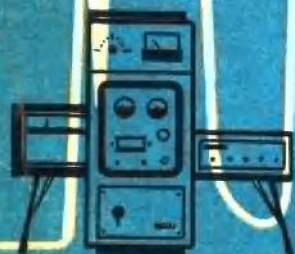


# 水质污染分析

成都工学院分析化学教研室编



水利电力出版社

86.633  
210

# 水质污染分析

成都工学院分析化学教研室编

≡ 10206/22



## 内 容 提 要

本书比较系统地介绍了目前国内外常用的、主要的水质污染分析方法的基本原理和技术，如容量分析法、比色分析法、分光光度法、电化学分析法、气相色谱法、发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法等。另外，在各章的后面以实验形式介绍了水中主要污染物质的分析方法和技术。

本书可供从事环境保护监测和水质检验人员参考，可作培训水质监测人员的教材，也可作为高等学校环境保护和分析化学等专业师生的参考书。

## 水 质 污 染 分 析

成都工学院分析化学教研室编

水利电力出版社出版

(北京德胜门外六铺炕)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

1978年6月北京第一版

1978年6月北京第一次印刷

印数 00001—17950 册 每册 1.20 元

书号 15143·3314

限 国 内 发 行

## 前 言

保护水源是环境保护工作的一个重要方面。

在伟大领袖毛主席无产阶级革命路线指引下，在以华主席为首的党中央“抓纲治国”战略决策精神鼓舞下，为保障人民身体健康，促进工农业生产的发展，目前各有关部门正在依据“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的环境保护方针，积极开展水源调查和水质监测工作，以保护水源。为了适应这项工作需要，培养水质监测技术人员，我们编写了这本《水质污染分析》，供从事环境保护监测和水质检验人员参考。

本书主要介绍水质污染监测中常用的容量分析、比色分析和分光光度法、电化学分析法、气相色谱法、发射光谱法、原子吸收光谱分析等的基本原理、分析技术和常见毒物的监测方法。本书在编写过程中，得到了中国科学院环境化学研究所、中国医学科学院卫生研究所、中国科学院地理研究所、北京市环境保护科学研究所、北京市卫生防疫站、北京市官厅水库水源保护领导小组办公室、张家口市卫生防疫站、长江流域规划办公室、黄河水源保护办公室、淮河规划领导小组办公室、北京大学、华东水利学院等单位的大力帮助，对本书进行了会审，并提供了许多宝贵意见和经验，谨在此表示衷心的感谢！

由于我们的政治思想和业务水平都有限，书中可能有错误和缺点，敬请读者批评指正。

成都工学院分析化学教研室

1977年

33325

# 目 录

## 前 言

第一章 水质污染分析概论 .....	1
第一节 水质污染分析的意义 .....	1
第二节 水样的采取、保存和处理 .....	2
一、布点 二、采样 三、保存水样 四、预处理和消解水样	
第三节 水质污染分析方法简介 .....	8
一、水质污染分析方法概述 二、分析方法中的干扰问题	
第四节 分析方法的准确度、精密度和灵敏度 .....	12
一、误差来源 二、误差表示方法 三、分析方法的准确 度、精密度和灵敏度 四、方法的回收率 五、提高方法准 确度和精密度的方法	
第五节 分析结果的表示与数据处理 .....	20
一、有效数字 二、有效数字的计算规则 三、实验数据的 取舍	
第二章 容量分析 .....	23
第一节 容量分析概述 .....	23
一、容量分析简介 二、容量分析分类 三、容量分析对反 应的要求 四、溶液浓度表示法 五、标准溶液的配制和标定 六、容量分析计算	
第二节 中和法 .....	33
一、中和法简介 二、中和滴定过程中溶液 pH 的变化 三、中和法指示剂 四、中和法应用示例	
第三节 氧化还原法 .....	50
一、氧化还原法简介 二、氧化还原滴定条件 三、氧化还 原滴定终点的判定 四、氧化还原法应用示例	

