第五节	水质资料整编 .....	100
复习思考题	.....	101
<b>第六章</b>	<b>水质评价</b> .....	<b>102</b>
第一节	概述 .....	102
第二节	地面水水质评价 .....	103
第三节	水体质量综合评价 .....	109
第四节	地下水水质评价 .....	113
复习思考题	.....	116
<b>附录</b>	.....	<b>117</b>
附录 1	弱酸和弱碱的电离常数 .....	117
附录 2	配合物的稳定常数 .....	117
附录 3	溶度积常数 .....	119
附录 4	生活饮用水卫生标准 (GB5749—85) .....	120
附录 5	地面水环境质量标准 (GB3838—88) .....	121
<b>参考文献</b>	.....	<b>123</b>
08	.....	.....
18	.....	.....
20	.....	.....
28	.....	.....
32	.....	.....
34	.....	.....
39	.....	.....
40	.....	.....
41	.....	.....
48	.....	.....
58	.....	.....
59	.....	.....
60	.....	.....
62	.....	.....
66	.....	.....
68	.....	.....
77	.....	.....

## 绪 论

水是维持一切生命活动的不可替代的物质，是人类环境的要素，也是最宝贵的自然资源。

地球上水的总量约为  $1.386 \times 10^9 \text{ km}^3$ ，接近 14 亿  $\text{km}^3$ ，其中 96.5% 为目前还不能直接利用的海水，淡水只占全球总水量的 2.53%。这些淡水中，冰川与永久积雪占去了大部分，而较易为人类开发利用的，只有河流、湖泊和部分地下淡水，仅占世界淡水总量的 0.34%。

地球上的水不断地进行两种循环。一种是水在太阳辐射和地球引力的作用下，由蒸发、降水、地面径流、地下渗流等过程构成的自然循环；另一种是人类社会为满足生活和生产的需要，从天然水体中取水，使用后的污水、废水又不断地排入天然水体构成的社会循环。水虽然在自然界可以循环更新，但并非“取之不尽，用之不竭”；水的供应和一切资源一样是有限的，而且水资源不像能源那样可以代替。

我国的水资源（河川年径流量）总量约为 27115 亿  $\text{m}^3$ ，虽然水资源拥有量居世界第六位，但中国人口众多，人均占有量却只有世界人均占有量的 1/4。据对 149 个国家和地区的最新统计，中国人均水资源量仅排在第 109 位，中国已被列为全世界人均水资源 13 个贫水国家之一。另外，我国的水资源在地域分布上还具有极不平衡的特点。概括起来讲，就是南方水多地少，北方水少地多。长江及其以南地区，耕地面积占全国的 38%，而河川径流量占全国的 83%；淮河及其以北地区，耕地面积占全国的 62%，年径流量只占全国的 17%，其中黄、淮、海、辽四河流域内耕地面积占全国的 42%，但河川径流量只占全国的 8%。再加上我国降水量和径流量年内分配不均，年际变化很大，又有连年枯水，连年丰水的现象，因此，我国水资源的实际可用量非常有限。

我国目前的水资源问题不仅表现为水量不足，水质问题也日益突出。这一点从 20 世纪 60 年代中期已经开始表现出来。例如，上海的黄浦江，在 50 年代前期，江水清澈，鱼虾成群，时有江豚浮出水面，常在帆船旁游戏。1956 年以后，黄浦江在上海市区段出现污染带，水质下降，鱼类减少。1964 年以后，水质明显恶化，开始出现黑臭。据监测调查，在 1981 年黄浦江竟出现长达 151 天的江水黑臭现象，严重威胁了上海市的安全供水，给市民健康和生产带来了危害。虽然这一问题引起了人们的重视，并在后来得到了一定治理，但这只是局部，从总体上来讲，我国的水质污染日趋严重。统计表明，我国 70 年代日排放污水量为 3000 万~4000 万 t，1980 年日排放量 7500 万 t，目前，全国排放废、污水量已超过 1 亿 t，其中 80% 以上未经任何处理直接排入水域。据国家环保局发布的公报说，1996 年我国江河湖库水域仍普遍受到不同程度的污染，除个别水域支流和内陆河流外，总体上仍呈加重趋势。70% 以上的城市地下水受到污染，工业较发达城镇附近的水域污染突出。湖泊水库依然普遍受到污染，珠江口海域仍然是中国近海污染严重的海域之一。与 1995 年相比，我国七大水系的水质状况没有好转。长江干流岸边污染严重；黄河的水污染随水量的减少和沿岸排污量的增加有加重趋势；珠江水系水质总体较好，部分支流河段受到污染；淮河水

