

第一章 水质分析的基本知识

学习水质分析,和学习其他课程一样,必须掌握有关的基本理论、基本知识和基本操作技术。基本知识包括与水质分析有关的数理化知识、分析实验室知识、环境保护工作常识和国家的环境保护法规。这些基本知识须在有关课程的学习中,以及在实践和科学研究工作中不断吸取和积累。本章只对水质分析用的纯水、试剂、器皿及分析方法的误差和分析结果的审核等基本知识作一简要说明,分析化学教材中的内容一般不再重复。

第一节 水质分析用的纯水、试剂和器皿

一、纯水的制备和质量检查

分析工作中需用纯水的量很大,必须注意节约、水质检查和正确保存,勿使受器皿和空气等来源污染,必要时还需装苏打-石灰管,防止 CO_2 的溶解沾污。

(一) 纯水的制备

纯水的制备常用蒸馏法和离子交换法。蒸馏法制得的蒸馏水,由于经过高温处理,不易长霉,但蒸馏器多为铜制或锡制,因此,蒸馏水中难免有痕量的这些重金属离子存在。实验室自制时可用电热蒸馏器,出水量有 5L/h、10L/h、20L/h 或 50L/h 等种,使用尚称方便,但耗电较多,出水速度较慢。工厂和浴室利用废蒸气所得副产蒸馏水,质量较差,有的不合格,必须检查后才能使用。

离子交换法可制得质量很高的纯水——去离子水,但因未经高温灭菌,往往容易长霉。离子交换纯水器可以自己装置,各地也有商品纯水器供应。离子交换树脂的应用很广、型号很多。根据化工部部颁标准规定,离子交换树脂的型号主要以 3 位数字组成。

第一位数字代表产品的分类:

0——强酸性;1——弱酸性;2——强碱性;3——弱碱性;4——螯合性;5——两性;6——氧化还原性。

第二位数字代表树脂骨架的差异:

0——苯乙烯系;1——丙烯酸系;2——酚醛系;3——环氧系;4——乙烯吡啶系;5——脲醛系;6——氯乙烯系。

第三位数字为顺序号,用以区别基团、交联剂等的差异。树脂的交联度值则写在型号之后,用‘×’号联接之。例如型号为 001×7 的树脂,表明它是属于凝胶型的强酸性类(0),骨架为苯乙烯系(0),基团为磺酸基、交联剂为二乙烯苯(1)的树脂。它的交联度是 7%。用于纯水制备的几种凝胶型树脂的规格性能,详见本书末的附录 I。最常用于去离子水制备的树脂是 001 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(I)和 201 强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂(II),如图 1-1。

在树脂的庞大结构中,磺酸基 ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) 或季胺基 [$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, 简作 $\equiv\text{N}^+\text{OH}^-$] 等是活性基团,其余的网状结构是树脂骨架,可以用 R 表示。上述两类树脂的

结构可简写成 $R-SO_3H$ 和 $R\equiv NOH$ 。



图 1-1 离子交换树脂示意

离子交换树脂的性能与活性基团和网状骨架有关，与树脂的粒度和温度、pH 值等也有关系。

(1) 活性基团越多，交换容量就越大。一般树脂的交换容量为 $1 \sim 6 \text{ mol/g}$ 干树脂(离子型式)。活性基团的种类不同，能交换的离子种类就不同。

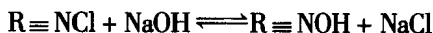
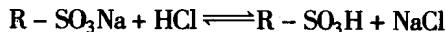
(2)网状骨架的网眼是由胶联剂形成的。例如：上述苯乙烯系离子交换树脂结构中的长碳链是由若干个苯乙烯聚合而成,长链之间则用二乙烯交联起来,二乙烯就是交联剂。树脂骨架中所含交联剂的重量百分数称为交联度。交联度小时,树脂的水溶性强,泡水后的膨胀性(膨胀率)大,网状结构的网眼大,交换速度快,大小离子都容易进入网眼,交换的选择性低。反之,交联度大时,则水溶性弱性,网眼小,交换慢,大的离子不易进入,具有一定的选择性。制备纯水用的树脂,要求能除去多种离子,所以交联度要适当的小,但同时又要求树脂难溶于水,以免沾污纯水,所以交联度又要适当的大。实际选用时交联度以 7%~12% 为宜。

(3)树脂的粒度越小(颗粒越小),工作交换量(实际上能交换离子的最大量)越大,但在交换柱中充填越紧密,流速就越慢。制备纯水用的树脂粒度以在 0.3 ~ 1.2mm(50 ~ 16目)之间为宜。

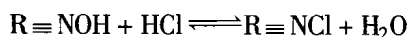
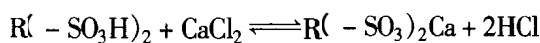
(4)温度过高或过低,对树脂的强度和交换容量都有很大影响。温度降低时,树脂的交换容量和机械强度都随之降低;冷至 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 时,树脂即冻结,并由于内部水分的膨胀而使树脂颗粒破裂,从而影响树脂的交换容量和使用寿命。一般阳离子树脂的耐热性较高于阴离子树脂,盐型树脂中则以 Na^+ 型树脂为最好。

(5)水的 pH 值对于树脂活性基团的离解有影响,因为 H^+ 和 OH^- 离子是活性基团的离解产物。显然,pH 下降(H^+ 浓度增加),将抑制阳离子树脂活性基团的离解;pH 上升(OH^- 离子浓度增加),则抑制阴离子树脂活性基团的离解。这种抑制作用对酸、碱性强的树脂影响较小,对酸碱性弱的树脂影响较大。

中性盐型式的树脂,性质较稳定,便于贮存,所以商品树脂常制成 $R-SO_3Na$ 和 $R\equiv NCl$ 等型式。新树脂使用时要先经净化和‘转型’处理。用水和酒精洗去低聚物、色素、灰沙等杂质,分别装入交换柱,用稀 HCl 和 $NaOH$ 溶液分别浸洗阳、阴离子交换树脂,使之转型为 H^+ 或 OH^- 式树脂,再用纯水洗去过量的酸碱和生成的盐。转型过程的反应可用下式表示:



转型后,将各交换柱按照阳→阴→阳→阴的顺序串联起来。洁净的天然水通过各柱,即得去离子水。如以 CaCl_2 代表水源中的杂质,去离子过程反应可用下式示意:



树脂使用到‘老化’后,就要分别用 HCl 和 NaOH 再生为 H^+ 式和 OH^- 式。再生的反应和转型的反应相似。

上述交换方法称为复柱法。它的设备和树脂再生处理都较简单,便于推广。串联的柱数越多,所得去离子水的纯度也越高。它的缺点是柱中的交换产物(如 HCl)多少会引起逆反应(例如 HCl 树脂上的 Ca^{2+} 重新进入水中),制得水的纯度不很高。