实验2-1 酸度的测定	63
实验2-2 碱度的测定	65
实验2-3 耗氧量的测定	71
甲、酸性高锰酸钾法 乙、碱性高锰酸钾法 丙、重铬酸钾法	
实验2-4 溶解氧的测定	77
实验2-5 总氮的测定	83
实验2-6 硫化氢及硫化物的测定	88
实验2-7 酚类的测定	93
实验2-8 氰化物的测定	97
<b>第三章 比色分析和分光光度法</b>	<b>101</b>
第一节 比色分析概述	101
第二节 标准系列法	103
第三节 比色分析的理论基础——朗伯-比耳定律	104
第四节 光电比色法	107
一、光电比色法的原理 二、光电比色计的构造和测定溶液光密度的方法	
第五节 比色分析条件的选择及误差来源	113
一、显色剂的选择 二、显色剂的浓度 三、酸度的影响 四、显色时间的控制 五、显色温度	
第六节 萃取分离法	120
一、分配系数 二、萃取效率 三、分离系数 四、金属络合物的萃取平衡	
第七节 分光光度法	131
一、分光光度法概述 二、分光光度法对混合物的分析 三、差式分光光度法 四、分光光度计	
实验3-1 挥发性酚类的测定	143
实验3-2 铬化合物的测定	147
甲、六价的测定 乙、总铬的测定	
实验3-3 砷化物的测定	153
甲、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法 乙、砷斑法(古蔡氏法)	

实验3-4 氟化物的测定	161
甲、吡啶联苯胺比色法 乙、吡啶-吡唑酮比色法 丙、异烟酸吡唑酮比色法	
实验3-5 氟化物的测定	170
甲、茜素磺酸锆比色法 乙、对磺基苯偶氮变色酸锆比色法 丙、氟试剂比色法	
实验3-6 汞化物的测定	181
甲、双硫脲比色法 乙、曝气富集双硫脲比色法	
实验3-7 镉化物的测定	191
实验3-8 铅化物的测定	194
实验3-9 硒化物的测定	199
(附:含硒工业废水的预处理)	
实验3-10 硫化氢及硫化物的测定	203
实验3-11 氨氮的测定	206
甲、蒸馏比色法 乙、直接比色法	
实验3-12 亚硝酸盐氮的测定	213
实验3-13 硝酸盐氮的测定	216
第四章 电化学分析法	221
第一节 电位分析法	221
一、电位滴定法 二、pH值的电位测定	
第二节 离子选择电极	232
一、离子选择电极的薄膜电位 二、离子选择电极 三、离子选择电极的应用	
第三节 电导分析法	243
一、基本原理 二、测量仪器 三、电导测定在水质监测中的应用	
实验4-1 pH值的测定——电位法	250
实验4-2 自动电位滴定法测定酸碱度	253
实验4-3 氟离子选择电极测定水中氟含量	255
实验4-4 氟离子选择电极测定水中氟化物含量	259

实验4-5 离子交换水的电导度的测定 .....	262
实验4-6 天然水的电导率的测定 .....	263
第五章 气相色谱法 .....	266
第一节 色谱分析概述 .....	266
第二节 气相色谱法的基本原理 .....	268
一、气固色谱法 二、气液色谱法 三、气相色谱流出曲线	
四、色谱柱效率和分离效率	
第三节 气相色谱分析流程 .....	275
第四节 分离系统 .....	278
一、色谱柱 二、固定相	
第五节 检测系统 .....	284
一、检测器的响应值、敏感度、最小检出量和最小检出浓度	
二、热导池检测器 三、氢火焰离子化检测器 四、电子捕	
获检测器 五、检测器的选择 六、记录仪	
第六节 载气系统 .....	317
一、载气的选择和净化 二、流速的控制和测量	
第七节 进样系统 .....	321
一、进样量和进样速度 二、进样方法	
第八节 温度控制系统 .....	324
一、恒温箱 二、温度控制器	
第九节 气相色谱的定性和定量 .....	327
一、定性分析方法 二、定量分析方法	
第十节 气相色谱法在水质分析中的应用 .....	334
一、避免水干扰的方法 二、水中微量物质的富集方法	
三、水质污染的分析示例	
实验5-1 苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯的气相色谱分析 .....	341
实验5-2 乙醛、丙烯醛的气相色谱测定 .....	342
实验5-3 污水中酚类的测定 .....	343
实验5-4 地面水中DDT和六六六的气相色谱分析 .....	346
第六章 发射光谱分析法 .....	349



