

中华人民共和国水利电力部

水文测验暂行规范

第四卷 第五册

水化学成分测验

中国工业出版社

本册规范是江河水文测站进行水化学成分测验工作的技术法规和
工作指南。内容包括测验工作的布置、水样的采取、水的物理性质
和化学成分的分析、成果的檢查、資料的整理等各方面的技术标准
和操作方法。

中华人民共和国水利电力部
水文测验暂行规范
第四卷 第五册
水化学成分测验

*

水利电力部办公厅图书编辑部編輯 (北京阜外月坛南街房)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第110号)

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168 $\frac{1}{2}$ ·印張3 $\frac{7}{8}$ ·字数95,000

1962年2月北京第一版·1962年2月北京第一次印刷

印数0001—7,262·定价(9-6)0.62元

*

統一书号: 15165·1158(水电-178)

前 言

水文測驗規范是測站进行水文測驗工作的技术法規和工作指南。

1955年，我們在学习苏联先进經驗的基础上，制訂了第一部全国統一的“水文測站暫行規范”，对統一技术标准，提高測驗成果质量起了显著作用。几年来，随着社会主义建設事业的发展，水文站网工作也有了很大的发展和改进。原来的“水文測站暫行規范”已經不能滿足測站工作的需要了。为此，我部自1959年起，即着手进行規范的修訂工作。

新規范的修訂采取“全面安排，分册修訂”的办法，分期进行。将来水文測站的規范性文件将分为若干种。“水文測驗暫行規范”是其中的一种。測驗規范又按工作性质或工作对象分为七卷，每卷再按工作項目分为若干册。卷册次序如下：

- 第一卷 基本規定
- 第二卷 第一册 普通測量
 第二册 水文調查
- 第三卷 第一册 降水量觀測
 第二册 水面蒸发觀測
- 第四卷 第一册 水位及水温觀測
 第二册 流量測驗
 第三册 泥沙測驗
 第四册 ~~泥沙顆粒分析~~
 第五册 ~~水化学成分測驗~~
 第六册 冰凌觀測
- 第五卷 潮水~~河~~測驗
- 第六卷 地下水測驗
- 第七卷 受調节~~河~~流測驗

第四卷內容主要叙述天然河流的測驗方法，但第五、六、七卷中与該卷相同的部分，亦采用第四卷的有关規定，在規范中将

不再重复叙述。

各卷册的修訂順序，按需要的緩急、条件成熟程度等因素确定。

本册规范是第一批增訂的各册规范之一。我部水文局在1958年委托长江流域规划办公室水文处編拟了“水化学分析规范(草案)”，并發給各省(区、市)水文领导机关試行。1960年6月，长江水利水电科学研究院水文測驗处对草案进行了全面修訂。同年7月，水文局邀請长江水利水电科学研究院水文測驗处、河北省水利厅水文局、水利水电科学研究院水文研究所、北京水利水电学院等单位对修訂后的草案进行了詳細的討論。随后由水文局、水文研究所、长江水利水电科学研究院，于8月底編出规范初稿，分发全国水文系統討論。10月，在重庆召开了规范討論会，对初稿又进行了充分的討論研究。会后，根据討論会的意見修訂定稿。

本册规范在苏联先进經驗的基础上，大量吸取了几年来我国水化学成分測驗的實踐經驗。如规范吸取了把化学分析工作下放給測站的經驗，規定了两种組織形式，又如规范列入了几年来使用效果良好的抽气式采样器，吸收了在整編水文图集时所創造的一些資料整理方面的經驗等等。此外，鉴于全国各地水化学分析工作的条件有很大差别，这项工作又正在逐步开展，因之，在測驗方法、技术标准等方面都給了較大的灵活性。

这次制訂的规范由于事前曾广泛征求各方面的意見，并通过几次修訂，几次专业會議反复研討，一般說来是切合实用的。但我国幅員辽阔，各地区河道水文情况差别悬殊，规范中的各項規定还不可能保証完全适合于任何地区、任何情况；加以編写時間匆促，編写人員水平不高，實踐經驗不多，规范內容难免存在缺点和問題；而且，随着形势的不断发展，还会有新情况新問題新經驗不断出現。我們希望各級水文领导机关和全国水文工作同志通过实践广泛提出意見，使我国的水文測驗规范日益完善起来。