制取纯度很高的水,可采用混合柱法:将阳、阴离子交换树脂按 1:1.5 或 1:2 或 1:3 的比例(随两种树脂的交换能力大小而定)混合装在交换柱中,它相当于阳、阴离子交换柱无数次串联,一种树脂的交换产物(例如 HCl 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等)可立即被另一种树脂交换除去,整个系统的交换产物都是中性的 H_2O ,因此交换作用更完全,所得去离子水的纯度也更高。但混合柱中两种树脂再生时,需要先用较浓的 NaOH 或 NaCl 溶液逆流冲洗,使容重较小的阴离子交换树脂浮升到阳离子交换树脂上面,用水洗涤后,再在柱的上下两层分别进行阴阳离子交换树脂的再生。如果在‘复柱’后面安装一个‘混合柱’,即按阳→阴→混的顺序串联各柱,则既可制得优质纯水,又可减少混合柱中树脂分离和再生的次数。

关于新树脂的预处理、纯水器的装置、树脂的再生、纯水的制备等操作细节,可查阅各产品的说明书。

(二)纯水的质量检查

纯水的纯度可用‘水质纯度仪’(电导仪)测量电阻率或用化学方法检查。电阻率在 50 万 $\Omega\cdot\text{cm}$ 时的普通纯水,即可用于常量分析、微量元素分析和离子电极法、原子吸收光谱法等,有时需用 100 万 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上的优质纯水,特纯水可达 1800 万 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上(纯度达 99.99999% 以上),但水中尚有 0.01mg/L 的杂质离子。几种水的电阻率和电导率如图 1-2 所示。

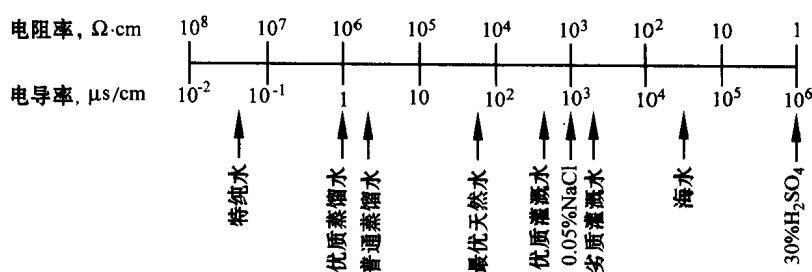


图 1-2 几种典型水的电阻率和电导率

水质的化学检查方法如下:

(1)重金属离子。水样 10ml,加铬黑 T-氨缓冲溶液(0.5g 铬黑 T 溶于 10ml 氨缓冲溶液,加酒精至 100ml)2 滴,应呈蓝色。如为紫红色,表明含有 Ca、Mg、Fe、Al、Cu 等金属离子,此时可加入 1 滴 0.01mol/L 的 EDTA 溶液,如能变为蓝色,表明纯度尚可,否则为不合格(严格要求时须用 50ml 水样检查剂,如加 1 滴 EDTA 不能变蓝即不合格)。

(2)氯离子。水样 10ml,加浓 HNO_3 1 滴和 0.1mol/L AgNO_3 溶液 5 滴,几分钟后在黑色背景上观察应完全澄清,无乳白色浑浊生成,否则表明 Cl^- 较多。

(3)pH 值。应在 pH 值 5.5~7.5 范围以内。水样加 0.1% 甲基红,指示剂应呈黄色;

加 0.1% 溴百里酚蓝,指示剂应呈草绿色或黄色,不能呈蓝色 加 1% 酚酞,指示剂应完全无色。pH 值也可用广泛 pH 试纸检查。纯水由于溶有微量二氧化碳,pH 值常稍小于 7;太小则表明溶解的二氧化碳太多,或者离子交换器有 H^+ 泄漏;太大则表明含 HCO_3^- 太多,或者离子交换器有 OH^- 泄漏。

单项分析用的纯水,有时须做单项检查,例如测 F^- 时,须检查 F^- 的存在等。

某些微量元素分析和精密分析须用纯度很高的水,可将普通纯水,用硬质玻璃蒸馏器加少量高锰酸钾(氧化有机质),并视需要,加少量硫酸(防 NH_3 等蒸出)或加少量氢氧化钠(防 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等蒸出)重新蒸馏,制成“重蒸馏水”;也可以用重交换法制取优质去离子水。

二、试剂的选用和保存

“试剂”应该是指市售原包装的“化学试剂”或“化学药品”。用试剂配成的各种溶液应称为某某溶液或“试液”。但这些称呼并不严格,常常是混用的。

水质分析中一般都用分析纯试剂 (AR, 二级, 红色标志),有一部分使用化学纯试剂 (CP, 三级, 蓝色标志),配制标准溶液和标定剂,通常用分析纯或优级分析纯 (GR, 一级, 绿色标志, 旧称保证试剂)。精密分析用的标定剂等,有时须选用更纯的基准试剂 (绿色标志)。光谱分析用的标准物质有时须用光谱纯试剂 (SP),其中近于不含能干扰待测元素光谱的物质。不同级别的试剂价格有时相差很大。因此,不需要用高一级的试剂时就不应该用它 相反,有时经过检验,则可用较低级的试剂。例如,经检查(空白试验)不含氮的化学试剂 (LR, 四级, 蓝色标志)甚至工业用(不属于试剂级)的浓硫酸或氢氧化钠,也适用于氮的测定。当缺乏优级纯或分析纯试剂时,也可用低级的试剂经重结晶或蒸馏、升华等手段自行提纯。

试剂的种类繁多,贮藏时应按照酸、碱、盐、单质、指示剂、溶剂、有机试剂等类分别存放。盐类试剂最多,可先按阳离子顺序排列,同一阳离子的盐类再按阴离子顺序排列。强酸、强碱、强氧化剂、易燃品、异臭和易挥发性试剂,应另外单独存放于阴凉、干燥、通风之处。试剂橱中更不得放置氨水和浓盐酸等挥发性药品,否则,会使全橱试剂都遭污染。定氮用的浓硫酸和测钾用的各种试剂溶液,尤须严防氨气的沾污,否则,会引起分析结果的严重错误。氨水和氢氧化钠吸收空气中的二氧化碳后,对钙、镁、氮的测定也能产生干扰。开启氨水、乙醚等易挥发性试剂时,须先充分冷却,瓶口不要对着人,慎防试剂喷出,发生事故。过氧化氢溶液能溶解玻璃中的碱质而加速其分解,所以须用塑料瓶或内壁涂蜡的玻璃瓶贮藏 波长为 320 ~ 380nm 的光线也会加速双氧水的分解,故最好贮于棕色瓶中,并藏于阴凉处。高氯酸的浓度在 70% 以上时,与有机物质如纸炭、木屑、橡皮、活塞油等接触容易引起爆炸危险。50% ~ 60% 高氯酸即较安全。氢氟酸有很强的腐蚀性和毒性,除能腐蚀玻璃外,滴在皮肤上即产生剧痛和难以痊愈的烧伤,特别是指甲上,因此使用氢氟酸时应戴橡皮手套,并在通风橱中进行操作。氯化亚锡等易被空气氧化(或吸湿)的试剂,必须注意密封保存。