第一节	发射光谱分析法概述	349
第二节	发射光谱谱线的摄取	350
	一、水样处理和电极准备 二、光源选择 三、摄谱	
	四、洗相	
第三节	光谱定性分析	356
	一、基本原理 二、定性分析方法	
第四节	光谱定量分析	358
	一、基本原理 二、测微光度计 三、定量分析方法	
第五节	发射光谱法在水质分析中的应用	362
	一、分析地面水中的金属元素 二、分析工业用水中痕量金属的含量	
实验6-1	发射光谱定性分析	363
实验6-2	水中银的测定	364
<b>第七章</b>	<b>原子吸收光谱分析</b>	<b>368</b>
第一节	原子吸收光谱分析概述	368
第二节	原子吸收光谱分析的基本原理	369
	一、共振线和吸收线 二、火焰中基态原子的浓度	
第三节	原子吸收分光光度计	375
	一、光源——空心阴极灯 二、原子化系统 三、分光系统	
	四、检测系统	
第四节	原子吸收光谱的分析方法	391
	一、标准曲线法 二、标准加入法	
第五节	原子吸收法的特点和应用	395
	一、原子吸收法的特点 二、原子吸收法的应用	
实验7-1	水中痕量铅、锌、镉的测定	398
<b>附录</b>		<b>402</b>
附录一	离子交换水的制备	402
附录二	72型光电分光光度计使用方法	416
附录三	生活饮用水水质标准	420
附录四	地面水中有害物质最高容许浓度	421

附录五	原子量表	423
附录六	常用试剂分子量	424
附录七	单位换算表	425
附录八	绝对含量单位及相对含量单位	427
附录九	常用酸碱溶液的浓度	428
附录十	标准氧化势	429
附录十一	国产气相色谱仪性能介绍	432
附录十二	常用气相色谱担体和吸附剂的型号和特征	434
附录十三	聚合物固定相	439
附录十四	常用色谱固定液的名称和性质	450
附录十五	实验室的一般规则	462
附录十六	水质监测实验室所需仪器设备	465
	主要参考资料	469

# 第一章 水质污染分析概论

## 第一节 水质污染分析的意义

水源是国家的宝贵财富。在进行社会主义建设，发展工农业生产，以及日常生活都需要大量的水，更离不开水源。因此，保护水源，对保障人民身体健康和促进工农业生产的发展都极为重要。

在资本主义国家里，由于垄断资产阶级追求高额利润，不顾人民死活，将大量有害有毒的工业废水、废渣和城市污水排入江河湖海，严重污染了水源，造成了种种社会“公害”。例如：水俣病是由于水源中的甲基汞在鱼体内富集起来，人吃了这种鱼后发生汞中毒；又如：骨痛病是由于饮水中含镉所致。

我国是无产阶级专政的社会主义国家，在党和毛主席的英明领导下，我国人民在建设社会主义、发展生产、改造自然的各个方面，都取得了伟大的成就。在发展生产的同时，党和政府对改善环境、保护水源历来十分重视，这同资本主义社会公害成灾的局面形成了鲜明的对比，显示了社会主义制度的无比优越性。

但是，也必须看到，在社会主义时期还存在着阶级和阶级斗争。由于刘少奇、林彪修正主义路线的破坏和干扰，也由于对污染的危害性认识不足和生产中缺乏经验，在某些地区也出现了水源被污染的问题。这些情况已经引起了党和国

家的很大重视，并采取了必要措施。

为了治理“三废”、防治污染，必须大力加强环境污染的分析工作，从而弄清污染物质的种类、来源、分布、迁移、转化及消长规律，为保护环境提供监测手段和科学依据。因此也就导致了环境分析化学的产生，为分析化学学科开辟了新的领域。水质污染分析是环境分析化学的一个重要组成部分，目前在分析方法和技术上都有很大的发展，并得到广泛的应用。

## 第二节 水样的采取、保存和处理

### 一、布点

用作水质污染分析的水样应该具有代表性，因此如何布点，使采得的水样具有代表性，就成为水质污染分析的首要问题。

河流污染调查的布点，必须从整个流域考虑：首先要求对流域范围内的工业城市和排放废水的工业区有初步了解；其次也要了解该流域内农业区使用农药的情况；同时，对河流的流量、河床宽度和深浅等情况也应作调查了解，为合理的布点提供参考。总之，布点的要求是希望能取得有代表性的水样，经过分析能更好的了解城市或工业区的水质状况。

布点的方法要根据具体情况决定，一般有以下几种：

(一) 单点布设法。一般在较小的河流中，水量不大、河面较窄、河床没有沙滩，可采用单点布设法，图 1-1 即在河流的不同河段，设置单点。取样可以在河中心取水，也可以在河流断面上取混合水，在这两种方法中以后者较为准确。这是由于河床较窄，取单点混合水样，一般也能代表河