水利电力部

1961年5月

目 录

第一章 測驗任务 (§1~§10).....	6
1. 水化学成分測驗的目的和意义 (§1).....	6
2. 測驗的組織形式 (§2、§3).....	6
3. 取样的时间和次数 (§4~§7).....	7
4. 分析項目 (§8~§10).....	9
第二章 水样的采取 (§11~§19).....	11
1. 取样工作內容 (§11).....	11
2. 取样位置 (§12).....	11
3. 采样器 (§13~§16).....	12
4. 取样容积 (§17).....	14
5. 水样的处理和运送 (§18、§19).....	14
第三章 水化学分析的基本要求 (§20~§34).....	15
1. 分析程序与时限要求 (§20).....	15
2. 平行試驗 (§21~§23).....	16
3. 选用分析方法的原則 (§24).....	17
4. 分析器皿的規格要求 (§25).....	17
5. 对蒸餾水的要求 (§26).....	18
6. 分析溶液的配制与保管 (§27~§31).....	18
7. 其他注意事項 (§32~§34).....	21
第四章 水的物理和化学分析方法 (§35~§145).....	23
1. 物理性质的測定 (§35~§45).....	23
一、水溫的測定 (§35).....	23
二、气味的測定 (§36~§37).....	23
三、味道的測定 (§38、§39).....	23
四、透明度的測定 (§40、§41).....	24
五、色度的測定——鉍鈷比色法 (§42~§45).....	25
2. 氫离子濃度 (pH值)的測定——比色法 (§46~§49).....	26
3. 溶解气体的測定 (§50~§64).....	28
一、游离二氧化碳 (CO ₂)的測定——碱滴定法 (§50~§53).....	28

二、侵蝕性二氧化碳(CO_2)的測定——酸滴定法 (§54~§57)	31
三、硫化氫(H_2S)的測定——醋酸鉛試紙定性試驗 (§58~§60)	33
四、溶解氧(O_2)的測定——碘量法 (§61~§64)	33
4. 耗氧量及生物原生質的測定 (§65~§107)	36
一、耗氧量的測定 (§65~§72)	36
二、銨離子(NH_4^+)的測定——納氏試劑比色法 (§73~§76)	39
三、亞硝酸根(NO_2^-)的測定——格里斯比色法 (§77~§80)	41
四、硝酸根(NO_3^-)的測定 (§81~§92)	43
五、鐵離子(高鐵 Fe^{3+} 及低鐵 Fe^{2+})的測定 (§93~§99)	48
六、磷(P)的測定——鉬蘭比色法 (§100~§103)	50
七、硅(Si)的測定——鉬酸銨比色法 (§104~§107)	52
5. 總鹼度、總硬度及主要離子的測定 (§108~§141)	53
一、總鹼度、碳酸根(CO_3^{2-})和重碳酸根(HCO_3^-)的測定——酸滴定法 (§108~§111)	53
二、總硬度的測定——EDTA法(托利隆或乙二胺四醋酸二鈉鹽法) (§112~§115)	56
三、鈣離子(Ca^{2+})的測定——EDTA法 (§116~§119)	59
四、鎂離子(Mg^{2+})的測定 (§120~§124)	60
五、氯離子(Cl^-)的測定 (§125~§132)	61
六、硫酸根(SO_4^{2-})的測定 (§133~§140)	65
七、鉀和鈉離子(K^+ + Na^+)的測定——計算法 (§141)	70
6. 礦化度的測定——陽離子交換樹脂法 (§142~§145)	70
第五章 水化學分析成果的檢查 (§146~§150)	73
1. 檢查工作內容 (§146)	73
2. 檢查方法 (§147、§148)	73
3. 檢查所發現的問題的處理 (§149)	75
4. 填制單次水化學分析成果表 (§150)	75
第六章 水化學資料的整理 (§151~§162)	76
1. 整理工作內容 (§151)	76
2. 准备工作 (§152)	76
3. 抽查原始資料 (§153)	77
4. 水化學實測成果的分析 (§154~§157)	77
5. 資料插補 (§158)	79

6. 水化学分析成果表的編制 (§159~§161)	81
7. 水化学資料整理說明书的編写 (§162)	82
附录 1 水化学成分測驗报表格式与填制說明	84
1. 报表格式	84
2. 填制說明 (§1~§6)	87
一、一般規定 (§1、§2)	87
二、測驗报表 (§3、§4)	89
三、整理报表 (§5、§6)	91
附录 2 水化学分析常用表	92
1. 一些常用元素的原子量表	92
2. 常用試剂的分子量和当量表	93
3. 实用酸碱溶液及水的比重表	95
4. 各主要离子的毫克当量换算成毫克用表	98
5. 将 Ca^{++} 、 Mg^{++} 及 HCO_3^- 的毫克当量换算成德国硬度用表	116
附录 3 测站化学試驗室仪器藥品配备一覽表	119
1. 测站化学試驗室仪器配备一覽表	119
2. 测站化学試驗室藥品配备一覽表	121