三、器皿的选用和洗涤

(一) 滤器

水质分析中,常用的滤器有滤纸、古氏坩埚、玻璃滤器和巴氏滤器等。有时用离心分

离法代替过滤是十分方便的。

(1)滤纸。一般分离只需用定性滤纸紧密贴合在锥形漏斗中过滤,或用滤纸和布氏漏斗(平底板上有小圆孔的瓷漏斗)抽滤。重量分析则须用定量滤纸或无灰滤纸,用稀盐酸和氢氟酸处理过的滤纸,每张灰分 $< 0.1\text{mg}$ 如用普通滤纸,应取 10 张灼烧后求得每张的平均灰分重量,以校正称量物的重量。

滤纸按不同孔径分为快速(粗孔)、中速(中孔)、慢速(细孔)3种,可按沉淀的种类和颗粒大小分别选用。不同滤纸常用不同颜色的纸袋包装,以示区别。例如,杭州新华滤纸用白色、蓝色和红色纸袋分别包扎为快速纸、中速纸和慢速纸;北京滤纸则用蓝色、白色和红色纸袋分别包扎。快速滤纸适用于胶状沉淀如凝聚的硅酸、氢氧化铁、氢氧化铝等的过滤;中速滤纸适用于多数晶形沉淀如钼磷酸喹啉的过滤;慢速滤纸适用于细晶形沉淀如草酸钙、硫酸钡等的过滤。过滤极细的沉淀时,可将紧贴在漏斗中的细孔紧密滤纸先用沸水淋湿 3~4 次,使纤维素水化膨胀,纸孔变得更小,然后立即开始过滤待沉淀的溶液。滤纸的直径有 5cm、7cm、9cm、11cm 等,选用时应根据沉淀的量来决定,不应根据溶液的多少来选择。大批分析时可用大张滤纸裁剪,边角料也很有用处。

(2)古氏坩埚。有时为了要直接称取烘干的沉淀物,或者要抽气过滤,或者要用强氧化剂处理沉淀物,不能使用滤纸过滤,这时可以改用铺有石棉层的古氏坩埚(底部有小圆孔的瓷坩埚)做抽滤器,但准备很费事,且易漏失,现在已尽可能改用微孔玻璃滤器。

(3)玻璃滤器。微孔玻璃滤器有漏斗式、坩埚式、球式、筒式等多种。滤板系用硬质玻璃制成,吸湿性小,耐酸性很强,但抗碱性较差,不宜用于强碱溶液的过滤。国产玻璃滤器的规格和用途详见表 1-1。

表 1-1 国产玻璃滤器的规格和用途

滤板号	孔径(μ)	一 般 用 途
G ₁	20~30	滤除大粒和胶体沉淀物
G ₂	10~15	滤除较大沉淀物和气体洗涤
G ₃	4.9~9	滤除细粒沉淀物和汞的过滤,相当于中速滤纸
G ₄	3~4	滤除细和极细沉淀物,相当于慢速滤纸
G ₅	1.5~2.5	滤除极细沉淀物和较大杆菌、酵母,相当于慢速滤纸
G ₆	<1.5	滤除 1.4~0.6 μ 的病菌

注 本表系长春市第二玻璃厂生产的鹿头牌滤器的资料。

玻璃坩埚的烘干要避免温度的骤然变化而致发生裂缝。如果要在 130℃或 180℃烘干时,须先在另一个 80~100℃的烘箱中加热,并升温至接近所需温度后移入高温烘箱中烘干。最高温度不得超过 500℃。

洗涤时先用水浸泡冲洗,也可用酸性洗液浸洗,但勿用硬毛刷擦洗滤板。残留于滤板上的沉淀物可选适当溶剂洗净。

(二)玻璃器皿

玻璃有软质、硬质和石英玻璃等种类。软质玻璃器皿的化学抗蚀力差,热膨胀系数大,只能盛放冷的中性或稀酸、碱溶液。硬质玻璃器皿是分析工作中最常用的器皿,它的抗蚀力较强,膨胀系数小,可盛放酸、碱(但不宜久放浓碱溶液)和用于溶液的加热处理。但必须注意:‘派莱克斯’(Pyrex)和‘95料’玻璃是硼硅玻璃;‘管料’和‘Jena’等玻璃是硼钡

硅玻璃,都不能用于 B 和 As 的测定,后者也不能用于 Zn 的测定。“Cavalier”或“Corning728 玻璃”是无硼的。“北京仪器玻璃”的组成和性能详见表 1-2。普通的软质玻璃含硼很少,用于盛放测硼用的试剂溶液是可以的。石英玻璃器皿的抗蚀力很强,热膨胀系数极小,熔点很高,但价格太贵,一般只用做高温灼烧器皿和某些微量元素分析工作。

表 1-2 北京仪器玻璃的组成、性能和用途①

玻璃类别	特硬玻璃	硬质玻璃	一般仪器玻璃	量器玻璃	安瓿玻璃
通 称	派莱克斯	95 料	管 料	白 料	中性玻璃
喷砂标志			☆		
特 性	高硅硼,低碱,高熔点,化学和物理性能优良	硅硼较高,低碱,化学和物理性能良好	钠钙较高,硅稍低,耐热性稍差	优良的钠钙玻璃,透明度高,熔点较低,易吹制成型	钠钙中性玻璃
化学组成(%)					
SiO ₂	80.7	79.1	74.0	73.0	71.1
Al ₂ O ₃	2.1	2.1	4.5	5.0	5.1
B ₂ O ₃	12.8	12.5	4.5	4.5	6.5
R ₂ O ^②	3.8	5.7	12.0	13.2	11.8
CaO	0.6	0.6	3.3	3.8	3.5
ZnO	0	0	1.7	0.5	2.0
软化点,℃	820	770	750	740	740
耐热急变温差,不低于温度(℃)	270	220	140	120	120
线膨胀系数	32×10^{-7}	$41 \sim 42 \times 10^{-7}$	71×10^{-7}	73×10^{-7}	71×10^{-7}
抗酸侵蚀,级别 ^③	1	1	1	1	
抗碱侵蚀,级别 ^③	2	2	1	1	
抗水侵蚀,级别 ^③	1	1	2	2	
中性 pH 值					4.2~6.0
制作的仪器品种示例	高温烧器和高级精密仪器	烧器、滤器等多种仪器和真空系统	滴定管、吸管,培养皿、扩散皿	量筒、量杯等量器	医药用安瓿和制剂瓶、管

注 ①本表经北京玻璃仪器厂看过,特此致谢。
②R₂O 系指 K₂O 和 Na₂O 的总量。
③特硬、95 料、管料等的抗酸、抗碱、抗水级别,系按轻工业部标准 QB512-514,66 所列方法测试分级的。安瓿玻璃的抗化学侵蚀测试方法详见《中华药典》。