系污染问题仍十分突出，枯水期干流水质污染严重，重污染段向上游延伸，但一些重点治理流域的超标程度在逐步降低；松花江、辽河、海河水系污染严重。在统计的 138 个城市河段中，有 133 个受到不同程度的污染。

污染加剧，水质下降，影响、制约了经济的发展，同时也直接危害了人民群众的生活。为防治水污染，国家已颁布了相应的法规、标准，并采取了许多措施，这中间就包括对水质的监测。

水质监测是水资源保护的一项基础工作。其目的是为了及时掌握水质变化动态，防止水体污染，合理使用水资源。其基本任务是：

- (1) 定期或连续监测水体质量，及时提出监测数据，适时地提出评价报告。
- (2) 结合水资源保护要求，对污染源进行调查，提出防治水污染的要求，评价防治措施的效果。
- (3) 研究污染物在水体中迁移转化的规律，确定水体自净能力，为制定、修订水质标准及水质规划提供依据。
- (4) 积累资料，开展水质方面的服务工作。

水质监测的内容包括：监测断面的布设、样品采集、水质分析、数据处理、水质评价等。其中，水质分析是水质监测的重要基础。

水质分析的基本方法是化学分析法和仪器分析法。此部分内容的学习，不仅要重理论，还要重实践，要通过实验加深对有关理论的理解，掌握基本操作技能。实验时要有严肃认真、实事求是的科学态度，要认真观察、深入思考，培养分析问题和解决问题的能力。

水质评价是水资源保护工作的一个组成部分，同时也是一项综合性强、涉及面广、多学科的研究课题。水质评价方法很多，有不同的体系，每种方法都有其优越一面，也都存在一定的局限性。希望在学习中注意掌握基本知识和评价方法，并努力在今后的工作中，不断研究探索、使之更加完善。

### 复习思考题

1. 我国的水资源状况如何？试述我国水资源保护的重要性。
2. 水质监测的作用和基本任务是什么？

# 第一章 天然水的成分和性质

## 第一节 水的理化特性及天然水溶物

水是最普通的物质，但是有许多特性。由于这些特性，水在自然界和人类生活中发挥着巨大的作用，成为支配自然和人类环境中各种现象的主要因素。要研究水及其杂质共同表现出的水质特性，需要先了解水本身的特性。

### 一、水的理化特性

#### 1. 具有相对高的熔点和沸点

水可以看作是氧的氢化物，但水的沸点和熔点比周期中其它氧族元素的氢化物（如 $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ）要高得多（表 1-1）。按周期表规律推算，水的沸点和熔点应分别为 $-80^\circ C$ 和 $-100^\circ C$ 左右。如果是这样的话，则在地球上通常温度下，水就呈蒸汽状态了。幸而实际并非如此。

#### 2. 具有最大的比热、蒸发热和熔解热

在所有液体和固体物质中，水具有最大的比热，即 1g 水每升高或降低  $1^\circ C$  时所吸收或放出的热量比任何 1g 其他物质都多。因而加热（或冷却）水比加热（或冷却）其他物质都慢。水的这一特性对调节气温起着巨大作用，它可使气温变化幅度不致过分剧烈，从而保护了生命机体免受气温突变的伤害。另外，水的汽化热、熔解热也异常大。这一特性使得水沸腾时，水温可保持在沸点，水融化时可使冰水混合液的温度保持在冰点。

#### 3. 密度随温度变化异常

水与一般物质不同，当结冰时其体积不是收缩而是膨胀，即所谓不遵循“热胀冷缩”规律。实验证明，在  $0\sim 4^\circ C$  这段温度内，随着温度升高，水的体积反而缩小，至  $4^\circ C$  时体积最小，密度最大，超过或低于此温度时体积都会膨胀。所以当水结冰时，体积增大、变轻而使冰浮在水上。由于这样的特性，天然水体在冬季所结的冰，隔绝了深层水与外界的热量交换，保持深水水温，使水下生物得以生存，这对于自然界的生命活动有着重大的意义。