第一章 測驗任务

1. 水化学成分測驗的目的和意义

§1. 天然水均含有溶解性物质，这些物质的化学成分及其含量是水的质量标志。水化学資料，对于水利建設及其他国民經济建設具有重大的意义。

在灌溉用水、生活用水、畜牧用水、工业用水等各方面，都必须了解水的化学成分，弄清其中有害物质的含量。这都需要水化学資料。

在設計和修筑水工建筑物时，必須了解工程地点水对混凝土及金属结构侵蚀作用的强弱。为此需要水化学資料。

在发展淡水养魚时，要了解水中与魚类生活有关的溶解氧、生物原生质的含量及对魚类有害物质的含量。为此也需要水化学資料。

在研究河水起源等科学研究工作中及利用水化学找矿时，也要用到水化学資料。

在統一规划的基本水化学站网上进行水化学成分測驗，就是为了全面掌握各江河水化学成分分布情况和变化規律(包括江河的离子流量情况)，以滿足水利建設及其他国民經济建設的需要。

2. 測驗的組織形式

§2. 水化学成分測驗工作的組織形式有两种：

第一种：全部化学分析工作^①及資料整理工作均在測站上进行，分析所用的試剂亦由測站配制。如測站沒有精密天平等必要的仪器設備时，則試剂由中心試驗室协助配制(§28)。

^① “全部化学分析工作”包括測定水的物理性质的工作在內。以后，除特別指明者外，皆如此。

第二种：由测站采取水样，并立即测定水的物理性质及硫化氢(定性测定)，并力争测定不稳定的化学成分：即 pH 值、溶解性气体、生物原生质和碱度(包括总碱度、碳酸根、重碳酸根)。此后，测站将取样记录及在站测定结果与水样一起送交中心试验室，由中心试验室进行其他项目的分析工作和资料整理工作。

