

# 水质检验

吉林省卫生防疫站

## 前 言

为了适应我省卫生防疫工作的需要，根据广大检验工作者的意见和要求，编写了这本“水质检验”。

全册分检验方法和实验室基础两大部分，以化学分析方法为主，对常见仪器的操作技术也做了简单介绍。

该资料仅供各级卫生防疫检验人员，厂矿化验室人员，从事生活饮用水，废水监测工作的参考。

由于我们业务水平不高，工作经验又少，再加上时间仓促，可能存在许多缺点和错误，希望同志们指正和提出宝贵意见。

吉林省卫生防疫站

一九七四年六月二十七日

# 目 录

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 概 述 .....                | ( 1 )  |
| 一、水质分析的目的 .....          | ( 1 )  |
| 二、水质分析项目的确定 .....        | ( 1 )  |
| 三、水质分析结果的表示方法和卫生评价 ..... | ( 2 )  |
| 四、水样的采集与保存 .....         | ( 3 )  |
| 五、水质分析方法的选择 .....        | ( 6 )  |
| 六、水质分析结果的数据处理 .....      | ( 12 ) |
| 水质理化分析 .....             | ( 16 ) |
| 一、温度 .....               | ( 16 ) |
| 二、嗅 .....                | ( 16 ) |
| 三、味 .....                | ( 19 ) |
| 四、色度 .....               | ( 19 ) |
| 五、浑浊度 .....              | ( 20 ) |
| 六、总固体 .....              | ( 21 ) |
| 七、溶解性固体 .....            | ( 21 ) |
| 八、悬浮性固体 .....            | ( 21 ) |
| 九、PH值 .....              | ( 22 ) |
| 十、氨氮 .....               | ( 23 ) |
| 十一、亚硝酸盐氮 .....           | ( 25 ) |
| 十二、硝酸盐氮 .....            | ( 26 ) |
| 十三、氯化物 .....             | ( 27 ) |
| 十四、耗氧量 .....             | ( 29 ) |
| 十五、酸度 .....              | ( 33 ) |
| 十六、碱度 .....              | ( 35 ) |
| 十七、游离二氧化碳 .....          | ( 38 ) |
| 十八、侵蚀性二氧化碳 .....         | ( 39 ) |
| 十九、总硬度 .....             | ( 40 ) |
| 二十、非碳酸盐硬度 .....          | ( 42 ) |
| 二十一、碳酸盐硬度 .....          | ( 43 ) |
| 二十二、钙 .....              | ( 43 ) |