玻璃器皿的洗涤要则是“用毕立即洗刷”。如待污物干结后再洗,必将事倍功半。烧杯、三角瓶等玻璃器皿,一般用自来水洗刷,并用少量纯水淋洗 2~3 次即可 每次淋洗必须充分沥干后再淋第 2 次,否则,洗涤效率不高。洗净的器皿内壁应能均匀地被水湿润,不沾水滴。一般污渍可用合成洗涤剂刷洗,或用铬酸洗液浸泡后刷洗。含砂粒的去污粉不宜用来擦洗玻璃器皿的内壁,特别是不要用它刷洗量器(量筒、容量瓶、滴定管等)的内壁,以免擦伤玻璃。用以上方法不能洗去的特殊污垢,须将水沥干后选用适当的洗涤液浸泡刷洗。例如,多数难溶于水的铁锈、水垢等,用废弃的或粗的稀盐酸或稀硝酸刷洗;油

脂,用温热的铬酸洗液或碱性酒精洗液或碱性高锰酸钾洗液涮洗;盛高锰酸钾后遗下的二氧化锰等氧化性难溶物,用二氯化锡的盐酸液或草酸的硫酸涮洗;难溶性的银盐(AgCl 、 Ag_2O 等),用硫代硫酸钠液或氨水涮洗 铜蓝痕迹和钼磷喹啉、钼酸(白色 MoO_3 等),用稀氢氧化钠液等涮洗。用过的洗液都应倒回原瓶,以备再用。器皿再用清水充分洗涮并用纯水淋洗几次。洗涤液的配制见附录 II。

(三)玛瑙器皿

玛瑙是二氧化硅胶溶性分期沿岩石空隙的壁向内逐渐沉积成的极薄同心层平层块体,可制成耐磨的钵和片。

玛瑙质坚而脆,容易碎裂,使用时可以用研磨,但切勿用杆击打磕撞研钵,更要注意勿摔落地上。玛瑙导热性不良,加热时容易破碎,所以在任何情况下都不得烘烤或加热。玛瑙是层状多孔体,液体能渗入层间内部,所以,玛瑙研钵不要用水浸洗。

(四)铂质器皿

铂的熔点很高(1774°C),导热性好,吸湿性小,质软,能很好地承受机械加工,常用铂与铱或铑的合金(质较硬)制作坩埚和蒸发皿等分析用器皿。铂的价格很贵,约为黄金的9倍,故使用铂器皿要特别注意其性能和使用规则。

铂对化学试剂比较稳定,特别是对氧很稳定,也不溶于单独的盐酸、硝酸、硫酸和氢氟酸,但易溶于能放出游离氯的王水,生成褐红色稳定的络合物 H_2PtCl_6 。

铂在高温下对一系列的化学作用是非常敏感的。例如,高温时能与游离卤素(Cl_2 、 Br_2 、 F_2)生成卤化物 与强碱 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等共熔,也能变为可溶性化合物,但 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和助溶剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 KHSO_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 CaCO_3 等仅稍有侵蚀,尚可忍受 灼热时会与金属银、锌、汞、锡、铅、铍、铁等生成比较易溶的合金,与硼、碳、硅、磷、砷等生成变脆的合金。

根据铂的这些性质,使用铂器皿必须注意以下几点:

- (1) 铂器易变形,勿用力捏或与坚硬的物件碰撞。变形后可用木制模具整形。
- (2) 勿与王水接触,也不得用盐酸处理硝酸盐,或用硝酸处理氯化物。但可单独与强酸共热。
- (3) 不得熔化金属和一切在高温下能析出金属的物质、金属的过氧化物、氰化物、硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、苛性碱等,磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐也只能在电炉中(无碳等还原性物质)熔融。赤热的铂器皿不得用铁钳夹取(须用镶有铂头的坩埚钳),并应放在干净的泥三角架上,勿接触铁丝。石棉垫板也须灼尽有机质后才能应用。
- (4) 铂器应在电炉中或在喷灯上加热,不允许用还原焰,特别是有烟的火焰加热 灰化滤纸和有机质样时也须在通风条件下低温灰化,然后再移入高温电炉灼烧。
- (5) 铂器皿长久灼烧后有重结晶现象而失去光泽,容易裂损。可用滑石粉的水浆擦拭,恢复光泽后洗净备用。

铂器皿的洗涤可用单独的盐酸或硝酸煮沸,溶解一般的难溶性碳酸盐和氧化物;耐酸的氧化物可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 熔融;硅酸盐可用碳酸钠、硼砂熔融,或用氢氟酸加热洗涤。熔融物须倒入干燥的容器内,切勿倒入水盆或湿缸,以防爆溅。

(五)银、镍、铁器皿

铁、镍的熔点高(分别为 1536°C 和 1452°C),银的熔点较低(961°C) 对强碱的抗蚀力

都很强(银最强,镍次之,铁较易受蚀),价较廉。这三种金属器皿的表面都易被氧化而致改变重量,故不能用于沉淀物的灼烧和称重。它们的最大优点是可用于一些不能在瓷或铂坩埚中进行的样品熔融,例如过氧化钠和氢氧化钠熔融等。一般只需 700℃ 左右,仅约 10min 即可完成。熔融时可用坩埚钳,夹好坩埚和内容物,在喷灯上或由炉内转动,勿使底部局部受热而致穿漏。铁坩埚一般可熔融 15 次以上,虽较易损坏,但价廉,还是可取的。

这些器皿一般用氢氧化钠熔融洗涤,也可用 1:3 稀盐酸短时间浸泡后用水冲洗。

(六)塑料器皿

塑料器皿的特点是对氢氟酸的抗蚀力较强,可用于盛放某些待测液或标准溶液和试液。聚四氟乙烯制的坩埚能耐热至 260℃(勿超过 300℃),可代替铂坩埚进行氢氟酸的处理。塑料器皿对于微量元素的分析工作尤为有利。洗涤方法同玻璃器皿。

第二节 水质分析的误差和数据处理

一、误差和允许误差

水质分析的误差主要来源于水样采集和水样的预处理(采样误差),其次才是来自分析过程(分析误差)。

(一)采样误差

采样误差属于偶然误差的范畴。偶然误差的产生符合数学上的概率规律,是按照正态分布曲线分布的,是可以数学统计方法测定的。欲减小采样误差,必须根据分析的目的、项目,采取有效措施进行正确的采样。关于水样采集的方法将在第二章中重点介绍。

(二)分析误差

分析误差包括系统误差和偶然误差两大类。系统误差或称定误差,包括仪器误差、试剂误差、方法误差和个人误差等。它的变异是同一方向的,即导致结果偏高的误差总是偏高,偏低的总是偏低,在重复测定时会重复出现,所以较易采取各种方法测定它的大小而予以校正。偶然误差或称不定误差,是指某些偶然因素,例如气温、气压、湿度的改变,仪器的偶然缺陷或偏离,操作的偶然丢失或沾污等外因引起的误差,它的变异方向不定,或正或负,所以难以测定。但是偶然误差的出现也是有规律性的,如上所述,是按照正态分布曲线分布的,因此可用‘仔细地多次平行测定,取其平均值’的方法予以消除。

至于因为工作粗枝大叶,或未遵守操作规程,或者理解不够,造成读数、记录、计算等错误,或加错试剂,弄错分析步骤等,这类不该发生的差错不叫误差,只能称之为错误。错误是可以改正的。

