

# 前 言

传统的水文地质工作主要通过大量的勘探来获取水文地质信息,而这种手段远远不够,尚需得益于数学、化学、计算机技术等学科的广泛渗透,得益于由此而产生的研究方法和实验技术的不断创新。掌握和了解地下水实验技术与方法,是从事地下水与环境领域乃至其它相关学科研究工作十分重要的前提。为此,我们总结了近年来的教学科研实践,并吸取国内外成熟的经验和信息资料,编著了《地下水实验技术与方法》一书。本书的特点是:①以实验项目为纲,介绍地下水方面的基本实验理论、技术与方法;②各个实验项目既可以单独安排教学,也可以相互联系组合成较系统和较深入的综合实验,以适应本科生及研究生等不同层次的教学需要;③每一节实验前,比较详细地介绍了与实验内容相关的基本理论知识和方法学原理,便于读者深刻理解实验原理和技术流程,从而有效地进行实验操作。

全书共分九章。第一章介绍岩石(土)水理性质实验;第二章介绍水力学及渗流实验;第三章介绍多孔介质的水动力弥散实验;第四章介绍环境水文地球化学实验;第五、六、七、八章介绍水体中无机、有机成分的测定方法;第九章介绍水样的采集和保存方法,同时还简要介绍了水体中细菌学检验方法。

本书由长安大学范高功、杨胜科、姜桂华老师编著。另外长安大学李翔、杨晓婷老师也参加了部分章节的编写工作。长安大学孙秀英老师,为该书的编著提供了有价值的实验资料;博士生导师李云峰教授、博士生导师王文科教授对本书的编著工作给予了悉心指导与帮助,在此表示衷心的感谢。

本书是国内外地下水实验技术与方法研究成果和作者近年来教学实践经验的总结。参考资料恕不全部列出,仅在书后列出主要参考文献,作者在此深表感谢,并请原著者谅解。

虽然我们作了很大的努力,但水平有限,疏漏和错误之处,恳请读者予以批评指导。

作 者

二〇〇二年一月

# 目 录

第一章 岩石(土)水理性质实验	(1)
§ 1.1 岩石(土)容水度、给水度、持水度的测定	(1)
§ 1.2 岩石(土)渗透系数的实验室测定	(5)
§ 1.3 观测土中水的毛细运动的实验	(9)
第二章 水力学及渗流实验	(12)
§ 2.1 压强的表示及测量方法	(12)
§ 2.2 静水压强实验	(14)
§ 2.3 水流的能量转换实验	(17)
§ 2.4 文丘里流量计实验	(19)
§ 2.5 动量定律实验	(23)
§ 2.6 雷诺实验	(25)
§ 2.7 渗流槽模拟实验	(30)
§ 2.8 窄缝槽模拟实验	(34)
§ 2.9 水电比拟实验	(36)
第三章 多孔介质的水动力弥散实验	(45)
§ 3.1 水动力弥散现象观察实验	(45)
§ 3.2 弥散系数测定实验	(49)
§ 3.3 吸附实验	(56)
第四章 环境水文地球化学实验	(59)
§ 4.1 岩溶水中碳酸平衡	(59)
§ 4.2 粘土矿物的交换吸附作用	(62)
§ 4.3 地球化学全全梯度的测定	(66)
§ 4.4 地下水对岩石的侵蚀作用	(69)
第五章 地下水物理指标的测定	(73)
§ 5.1 地下水温度及色度的测定	(73)
§ 5.2 臭及味的测定	(75)
§ 5.3 透明度和浑浊度的测定	(76)
§ 5.4 悬浮物及可溶性固体总量的测定	(77)

§ 5.5 电导率的测定	(80)
<b>第六章 地下水主要化学成分测定</b>	<b>(83)</b>
§ 6.1 Eh 值及 pH 的测定	(83)
§ 6.2 二氧化碳的测定	(87)
§ 6.3 碱度及碳酸根测定	(89)
§ 6.4 钾、钠的测定	(91)
§ 6.5 钙、镁及水的硬度测定	(92)
§ 6.6 氯化物的测定	(96)
§ 6.7 硫酸盐的测定	(99)
§ 6.8 溶解氧的测定	(103)
<b>第七章 地下水中无机污染物测定</b>	<b>(106)</b>
§ 7.1 铅和镉的极谱法测定	(106)
§ 7.2 铬的测定	(109)
§ 7.3 汞的测定	(110)
§ 7.4 砷的测定	(113)
§ 7.5 硝酸盐、亚硝酸盐及铵盐的测定	(117)
§ 7.6 氟化物和氰化物的测定	(121)
<b>第八章 地下水中有有机污染物测定</b>	<b>(126)</b>
§ 8.1 化学需氧量(COD)的测定	(126)
§ 8.2 生化需氧量(BOD)的测定	(129)
§ 8.3 酚的分光光度法测定	(131)
§ 8.4 有机氯农药的测定	(134)
§ 8.5 有机磷农药的测定	(136)
§ 8.6 阴离子洗涤剂的测定	(139)
<b>第九章 水样采集及细菌学指标测定</b>	<b>(141)</b>
§ 9.1 水样采集方法	(141)
§ 9.2 水样保存方法	(142)
§ 9.3 水样细菌总数的测定	(147)
§ 9.4 水中大肠杆菌群的测定	(149)
<b>参考文献</b>	<b>(155)</b>

# 第一章 岩石(土) 水理性质实验

## § 1.1 岩石(土) 容水度、给水度、持水度的测定

### 一、实验原理

容水度:容水度( $W_0$ )是表示岩石(土)容水性能强弱的指标,是在天然条件下岩石(土)容纳外来液态水的最大容积水量( $V_{w_0}$ )与岩石(土)整体体积( $V$ )的比值。以小数或百分数表示。

$$W_0 = \frac{V_{w_0}}{V} \text{ 或 } W_0 = \frac{V_{w_0}}{V} \times 100\%$$

给水度:岩石(土)给水性能的强弱通常采用给水度表示。给水度( $\mu$ )是重力作用下,饱水岩石(土)释出的容积水量( $V_r$ )与岩石(土)总体积( $V$ )的比值。以小数或百分数表示。

$$\mu = \frac{V_r}{V} \text{ 或 } \mu = \frac{V_r}{V} \times 100\%$$

持水度:持水度( $W_c$ )是岩石(土)空隙中最大限度保持的容积水量( $V_c$ )与岩石(土)总体积( $V$ )的比值。以小数或百分数表示。

$$W_c = \frac{V_c}{V} \text{ 或 } W_c = \frac{V_c}{V} \times 100\%$$

实验中,使岩石(土)孔隙充水,达到饱和所需的水量即为容水量。然后,在重力作用下,让水自由流出,直至完全没有水流出为止,流出的水量即为给水量。容水量与给水量之差即是岩石颗粒表面上所吸附的最大水量。

求出容水量、给水量代入公式计算,即可求出岩石的容水度、给水度、持水度。

### 二、实验仪器和用品

1. 给水度仪(图 1-1-1)。
2. 十二指肠减压器,用以抽吸气体。
3. 量筒(25mL)和胶头滴管。
4. 松散岩石(土)试样:砾石(粒径为 5 ~ 10mm,大小均匀,磨圆好);砂(粒径为 0.25 ~ 0.45mm);砂砾混合样(指把上述砂样完全充填进砾石样的孔隙中得到的一种新试样)。

### 三、实验步骤

#### 1. 标定透水石的负压值

透水石是用一定直径的砂质颗粒均匀胶结成的多孔板。透水石的负压值是指在气、液、固三相介质界面上形成的弯液面产生的附加表面压强。标定方法如下:

首先,饱和透水石并使试样筒底部漏斗充满水(最好用去气水,即通过加热或蒸馏的方法

去掉水中部分气体后的水)。具体做法是,将试样筒与底部漏斗一起从开关a处卸下(见图1-1-1),浸没于水中并倒置,将漏斗管口与十二指肠减压器抽气管连接,抽气使透水石饱水,底部漏斗全充满水。用弹簧夹在水中封闭底部漏斗管,倒转试样筒,将装有水(可以不满)的试样筒放回支架。同时打开a、b两开关,在两管口同时流水的情况下连接塑料管。关闭a、b开关,倒去试样筒中剩余的水,将A滴定管液面调至零刻度,并与透水石底面水平。

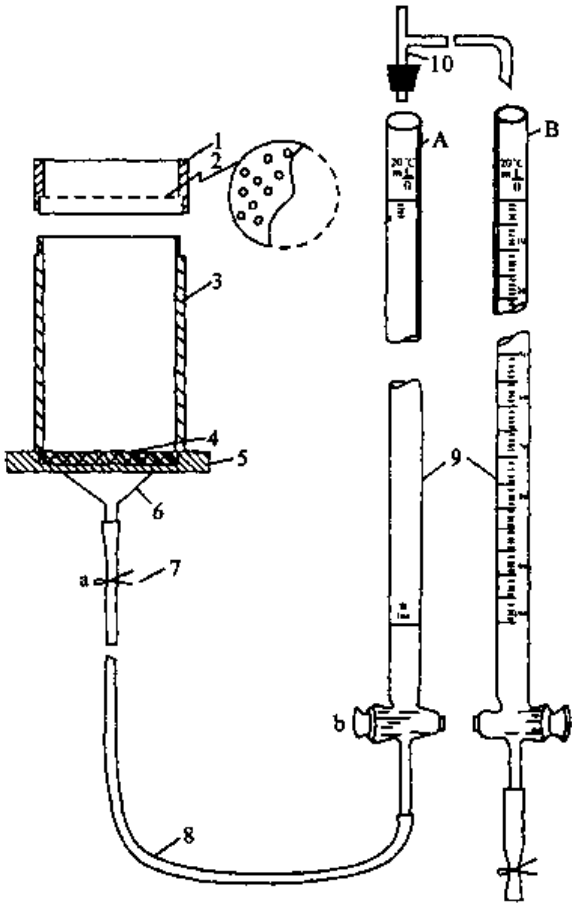


图1-1-1 给水度仪装置图  
1 - 装样筛;2 - 筛板;3 - 试样筒;4 - 透水石;  
5 - 固定连接板;6 - 试样筒底部漏斗;7 - 弹簧夹;  
8 - 硬塑料管;9 - 滴定管;10 - 三通管

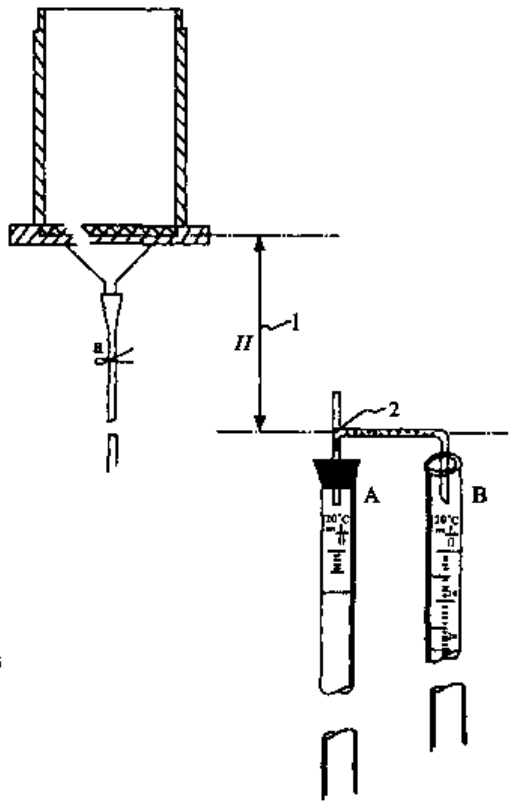


图1-1-2 退水时给水度仪装置示意图  
1 -  $H$  为三通管液面到透水石底面的距离;  
2 - 三通管液面

第二步,测定透水石的负压值。打开a、b开关,缓慢降低A滴定管,同时注意观测其液面的变化。当滴定管液面突然上升时,立刻关闭b开关。此时滴定管液面到透水石底面的高度就是透水石的负压值。

反复测定几次,选其中最小数值(指绝对值)作为实验所采用的负压值。

### 2. 标定试样筒的容积

将试样筒装满水,用量筒或滴定管测出所装水的体积即为试样筒的容积。

### 3. 装样

装样前,将 A 滴定管液面调到零刻度,关闭 a、b 开关,用干布把试样筒内壁擦干(注意不要将干布接触透水石)。装砾石样和砂样时,不用安装装样筛,直接将试样逐次倒入试样筒并轻振试样筒以保证试样密实,尽量使之接近天然状态,直至与试样筒口平齐。装砂砾混合样时,先按上述方法把砾石装满,再安装装样筛,将砂样从装样筛中漏入,直至完全充填砾石样孔隙。

#### 4. 测定容水度

适当抬高滴定管,使其液面略高于试样筒口。打开 a、b 开关(同时用手表计时),用 b 开关控制进水速度。试样饱水后立即关闭 b 开关。记下 A 滴定管进水量及饱水累计时间,填入表 1-1-1。进水量(体积)与试样筒容积之比就是这种试样的容水度。

#### 5. 测定给水度

将 A 滴定管加满水并装上三通管。用胶头滴管调整三通管液面(如图 1-1-2)。将 B 滴定管初始刻度调至 100mL 处。同时降低 A、B 滴定管后,打开 b 开关,使从试样中退出的水沿三通管进入 B 滴定管。退水过程中,三通管液面到透水石底面的距离不得大于透水石的选用负压值。退水终止后,将退水量和累计退水时间记入表 1-1-1。退水量(体积)与试样体积之比就是试样的给水度。

6. 重复上述 3、4、5 步骤,测定另两种试样的容水度和给水度(也可以分组测定不同试样,各组交换实验记录)。

### 四、实验成果

完成实验报告表(表 1-1-1)。

#### 思考题:

1. 从试样中退出的水是什么形式的水?退水结束后,试样中保留的水是什么形式的水?
2. 根据实验结果,分析比较松散岩石的容水度、给水度、持水度与粒径和分选的关系。



## § 1.2 岩石(土) 渗透系数的实验室测定

渗透是地下水流经多孔介质的一种运动形式。渗透系数是表征多孔岩石(土) 透水性能和其中地下水与运动有关的物理状态的一个参数。它是研究有关地下水在岩石(土) 空隙中渗透时的重要水理性质指标, 是进行各种水文地质计算的重要参数。

测定渗透系数的方法有:

野外测定方法 —— 抽水、渗水、压水等试验。

室内测定方法 —— 达西仪、戚姆仪等方法。

一般说来, 野外测定渗透系数的方法, 能够比较客观地反映实际, 精度较高, 但成本也较高。室内测定渗透系数的方法, 是选择野外一些代表点, 取扰动土样, 然后在室内用仪器进行实验。因此, 与天然情况差异较大, 所测定的数值比较粗略。但它的做法简单, 成本较低, 对一般要求不高的工程或大概地了解地区岩石(土) 的渗透能力是比较适用的。

### 一、实验原理

地下水在含水层中呈层流状态运动时, 单位时间通过过水断面的流量为:

$$Q = K \cdot I \cdot \omega$$

$Q$ — 渗透流量( $\text{cm}^3/\text{s}$ );

$K$ — 渗透系数( $\text{cm}/\text{s}$ );

$\omega$ — 过水断面面积( $\text{cm}^2$ );

$I$ — 水力坡度( $I = \frac{\Delta h}{L}$ ,  $\Delta h$  为水位差,  $L$  为渗透距离)。

实验时, 可直接测定渗透流量  $Q$ , 过水断面面积  $\omega$  和水力坡度  $I$ , 从而可以求出渗透系数  $K$ 。

$$K = \frac{Q}{I\omega}$$

### 二、实验仪器及用品

实验室用来测定岩石(土) 的渗透系数的仪器有达西仪和戚姆仪, 二者基本原理相同, 实验方法也大体相同, 所不同的是, 达西仪由底部供水, 低水位固定, 调节高水位; 戚姆仪由上部供水, 高水位固定, 调节低水位, 即溢水管。这里只介绍达西仪。

1. 达西仪(见图 1-2-1)。

达西仪, 包括金属圆筒, 底部装有金属网。金属筒侧壁有三个测压孔, 测孔间距为 10cm。通过胶管连接测压孔和测压板上的玻璃管。根据测压板上的刻度观测玻璃管中的水头。还有供水装置(水箱或供水瓶), 供水装置可上下移动, 起水位调节器的作用, 通过胶管与进水管相连。供水瓶(或供水箱) 上部有溢水孔, 以保持渗透过程中水位恒定。

2. 其它: 量筒、水槽、温度计、秒表、捣棒、橡皮管、直尺、方格纸( $20\text{cm} \times 25\text{cm}$ )、计算器等。

### 三、实验步骤

1. 测量仪器的几何参数

分别测量过水断面面积  $\omega$ , 测压孔间距(为 10cm) 或渗透途径( $L$ ), 记入表 1-2-1。



## 2. 装填试样

(1) 将试样装入金属圆筒内的金属网格上,每装 2~3cm 厚时,均用捣棒轻轻捣实,使其尽量接近天然状态下的结构。如果试样是细粒的粘性土,则应在金属网上铺上一层粗砂(厚约 2cm)作为缓冲层,以防细粒被水冲走。

(2) 每层试样装好捣实后,都要缓慢地打开进水开关,使水由仪器底部向上渗透,让试样逐渐浸湿饱和,注意水面不要高出试样的顶面。待饱和后关进水开关再装下层。

(3) 如此继续分层装入试样并饱和,直至试样超过上部测压孔 2cm 为止。在试样的最上部放一层厚 2~3cm 的砾石层作为缓冲层,以防供水时冲刷土样。

## 3. 查平、调试

(1) 待最后一层试样饱和后,继续使水位缓缓上升至溢水孔,当有水溢出时,关进水开关。

(2) 静置数分钟后,检查各测压管水位是否与溢水孔齐平,如不齐平,说明试样中或测压管接头处有集气阻隔需排出。

(3) 排气泡的方法是将测压板倾斜,使管内水位低于金属筒内水位,以重力水推气泡出来;当气泡停在管的弯曲部位时,将测压管上部抬起,用水对气的浮力将气泡排出。

## 4. 水流渗透

调节供水装置(水位调节器),使其水位在试样上部的一定高度处,打开进水开关水即从试样底部向上渗透,经溢水管流出,此时应注意让供水瓶(供水箱)溢水管始终溢水,以此保持金属圆筒内水面不变。

## 5. 观测

当测压管水位稳定后(在 5s 内测压管水位变动不超过 0.5mm 或以两次所测流量的差小于 5% 为准)。记录测压管水位值(读弯月面下缘,估读到 0.1cm)。在各测压管之间,由于具有一定的渗透路径,存在一定的水头损失,但由于渗透路径相同,物质均一,因此水头差应相同。

测量、记录渗流时间  $t(s)$ , 渗流体积  $V$ , 即经溢水管流出的水量  $V$ , 计算单位时间内渗流量  $Q = \frac{V}{t}$ 。并将观测数据记入表 1-2-1。

