



面向21世纪高等学校课程教材

水分析化学

王国惠 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪高等学校课程教材

水 分 析 化 学

王国惠 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

水分析化学/王国惠主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 3

ISBN 7-5025-8372-6

I. 水… II. 王… III. 水质分析-分析化学-教材
IV. O661.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 018599 号

面向 21 世纪高等学校课程教材

水 分 析 化 学

王国惠 主编

责任编辑: 张建茹 满悦芝

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 476 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8372-6

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 简 介

本书以水质项目为基础。主要内容包括有关水质的概念，数据处理及各种分析方法（酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、分光光度法、光谱分析法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、流动注射分析法）的基本概念、基本原理、基本理论及相关应用。此外，还安排了实验操作内容。各章后都附有思考题与习题，以供复习与练习。

本书内容全面，注重理论联系实际，可作为高等院校环境工程、给排水、环境科学等相关专业本科生的教材，也可供研究生和相关专业的教师及从事环境保护工作的科技人员参考。

前 言

水是人类赖以生存的重要资源，是构成自然环境的基本要素，在经济建设、社会发展和人民生活中发挥着重要的作用。中国淡水资源有限，且分布不均，甚至某些地区水资源十分缺乏，特别是随着人口的急剧增加，不仅用水量大幅度地增加，而且也大大地增加了污水排放量。保护环境，防止水的污染与破坏，合理开发水资源是一项重要国策。

水分析化学是环境工程、给水排水、环境科学等专业非常重要的专业技术基础课。是保护水资源，开发利用水资源及制定合理的污水处理方案的有力工具。

本书的指导思想是力图完整地反映水分析化学最新的技术、内容与发展水平；系统介绍水分析化学的基本理论知识和基本操作技能；注重理论与实践的结合，特别是各种分析方法的具体应用。通过本课程的学习，使学生全面地掌握有关水分析化学的理论知识与实验技能，同时使学生对水分析化学的实际应用有一个较为透彻的了解。

本书是在实践的基础上，通过参阅、借鉴大量先进教材、专著及文献，并经过广泛征求意见，同时结合中国相关专业的特点编写而成。根据环境工程、给水排水、环境科学等专业的情况，课堂讲授内容一般可安排 50~70 学时，建议实验学时不低于课堂学时的 15%。

本书由王国惠、郭波、梁美生、孙旭晖、郑志宏、王云波、刘海成编写。王国惠担任主编（中山大学），并负责全书统稿工作，郭波、梁美生、孙旭晖任副主编。

具体分工如下：第 1 章、第 3 章、第 8 章由郭波、王云波共同编写；第 2 章、第 4 章、第 7 章及实验部分由王国惠、郑志宏共同编写；第 5 章、第 6 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章由梁美生、孙旭晖、刘海成共同编写。在本书编写过程中，编委会成员密切配合、通力协作、严肃认真、一丝不苟。本书是全体人员集体智慧的结晶。

本书在编写过程中参考了国内外许多优秀教材和文献，在此，向其作者谨致谢忱！

由于编写水平有限，书中不妥之处在所难免，热忱欢迎读者批评指正。

编者

2006 年 4 月

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 水资源状况及存在的问题	1
1.1.1 世界水资源的状况	1
1.1.2 中国水资源的状况	2
1.2 水分析化学的性质和任务	3
1.2.1 水分析化学课程的性质和任务	3
1.2.2 水分析化学的特点和发展趋势	4
1.3 水分析技术的分类	4
1.3.1 化学分析和仪器分析	4
1.3.2 常量分析、半微量分析和微量分析	6
1.4 水质指标和水质标准	6
1.4.1 水的物化性质	6
1.4.2 水质指标	7
1.4.3 水质标准	12
1.5 水样的采集和预处理	14
1.5.1 水样的采集与保存	14
1.5.2 水样的预处理	16
1.6 数据处理	16
1.6.1 数据与误差	16
1.6.2 数据的修正与取舍	18
1.6.3 数据处理方法	19
1.7 分析结果的表示方法	21
1.7.1 标准溶液和物质的量浓度	21
1.7.2 溶液浓度的表示方法	24
思考题与习题	24
第 2 章 酸碱滴定法	25
2.1 酸碱理论及酸碱质子理论	25
2.1.1 酸碱理论的发展	25
2.1.2 酸碱质子理论	25
2.2 水溶液中的酸碱平衡	26
2.2.1 酸碱反应	26
2.2.2 水溶液中的酸碱强度	26
2.2.3 水的离子积常数 K_w	27
2.2.4 共轭酸碱对 K_a 与 K_b 的关系	27
2.2.5 溶液中酸碱组分的分布	28
2.2.6 酸碱溶液 $[H^+]$ 的计算	30
2.3 酸碱指示剂	33
2.3.1 酸碱指示剂的作用原理	33