|              |         |
|--------------|---------|
| 二十三、镁        | ( 44 )  |
| 二十四、钾        | ( 44 )  |
| 二十五、钠        | ( 45 )  |
| 二十六、硫酸盐      | ( 46 )  |
| 二十七、硅酸 (可溶性) | ( 47 )  |
| 二十八、磷酸盐      | ( 48 )  |
| 二十九、溶解氧      | ( 49 )  |
| 三十、五日生化需氧    | ( 52 )  |
| 三十一、氟化物      | ( 53 )  |
| 三十二、溴化物      | ( 56 )  |
| 三十三、碘化物      | ( 57 )  |
| 三十四、硫化物      | ( 59 )  |
| 三十五、氰化物      | ( 64 )  |
| 三十六、酚类       | ( 68 )  |
| 三十七、总铁       | ( 72 )  |
| 三十八、高铁       | ( 74 )  |
| 三十九、低铁       | ( 74 )  |
| 四十、总铬        | ( 74 )  |
| 四十一、砷        | ( 77 )  |
| 四十二、汞        | ( 80 )  |
| 四十三、铅        | ( 83 )  |
| 四十四、四乙基铅     | ( 86 )  |
| 四十五、铜        | ( 86 )  |
| 四十六、锌        | ( 87 )  |
| 四十七、锰        | ( 89 )  |
| 四十八、钡        | ( 90 )  |
| 四十九、镉        | ( 91 )  |
| 五十、镍         | ( 93 )  |
| 五十一、铍        | ( 94 )  |
| 五十二、钴        | ( 95 )  |
| 五十三、硒        | ( 96 )  |
| 五十四、硼        | ( 98 )  |
| 五十五、有效氯      | ( 99 )  |
| 五十六、需氯量      | ( 100 ) |
| 五十七、余氯       | ( 102 ) |
| 五十八、挥发性脂肪酸   | ( 105 ) |
| 五十九、二硫化碳     | ( 106 ) |
| 六十、有机磷       | ( 108 ) |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 六十一、对硫磷 (1605) .....         | (110) |
| 六十二、马拉硫磷 (4049) .....        | (113) |
| 六十三、乐果 .....                 | (115) |
| 六十四、敌百虫 .....                | (117) |
| 六十五、有机氯 .....                | (119) |
| 六十六、二二三 .....                | (120) |
| 六十七、六六六 .....                | (123) |
| 六十八、五氯苯酚及五氯苯酚钠 .....         | (125) |
| 六十九、苯 .....                  | (126) |
| 七十、氯苯 .....                  | (128) |
| 七十一、苯胺 .....                 | (130) |
| 七十二、丙烯腈 .....                | (131) |
| 七十三、吡啶碱 .....                | (133) |
| 七十四、甲醛 .....                 | (134) |
| 七十五、木质素 .....                | (135) |
| 七十六、油 .....                  | (136) |
| 七十七、阴离子洗涤剂 .....             | (139) |
| 七十八、气相色谱法在水质分析中的应用 .....     | (141) |
| <b>实验室基础</b> .....           | (148) |
| <b>第一章 化学分析的一般操作技术</b> ..... | (148) |
| 第一节 实验仪器的使用 .....            | (148) |
| 一、天平使用 .....                 | (148) |
| 二、称量方法 .....                 | (149) |
| 三、各种仪器使用 .....               | (151) |
| 第二节 蒸馏水的一般检查 .....           | (154) |
| 一、主要离子的检出 .....              | (155) |
| 二、电导仪测定 .....                | (155) |
| 第三节 特殊要求用水的制备 .....          | (156) |
| 一、双重蒸馏水 .....                | (156) |
| 二、去离子水 .....                 | (156) |
| 三、无氨蒸馏水 .....                | (156) |
| 四、不含酚及碘的蒸馏水 .....            | (156) |
| 五、无二氧化碳蒸馏水 .....             | (156) |
| 六、无有机物的蒸馏水 .....             | (156) |
| 第四节 试剂的保管 .....              | (156) |
| 第五节 实验室安全须知 .....            | (157) |
| 一、防火及着火急救法 .....             | (157) |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 二、避免爆炸.....                | (157) |
| 三、个人灾害的急救.....             | (157) |
| 第六节 常用的单位及其符号.....         | (159) |
| 第七节 重量分析技术.....            | (162) |
| 一、熔融.....                  | (162) |
| 二、蒸发.....                  | (162) |
| 三、沉淀.....                  | (162) |
| 四、过滤及洗涤.....               | (163) |
| 五、烧灼.....                  | (164) |
| 第八节 容量分析.....              | (164) |
| 一、常用容量分析仪器.....            | (165) |