§3. 两种组织形式的适用条件如下：

(1) 有下列情况之一者，应尽量采用第一种组织形式：

(一) 限于交通条件，测站不能于取样后 3 日内将水样送到中心试验室；

(二) 运送水样费用昂贵。

(2) 有下列情况之一者，可采用第二种组织形式：

(一) 测站能于取样后 3 日内将水样送到中心试验室，且运费不甚昂贵；

(二) 水样虽不能于 3 日内送到中心试验室，但限于设备，一时尚不可能在站进行全部分析。

流域或省(区、市)有关领导机关应根据测站分布等情况，统一安排本地区各站的测验组织形式。

3. 取样的时间和次数

§4. 测站开始进行水化学成分测验时，一般应按下述规定布置测次。

(1) 布置测次的原则如下：

(一) 能控制流量~离子流量的关系曲线：应在最高最低水位(最大最小流量)间均匀分布足够数量的测次；

(二) 能测到水化学成分的特征值：应在各离子含量最大最小时布置测次；

(三) 能基本掌握各个季节水化学成分的变化情况：应在时间上均匀分布足够数量的测次。

(2) 在有明显春汛的较大的北方河流，测次布置方法如下：

(一) 在各水情变化特征点布置测次(如图 1)，即：

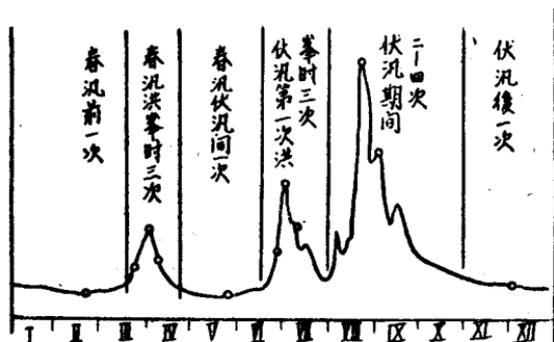


图1 在有明显春汛的较大的北方河流，在各水情变化特征点上布置测次示意图

(甲)春汛前流量最小时测一次；

(乙)春汛洪峰的涨水侧、峰顶、落水侧各测一次；

(丙)春汛与伏汛间流量最小时测一次；

(丁)伏汛第一次较大洪峰的涨水侧、峰顶、落水侧各测一次；

(戊)在伏汛内第一次洪峰以外的时期，再加测2~4次，其中一次应在年最高水位附近，其他1~3次应按水位级布置；

(己)伏汛后平水期测一次；

(庚)当久旱降雨、暴雨达50mm以上、洪水来源不同以及遇到其他严重影响水化学成分的情况时，应适当增加测次。

(二)每月15日左右测一次。

(三)当各水情变化特征点与每月15日接近重合时，可用特征点的测次兼作15日的测次，不必重测。

(四)每月15日的测次，在8时进行。特征点的测次，则应在发生特征水情时进行；如果8时具备特征条件，应尽可能在8时进行。

(3)在没有明显春汛的较大河流，测次布置方法与上述相同，只是把春汛洪峰时的三次与春汛后流量最小时的一次取消。

(4)在较小河流，由于洪峰历时很短，上述(2)、(3)两项中春汛洪峰或伏汛第一次洪峰，皆只在洪峰顶测一次，涨水侧与

落水側的測次取消。其餘測次布置方法同上述。

§5. 当水化学成分測驗連續进行五年以后，可以根据已取得的資料进行精簡測次的分析。

如果將測次适当减少，仍能符合 §4 (1) 項所述的原則，并經過流域或省(区、市)有关领导机关批准，就可以适当减少測次。但精簡后的測次，有明显春汛的河流，每年不得少于12次；沒有明显春汛的河流，不得少于8次。

§6. 流域或省(区、市)有关领导机关可以指定一部分有如下情况之一的測站，采用較少的測次(不需要經過精簡測次的分析)：

(1) 交通困难，運費昂貴，而又不能在站分析时；

(2) 中心試驗室的設備或人力有限，不能充分滿足分析工作的需要时。

这种測站的水化学資料往往只能反映水化学成分的大致情况，而不能保證掌握全部情况。在工作条件改善后，这些測站仍应尽量改用 §4~§5 所規定的方法布置測次。

这种測站的測次每年不得少于5~7次：即沒有明显春汛的河流5次(枯季最小流量时一次，春季平水期一次，汛期第一次洪峰和流量最大时各一次，秋季平水期一次)。有明显春汛的河流7次(除按上述時間布置5次外，并在春汛洪峰及春汛与伏汛之間流量最小时各布置一次)。

§7. 必要时，流域或省(区、市)有关领导机关可指定測站或中心試驗室对所在地区进行水化学成分的調查。調查的次數、範圍、內容由有关领导机关規定。

如一年仅調查一次，一般宜在枯季进行。

4. 分析項目

§8. 一般測站的水化学分析項目如下：

(1) 水的物理性质：

(一) 水温；

- (二) 气味;
- (三) 味道;
- (四) 透明度;
- (五) 色度。
- (2) pH值。
- (3) 溶解气体:
 - (一) 游离二氧化碳(CO_2);
 - (二) 侵蚀性二氧化碳(CO_2);
 - (三) 硫化氢(H_2S);
 - (四) 溶解氧(O_2)。
- (4) 耗氧量。
- (5) 生物原生质:
 - (一) 亚硝酸根(NO_2^-);
 - (二) 硝酸根(NO_3^-);
 - (三) 铵离子(NH_4^+);
 - (四) 铁离子(高铁 Fe^{+++} 及低铁 Fe^{++});
 - (五) 磷(P);
 - (六) 硅(Si)。
- (6) 总碱度、总硬度及主要离子:
 - (一) 总碱度;
 - (二) 碳酸根(CO_3^{--});
 - (三) 重碳酸根(HCO_3^-);
 - (四) 总硬度;
 - (五) 钙离子(Ca^{++});
 - (六) 镁离子(Mg^{++});
 - (七) 氯离子(Cl^-);
 - (八) 硫酸根(SO_4^{--});
 - (九) 钾和钠离子($\text{K}^+ + \text{Na}^+$)。
- (7) 矿化度。

§9. 在下述条件下, 可以精简一部分分析项目:

(1) 在交通不便运送水样历时需要 7 天以上, 而又不能在站分析时, 或在设备条件困难时, 允许仅作水的物理性质、pH 值、总碱度、总硬度、主要离子及矿化度的分析。

(2) 在分析连续进行了两年以上, 而某些项目(不包括主要离子)的含量一直在规定的有效数字的末位以下(譬如, 规定小数不超过三位, 而含量一直小于 0.001 时), 则除每年 5~7 个控制性测次^①仍测定这些项目以外, 其他测次可以不测。但如发现这些项目的含量增加时, 即应恢复测定。