2.3.2	酸碱指示剂的变色范围	34
2.3.3	常用酸碱指示剂和混合指示剂	35
2.4	酸碱标准溶液的配制和标定	36
2.4.1	酸标准溶液	36
2.4.2	碱标准溶液	37
2.5	酸碱滴定基本原理	37
2.5.1	强碱滴定强酸	37
2.5.2	强碱滴定弱酸和强酸滴定弱碱	39
2.5.3	多元酸碱和混合酸碱滴定	41
2.5.4	酸碱滴定中 CO_2 的影响	42
2.6	酸碱滴定的终点误差	43
2.7	酸碱滴定的应用	43
2.7.1	碱度	44
2.7.2	酸度	47
	思考题与习题	49
第3章	配位滴定法	50
3.1	配位平衡	50
3.1.1	配合物的稳定常数与配位平衡	50
3.1.2	溶液中各级配合物的分布分数	51
3.2	常用配位剂	52
3.2.1	无机配位剂	52
3.2.2	有机配位剂	52
3.3	配位滴定中的副反应和条件稳定常数	54
3.3.1	配位滴定中的副反应	55
3.3.2	条件稳定常数	59
3.4	金属指示剂	60
3.4.1	金属指示剂的作用原理	60
3.4.2	常用的金属指示剂	61
3.4.3	金属指示剂的封闭与僵化	64
3.5	配位滴定的基本原理	64
3.5.1	配位滴定曲线	64
3.5.2	影响滴定突跃范围的主要因素	66
3.5.3	计量点时金属离子浓度的计算	67
3.5.4	滴定终点误差的计算	68
3.5.5	准确滴定的判别式	69
3.6	提高配位滴定选择性的途径	70
3.6.1	配位滴定中酸度的控制	70
3.6.2	用掩蔽和解蔽的方法进行分别滴定	72
3.7	配位滴定的方式及其应用	74
3.7.1	直接滴定法	74
3.7.2	返滴定法	74
3.7.3	置换滴定法	75
3.7.4	间接滴定法	76

3.8 水的硬度及其测定	76
3.8.1 水的硬度分类	76
3.8.2 硬度的单位	77
3.8.3 天然水中碱度和硬度的关系	77
3.8.4 水中硬度的测定及计算	78
思考题与习题	78
第4章 沉淀滴定法	80
4.1 沉淀溶解平衡及影响溶解度的因素	80
4.1.1 沉淀溶解平衡	80
4.1.2 影响沉淀溶解度的因素	81
4.2 沉淀条件的选择	83
4.2.1 沉淀与溶解	83
4.2.2 分步沉淀	83
4.2.3 沉淀的转化	84
4.3 沉淀滴定法的基本原理	84
4.3.1 沉淀滴定曲线	84
4.3.2 莫尔法——用铬酸钾作指示剂	85
4.3.3 佛尔哈德 (Volhard) 法——用铁铵矾作指示剂	87
4.3.4 法扬司 (Fajans) 法——用吸附指示剂	88
思考题与习题	89
第5章 氧化还原滴定法	90
5.1 氧化还原反应的基本原理	90
5.1.1 氧化还原电对	90
5.1.2 电极电位与能斯特方程	90
5.1.3 条件电极电位	91
5.1.4 影响条件电极电位的因素	93
5.1.5 氧化还原反应速率	95
5.2 氧化还原平衡	97
5.2.1 氧化还原平衡常数	97
5.2.2 氧化还原反应进行程度	98
5.3 氧化还原指示剂	100
5.3.1 自身指示剂	100
5.3.2 专属指示剂	100
5.3.3 氧化还原指示剂	100
5.4 氧化还原滴定原理	102
5.4.1 氧化还原滴定曲线	102
5.4.2 计量点时的电极电位 φ_{sp}	104
5.4.3 终点误差	106
5.5 氧化还原滴定法的应用	107
5.5.1 高锰酸钾法	107
5.5.2 重铬酸钾法	111
5.5.3 碘量法	112
5.5.4 溴酸钾法	119

