

水质分析质量管理

SHUIZHI FENXI ZHILIANG GUANLI

王正虹 朱民 编著

张宏陶 主审

西南师范大学出版社

责任编辑:谢慈仪

封面设计:宋 鸿

水质分析质量管理

王正虹 朱 民 编著

张宏陶 主审

西南师范大学出版社出版、发行

(重庆 北碚)

重庆电力印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:5.5 字数:130 千

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月第 1 次印刷

印数:1~3000

ISBN 7-5621-2028-5/O · 66

定价:11.00 元

前 言

本书根据国内外资料,结合编者的一些经验,对水质分析中某些有关质量的问题进行讨论。但对每个所讨论的问题,并不作全面的阐述,只对分析中存在的某些问题进行说明与讨论。如与标准方法有差异时,仍以标准方法为准。

对计量单位,系照原文献资料,未作修正。

本书引用了北京市卫生防疫站魏建荣同志及其他许多同志的研究报告,在编写时承冯赛、黎明、李排兵等同志补充实验数据,特表示感谢。

错误之处,请批评指正。

编者

1998年7月

目 录

第一章	水质分析实验室注意事项	(1)
第二章	纯水	(11)
第三章	试剂	(21)
第四章	质量控制	(33)
第五章	检验方法(饮用水项目)	(69)
	一、色度(69) 二、浑浊度(70) 三、臭(71)	
	四、pH 值(71) 五、铝(76) 六、总硬度(77)	
	七、铁(78) 八、锰(80) 九、铜(82) 十、铅、镉、锌	
	(83) 十一、挥发性酚类化合物(88) 十二、阴离子	
	合成洗涤剂(91) 十三、硫酸盐(92) 十四、悬浮	
	物、溶解性固形物、总固形物(94) 十五、氟化物	
	(95) 十六、氰化物(97) 十七、砷(97) 十八、硒	
	(100) 十九、汞(102) 二十、六价铬(112) 二十	
	一、硝酸盐氮(113) 二十二、卤代烃(115)	
	二十三、Bap(117) 二十四、六六六及 DDT(118)	
	二十五、细菌总数(121) 二十六、总大肠菌群数	
	(122) 二十七、余氯(123) 二十八、氨氮(125)	
	二十九、亚硝酸盐氮(130) 三十、耗氧量(131) 三	
	十一、生化需氧量(135) 三十二、碘(138)	
第六章	二氧化氯	(147)

第一章 水质分析实验室注意事项

水质分析实验室应注意的事项,教科书中已有详细规定,本书仅强调下列各点.

一、通风

无论用空调或开窗,均应注意通风换气,避免有毒物质聚集,危害分析者的健康.某些样品处理必须在通风橱内进行.通风要考虑到是否会引起分析样品被沾污,例如在实验室使用电扇必然会使灰尘飞扬,造成样品被沾污.

有报告指出,长期从事极谱分析工作未出现汞中毒.极谱分析室空气中汞浓度未超过规定标准(工作前就打开窗户通风).

二、沾污

实验室空气中的许多化学物质比室外浓度高,如氯化氢、氨、有机溶剂及金属微粒等.据介绍:国外大城市飘尘含铅 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$,重庆市渝中区飘尘为 $0.79\text{mg}/\text{m}^3$,含铅 $0.98\mu\text{g}/\text{mg}$.如果实验用具沾污 1mg 灰尘,则沾污铅达 $1\mu\text{g}$.一般水样含铅在 $0.03\text{mg}/\text{L}$ 以下,当取样 50mL 测定时,由灰尘沾污的铅可达测得值的 $1/2$.谢德尔在《微迹金属比色测定》中,曾举例铁沾污的严重性.当飘尘含铁 $5.5\mu\text{g}/\text{m}^3$,则 500mL 烧瓶在水洗后由进入的空气,可沾污数纳克铁.如果用原子吸收法测定,会引起很大的误差.《痕量分析》一书介绍,在通常的实验室空气中含 $\text{Fe}, 200\text{ng}/\text{m}^3$; $\text{Cu}, 20\text{ng}/\text{m}^3$; $\text{Pb}, 400\text{ng}/\text{m}^3$.