| 二、酸碱指示剂.....               | (165) |
| 三、氧化还原指示剂.....             | (166) |
| 四、校准吸管.....                | (166) |
| 五、滴定管的校正.....              | (168) |
| 第九节 比色分析技术.....            | (169) |
| 一、波格—朗伯定律.....             | (169) |
| 二、比耳定律.....                | (170) |
| 三、比色分析中常用的名词.....          | (171) |
| 第十节 当量浓度标准溶液及标定.....       | (171) |
| 一、有关当量浓度理论.....            | (171) |
| 二、各标准溶液配制方法.....           | (175) |
| 第十一节 常用的PH指示剂及其溶液的配制.....  | (178) |
| 第十二节 试纸.....               | (180) |
| 一、石蕊试纸.....                | (180) |
| 二、酚酞试纸.....                | (180) |
| 三、刚果红试纸.....               | (180) |
| 四、中性红试纸.....               | (181) |
| 五、苯胺黄试纸.....               | (181) |
| 六、姜黄试纸.....                | (181) |
| 七、淀粉碘化物试纸.....             | (181) |
| 八、铅试纸.....                 | (181) |
| 九、硫化铈试纸.....               | (182) |
| 十、硝酸银试纸.....               | (182) |
| 十一、氯化高汞试纸.....             | (182) |
| 十二、溴化汞试纸.....              | (182) |
| 十三、 $\alpha$ -安息香酮肟试纸..... | (182) |
| 十四、二苯氨基脲试纸.....            | (182) |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 十五、锌试纸              | (183) |
| 十六、铁氰化钾及亚铁氰化钾试纸     | (183) |
| 十七、硫氰化物试纸           | (183) |
| 十八、蒽醌—I—偶氮二甲苯胺盐酸盐试纸 | (183) |
| 十九、蒽醌—I—偶氮二甲苯胺试纸    | (183) |
| 二十、硝酸马钱子碱试纸         | (183) |
| 二十一、亚硝酰铁氰化钠试纸       | (184) |
| <b>第二章 仪器分析</b>     | (185) |
| 第一节 折光计             | (185) |
| 一、原理                | (185) |
| 二、阿贝氏折光计的构造         | (185) |
| 三、使用方法              | (186) |
| 四、注意事项              | (187) |
| 第二节 光电比色法           | (188) |
| (一) 光电比色计的主要部分      | (188) |
| (二) 单光电池光电比色计       | (190) |
| (三) 双光电池光电比色计       | (192) |
| (四) 使用光电比色计比色时注意事项  | (194) |
| 第三节 分光光度法           | (195) |
| 一、概述                | (195) |
| 二、分光光度法的原理          | (195) |
| 三、分光光度计的结构          | (200) |
| 四、分光光度法的应用          | (202) |
| 第四节 荧光分析法           | (203) |
| 一、基本原理              | (203) |
| 二、仪器和使用方法           | (205) |
| 三、应用                | (206) |
| 第五节 比浊分析法           | (207) |
| 一、基本原理              | (207) |
| 二、仪器和使用方法           | (208) |
| 三、应用                | (209) |
| 第六节 旋光计             | (209) |
| 一、旋光计的构造原理          | (210) |
| 二、使用方法              | (211) |
| 三、注意事项              | (212) |
| 第七节 电位法             | (212) |
| 一、电位法测定PH值          | (212) |
| 二、电位滴定法             | (225) |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 附录.....                         | ( 246 ) |
| 一、国家生活饮用水卫生规程 (摘录) .....        | ( 246 ) |
| 二、吉林省对生活饮用水卫生规程的补充规定 (摘录) ..... | ( 247 ) |
| 三、工业企业设计卫生标准.....               | ( 249 ) |
| 四、几个国家的饮用水水质标准.....             | ( 251 ) |
| 附表.....                         | ( 253 ) |
| 一、常用元素原子量及主要化合价表.....           | ( 253 ) |
| 二、常用试剂的分子量及当量表.....             | ( 253 ) |
| 三、常用酸、碱溶液之比重及溶质百分数表.....        | ( 256 ) |
| 四、常用酸溶液当量浓度的配制.....             | ( 256 ) |
| 五、难溶物质的溶解度和溶度积.....             | ( 257 ) |
| 六、某些酸和碱的解离常数.....               | ( 262 ) |
| 七、标准氧化还原电位表 ( $E_0$ ) .....     | ( 264 ) |
| 八、某些络离子的不稳定常数.....              | ( 271 ) |
| 九、有机官能团的汉语名称.....               | ( 273 ) |
| 十、化学元素周期表                       |         |