## 6. 再次渗透

调节供水装置,使其水位位于试样上部的另一高度处,变更水力坡度,重复以上观测。一般调节三次水头,观测三次即可。注意调节水头的高度要依次下降,或依次上升,但最低不得低于

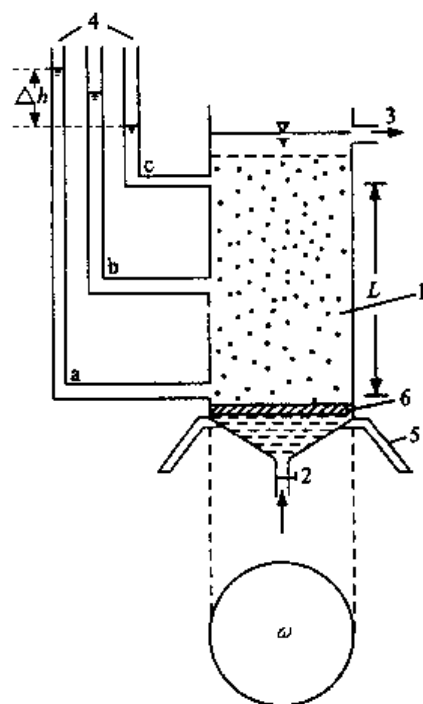


图 1-2-1 达西仪结构示意图

1 - 试样; 2 - 进水开关(进水管通过胶管与供水装置相连); 3 - 溢水管; 4 - 测压孔(通过胶管与测压板上的玻璃管连接); 5 - 仪器架; 6 - 金属网

试样顶部的水位。

更换不同粒径的试样,重复以上实验。

#### 四、资料整理

1. 提交实验报告表(表 1-2-1)。

2. 绘制  $Q-I$  (或  $v-I$ ) 关系曲线。

将三次观测得出的三个流量值(或流速值)放在纵坐标,将相对应的三个水力坡度值放在横坐标,连结坐标内的三点看其是否成一直线。如果成一直线,试回答说明了什么。

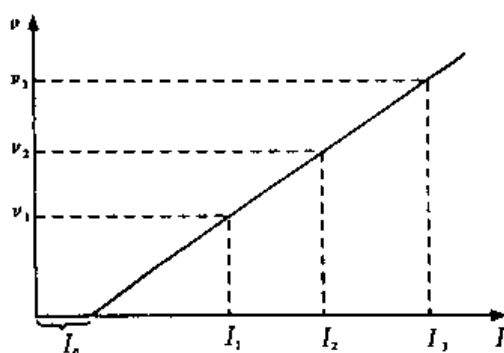


图 1-2-2  $v-I$  关系曲线

#### 思考题:

1. 为什么要在测压管水位稳定后测量流量?
2. 比较不同试样的  $K$  值,分析影响渗透系数  $K$  值的因素。

表 1 - 2 - 1 达西渗流实验报告表

仪器编号 \_\_\_\_\_ 过水断面面积( $\omega$ ) \_\_\_\_\_  $\text{cm}^2$  渗透途径( $L$ ) \_\_\_\_\_  $\text{cm}$  水温 \_\_\_\_\_  $^{\circ}\text{C}$

土样名称	实验次数	水力梯度( $I$ )				渗透流速( $v$ )				渗透系数( $K$ )		备 注	
		测压管水头			水头差 $\Delta H = H_a - H_c$	水力梯度 $I = \frac{\Delta H}{L}$	渗流时间 $t$	渗流体积 $V$	渗透流量 $Q = \frac{V}{t}$	渗透流速 $v = \frac{Q}{\omega}$	$K = \frac{v}{I}$		
		$H_a$	$H_b$	$H_c$									
		cm	cm	cm	cm	s	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /s	cm/s	cm/s	m/d		
	1												
	2												
	3												
	4												
	5												
	1												
	2												
	3												
	4												
	5												
	1												
	2												
	3												
	4												
	5												

报告人 \_\_\_\_\_

实验日期 \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

## § 1.3 观测土中水的毛细运动的实验

### 实验一 土的毛细上升高度的测定

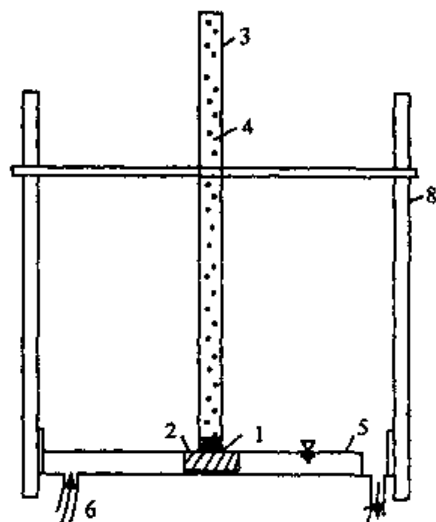
土中水的毛细现象是由于岩石分子和水分子之间的引力以及水分子之间的表面压力共同作用的结果。土的毛细上升高度是水在土的孔隙中因毛细作用而上升的最大高度。土中水的上升速度表征毛细上升快慢的程度。

控制土中毛细上升高度与速度的主要因素有：土的颗粒成分、孔隙度、结构、水温、矿化度、水化学成分、粘滞度及土的电学性质等。一般颗粒粗的毛细上升得快，颗粒细的上升的慢，但颗粒粗的毛细上升高度不如颗粒细的毛细上升高度大。但应指出，由于土颗粒间的孔隙形状与大小极不一致，故土中的毛细现象比柱形毛细管中的要复杂很多。

对土的毛细上升高度的研究，目的在于提供盐碱土壤改良、公路及铁路路基、基础工程的设计资料或借以判断地下水对于灌溉的影响及冰冻作用之危害程度等。

#### 一、实验装置、仪器及用品

1. 实验装置如图 1-3-1。
2. 底部包铜丝网的玻璃管(长 50 ~ 100cm) 三根，管上标有刻度。
3. 砂样：
  - ① 粗砂 粒径 0.6 ~ 0.9mm
  - ② 中砂 粒径 0.25 ~ 0.45mm
  - ③ 细砂 粒径 0.10 ~ 0.25mm
4. 秒表、方格纸、玻璃杯、烘箱、捣棒等。



#### 二、实验步骤

1. 装样：将欲测砂样经漏斗倾入玻璃管中，每装入 2 ~ 3cm 高度以捣棒轻捣之。

2. 观测：将装有试样的玻璃管放入水槽内的透水石上，使玻璃管的下端紧贴水面(如图 1-3-1)，同时起动秒表。

3. 观测记录：将不同毛细上升高度及其对应的时间，填入表 1-3-1。初期每上升 1cm 观测一次时间；2min 后每上升 0.5cm 观测一次时间。总之，初期观测频率应尽可能密，后期适当变疏。直至毛细上升高度稳定为止。上升稳定时的最大高度即为该砂土的毛细上升高度。

重复以上步骤，做另外两种不同粒径的试样。

#### 三、实验成果

1. 完成表 1-3-1 砂土中水的毛细上升高度实验报告表。
2. 在同一坐标系内分别做出三种砂样的毛细上升高度(以厘米为单位)与时间(以秒为单位)的关系曲线。

图 1-3-1 观测砂土中水的毛细上升高度实验装置图  
1-铜丝网;2-透水石;3-玻璃管;4-砂样;5-水槽;6-进水管;7-溢水管;8-支架



4. 内盛颜色水的烧杯。

### 三、实验步骤

1. 取一支 10cm 长玻璃管,使其高度小于欲测试样的毛细上升高度(本次实验采用粒径 0.5 ~ 1.0mm 的砂)。然后在管中均匀密实装填 8cm 高砂样,将短管垂直地缓慢地浸入颜色水中,使试样为毛细水饱和后提起,观察短管是否滴水。在砂样面上加水 10mL,记下管下端流出水量,并记下管上端自由水面消失的时间和管下端停止出流时间的关系,说明其理由。

2. 取一支长 30cm 的玻璃管,装填和短管同一砂样,浸入水槽中,待其毛细上升高度稳定后提出,使重力水滴出。然后,在试样面上加 20mL 水,同样观察管下流出水量,管上水面消失与管下开始出流时间的关系,就记录结果说明其理由。

3. 将以上所用短管填满同样砂样,用颜色水以同上方方法饱和后提起,看是否滴水。然后使长短两管相接,短管在下,长管在上,使成一砂柱(如图 1-3-2),接触处应紧密,使无空气存在。接好后,观察管下端水流情况及短管颜色变化情况。

### 思考题:

1. 短管两次装填砂样,饱水提出后,下端是否有水滴出?为什么?
2. 长短管相接后是否有水滴出?为什么?短管颜色有何变化?
3. 短管砂样上面加水,是否下端立刻有水滴出?为什么?

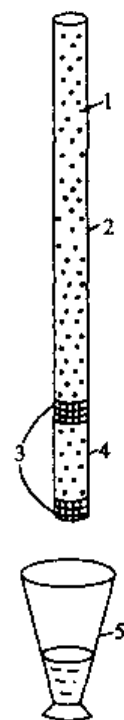


图 1-3-2 观测砂土饱和和毛细带水运移的装置图  
1 - 砂样; 2 - 长管; 3 - 铜丝网; 4 - 短管; 5 - 量杯

## 第二章 水力学及渗流实验

### § 2.1 压强的表示及测量方法

在水力学实验中,经常需要量测的流体参数有:水位、流量、流速和压强等。这里结合下一节实验的需要,介绍压强的表示及测量方法。

#### 一、压强的表示方法

压强的大小,可以从不同的基准面算起,因而有几种不同的表示方法。另外,压强的大小,除采用帕及大气压强表示外,还可用液柱高度表示。

##### 1. 绝对压强

以完全真空作为零点(基准)开始计算的压强称为绝对压强,用符号  $P_{abs}$  表示。绝对压强包括自由表面气体压强  $P_0$  和水柱重量引起压强  $\gamma h$  这两部分组成,又称全压强。

##### 2. 相对压强

以当地大气压作为零点(基准)计算的压强,称为相对压强,用符号  $P$  表示。相对压强是超过大气压强  $P_a$  的那部分压强,又称超压强。在液体中,相对压强表示为

$$P = P_0 + \gamma h - P_a \quad (2-1-1)$$

自由表面的压强通常为大气压强  $P_0 = P_a$ ,故相对压强只计算水柱重量引起的那部分静水压强,即

$$P = \gamma h \quad (2-1-2)$$

相对压强与绝对压强在计算上相差一个大气压,其关系为

$$P = P_{abs} - P_a \quad (2-1-3)$$

##### 3. 真空值

当水中某点的绝对压强小于大气压强时(如水泵吸水管、虹吸管内水压  $P_{abs} < P_a$ ),如用相对压强表示就会出现负值,称该点处于真空状态,并用真空值表示其压强。所谓真空值,是指该点的绝对压强不足一个大气压强的差值,用  $P_k$  表示。

$$P_k = P_a - P_{abs} \quad (2-1-4)$$

可以看出,真空值等于负的相对压强的绝对值。

例如一点的绝对压强为 4m(水柱),其真空值为:

$$P_k = 10 - 4 = 6(\text{m})$$

用相对压强表示:

$$P = P_{abs} - P_a = 4 - 10 = -6(\text{m})(\text{水柱})$$

真空值愈大,说明它的绝对压强愈小,真空值在理论上最大值为  $P_k = P_a = 1\text{kg/cm}^2 = 10\text{m}(\text{水柱})$ ,此时绝对压强  $P_{abs} = 0$  处于完全真空状态。真空值最小为零,即正好在一个大气压强下  $P_{abs} = P_a$ 。

真空值又称为负压,它在研究包气带水分运移机理时是一个很重要的指标。  
上述三种压强关系可用图 2-1-1 来解释。

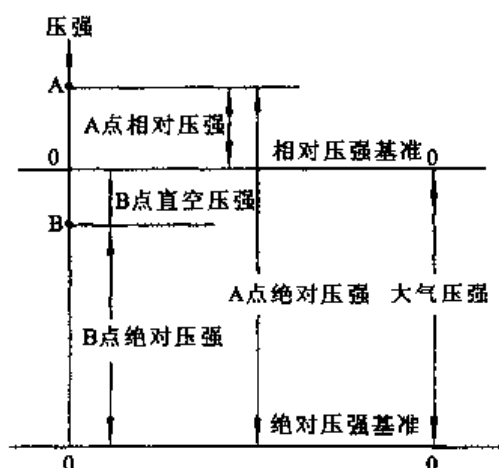


图 2-1-1

#### 4. 用液注高度表示压强

若表面压强  $P_0$  等于大气压强  $P_a$  时,则相对压强

$$P = \gamma h \text{ 或 } h = \frac{P}{\gamma} \quad (2-1-5)$$

因为  $\gamma$  为常数,  $h$  与  $P$  成正比,故液柱高度  $h$  就反映了相对压强  $P$  的大小,高度  $h$  称为压强水头。

可见压强的大小除了采用帕及大气压强表示外,还可用液柱高度表示。相当于 1 个大气压强的水柱高度为

$$h = \frac{P_a}{\gamma} = \frac{98000 P_a}{9800 \text{ N/m}^3} = 10 \text{ m (水柱)}$$

相当于水银柱高为 736mm。

## 二、压强的测量

由于压强的大小可以用液柱高度来表示,因此就可利用量测液柱高度或高差来测量压强或压差,这就是常用的测压管或比压计。

### 1. 直测压管

测压管是一根内径为 1cm 左右的玻璃管,上端开口与大气相通,下端接上橡皮管并与测压孔相联接,如图 2-1-2。测压管旁边可附一直尺或方格纸,由被测点算起的测压管内水面高度就代表该点的相对压强。

### 2. U 形测压管

对于较大的压强,若用简单的直测压管,常因管中液面过高而不易量测。这时可由较重液体(如水银,其容重用  $\gamma_m$  表示)做成 U 形测压管,如图 2-1-3。为求 A 点压强  $P_A$ ,先确定 U 型管中的等压面 I-I。根据平衡条件,则有

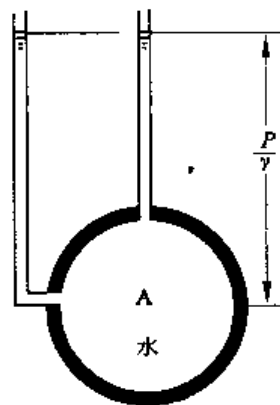


图 2-1-2

$$P = P_A + \gamma h_a \quad (\text{对左侧})$$



$$P = \gamma_m h_m \quad (\text{对右侧})$$

$$\therefore P_A = \gamma_m h_m - \gamma h_a$$

此外,当压强很小时,由于读数精度不够,误差较大,这种情况下往往要用斜测压管测量。关于斜测压管,请参阅水力学有关文献。

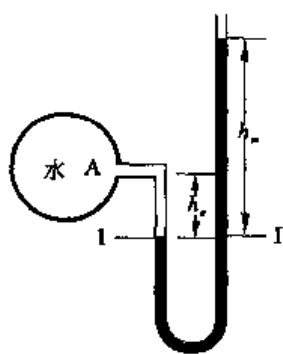


图 2-1-3

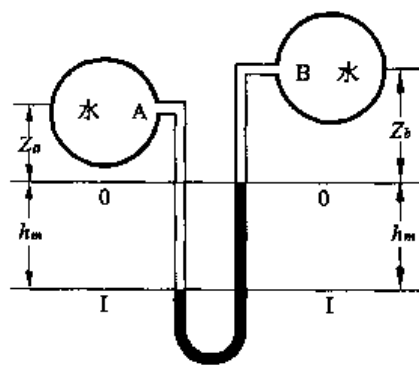


图 2-1-4

### 3. 比压计

如将 U 形测压管两端分别连接待测压差的两点上,就是比压计,如图 2-1-4。A、B 两点处的液体重率为  $\gamma$ , 确定 I-I 等压面, 则有

$$P = P_A + \gamma(z_a + h_m) \quad (\text{对左侧})$$

$$P = P_B + \gamma z_b + \gamma_m h_m \quad (\text{对右侧})$$

$$\therefore P_A - P_B = (\gamma_m - \gamma)h_m + \gamma(z_b - z_a)$$

当量测的压差较小时,为了提高量测精度,可将比压计倾斜放置某一角度  $\theta$ , 称为斜比压计。关于斜比压计,请参阅有关文献。

## § 2.2 静水压强实验

### 一、实验目的

1. 通过实验加深理解静水力学基本方程的物理意义和几何意义。
2. 加深理解位置水头  $Z$ , 压强水头  $\frac{P}{\gamma}$  和测压管水头  $(Z + \frac{P}{\gamma})$  的基本概念; 观察静止液体中任意两点的测管水头  $Z_1 + \frac{P_1}{\gamma} = Z_2 + \frac{P_2}{\gamma} = C(\text{常数})$ 。
3. 加深对绝对压强、相对压强、真空值、压强水头、位置水头的理解。

### 二、实验仪器和设备

实验装置主要由以下几部分组成:

1. 透明密闭水箱。在水箱的不同高度上,有 6 个孔口。
2. 有机玻璃管。与密闭水箱用橡胶软管连通,通过它的升降来调节密闭水箱内液体的表面压强。水箱上的阀门(3),可与调压筒配合使用调节容器内的压强。
3. 测压装置。测压排上装有测压管(4、5),压差计(6、7),液位计(8)。测压管(4、5)与容器

内液体连通。U形管压差计(6、7)内装有不同的重液体,与容器中气体部分连通。液位计(8),上端与容器内气体连通,下端与容器内液体连通。具体装置见图2-2-1。

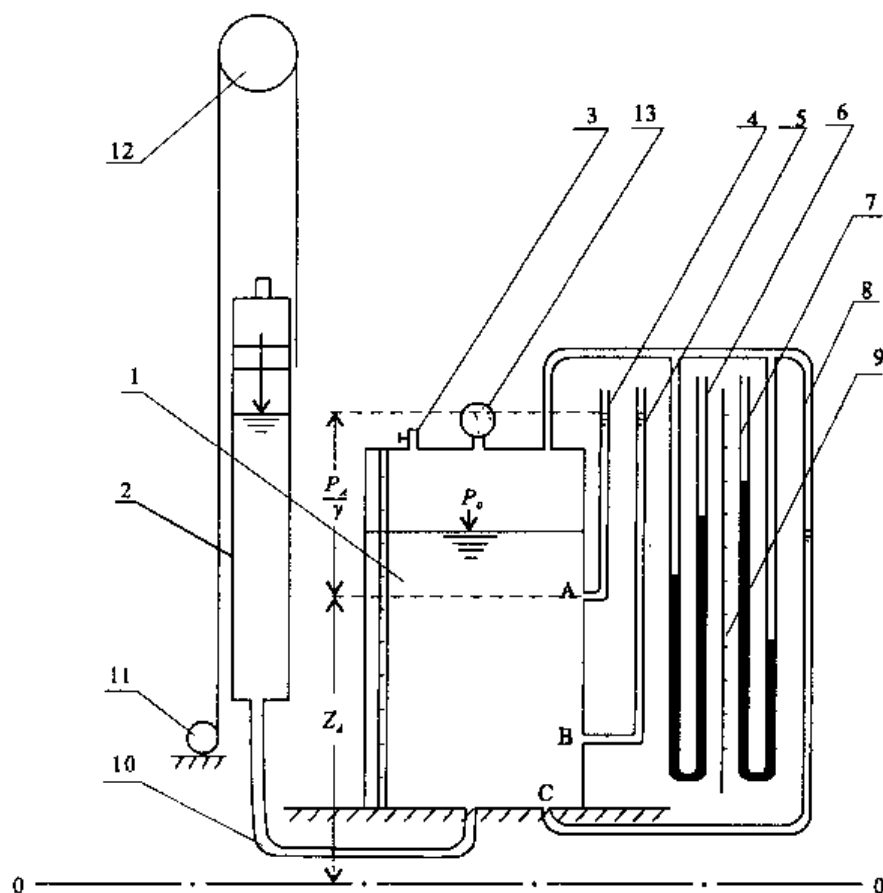


图 2-2-1

1 - 密闭水箱; 2 - 有机玻璃筒; 3 - 通气阀; 4、5 - 开口测压管; 6、7 - U形管压差计; 8 - 液位计; 9 - 钢尺; 10 - 橡皮胶管; 11 - 升降装置; 12 - 滑轮; 13 - 压力真空表