5.6 其他有机物污染综合指标	121
5.6.1 总有机碳	122
5.6.2 总需氧量	123
思考题与习题	124
第6章 分光光度法	126
6.1 可见分光光度法	126
6.1.1 可见分光光度法的基本原理	126
6.1.2 可见分光光度计的基本部件	127
6.1.3 可见分光光度法定量依据——朗伯-比尔定律	128
6.1.4 定量方法——标准曲线法	128
6.1.5 可见分光光度法在水分析中的应用	129
6.2 目视比色法	130
6.2.1 概述	130
6.2.2 目视比色法在水分析中的应用	130
思考题与习题	131
第7章 光谱分析法	132
7.1 原子吸收光谱法	132
7.1.1 基本原理	132
7.1.2 原子吸收光谱仪的结构	133
7.1.3 定量分析方法	134
7.1.4 原子吸收光谱法测定水样中的镉、铜、铅、锌	135
7.2 原子发射光谱	137
7.2.1 原子发射光谱的基本原理	137
7.2.2 原子发射光谱仪的基本结构	138
7.2.3 原子发射光谱的定性和定量分析	139
7.2.4 原子发射光谱法在水分析中的应用	139
7.3 紫外吸收光谱法	140
7.3.1 紫外吸收光谱法的基本原理	140
7.3.2 紫外分光光度计的基本结构	140
7.3.3 测定条件的选择	140
7.3.4 紫外吸收光谱法在水分析中的应用	141
7.4 红外吸收光谱法	141
7.4.1 红外吸收光谱法的基本原理	141
7.4.2 红外光谱仪的结构和特点	142
7.4.3 定性和定量分析方法	145
7.4.4 红外光谱法在水分析中的应用	146
思考题与习题	147
第8章 电化学分析法	148
8.1 电位分析法	148
8.1.1 指示电极	148
8.1.2 参比电极	153
8.1.3 电池的电动势	153
8.2 直接电位分析法	154

8.2.1	pH 的电位测定	154
8.2.2	离子活度 (或浓度) 的测定	155
8.3	电位滴定法	158
8.3.1	电位滴定曲线和滴定终点的确定	158
8.3.2	电位滴定法的应用	160
8.4	电导分析法	161
8.4.1	基本概念	161
8.4.2	水样测定	162
8.5	极谱分析法	162
8.5.1	经典极谱法	162
8.5.2	示波极谱法	164
8.5.3	溶出伏安法	165
8.5.4	库仑分析法	166
8.5.5	电化学分析方法的新进展	169
	思考题与习题	170
第9章	气相色谱法	172
9.1	色谱法概述	172
9.1.1	色谱法概述	172
9.1.2	气相色谱法的特点和适用范围	172
9.2	气相色谱分析流程	173
9.2.1	气相色谱分析流程	173
9.2.2	气相色谱仪的结构	173
9.3	色谱流出曲线和基本术语	174
9.4	色谱法基本理论	176
9.4.1	色谱法基本原理	176
9.4.2	色谱柱的总分离效能	178
9.5	气相色谱固定相的选择	180
9.5.1	气固色谱固定相——固体吸附剂	180
9.5.2	气液色谱固定相	180
9.6	检测器的类型和性能指标	183
9.6.1	气相色谱检测器的类型	183
9.6.2	检测器的性能指标	187
9.7	气相色谱实验技术	188
9.7.1	分离条件的选择	188
9.7.2	气相色谱柱的制备	189
9.8	气相色谱定性方法	190
9.9	气相色谱定量方法	191
9.9.1	峰面积测量方法	191
9.9.2	定量校正因子	191
9.9.3	几种常用的定量计算方法	192
9.10	毛细管柱气相色谱法简介	193
9.11	气相色谱法应用举例	194
9.12	色谱-质谱联用分析法简介	196

思考题与习题	197
第 10 章 高效液相色谱法	199
10.1 高效液相色谱法的特点	199
10.2 高效液相色谱法的基本理论	200
10.2.1 液相色谱的速率理论	200
10.2.2 流动相线速度对板高的影响	200
10.3 高效液相色谱仪的结构	201
10.4 高效液相色谱法的主要类型及选择	203
10.4.1 液-液分配色谱法	203
10.4.2 液-固色谱法	204
10.4.3 离子交换色谱法	205
10.4.4 离子色谱法	205
10.4.5 离子对色谱法	206
10.4.6 体积排阻色谱法	206
10.5 液相色谱法应用实例	207
思考题与习题	209
第 11 章 流动注射分析法	210
11.1 流动注射分析 (FIA) 概述	210
11.1.1 FIA 的创立	210
11.1.2 FIA 在近代分析化学发展中的地位	210
11.2 流动注射分析的特点	211
11.3 FIA 基本原理和仪器结构	212
11.3.1 载流驱动系统	212
11.3.2 进样系统	212
11.3.3 混合反应系统	213
11.3.4 检测系统	213
11.4 流动注射分析在水质分析中的应用	214
11.4.1 电镀废水中微量铬 (VI)、锌和镍的流动注射光度分析	215
11.4.2 工业废水中微量铜和氰化物的流动注射光度分析	216
11.4.3 连续膜流动注射紫外光度法测定水中二氧化氯	217
11.4.4 FIA 技术的发展趋势	218
思考题与习题	218
水分析化学实验	219
第一部分 定量分析常用的实验仪器和基本操作	219
第二部分 课堂实验	231
附录一 标准电极电位	268
附录二 部分氧化还原电对的条件电极电位	275
参考文献	277