上述分析项目的精简, 皆应经过流域或省(区、市)有关领导机关批准。

§10. 有特殊需要时, 流域或省(区、市)有关领导机关可以指定一部分或全部测站在 §8 规定的以外增加其他分析项目, 并参照有关的技术规定确定这些项目的分析方法与资料整理方法。

第二章 水样的采取

1. 取样工作内容

§11. 在野外采取水化学分析水样的工作内容如下:

- (1) 观测基本水尺水位;
- (2) 施测水温、透明度;
- (3) 在规定的地点采取水样;
- (4) 在现场测定气味、味道、硫化氢、固定溶解氧及侵蚀性二氧化碳, 如条件许可, 应进行 pH 值、游离二氧化碳的测定;
- (5) 如系在中心试验室进行分析, 则应在取样后进行防腐处理。

2. 取样位置

§12. 采取水化学水样时, 应按下列规定选择取样位置:

① 控制性测次指按 §6 选定的测次。

(1) 选择取样位置的原则是使所取水样具有足够的代表性，能充分反映河水化学成分的一般特征。为此，取样断面应避开下述地点：

- (一) 受支流直接影响的地点；
- (二) 污水、工业废水及其他废水流入河流的地点附近；
- (三) 河边堆积着垃圾或其他能够污染河水的物品的地点；
- (四) 水流停滞的河段(如深潭处)；
- (五) 水草芦苇丛生的河段。

(2) 如测流断面符合上述要求，就应该用它兼作水化学水样的取样断面；如不符合要求，则应另选一个固定的取样断面。

(3) 在水较深时，一般在取样断面的中泓垂线水面(冰期则为冰底)以下 0.2~0.5m 处采取水样。水很浅时，则在中泓垂线的半深(冰期则为有效水深的半深)处取样。

(4) 在洪水时期，限于设备条件不能到达中泓垂线时，应在尽量远离岸边的流速较大的垂线上取样。

3. 采 样 器

§13. 水化学水样的采样器应符合下列要求：

- (1) 取得的水样不(或尽量少)与空气接触，以免水中溶解性气体受到影响；
- (2) 采样器器壁及过水管道不会与水起化学变化；
- (3) 使用方便。

下节所述的抽气式采样器，是符合上述要求的，应尽量采用。没有抽气式采样器时，暂可采用瓶式采样器。

经过流域或省(区、市)有关领导机关批准，可以采用符合上述要求的其他采样器。

§14. 抽气式采样器由进水管、取样瓶、抽气筒等几部分组成，其装置如图 2 所示。

取样瓶一般有小的(一般用 500ml 的)与大的(1,000ml 或更大)各 1~2 个。瓶口有橡皮塞，并装有二支玻璃管。一支进水，管

口伸至瓶底以上0.5~1cm处；一支出气(兼出水)，管口与橡皮塞底相平。用橡皮管将各瓶的玻璃管依次连接起来，小瓶排列在前，大瓶在后。

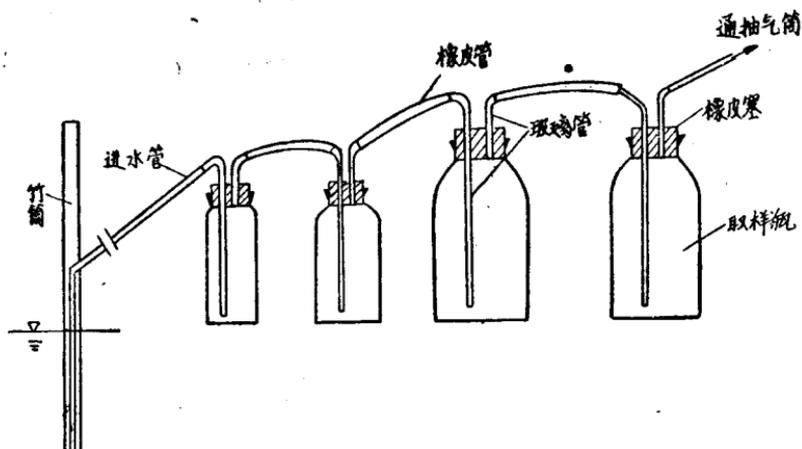


图2 抽气式采样器

在最前面一个小瓶的进水玻璃管上接上一根长橡皮管作为进水管。进水管的另一端装在一支长约1m并有刻度的竹筒或铁管内。

最后一个大瓶的出气玻璃管用橡皮管与抽气筒相连。

取样时，将进水管口放在测点位置上，用抽气筒抽气，水即流入瓶中，依次将各个瓶子灌满。取样后，用马氏簧夹夹紧瓶口之橡皮管，然后将各瓶分开。在站分析时，即可利用虹吸原理从进水玻璃管吸取水样，进行分析。小瓶水样可用来作溶解气体的分析，大瓶水样可用来作其他分析。