### 三、实验原理

在重力作用下处于静止状态的液体基本方程为:

$$Z + \frac{P}{\gamma} = C(\text{常数}) \quad (2-2-1)$$

假如自由液面到基准面的垂直距离为  $Z_0$ , 自由液面上静水压强为表面压强  $P_0$ , 则可求出

$C = Z_0 + \frac{P_0}{\gamma}$ , 代入(2-2-1)式得

$$\begin{aligned} Z_0 + \frac{P_0}{\gamma} &= Z + \frac{P}{\gamma} \\ P &= P_0 + \gamma(Z_0 - Z) \\ \text{或 } P &= P_0 + \gamma h \end{aligned} \quad (2-2-2)$$

$h = Z_0 - Z$  为液体中某点距自由液面的垂直距离(垂直淹没深度)。

式(2-2-1)和式(2-2-2)都是静水压强的基本方程, 只是形式不同。

在式(2-2-1)和式(2-2-2)中各符号的意义为:

$Z$ ——单位重量液体相对于基准面所具有的位能或位置水头(m);

$\frac{P}{\gamma}$ ——单位重量液体具有的压能或压强水头(m);

$\gamma$ ——液体的容重( $\text{N/m}^3$ );

$P$ ——液体内任一点的静压强( $\text{N/m}^2$ );

$P_0$ ——液体表面压强( $\text{N/m}^2$ );

$h$ ——液体内任一点到液体表面的垂直距离(m)。

#### 四、实验步骤和方法

1. 测量并记录 A、B 和 C 点的位置高度。

2. 打开通气阀(3),把调压有机玻璃筒放到适当位置(中间位置),使密闭水箱内的水位和调压筒的水面齐平,这时  $P_0 = P_a$ ,分别读出测压管(4、5)、压差计(6、7)、液位计(8)和真空压力表(13)的读数,记入表 2-2-1 中。

3. 关闭通气阀 3,把调压有机玻璃筒升高到一定位置(保持开口测压管不溢出水),使调压玻璃筒中的液体流向密闭水箱,这时,密闭水箱中液体表面压强  $P_0 > P_a$ ,到平衡时,分别读出 4、5、6、7、8 和 13 的读数,记入表 2-2-1 中。

4. 打开通气阀 3,待密闭水箱内液面稳定后,再关闭通气阀 3,然后把调压筒降低到一定位置,使密闭水箱中的水流向调压筒,这时  $P_0 < P_a$ ,待平衡后,分别读出 4、5、6、7、8 和 13 的读数,记入表 2-2-1 中。

5. 把调压有机玻璃筒升到适当位置,打开通气阀,实验结束。

#### 五、实验注意事项

1. 升降调压有机玻璃筒时,应轻拉轻放;

2. 读数时,一定要待液面稳定后再读。

#### 六、实验资料整理

1. 完成表 2-2-1 和表 2-2-2。

表 2-2-1 静水压强实验实测记录表

$Z_A$ : (cm)		$Z_B$ : (cm)		$Z_C$ : (cm)			
观测数据 液面压强状态	开口测压管		U形管压差计		液位计	真空压力表	备注
	4(cm)	5(cm)	6(cm)	7(cm)	8(cm)	13( $\text{kgf/cm}^2$ )	
$P_0 = P_a$							
$P_0 > P_a$							
$P_0 < P_a$							

表 2-2-2 静水压强实验计算表

计算项目 液面压强状态		位置水头 $z(\text{cm})$	测压管水头 $z + \frac{P}{\gamma}$ (cm)	压强水头 $\frac{P}{\gamma}$ (cm)
$P_0 = P_a$	计算点 A			
	B			
	C			
	液面			
$P_0 > P_a$	A			
	B			
	C			
	液面			
$P_0 < P_a$	A			
	B			
	C			
	液面			

## 七、思考题

1. 在什么情况下, 液位计 8 和测压管 4(或 5) 的液面在同一高度上? 为什么?
2. 调压玻璃筒的液面与开口测压管 4、5 的液面在任何情况下都在同一高度上吗?
3. 在实验中, 什么情况下出现真空现象?

## § 2.3 水流的能量转换实验

### 一、实验目的

1. 水流在管内作恒定流动的情况下, 当管道断面改变时, 观察动能与势能的变化;
2. 测定各断面单位重量水体的位置水头( $z$ )、压强水头( $P/\gamma$ ) 和流速水头( $v^2/2g$ ), 从而加深对伯诺里能量方程的理解。

### 二、实验设备

实验流程见图 2-3-1, 主要测量仪器: 台秤、秒表、集水桶。

### 三、实验原理

理想不可压缩流体在重力场中沿管作恒定流动时, 流体流动遵循伯诺里能量方程:

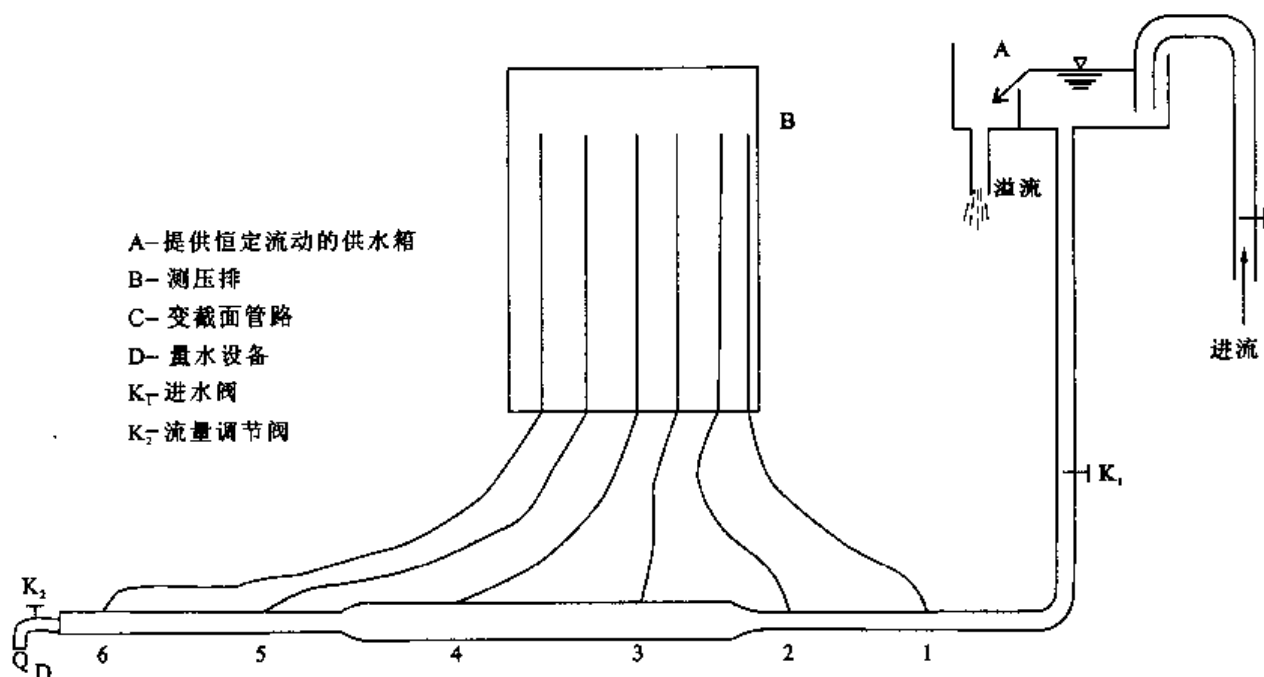


图 2-3-1

$$z + \frac{P}{\gamma} + \frac{v^2}{2g} = \text{const} \quad (2-3-1)$$

即单位重量流体的位置势能、压强势能和动能的总和沿流线为一常数。式中  $z$  为位置水头； $\frac{P}{\gamma}$  为压强水头； $z + \frac{P}{\gamma}$  为测管水头； $\frac{v^2}{2g}$  为速度水头。

实际上，流体都具有粘性，水流也不例外，它在流动过程中有能量损失。这样对于实际的粘性流体，伯诺里能量方程为

$$z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{a_1 v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{a_2 v_2^2}{2g} + h\omega_{1-2} \quad (2-3-2)$$

(2-3-2) 式中  $a_1$ 、 $a_2$  为断面 1、2 的动能修正系数，一般情况下（如均匀流和缓变流）， $a = 1.05 \sim 1.10$ ，在大多数情况下，可以近似简化成  $a_1 = a_2 = 1.0$ ，这样式(2-3-2)简化为

$$z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + h\omega_{1-2}$$

式中  $h\omega_{1-2}$  为单位重量水，流经两个断面之间的能量损失，用高度表示称为水头损失。

#### 四、实验步骤

1. 记录各断面尺寸及测点位置，记入表 2-3-1 中。
2. 关闭阀门  $K_2$ ，慢慢开启阀门  $K_1$ ，观察各点上的测管水面是否在同一水平面上，否则需要排气调平。
3. 开启阀门  $K_2$ ，调节流量，稳定后（3 ~ 5min）观测各测压管读数，并用重量法测量流量（流量要求测两次，相对误差不超过 1%），结果记入表 2-3-1。
4. 改变  $K_2$  开度，重复实验步骤 3。

#### 五、注意事项

1. 阀门开启一定要缓慢，并注意测压管中水位的变化，不要使测压管水面下降太多以免

空气倒吸入管路系统,影响实验进行;

2. 阀门开启后一定要待流量稳定才能读数;

3. 流速较大时,测管水面有跳动现象,读数时一律取平均值;

4. 试验结束时,关闭阀门  $K_2$ ,检查测管水面是否仍旧保持齐平,如不齐平,表示有气泡阻塞,使实验结果不正确,要赶走气泡后重做。

表 2-3-1 伯诺里方程实验记录计算表

流 量 $Q(\text{cm}^3/\text{s})$	测点 位置	直径 (cm)	面积 ( $\text{cm}^2$ )	测管水头 $z + \frac{P}{\gamma}$	压强水头 $\frac{P}{\gamma}$	流 速 $v$	流速水头 $\frac{v^2}{2g}$	总水头 $H$	断 面 间 能量损失
$Q_1 =$	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								
$Q_2 =$	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								

## 六、实验资料整理

1. 完成表 2-3-1 中实验记录和计算项目。

2. 用方格纸绘制测压管水头线及总水头线。

## 七、思考题

1. 实验中,哪个测压管水面下降最大?为什么?

2. 水平管上的两测点 1、2 的压差是否可能用测管 1、2 的水柱高度差  $\Delta h$  表示?此压差是否就是该两点间的能量损失?任何情况下,压差即代表能量损失,这句话对吗?

## § 2.4 文丘里流量计实验

### 一、实验目的

1. 了解文丘里流量计测流量的原理及其简单构造。

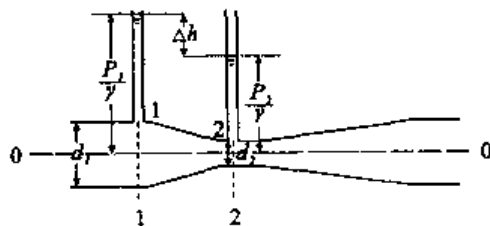
2. 通过文丘里流量计测流量的原理,进一步加深对伯诺里方程式的理解。

3. 找出压差与流量的关系,率定文丘里流量计,从而确定文丘里流量计的系数  $\mu$ 。

## 二、实验装置及量测仪器

文丘里流量计、比压计、水箱、台称(或量水堰)、秒表。

文丘里流量计,是一种装置于管道中的测流设备。它的构造包括上游收缩段,中间断面最小的喉管及下游扩散段。两端断面的直径要求和管道的直径相等。在收缩段前的断面及喉管的断面上安装测压管(或比压计),如图 2-4-1。



文丘里流量计实验流程如图 2-4-2。

## 三、实验原理

图 2-4-1

文丘里流量计是伯诺里方程式的应用实例,它计算的流量公式是根据伯诺里方程式导出的。

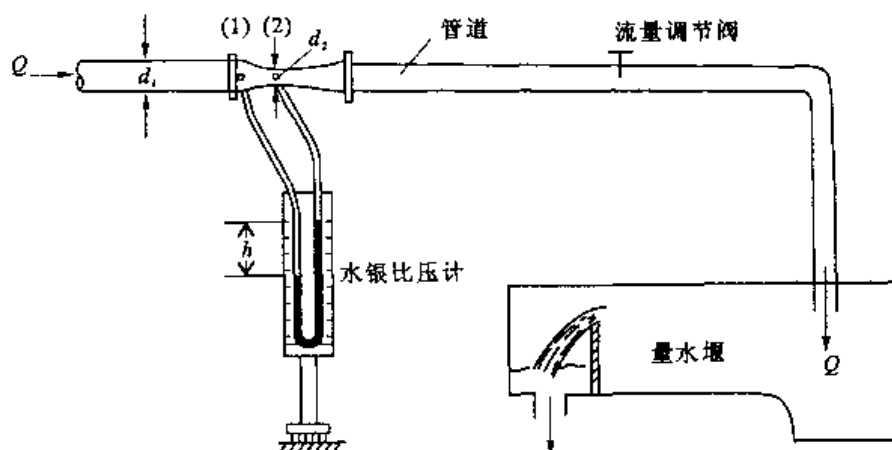


图 2-4-2

设图 2-4-1 中,管道是水平放置的,取安装测压管的断面为 1-1 和 2-2,两断面的直径分别为  $d_1$  及  $d_2$ ,平均流速  $v_1$  及  $v_2$ 。根据连续性方程

$$v_1 \omega_1 = v_2 \omega_2 \text{ 或 } v_1 = v_2 \frac{\omega_2}{\omega_1} = v_2 \frac{d_2^2}{d_1^2}$$

因两断面均在渐变流段上,且相距很近,暂不计水头损失。以管道轴线为基准,列断面 1-1 和 2-2 的能量方程得

$$z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{a_1 v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{a_2 v_2^2}{2g}$$

在计算断面的  $z$  和  $\frac{P}{\gamma}$  时,两断面均取中心一点为代表点,于是  $z_1 = z_2 = 0$ ,  $\frac{P_1}{\gamma} = h_1$ ,  $\frac{P_2}{\gamma} = h_2$ , 设  $a_1 = a_2 = 1$ , 将各值代入能量方程得

$$h_1 - h_2 = \frac{v_2^2}{2g} - \frac{v_1^2}{2g}$$

式中  $h_1 - h_2$  为两断面的测压管水头差  $h$ , 于是

$$h = \frac{v_2^2}{2g} - \frac{1}{2g} \left( v_2 \frac{d_2^2}{d_1^2} \right)^2 = \frac{v_2^2}{2g} \left( 1 - \frac{d_2^4}{d_1^4} \right)$$

解出  $v_2$ , 得

$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{d_2^4}{d_1^4}}} \sqrt{2gh}$$

因此通过文丘里流量计的流量

$$Q = \omega_2 v_2 = \frac{\pi}{4} d_2^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{d_2^4}{d_1^4}}} \sqrt{2gh} = \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{4 \sqrt{d_1^4 - d_2^4}} \sqrt{2gh}$$

$$\text{令 } K = \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{4 \sqrt{d_1^4 - d_2^4}} \sqrt{2g}$$

$$\text{则 } Q = K \sqrt{h} \quad (2-4-1)$$

由(2-4-1)式可见, 当管道直径  $d_1$  及喉管直径  $d_2$  确定后,  $K$  为定值, 可预先算出, 只要测得测压管水头差  $h$ , 即可求出流量  $Q$ 。

在实际液体中, 由于粘滞力的存在, 水流通过文丘里流量计时有能量损失, 故实际通过的流量  $Q_{\text{实}}$  比用(2-4-1)式计算的  $Q$  稍小, 因此通常在(2-4-1)式前乘一个流量系数  $\mu$ 。

$$Q_{\text{实}} = \mu K \sqrt{h}$$

如果文丘里流量计安装的是水银比压计, 如图 2-4-2。由比压计原理可知

$$\frac{P_1}{\gamma} - \frac{P_2}{\gamma} = \frac{\gamma_m - \gamma}{\gamma} h = 12.6h$$

其中  $\gamma_m$  为水银的容重,  $h$  为水银比压计中两水银面的读数差。此时文丘里流量计的流量按下式计算

$$Q_{\text{实}} = \mu K \sqrt{12.6h}$$

流量系数  $\mu$  是实际流量  $Q_{\text{实}}$  与理想流体情况下的流量  $Q$  之比的比值。

$$\mu = \frac{Q_{\text{实}}}{Q}$$

文丘里流量计的率定, 在某种意义上来说, 就是测定  $\mu$  值。

在实验中  $h$ 、 $Q_{\text{实}}$  可实测得到,  $Q$  可据  $Q = K \sqrt{h}$  计算出, 根据  $\mu = \frac{Q_{\text{实}}}{Q}$  求出流量系数  $\mu$ 。

## 四、实验方法与步骤

1. 记录有关数据。
2. 检查比压计装置是否水平, 如不水平可用底脚螺丝校正。
3. 检查比压计两液面是否在同一水平面上, 如不在同一水平面上则需排气调整。
4. 打开流量调节阀门, 放入最大流量, 待流动稳定后, 记录比压计读数, 量测流量。
5. 调节阀门, 改变流量(逐次减小), 重复上述步骤 5 ~ 8 次。

## 五、实验资料整理

1. 完成表 2-4-1、表 2-4-2 要求的内容



表 2-4-1 文丘里流量计实验记录表

管道直径  $d_1 =$  \_\_\_\_\_ cm,喉道直径  $d_2 =$  \_\_\_\_\_ cm

项 次 数	流 量 测 量					比 压 计		
	量水堰零点 (cm) (或初重 $G_1$ ) (kg)	量水堰水位 (cm) (或终重 $G_2$ ) (kg)	堰上水头 (cm) (或净重) (kg)	时 间 $T(s)$	流 量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	左 管 (cm)	右 管 (cm)	压差 $h$ (cm)
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								

表 2-4-2 文丘里流量计实验计算表

$$K = \frac{\pi}{4} \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{4 \sqrt{d_1^4 - d_2^4}} \sqrt{2g} = \text{_____ cm}^{2.5}/\text{S}^{0.5}$$

项 次 数	项目	实测数量 $Q_{\text{实}}(\text{cm}^3/\text{S})$	$h$ (cm)	$\sqrt{h}$	计算流量 $Q = K \sqrt{h}$	流量系数 $\mu(Q_{\text{实}}/Q)$
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

2. 绘制文丘里流量计流量( $Q$ )与压差( $h$ )的关系曲线。

## 六、思考题

- (1) 与(2)断面相比,那一个压强大?为什么?
- 实验求出的  $\mu$  值,是大于 1,还是小于 1?是否合理?
- 假如通过文丘里流量计的液体是理想液体,当流量不变时,压差  $h$  比通过实际液体时的大了还是小了?