经调查某冶炼厂的防疫站实验室,空气中污染物的浓度:粉尘, $(0.5 \sim 0.9)\text{mg}/\text{m}^3$; 铅, $0.69\mu\text{g}/\text{mg}$; 镉, $0.026\mu\text{g}/\text{mg}$;

铁, $5.5\mu\text{g}/\text{mg}$; 锰, $0.9\mu\text{g}/\text{mg}$. 该实验室由于污染严重, 玻璃器皿洗净后用纱布盖好, 第二天用双硫脲法测铅, 空白值达 $1\mu\text{g}$ 以上。

水样与试剂(有机溶剂)不能保存于同一冰箱中, 以免被沾污. 测某些组分的试剂在使用时应检查曾否受到沾污. 如测氯仿用的纯水, 极易受到实验室空气中氯仿的沾污. 建议: 一些项目使用的器皿要专用, 测氮氮的实验室与用氨水作试剂的实验室分开. 上述种种, 并非过于苛求。

洗耳球也是污染源之一. 用旧洗耳球与新洗耳球比较, 每次用 60mL 纯水吸入、放出几次, 倾入 500mL 容量瓶中, 重复 7 次~8 次, 合并后定容为 500mL, 分析结果见表 1.1. ^[1]

表 1.1 洗耳球沾污量(mg/个)

旧球	$\text{NH}_3\text{-N}$	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3\text{-N}$	Ca^{2+}
1	0.40	2.55	10.90	0.23	2.00
2	1.28	3.57	13.20	0.26	3.80
3	0.69	3.46	8.80	0.20	3.00
4	0.83	3.46	10.10	0.31	2.00
平均值	0.80	3.26	10.75	0.25	2.75
新 球					
5 个平均值	0.13	0.18	0.30	0.31	0.10

因此建议操作中注意以下几点:

(1)玻璃器皿在用后即洗净, 洗净后浸泡在硝酸中或充满纯水, 使用前再用纯水洗净. 如须使用干燥的器皿, 干燥后盛

于塑料袋中,密封.对容量瓶、水样瓶等洗后应塞好、放置在玻璃橱中.

(2)试剂可放置在玻璃橱中,最好用一合适的烧杯盖住瓶塞.如果瓶塞被灰尘沾污,在取用时可使灰尘落入试剂中.

(3)磷酸瓶口可发现有白色盐霜,因倒用后瓶口总会残留一些磷酸,与氨化合而成磷酸铵再次倒用时就有铵盐混入.内江市防疫站曾出现测酚用缓冲液吸收了空气中有机胺,致空白值大为增高.

对其它试剂、标准溶液等也有类似的问题.取用后瓶口总会残留少许,放置渐干,下次倒出时可溶下.

一瓶试剂如盐酸、氨水之类,一次只取用少许,应倒入烧杯或试管内再用吸管取用.避免用吸管插入试剂瓶中取用,以防止沾污(当用吸管向烧杯加入浓酸时,可能有液体溅在吸管上,如再向瓶中取用试剂,由此次引入杂质而影响随后的使用).

(4)《双硫脲》一书中提出,操作时将放在桌上的试剂瓶以烧杯盖好,吸管用试管套住.

有些化验员将试剂瓶塞取下放在桌上,取用后不立即盖上,甚至敞放至下午再用;吸管平放在实验桌上,其尖端与桌面接触,是可能受到桌面沾污的;甚至下班不收捡,下次用前也不淋洗,这些都不是分析人员应有的严肃态度.分析人员应当记住:无论何时,器皿可能不清洁时(无论是自己或他人洗涤的)应重新洗涤后才能用.

(5)由于玻璃与塑料所含组分均可溶入试剂中,除注意试剂的稳定性及保存时间外,凡倒出的试剂均不能再倾回原瓶中,以防沾污(贵重的可另盛装作它用,当然取用时要先估计

用量)。

玻璃的主要组成有铝和硼,用 Pyrex 玻璃容器盛 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,16 个月后 Al 及 B 达 $1.5\mu\text{g/g}$ 。30mL 溶液在沸水浴上加热后再放置 1h 测定,结果见表 1.2。

表 1.2 溶液加热后 Al、Fe 溶出量(μg)

溶 液		加热时间(h)	Al	Fe
H_2O		1	0	0
以下为 mol/L				
HCl	0.3	0.5	0.3	0
	0.5	1	0.6	0
	0.9	1	0.9	0
NaOH	0.3	1	81	
NH_4OH	0.3	0.5	7	0.3
	0.5	1	13	0.6
	0.9	1	16	1.3

聚乙烯塑料含有增塑剂苯二酸乙酯等,并含有 Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si、Ti、Zn 等。

取 200mL 新塑料瓶,用洗净剂、自来水、蒸馏水洗净后用 (1 : 1) 硝酸浸泡 24h,将浸泡液在水浴上除去硝酸后测定。另取 100mL 新玻璃容量瓶用洗净剂等洗净后,用 100mL HNO_3 ($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$) 浸泡 24h,取 10mL 硝酸于铂坩埚中蒸去硝酸后测定。