分析结果的准确度主要由系统误差决定;精密度则是由偶然误差决定的。精密度高的不一定准确度也高,如果没有较高的精密度,则很少可能获得较高的准确度。准确度常用以真实结果为标准的误差的大小来衡量。

绝对误差 = 分析结果 - 真实结果

相对误差(%) = $\frac{\text{分析结果} - \text{真实结果}}{\text{真实结果}} \times 100\%$

精密度常用以实测的平均值为标准的偏差的大小来表示。

绝对偏差 = 分析结果 - 平均值

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{\text{分析结果} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

误差和偏差虽有不同的含义，但二者又是难以截然区分的。因为即使由许多分析技术水平较高的人员进行多次仔细测定所得的“真实结果”，实质上还是一个实测的“平均值”，用它来计算误差，实质上还是偏差。因此，在实际工作中就不必去严格区分误差和偏差，可以笼统地用公差一词来表示允许误差。在一般分析工作中通常只做 2 次平行测定，为简单计，可以用 2 个数值的‘相差’（绝对相差或相对相差，都不计正、负号）来说明分析结果的符合程度。

允许误差是衡量分析结果的精密度是否符合要求的一种标准，是总结实际分析情况后订立的。两次平行测定结果的相差超过允许误差，称为“超差”，该项分析就应该重做。

确定允许误差的大小，要综合考虑 ①生产、科研工作的要求；②分析方法可能达到的准确度和精密度；③样品成分的复杂程度；④样品中待测成分含量的高低等因素。测定高含量的成分时，允许绝对误差较大而允许相对误差较小；测定低含量成分时，允许绝对误差较小而允许相对误差较大。常量成分（含量在 0.1% 或 1% 以上）的允许误差可用绝对和相对误差表示。微量成分（含量在 0.1% 和 1% 以下）的允许误差则只用绝对误差表示，因为这时相对误差很大，已不必要用它来表达误差的大小了。表 1-3 所列的分析结果的允许误差范围，可作为根据含量拟定允许误差的一般参考范围。

表 1-3 分析结果的允许误差范围

样品中待测成分的含量(%)	两次分析结果的允许绝对相差(%)	相对相差范围(%)
常量成分分析		
80 ~ 100	0.30	0.4 ~ 0.3
40 ~ 80	0.25	0.6 ~ 0.3
20 ~ 40	0.20	1.0 ~ 0.5
10 ~ 20	0.12	1.2 ~ 0.6
5 ~ 10	0.08	1.6 ~ 0.8
1 ~ 5	0.05	5.0 ~ 1.0
0.1 ~ 1	0.03	30 ~ 3.0
微量成分分析*		
1.0	0.0 ×	
0.1	0.0 × ~ 0.00 ×	
0.01	0.00 ×	
0.001	0.00 × ~ 0.000 ×	

微量成分分析允许绝对相差中的 × 号表示可变数字。

二、误差的检验和减免

偶然误差可以用仔细地进行多次测定、取其平均值的方法来减免，详见本节“分析数据的处理”。

系统误差如在允许误差范围内，一般不必校正。如果很大，须用下列适当方法检验并予校正。

1. 对照试验

用标准样品(或参比样品)进行对照试验 或者用标准方法(或参比方法)进行对照 或者由本单位不同人员或不同单位进行分析对比(即所谓‘内检’或‘外检’),都可以检验和校正分析结果的误差。

在研究新的分析方法时,也常用类似的对照试验的方法来检验新方法的可靠性。例如:

(1)用标准法(或参比方法)与新方法做对比试验。两种方法的结果如能符合,即说明新方法是可靠的;如有差别,也可以用校正系数校正。若校正系数太大,说明分析方法的问题较大,此时不宜采用校正系数。

(2)用回收试验分析方法的准确度。用已知量待测成分的纯物质或标准溶液按照所定操作步骤和条件进行测定,计算回收率。

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测得值}}{\text{已知量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%,说明方法越准确。如果要求的允许误差为 $\pm 2\%$,则回收率应在 $>98\%$ 或 $<102\%$ 之间,否则,不合要求。为了使已知溶液和样品待测液的组成相近,以消除溶液中。其他成分可能产生的干扰影响,最好把已知量的待测成分加入样品溶液,与另一份样品溶液同时测定,由二者之差与已知加入量计算回收率,所得结果当更为可靠。此法常称为‘标准加入法’,实际上也是一种对照试验。

2. 空白试验

除了不加样品以外,完全按照样品测定的同样操作步骤和条件进行测定,所得结果称空白试验值,用以校正样品的测定值,减少试剂、仪器误差和滴定终点等所造成的误差。

3. 试剂提纯

空白试验值很大时,应该用提纯剂和改用不受试剂侵蚀沾污的适当器皿等办法来解决。

4. 仪器校正

必要时可对衡器、量器如砝码、容量瓶、移液管、滴定管等进行校准,以减免仪器误差。容量瓶与移液管平行使用时,并不需校正它们的绝对容积,只须校正相对关系是否符合。例如,从 250ml 容量瓶中用 25ml 移液管吸取一份定容溶液时,只须校准两量器的容积比是否是 10:1。校准方法用移液管吸水,注入干燥的容量瓶中,到第 10 次后观察瓶颈的水面是否与标线符合 如不符合,可在水面处作一记号,定容时即以此记号为标线。

三、分析数据的处理

(一)分析结果的表示方式

测定水样中各种成分含量或性状(例如水温、电导率、溶解氧、需氧量、总有机碳、矿物油等等)时,通常都用该成分或性状的量直接表示。但在表示各种元素或离子的含量时,由于元素存在的形式是多种的(例如水中氮,有有机氮和无机氮之分;有氨态氮、硝态氮、亚硝态氮之分),所以一概以元素(或离子)表示为宜。有时为了表示方便或为了校核全分析的结果,也用某种物质或某种离子来表示。例如,表示水硬度常以碳酸钙或氧化钙表示;表示水碱度也用碳酸钙来表示。

表示各种成分含量的方式,一般均采用 mg/L 来表示。

(二)分析结果的数学处理

(1)平均值。分析结果的精密度是由偶然误差决定的。偶然误差的出现符合正态分布曲线的 3 项规律:①数值相等的正误差和负误差的发生机会相等;②小的误差出现的次数比大的误差出现的次数多;③大的误差出现的机会很少。根据第①条规律,可见取用几次测定的简单算术平均值以消耗大部分偶然误差,用它来表示分析结果是很合理可靠的。

有时需要计算加权算术平均值,来综合评定整个水体的水质状况。

(2)可疑数值的取舍。在一组平行测定中,有时会发现某一测定值与其他各值相差很大。如果能充分证明,在操作过程中这份测定确有错误(不是误差)存在,则这一可疑数值应该舍去。否则,必须根据偶然误差的理论来决定取舍,切忌随便舍弃。