## § 2.5 动量定律实验

### 一、实验目的

测定水流射向平板(或曲面板的)时的冲击力。将测出的冲击力与用动量方程计算出的冲击力进行比较,加深对动量方程的理解。

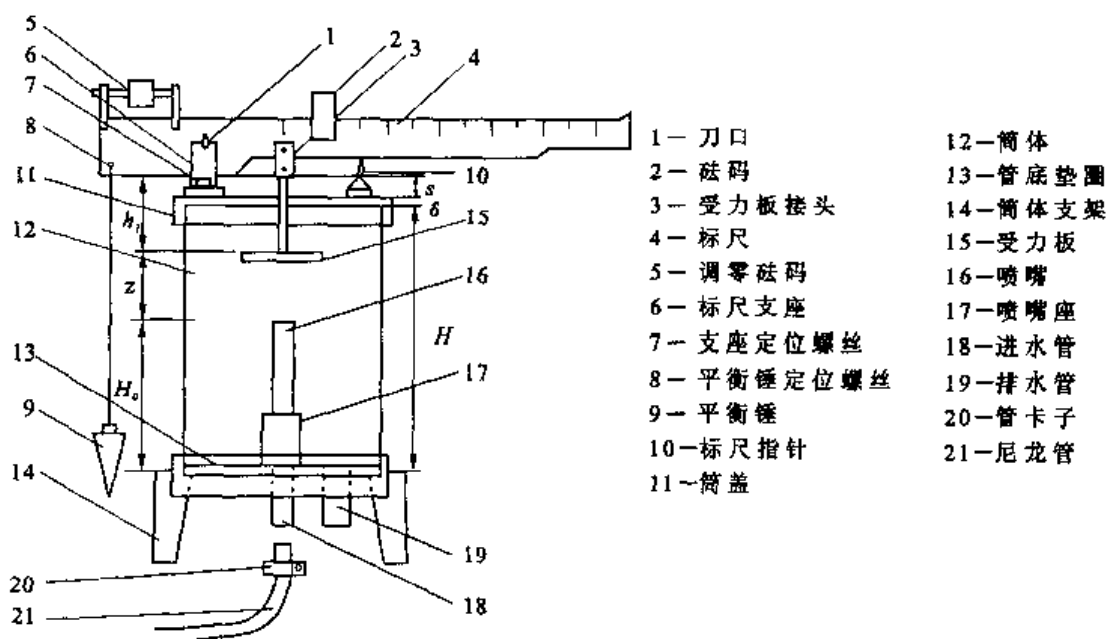


图 2-5-1 动量定律实验仪结构图

### 二、实验设备、仪器

动量实验装置构造及装配如图 2-5-1 所示。

流量的量测使用重量法。

### 三、实验原理

#### 1. 由杠杆平衡原理求射流对受力板的冲击力

实验前,砝码位于标尺零点,将标尺调成水平状态。实验时,水流经喷嘴喷射到受力板上,标尺倾斜,此时调整砝码至某一读数  $x$  位置,使标尺恢复水平,如图 2-5-2 所示。

根据砝码重量  $G$  可求得射流对受力板的冲击力  $F$ 。由杠杆平衡原理

$$F \cdot l = G \cdot x \quad (2-5-1)$$

由式(2-5-1)可求出  $F = \frac{x}{l} \cdot G$

式中  $F$  - 射流对板的冲击力(N)

$l$  - 冲击力臂(m)

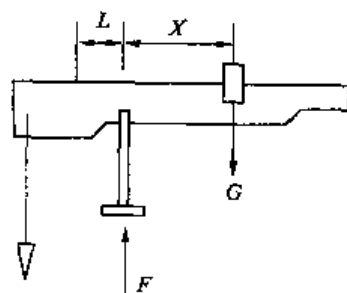


图 2-5-2

$x$  - 砝码移动的距离(m)

$G$  - 砝码的重量(N)。

## 2. 根据动量方程计算射流对受力板的冲击力

依上述步骤将标尺调平后,在排水管下方用体积法或重量法测得流量(也可用流量计)。根据喷嘴出口直径,可求出喷嘴出口断面的平均流速  $v_0$ 。

由动量方程,可求得射流对受力板的作用力:

$$F_{理} = \rho Q v_0 (1 - \cos \alpha) \quad (2-5-2)$$

考虑射流高差、能量损失及其它影响因素,实际射流作用力  $F_{实}$  应小于  $F_{理}$ ,对式(2-5-2)应予修正。

$$F_{实} = K \rho Q \sqrt{v_0^2 - 2gz} (1 - \cos \alpha) \quad (2-5-3)$$

式中  $K$  - 经实验求得的修正系数,建议按

表 2-5-1

表 2-5-1 选用

$\rho$  - 水的密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$Q$  - 射流流量( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$v_0$  - 喷嘴出口流速( $\text{m}/\text{s}$ )

$z$  - 射流喷射高度,见图 2-5-1

板 型	嘴 径	K 值
平	10	0.90
平	8	0.83
曲	10	0.96
曲	8	0.90

$$z = H + \delta + S - h_1 - H_0$$

式中  $H_0, S$  - 实测值,  $\delta = 10\text{mm}$ ,  $H = 248\text{mm}$ ,  $h_1 = \begin{cases} 100\text{mm}(\text{平板}) \\ 100\text{mm}(\text{曲面板}) \end{cases}$

$\alpha$  - 射流入口流速与出口流速的夹角(面板转折角)  $\alpha = \begin{cases} 90^\circ \text{ 平板} \\ 135^\circ \text{ 曲面板} \end{cases}$

## 四、实验步骤

1. 记录有关数据。

2. 按仪器结构图装配好各零件。将其放置在平且无振动影响的工作台上,调整标尺支座定位螺丝,使受力板与喷嘴对中,将砝码移至标尺零点。调节调零砝码,观察标尺指针,使标尺处于水平位置。

3. 缓缓打开进水阀门,水流从喷嘴射出,冲击受力板,标尺倾斜,调整砝码位置,使标尺恢复水平位置。记下此砝码位置上的标尺读数。并量测此平衡位置状态下的流量。

4. 改变进水阀门开度,重复上述步骤 3 可测出不同流量下的数据。

## 五、实验资料整理

要求完成表 2-5-2。

## 六、思考题

1. 作用力的实测值和计算值有差异,除实验误差外,还有什么原因?

2. 流量很大和流量很小时,各对实验精度有什么影响?

表 2-5-2 动量定律实验记录计算表

实验次数	$F_{测} = \frac{G \cdot x}{l}$ (实验值)				$F_{计}$ (计算值)						误差百分数 $\Delta = \frac{F_{计} - F_{测}}{F_{计}} (\%)$
	$x$ (cm)	重量 (G) (N)	$l$ (cm)	$F_{测}$ (N)	初重 (kg)	终重 (kg)	经过时间 (s)	流量 $Q$ (cm <sup>3</sup> /s)	流速 $v$ (cm/s)	$F_{计}$ (N)	
1											
2											
3											
4											

## § 2.6 雷诺实验

### 一、实验内容

1. 观察液体流动的两种型态 —— 层流和紊流。
2. 观察两种型态及其水头损失的变化规律。
3. 下临界雷诺数的测定。

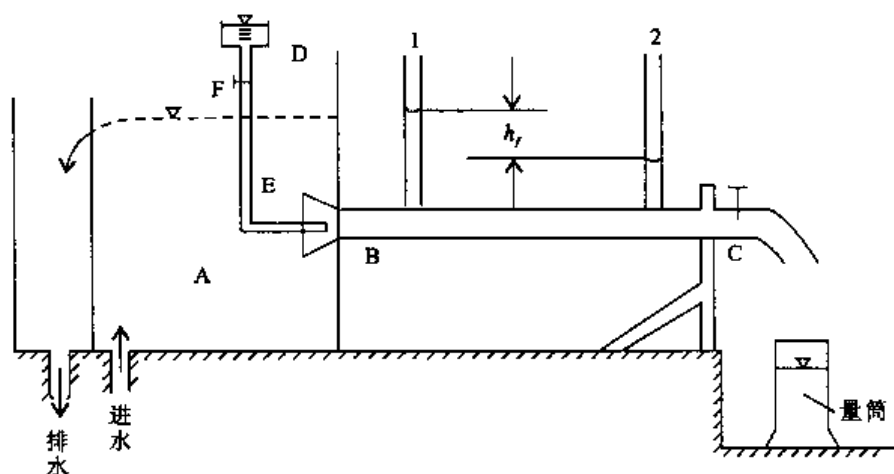


图 2-6-1 雷诺实验装置结构示意图

### 二、实验装置

雷诺实验装置及实验流程如图 2-6-1。

实验装置说明：

A——水箱，由进水管供水，而由溢流管保持水箱水位稳定；

BC——从水箱引出一根玻璃管，管径为  $d$ ；

C——玻璃管末端的阀门，用以调节流量；

D——装有颜色水的容器，经细弯管 E 引至玻璃管的起端，小阀 F 用以调节颜色水管流

量;

1、2 管为测压管。

另外,实验需备量筒、秒表、温度计及水的运动粘滞系数( $\nu$ )表(见表 2-6-3)。

### 三、实验原理

#### 1. 层流和紊流

1883 年雷诺通过实验揭示了液流存在的两种型态——层流和紊流。

在液体流速较小时,各流层的液体质点有条不紊的运动,互不混杂,这种型态的液流叫做层流。

各流层的液体质点形成漩涡体,在流动过程中,互相混掺,杂乱无章,这种型态的流动叫做紊流。

#### 2. 不同流态下沿程水头损失与流速的关系

在雷诺实验的水平玻璃管中选取上、下两个断面安装测压管 1 和 2,因两断面平均流速相等( $\frac{a_1 v_1^2}{2g} = \frac{a_2 v_2^2}{2g}$ ),所以两测压管水面的高差就是其间的水头损失  $h_f$ 。用不同流速的实验结果在双对数纸上绘制成  $lgv-lgh_f$  关系曲线,如图 2-6-2。

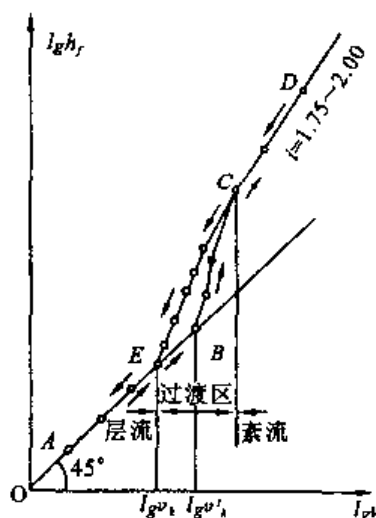


图 2-6-2

图 2-6-2 表明:

(1) 在由层流过渡到紊流的实验里,得到 OABCD 这条曲线(下部的箭头表示试验由层流至紊流),其中 OAB 是一条直线,斜率  $i = 1$ 。B 点以后 BCD 是一条曲线,并且斜率很快增大。紊流时,斜线的斜率  $i = 1.75 \sim 2.00$ 。在充分发展的紊流中  $i = 2$ 。由实验得知 B 点以前的水流是层流型态,B 点以后由层流向紊流过渡,至 C 点变为紊流。称 B 点为层流向紊流过渡的突变点,所对应的流速为上临界速度,用  $v_k$  表示。

(2) 在由紊流过渡到层流的实验里,得到 DCEO 曲线,其中 E 点以前为紊流型态,E 点以后是层流型态,称 E 点的流速为下临界速度,用  $v_k$  表示。

(3) 由图 2-6-2 上可得  $h_f$  与  $v$  的关系式

$$h_f = \begin{cases} Kv(\text{层流时}) \\ Kv^{1.75-2}(\text{紊流时}) \end{cases}$$

(4) 由图 2-6-2 还可以看出,由层流向紊流过渡或由紊流向层流过渡存在一个过渡区,

在此区内目前尚无表示  $h_f$  与  $v$  的关系式。 $B$  点为层流向紊流过渡的突变点。当紊流向层流过渡时,自  $C$  点开始,到达  $E$  点才完全变成层流。

### 3. 雷诺数及流态的判别

实验证明雷诺数是判别流态的准数,由下列无量纲式表示

$$Re = \frac{\rho d v}{\mu} = \frac{v d}{\nu} \quad (2-6-1)$$

式中  $Re$ ——雷诺数

$v$ ——圆管断面的平均流速

$d$ ——圆管直径

$\rho$ ——液体密度

$\mu$ ——液体的动力粘滞系数

$\nu$ ——液体运动粘滞系数。

水流在明渠中流动,式(2-6-1)写成

$$Re = \frac{v R}{\nu} \quad (2-6-2)$$

式中  $R$ ——水力半径。水力半径是过水断面面积( $A$ )除以断面湿周长度( $x$ )的商( $R = \frac{A}{x}$ )

对于平行固体壁之间的液流则有

$$Re = \frac{v b}{\nu}$$

式中  $b$ ——两壁之间的距离。

雷诺数( $Re$ )反映水流的惯性力与粘滞力之比,当粘滞力占优势,流动为层流, $Re$  值较低。当惯性力占优势,流动为紊流, $Re$  值较高。

液流型态开始转变时的雷诺数叫临界雷诺数。当紊流过渡到开始出现层流时的雷诺数称为下临界雷诺数,以  $Re_k$  表示;反之,称为上临界雷诺数,以  $Re'_k$  表示。在上下临界雷诺数之间称为不稳定流(或过渡区),在实际上可看作紊流。大量试验表明,下临界雷诺数是一个比较稳定的数值,因此,判别流态以下临界雷诺数  $Re_k$  为标准。液流的雷诺数  $Re$  大于  $Re_k$  为紊流,小于  $Re_k$  为层流。

大量实验表明,在圆直管中的有压流,下雷诺数  $Re_k \approx 2300$ 。对圆管有压流,当  $Re > 2300$  时,水流为紊流;当  $Re < 2300$ ,为层流。

对明渠而言, $Re_k \approx 500$ 。当  $Re > 500$  时,水流为紊流;当  $Re < 500$  时,为层流。

就平行固体壁之间流动而言, $Re_k \approx 1000$ 。当  $Re > 1000$  时,水流为紊流,当  $Re < 1000$  时,水流为层流。

### 4. 实验中雷诺数( $Re$ )的计算及下临界雷诺数( $Re_k$ )的确定

在实验中,雷诺数( $Re$ )可由下式计算

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu} = k Q \quad (2-6-3)$$

$$k = \frac{4}{\pi d \nu} \left( \because Re = \frac{v \cdot d}{\nu} = \frac{Q \cdot d}{\frac{\pi}{4} d^2 \cdot \nu} = \frac{4Q}{\pi d \nu} \right)$$

$$Q = \frac{V}{T}$$

式中  $v$ ——管路中的平均流速 (cm/s)

$d$ ——管路的直径 (cm)

$\nu$ ——运动粘滞系数 (cm<sup>2</sup>/s), 可查表 2-6-3

$V$ ——集水量 (cm<sup>3</sup>)

$T$ ——集水的时间 (s)

对于一定的管路,  $d$  为定值, 在一定温度条件下  $\nu$  也为定值, 故  $k$  为常数。实验中只要测出  $Q$ ,  $Re$  即可求出。

对于  $Re_k$ , 可以通过在对数纸上绘出水头损失  $h_f$  和雷诺数 ( $Re$ ) 的关系曲线, 用图解法求出。在演示型实验中也可粗略求出  $v_k$ , 计算出  $Re_k$ 。

## 四、实验方法与步骤

### 1. 实验前准备

(1) 记录已知数据, 管径  $d$  与水温  $t$ 。

(2) 开启进水阀, 关闭流量调节阀, 使水箱充满水并保持溢流, 3 ~ 5min 后便可稳定 (可向管路提供恒定流动)。

(3) 检查测压管水面是否在同一平面上, 如不齐平说明系统有气泡存在, 排气后方可调平。

### 2. 流动型态演示

(1) 慢慢开启流量调节阀, 使通过微小流量, 保持水流稳定, 然后打开颜色水阀, 避免任何干扰振动, 此时可见管内染色水成一条顺直线随同管内清水一起流动, 不与周围清水混掺, 水流在作层流运动, 如图 2-6-3(a)。

(2) 缓慢地开大调节阀, 逐步增大管内流量, 则可观察到: 染色线开始波动, 波动的染色线呈现断裂卷曲, 逐渐形成旋涡, 最后极度紊动, 色线扩散看不清了, 管内水流已成紊流流态, 如图 2-6-3(b)(c)。

(3) 在确定管内水流为紊流流态时, 进行反演上述过程, 即轻轻地逐渐关小调节阀, 可以观察到紊流转变到层流的演变过程, 当出现一条稳定的顺直的染色线时, 水流又恢复到层流。

### 3. 下临界雷诺数的测定

(1) 开大调节阀 (注意水箱内需保持溢流) 使管内水流成为完全紊流流态, 待水流稳定后记录测压管读数、水温, 用量筒测量水量并记录集水时间。

(2) 逐渐调节阀使流量由大到小, 重复上述步骤 (1), 要求紊流区 7 ~ 8 个点, 层流有 4 个点;

(3) 实验完毕, 依次关闭颜色水阀门、调节阀, 检查两测压管水面是否齐平。

## 五、实验注意事项

1. 水箱内应始终保持溢流;

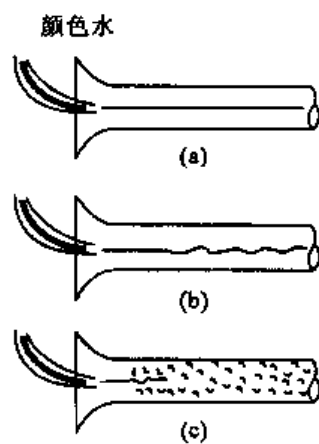


图 2-6-3

2. 开启阀门要轻且慢；
3. 调节阀门只允许向一个方向旋转,中途不得逆转；
4. 注意避免任何扰动；
5. 测流量时要求时间尽量长一些。

## 六、资料整理

1. 完成表 2-6-1 和表 2-6-2 中的项目。

表 2-6-1 雷诺实验实测记录表

玻璃管内径  $d = \underline{\hspace{1cm}}$  cm, 两测点间长度  $L = \underline{\hspace{1cm}}$  cm

水温  $t = \underline{\hspace{1cm}}$  °C, 水的运动粘滞系数  $\nu = \underline{\hspace{1cm}}$  cm<sup>2</sup>/s

次数	流动形态 描 绘	测 压 管 读 数			流 量 测 定		
		左 管 (cm)	右 管 (cm)	压 差 (cm)	集水体积 (cm <sup>3</sup> )	集水时间 (s)	流量 (cm <sup>3</sup> /s)
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

表 2-6-2 雷诺实验计算表

$$k = \frac{4}{d \cdot \pi \cdot \nu} = \underline{\hspace{2cm}}$$

次数	流 量 (cm <sup>3</sup> /s)	流 速 (cm/s)	雷诺数 $Re$ $= KQ$	压差 $\frac{\Delta P}{\gamma} (h_f)$ (cm)	$j = \frac{\Delta P/\gamma}{L}$
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					



表 2-6-3 水的运动粘滞系数表

$t$	$\nu$	$t$	$\nu$
0	0.0179	20	0.01000
5	0.0152	25	0.00894
10	0.0131	30	0.00801
15	0.0114	35	0.00723
16	0.0111	40	0.00660
17	0.0108	45	0.00599
18	0.0106	50	0.00549

注:  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

单位:  $\nu(\text{cm}^2/\text{s})$

2. 在对数纸上绘出水头损失  $h_f(\Delta P/\gamma)$  和雷诺数( $Re$ ) 关系曲线, 求下临界雷诺数。

## 七、思考题

1. 为什么可以用雷诺数判断流态, 它和流速有什么关系, 为什么要判别流态?
2. 为什么用下临界雷诺数作为判断流态的标准, 而不用上临界雷诺数?