#### 4. 溶解及反应能力极强

水是一种很好的溶剂，溶于水的各种物质不仅彼此相互作用，而且与水发生多种反应。许多物质在水中不仅容易溶解，而且容易电离。所以，不论是地表水、地下水、土壤水、还是大气水，都会因溶入各种物质最终变成成分复杂的溶液。因此，自然界不存在绝对纯净的水。

表 1-1 氧族氢化物特性比较

化合物	分子量	冰点 ( $^\circ C$ )	沸点 ( $^\circ C$ )	熔化热 (kcal/mol)	汽化热 (kcal/mol)
$H_2O$	18	0.0	100	1.44	9.72
$(H_2O)^\text{①}$		(-100)	(-80)	(0.55)	(3.00)
$H_2S$	34	-85.5	-60.3	0.57	4.46
$H_2Se$	81	-65.7	-41.3	0.60	4.62
$H_2Te$	130	-51	-2.2	1.00	5.55

① 该行为理论推算值。



## 5. 表面张力很大

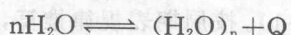
在常温下所有的液体中，除汞以外，水具有最大的表面张力。表面张力可以简单理解为使液体表面收缩的力。例如溅出的水滴、禾叶上的露珠之所以呈圆球形，就是因水表面张力的作用。毛细现象也是由于液体表面张力存在而产生的。

水所以具有这些特性与水分子的结构有关。

从图 1-1 可以看出，水分子是具有 V 型结构的极性分子。水分子中两个 O—H 键不在一条直线上，它的正电荷重心偏向于两个氢原子一方，而负电荷重心则偏向于氧原子一方，因而水分子具有很强的极性。

在水分子中，氢与氧以共价键结合。由于氧吸电子能力远大于氢，共用电子对强烈地偏向氧一方，因而使氢原子几乎成为“赤裸”的质子，而能与另一水分子中氧原子的孤对电子相互吸引，从而在水分子间形成了氢键，如图 1-2 所示。

水分子间因为具有氢键而会产生缔合现象：



所以，在液态水中除有简单  $\text{H}_2\text{O}$  分子外，还存在  $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_4$  等缔合分子。

根据水的结构，可以对水的特性加以解释：

由于水分子间有氢键结合，所以在增强水分子热运动时，不但要克服分子间的力，而且还要摆脱分子间氢键的束缚。这样，改变水的状态就需要更多的热量和更高的温度。因此，水的冰点和沸点比周期表推算的要高得多，而且热容量也很大。

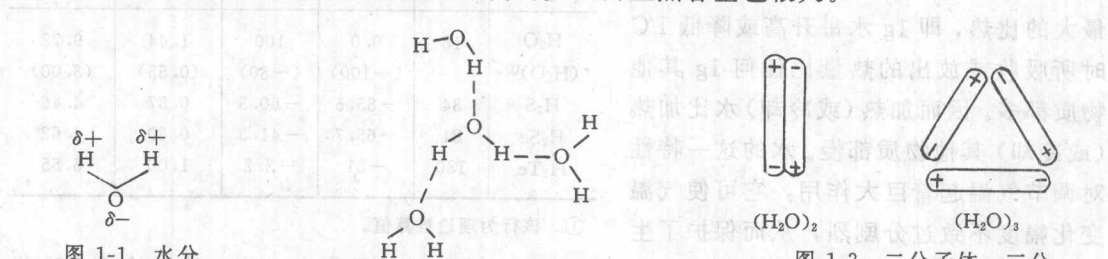


图 1-1 水分子的结构

图 1-2 水分子的氢键

图 1-3 二分子体、三分子体水结构示意图

由于氢键的作用，使水的内聚力很大，内部分子强烈倾向于把表面的分子拉向内部，从而造成了水有很强的表面张力。

水在  $4\text{ }^\circ\text{C}$  时密度最大，这是因为，在此温度下缔合水分子中，二分子  $(\text{H}_2\text{O})_2$  占绝对优势，而二水分子排列紧密；当水结冰时，三分子的缔合水分子  $(\text{H}_2\text{O})_3$  占绝对优势，而  $(\text{H}_2\text{O})_3$  结构疏松，中间有较大孔隙，故体积反而膨胀，如图 1-3。