取舍方法及原理,参见本书上册第一章及有关统计书籍。

(三)分析结果的审核

分析时的原始数据,必须用专册按一定格式作完整的记录,决不允许用零散纸张记载或事后补记,以免遗失或造成差错;分析过程中的异常现象也应随时记下,以备考查。分析结果在应用或报出以前,必须进行认真仔细的审核。

(1)校核所有原始数据和各步计算,并根据测量的精度确定有效数字的位数。

(2)进行必要的数学处理,包括可疑值的取舍,平均值和相差或误差等的计算。

(3)对照允许误差范围或标准样品(或参比样品)的分析结果,决定试样的测定结果能否通过。如果偶然误差太大,应做第三份复查。如果系统误差太大,必须检查其来源并予校正。如果偶因样品号码错乱等造成差错,更须查清纠正。

(4)根据各分析项目彼此间的内在联系和制约,以及水体的形成、污染源的类型等,进行分析结果的合理性判断。水质分析项目较多时,这一工作尤为重要。

(5)在大批样品的常规分析时,为了节省人力物力,往往将 60% ~ 80% 的样品只做单份测定,仅选 20% ~ 40% 的样品做暗码双份。所谓暗码,就是双份的编号不排在一起,而是和其他样品混排,分析时并不知道哪两号是同一样品。同时,为了检查系统误差的大小,在成批样品中可加 2% ~ 5% 样品数的标准样品(或参比样品)同时分析。在本单位进行这种双份测定和标准样品对照试验,都称为“内检”。必要时还可以选 5% 左右的样品,送请协作单位用同一分析方法分析,称为“外检”,更易查明分析室内的系统误差来源。

内检超过允许误差的个别样品,应做第三份复查,以决定结果的取舍。如果超差的样品数大于双份样品数的 $\frac{1}{3}$,则应由原分析人将超差的全部样品做第三份复查,同时并在未做双份测定的样品中选同数目的样品做第二份复查。如果第二次复查结果证明第一份的结果不错,则除个别校正外,其余均可通过。结果证明不对,则全部样品(包括未复查的)的结果均作无效。遇此情况,必须检查分样、编号、分析方法、试剂和仪器、个人操作等方面有无严重错误,然后再决定怎样返工重做。

总之,分析工作是直接为生产或科研服务的,水质分析也关系着人们身体健康和人类的发展,不仅要做到及时快速完成任务,更必须保证分析质量和结果准确可靠,因此审核工作是很重要的。当然,合理的采样和样品的处理,减少仪器、试剂、操作误差,以及不断改进分析方法,是提高分析质量的基础和积极的措施,审核工作只是保证不将错误结果和建议送出,以致给社会、单位及个人带来危害。

第二章 水质分析概述

第一节 水质分析的目的

水是人类社会的宝贵资源,分布于由海洋、江、河、湖和地下水、大气水分及冰川共同构成的地球水圈中。据估计,地球上存在的总水量大约为 $1.37 \times 10^9 \text{km}^3$,其中海水约占 97.3%,淡水仅占 2.7%。淡水不但占的比例小,而且大部分存在于地球南北极的冰川、冰盖中,可利用的淡水资源只有河流、淡水湖和地下水的一部分,总计不到总量的 1%。其分布情况见表 2-1。

表 2-1 地球上水量分布比

总水量分布比(%)		淡水量分布比(%)	
海水	97.3	冰盖、冰川	77.2
淡水	2.7	地下水、土壤水	22.4
		湖泊、沼泽	0.35
		大气	0.04
		河流	0.01

水是人类赖以生存的主要物质之一,除供食用外,更大量地用于生活和工农业生产。随着世界人口的增长及工农业的迅猛发展,用水量也在日益增加。工业发达国家的用水量几乎每 10 年翻一番。我国属于贫水国家,人均占有量约为 $2.52 \text{km}^3/\text{a}$ (1985 年),低于世界上多数国家。此外,由于人类的生产和生活活动,将大量的工业废水、生活污水、农业回流水及其他废弃物未经处理直接排入水体,造成江、河、湖、地下水等水资源的污染,引起水质恶化,使水资源显得更加紧张,亦使保护水资源显得更加重要。

水质污染可分为化学型污染、物理型污染和生物型污染三种主要类型。化学型污染,系指随废水及其他废弃物排入水体的酸、碱、有机和无机污染物造成的水体污染。物理型污染,包括色度和浊度物质污染、悬浮固体污染、热污染和放射性污染。色度和浊度物质来源于植物的叶、根、腐殖质、可溶性矿物质、泥沙及有色废水等。悬浮固体污染,是由于生活污水、垃圾和一些工业、农业生产排放的废物泄入水体或农田水土流失引起的;热污染是由于将高于常温的废水、冷却水排入水体造成的,如热电厂的排水等;放射性污染是由于开采、使用放射性物质,进行核试验等过程中产生的废水、沉降物泄入水体造成的。生物型污染,是由于将生活污水、医院污水等排入水体,随之引入某些病原微生物造成的污染。

当污染物进入水体后,首先被大量水稀释,随后进行一系列复杂的物理、化学变化和生物转化。这些变化包括挥发、絮凝、水解、络合、氧化还原及微生物降解等,其结果使污

染物浓度降低,并发生质的变化,该过程称为水体自净。但是,当污染物不断地排入,超过水体的自净能力时,就会造成污染物积累,导致水质日趋恶化。因此,我们有必要对排入水体的各种废水进行分析化验,控制过多的、易积累的、对水质影响较大的各种因素,防止过多的排入废污水体,使水质恶化。为了使国民经济获得高速发展,提高各行业的经济效益,我们也有必要对饮用水和生产用水进行监测,排除由于水质问题所造成的隐患。如对饮用水国家作了一些规定。若水中含有有害细菌,如伤寒、霍乱、痢疾等病菌时,便会传播各种传染病。若水中存在大量浮游生物(如原生动物、藻类等),会影响水的物理性质,并产生臭味和水色。若水中含有某些矿盐杂质,也会引起各种病症,如饮用水中含氟过多,会使牙齿产生斑纹,而引起‘斑齿病’;严重的可使牙齿完全溃坏。对工农业用水也有相应的要求。

综上所述,水质分析是关系人们身体健康,维护生态平衡,保护国民经济稳步发展的重要环节。

第二节 水质指标和水质标准

一、水质指标

水中杂质的具体衡量尺度称为水质指标。各种水质指标表示水中杂质的种类和数量,由此可判断水质的优劣和是否满足要求。水质指标可分为物理指标、化学指标和微生物指标三类。

(一)物理指标

1. 温度、臭和味

温度是常用的水质指标之一。由于水的许多物理特性、水中进行的化学变化过程和微生物变化过程都与温度有关,所以它是必测项目之一。

清洁的水没有任何气味,被污染的水往往产生一些不正常的气味。天然水中含有绿色藻类原生动物类等,均会发生腥味;水中含有分解的有机体或矿物质(如铁、硫的化合物),以及工业废水进入水体后,都能产生各种不同的气味。所以可以根据臭的测定结果,推测污染的性质和程度。