## § 2.7 渗流槽模拟实验

研究地下水运动的模拟方法基本上分两大类: 物理模拟与数值模拟。物理模拟的方法很多, 如渗流槽模拟, 连续介质的电模拟, 窄缝槽模拟、热模拟以及光弹模拟等。比较常用的有渗流槽模拟、窄缝槽模拟。

渗流槽模拟, 就是将自然界的水文地质实体按照一定的比例缩小制成模型, 然后对模型中各运动要素进行观测, 再将观测到的结果按一定的比例尺放大, 就得到与自然界水文地质实体相对应的要素。

### 一、模型实验的基本原理

渗流槽实验是为了模拟渗流的实际过程, 这就要求模型实型中的渗流与所模拟的实际渗流必须满足下列四个条件。

#### 1. 几何相似

模型与自然界实际渗流区中所有长度元素应成比例, 使模型较原型渗流区按固定比例缩小若干倍。用  $a_e$  表示线性比例常数, 则有:

$$a_e = \frac{L_H}{L_m} = \frac{b_H}{b_m} = \frac{h_H}{h_m} \quad a_e^2 = \frac{\omega_H}{\omega_m} \quad (2-7-1)$$

式中:  $L_m, b_m$ ——模型长、宽。

$L_H, b_H$ ——原型长、宽。

$h_H, h_m$ ——分别表示原型和模型中水头。

$\omega_H, \omega_m$ ——分别表示原型和模型的过水断面面积。

对于非均质含水层,除了渗流区域的几何形状应相似外,各层(或透镜体)的几何形状也要相似,线性长度尺寸可按(2-7-1)式确定。

## 2. 动力相似

模型和原型中相应质点所受作用性质相同的力,应保持一定的比例。由于自然界绝大部分渗流为层流状态,惯性力远远小于粘滞力,所以模型制作时可忽略惯性力,使模型中渗流保持层流状态。这样模型和原型渗流均服从线性定律。因此,满足:

$$a_v = \frac{v_H}{v_m} = \frac{-K_H \cdot \frac{dh_H}{dL_H}}{-K_m \cdot \frac{dh_m}{dL_m}} = a_k \quad (2-7-2)$$

式中: $a_v$ ——渗透速度比例;

$a_K$ ——渗透系数比例。

## 3. 运动相似

模型和原型中渗流相应液体质点的迹线应该相似,而且液体质点流过相应迹线段所需时间保持固定比例。为此:

$$a_v = \frac{v_H}{v_m} = \frac{\mu_H \cdot \frac{dL_H}{dt_H}}{\mu_m \cdot \frac{dL_m}{dt_m}} = \frac{a_\mu \cdot a_e}{a_t} = \frac{a_n \cdot a_e}{a_t} \quad (2-7-3)$$

式中: $a_t = \frac{t_H}{t_m}$  时间比例;

$a_n = \frac{n_H}{n_m}$  有效孔隙率比例(即给水度比例)

由(2-7-2)式得:

$$a_t = \frac{a_n \cdot a_e}{a_k} \quad (2-7-4)$$

## 4. 边界条件一致

模型和原型的相应边界上,起始时刻和整个试验过程中的边界条件也不应改变(如水头比例)。假如原型具有入渗补给(或蒸发消耗),那么模型还应满足入渗量的比例。

# 二、实验内容

1. 观测地下水在天然状态下的渗流特征。

2. 由模型中观测到的各运动要素,推算与之相对应的自然界水文地质实体的各运动要素。

# 三、渗流槽结构

根据研究问题不同和边界条件的特点,渗流槽形状也不同。通常有两种常用的形状:对于平面渗流问题,采用矩形渗流槽;而对于径向渗流,则采用圆形或扇形渗流槽。

渗流槽的组成:由槽首、槽身、槽尾三部分组成。槽首及槽尾均有溢水设备,以控制上下游

的水位。槽身是槽型的主体,一般放置模型试验的渗透介质(一般采用经过筛分的砂土)。一侧装透明玻璃以便直接观测渗流现象,另一侧及底面装置一系列的测压管。如图 2-7-1 所示。除此之外,根据研究问题不同的需要,槽身最上面还可有垂向补给系统;槽身中间还可装有井管(即抽水孔)及观测孔等。

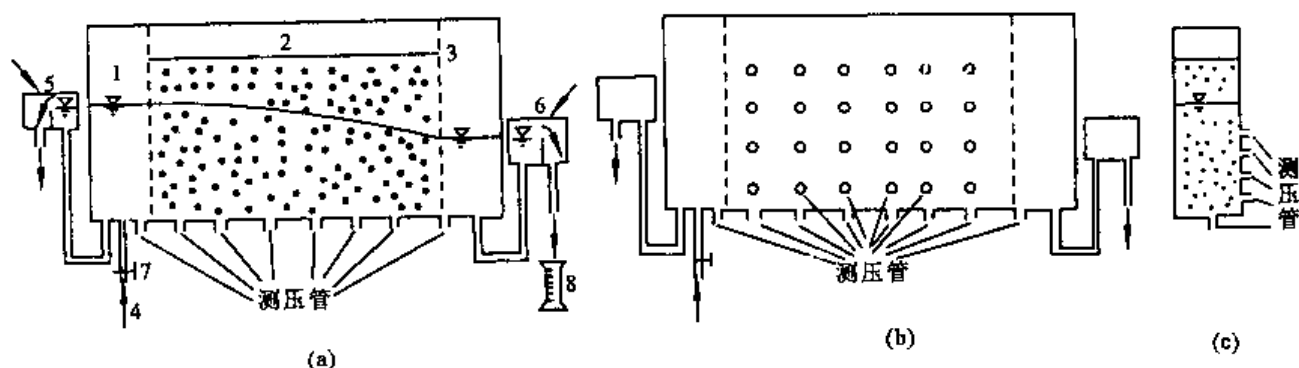


图 2-7-1 渗流槽结构图

(a) 纵剖面图; (b) 纵后视图; (c) 横剖面图

1 - 槽首; 2 - 槽身; 3 - 槽尾; 4 - 进水孔; 5、6 - 各为槽首、槽尾溢水设备; 7 - 进水阀门; 8 - 量筒

#### 四、模型制作

在设计模型时首先按实际渗流区的大小及其它具有线性因次的物理量选择出长度比例  $a_r$ , 确定渗流槽的大小。然后根据勘探试验资料所得的  $k_H$ , 及给水度  $\mu_H$ , 结合含水层的岩性选择砂土, 并确定砂土的  $k_m$  及  $\mu_m$ 。这样就可以计算出  $a_k$ 、 $a_n$ 。

一般模型设计中,  $a_e$ 、 $a_k$  及  $a_n$  可按实际情况自行选择, 在已经确定上述三个基本比例的基础上, 其它比例常数  $a_h$ 、 $a_q$ 、 $a_t$ 、 $a_v$ 、 $a_Q$  都由上述三个基本比例算出, 其公式如下:

$$a_h = \frac{h_H}{h_m} = \frac{L_H}{L_m} = a_r \quad (a)$$

$$a_q = a_k \quad (b)$$

$$a_t = \frac{a_n \cdot a_e}{a_k} \quad (c)$$

$$a_Q = \frac{Q_H}{Q_m} = \frac{v_H \omega_H}{v_m \omega_m} = a_k a_e^2 \quad (d)$$

$$a_v = a_k \quad (e)$$

原型(自然界渗流)的水头值和渗流量, 可先通过模型试验测定出相应的值, 再利用上述系数换算而得。

渗流槽模拟的优点在于能直接观测液体在模型中的运动状态, 直观且计算也很简单。但模型的制作较复杂, 模型较笨重, 且某些运动要素的测量较为困难, 这是渗流槽模拟的缺点。

#### 五、实验步骤

这里只介绍在天然条件下的实验(不考虑抽水条件)。

1. 首先测量槽身的线性长度及各测压管的相对位置(包括垂向和水平方向。用直角坐标系表示, 左下角作为(0,0), 记录在表 2-7-1 中。

表 2-7-1 渗流槽槽身线性长度表

槽身尺寸(cm)			测点位置 (x,y)		水平断面						备注
长	宽	高			1	2	3	4	5	6	
			铅直断面	1							
				2							
				3							
				4							
				5							
				6							

2. 调节溢水设备(5)及(6)中的水位保持同一高度上。待稳定后,观测在静水条件下,不同过水断面及同一过水断面上不同高程点的测压高度( $h_n$ )及测压管水头( $H_n$ )特征,记录在表 2-7-2 中。如果不同过水断面上同一高程点上的  $h_n \neq c$  (或  $H_n \neq c$ ) 时,必须检查槽身和测压管是否漏气,排气后必须使  $h_n = c$  后方可观测记录。

3. 降低溢流设备(6)、使(5)水箱和(6)水箱中水位形成一个较小的水位差(即保持缓变流),稳定后,观测在动水条件下,各不同铅直断面与同一铅直断面上不同高程点的测压管高度( $h_n$ )及测压管水头( $H_n$ )的变化特征,并同时测定流量  $Q$ ,记录在表 2-7-2 中。

表 2-7-2 渗流槽实验记录表

实验次数	水位差 (cm)	流量 (L/s)	观测 点 位	测压管水头( $H_n$ )(cm)								备注
				1	2	3	4	5	6	7	8	
1			1									
			2									
2			1									
			2									
3			1									
			2									

4. 调节溢流设备(6),使供水箱与排水箱中形成较大水位差(缓变流)、重新观测 3 的内容、记录在表 2-7-2 中。

## 六、资料整理

1. 实验结束,立即检查原始记录,如有问题必须重新实验。
2. 绘制地下水无垂直入渗条件的浸润曲线(并分析曲线随空间的变化规律)。
3. 根据模型中试验所取得资料,反求原型的流量,水头及渗透速度等。

具体计算步骤:选取  $a_e$ 、 $a_k$ 、 $a_n$  比例系数,由原理中的公式计算相应的  $a_h$ 、 $a_v$ 、 $a_Q$  等,最后计算  $Q_H$ 、 $h_H$  及  $v_H$  等填入表 2-7-3 中。

表 2-7-3 渗流槽实验计算成果表

试验次数	模 头 型 水 差 $\Delta h_m$ (cm)	模 流 型 量 $Q_m$ (L/s)	选定比例值			计算比例值				原 型		
			$a_e$	$a_k$	$a_n$	$a_h$	$a_v$	$a_Q$	$a_t$	流量 $Q_H$ ( $m^3$ )	水头 $h_H$ (m)	流速 $v_H$ (m/s)
1												
2												
3												

思考题:

1. 模型设计的根据有哪些?
2. 制做模型时的含水层岩性如何选取,模型的时间比例系数的选取原则。
3. 这种模拟方法的优缺点有哪些?

## § 2.8 窄缝槽模拟实验

窄缝槽模拟是根据液体在作层流运动时和地下水在层流状态下的平面运动相似的特点,在两块放置很窄的垂直平行板组成的模型中进行试验,利用窄缝槽中液体流动的原理来模拟液体通过多孔介质的运动规律,以解决地下水运动中的实际问题。

### 一、模拟试验的基本原理

从水力学中可知,液体(甘油、水等)在窄缝槽中作层流运动时,服从下列定律,即

$$v_m = -C \frac{dh}{ds} \quad (2-8-1)$$

$$C = \frac{ga^2}{3\nu}$$

式中:  $v_m$ ——模型中液体流动的速度;

$dh$ ——沿流向无限小距离  $ds$  上的水头增量;

$a$ ——两平行板间宽度的一半;

$\nu$ ——液体的运动粘滞系数;

$g$ ——重力加速度;

$C$ ——缝隙的透水系数,是一取决于缝隙宽度和液体粘滞系数的常量,具有与速度相同的量纲,可与自然界渗流区域的岩层渗透系数  $K$  相比拟。

式(2-8-1)和达西公式相似,均满足拉普拉斯方程。根据这种相似性,可以利用窄缝槽

试验来模拟自然界空隙介质中的液体运动。

## 二、窄缝槽的结构

窄缝槽结构和渗流槽相似,亦是由槽首、槽身和槽尾三个部分组成(图 2-8-1)。其各部分的作用类同渗流槽。不同之处在于槽身是由两块垂直放置的平行板组成的。两平行板之间应保持一定的狭窄缝隙,用水作试验时,缝隙宽度可取 1mm。槽身一侧需用透明的有机玻璃,以便于观察,另一侧则视研究问题的对象而定。当模拟大气降水渗入的渗流时,可在槽身顶部安装供水水槽;若模拟有蒸发排泄的渗流时,则在其底部设置排水孔组。供水或泄水的槽首及槽尾的宽度应为 10cm。在研究非稳定运动时,往往采用粘性较大的液体(如甘油),以避免惯性力的影响。试验时可通过板面上的孔眼输入高锰酸钾溶液,以确定浸润曲线的形状和位置。对于非稳定运动,可通过相应的瞬时浸润曲线确定非稳定运动的过程。

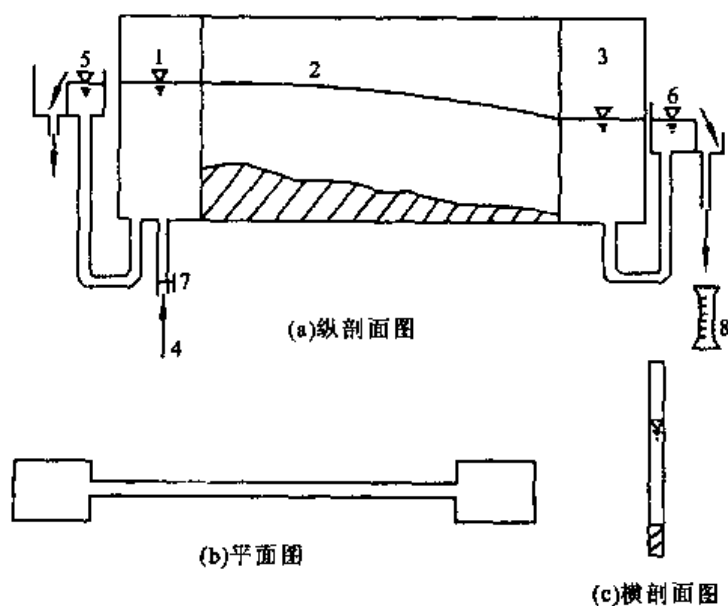


图 2-8-1 窄缝槽结构图

1 - 槽首; 2 - 槽身; 3 - 槽尾; 4 - 进水孔; 5、6 - 槽首、尾溢水设备; 7 - 进水阀门; 8 - 量筒

## 三、模型制作

在制作模型时,同样必须遵守几何相似、动力相似及边界条件一致等条件。试验时,引用如下一系列比例关系式:

$$a_L = \frac{L_H}{L_m} \text{—— 长度比例;}$$

$$a_v = \frac{v_H}{v_m} \text{—— 渗流速度比例;}$$

$$a_K = \frac{K_H}{C} \text{—— 渗透系数比例;}$$

$$a_\mu = \frac{\mu_H}{\mu_m} \text{—— 给水度比例;}$$

$$a_t = \frac{t_H}{t_m} \text{—— 时间比例。}$$

由于

$$a_v = \frac{v_H}{v_m} = \frac{\mu_H \frac{dL_H}{dt_H}}{\mu_m \frac{dL_m}{dt_m}} = a_\mu \cdot \frac{a_L}{a_t}$$

$$a_v = \frac{v_H}{v_m} = \frac{-K_H \frac{dH_H}{dS_H}}{-C \frac{dH_m}{dS_m}} = a_k$$

则

$$a_t = \frac{a_\mu a_L}{a_K} \quad (2-8-2)$$

因为模型的给水度  $\mu_m = 1$ , 故  $a_\mu = \mu_H$ , 而  $a_k = \frac{K_H}{C} = \frac{K}{C}$ , 则

$$a_t = a_L \frac{C \cdot \mu_H}{K} \quad (2-8-3)$$

设模型的流量为  $q_m$ , 自然界渗流的单宽流量为  $q_H$ , 则

$$\alpha_q = \frac{q_H}{q_m} = \frac{v_H L_H}{2av_m L_m} = \frac{a_v a_L}{2a} \quad (2-8-4)$$

进而可得

$$q_H = a_L \frac{K}{2ac} q_m \quad (2-5-5)$$

在设计窄缝槽模型时, 亦是首先选定  $a_L$ 、 $a_K$ 、 $a_\mu$ , 然后根据上述比例关系式确定  $a_v$ 、 $a_t$  及  $\alpha_q$ 。

窄缝槽模拟除了研究稳定运动外, 还可以研究非稳定运动。液体在窄缝槽中的运动特征(如浸润曲线、流线等)可以直接观测或拍照。缺点是只能研究比较简单的情况(二维流), 如欲模拟复杂含水层和边界条件, 则制作困难, 操作不便。

