

高等学校教学用书

水 分 析 化 学

(第 四 版)

聂麦茜 吴蔓莉 编

俞英明 审

北京

冶金工业出版社

（北京）

内 容 提 要

摇摇本书在介绍分析化学的基本理论、基本知识的基础上,全面、系统地介绍了分析化学的各种方法在水质监测中的应用,并详细叙述了典型实验的操作过程,将理论与实践有机地结合起来。

本书系高等学校环境工程专业教材,亦可供有关专业的工程技术人员参考以及厂矿职工培训之用。

摇图书在版编目(悦孕)数据

摇水分析化学 聂麦茜,吴蔓莉编 原圆版—北京:
冶金工业出版社,圆园园愿

摇高等学校教学用书

摇陈丹萍,陈国良,陈国良

摇Ⅰ 鄢水...摇Ⅱ 鄢①聂...摇②吴...摇Ⅲ 鄢水质分析—高等
学校—教学参考资料摇Ⅳ 鄢鄢鄢鄢鄢

摇中国版本图书馆 悦孕数据核字(圆园园愿)第 圆缘圆缘号

出版人摇曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 猿号,邮编 员园园圆圆)

责任编辑摇宋摇良摇美术编辑摇李摇心摇责任校对摇侯摇琨摇责任印制摇李玉山
北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

员圆圆圆年 员圆月第 员版,圆园园圆年 员圆月第 圆版,圆园园圆年 员圆月第 缘次印刷

圆园园圆年 员圆月第 员版;圆园园圆年 员圆月第 圆版;圆园园圆年 员圆月第 缘次印刷
圆园园圆年 员圆月第 员版;圆园园圆年 员圆月第 圆版;圆园园圆年 员圆月第 缘次印刷
圆园园圆年 员圆月第 员版;圆园园圆年 员圆月第 圆版;圆园园圆年 员圆月第 缘次印刷

冶金工业出版社发行部摇电话:(圆园园) 远源源源源摇传真:(圆园园) 远源源源源

冶金书店摇地址:北京东四西大街 源号(员园园圆)摇电话:(圆园园) 远源源源源

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第 圆版前言

摇摇本书第 员版自 员怨怨蒙年出版以来,经历了近 员园年的教学检验,得到了读者的首肯。随着生产的发展和技术的进步,这门课程的内容也有了变化,因此,有必要按照新的教学要求,对原书进行修订。我们在总结近年来教学、科研工作经验的基础上,主要改动有:在“绪论”中,增加了“水样的采集和保存”、“有效数字及其运算规则”等内容;在“滴定分析”一节中,增加了“活度与活度系数”的内容;在“酸碱滴定法”一节中,改写了“滴定曲线和指示剂的选择”的内容;在“络合滴定法”一节中,删除了“络合滴定结果的计算”,增加了“累积稳定常数”的内容;改写了“氧化还原滴定法”和“分光光度法”两章内容;改写了“仪器分析方法简介”一章,并增加了“仪器分析简介”、“高效液相色谱法”等内容;在“气相色谱法”中增加了“色谱流出曲线和有关术语”的内容。

本书中带*号的内容为选讲内容,用小号字编排,教师可根据课程安排取舍。

本书由聂麦茜、吴蔓莉编写,俞英明主审。在内容组织和写作方法上,本书吸取了兄弟院校教材的特点,同时考虑到工矿企业水质技术人员自学的需要,力求通俗易懂,方便自学。

在本书编写过程中,得到了国家地震局张晓亮及西安建筑科技大学朱刚利、刘立忠等同志的大力支持,特致以衷心的感谢!