表 1.3 塑料、容量瓶的金属浸出量($\mu\text{g}/\text{个}$)

金属	塑料瓶	容量瓶
Mn	3.7, 4.1, 5.4	0.95, 1.20, 1.67
Cu	3.6, 4.6, 4.6	9.0, 1.5, 2.5
Pb	0.35, 0.39, 0.94	3.3, 3.8, 5.8
Fe	22.0, 34.0, 36.0	9.0, 11.5, 500.0

(6) 滤纸

即使用酸洗的无灰定量滤纸, 也存在许多微量杂质. 用滤纸过滤样品, 应将滤纸用酸和蒸馏水充分洗净. 否则对许多分析指标均可引起严重沾污. 例如, 同一批产品两盒滤纸含氮量也不同, 分别测氮为 $210\text{mg}/\text{kg}$ 及 $160\text{mg}/\text{kg}$, 甚至在一盒滤纸中含氮量也不同. 取滤纸 4 张, 每次各以 25mL 水洗滤, 其含氮量表 1.4.

表 1.4 滤纸含氮量(华特曼, No. 541)

滤纸号	含氮量, μg				
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	合计
1	14	5	4	2	25
2	20	8	4	4	36
3	12	8	3	3	26
4	12	7	5	4	28

由于滤纸未洗净, 除污染氮外, 也曾发生 Zn、Pb、Fe 等的污染. 某些元素存在于纤维中, 或为生产过程中由吸附等引起

的污染。微量元素中大部分不能用酸洗去,尽可能用号数较小的滤纸过滤,先用测定溶液洗涤,并避免实验室尘、烟的污染。

三、量具与量要匹配

用量筒或比色管稀释标准溶液,如用于定性检测,可以不苛求,但若用于定量检测则是错误的。100mL 容量瓶 B 级允许误差为 0.2mL,比 A 级大 1 倍,这相当于 0.2% 的误差,达到常量分析最大允许误差。100mL 量筒允许误差 A 级为 0.4 mL, B 级为 0.8mL,如果用量筒稀释标准溶液,必将造成大的误差。

同理,取 0.1mL 标准溶液时,不能用 5mL 分度吸管,只能用 1mL(或 0.1mL)分度吸管。

(1)校正甲醛标准溶液时,甲醛、碘及硫代硫酸钠的浓度与使用体积要先正确估计。如果醛量少,消耗碘后剩余的碘多,硫代硫酸钠的用量与空白相差不多,假设差 0.5mL,如果滴定误差为 1 滴(0.05mL),则相当于 10% 的误差。

建议取 25mL 甲醛标准溶液(1mL 含 1mg 甲醛),加 25mL (或 50mL) 0.1mol/L 碘标准溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2)=0.1\text{ mol/L}]$,最后用 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定,约可消耗 9mL 硫代硫酸钠溶液,由滴定而引起甲醛浓度的误差较小。

(2)校正酚标准溶液,按《水和废水标准检验方法》系取 50mL 酚标准溶液(1mL 含 1mg 酚),加入 40mL $KBrO_3-KBr$ 溶液,分 4 次加入,每次 10mL。但国内取 10mL 酚与 10mL 溴化剂,经反应后滴定用硫代硫酸钠约 4mL,误差较大。考虑到:50mL 酚与 40mL 溴化剂振摇时间长,为了避免有溴化物未溶完,可改为 25mL 酚加 20mL $KBrO_3-KBr$ 溶液,且用滴定

管每次 10mL 加入溴化剂,以减小误差.

表 1.5 酚与溴化剂加入量(mL)

酚	KBrO ₃ -KBr	Na ₂ S ₂ O ₃		酚含量(mg/L)
		空白	标准	
50	40	40.50	9.20	0.99
25	20	20.22	4.72	0.98
10	10	10.10	4.06	0.95

从表 1.5 可以看出,校正酚标准溶液时,取 50mL 酚加 40mL 溴化剂较好.

(3)校正硫化物等标准溶液,也有类似问题.

(4)配制标准溶液,常配制为 1mL 含 1mg 标准物.使用时取 1mL 储备液稀释为 100mL,1mL 含 10 μ g 标准物.为了减小误差,储备液可配制为 1mL 含 100 μ g,取 10mL 稀释为 100mL 后使用(1mL 含 10 μ g 标准物).对色谱分析及原子吸收分析所用的标准工作溶液更应逐级稀释.