纯净的水是无味的。天然水溶解有杂质时,使水具有味道,通常用无味、酸、甜、苦、咸来描述。

2. 色度

天然水经常表现出各种颜色。河水或湖沼水常呈黄棕色或黄绿色,这往往是由腐殖质造成的。水中悬浮泥沙和不溶解的矿物质也会有颜色,例如粘土使水呈黄色,铁的氧化物使水呈黄褐色,硫化氢氧化后析出的硫使水呈浅蓝色。各种水藻如球藻、硅藻等的繁殖可以使水产生绿色、褐色。水体受到工业废水(如印染、造纸等)的污染也会呈现各种不同的颜色。新鲜的生活污水呈灰暗色,腐败的污水呈黑褐色。

水中呈色的杂质可处于悬浮、胶体或溶解状态。包括悬浮杂质在内所构成的水色称为‘表色’除去悬浮杂质后,由胶体及溶解杂质所造成的颜色称为‘真色’。因此,由土壤造成的黄色、红色水,由于水藻繁殖造成的绿色、褐色水等,常常是表色。在水质分析中,

一般只对天然水的真色进行定量的测定,对其他各种水(如工业废水)的颜色就只作定性的或深浅程度的一般描述,记录出紫色、棕色、淡黄色、深绿色等。

3. 浑浊度

水中若含有悬浮及胶体状态的杂质,就会产生不够透明的浑浊现象。地表水的浑浊是由泥沙、粘土、有机质等造成的,它们是由水流冲刷卷带而来。不同河流因流经地区的地质土壤条件不同,浑浊度可能有很大差别。同一条河流的浑浊程度在不同季节也会有很大变化,雨季、洪水季节浑浊度大,冬季河水结冰时期浑浊度较小。地下水一般比较透明,若水中含有 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐,它与空气接触后就会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,使水成为棕黄色浑浊状态。生活污水和工业废水由于含有大量杂质和有机质,大多是比较浑浊的。

水的浑浊程度以浑浊度作指标。首先,要把浑浊度与色度相区别,某种水可能颜色很深,但却仍然透明并不浑浊。其次,浑浊度也并不等于悬浮物质含量。虽然水的浑浊在相当程度上是由悬浮物造成的,而且浑浊度也常用产生浑浊的物质重量来表示。但是悬浮物质含量是水中可以用滤纸截留的物质质量,是一种直接数量,而浑浊度则是一种光学效应,它表现的是光线透过水层时受到的阻碍程度。这种光学效应和颗粒的大小及形状有关,从胶体颗粒到悬浊颗粒都能产生浑浊现象,其粒径幅度是很大的,所以两种水虽有相同的悬浮物质含量,若颗粒粒径分级状况不同,其浑浊度未必相等。

4. 总固体

水中固体物质的总量称为总固体。固体可分为挥发性固体(或称灼烧减重)和固定性固体两大类。挥发性固体可代表有机物质,而固定性固体则代表无机物质。固体也可分为悬浮固体和溶解固体两类。悬浮固体包括挥发性的悬浮固体和固定性悬浮固体。溶解固体也有挥发性和固定性两种。可沉固体指水在特制锥形筒内静置 2h 后所沉下的悬浮物的数量。

从卫生角度来看,它的测定意义不大,因为固体如不含毒或有害成分,在水中虽稍多一些也无妨碍。若水中所含固体量甚高,很可能是由于污染所致或因矿物质过多,对于饮用也不适合。我国对生活饮用水水源的水质规定,蒸发残渣不得超过 1000mg/L 。

对于废水来说,可沉固体和悬浮固体两个水质指标最为有用。可沉固体被广泛地用于工业废水的分析,因为此指标可决定该废水是否需要沉淀处理和所需沉淀设备沉渣部分容量的设计数据。悬浮固体和挥发性悬浮固体可用来表示废水污染的程度,对于含悬浮物较多的废水,悬浮固体常用作废水处理站处理效果的一项指标。

5. 电导率

用于测定天然水中离解成分的总浓度,其数值与阴离子或阳离子之总和、溶解性固体的固定残渣有关系。此项测定甚为快速且相当准确,既不消耗水样又不致使水样变质。可以估计化学检验所应取的水样体积,以及校核分析结果有无错误。也作为水体被矿物质污染的指标之一。

(二)化学指标

水中各种杂质按照化学成分和特性,大致可分为以下几类,每类再分别规定出各项水质指标。

1. 主要离子组成

天然水中的成分有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子。污染较严重的天然水、生活污水或工业废水，除含有这些离子外还有其他杂质成分。

根据这些成分订出的化学指标有 pH 值、硬度、碱度、氯化物、硫酸盐等。这是饮用水经常测定的项目。

这些成分大部分是由各种矿物盐类溶于水中，多呈离子状态。但是可以设想水中存在盐类的假想化合物，如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、 MgSO_4 、 NaHCO_3 、 NaOH 、 NaCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 等。因为在分析各种水质问题时这种设想常是有用的。

这些离子总量可以粗略地作为水的总含盐量，即

$$\text{总含盐量} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+] + [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-]$$

2. 一般无机物

天然水中除上述含量较多的离子外，还有含量较少的一些其他无机物质，如铁、锰、硅酸、氟、硼等。天然水中存在这些无机物，主要也是来自矿物的溶解。这些无机物中铁含量较多，它究竟以 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐或 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐形式存在，这与水中溶解氧含量的多少有关。铁含量高 ($> 1\text{mg/L}$) 时，水呈黄褐色浑浊状态，饮用时因有铁锈味而不可口，对造纸、纺织工业产品产生锈斑，所以铁也是常测项目。

其他无机物以其特有形式存在于水中，有的对人体无害，但对工业或农业有影响；有的与人体健康密切相关。因此，根据需要，订出相应的要求和测定项目是必要的，如生活饮用水水质标准规定氟的适宜浓度为 1.0mg/L 。

3. 溶解气体

天然水中都含有溶解的 CO_2 、 O_2 和 N_2 。水中 CO_2 的主要来源是水体或土壤中有有机物进行生物氧化时的分解产物，它在水中大部分以 CO_2 形式存在，很少一部分同水结合成 H_2CO_3 形态。它在水中存在的形态及其数量与水的 pH 值密切相关，含 CO_2 的水对金属有腐蚀性，所以它在水中的含量也应经常测定。

水中的 O_2 和 N_2 主要来源于空气。水中有有机物进行生物氧化时消耗水中溶解氧，如果有机物的含量较高，其耗氧量的速度超过从空气中补充的溶氧速度，则水中溶解氧量将减少。因此根据水中溶解氧的多少可间接知道水体污染的程度。由此看来溶解氧指标也是一项重要指标，所以是必测项目。氮是一种性质稳定的气体，在水中很少发生化学作用，对水质也无多大影响，所以很少对它进行分析测定。

4. 有机物

天然水中的有机质一般是腐殖物质、水生物生命活动产物以及生活污水和工业废水的污染物等。天然有机物以山区水、沼泽水中含量较多，深井水中含量最少。生活污水中有大量有机物，主要是人体排泄物和垃圾废弃物。各种工业废水中有动植物纤维、油脂、糖类、染料、有机酸、各种有机合成的工业制品、有机原料和废物等。