书中如有不妥之处,敬请专家、读者批评指正。

编 者

圆园蒙年 猿月

第 员版前言

摇摇《水分析化学》是给水排水专业主要的技术基础课，也是科研单位、工矿企业从事水质研究、监测、处理的主要理论基础。本教材是按给水排水专业水分析化学课程教学要求编写的。总学时数为 远园，其中讲授 源园学时，实验 圆园学时。

本教材在编写过程中，吸取了兄弟院校教材的优点，同时考虑到工矿企业水质技术人员自学的需要，尽力体现了方便自学、通俗易懂的特点，如每章末给出适当深度的思考题和习题，第 员章编入了常用的实验等内容。

全书以国际单位制和最新技术规范、术语为准则编写，由西安冶金建筑学院俞英明副教授主编，其中第 员~ 远章、怨~ 员章由俞英明编写；第 苑~ 愿章由青岛建筑工程学院黄浴显副教授编写。

本教材由西安冶金建筑学院郭安然副教授、王志成副教授，西北纺织工学院乌云平副教授审阅，提出了不少宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平所限，谬误之处在所难免，衷心希望广大读者批评指正。

编摇者
员怨怨年 苑月

目 录

员 绪论	员
员 员 员 概述	员
员 员 员 水质分析方法简介	源
员 员 员 水样的采集和保存	缘
* 员 员 员 水样的预处理	愿
员 员 员 定量分析中的误差	苑
员 员 员 有效数字及其运算规则	园
思考题	园
习题	园
圆 滴定分析	缘
圆 员 员 滴定分析概述	缘
圆 员 员 基准物质和标准溶液	愿
圆 员 员 标准溶液浓度表示方法	愿
圆 员 员 活度与活度系数	獭
圆 员 员 滴定分析结果的计算	獭
思考题	源
习题	源
猿 酸碱滴定法	猿
猿 员 员 酸碱平衡的理论基础	猿
猿 员 员 酸碱指示剂	愿
猿 员 员 滴定曲线和指示剂的选择	缘
猿 员 员 碳酸平衡	缘
猿 员 员 碱度及其测定	苑
猿 员 员 酸度及其测定	苑

酸碱滴定法结果计算示例	苑源
思考题	苑苑
习题	苑愿
络合滴定法	愿源
概述	愿源
氨羧络合剂及其特点	愿原
酸度对络合滴定的影响	愿苑
金属指示剂	怨缘
提高络合滴定选择性的方法	员员
水的硬度及其和碱度的关系	员缘
络合滴定的方式及其应用	员苑
思考题	员园
习题	员员
沉淀滴定法	员猿
概述	员猿
银量法滴定终点的确定	员猿
硝酸银和硫氰酸铵溶液的配制和标定	员愿
沉淀滴定法的计算示例	员怨
应用实例——水中氯离子的测定	员员
思考题	员圆
习题	员圆
氧化还原滴定法	员原
氧化还原反应的方向，次序及进行的程度	员原
氧化还原反应速度及其影响因素	员圆
氧化还原滴定曲线	员缘
氧化还原指示剂	员怨
氧化还原滴定法分类	员员

还原摇其他有机物污染指标	员苑
还原摇氧化还原滴定结果的计算	员怨
思考题	员员
习题	员圆
 苑摇比色分析及分光光度法	员源
苑员摇概述	员源
苑圆摇光吸收定律	员缘
苑猿摇比色与分光光度分析方法及其仪器	员员
苑源摇显色反应及显色条件的选择	员怨
苑缘摇吸光度测定条件的选择	员源
苑远摇应用实例	员远
思考题	员猿
习题	员源
 愿摇仪器分析方法简介	员缘
愿员摇仪器分析简介	员缘
愿圆摇原子吸收光谱法	员怨
愿猿摇色谱分析法	圆苑
愿源摇电位分析	圆园
思考题	圆园
 怨摇水的物理性质及其测定	圆圆
怨员摇水温	圆圆
怨圆摇臭	圆圆
怨猿摇味	圆猿
怨源摇浑浊度	圆源
怨缘摇色度	圆远
怨远摇水中固体物质	圆苑
怨苑摇粪值	圆怨