## § 2.9 水电比拟实验

电模拟方法是以导电介质中电流的流动与地下水在多孔介质中服从达西定律的运动在数学描述上的相似性为基础而设计的。借助于这种相似性才得以用电流来模拟渗流以解决地下水运动的某些实际问题。

电模拟方法的核心问题就是以电场模型代替按一定比例缩小的渗流区域, 根据电模型中测得的各点电位值绘制等电位线, 以模拟渗流场相应点的水头值及等水头线。利用这种相似可以计算渗流场中的渗流量等运动要素。

电模拟方法比起渗流槽模拟的优点是:

- (1) 装置简单, 可以方便地利用电学仪器进行测量;
- (2) 迅速准确, 模拟技术容易掌握;
- (3) 可以制作出适宜观测操作的大小适中的模型;
- (4) 应用范围广, 可以灵活地模拟较多的实际问题。

### 一、水电比拟的原理

#### 1. 拉普拉斯方程相似

渗流和电流在数学描述上具有相似性。

稳定渗流场的拉氏方程式

$$\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Z^2} = 0 \quad (2-9-1)$$

稳定电流场的拉氏方程式

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} = 0 \quad (2-9-2)$$

渗流场与电流场相似的对比关系,详细载于表 2-9-1。由此可以看出,电模拟的实质就是在相似的边界条件下,借助于式(2-9-2)的解来求式(2-9-1)的解。

2. 渗流场中的达西定律和电场中的欧姆定律的相似规律

达西定律: 
$$v = -k \frac{\partial h}{\partial L} \quad (2-9-3)$$

欧姆定律: 
$$i = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial S} \quad (2-9-4)$$

对比以上两式说明:渗流中各物理量关系与电学中各物理量关系相同。它们之间的对比量为:渗流速度与电流密度;水头与电位;渗透系数与导电系数(电阻系数的倒数)。沿流程长度  $L$  与  $S$  也是对应的。因此,按照一定比例关系将电模型中测得的各种量换算成天然的各个量就是电模拟试验的目的。

表 2-9-1 渗流和电流的相似性

渗 流	电 流
水头 $H$	电位 $U$
渗透系数 $K$	导电率(导电系数) $C = \frac{1}{\rho}$
渗流速度 $v$	电流密度 $i$
达西定律 $v = -k \frac{\partial H}{\partial L}$	欧姆定律 $i = -C \frac{\partial U}{\partial S}$
水头的拉普拉斯方程	电位的拉普拉斯方程
$\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Z^2} = 0$	$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} = 0$
不透水层面边界条件 $\frac{\partial H}{\partial n} = 0$	绝缘面边界条件 $\frac{\partial U}{\partial n} = 0$
$n$ —不透水层边界的法线	$n$ —绝缘边界的法线
拉普拉斯方程积分(水头函数)	拉普拉斯方程积分(电位函数)
$H = f(x, y, z)$	$U = f(x, y, z)$
等水头面 $H = \text{常数}$	等电位面 $U = \text{常数}$
渗流通过的过水断面 $\omega$	电流通过的断面 $F$
渗流途径长度 $L$	电流线长度 $S$
水力坡度 $J = \frac{H_1 - H_2}{L}$	电场强度 $E = \frac{U_1 - U_2}{S}$
渗流量 $Q = K\omega \frac{H_1 - H_2}{L}$	电流量 $I = CF \frac{U_1 - U_2}{S} = \frac{U_1 - U_2}{R}$
	(电阻 $R = \frac{S}{CF} = \rho \frac{S}{F}$ )



## 二、模型设计与制作

### 1. 电模拟模型的设计和制作要求满足的条件

(1) 几何相似。电模拟模型的外部边界应和所研究渗流区域的外部边界在几何上相似。当渗流区域为均质岩层时,则模型也应是均质的;当渗流区域是非均质岩层时,则要求模型中不同导电介质的分界线应与非均质岩层的分界线亦保持几何相似。

(2) 边界条件一致。即模拟模型的绝缘边界与渗流区域的隔水边界相对应,导电边界与透水边界相对应,导电边界上的电位  $U$  则和透水边界上的水头  $H$  相适应。

(3) 若所研究的渗流区域为非均质岩层时,则电模拟模型需采用不同导电系数(率) $C$  的导电介质,且要求导电系数(率) $C$  与渗透系数  $K$  之比等于常数,即

$$\frac{C_1}{K_1} = \frac{C_2}{K_2} = \cdots = \frac{C_n}{K_n}$$

或者

$$\frac{1}{\rho_1 K_1} = \frac{1}{\rho_2 K_2} = \cdots = \frac{1}{\rho_n K_n}$$

若所研究的渗流区域是均质的,导电介质的导电系数可以任意选择。

当电模拟模型的设计满足上述三个条件时,由电模拟模型中测定的物理量可按其相似关系转化为渗流区域中相应的物理量(运动要素)。

### 2. 模型设计和制作中对导电介质及边界材料的选择

连续介质电模拟模型所采用的导电介质有固体、液体及胶体三大类。导电材料的选择是否恰当,对于研究结果的精度与可靠性具有极大的影响。选择导电材料(介质)应遵循下述原则:

(1) 介质的导电系数在试验所需要的时间内不会发生变化。

(2) 允许在足够的范围内用人工方法改变材料的导电系数  $C$ ,以便于研究非均质岩层的渗透问题。一般情况下,要求  $C$  可以在  $1 \sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  范围内变化。

(3) 导电介质与供给模型电流的装置(汇流板)之间以及非均质模型中不同导电系数的介质之间,要求有较好的粘合剂使其接触良好。

(4) 介质本身的导电性要均匀。

(5) 材料的加工制备方便,符合经济节省的原则。

根据上述这些条件,通常可供选择的导电材料有硫酸铜溶液、氯化钠溶液、自来水、导电纸以及动植物胶等。这些材料各自有其特点。

电模拟模型边界材料的选择除应满足边界条件的要求外,还必须考虑模型本身的材料。如模型本身采用的导电材料为导电纸,相应的边界材料就较为简单。渗流区域的隔水边界对应于导电纸的绝缘边界,也就是导电纸剪切后与空气相接触的边界。模拟已知水头边界时,先用导电粘合剂将导电的金属箔(锡箔)条粘贴在与已知水头边界相对应的导电纸位置上,然后再用导电粘合剂将导线一端粘贴在金属箔条上,另一端接在调压器上,以供给模拟已知水头边界所需要的电位。模拟流量边界与模拟已知水头边界在做法上相同,惟一差别是要反复调正调压器的电位,以保证输入到电模拟模型中的电流强度与流量边界的流量相一致。

对于采用液体作为导电介质的电模拟模型,其边界材料有控制已知电位的汇流板,比如,为模拟上、下游河床等水头面的等电位面,可用  $0.1 \sim 0.2 \text{mm}$  的铜板作为汇流板。模拟井孔的透水边界,则可用铜杆、铜丝或白金丝等。隔水边界则常用胶木板、玻璃、石蜡以及油灰等绝缘材料制作。随位置改变的水头边界,同样可以沿模型边界布置许多密布的小铜片,通过分别调

整其电位来实现。为了模拟非均质,常用导电隔板将不同导电性的导电液隔开。导电隔板的制作方法是,在预定尺寸的塑料板上,绕漆包铜线并在其上涂一层清漆,然后再将两侧漆包线外的漆擦去,露出铜丝,并把底部的漆包线截断。这样制作出来的导电板,既能隔开不同导电性的导电液,而本身又允许电流通过。在三维的电模拟模型中,常用镶铜钉的塑料板作为导电隔板。

### 3. 模型设计和制作中对自然界水文地质实体的概化问题

当电模拟模型的导电介质及边界材料选定后,就可以开始进行电模拟模型的具体设计。由于渗流区域边界几何形状和地质条件的复杂性,在保证计算精度的前提下,一定要对被模拟的水文地质实体作出概化。由于天然渗流区域的长度、厚度及宽度往往很大,如限于某些条件不可能全部表示在模型上来模拟时,就只能截取一部分来作模型。截取的原则是,既要使模型制作、试验过程简化,又要保证试验成果能反映出实际情况而不失真。以水工建筑物坝下渗透平面流问题为例,当坝体修建在有限厚度为  $M$  的透水岩层上时,模型长度  $L$  可按下式截取

$$L = L_b + (3 \sim 4)M$$

模型的边缘到建筑物两端的距离宜相等,可取  $(1.5 \sim 2.0)M$ 。式中的  $L_b$  为建筑物地下轮廓的水平投影长度(图 2-9-1a)。

如果坝体修建在厚度很大的透水岩层上时,由于深部的流线形状接近半圆形且渗透速度极小(图 2-9-1b),这时模型可截取成半圆形。圆心近似位于建筑物地下轮廓的中心,半径  $R$  应满足

$$R \geq 1.5L_b \quad \text{或者} \quad R \geq 3L_s$$

式中  $L_s$  为建筑物地下轮廓在垂直方向上的投影长度。

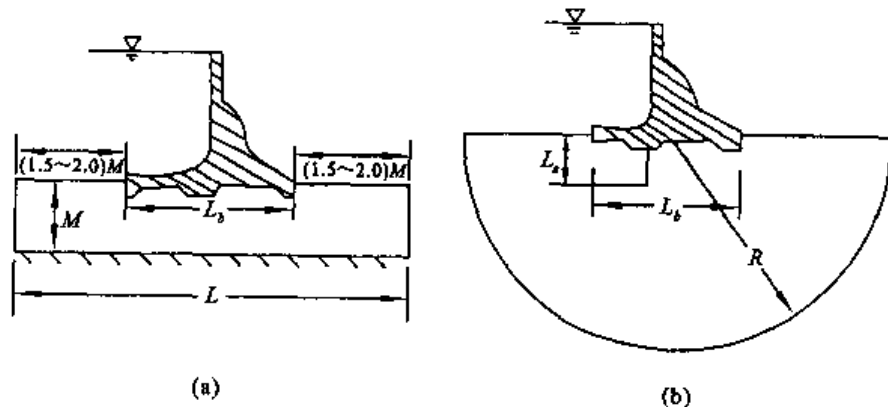


图 2-9-1 模型截取范围示意图

a - 透水岩层厚度有限时; b - 透水岩层厚度很大时

如果坝体修建在厚度较大的一系列透水性不等的层状透水岩层上,这时可取深度为  $(0.5 \sim 1.0)L_b$  处的、且渗透系数较上覆小  $10 \sim 20$  倍的透水岩层作为相对隔水层。

对于渗流区的边界,通常根据建筑物附近的河流、湖泊、沟谷以及水池等资料来确定。

模型设计好以后,就可以根据前述的相似条件按一定比例尺来具体制作。对于三维渗流问题,其模型的设计、制作及对某些问题的简化原则和二维模型基本一致。

### 4. 模型比尺:以渗流与电模型各量的比值定为比尺。

$$\lambda_s = \frac{L}{S}, \lambda_k = \frac{k}{1/\rho}, \lambda_h = \frac{h}{U}, \lambda_v = \frac{v}{i} \quad (2-9-5)$$

(2-9-5) 式代入(2-9-4) 式得:

$$i = -\frac{K\lambda_s}{\lambda_K\lambda_h} \cdot \frac{\partial h}{\partial L}$$

$$\text{即: } \frac{v}{\lambda_v} = -\frac{K\lambda_s}{\lambda_K\lambda_h} \cdot \frac{\partial h}{\partial L}$$

两边同乘以  $\lambda_v$  得

$$v = -\left[\frac{\lambda_s\lambda_v}{\lambda_K\lambda_h}\right]k \cdot \frac{\partial h}{\partial L} \quad (2-9-6)$$

式中:  $\frac{\lambda_s\lambda_v}{\lambda_K\lambda_h}$  —— 模拟相似准数。

为使(2-9-6)式和(2-9-3)相等,就必须

$$\frac{\lambda_s\lambda_v}{\lambda_K\lambda_h} = 1 \quad (2-9-7)$$

由(2-9-5)式可知:

① 在确定模型电阻参数以后,只能选取电压或电流密度这两个比例常数中的一个,一旦选定,另一个常数也就被固定了。

② 同理在确定水体为模型体后,只能选取一个长度尺寸,而其余的比尺关系也就被固定了。

通过电模型某一截面的电流  $I$  等于电流密度( $i$ )乘其截面积( $F$ )与渗流场通过某一过水断面面积( $\omega$ )的渗流量  $Q$  相对应。设比尺为:

$$\lambda_Q = \frac{Q}{I} \quad (2-9-8)$$

则

$$\lambda_Q = \lambda_s^2 \cdot \lambda_v$$

代入(2-9-7)式则得:

$$\lambda_Q = \lambda_s\lambda_k\lambda_h \quad (2-9-9)$$

上式为电模拟试验选取水电比拟量所必须遵循的比尺关系,它比(2-9-7)式常用。

若将上式中的比尺关系代换原来的量,即

$$\frac{Q}{I} = \lambda_s\lambda_k\lambda_h = \lambda_s \frac{k}{1/\rho} \cdot \frac{h}{U} = \frac{\lambda_s\lambda_k\lambda_h}{U};$$

当用上、下游水位差  $H$  和总电压  $U$  代替任意测点的水头  $h$  和电位  $U$  时,则得一般渗流量公式:

$$Q = \frac{\lambda_s\lambda_k\lambda_h H}{U} = \frac{\lambda_s\lambda_k\lambda_h H}{R} \quad (2-9-10)$$

式中:  $R = \frac{U_1 - U_2}{I}$  为上、下游二电极间的模型电阻。计算时必须注意各量单位一致。

### 三、水电比拟实验装置及测试原理

#### (一) 实验装置

电拟实验装置分两个部分:惠斯顿电桥装置和渗流区域模型。

1. 惠斯顿电桥装置(如图 2-9-2)。

2. 渗流区域模型(如图 2-9-3)

渗流区域模型和惠斯顿电桥装置的有机组合,就构成一个电模拟实验装置(如图 2-9-3)。

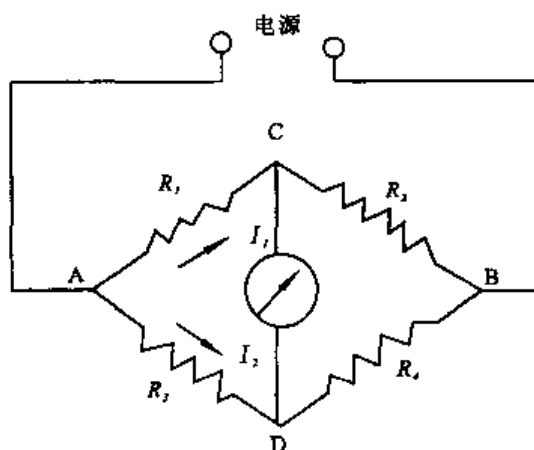


图 2-9-2 惠斯顿电桥电路图

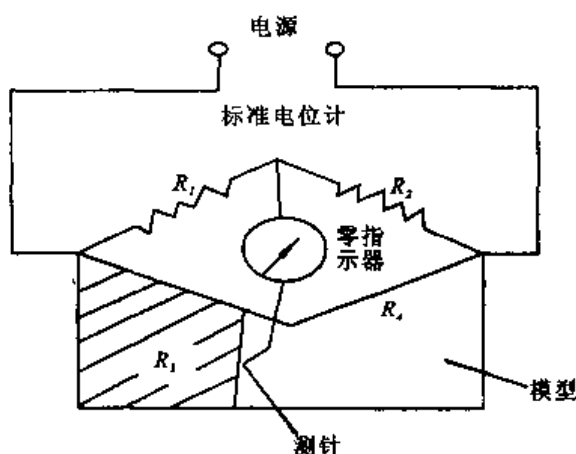


图 2-9-3 电模拟实验装置示意图

## (二) 测试原理

该电拟实验利用了惠斯顿电桥原理,即利用桥路平衡测定电场等势线的原理。如图(2-9-2)所示,AC 与 CB 或 AD 与 DB 为串联,ACB 与 ADB 为并联,当桥路 CD 间无电流通过时(以微安表判别),CD 两点电位相等。设通过 ACB 的电流为  $I_1$ ,通过 ADB 的电流为  $I_2$ ,则由欧姆定律可得:

$$I_1 R_1 = I_2 R_3 \text{ 及 } I_1 R_2 = I_2 R_4$$

上两式相除

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad (2-9-11)$$

又 ∵

$$R_3 = \frac{U_A - U_D}{I_2} \text{ 及 } R_4 = \frac{U_D - U_B}{I_2}$$

故

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{U_A - U_D}{U_D - U_B} \text{ 或写成 } \frac{R_1}{R_1 + R_2} = \frac{U_A - U_D}{U_A - U_B} \quad (2-9-12)$$

由此可以得出:并联电路的两分点 C 与 D 的电位相等时,AC 段电阻与 ACB 全长段电阻的比值等于另一支路 AD 段电位差与全路 ADB 间总电位差之比值(可用百分数表示)。

利用上述原理可设计如图 2-9-3 的电模拟测试装置。实验时,先在标准电位计上调整电阻  $R_1$  和  $R_2$  成某一比例,形成电桥的两个臂,并得 C 点的电位  $U_C$ 。然后在模型中移动测针,测针所指的测点又将模型分为  $R_3$  和  $R_4$  两个电阻,构成电桥的另两个臂。当零指示器(电流表)显示指零,即表示 C、D 间没有电流通过,则测点 D 的电位  $U_D$  与 C 点的电位  $U_C$  相等。重复以上步骤,可得一系列电位相等的测点,将它们联成曲线即为等电位线。有了等电位线即可绘出电

力线,于是就获得了与模拟实体相对应的流网。

一般在电位计或滑动电阻上标明相对百分数,称测量电路,用它来确定模型中相对百分数的等势线分布。

#### 四、实验步骤

1. 调平实验模型水盘,使导电溶液厚度均一,浓度相等,并调节好电源的电压;

2. 调节标准电位计C点(如图2-9-3),确定 $\frac{R_1}{R_2}$ 的比值(用百分数表示0~100)。而后移动测针在导电溶液中的位置,使零指示器示出没有电流通过,这时根据底盘上的坐标纸确定各等电位(势)点的位置坐标,记录在表2-9-2中。

表 2-9-2 电模拟实验记录表

% X \ Y		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
		$Y_{10}$	$Y_9$	$Y_8$	$Y_7$	$Y_6$	$Y_5$	$Y_4$	$Y_3$	$Y_2$	$Y_1$	$Y_0$

3. 重新调节标准电位计上的C点位置,重复第二步骤,按百分数0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100直至做完为止,实验可结束。