第 1 章 导 论

内容提要 本章主要介绍了世界和中国水资源的状况, 水分析化学的内容和任务。水样的采集、保存、预处理、水样组分及含量的测定和对测定结果的处理。重点内容为水分析化学的分类和测定结果的表示。

水在人类生产和生活中占有特别重要的地位, 被广泛利用, 不仅用于农业灌溉、工业生产、城乡生活, 而且还用于发电、航运、水产养殖、旅游娱乐、改善生态环境等。世界和中国的可利用水资源量是十分有限的, 且随着工农业的发展和城市化进程, 水源在遭受着严重的污染, 造成水质型缺水。水质的好坏直接影响着水的使用。水分析化学是进行水质分析的重要工具。水质分析的全过程包括水样的采集、保存、预处理和采用适宜的方法分析测定水样中的组分以及含量并对测定结果进行处理。

1.1 水资源状况及存在的问题

1.1.1 世界水资源的状况

水是生命之源, 是人类赖以生存、社会经济得以发展所必需的物质基础。水是一切生命新陈代谢活动的介质, 水的存在和循环是地球孕育出万物的重要因素, 没有水就不会有生命的存在。工农业生产像生命系统一样离不开水的供给, 水资源是一个国家或地区发展的重要条件, 尤其在低级和中级发展阶段更是如此。人类发展的历史表明, 古人是逐水栖居的, 人类最早的文明是在埃及的尼罗河、中国的黄河、印度的恒河和古巴比伦的两河流域发生和发展的; 近代世界和中国的一些著名大城市也都是依水滨海而建的。这充分说明了水资源对地域和城市发展的重要性。水资源是生态环境的基本要素, 是生态环境系统结构与功能的组成部分。

水是一种自然资源, 同时又具有不同于其他自然资源的特殊性质。“水资源”一词随着时代的进步, 内涵不断的丰富和发展。一般认为, 水资源概念具有广义和狭义之分。

广义上的水资源指包括海洋、地下水、冰川、湖泊、土壤水、河川径流、大气水等在内的各种水体。

狭义上的水资源指上述广义水资源范围内逐年可以得到恢复更新的那一部分淡水。

在当今的经济技术发展水平下, 水资源的范畴得以进一步的扩大, 城市水资源不仅仅局限于淡水, 还包括海水利用、废水回用等。

水资源是一种动态资源, 处在不断的开采、补给、消耗和恢复的循环过程中, 可以不断的供给人类利用和满足生态平衡的需要。但全球的淡水资源储量是十分有限的, 并且时空分布极不平衡, 这使得水资源既具有可造福人类又可危害人类生存的两重性。在古代社会人类努力适应水环境的变化, 力图达到趋利避害、增利减灾的目的; 在近代社会为了兴利除害, 追求对水资源进行多目标开发; 现代社会, 对水资源的利用进入了密切协调社会与自然关系的阶段, 更加注重社会、经济效益和生态平衡。

地球上水的总储量为 $13.86 \times 10^8 \text{ km}^3$, 其中淡水只有 $0.35 \times 10^8 \text{ km}^3$, 占总储量的 2.5%; 其余为海洋中的咸水、矿化地下水以及咸水湖中的咸水。地球上绝大部分淡水, 被固定在两极冰盖、高山冰川、永久冻土底冰以及深层地下含水层中, 目前尚不能大量利用, 共占淡水总量的 69.6%; 而比较容易开发利用的湖泊、河流、浅层地下水等淡水量仅占全

球淡水总量的 30.4%，约为 $0.1 \times 10^8 \text{ km}^3$ 。由此可见，地球上的水的储量是巨大的，但可供人类利用的淡水资源在数量上是极为有限的，仅占全球水储量的不到 1%。即使如此有限的水资源，其分布也极不均匀。世界上水资源最丰富的大洲是南美洲，其中尤以赤道地区的水资源最为丰富。水资源较为缺乏的地区是中亚南部、阿富汗、阿拉伯和撒哈拉。巴西、俄罗斯、中国、加拿大、印度尼西亚、美国、印度、哥伦比亚、扎伊尔 9 个国家占去了人类可以利用的淡水资源总量的 60%。