电导率	四四
实验	四四
化学实验的一般常识	四四
滴定分析的玻璃器皿及其使用方法	四四
称量天平	四四
盐酸溶液的配制与标定	四四
碱度——酸碱滴定法	四四
硬度——EDTA滴定法	四四
氟化物——离子选择电极法	四四
高锰酸盐指数——酸性法	四四
化学需氧量——重铬酸钾法 (COD _{Cr})	四四
溶解氧	四四
五日生化需氧量	四四
挥发酚	四四
六价铬——二苯碳酰二肼光度法	四四
铁——邻菲罗啉光度法	四四
色度	四四
水中悬浮物的测定	四四
浊度	四四
综合设计性实验	四四
附录	四四
附录 国际原子量表 (1973年)	四四
附录 一些化合物的相对分子质量	四四
附录 几种市售酸和氨水的相对密度和浓度	四四
附录 配制一定浓度溶液时一些试剂的常用 基本单元	四四
附录 弱酸和弱碱在水中的电离常数	四四
附录 络合物的稳定常数	四四

附录 苑 摇条件电极电位 φ° 毅	園緣
附录 愿 摇标准电极电位	園远
附录 怨 摇一些难溶化合物的溶度积常数	園怨
附录 员园 摇生活饮用水水质标准	猿园
附录 员员 摇第一类污染物最高容许排放浓度	猿员
附录 员圆 摇第二类污染物最高容许排放浓度	猿圆
参考文献	猿源

绪论

概述

水质分析化学的任务

水是工农业生产和日常生活不可缺少的物质，是人们赖以生存的要害。生产用水、生活饮用水对水质都有一定的要求。例如锅炉用水，对水的硬度有严格的要求，硬度过大的水很容易在炉壁上产生水垢，轻者浪费燃料，严重者还可能引起锅炉爆炸；对于冷却用水，为防止堵塞管道，需要严格限制悬浮物含量。因此，只有满足不同用户对水质的不同要求，才能保证社会生产的正常进行和人类的身体健康。

自然界没有纯水，因为水具有很大的流动性和很强的溶解能力。水在与土壤、岩石、空气接触过程中，溶解了各种无机物和一些有机物，带入了悬浮物；同时，由于工业废水和生活污水的污染，也可能带进了细菌、有毒物及放射性物质。这种天然水，必须经过处理才能使用。在选择水源和给水处理过程中，都必须对水质进行分析，根据所选水源的水质测定结果及用户对水质的要求，决定水处理工艺流程。其次，在水处理过程中，应根据各处理阶段的水质资料掌握处理效果，对处理完毕的水还应进行水质分析，以确定是否符合要求。因此，水质分析是保护水源、检查水质是否符合标准的重要手段。如果没有水质分析的手段和方法，也就不能更好地研究和利用水源。

随着经济建设的发展和对环境保护要求的提高，对工业废水的处理显得更加迫切、更为重要。而对工业废水、生活污水进行处理、回收、综合利用及排放等，都必须首先对水质进行分析。有的工业废水中含有许多具有一定经济价值的成分，有效地回收它们可以更有效地利用资源，为国家创造财富，这要通过水质检

验来鉴别。废水处理工艺流程的选择以及处理过程中处理效果的控制，必须以水质分析的结果为依据。处理过的废水排入水体时是否符合排放标准，又必须依靠水质分析的结果来判断。因此，在排水工程中，对水进行化学分析是非常重要的。