# 概 述

水在人们生活和生产活动中是不可缺少的物质。水质的好坏与人们的健康有密切关系。尤其在工农业全面发展的大好形势下，对水进行卫生分析，以选择水源，评价水质，了解污染和自净情况鉴定处理效果等都有着重要的意义。

水分为地面水和地下水。江水、海水、河水、湖水、池塘水等为地面水，深井水、土井水等为地下水。

城市给水都经过一定处理，则称为饮用水，如自来水等。

工业生产排放出用过的废水，称为工业废水，如冷却水、洗涤水、烟气净化废水等。

人们日常生活中排放出用过的废水，称为生活污水。如厨房污水、洗涤沐浴污水及粪便污水等。

这些不同类型的水，都含有一些杂质，它们的物理和化学性质随着杂质的影响而起着变化。

## 一、水质分析的目的

水的质量既影响人们的健康和生活条件，又影响着工农业、渔业等生产活动。所以必须通过水质的物理化学分析来了解水的物理化学性质，以确定是否适于饮用或工业用，并进一步掌握它的演变规律，为控制水质创造条件。使之符合人们的需要。水质分析的目的有以下几点：

1. 通过水质分析，选择人们所理想的生活和生产用水的水源。为水源防护提供科学依据，以便采取卫生安全措施，使水质符合国家卫生标准。

2. 通过水质分析，了解水体中杂质的含量，为设计生产和生活废水的综合利用，回收处理方法提供参考。

3. 通过水质分析，以鉴定饮水，工业废水，生活污水的回收和处理效果。

4. 从分析中所获得的数据，可以了解到污染物质在水体中的稀释扩散规律和水体的自净能力。为工业废水、生活污水制订排放条件提供资料。

## 二、水质分析项目的确定

水质分析项目，是根据水源的用途和实际需要出发，不同类型的水样须分别考虑分析项目。

对水源水，生活饮用水，应根据国家规定生活饮用水卫生规程的要求来决定分析项

应符合水质标准。

对生活污水的分析项目，应着重有机物质污染程度的测定。

工业废水的分析项目，必须在熟悉生产技术过程的基础上才能推断和确定。重点是保护水源，并综合废水排放标准和考虑综合利用来决定分析项目。

根据卫生学调查，从需要和要解决的关键性问题来决定水样的分析项目。

### 三、水质分析结果的表示方法和卫生评价

水质分析结果的表示方法，是水的单位体积中所含物质的重量。一般采用每立升

(1) 水中含某物质的毫克 (mg) 数来表示，也有的用每立升水中含有的毫克当量数表示。当水中含有极微解离、通常呈胶体状态存在的化合物如：二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝等，则可用每立升水中含有此种氧化物的毫克数来表示。溶于水中的气体分析，用每立升水中含气体的毫克数来表示。

根据水质分析结果和国家卫生标准，评价水质是否合乎卫生要求，以此衡量水质是否适于饮用。

饮用水须保证无色透明，不能有特殊的嗅和味。浑浊度一般不超过 5 mg/l，在暴雨后或洪水期，浑浊度可允许到 10 mg/l。显著浑浊的水不适于饮用。当水质受到污水或废水的污染，则物理性状往往会发生恶化，以引起透明度减低和色度的增高，当水质有感官上的变异时，就应该追究原因，并结合化学指标进行综合评价。

铁大量存在时使水的色、透明度和味发生变化。由于含铁量多而形成沉淀和铁细菌的繁殖而引起水管的阻塞。

水的硬度增高，其原因之一是由于有机物分解产生  $\text{CO}_2$ ，使土壤中钙、镁盐类被溶出，也可能由于盐碱地或碱性废水排入的结果。

氮的存在是由于含氮有机物的分解产物所致，含量高时，即有被人或动物的排泄物所污染，而且被污染的时间还不久。

亚硝酸盐的存在，证明水中有机物还未完全分解；含有亚硝酸盐，说明微生物的活动性很强，并表示水受污染应加注意。

若水中只含有硝酸盐而氨氮和亚硝酸盐的含量极微甚至没有，这些硝酸盐可能来自地层，或者过去被有机物污染现在已完全自净。如果含有硝酸盐的同时，还有亚硝酸盐和氨氮存在，即说明水源过去曾受污染，最近还在继续有新的污染。

水中硝酸盐遇低铁化合物，可能被还原生成亚硝酸盐，在这种情况下，根据分析结果，来判定亚硝酸盐的来源。

耗氧量是水中有机物含量的一种间接指标。耗氧量多少，可表示水中含有还原性物质及有机物质的含量高低。

水中溶解氧的消耗，是由于含有大量有机物的分解。当消耗溶解氧太快，而地面水又不能及时吸收空气中的氧来补充时，水中溶解氧就逐渐减少，而呈缺氧状态。这时水中厌气菌繁殖，有机物发生腐败，水质发生臭味。于是水中溶解氧的含量可作为一项污染指标。

氯化物含量，如果不是由于矿层、海湖或盐碱地等自然来源外，而含有多量氯化物，同时又含有氮化物，可能受人畜排泄物的污染。

水的 PH 值，地面水由于二氧化碳的影响应呈弱酸性，地下水常有碱土金属的存在而呈弱碱性。如果受城市污水或工业废水污染，可能使 PH 值发生很大变化。

总固体过高，如果不是受地质条件影响，就可能是受外界物质所污染的结果。

硫酸盐含量增高时，除地质条件外，应考虑工农业废水的污染。

五日生化需氧量的多少，可间接表示水被有机物污染的程度。也是受细菌污染的间接指标。在评价江河污染与清洁程度时，是不可缺少的一项。

经过水的化学性质检查，能评价水质是否被污染及其污染程度和自净过程等。应用化学指标评价水的卫生情况时，有意义的不是某些成分的绝对量，而是这一地区未被污染水源中的相同成分的相差量。如果某些化学指标单独出现增高或减少，对判断水源被污染和清洁程度的意义并不大。一定要综合研究分析结果，结合水文、地理、气象等条件，来作出正确的卫生评价。