水的溶解能力，主要与水分子的极性有关。许多离子化合物或极性分子受到水分子作用，易发生溶解和电离，生成水合分子或水合离子。

## 二、天然水中的三类物质

由于天然水在自然界的循环过程中，能把大气、土壤、岩石中的许多物质溶解或挟持，因此，天然水是一种极复杂的体系。根据天然水中各种物质粒径大小，可分三类。

### 1. 悬浮物质

悬浮物质是指粒径大于  $10^{-7}\text{m}$  的物质，在水中呈悬浮状态，如泥沙、粘土、藻类、原

生动物及其他不溶物质。这类物质一般悬浮于水流中，当水静止时，密度较大的泥沙、粘土类无机物会沉于水中；而密度较小的浮游原生物、难溶于水的有机物等则会浮于水面。天然水体发生浑浊现象，主要是悬浮物造成的。

## 2. 胶体物质

胶体物质是指粒径在  $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{m}$  之间的物质，是由许多分子和离子组成的集合体。如有机物胶体（主要是腐植质）及无机物胶体（主要是铁、铝和硅的化合物）。这些胶体常使水呈现颜色，或产生浑浊现象。

## 3. 溶解物质

能溶解于水的物质统称为溶解性物质，其粒径小于  $10^{-9} \text{m}$ ，在水中以分子或离子状态存在。按其性质又可分为盐类、气体和其他有机物。形成各种盐类的主要离子是钙、镁、钾、钠四种阳离子和碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、氯离子四种阴离子，即所谓天然水中的八大离子。此外还有铁、锰等阳离子和硝酸根、亚硝酸根、氟离子等阴离子。在天然条件下，这些离子的含量一般不多。水中溶解的气体主要有氧气、二氧化碳、氮气，偶尔也会有硫化氢气体。另外还有呈溶解状态的有机物。

# 第二节 天然水的矿化途径及分类

天然水中化学成分形成的起源在大气圈。由水蒸汽凝结成的小水滴中，已经含有一些可溶性物质，如氧、氮及其化合物，还有起凝结作用的微小盐粒和尘埃。但是，天然水成为复杂的体系，还是在它降落到地表以后形成的。

天然水中八大离子的含量占水中溶解性物质总量的  $95\% \sim 99\%$ ，这些离子的形成，是天然水在复杂多变的自然环境条件下不断变化和积累的结果。我们把以水中八大离子为主的溶解性物质在天然水中的积累过程，称为天然水的矿化过程，天然水的离子总量称为矿化度（有时也粗略地把八大离子总量称为矿化度）。

## 一、天然水的矿化途径

### （一）水对土壤和岩石中盐类的溶解作用

当地表水或地下水流经土壤或岩石时，水总会接触一些盐类，并将其不同程度地溶解，因而矿化度将会得到提高。

各种盐类具有不同的溶解度，例如  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  难溶， $\text{CaSO}_4$  微溶，而  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  等易溶。所以在天然水的矿化过程中，被各种盐饱和的情况不一样。通常最先被难溶盐饱和，以后按盐的溶解度由小到大的顺序，依次达到饱和。

由于天然水溶有多种盐类，这些盐类之间也存在着相互作用。比较典型的是同离子效应和盐效应。二者对盐类的溶解度均有影响。

同离子效应，是在难溶电解质溶液中加入含有共同离子的强电解质，使难溶电解质溶解度降低的现象。例如，在天然水中，若含有  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，则  $\text{CaSO}_4$  的溶解度显著降低。

盐效应，是在难溶电解质溶液中加入其他强电解质，难溶电解质的溶解度增大的现象。例如，当水中含有  $\text{NaCl}$  时，可使  $\text{CaSO}_4$  的溶解度增大，且  $\text{NaCl}$  含量越高， $\text{CaSO}_4$  溶解度



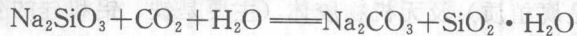
越大。同理, NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的存在会增大 CaCO<sub>3</sub> 的溶解度。

## (二) 天然水中盐类之间的反应

天然水中溶解的各种盐类之间也可发生反应, 从而改变着天然水的化学成分。

### 1. 碱金属硅酸盐与其他盐的反应

当水与岩石接触时, 由于水中 CO<sub>2</sub> 的存在, 导致岩石中硅酸盐矿物分解而进入水中:

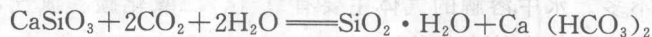


此情况下, 天然水中其他盐类很少, 主要为碱金属硅酸盐, 水呈弱碱性。根据此类水的主要成分, 将其称为 SiO<sub>3</sub>-Na 型(质)水。

天然水在进一步矿化过程中, 硅酸盐开始与进入水中的其他盐类发生反应:



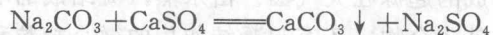
反应的结果, 形成 CaSiO<sub>3</sub>、MgSiO<sub>3</sub>, 再与水中的 CO<sub>2</sub> 作用析出 SiO<sub>2</sub>:



通过以上一系列反应, 使水中的主要成分中 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 转变为 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 故称其为 HCO<sub>3</sub>-Ca 型(质)水。

### 2. 碱金属碳酸盐与其他盐类的反应

天然水中的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与水中的 CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 将发生下列反应:



由于 CaCO<sub>3</sub> 和 MgCO<sub>3</sub> 的析出, 天然水转变为以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaCl 为主要成分的水, 故称其为 SO<sub>4</sub>-Na 型(质)水或氯化物水。

### 3. 镁盐与其他盐类的反应

镁盐与 CaCO<sub>3</sub> 作用常生成白云石类的沉淀:



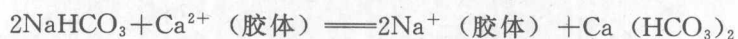
另外, 地下水中的 Mg<sup>2+</sup> 常被矿质胶体不可逆吸附。两种作用结果, 使得溶解度较高的镁盐在矿化度不高的天然水中含量都不高。

再有, 天然水中的钾盐, 一方面常被矿物体吸收, 形成次生矿物, 另一方面又为植物有机体吸收, 所以天然水中 K<sup>+</sup> 含量不高。

## (三) 天然水中盐类与土壤、岩石中吸附阳离子的交换反应

天然水流经土壤和岩层时, 不仅会溶解其中的一些成分, 同时还会发生一系列交换反应, 从而改变它们的离子组成和性质。

(1) 天然水矿化的早期阶段, 水中主要成分为 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 NaHCO<sub>3</sub>, 此时与土壤胶体的交换反应是:



交换的结果, 水中 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 增多, 使水转向 HCO<sub>3</sub>-Ca 型。

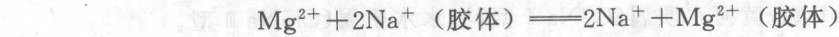
(2) 当 HCO<sub>3</sub>-Ca 型水再进一步矿化时, 随着 Ca<sup>2+</sup> 的增多, 水与周围环境中的胶体可

发生下列交换反应：



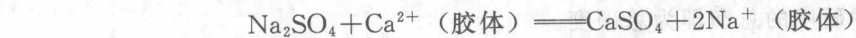
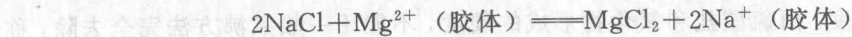
由于  $\text{Ca}^{2+}$  的减少和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的增多，使水向  $\text{SO}_4-\text{Na}$  型转化。

(3) 当天然水的矿化度继续增高时，常出现  $\text{Mg}^{2+}$  增多，会发生下列交换反应：



此种交换，在干旱地区广泛存在。

(4) 当天然水的矿化度极高时， $\text{Na}^+$  的含量极高， $\text{Mg}^{2+}$  的含量较高。此时由于天然水中盐类浓度增高， $\text{Na}^+$  的水化度降低，则可发生  $\text{Na}^+$  与胶体中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的交换：



## 二、天然水的分类

天然水的成分多种多样，为了生产实际应用和科研工作方便，对天然水质加以系统的分类显然是需要的。目前已提出了多种分类方法，这里介绍常用的几种。

### 1. 按矿化度大小分类

该分法也就是按水中含有离子的总量，将水划分为：

淡水  $< 1\text{g/kg}$

微咸水  $1 \sim 25\text{g/kg}$

具有海水盐度的咸水  $25 \sim 50\text{g/kg}$

盐水  $> 50\text{g/kg}$

对河流而言，根据矿化度一般将河水分为四个等级：

低矿化度  $< 0.2\text{g/kg}$

中等矿化度  $0.2 \sim 0.5\text{g/kg}$

较高矿化度  $0.5 \sim 1\text{g/kg}$

高矿化度  $> 1\text{g/kg}$

矿化度是表征天然水质的重要标志，但按矿化度划分水的类型还只是注意到了水的一般特征，而没有考虑到具体盐的离子种类。

### 2. 按主要离子成分分类

这种分类法是根据其主要离子组成情况确定的。所涉及的是三类阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  和三类阴离子  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ ，其中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  常在一起测定，而  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  常在一起测定，所以实际分别用  $\text{Na}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  代表。