此外，为了保护环境，防止水源污染，必须对大气、江、河、湖、海以及地下水体进行经常性的监测，这种监测也离不开对水进行化学分析。

综上所述，水分析化学在给水工程、排水工程 and 环境保护等方面是进行水质调查研究的重要工具，也是开展科学研究工作的重要手段。

水质指标和水质标准

水质指标

水质指标是水中杂质的具体衡量尺度。各种水质指标表示水中不同杂质的种类和数量，是判断水质是否符合国家标准的依据。水质指标可以分为物理、化学和微生物等三类。

有的水质指标是水中某一种杂质的直接含量，如铅、六价铬、氰化物等。有的水质指标则是利用某一类杂质的共同特性来间接反映其含量，例如，水中有机物的种类繁多，不可能也没有必要对它们逐个进行测定，而是通过高锰酸盐指数、化学需氧量和生化需氧量等指标来表示有机物污染的程度。这是利用有机物容易被氧化的共同特点，视氧化剂的消耗数量间接表示有机物的含量。也可以用水中溶解氧的减少来表示有机物污染的程度。这几种指标是采用不同的氧化手段，把水中所含复杂的有机物含量表示出来。还有一些水质指标是与测定方法直接相关，带有人为任意性，例如浑浊度、色度都是用按规定配置的标准溶液作为衡量尺度。最合理的水质指标的拟定，应根据生产的发展和环境科学水平的提高而逐步完善。

水质标准

水质标准是根据用户对水质的要求和废水排放容许程度，对一些水质指标制订的定量规范。

(员) 生活饮用水水质标准。生活饮用水直接关系到人们的日常生活和身体健康，水质要求是最基本的卫生条件之一。因此，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。

对生活饮用水的水质，有以下几点基本要求：

员) 流行病学上安全饮水中不含有病原菌、病毒、寄生虫卵等，没有传播传染病的危险。

圆) 毒理学上可靠饮水中不含有生物毒性物质，或所含毒性物质的浓度在长期饮用后不会产生毒害作用。

猿) 生理学上有益无害饮水成分适合人体生理要求，有必要的营养物质，而不会引起损害或不良影响。

源) 感官上良好饮水的外观和物理特性不会使人有不愉快的感觉，没有臭味。

我国为贯彻“预防为主”的卫生方针，保证生活饮用水水质符合卫生要求，保障人民身体健康，国家颁布了《生活饮用水水质标准》，详见本书附录 员圆

(圆) 工业用水水质标准。各种工业用水的水质应该满足生产用途的要求，保证产品的质量，同时不应产生副作用。所以，不同的工业对水质提出了多方面的要求，但对每一种工业用水并不一定都提出全面的水质指标要求，而只是对必须达到的若干项水质指标作出规定。例如锅炉用水，对水的硬度、碱值等要求很严格。工业冷却水则须对水中的悬浮物、硬度、碱值以及溶解气体等加以限制。

(猿) 污水综合排放标准。为了控制水体污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水体以及地下水体的良好状态，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的发展，国家根据地面水域使用功能和污水排放去向，对向地面水域和城市下水道排放的污水分别制订了严格的综合排放标准，详见附录 员员 员圆

水质分析方法简介

根据水质分析的任务、对象、操作方法、测定原理和具体要求的不同，水质分析方法可分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法，主要有重量分析法和滴定分析法。通常用于高含量或中等含量组分的测定（即待测组分的含量一般在 1% 以上）。

重量分析法

重量分析法一般是将试样中的待测组分直接分离或转化成具有一定组成的物质后与其他组分分离，然后测得该组分的重量，根据测得的重量算出试样中待测组分的含量。常用的方法有以下几种：

（1）直接分离法。这种方法是使待测组分直接过滤分离，然后测得滤渣的重量。例如，测定水中悬浮物时，直接取一定水样，用定量滤纸过滤，将该滤纸烘干，称至恒重，计算其含量。

（2）气化法。这种方法适用于挥发性组分的测定。一般是通过加热或其他方法使试样中的被测组分挥发逸出，然后根据试样重量减轻的多少，计算该组分的含量；或者当该组分逸出时，选择一吸收剂将它吸收，然后根据吸收剂增加的重量计算该组分的含量。

重量分析法直接用分析天平称量而获得分析结果，不需要标准试样或基准物质作比较。如果分析方法可靠，操作细心，其称量误差一般是很小的，通常能得到准确的分析结果（相对误差约 0.1% ~ 0.5%）。该法的缺点是操作烦琐、费时，不适于进行微量组分的分析。