## 四、水样的采集与保存

### 1. 水样的体积

供一般理化分析的水样有 2 升即可。如果测定项目多或有特殊项目时，可酌情增减。对有特殊要求的测定项目，应分别用不同容器采集。

装水样的容器，为硬质玻璃瓶和塑料瓶。若水样中含有多量油类时，应使用硬质玻璃瓶；当测定微量金属离子时，可使用塑料瓶。在一般情况下两者都可应用。

取水容器应事先用洗液、盐酸或硝酸、热肥皂水，合成洗涤剂洗刷干净。采样时用水样冲洗 2～3 次，然后再盛取水样。

### 2. 水样的采取

水样采取方法对于分析结果和评价水质关系很大。所采水样具有代表性，才能真实地反映出所采水体的水质变化。

根据调查和化验的目的不同，水样的采集方法也不同；

调查河流及其地面水的一般污染程度，可在不同断面、水段、深度和季节（枯水、丰水期）进行采样；

调查工厂废水对江河的污染和自净状况，应在工厂排污总管及排放口下游的不同距离选点采样，采样时间应选择排放有害物质浓度最高的时期；

对于工业废水的化验，不仅在排污口采样，还要在排放有害废水的车间污水管取样，取样时间，次数要依废水排放情况而定。

由于水样成分受到多种因素的影响，造成在空间和时间分布上的高度不均匀性。为获得可靠的检验结果，采水样时必须充分考虑到各种影响因素：包括自然因素（如潮水、风向、扩散紊流、气温等水文、气象条件）和人工因素（生产工艺过程，排放制度等）。

采样的技术细节要根据具体情况而定。采水器械应根据测定对象的特点与分析项目的要求,使用各种规格和结构的采水器,如各种深水直立式采样器(瓶),横式采样器(采水瓶在水面下横放进水),颠倒瓶采样器,负压抽气采样器等。采集没有抽水设备的井水或江、河、湖、水库等地面水时,可将采水器(图1)浸入水面下20~30厘米处或不同深度时,拉开瓶塞进行采集。采取测定溶解氧的水样时,可按(图2)溶解氧采样装置。采集。取出水面后立即盖塞减少暴气。

采集自来水或有抽水设备的井水时,应先放水数分钟,冲洗积留的杂质,然后采集水样。

每份水样应有详细记录和分别包装。

### 3. 水样的保存

水样采取与测定时间相隔愈短,分析结果则愈可靠。有些化学成分和物理性状需要在现场测定,因为在送往实验室前即已产生变化。水样保存的期限取决于水样性质,测定项目的要求和保存条件。一般水质理化测定的允许保存时间:

清洁水……………72小时;

轻污染水……………48小时;

重污染水……………12小时。

水样在运输途中应在暗处和低温保存,瓶口要封闭严密。



图1 水样采集瓶

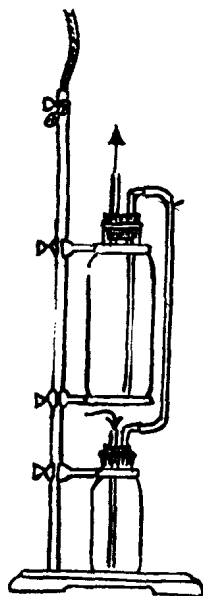


图2 溶解氧采样瓶

水样保存期间超过时,应写在化验报告上。

有的水样需加酸或其它试剂以延长保存时间,但究竟可延长多久,则难举出可以推荐的数字。

水温的变化很快;水的PH值在数分钟内也有变化;溶解性气体( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ )也可逸出或溶入。因此,水温、PH值、溶解氧、 $\text{CO}_2$ 等项目应在现场测定或加药固定。如PH—碱度— $\text{CO}_2$ 平衡变动时,使 $\text{CaCO}_3$ 沉淀,引起水的硬度和钙量的降低。

Fe、Mn在低价（还原态）时，生成易溶性化合物；高价（氧化态）时，呈难溶性；根据水的氧化还原电动势的不同，它或被沉淀，或自沉淀解离析出。

水的色、嗅、味和浊度也可增强或减弱。钠、矽酸和硼可自玻璃容器溶出而增加。一些金属离子极易被玻壁吸附和产生离子交换作用而减少，如铝、铬、镉、铜、铁、铅、锰、银、锌、汞等。

细菌的活动可改变硝酸—亚硝酸—氨的氧化还原过程，它可分解酚、减少生化需氧量，将 $\text{SO}_4^{2-}$ 还原成 $\text{SO}_3^{2-}$ 。此外，游离氯可转化为氯离子，六价铬还原成三价铬，亚硫酸盐、二价铁、碘化物、氰化物也由于氧化作用而损失。