流的污染状况。

(二) 断面布设法。

在较大的河流中，因水量大、河面宽、水深流急，可采用断面布设法。即在河流流经的工业城市或工

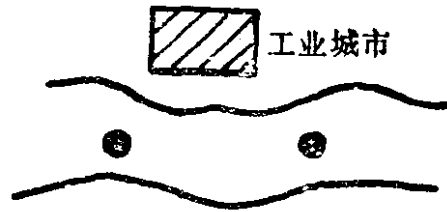


图 1-1 单点布设法

业区上游、中游、下游，布设三个断面。上游断面作为对照断面，表明进入工业城市以前，河流中水的化学组成情况，各种有毒物质的含量；中游断面作为检测断面（或称为污染断面），表明工业城市大量废水排入河流以后，河流有毒成分及含量，与对照断面比较，就可以看出工业城市对河流污染的基本情况；下游断面作为结果断面（或称为消失断面），表明河流流经工业城市以后污染的最终结果，它表明了河流将有毒物质带至下游河段的情况。

各断面依水面宽度，采用四分法采中间点（三个点取水水面下20~50厘米的河水），基本上可以代表河流的污染情况。

(三) 三点布设法。在工业城市的下游，当河流有较大的河心滩时，其断面的布设可采用三点布设法（如图1-2）。即在河水分流处布设A点，河心滩两侧布设B、C点，以掌握分流后有毒物质含量和特点。

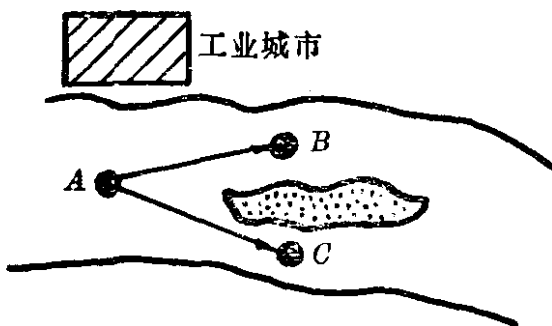


图 1-2 三点布设法

(四) 多断面布设法。在有支流注入的河流，并且上游有工业城市或工业区时，必须采用多断面布设法（即多

点布设, 如图1-3), 以掌握河流各部分的污染情况。图1-3中  $A-A'$  断面控制主流工业城市排放废水对河流污染情况;  $B-B'$  断面控制支流污染情况;  $C-C'$  断面则代表  $A-A'$  断面和  $B-B'$  断面汇合以后河流污染的状况。

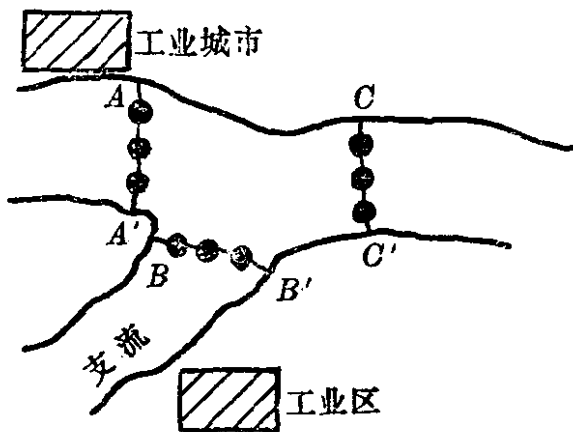


图 1-3 多点布设法

在实际工作中断面的布设应灵活掌握, 根据河流的状况和上游污染源分布情况, 适当地进行布点, 以取得最有代表意义的典型水样, 才能掌握河流的污染情况。

## 二、采样

采集供分析用的水样, 必须具有代表性。由于水质的情况不同, 采样方法也应采取不同的方法。对于清洁水和轻度污染水, 因其水质变化不大, 只须在指定地点和深度, 按季节采取一、二次即可。生活污水和人们的作息时间及季节性的食物种类都有关系, 每一天每一个时间的水质不完全一样, 每一个月的水质情况也不相同。对于工业废水来说, 变化更大, 即使是同一种工业废水, 由于生产工艺过程不一样, 排除废水的水质也不完全相同; 此外, 工业废水还会因其生产用原材料的不均一、工艺的间歇性等因素影响, 废水的水质也随时发生变化, 其关系十分错综复杂, 所以在采集上述各种水样时, 必须根据分析的目的, 采取不同的采集方法。

采样体积根据欲测项目和指标多少而不同, 一般采取 2~3 升即可, 特殊要求的项目应分别采集。盛水容器宜用具

磨口塞的硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶。容器在采样前，应仔细用铬酸洗液或其他洗涤剂洗净，并用要取的水样荡洗二、三次，然后采集水样。