滴定分析

滴定分析是在含待测物的溶液中进行的，以具有准确浓度的标准试剂溶液滴加到被测物质的溶液中，根据反应完全时所消耗标准溶液的体积和浓度，计算出被测物质的含量。

根据化学反应的类型不同，滴定分析可分为四种具体方法，即酸碱滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法。

仪器分析法

仪器分析法是以被测物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法，主要有光化学分析法、电化学分析法、色谱分析法、热量分析法和放射分析法等。仪器分析法的优点是操作简便而快速，具有较高的灵敏度，最适于生产过程中的控制分析，尤其适用于微量组分的测定。在水分析化学中，应用最广泛的是比色分析法、分光光度法和电位法。气相色谱法和高效液相色谱法对水中有机物的测定和分离，离子色谱法对水中阴离子的检测，具有一定的优点，在工业废水的分析中应用日益广泛。

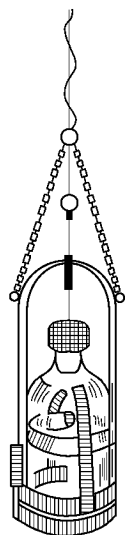
水样的采集和保存

水样的采集是进行水质分析的重要环节，采样的原则是使水样具有代表性，同时应使水样在保存时不受污染。因此，对采样用的容器、采样方法以及水样的保存都必须有严格的要求，否则由于采样的差错会导致全部分析结果失去意义。

采样瓶

采样瓶一般可用玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，瓶口必须能用盖或塞紧紧密封。当测定水样中油类或其他有机物时，使用玻璃瓶为宜，这是因为塑料会吸附有机物；当测定水中的微量金属离子时，用塑料瓶为宜，这是因为玻璃会吸附金属离子；若测定二氧化硅时，应用塑料瓶而不能用玻璃瓶，因为玻璃瓶含有二氧化硅成分；但水样为碱性水样时，不能使用玻璃瓶。

对江、湖、井水采样时，可用水样采集瓶吊取，如图 1-1 所示。它是将一个体积为 100 mL 的水样采集瓶



~猿的水样瓶套入金属框中，框底装有铅块以增加重量，用绳系住采样瓶框，用另一根细绳牢系在瓶塞上。当水样瓶沉入水中预定深度时，拉开瓶塞，水即可注入瓶中。

水样瓶要求清洁干净，采样之前应用待取水样冲洗 圆~猿次。摇摇摇

水样的体积取决于欲测项目的多少及所选用的测定方法，并应留有余地。

摇摇摇摇水样采集方法

摇摇摇摇清洁水的取样

采集自来水或具有抽水设备的井水时，应先放水数分钟，冲去水管中积留杂质，而后用采样瓶收集水样。普通井水则用水样采集瓶吊取。

采集河、湖水时，可将水样采集瓶浸入水中，使采样瓶的瓶口位于水面下 圆~猿处，然后拉开瓶塞，使水进入瓶中。若水面较宽或较深时，应在不同地点、不同深度多处取样，使水样更具代表性。

摇摇摇摇工业废水的取样

工业废水的成分经常变化，这主要是由生产工艺、产品种类及特点的变化而造成的。因此，采集工业废水水样时，应首先了解生产情况，然后再决定取样方法。如果废水流量比较恒定，则只要取平均水样就可以了，即每隔相同的时间取等量水样混合而成。如果废水的流量不恒定，则需要取平均比例组合水样，即每隔一定时间，根据废水流量的大小，取一定量的水样，流量大时多取，流量小时少取，然后把它们混合在一起作为分析水样。不管是平均水样或是平均比例组合水样，一般都取一昼夜的。如果废水不是经常排放的而是间断的，则应取排放时的瞬间水样，分析结果只代表取样时废水的成分。如果要考查废水处理的效果时，应取总进水和总出水的水样。总之，工业废水的取样是由生产工艺特点及分析的要求所决定的，取样时应分析具体情况，使所取水样具有充分的代表性。