不可能在此一一列举防止水质变化的方法。具体的要求将在各个测定项目中加以讨论。一般可推荐下列的保存方法：

氰化物：加入NaOH，使PH值升至11.0以上，并在冰箱保存，尽快分析。

重金属：加盐酸或硝酸酸化，PH值3.5左右，以减少沉淀和吸附，使用新的塑料瓶或硬质玻璃瓶最好。

氮化合物：每升水加0.8毫升浓硫酸，以保持氮的平衡。在测定前，用碱中和。

酚：每升水加1克硫酸铜，可阻止酚类化合物的生物氧化。一般常加入1克NaOH保存。

硫化物：向250~500毫升瓶内加入1毫升1M醋酸锌，立即加入1毫升1N NaOH，振荡1~2分钟，以便使硫化物沉淀。

溶解氧：采水样时应减少曝气，用虹吸法较好。向250~500毫升生化氧瓶中加入1毫升硫酸锰或氯化锰，3毫升硷性碘化钾。

#### 4. 水样的预处理

水样中常含有少量固形物质，使在液相中存在部分固体相，一般以浊度表示之。形成水的混浊，可小自胶体颗粒，大至粗砂、泥块；它可能是无机物或有机物。前者如河砂、碳酸钙、氧化铁水合物、铝、铝矽复盐等。后者如微生物、动植物体残片等。

当水中有大量混浊物质时，金属离子可被吸附而减少；在加入酸时，铝、砷、铁等则因溶解而增加。水的混浊亦影响到水的比重、密度和比色测定。

必须谨慎地对待混浊水样的处理问题，是否需要去浊处理，应根据处理方法对被测成分的实际影响而定。许多项目在原水和澄清水中的含量有很大变化。故应由各地根据测定项目的要求和水系条件的特点作具体规定。并在化验报告上预以说明。

#### 5. 水样的消解处理

对于工业废水的毒物测定。常推荐消解处理，由于废水的性状和成分十分复杂，可使金属离子与有机质内的各种成分络合。常用的是酸性消解法，它可以消解有机物，消除有机物的干扰，此外来自 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{CNS}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等的干扰，也由于消解时的氧化和挥发作用而被消除。

用于消解的酸应有较高的要求，其总铁和重金属杂质含量不应超过0.0001%。否

则,将会明显增高空白值,降低方法灵敏度。

一般用硝酸—硫酸消解法,对于难于消解的可用硝酸—高氯酸消解法。

消解方法应先加酸蒸发至较小体积,然后加入浓酸消解。消解时应避免突沸和飞溅损失。消解程度应使溶液至无色透明,并赶尽残余 $\text{HNO}_3$ 气体。消解液应在稀释后加热溶解缓溶性的残渣。用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消解液的最终酸度相当 $3\text{ N H}_2\text{SO}_4$  (100ml 消解液),用 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4$ 消解液的最终酸度约 $0.8\text{NHClO}_4$  (100ml 消解液),用此液以供测定。

含大量有机物的污泥(底质)作金属离子分析时,应按上法作消解处理。

## 五、水质分析方法的选择

水质分析方法的选择应考虑到需要和可能两方面的因素。方法的确定应符合卫生标准上规定的测定范围和被测物质的存在形式。从方法上力求精密、准确、干扰少、操作简便,并根据各地的可能条件加以选择确定。

### 1. 水质分析方法概述:

在水质分析方法中,最常用光学分析法,其次为容量法,重量法用的较少。电化学分析法应用亦不普遍。

光学分析法包括很广,可自最简单的目视比色到光谱分析的复杂技术。光学分析法建立在物质辐射、吸收、散射光的基础上。其中包括比色分析,分光光度分析,原子吸收光度法;发射光谱法、火焰光度计法;以及荧光分析,比浊分析法等。

#### ① 比色法和分光光度法:

比色法,有目力比色和光电比色法。两者在水质分析中均占有重要地位。

当使用高型纳氏比色管时,能分辨出极淡的色调;比色管便宜易得,操作容易,不会因仪器、电源故障而影响操作,适于日常检验和现场测定。

光电比色法和分光光度法,较目测法复杂,它具有更高的精密度,不受自然光线和分析者视力误差和主观因素的影响,故重现性高。利用光电仪器比色可对水样的色、浊度的干扰进行较精确的校正;它不需要每次配制成套的标准色列或人工色列作为比较。