同时，随着经济、技术和城市化的发展，排放到环境中的污水量日益增多。据统计，目前全世界每年约有 420 km^3 以上的污水排入江河湖海，污染了 5500 km^3 的淡水，约占全球径流总量的 14% 以上。特别是在第三世界国家，污废水基本上不经过任何处理即排入地表水体，造成全世界水质日趋恶化。水源污染造成的“水质型缺水”加剧了水资源分布不均的矛盾和人类用水的紧张与不安。

在现代社会中，人类对水的需求越来越大，每年消耗的水资源增量远远超过其他资源的消耗增量。随着人们生活水平的提高，人均需水量也在不断增加。据有关资料记载公元前每人一天耗水 12L，中世纪增加到 20~40L，18 世纪增加到 60L。当前在发达国家，如欧美一些大城市居民需水更多，每人每天耗水约为 500L，最高在 600L 以上（如莫斯科需 650L）。中国城市人均生活用水量约为 90L/d。近年来，随着中国城市人口增加和生活水平的提高，生活用水急剧增长，全国平均每年增长速度在 3%~5%，甚至更快。

缺水是一个世界性的普遍现象。1995 年在曼谷召开的水与发展大会上，专家们指出：“世界上近 10 亿人没有足够量的安全水源”。一旦水资源奇缺，不仅妨碍经济发展，更易引起社会动荡，甚至会导致战争。据统计，从 20 世纪 80 年代开始，全世界有 100 多个国家不同程度地缺水，世界上有 28 个国家被列为缺水国或严重缺水国。再过 30 年缺水国将达 40~52 个，缺水人口将增加到 28~33 亿。在淡水严重缺少的国家和地区，人们的生存将受到影响，有的国家已经靠买水过日子。德国从瑞士买水，美国从加拿大买水，阿尔及利亚也从其他国家进口水。阿拉伯联合酋长国从 1984 年起，每年从日本进口雨水 $2000 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。精明的日本只要用 100t 雨水就可换得 1t 石油。

水资源是国民经济和社会发展的一项重要物质基础。随着生产力的发展，需水量将大大增加，而自然界所能提供的可利用水资源又有一定的限度。因此，人类在对水资源的合理开发利用的同时，应注重水资源的保护工作，提高水质检测与水处理水平，实现水资源的可持续发展。

1.1.2 中国水资源的状况

水资源不足是中国的基本国情，其表现首先是人均水资源占有量少。据统计，中国多年平均年降雨深度为 648mm，与全球陆地降水深度 800mm 相比低 20%。根据《2002 年中国水资源公报》，2002 年全国平均年降水量 660mm，海河、辽河、黄河遭遇特枯，南四湖几近干涸，京杭运河济宁段断航 50 天，辽河干流断流 158 天。中国水资源总量仅次于巴西、俄罗斯、加拿大、美国、印度尼西亚，在世界居第六位，但由于中国庞大的人口基数和耕地面积基数，使得中国水资源人均占有量仅为 2200 m^3 ，只相当于世界人均占有量的 1/4，美国的 1/6，俄罗斯和巴西的 1/12，加拿大的 1/50，排在世界第 121 位，被列为世界上 13 个贫水国之一，中国已处于严重的缺水边缘。联合国规定人均 1700 m^3 为严重缺水线，人均 1000 m^3 为起码的生存标准。中国目前有 15 个省人均水量低于严重缺水线，10 个省市区的人均水量低于起码的生存线。全国 666 座城市中，缺水城市达到 333 座，其中严重缺水 108 座，主要集中在北方。近 3 年，中国连续遭受干旱，农村先后有 3300 万人发生临时饮水困难，部分城市出现新中国建立以来最为严峻的缺水局面。

其次是水资源在时空分布上的不均匀。由于降水、河流、地下水资源的不均匀性，中国南方与北方水资源分布不均衡，南方（指长江以南）人均水资源量达到 3600 m^3 以上，而北方人

均水资源量只有 720m^3 ，南北方差异悬殊。水资源在全国分布的总趋势是，自东南向西北逐渐减少。水资源地区分布不均匀的特点，是中国北方和西北许多地区出现资源性缺水的根本原因。

再者，水资源与人口、耕地、矿产资源分布不匹配。中国水资源空间上分布的不平衡性与中国的人口、耕地和矿产资源分布上的差异性，构成了中国水资源与人口、耕地及矿产资源不匹配的基本特点。北方耕地面积占全国耕地总面积的 $3/5$ ，而水资源总量仅占中国的 $1/5$ ；相反，南方耕地面积约占全国的 $2/5$ ，而水资源量却占全国的 $4/5$ 。南方单位耕地面积水量为 $28695\text{m}^3/\text{hm}^2$ ，而北方只有 $9465\text{m}^3/\text{hm}^2$ ，前者是后者的 3 倍。