有机物的共同特点就是进行生物氧化分解需要消耗水中溶解氧，而在缺氧条件下就会发生腐败发酵、恶化水质、破坏水体。同时水中有机物多，必然使细菌繁殖，动物性污染

就包括传播病菌的可能性,在卫生方面是十分危险的。所以,有机物是水体污染的主要内容之一,在一定条件下比有毒物质的危害更为严重。工业用水中的有机物会影响生产过程,降低产品质量。生活饮用水中基本上不允许有机物存在。

5. 工业废水中的有机物

各种工业废水中有种类繁多的有机化合物,如有机合成原料、有机酸碱、油脂类、高分子化合物、表面活性物质等,它们是生产过程中的原料、半成品或成品,在用水过程中混入废水。除了按前述方法在有机物总量指标统一测定外,其中一些有机产物在某种工业废水中可能成为重要成分,需要单独测定、衡量。例如,某些成分可能对水质或水质处理过程有重要影响,或是有一定毒性需要特别注意,或是可以回收加以综合利用,这时需要分项衡量。

6. 有毒物质

各种工业废水中有时含有某些具有强烈生物毒性的杂质,它们排入天然水体或用于农业灌溉,常会影响鱼类、水生物、农作物等的生长与生存,并可能通过食物链危害人体健康,必须加以控制。虽然这类物质含量不大,但是需要单独衡量,列为单项水质指标,作为环境污染和保护的主要内容。有毒物质可分为无机物和有机物两大类。

无机物中有毒的主要是重金属(如铅、铜、锌、铬、镉和汞等)、某些非金属(如砷、硒等)和氰化物。

有机有毒物质主要是带苯环的芳香族化合物(如酚类化合物、有机农药、取代苯类化合物、多氯联苯、活性炭吸附氯仿萃取物等),它们往往具有生物难以降解的特性。

7. 放射性物质

天然的地下水或地表水中,可能含有某些放射性同位素,如 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 等,通常放射性很微弱,只有约 $0.1 \sim 0.01 \text{Bq/L}$ (贝克勒尔/升),对生物没什么危害。若各种放射性废物未经完善控制处理,通过水流冲刷同样可进入水体。放射性物质进入人体后会继续放出 α 、 β 、 γ 等射线,伤害人体组织,并且可以蓄积在人体内部造成长期危害,促成贫血、恶性肿瘤和怪胎等各种放射性病症,严重者危及生命。水生物如藻类、鱼类也可以从水体中吸收和蓄积放射性物质,灌溉的农作物和饮水的牲畜也可受到放射性感染,这些都可以通过食物链进入人体。因此,对天然水体和饮用水都规定了放射性物质的容许浓度。

(三)微生物

水中生存着各种微生物,因此,常以微生物种类和数量作为判断污染程度的指标。所以,进行细菌和浮游生物等微生物实验是很重要的。特别是对饮用水,细菌实验是不可缺少的。另外,由于水中生存的微生物,会使水中所含成分产生各种各样的生物化学变化,因此采样后需要立即分析。

二、水质标准

(一)生活饮用水水质标准

生活饮用水的水质状况直接关系着人们的日常生活和身体健康,因此生活饮用水的水质是基本的卫生条件之一。因为每人每天的饮用水不过数升,而生活用水可达数十升以至百升,因此不但要满足水量需要,而且对饮用水的水质也应该有最良好的保证。

以,生活饮用水水质标准是各项水质要求中最基本的,应首先加以明确规定。

对生活饮用水水质的基本要求如下:

(1)流行病学上安全。水中不含病原细菌、病毒、寄生虫卵等,没有传播传染病的危险。

(2)毒理学上可靠。水中不含有生物毒性的物质,或者有毒物质的浓度在近期或长期饮用不会产生毒害作用。

(3)生理学上有益无害。水质成分或化学组成适合人体生理需求,既有必要的营养物质而又不会引起损害或不良影响。

(4)感官上良好。水的外观和物理特性不会使人有不愉快的感觉,没有臭味。

(5)使用上方便。水质在日常使用时不产生有害作用。例如,水质硬度高不利于洗涤,含铁会在用具上产生锈斑等,应尽量避免。

为保证生活用水符合卫生条件要求,国家颁布了《生活饮用水水质标准》,见附录Ⅲ。

(二)工业用水水质要求

各种工业用水的水质应满足生产用途的需求,保证产品质量,同时不会产生副作用、造成生产障碍、损坏技术设备。所以,不同的工业对水质提出了不同的要求,规定出一定的水质指标。每种工业用水并不一定都提出全面的水质指标,而只是对必须达到的若干项水质指标作出规定。这些规定也往往不是由国家有关部门正式颁发的规范,而只是一些参考性的技术数据,结合具体情况在使用中予以限制。例如锅炉用水,对一般工业锅炉来说,它是利用生产蒸气后充作热源或一般动力,此种锅炉多为低压或中压锅炉,对水质要求相对偏低;对于电站锅炉来说多为高压,于是就要考虑到蒸气对汽轮机的沉积结垢和腐蚀等问题,对水质的要求就十分严格。它们对总硬度和溶解氧的要求就不同,1.5~2.5MPa的锅炉的要求分别为0.5度、0.5mg/L;5.1~12.7MPa的锅炉的要求分别为0.1度、0.1mg/L;锅炉压力>8.1MPa时,总硬度<0.5度。

(三)对污水排入水体的要求

生活污水是人们日常生活中产生的各种污水的混合液,其中包括厨房、洗涤室、浴室等排出的炊事、洗涤污水和厕所排出的粪便污水等。其来源除家庭生活污水外,还有各种集体单位和公用事业等排出的污水。一般所谓城市污水,是指排入城市污水管网的各种污水的总和,有生活污水,也有一定的工业废水,还有地面的降雨、融雪水,并夹杂着各种垃圾、废物、污泥等,是一种成分极为复杂的混合液体。

生活污水中尽管杂质很多,但其总量大约只占城市污水的0.1%~1%,其余都是水分。杂质浓度与用水量多少有关,也与季节、生活习惯有关。悬浮杂质有泥沙、矿物废料和各种有机物,如人及牲畜的排泄物、食物和脂肪、蔬菜残渣等。胶体和高分子物质有淀粉、糖、纤维素、脂肪、蛋白质、油类、肥皂以及洗涤剂等。溶解物质则有各种含氮化合物、磷酸盐、硫酸盐、氯化物、尿素和其他有机物分解产物。产生臭味的有硫化氢、硫化物以及特殊的粪臭素。此外,还有大量的各种微生物如细菌、病毒、原生动物以及病原菌等。生活污水一般呈碱性,pH值为7.2~7.8。由此构成的生活污水其外观呈浑浊、黄绿乃至黑色,并带有腐臭气味。

因为污水中有相当数量的肥分,为了充分利用,并且使排入江河湖海的污水不致污染水体,所以我国颁布了《污水排入地面水的卫生规则》,见附录Ⅳ。