(5)滴定某一样品时,应当用 1mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液,但分析人员使用了 0.1mol/L 的标准溶液,遂有 6 次滴定管读数,造成样品比标准低 0.1%(含量 95%为合格),事后复查,改用浓标准溶液,样品即合格.在测定水中氯化物时,应使用 0.014 1mol/L 硝酸银溶液,1mL 相当于含 0.5mgCl⁻离子.重庆地区许多水样氯化物小于 10mg/L,分析人员却使用了 0.1mol/L 硝酸银溶液,只滴一滴就大为过量,这种不经过稀释就使用是极其错误的.

四、了解反应原理并熟悉测定步骤

操作时每加一种试剂都考虑到它的作用,如测酚,要加缓

冲液、4-氨基安替比林、铁氰化钾及氯仿等 4 种试剂,此时如充分想到试剂反应原理等就不会漏加或颠倒加某种试剂的次序,也就不会忘记混匀与放置时间。

五、作好记录

应备用记录表格等,边操作边记录,切不可事后补记,也不可临时用一小纸条记下等事后抄在正式记录上。有人测总固形物时,未带记录簿就到天平室去称重,临时记在一纸条上,后来找不到纸条了,造成实验报废。

六、不能凭主观经验判断样品

卫生分析中曾出现过一些错误事例,如样品应溶于水,不溶即不合格,但某一同类产品系用生理盐水溶解,造成报告错误。对伪劣产品,必然有些指标不合格,当出现分析上的错误,认为某一指标不合格即判断为伪劣产品,这也是错误的。

在水质分析中,当浓度刚好在标准允许值限上,应当多从试剂空白、测得数值与计算步骤方面检查有无错误。如测有机磷,忽略了有机溶剂的杂质,就会判断为样品超标。

七、仪器洗涤

洗涤好实验用器皿,是分析数据准确可靠的第一要求。有一个古老的教条,所用器皿不论是自己洗涤的或他人洗涤的,如果使用前疑惑可能未洗净,就应当立即重洗(不能在操作过程中再返工)。仪器洗净与否,教科书中提出的“沾不沾水(水膜不破裂)”这是最基本的要求。现代水质分析,许多组分均属痕量分析的范围,更应注意仪器是否洗净。

仪器用后即应洗净,不能到用时才洗。例如烧杯上附着的物质,干了后不易洗去。某些测定项目,洗净后盛纯水放置;也有洗净后浸泡在酸中。大约在本世纪 20 年代即开始用铬酸清

洁液洗涤玻璃器皿,沿用至今.应当注意,铬酸清洁液洗涤后,必须用自来水至少冲洗7次(有人建议冲洗10次、15次),否则铬离子未洗净.曾检查几个实验室,将洗好后的吸管、分液漏斗等用纯水洗一次,部分器皿有铬的存在.用洗涤剂洗试管,用自来水冲洗,在冲洗第4次或冲洗第5次后,常可见到有泡沫.这是有形的物质,容易看出,对不能看到的就无法判断了.所以对洗涤仪器,宁可用自来水及纯水各多冲洗1次~2次(纯水一般冲洗至少3次).诚然,熟练的化验师是容易掌握这一尺度的.

除用铬酸清洁液、酸、碱或有机溶剂等针对测定项目洗涤仪器外,对测金属的器皿常在常水洗涤后浸泡在硝酸中,用时再取出以纯水洗净.硝酸对溶去许多金属杂质是很有效的,曾用250mL锥形瓶,连续测定铅、汞、锰三个组分(均为约0.01mg/L级),每次用后以(1:1)硝酸煮洗,测定数十份样品未出现沾污与干扰.

玻璃表面的肥皂膜不能为50g/L Na_3PO_4 、铬酸清洁液或浓硝酸所除去,只有灼烧.测硝基及胺基芳烃,肥皂膜可与显色剂作用,这些吸附层可持留 NO_2^- ,它可与耦合剂萘乙二胺显色.偶氮染料可吸附于比色杯等玻璃器皿,以 Na_3PO_4 溶液浸泡数小时除去.

用硝酸浸泡玻璃器皿,也要注意沾污.沾污程度为 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Mn}$.沾污来源有:(1)吸管上印字,(2)铅笔芯(记号笔),(3)橡胶膏(Zn).

塑料器皿中含有稳定剂、填充剂、着色剂等,其中含有多金属,可被浸出.

建议使用后用水冲洗除去标记后再浸泡(记号笔要用有

机溶剂擦去)。采用两缸硝酸浸泡,第一次泡后、冲洗,再放入第二缸中浸泡。考虑到一些玻璃器皿在本次使用中受到金属沾污的可能性小,也可不用硝酸浸泡。

调查 9 件硝酸浸泡液的金属浓度(mg/L):

Cu, 0.03, 0.11, 0.21;

Zn, 0.47, 2.2, 5.1, 8.5;

Pb, 1.2, 6.0, 11.24;

Cd, 0.07, 0.79, 1.0;

Mn, 0.04, 0.16;

Fe, 0.16, 1.0, 1.5.