光电比色法亦有其应用的局限性,分析者常感到,有时目力可分辨出的极淡色调或浊度,在仪器上却难以分辨。仪器受电源和仪器效能的影响而改变其灵敏度。维修的要求较高。

光电比色计并非在全部刻度范围都具有相同的精确度。透光率很低时,刻度密集,偏转波动小,不够灵敏、精确;透光率很高时,比色杯间的微细差别,如水汽凝结、灰尘、气泡、指痕等均可引起读数的显著波动,而掩盖样品间的真正差异。因此,要选择样品的浓度和比色杯的大小,使读数产生在透光率 $10\sim 80\%$ ,或光密度 $0.1\sim 1.0$ 之间的有效范围之内。透光率接近 $100\%$ 的样品,如不可能使用很长的比色杯,则用目力比色,常可奏效。

使用光电比色计应正确选择最近波长范围和滤光片。(附表)

表 1

波长和滤光板的选择

| 溶 液<br>颜 色 | 波 长<br>(毫微米) | 滤 光 板<br>颜 色 | 溶 液<br>颜 色 | 波 长<br>(毫微米) | 滤 光 板<br>颜 色 |
|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|
| 绿 色 带 黄    | 400~435      | 青 紫          | 青 紫        | 560~580      | 绿色带黄         |
| 深 黄        | 435~480      | 紫 蓝          | 紫 蓝        | 580~595      | 深 黄          |
| 桔 红        | 480~490      | 蓝色带绿         | 蓝色带绿       | 595~610      | 桔 红          |
| 深 红        | 490~500      | 绿色带蓝         | 绿色带蓝       | 610~750      | 深 红          |
| 深 紫        | 500~650      | 暗 绿          |            |              |              |

光电比色分析虽不需要配制整套标准色列，但有必要在每批样品测定时，配制试剂空白和至少一个最适浓度范围上限的标准管，以作校验。

光电比色计上的读数以光密度计时，其数值可直接绘于算术座标纸上，如以透光率表示时，则以对数值表示之，或在半对数座标上绘图，以便呈直线关系。

光电比色法可以补偿校正样品的色、浊度的影响。试剂和蒸馏水中的杂质，可用试剂空白观察而得，这是根据光密度的可加性原理为基础的。如对显色剂有反应的物质，则较难消除。

例如：试剂空白值较高，而水样色、浊不大，应将显色剂加至蒸馏水中作为空白值；如水样色、浊较浓，试剂空白值不高，则应补作样品，或省略某一显色剂或使显色后退色，以此为背景浓度加以测定，即作为空白零点；如果样品和空白均有色、浊度，此时可用蒸馏水作零点读取样品、试剂空白、零管及标准管的数值。如试剂空白过高，则直线不通过零点。

## ② 其它分析方法

### 火焰光度法：

可用于测定钠、钾、钙、锶等硷金属和硷土金属离子。操作方便，迅速，准确。样品经喷射后，被空气流带入乙炔气体中燃烧，此时可发出特征的谱线，用滤光片使特征谱线透过，经检流计测量其发射光度。此法在我国水质分析上应用不多。

### 极谱分析法：

一般极谱分析法是以滴汞电极为极化电极，以测定电解过程中所得的电流——电压曲线为基础的电化学分析法。极谱分析是一种定量的分析方法。由于电极电位的控制，因而具有不同半波电位的离子可在不同的电位析出，产生离子本身的极谱波。在极谱波上，极限扩散电流与金属离子的浓度呈正比，所以可供定量。对于工业废水中的铅、锌、镍、镉、钴可同时测定，亦可用于测定水中溶解氧。但极谱法灵敏度较低，示波极谱法灵敏度与比色法接近。

与极谱分析的原理近似的还有电流滴定法，它用于测定水中各种形式的余氯和适用碘量法滴定的项目。

#### **电位滴定法：**

可用于滴定水中酸度、碱度，亦可用于沉淀滴定测定水中氯化物，络合滴定，氧化还原滴定等。此法可作为常用滴定的自动分析方法。

#### **发射光谱法：**

以高压电弧激发，使元素高度离子化发出特征谱线，经分光后在玻璃感光板上摄谱。由于各种元素具有其特征性的光谱带，故可作为定性和半定量之用。光谱法日益被用于微量分析。其优点是样品用量很少，灵敏度高，可同时测得多种元素；缺点是装置复杂，操作要求高；不能区别不同价的元素；定量不够精确。曾用于测定水中银、铝、硼、铬、铜、铁、铅、锰、镁、锌、钡、钴、钼、锡、钛、钒的量。我国各地在研究某些地方病病因上普查水中金属含量之用，多系定向性调查研究。