由于天然水质不良和人类活动的影响，水质遭受污染，“水质型缺水”成为中国水资源的另一个特点。河流不但是人类的水源，同时也是纳污的水域。在用水量不断增长的同时，污水的排放量也在逐年递增，造成中国水资源污染严重，水环境日益恶化。2002 年中国工业和城镇生活废水年排放总量为 $439.5 \times 10^8\text{t}$ ，其中工业废水排放量 $207.2 \times 10^8\text{t}$ ，城镇生活污水排放量 $232.3 \times 10^8\text{t}$ 。约 80% 未经处理，直接排入江河或渗入地下，使水源受到污染，70% 的纳污河流的各项污染物平均值不同程度超标。除了人类生活对水源的污染之外，还有一些地区的地下水为高氟水、高硒水等，不适合饮用。而对于有限的水资源开发利用过程中缺乏统筹规划和有效管理，使得中国缺水问题更加严峻。

20 世纪 50 年代初，在一些水域或地区相继发生影响很大的公害病。例如，发生在日本国熊本县水俣湾的甲基汞中毒而引起的“水俣病”，发生在富山县的居民饮用受镉污染的河水和食用含镉稻米等造成的“痛痛病”。中国在 20 世纪 70 代以后连续发生了几起水污染事故。1972 年官厅水库水质明显恶化，直接影响到首都北京的饮水卫生。20 世纪 90 年代后期，随着工农业生产的发展，江河湖库的水污染日益加重，已严重影响到水资源的开发利用和国民经济的可持续发展。

中国目前饮用水的状况也面临诸多问题。据统计，中国有 24% 的人口在饮用水质不良的水，约有 0.7 亿人在饮用高氟水，约有 0.3 亿人在饮用高硝酸盐水，0.5 亿人在饮用高氯化物水，1.1 亿人在饮用高硬度水。与此同时，由于人类活动对自然环境的破坏，大部分地表水和相当一部分地下水遭受严重的次生污染。人口的增加，经济的发展，工农业与城市生活对水资源的需求逐年增加。供需矛盾日趋尖锐，造成中国水资源开发过度，生态环境遭到了严重的破坏。如由于超量开采地下水引起地下水位持续下降、地面沉降、海水入侵等问题。因此，加强水资源的保护和管理，重视水量和水质，都会对人类的生存与发展以及未来产生巨大的影响。

水在人们生活中的重要地位决定了人们不仅要关心水量，更要注重水质。人们追求更高的生活质量，对水质也提出了更高的要求。桶装水、瓶装水、管道直饮水在适应着人们不同的要求，矿泉水、纯净水、太空水、蒸馏水、磁化水也走入了人们的生活。水分析化学作为水质分析的重要工具，无疑具有重大意义。

1.2 水分析化学的性质和任务

1.2.1 水分析化学课程的性质和任务

水中存在着各种物质，包括各种无机和有机化合物。水分析化学就是研究水及水中杂质、污染物的组成、含量、性质及其分析方法的一门学科。随着人口的急剧增加、人类生活水平的快速提高、工业生产的迅猛发展，人类活动导致的水污染问题越来越严重，认识和解决水污染问题必须对化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的监测和分析。

通过水分析化学这门课程的学习，使学生系统的掌握水质分析的基本方法（包括四大滴定方法和主要仪器分析法）、基本概念、基本理论；掌握水质分析的基本操作。同时注重培

培养学生严谨的科学态度，独立分析问题和解决问题的能力。

水分析化学所提供的水环境中化学物质的种类、含量、形态等信息将为水环境质量评价、水污染控制、水污染治理、制定水环境保护政策、保护水环境提供科学依据。

1.2.2 水分析化学的特点和发展趋势

水分析化学研究的对象是水环境中的化学物质，其种类多、样品组成复杂、含量低、不稳定，因此，要求分析方法除了满足一般分析所要求的准确度和精密度高特点外，还要具备灵敏度高，检出极限低，能满足痕量和超痕量分析的要求；选择性好，可用于复杂样品的测量；适用范围广，能用于不同化学物质的测量。

随着国民经济持续快速的发展，水资源供需矛盾将愈来愈突出。水质恶化现象日益严重，水资源的短缺和水环境污染已成为经济持续、健康发展的制约因素。改善水环境已成为人类所面临的一项重要工作，而要实现水资源保护，水质分析和监测技术的现代化是一条必由之路。近年来，水分析化学呈现出以下几种发展趋势。

高效预富集、分离方法的研究。当待测物浓度低于分析方法的检出极限以及干扰很大时，直接测定是不可能的，需要采用预富集、分离的方法。传统的预富集、分离方法操作过程冗长、分离效率不高、手续繁琐，因此，改进传统的、建立高效的预富集、分离技术是水分析化学中较为活跃的领域。