调查河流污染情况的布点前已述及，在调查个别工厂对河流污染情况和河流自净能力时，必须首先仔细研究此工厂的生产工艺过程，根据废水产生情况，在一昼夜中或在几昼夜中，采取废水的平均水样或平均比例水样，因为有些工厂并不是有规则地每天产生废水。为了采取全部出水的平均比例水样，必须先测定废水的流量，如废水的流量比较恒定，则只要取平均水样就可以了，即每隔相同时间取等量废水混合组成；如流量不恒定，则需取平均比例水样，即流量大时多取，小时少取（不论那种水样，都应取一昼夜的）。然后把每次所取得的水样，倒在清洁的大瓶中，取样完毕后，将大瓶水充分混和，从中倒出2升装入另一清洁瓶中，以作试样。如废水不是经常排放而是间断性的，这就要考虑所取水样必须符合生产过程。

对于废水处理过程的取样，如要考查其各部分的处理效果时，应该对该部分的进水和出水同时取样；如要了解其总的处理效果时，应取总进水和总出水的水样。

要了解废水在每天各个不同时间内成分的变化时，应每隔一定时间，如1小时、2小时、……，有时甚至几分钟（由试验目的而定），采集水样一次，并立刻进行分析。

采集生活污水时，应根据分析目的，采取平均水样，或每一时间的单独水样。

采取河、湖表面水样时，应该把取样瓶浸入水面下20~50厘米处，再将水样装入瓶中；采集较深的河、湖水样时，应该用水样采集瓶采样。采集深水的简单器具是用一个体积

为2~3升的细口瓶套入金属框中，框底装有铅块以增加重量，瓶口配塞，以细绳系牢，绳上标有高度（如图1-4）。当水样瓶沉入水中适当深度后，将细绳上提，瓶塞打开，水即可注入瓶中。

瓶塞如是橡皮塞，事先应用1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液煮一段时间，再用1%盐酸及清水洗几次，最后再用蒸馏水洗。

从地面水采取水样的适当深度为0.5米，与岸边的距离为1~2米。如在浅水地区采取水样，可根据具体情况将水样瓶放在适当位置，一般说来，水样瓶位置应距离水底10~15厘米以上。

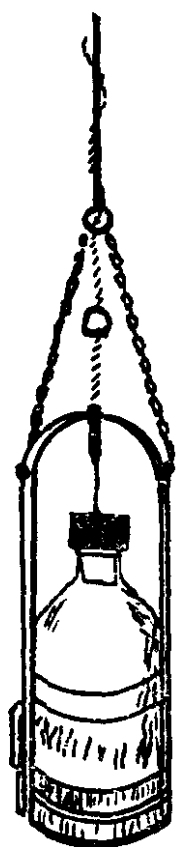


图 1-4 简单取样瓶

### 三、保存水样

采得的水样与测定时间相隔愈短，分析结果愈可靠。因为在将水样送往实验室的途中水样的组成要发生变化，故对有些水样的化学成分和物理性状需要在现场测定。

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，一般用于水质理化测定的水样，其保存时间愈短愈好，尽可能保持水样原来的成分不变。

水样在运输途中应保存在避光和低温的地方，并用石蜡、封口胶或火漆严密封闭瓶口。

水样如不能及时分析，应设法防止水质发生变化。对不同的被测组分，可采取不同的方法保存；



氰化物：加入NaOH，使pH升高到11以上，并尽快分析。

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

硫化物：每升水样中加5毫升2 N醋酸锌和适当数量的1 N NaOH溶液，使pH约为9~10，塞紧瓶塞保存。

耗氧量：每升水样加入2毫升硫酸(1:3)，摇匀，塞紧瓶塞保存。

重金属：加盐酸或硝酸酸化，使pH值在3.5左右，以减少其沉淀和吸附。盛水样的容器，最好使用新的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶。

#### 四、预处理和消解水样

水样中常会有少量固体物质，形成混浊。这些固体物质可能是无机物，也可能是有机物，前者如河沙、碳酸钙、氧化铁水化物、铝硅复盐等，后者为微生物和动植物体残片等。

当水中有大量混浊物时，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。水的混浊也影响到水的重量、容量和比色测定。

许多分析组分在混浊水样和澄清水样中有很大的变化，故对混浊水样的处理，应根据处理方法（过滤、溶剂萃取、蒸馏或挥发等）对被测成分的实际影响、测定项目的要求和水系特点等决定。

由于废水的性质状况和成分十分复杂，可使金属离子与有机质成分络合，影响测定，故在对工业废水的毒物进行测定时，常需对水样进行消解处理（一般用酸性消解法）。这种消解处理除可消除有机物的干扰外，还可消除来自CN<sup>-</sup>、