#### **原子吸收光度法：**

原理是在待测元素的特有波长下，通过测量样品的原子蒸气对辐射的吸光程度，确定样品中待测元素的含量。故亦为吸收光度法之一。可测四十多种元素。曾用于测定水中铅、锌、镉、锰、钴、镁、钼、镍。冷式原子吸收光度法适合于测汞，如汞蒸气浓度测定仪。此法操作简便，迅速，灵敏度高，设备远较发射光谱仪简单，便宜。

#### **气相色谱法：**

气相色谱法不仅可测定空气中的各种有害物质的浓度，且可用于水中许多成分的超微量测定，它可测得 $<10^{-9}$ 克的范围。水中 DDT，有机氯农药，有机磷，苯系化合物、硒，有机汞等的测定均有应用。

随着我国仪器分析工业的不断发展，将会有更多更新的分析仪器以供使用。

### **2. 分析方法中的干扰：**

水的成分极其复杂，在水质分析中常会出现对测定的干扰。对已知的干扰，在方法中已予列举。但由于经常遇到不同来源的成分复杂的水样（工业废水），还会出现意外的干扰。因此，分析者应及时洞察未知干扰离子对测定的影响，并设法消除。

有些干扰物质可通过稀释方法消弱其影响，如经过稀释使结果出现升高或降低，也表明有干扰作用。

干扰效应可以使实验结果偏高或偏低：

（1）当干扰物质具有与被测物质相同反应时，使结果偏高；如溴存在可以与氯同时被滴定。

（2）当干扰物质与被测物质直接结合，可使结果偏低。如氯化物在浓硫酸存在下，与硝酸生成硝酰氯，使硝酸结果偏低。

(3) 当干扰物质与指示剂、显色剂结合, 取代或抑制了被测物质与其结合, 而使被测物质不出现反应。如游离氯可使有机试剂显色减弱, 改变或消失。此外, 在光电比色时, 浊度的干扰, 在于它减弱透光率。两三种以上物质同时存在, 偶而可出现增强或减弱。

在水的分析方法中, 消除或减弱干扰的方法有:

(1) 采用物理方法使干扰物质分离。

如蒸馏法可将氟化物、氨蒸出, 而干扰物质留在水中; 氯化物可转化成  $\text{AgCl}$  沉淀滤除, 而与硝酸盐分离; 此外离子交换法, 通气法也可作为消除干扰之用。

(2) 调整 pH 值至所测物质反应的范围, 如双硫脲可与 20 多种金属离子起络合反应, 如果调整 pH 值, 则可将其中大部分分别提取。

(3) 利用氧化还原反应使干扰物质转化为无效状态。如用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  还原游离氯成氯离子, 利用盐酸羟胺破坏高锰酸钾等。

(4) 加入络合剂作掩蔽。如水的硬度测定, 铜的干扰可加氰化物或硫化物络合掩蔽。

(5) 有机溶媒的萃取及反萃取的方法。

(6) 以上方法的综合使用。如酚的测定, 在酸性 (pH4.0 以下) 中蒸馏分离, 以消除胺类干扰; 用双硫脲提取锌时, 加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  以防止干扰金属离子进入有机溶媒层。

(7) 色度与浊度一般可用湿式或干式消解, 或混凝过滤方法消除。但要考虑这种方法有无同时除去被测物质的危险。

(8) 在上述处理方法不能消除干扰时, 可以采取补偿的办法, 如设空白值、增加对照, 求出干扰曲线等。

### 3. 方法的回收率:

利用回收的方法可以定量地估计干扰物质是否存在, 以及其影响程度。也能得出方法适用性的一般结论。一般在日常分析工作中, 对已经确立的分析方法, 不必再作回收。

$$\text{回收率}\% = \frac{\text{加入标准物质的样品测得量} - \text{样品原有含量}}{\text{加入标准物质量}} \times 100\%$$

方法的回收率以接近 100% 为最好。但在微量分析时, 由于操作方法复杂, 物质绝对量过少, 误差因素相对增大, 其回收率不能与一般常量分析同样看待。

### 4. 方法的准确度、精密度、灵敏度的估计:

精密度是指分析方法在一定条件上, 对均匀样品测定结果的重现性。它不考虑所获数据与真实值间的误差大小 (此等误差主要来源于系统误差); 它只表示数值的离散密集程度。

准确度是衡量方法误差的另一指标。它是用测定值与真实值间的误差表示的。

实验误差可分为系统误差和偶然误差。系统误差一般是指某种未确认的但较为恒定