首先是按含量最多的阴离子把天然水分为三类，即碳酸盐 ( $\text{HCO}_3^-$ )、硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和氯化物 ( $\text{Cl}^-$ )，并分别以 C、S 和 Cl 等符号代表。其次是按含量最多的阳离子把每类天然水再分为三组，即：钙组 ( $\text{Ca}^{2+}$ )、镁组 ( $\text{Mg}^{2+}$ ) 和钠组 ( $\text{Na}^+$ )。然后再根据阳离子和阴离子的相对含量关系把各组水分为不同的型：

I 型  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ；属弱矿化水；

II 型  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ；河水、湖水、低矿化地下水属次类型；

III 型  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ ；海水、强矿化地下水属此类型；

Ⅳ型  $\text{HCO}_3^- = 0$ ；缺少  $\text{HCO}_3^-$ ，属酸性水。

这种分类的结果可称某天然水为：某类、某组、某型水，并可用符号表示。例如，[C]Ca·I型即代表碳酸盐、钙组、I型水，也就是阴离子中  $\text{HCO}_3^-$  最多，阳离子中  $\text{Ca}^{2+}$  最多，而且  $\text{HCO}_3^-$  的量大于  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  的水。同样，[Cl]NaⅢ型即代表氯化物、钠组、Ⅲ型水。调查表明，长江水质属[C]CaⅡ型；黄河水质属[C]NaⅡ型；海水水质属[Cl]NaⅢ型。

### 3. 按总硬度分类

天然水中含有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的总量称为水的硬度。如果是由  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的碳酸盐和重碳酸盐形成的硬度，则称为碳酸盐硬度，它们在加热时会形成  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  沉淀而被除去，故又称为暂时硬度。而硫酸盐和氯化物形成的硬度，不能用一般煮沸方法完全去除，称之为永久硬度。两种硬度的总和即为总硬度。

表示硬度的单位除 mmol/L 外，还常用到德国硬度、美国硬度等。

德国硬度：1 德国硬度 ( $1^\circ\text{DH}$ ) 相当于氧化钙含量为 10mg/L，10mg/L 的氧化钙用物质的量浓度表示相当于 0.178mmol/L。

美国硬度：在美国，硬度以每升含百万分之几 (ppm) 的碳酸钙或毫克碳酸钙来表示。1mg/L 的碳酸钙用物质的量浓度表示相当于 0.01mmol/L。

水体的硬度按德国度可划分为五种类型：

极软水  $0 \sim 4^\circ\text{DH}$

软水  $4 \sim 8^\circ\text{DH}$

微硬水  $8 \sim 16^\circ\text{DH}$

硬水  $16 \sim 30^\circ\text{DH}$

极硬水  $> 30^\circ\text{DH}$

一般地表水为软水，地下水硬度往往较高，生活饮用水要求硬度不超过  $25^\circ\text{DH}$ 。

## 第三节 各种水体的水化学特征

水体系指河流、湖泊、沼泽、水库、地下水、冰川、海洋等“地表贮水体”的总称。水体的概念显然不仅包括水，而且包括水中的悬浮物、底泥及水生生物等。从自然地理角度看，水体是指地表被覆盖的自然综合体。

地球上的各类水体，由于它们所处的地理环境不同，及所在区域的气候、水文情况不同，使得各类水体的水化学成分各异，即使是同一水体，在不同区域也会有差别。

气候是影响天然水化学成分最主要的间接因素。这是因为，首先它决定了气象、水文条件，而后者又决定了河流、湖泊及地下水的动态。例如，在气温不高，蒸发弱的条件下，当有适量降水时，就会出现湿度大、径流量也较大的情况，而径流量大就会使水的矿化度降低；反之，矿化度就会增高。其次是气候在很大程度上决定了土壤的类型。在干旱地区，由于强烈地蒸发，促使土壤盐碱化，使其含有大量的可溶盐类。再有，气候在很大程度上决定了岩石的风化强度，从而也会影响水体中可溶盐的转移。

以下简要介绍几种水体的水化学特性和特征。