硝酸和盐酸对不同的金属浸出效率不同,若为塑料容器建议按以下方法处理:

(1) 1:1HCl(AR.)时充满,室温一周(PTFE, 80℃);

(2) 倾去 HCl, 蒸馏水洗;

(3) 1:1HNO₃(AR.)时充满,室温一周(PTFE, 80℃);

(4) 倾去, 蒸馏水洗;

(5) 充满纯净水放数周或至使用时, 定期换水;

(6) 用最纯净的水冲洗, 在无烟火、无尘环境下干燥, 装在能密封的塑料袋中, 使用时还需检查空白值。

参考文献

[1] 张德安等. 理化检验室用洗耳球的污染分析. 中国卫生检验杂志. 1995, 5(5): 295

第二章 纯 水

一、纯水标准

1. 我国 GB6682-92 规定分析实验室用水分为三级,即一级水、二级水和三级水。

(1)一级水用于有严格要求的分析试验,包括对颗粒有要求的试验,如高压液相色谱分析用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤制取。

(2)二级水用于无机痕量分析等试验,如原子吸收光谱分析用水。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

(3)三级水用于一般化学分析试验。三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

分析实验室用水应符合下表所列规格:

表 2.1 纯水规格

名 称	一级	二级	三级
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃),mS/m $\leq$	0.01	0.10	0.50
可氧化物质(以 O_2 计),mg/L $<$	—	0.08	0.4
吸光度(254nm,1cm 光程) $\leq$	0.001	0.01	—
蒸发残渣[(105±2)℃],mg/L $\leq$	—	1.0	2.0
可溶性硅(以 SiO_2 计),mg/L $<$	0.01	0.02	—

注:(1)由于在一级水、二级水的纯度下,难于测定其真实 pH 值。

因此对 pH 值范围不作规定。

(2) 一级水、二级水的电导率需用新制备的水“在线”测定。

(3) 由于在一级水的纯度下, 难于测定可氧化物质和蒸发残渣, 对其限量不作规定, 可用其它条件和制备方法来保证一级水的质量。

2. 美国试剂级纯水分三级^[1], 见表 2.2:

表 2.2 试剂级纯水要求

质量参数	一级	二级	三级
细菌, CFU/mL	<10	<1 000	无规定
pH	无规定	无规定	5~8
电阻率 megohm · cm	>10	>1	0.1
电导率 $\mu\text{mho}/\text{cm}$	<0.1	1	10
SiO ₂ , mg/L	<0.05	<0.1	<1
颗粒物	0.22 μm 过滤	无规定	无规定
有机物	活性炭处理	无规定	无规定

一级水, 对测定组分在所用分析方法的检出限内不检出, 三级水供洗涤及定性用, 纯水对分析方法应无干扰. 纯水的质量与分析有关, 对无机、有机及细菌检验要求不同. 只要符合使用的质量要求, 任何制备纯水的方法均可接受, 如反渗透、蒸馏及合并离子交换, 均可提供试剂级纯水, 超滤及或紫外处理, 可作为部分步骤.

表 2.3 试剂水纯化方法

方 法	主要污染物分类					
	溶解的 溶解固体	溶解的 溶解气体	溶解的 有机物	颗粒物	细菌	热原体
蒸馏	G-E+	P	G	E	E	E
离子交换	E	E	P	P	P	P
反渗透	G±	P	G	E	E	E
炭吸附	P	P*	G-E	P	P	P
过滤	P	P	P	E	E	P
超滤	P	P	G #	E	E	E
紫外氧化	P	P	G-E**	P	G++	P

注: E—优(可全部或接近全部移去);

G—好(可移去大部分);

P—不好(很少,或不能移去);

+-如源水中含有 CO_2 、 H_2S 、 NH_3 及其它能离解气体,蒸馏水的电阻比离子交换法差一个数量级;

±—溶解的固体离子的电阻由源水电阻而定;

*—活性炭吸附氯;

||—当与其它纯化工艺合用时,优质级活性炭及其它合成吸附剂具有很好的除去有机污染物的能力,但针对特殊的靶物质而用;

#—基于对分子的阻留率,用超滤减低源水中微量有机物是很有效的;

**—用 185nm 紫外光照(周期过程系统)后处理,除去微量有机污染物是有效的;

++—254nm 消毒,是用物理方法除去细菌,它杀菌或抑制细菌的能力受厚度、接触时间及流速的限制。