水分析监测技术的连续自动化。为满足水中污染物随时空变化的情况，需要自动连续的分析监测系统。水质连续自动监测系统是指在一个水系或一个区域设置若干个装有连续自动水质监测仪器的监测子站与计算机控制中心，组成采样和测定的网络，通过计算机技术及多媒体技术对水环境常规监测数据、自动监测数据及水环境相关信息进行分析评价、预测。目前，已有很多新仪器、新技术可以实现连续自动化。此外，还发展了自动化程度相当高的遥感技术，可以定点、连续的监测，更深入的了解污染物的传递、转移过程，大大的提高了分析能力和研究水平。水质连续自动监测系统可以获得准确的水质数据，及时反映水质情况，满足多方位、多信息、高速度、高水平的管理要求。

开发新的用于水分析中的计算机软件。计算机的应用大大提高了水分析的速度和能力，目前水分析的一些仪器已不同程度的计算机化，但还需要不断开发这方面的软件以进一步的提高分析效率和分析水平。

各种方法和仪器的联用。各种方法和技术，均有自己的优势和不足之处，因此将不同方法和仪器联用，取长补短，有效地发挥各种技术特长，可解决重大的、复杂的水质分析问题。如气相色谱-质谱联用 (GC/MS)，可以实现高效率的分离和定量测定。

1.3 水分析技术的分类

1.3.1 化学分析和仪器分析

分析水及其杂质、污染物的组成、含量、性质的方法很多。在一般的分析工作中需要先作定性分析再作定量分析，而水质分析中一般要分析的项目大都是已知的，故已不需要作定性分析，而直接进行定量分析。分析时，按所分析的物质性质和定量分析手段可以分为化学分析法和仪器分析法。

1.3.1.1 化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的方法，是通过将水中被分析物质与另一种已知成分、性质、含量的物质发生化学反应，而产生具有特殊性质的新物质，从而确定水中被分析物质的存在、组成、性质和含量的方法。被分析的水称为水样或试样，加入的已知成分、性质、含量的物质为试剂。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，故又称为经典化学分析方

法。化学分析法主要包括重量分析法和滴定分析法。

(1) 重量分析法

重量分析法 (Gravimetric analysis) 是将水中被分析的组分与其他组分分离以后, 转化为一定的称量形式, 然后用称量方法计算该组分在水样中的含量。重量分析法根据分离方法的不同又可分为气化法、沉淀法、电解法和萃取法等。

沉淀重量法是最重要、历史最长、应用最广的重量分析法, 故习惯上常把沉淀重量法简称为重量法。沉淀重量法的过程大致是: 首先在试液中加入某种沉淀剂, 使待测组分以难溶化合物的形式沉淀下来, 再经过滤使沉淀物与溶液分离, 经烘干或灼烧等处理使之转化为具有确定组成的物质, 通过称量, 计算出待测组分的含量。

重量分析法主要用于水中不可滤残渣或悬浮物 (Suspending solide, SS)、总残渣 (Total residue)、总可滤残渣 (Total filterable residue)、挥发性残渣 (Volatile residue)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 SiO_2 、 SO_4^{2-} 等的测定。

重量分析法适用于常量分析, 比较准确, 相对误差在 0.1%~0.2%, 不需要昂贵的分析仪器; 但操作麻烦、费时, 不适用于微量组分的测定。

(2) 滴定分析法

滴定分析法 (Titration analysis) 又称为容量分析法。是将一已知准确浓度的试剂溶液和被分析物质的组分定量反应完全, 根据反应完成时所消耗的试剂溶液浓度和用量, 计算出被分析物质的含量的方法。

滴定分析法根据反应基础不同分为四大类, 即酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法。滴定分析法广泛用于水质指标的测定, 如碱度、酸度、硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、硫化物、溶解氧、生化需氧量、化学需氧量等许多无机或有机的测定。滴定按分析的方式可分为直接滴定、间接滴定、返滴定等。

滴定分析要求化学反应必须满足:

- ① 反应必须定量的完成, 在化学计量点反应的完全程度一般应在 99.9% 以上;
- ② 反应必须有确定的化学计量关, 反应按照一定的反应方程式来进行, 这是定量计算的基础;
- ③ 反应迅速;
- ④ 有较方便可靠的方法确定滴定终点。

凡能完全满足上述条件的反应都可用于直接滴定。直接滴定是滴定分析中常用和基本的滴定方式。有些反应不能完全符合上述条件, 则不能采用直接滴定法, 可采用间接滴定或返滴定法达到测定的目的。