不论是清洁水还是工业废水，取样后，均应立即在水样瓶上贴好标签，标明水样名称、取样地点、时间、水温、气温，分析项目、取样人姓名及其他必要的说明。

水样的保存

水样采集后，应尽快进行分析测定，因为采集水样和分析测定时间相隔愈短，分析结果愈可靠。某些项目如溶解氧、BOD值等，要在现场测定，或现场固定以免样品在运送途中发生变化。

水样的保存期限决定于水样性质、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。一般允许的有效时间为：清洁水样；轻度污染水样；严重污染水样。

若水样不能及时分析，应设法防止水质发生变化，通常是控制BOD值，加入化学试剂、冷藏或冷冻。

冷藏能阻止微生物活动，所以样品应在低温（4~5℃）下保存并置于暗处，以减慢物理与化学变化的速率。如测定生化需氧量的水样的保存即是如此。这种保存方法对后续其他组分的测定无不良影响。但冷藏并不适用于要长期保存的样品，如需保存较长时间，可采用冷冻（-18℃），但应注意掌握熔融和冻结的技术。

加入一些化学试剂，可以固定水样中某些待测组分。例如，加入一种杀菌剂以抑制生物的作用；测定金属时，加酸使pH≤2，一般加硝酸，某些测定指标也可加盐酸或硫酸。加酸降低了水样的BOD值，可减低金属离子被容器壁吸附。对某些组分需加碱保存。加酸或加碱，也可抑制生物的作用。

化学试剂（也称保存剂）应事前加入空水样瓶中（如测定硫化物），也可在采样后立即加入水样中。无论加何种保存剂，应不干扰待测组分的分析。

水样的保存方法有许多文献可供参考。表1-1列出了一些常测项目对样品容器和保存方法的要求。

表 5 水样的保存方法

测定项目	容器类别	保保存摇技摇术	推荐可保存时间
色	孕, 鄮	暗处, 冷藏	圆噪
嗅	鄮	尽快测定	远噪
味, 浊度, 挥发酚	孕, 鄮	尽快测定	圆噪
粪	孕, 鄮	现场测定	
电导率	孕, 鄮	冷摇摇藏	圆噪
酸度、碱度	孕, 鄮	冷摇摇藏	圆噪
硬度	孕, 鄮	加硝酸至呈酸性	员个月
氨、氮	孕, 鄮	冷藏, 每升加 圆皂皂皂 浓硫酸	圆噪
溶解氧	鄮(圆瓶)	现场固定	远噪
月鄮	鄮	暗处, 冷藏	圆噪
高锰酸盐指数	孕, 鄮	尽快测定	
氰化物, 酚	孕	加氢氧化钠调 粪 跃 圆	圆噪
糖鄮	孕, 鄮	尽快分析, 或加硫酸至 粪 约 圆	苑 皓
六价铬	月鄮	调 粪 至 苑- 怨, 尽快测定	
汞	月鄮, 孕	加硝酸至 粪 约 圆 并加入重铬酸钾(圆 皂 皂 皂)	
余氯	孕, 鄮		远噪, 最好现场测定
细菌总数		冷摇摇藏	远噪
大肠杆菌	鄮	冷摇摇藏	远噪
		加 匀 孕 的, 悦 怨 的, 粪 小于 圆	圆噪
游离氰	孕, 鄮	加 晕 的, 粪 为 员 圆	圆噪

摇注：孕为聚乙烯容器，鄮为玻璃容器，月鄮为硼硅玻璃容器。

* 水样的预处理

水样的组成是相当复杂的，并且多数污染组分含量低，存在形态各异，所以在分析测定之前，需要进行适当的预处理。

水样预处理主要有三个目的：

(员) 当对样品中某一无机元素进行总量分析时，需要进行消解预处理，消解预处理可破坏水样中的有机物，溶解悬浮性固体，并将待测元素