#### 五、资料整理

通常电模拟试验的主要任务是确定渗流量和绘出渗流场的流网。为此,对实验资料作如下整理和计算。

1. 根据流网的两个主要性质及流网绘制原理,在方格纸上绘制流网。

2. 利用流网确定渗流各要素

(1) 任一点的水头及压强

由于流网的形状与上下游水头的绝对值无关,因此为了简便起见,在流网上通常不表示实际水头值,只表示引用水头值。

通常假设上游水位  $H_1 = 1$ , 下游水位  $H_2 = 0$ , 则引用水头  $h_r$  的值就介于0~1之间。根据下列公式计算实际水头  $H$

$$H = h_r H_r + H_2 \quad (2-9-13)$$

式中:  $H_r = H_1 - H_2$  称为作用水头,如图2-9-4所示。

知道了任一点水头  $H$  后,通过下式可以求得该点的渗透压强  $P$

$$\frac{P}{\gamma} = H \pm Z \quad \text{或} \quad P = \gamma(H \pm Z) \quad (2-9-14)$$

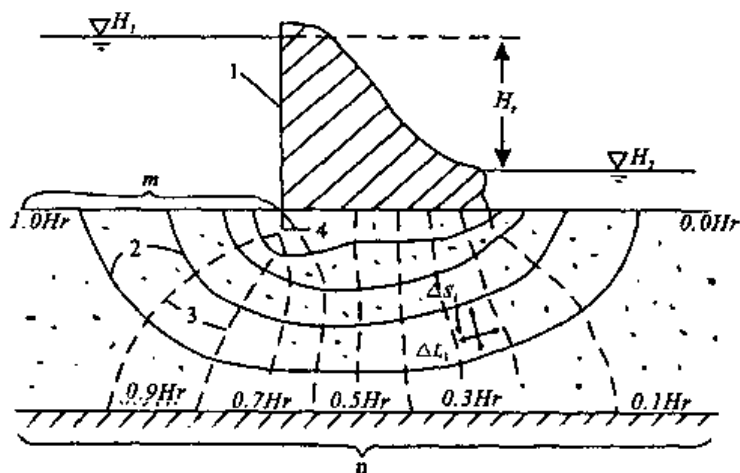


图 2-9-4 坝下流网图

1 - 坝体; 2 - 流线; 3 - 等水头线; 4 - 板桩

式中:  $\gamma$  为水的重率;  $Z$  为该点到基准面的垂直距离, 如该点位于基准面以下,  $Z$  前取正号, 反之, 取负号。

## (2) 水力坡度

为了求渗流区域内任意点的水力坡度, 可以通过该点作流线; 沿流线量出相邻两条等水头线间的距离  $\Delta S$ , 在图上查出两等水头线间的水头差  $\Delta H$ , 则水力坡度

$$J = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2-9-15)$$

## (3) 渗流区域内任一点的渗流速度 $v$ , 用下式计算

$$v = KJ \quad (2-9-16)$$

## (4) 根据流网计算渗流量

在流网中任取一网格  $i$  (图 2-9-4), 若该网格的平均渗流长度 (中间流线为准) 为  $\Delta S_i$ , 相邻两流线间的宽度 (中间等水头线为准) 为  $\Delta L_i$ , 相邻两等水头线间的水头差为  $\Delta H_i$ , 以  $q_i$  表示通过该网格的单宽流量, 则

$$q_i = K \frac{\Delta H_i}{\Delta S_i} \Delta L_i \quad (2-9-17)$$

而整个渗流区的单宽流量是沿等水头线方向各网格单宽流量之和, 即

$$q = \sum_{i=1}^m q_i = K \sum_{i=1}^m \frac{\Delta H_i}{\Delta S_i} \Delta L_i \quad (2-9-18)$$

式中,  $m$  是沿等水头线方向的网格数 (图 2-9-4 中的网格数  $m = 5$ )。

当流网中相邻等水头线间的水头差都相等时, 式 (2-9-18) 可简化为:

$$q = K \Delta H \sum_{i=1}^m \frac{\Delta L_i}{\Delta S_i} \quad (2-9-19)$$

设沿流线方向的网格数为  $n$  (图 2-9-4 中  $n = 10$ ), 则

$$\Delta H = \frac{H_1 - H_2}{n} = \frac{H_r}{n}$$

当流网为曲边正方形时, 则  $\Delta L_i = \Delta S_i$ 。式 (2-9-19) 还可简化为:

$$q = K \Delta H m = K m \frac{H_r}{n} \quad (2-9-20)$$

于是,计算渗流量时,只要有  $m$ 、 $n$  就可以了。

对于层状岩层,则可用式(2-9-19) 分别求出每一层的渗流量,然后再求其总和。

### 3. 根据模型的电阻计算渗流量

渗流区域的渗流量也可通过直接测量模型电阻  $R$  来计算。测量时可用惠斯顿电桥装置,也可用电阻测定仪测定其值。

由式(2-9-10) 得

$$Q = \frac{\lambda_s \rho K (H_1 - H_2)}{R}$$
$$Q = \frac{\lambda_s \rho K H_r}{R} \quad (2-9-21)$$

式中  $H_r = H_1 - H_2$  为上、下游水头差,称为作用水头。

当根据模拟结果用式(2-9-21) 计算渗流量时,只需测定模型电阻  $R$  与导电介质的电阻率  $\rho$  即可。由(2-9-21) 还可看出,  $Q$  与  $\rho$  成正比,因此  $\rho$  的测量精度极为重要。

在二维的电模拟模型中,设导电介质的宽度为  $\delta$ ,那么渗流区域的宽度  $b = \delta \lambda_s$ ,于是单宽流量

$$q = \frac{Q}{b} = \frac{K \rho H_r}{R \delta} \quad (2-9-22)$$

式(2-9-21) 与式(2-9-22) 对层状非均质岩层同样适用。

## 第三章 多孔介质的水动力弥散实验

### § 3.1 水动力弥散现象观察实验

两种易混溶液体相接触时,开始产生一明显的交界面,随后此交界面消失而成为一个过渡带,随着时间的推移,它们的物理性质(例如浓度)的差异逐渐趋向于拉平。所谓的弥散(dispersion),是指在多孔介质液体流动中,成分不同的两种易混液体间的过渡带的发生和发展的现象。

水动力弥散是由于质点的热动能和因流体对流面造成的机械混合产生的,即溶质在孔隙介质中的分子扩散和对流弥散共同作用的结果。

#### 一、分子扩散

##### 1. 原因

分子扩散是物理化学作用的结果,故亦称物理化学弥散。它是由化学势梯度所引起的,而化学势则与浓度有关,即因液体相中所含污染物质的浓度不均一,浓度梯度使得高浓度处的物质向低浓度处运移,以求浓度趋于均一,所以分子扩散作用是一种使地下水系统各部分的浓度均匀化的过程。

##### 2. 仪器、装置

装水的敞口容器一个、示踪剂(红、黑墨水)。

##### 3. 步骤

- (1) 往装水的敞口容器中装入一定体积的水。
- (2) 等水面静止不再发生动荡时,瞬时向水面上某点滴入一滴或几滴示踪剂。
- (3) 观察随着时间  $t$  的变化,示踪剂所占据的范围逐渐向外扩散的现象。

##### 4. 资料分析

根据所观察到的现象作出示踪剂所占据的范围随时间  $t$  的变化图(如图 3-1-1 所示)。

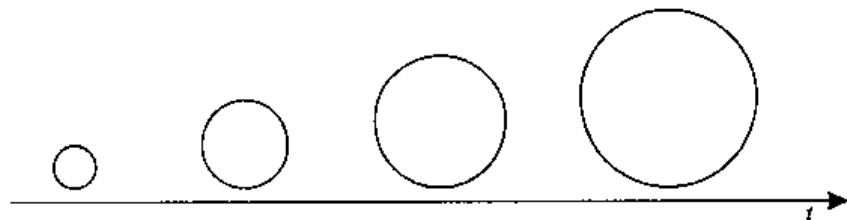


图 3-1-1 示踪剂占据范围随时间变化图

分子扩散现象是经常的每时每刻发生的,不仅存在于静止的流体中,而且在流动的流体中也是存在的,就其本身而言,水动力弥散中的分子扩散亦具有方向性,是向各个方向扩展的。如以管流为例,大致可以分为:

- (1) 纵向分子扩散:在管流内部,沿水流平均方向,可溶污染质的浓度差有逐渐消失的趋



势 (图 3-1-2)

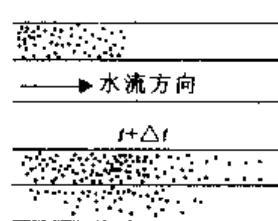
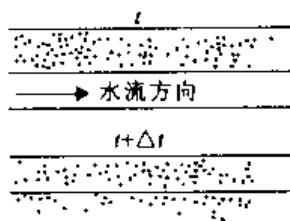
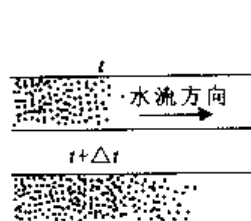


图 3-1-2 纵向分子扩散 图 3-1-3 横向分子扩散 图 3-1-4 纵、横分子扩散

(2) 横向分子扩散: 在两个相邻管之间, 发生可溶污染质的大量迁移, 逐渐消除浓度上的差异。(图 3-1-3)

(3) 实际问题中, 纵、横向分子的扩散效应(图 3-1-4)和逆向分子扩散效应、垂向分子扩散效应往往是同时存在的。

## 二、机械弥散

### 1. 原因

机械弥散主要是纯力学作用的结果, 又称对流弥散。当流体在孔隙介质中运动时, 由于孔隙介质系统的存在, 使得各个点的流速向量与横断面平均流速向量的方向、大小各不相同, 由此造成开始时彼此靠近的示踪剂质点群在流动的过程中不是一律按平均流速运动, 而是不断地向周围扩散开来, 超出了按 Darcy 定律所表达的按平均流速所预期的扩展范围。在沿平均速度方向上和垂直它的方向上都可以看到这种扩展开来的现象, 这种液体通过多孔介质流动时由于速度的不均一所造成的这种特有的物质运移现象称为机械弥散。

### 2. 仪器、装置

见图 3-1-5。

### 3. 步骤

瞬时注入示踪剂:

- (1) 取野外试验场的土样, 装柱。
- (2) 先打开 9 管开关, 使土样用清水饱和, 直到管 3 中有均匀液体流出。
- (3) 瞬时打开 10 管上的开关 1 使示踪剂注入, 立刻关上。
- (4) 间隔一定的时间后, 在高柱仪不同高度处取样, 测定样品中示踪剂的浓度  $c$ , 作出  $c(x)$  曲线。

连续注入示踪剂:

- (1) 取野外试验场的土样, 装柱。
- (2) 先打开 9 管开关, 使土样用清水饱和, 直到管 3 中有均匀液体流出。
- (3) 在  $t_0$  时刻打开 10 管的开关 1 使示踪剂均匀缓慢注入。
- (4) 在不同高度处取样, 分析样品中的浓度, 作出  $c(t)$  曲线。

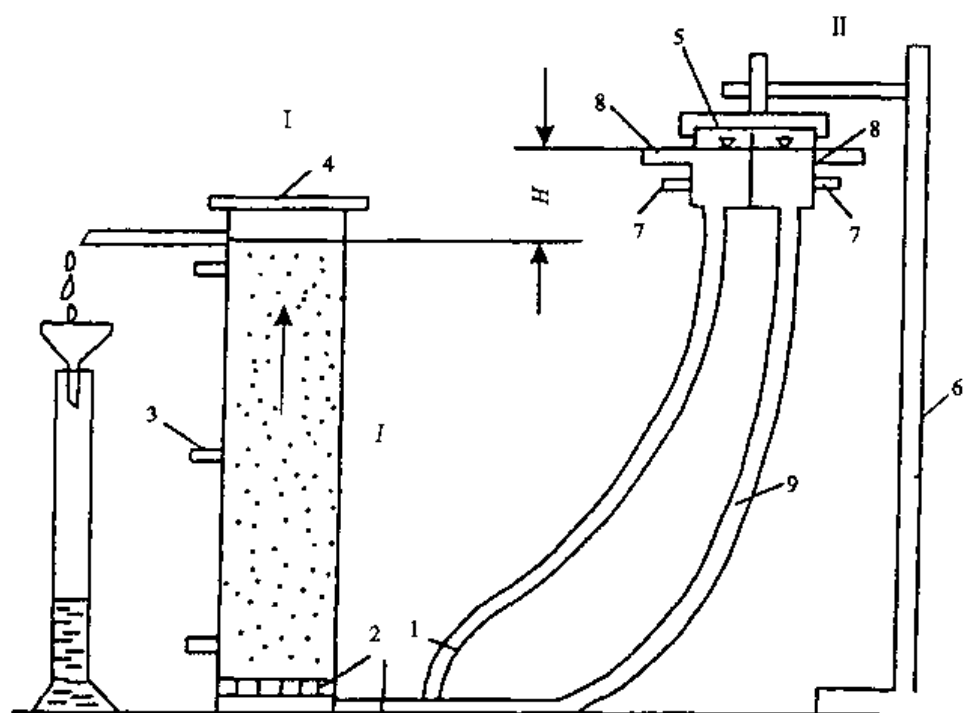
### 4. 资料分析

瞬时注入:

见图 3-1-6。

连续注入:

见图 3-1-7。



I: 放置土样的高柱仪; II: 提供溶液(P)和水(B)的装置;  
1-开关; 2-滤板; 3-取样管; 4-盖; 5-固定水面的装置; 6-架子;  
7-水或溶液的进口; 8-剩余液体的溢流; 9-橡皮管。

图 3-1-5 实验装置图

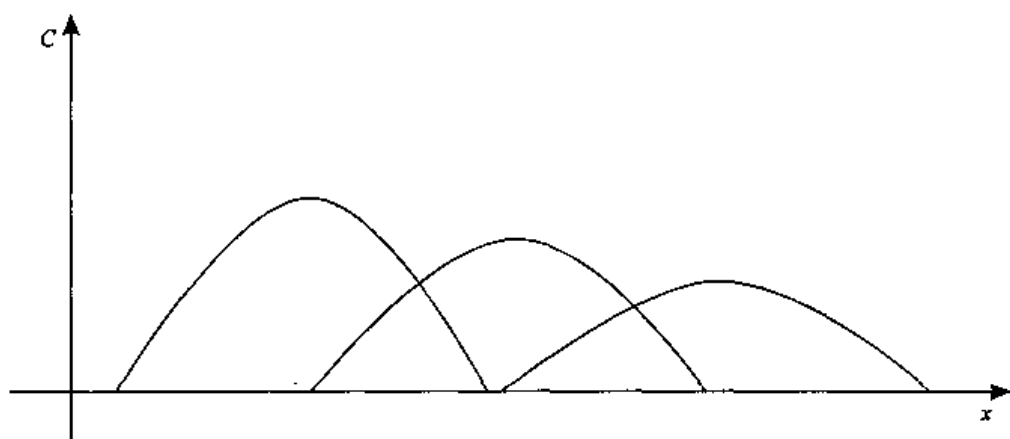


图 3-1-6 不同时刻随着  $x$  的变化示踪剂浓度的变化曲线

上述事实说明存在一种特殊的现象,因为如果不存在这种现象的话,示踪剂应该按水流的平均流速移动,含示踪剂的水和不含示踪剂的水的接触界面应该是陡峻的,突变的,但实际情况如图 3-1-6 所示,不同时刻示踪剂的浓度分布曲线并不存在陡峻的突变界面,而是具有过渡带,且过渡带的宽度随时间的推移而增加。在连续注入的情况下,如图 3-1-7 所示,如果不存在弥散现象的话,曲线应出现虚线所示形式,即有一个以实际平均流速移动的直立峰而。出现这种情况是由以下几种情况存在时造成的:

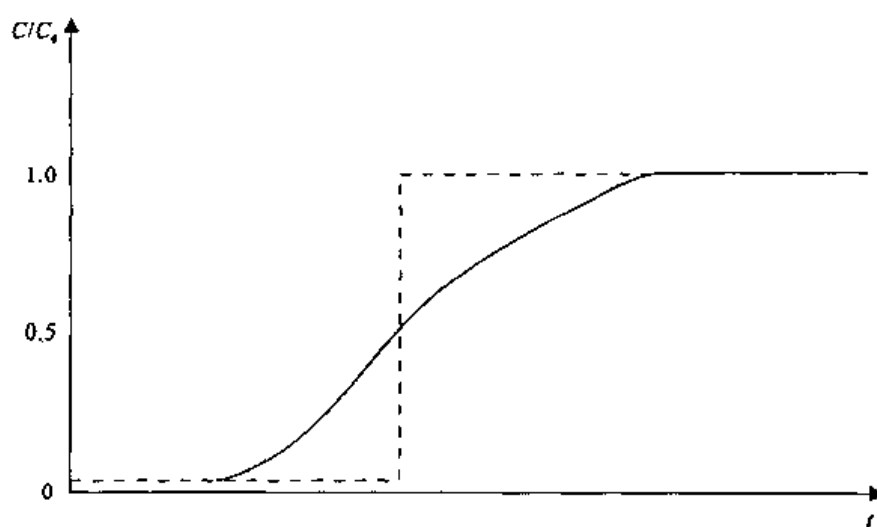
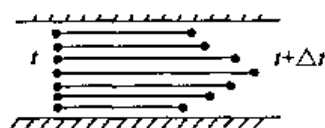


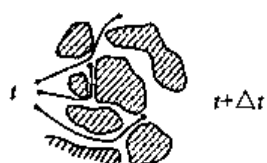
图 3-1-7 同一高度随时间的变化示踪剂浓度的变化曲线



图a 对流扩散作用



图b 对流弥散作用



图c 对流弥散作用



图d 对流扩散作用

图 3-1-8

(1) 自然界的各种流体,具有一定的粘滞性,它在多孔介质中运动时,表现为靠近颗粒介质表面速度缓慢,而靠近孔隙中心速度最快,因此在流体中产生了速度梯度。如图 3-1-8 中 a 所示。

(2) 由于颗粒孔隙大小不同,使流体流动通道口径不同,引起各通道轴的最大流速的差异,造成沿不同孔隙运动的流体产生速度差。如图 3-1-8 中 b 所示。

(3) 由于流体在孔隙质点中流动, 受到固体颗粒的阻挡, 造成绕行, 使得速度有变化, 流线相对流动方向产生起伏, 即流动方向流线产生起伏。如图 3-1-8 中 c、d 所示。

## § 3.2 弥散系数测定实验

### 一、一维水质弥散

#### 1. 实验原理

试验流场为均质不可压缩的稳定的一维流场, 试验装置相当于承压水, 试验水流初始浓度为零, 渗流为定水头补给的一维弥散。

当一定浓度连续注入时解析解公式为:

$$C_R = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{P}{4t_R} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - t_R) \right] + \exp(P) \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{P}{4t_R} \right)^{\frac{1}{2}} (1 + t_R) \right] \right\} \quad (3-2-1)$$

$$t_R = \frac{\mu l}{x} \quad (3-2-2)$$

$$P = \frac{vX}{D} \quad (3-2-3)$$

式中:  $C$ :  $t$  时刻计算点的浓度;