在滴定法中, 已知准确浓度的试剂溶液称为标准溶液; 将标准溶液从计量管计量并滴加到被分析溶液中的过程叫滴定; 标准溶液与被测定物质定量反应完全时的那一点称为化学计量点, 简称计量点, 以 sp 表示; 在滴定过程中, 指示剂正好发生颜色变化的那一点称为滴定终点, 以 ep 来表示。理论上, 滴定终点与化学计量点应该是一致的, 但由于操作误差, 往往使得二者不一致, 由此所产生的误差称为滴定误差或终点误差。

滴定分析方法简便、快速, 有足够的准确度, 相对误差在 0.2% 左右, 主要用于水中常量组分的测定, 对水样中微量组分的测定有一定的限制。

1.3.1.2 仪器分析法

以水样中被分析组分的物理性质, 如光、电、磁、热及声等性质, 以成套的物理仪器为手段, 对水样中的化学成分和含量进行测定的方法称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等。近几年, 气相色谱-质谱 (GC/MS)、气相色谱-核磁共振 (GC/NMR) 及其计算机联用技术在水质分析中也得到了迅速发展。

仪器分析法是目前常用的微量和痕量分析方法，绝大部分的无机物和有机物都可以分析。如可以用光学分析法来分析水中的色度、浊度、余氯、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 CN^- 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等；电化学分析法主要用于水中 pH、酸度、碱度的测定；色谱分析法可用于水中许多成分的分离和超微量测定，如测定水中的有机卤代物、有机磷农药、苯系化合物、丙烯酰胺等多种有机化合物都能测定。

1.3.2 常量分析、半微量分析和微量分析

按水样用量可以将分析方法分为常量分析法、半微量分析法、微量分析法和超微量分析法。按分析时所需试样的量分类见表 1-1。

表 1-1 根据试样量或相对含量对分析法分类的标准

分类名称	所需试样质量/mg	所需试液体积/mL	相对含量/%
常量分析	100~1000	10~100	>1
半微量分析	10~100	1~10	—
微量分析	0.1~10	0.01~1	0.01~1
痕量分析	—	—	<0.01

1.4 水质指标和水质标准

1.4.1 水的物化性质

纯水是无色、无味、无臭的液体。但自然界中的水是各式各样的，有江河湖泊、海洋等天然水，也有自来水、纯净水、矿泉水、各种饮料等，还有工业用水、农田灌溉用水、渔业用水以及生产生活排放的污水、雨水等。

水是一种良好的溶剂，能溶解多种固态的、液态的和气态的物质，水在循环过程中，和大气、土壤、岩石等物质接触，许多物质就会进入水中。进入水中的物质称为杂质，天然水中的杂质按大小及其在水中的存在状态可分为三类：悬浮物质、溶解物质和胶体物质。

① 溶解物质：溶解物质由分子或离子组成，包括钙、镁、钠、铁、锰、硅、铝、磷等的盐类或化合物，还包括氧和二氧化碳等气体。它们作为溶质存在，颗粒一般小于 1nm。

② 胶体物质：胶体物质介于悬浮物质与溶解物质之间，天然水中的胶体物质通常主要包括黏土、某些细菌、病毒、腐殖质及蛋白质等，颗粒一般小于 $1\mu\text{m}$ 。它们在水中呈高度分散状态，不易沉降。

③ 悬浮物质：水中的悬浮物质包括泥、碎片、浮渣、沙、黏土、细菌和藻类等，也包括引起感官不快的物质。这些物质悬浮于水中，使水浑浊。悬浮固体在重力或其他物理作用下下沉或上浮从而与水分离。悬浮物的化学性质十分复杂，可能是无机物、有机物，还可能是有毒物质。悬浮物质在沉淀过程中还会夹带或吸附其他污染物质，如重金属等。

水中的污染物质种类相当多，主要概括为四类。

① 病原微生物：病原微生物是指进入水体的细菌、病毒和寄生物，含有大量的各种病原体，容易传染疾病。这些病原微生物主要来自生活污水、畜禽场污水以及制革厂、生物制品厂、洗毛厂、屠宰场、医院等部门排放的废水和污水。

② 需氧物质：包括碳水化合物、蛋白质、油脂和木质素等。这些物质本身没有毒性，但在微生物的生物化学作用下容易分解。分解过程中要消耗水中的溶解氧，影响水生生物生长，并促使有机物在厌氧菌作用下分解，产生毒物及臭气。

③ 植物营养物质：主要指氮、磷两种元素，当其含量高时，浮游生物和水生植物大量繁殖，水色变黄，发出腥臭味，植物腐烂产生有害的硫化氢气体。工业废水和生活污水的排