§15.取水化学分析水样的瓶式采样器(图3、4)与悬移质的瓶式采样器基本上是一样的，只是进水管应伸到瓶的底部，以减少水样流入时与空气的接触，并且取样时必须注满取样瓶。其他取样方法与采取悬移质水样时完全相同，详见本卷第三册。

§16.采取水样前，取样瓶应使用洗瓶液(硫酸与重铬酸钾混合液)或肥皂水仔细洗涤，并用清水洗净。临取样时，应再用河水

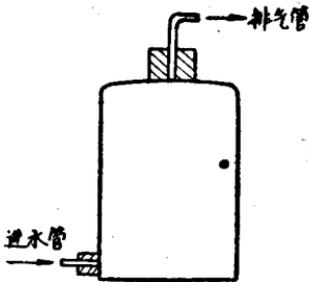


图3 下口瓶式采样器

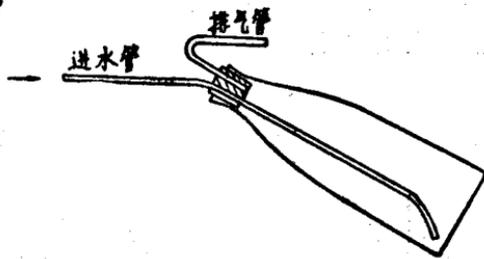


图4 普通瓶式采样器

冲洗数次。

4. 取样容积

§17. 每次所取水化学水样的容积，视化学分析的需要而定。

(1) 不进行平行试验时：

(一) 进行§8规定的全部项目分析的测站，取样总容积原则上确定为2,500ml，在确保分析需要的条件下，可增加或减少。需要送交中心试验室分析时，水样要分装4个瓶子，以进行下述不同项目的分析：

第一瓶：固定溶解氧；

第二瓶：固定侵蚀性二氧化碳；

第三瓶：测定亚硝酸根、总硬度、主要离子、磷、矿化度等；

第四瓶：测定耗氧量、硝酸根、铵离子、铁离子、硅。

(二) 按§9的规定仅作水的物理性质、pH值、主要离子、矿化度、总硬度、总碱度分析的测站，取样总容积约为1,500ml。需要送中心试验室分析的水样装在一个瓶子中即可。

(2) 进行平行试验时，水样容积应根据需要酌情增加。

5. 水样的处理和运送

§18. 水样中悬移质显著时，应予除去。一般可采用以下两种方法：

(1) 沉淀：将水样靜置，使悬移质沉淀于容器底部，将上部澄清水样用虹吸管吸出，置于另外容器中供分析用。此法适用于悬移质易于沉淀的情况。

(2) 过滤：将水样过滤，除去悬移质。用于测定溶解气体的水样，必須尽量避免与空气接触，故一般不宜过滤。用于测定其他化学成分的水样，可用一般滤紙、漏斗过滤。滤紙应不含溶解质，并可用玻璃棉、脱脂棉代替。过滤法适用于悬移质不易沉淀的情况。

§19. 水样需运送中心試驗室者，应按照下列規定进行防腐、运送等工作。

(1) 运送水样应采用具有磨口塞的玻璃瓶(最好用棕色瓶)。注入水样时不应注滿，应使水面距塞底有 1~2cm，以免在温度升高时，水样膨胀，将瓶塞頂起。

(2) 水样应进行防腐处理。在按§17規定所取的水样中：

(一) 第三瓶水样加入为水样体积 2% 的氯仿以防腐；

(二) 第四瓶水样加入为水样体积 2% 的硫酸(浓度为 25%) 以防腐。

(3) 水样运送前，应用蜡封住瓶塞，并编号。然后，将它们放入装有刨花或干草的箱中，并附入水化学水样說明表(1961化1) 或水化学分析记录表(1961化2)。

(4) 水样包装妥当后，可派人送到或寄到中心試驗室。水样运送过程中，应避免阳光直射，并避免剧烈振动。在北方冬季运送水样时，应注意加保温設備，以避免水样結冰。在水样可能結冰时，应設法使瓶子免于脹破。

第三章 水化学分析的基本要求

1. 分析程序与时限要求

§20. 分析程序与时限要求規定如下：