$C_0$ : 连续注入示踪剂的浓度;

$X$ : 计算点的坐标;

$t$ : 时间;

$D$ : 弥散系数 ( $\text{m}^2/\text{d}$ );

$v$ : 地下水的实际流速;

$\operatorname{erfc}(y)$ : 余误差函数

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-z^2} dz;$$

$\operatorname{erf}(y)$ : 误差函数

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz;$$

当  $X$  较大时, 第二项的值与第一项相比非常小, 可以忽略, 可得近似式:

$$C_R = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{P}{4t_R} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - t_R) \right] \quad (3-2-4)$$

当瞬时注入示踪剂时, 其计算公式为:

$$C_R = \frac{C}{C_{max}} = \frac{K}{\sqrt{t_R}} \exp \left[ -\frac{P}{4t_R} (1 - t_R)^2 \right] \quad (3-2-5)$$

式中:  $C$ :  $t$  时刻计算点的浓度;

$C_{max}$ : 观测井的浓度峰值;

$$K = (t_{Rmax})^{\frac{1}{2}} \exp \left[ \frac{P}{4t_{Rmax}} (1 - t_{Rmax})^2 \right]$$

$t_{Rmax} = (1 + p^{-2})^{\frac{1}{2}} - p^{-1}$  峰值到达的时间, 其它符号意义同上。

利用以上三式可以绘制  $C_R \sim t_R$  理论曲线。如图 3-2-1 所示。

## 2. 实验装置

实验装置包括装样筒、供水瓶、电导率仪、调节水位箱和测压管,如图 3-2-2 所示。

装样筒长 1.2m,直径为 14.5cm 的有机玻璃圆筒。上下有过滤板,两过滤板之间的长度为 90cm。筒的一侧有 7 个测孔,可安装测压管观测各点的水头。另一侧有 9 个圆孔,孔距 10cm,用于安装电极,测定介质中示踪剂的电导率值(即浓度值)。因地下水的流速一般较小(即供水量不大),可采用两个马氏瓶供水,一个装清水,用于饱和土样、冲洗土样用。另一个装示踪剂用于实验。

关闭阀门 4,打开阀门 5,示踪剂进入试筒中试验开始。试验时马氏瓶中的出气管上端开口,底端为出气部位,底端始终为一个大气压,可保持定水头。

试验中观测流体中浓度的仪器为电导率仪,通过测定流体的电导率就可知道流体的浓度。电导仪一般有三种电极,根据不同的浓度可采用不同的电极。

## 3. 实验步骤

(1)装样:为了造成与天然相同的模拟条件,根据试样的湿容重和试筒的体积计算出所需的试样重量,经过分层捣实装入筒内,可造成容重与天然条件下相同。装样同时安装电极。

(2)饱和试样:把清水瓶与试样筒底部的出水口相联,打开阀门由下而上充水,以便使试样中的空气完全排出,保证试验资料的精度。当完全饱和后,把供水瓶按图 3-2-2 所示的方法联接,从上向下充水。

(3)关闭阀门 4 和阀门 14,用胶管把试管顶部的水抽出,然后打开阀门 5,用有示踪剂的水充满。

(4)用电导率仪测定各测孔的初始电导率。

(5)测量:打开阀门 14,使水由上而下流动,从开阀门的时刻计时,每隔 1 分钟用电导率仪测量一次各测孔的电导率值,并把结果记在表 3-2-1 中。对每个孔来说,从电导率值开始变化,每隔 1 分钟测一次,直到达到最大值为止。

## 4. 资料整理

(1)计算  $C/C_0$  值:把计算结果填入表 3-2-2 中。 $C_0$  值为示踪剂的初始浓度,应是定值。试验中电极埋在介质中,两极间进入的介质粗细不一样,多少不一样,因而测得的电导率初值不一样,电导率的最大值也不同,在计算  $C/C_0$  值时,要用每个孔测出的最大值作为  $C_0$ ,计算出  $C/C_0$  值。

(2)绘  $C/C_0 \sim t$  曲线(在一般坐标和半对数坐标中分别作图:一般坐标曲线图见图 3-2-1。

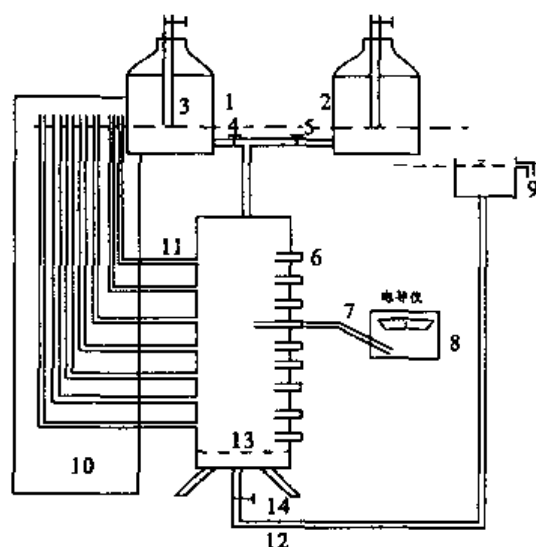


图 3-2-2 实验装置图

表 3-2-1 电导率值记录表

测 值 孔号	时间 (min)	初值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	.....
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												

表 3-2-2  $C/C_0$  计算结果表

$C/C_0$ 孔号	时间 (min)	初值	1	2	3	4	5	6	7	.....
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										

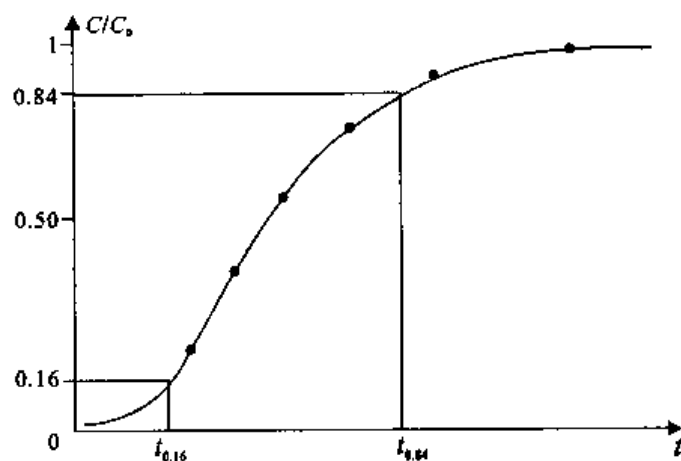


图 3-2-1

(3)用一般坐标曲线求参数。

在图中找出  $C/C_0$  值等于 0.84 和 0.16 所对应的时间  $t_{0.84}$  和  $t_{0.16}$ ,按下式计算参数  $D$

$$D = \frac{1}{8} \left[ \frac{X - vt_{0.16}}{\sqrt{t_{0.16}}} - \frac{X - vt_{0.84}}{\sqrt{t_{0.84}}} \right] \quad (3-2-6)$$

式中:  $D$ : 弥散系数,  $m^2/d$ ;

$X$ : 计算点的坐标;

$v$ : 渗流的实际速度。

## 二、二维水质弥散

### 1. 实验原理

一维流场中瞬时注入示踪剂的二维弥散问题的解析解:

$$C(x, y, t) = \frac{m/n}{4\pi t \sqrt{D_L D_T}} \exp \left\{ -\frac{(X - vt)^2}{4D_L vt} - \frac{y^2}{4D_T vt} \right\}$$

若忽略分子扩散,并以  $D_L = \alpha_L v$ ,  $D_T = \alpha_T v$  代入解析解中便得到:

$$C(x, y, t) = \frac{m/n}{4\pi vt \sqrt{\alpha_L \alpha_T}} \exp \left\{ -\frac{(X - vt)^2}{4\alpha_L v^2 t} - \frac{y^2}{4\alpha_T v^2 t} \right\} \quad (3-2-7)$$

若引入下列无量纲变量:

$$t_R = (vt)/\alpha_L \quad (3-2-8)$$

$$a = (X^2/\alpha_L + y^2/\alpha_T)^{\frac{1}{2}} \quad (3-2-9)$$

$$C_R = C/C_{max}$$

$$K = t_{Rmax} \exp \{ (a^2 + t_{Rmax}^2)/4t_{Rmax} \}$$

$$t_{Rmax} = (a^2 + 4)^{\frac{1}{2}} - 2$$

并代入式(3-2-5)中,得:

$$C_R(a, t_R) = K t_R^{-1} \cdot \exp \{ -[a^2 + t_R^2]/4t_R \} \quad (3-2-10)$$

$$\text{设 } W = t_R^{-1} \cdot \exp \{ -[a^2 + t_R^2]/4t_R \}$$

$$\text{代入式(3-2-10)得: } C_R = KW \quad (3-2-11)$$

$$\text{则有: } C_R = E(a, t_R) \quad (3-2-12)$$

自式(3-2-8)得:

$$t = (\alpha_L/v) \cdot t_R \quad (3-2-13)$$

对式(3-2-12)、式(3-2-13)两边取对数得:

$$\lg R = e(a, t_R)$$

$$\lg t = \lg(\alpha_L/v) + \lg t_R$$

在半对数坐标纸上,做实测曲线  $C_R \sim \lg t$ , 和理论曲线  $C_R \sim \lg t_R$ , 用曲线法求得配线值  $a$  和配线点的坐标  $(C_R/t_R)$  和  $(C_R, t)$ 。将  $a$  值代入式(3-2-9), 得:

$$\alpha_L = X_i/a_i \quad (3-2-14)$$

$$\alpha_T = y_j^2 / [a_L(a_j^2 - X_j^2/\alpha_L)] \quad (3-2-15)$$

式中  $X_i$  为位于主流向上( $y=0$ )的观测井( $i$ )的  $X$  轴坐标,  $X_i, Y_i$  为偏离主流向上( $y \neq 0$ )的观测井( $j$ )的坐标;  $a_i, a_j$  分别为  $i, j$  两井的实测曲线  $(C_R \sim \lg t)$  与理论曲线  $(C_R \sim \lg t_R)$  的配线值。

首先把  $X_i$  和  $a_i$  代入式(3-2-14),求得  $\alpha_L$ ;然后再把  $\alpha_L$  和  $y_j, a_j$  代入式(3-2-15),可求得  $\alpha_T$ 。

最后把  $t_R, t_j$  和  $\alpha_L$  代入式(3-2-8),可求得地下水实际速度的分布。

式中: $C$ —示踪剂浓度[ $M/L$ ];

$v$ —地下水平均实际速度[ $L/T$ ];

$n$ —含水层有效孔隙度;

$m$ —单位厚度含水层中注入示踪剂的质量[ $M$ ];

$\alpha_L$ —纵向弥散度[ $L$ ];

$\alpha_T$ —横向弥散度[ $L^2/T$ ];

$D_L$ —纵向弥散系数[ $L^2/T$ ];

$D_T$ —横向弥散系数[ $L^2/T$ ];

$t$ —时间[ $T$ ]

## 2. 试验井组设计与施工

在一般情况下,即使地下水流速很小弥散角也很少有大于  $15^\circ$  的。因此,观测孔除少数主流向上布置外,一般都是沿着地下水主流向的两侧与主流向夹角  $7^\circ \sim 8^\circ$  方向上布置。这可以用较少的观测孔,获得不同规模条件下的  $c \sim t$  曲线观测值。

在钻孔施工中,应分两步进行:首先施工主孔和主流向两侧的两个孔,然后测出三个孔的水位值和标高,用三点法校正初测的地下水流向,再根据校正的地下水流向进行其它孔施工,按其水位值再校正一次地下水流向。在此基础上进行最后观测孔施工,按此步骤进行孔组施工,井位布置基本上可以满足设计要求。

在钻孔施工过程中,还要注意到钻孔质量,特别是滤水管类型、规格选用,滤水孔尺寸确定;下管、填砾、止水、洗井工艺过程的实施,都应严格执行设计要求。

## 3. 示踪剂选择及注入方式确定

示踪剂的注入方式有连续注入和瞬时注入两种,不同的注入方式所导出的解析解也不同。由于连续注入需要示踪剂溶液体积大,用量多,投放时间长,不但会引起地下水物理性质(密度、粘度)的改变,而且流场性质也不好控制。因此,一般情况下很少采用连续注入方式。

示踪剂的选择,必须满足如下要求:示踪剂应是无毒的或者毒性很小,其试验浓度不会危害人体健康;示踪剂和地下水溶混后,在要求时间、距离内,保持化学稳定性,并且不会改变地下水的物理性质、渗透速度及流向;示踪剂的投放和监测所需仪器设备要简单,操作方便。

## 4. 投源位置确定

一般靠井孔地层柱状图而定。示踪剂一定要投放在目的层之中。为防止投源差错,在正式投源前,应在水位以下的整个深度之中投放微量的示踪剂溶液(高于本底值  $10 \sim 15$  倍),充分搅拌均匀后,密切观测主孔中各层位浓度变化差异。一般来说,若井内无垂直水流,则投入井中的示踪剂,被水平流入井内的地下水所稀释。在地下水流速较快的部位,浓度稀释较快。反之,流速较慢。根据示踪剂浓度这一变化资料,就可以得到各层位地下水流速分布,再结合钻孔柱状图,则可较准确确定投源位置。

## 5. 地下水的流速测定

根据投放井中浓度(示踪剂的计数率,如电导率,  $\gamma$  值等)随时间变化的资料,来确定各层位地下水流速分布,即计算中  $d$  为投放井内径,  $\alpha$  为与井壁过滤器结构有关的系数。



## 6. 示踪溶液浓度变化监测

示踪剂在主孔投放后,就要严密注视其随时间的变化规律。先注意观测主孔。然后根据主孔观测值获得的各层位地下水流速值,估计示踪晕到达各孔的时间。对每一个观测孔要注意每个时刻的取值。一是示踪晕前缘到达的时间;二是峰值到达时间。这两个数据对弥散实验结果影响较大,因此在示踪前缘和峰值将要到来之前,要增加观测频率,进行严密监测。

示踪剂浓度观测有两种方式:取样测量或就地测量。前者需要理想的定深取样器,在实际应用中多不采用此方法,而用就地测量法。

一般常用电导率仪和放射性同位素  $I^{131}$  示踪仪对溶液和  $I^{131}$  溶液示踪剂进行就地测量。

7. 已知河北某地地下水水质弥散试验孔组布置如图 3-2-3 所示。

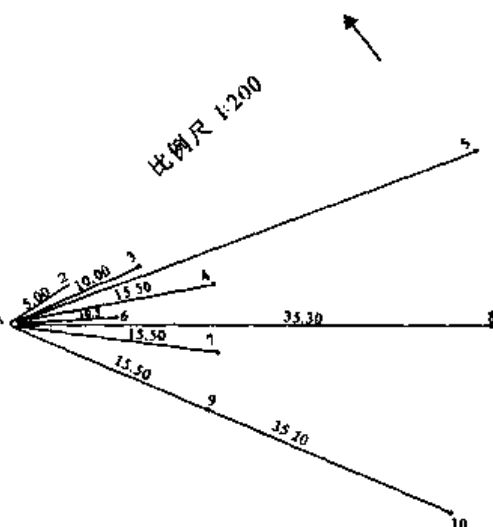


图 3-2-3 试验孔组布置图

1 号井为投放孔,其余为观测孔,井深为 40m 左右,含水层厚度 16m,岩性为砂砾石。

7 号位于主流向上,示踪剂为  $I^{131}$ ,它不被含水层介质所吸附。投源方式:瞬时注入,分别在 22.5m 与 28m 处进行两次投放,共 40 毫居里,之后迅速搅拌。

通过投放孔(1 井)示踪剂浓度衰减资料(表 3-2-3)可得到地下水的流速。

表 3-2-3

测点位置	测量时间和强度											备注
25m	时间	1986 年 4 月 27 日 11:52	12:42	13:42	14:52	16:29	20:30	4 月 28 日 24:53	5:52	9:05	4:29	1 号井(主井)投源时间 1986 年 4 月 27 日 11:50
	强度	22500	20000	5000	2500	1200	500	250	110	84	52	
	时间	4 月 27 日	15:05	16:16	17:32	18:47	20:39	21:42	22:43	23:42		
	强度		9	11	13	16	22	23	25	27		
	时间	4 月 28 日	0:43	1:43	3:11	5:11	6:20	7:00	8:52	9:58		
	强度		28	30	32	33	34	35	31	30		
	时间	4 月 28 日	11:08	12:16	13:29	14:39	16:32	18:24	20:30	23:25		
	强度		30	26	26	26	22	22	19			
	时间	4 月 29 日	2:15	6:45	9:25	1:31	13:26	15:25	17:19	19:22		
	强度		18	16	15	16	15	15	13	14		
	时间		23:18	1:18	3:18	5:18	7:18	9:18	11:18	12:18	15:18	
	强度		14	14	14	14	14	12	12	12	12	

通过 6 号、7 号观测孔示踪剂强度变化数据表(3-2-4)处理,可求出  $\alpha_L$  和  $\alpha_T$ 。实验在 7 井和 6 井都获得了弥散曲线。两井距主井分别为 7.15m 和 15.50m。

表 3-2-4

测点位置	测量时间和强度											备 注
25m	观测时间	4 月 27 日 15:10	15:37	16:12	17:10	18:10	19:10	20:10	21:10	22:17	23:02	7 号观测孔
	累积时间	4	4.37	5	6	7	8	9	10	11	12	
	强度	55	80	98	160	170	215	225	235	258	250	
	观测时间	4 月 28 日 24:04	2:00	4:00	6:02	8:02	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	
	累积时间	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	
	强度	205	200	156	151	138	128	115	110	102	98	
	观测时间	23:43	4 月 29 日 3:00	7:00	9:00	13:00	17:00	20:00	23:00	4 月 30 日 5:45	18:00	
	累积时间	36	40	44	46	51	55	58	61	68	71	
	强度	87	84	50	50	76	76	73	71	69	69	

试求纵、横弥散度  $\alpha_L$ 、 $\alpha_T$  和地下水流速  $v$ 。

### 三、单井二维水质弥散

#### 1. 实验原理

在地下水一维流场中,示踪剂的二维弥散的解:

$$C(x, y, t) = \frac{m/n}{4\pi vt \sqrt{\alpha_L \alpha_T}} \exp \left\{ -\frac{(X - vt)^2}{4\alpha_L v^2 t} - \frac{y^2}{4\alpha_T v^2 t} \right\} \quad (3-2-16)$$

令  $x \rightarrow 0, y \rightarrow 0$  (即单井水质弥散) 代入上式:

$$C(t) = \frac{m/n}{4\pi vt \sqrt{\alpha_L \alpha_T}} \exp \left( -\frac{t}{4\alpha_L} \right) \quad (3-2-17)$$

利用式(5-3-2)可得:

$$\alpha_L = \frac{t_2 - t_1}{4 \ln \left[ \frac{C(t_1)t_2}{C(t_2)t_1} \right]} \quad (3-2-18)$$

$$\begin{aligned} \alpha_T &= \left[ \frac{m/n}{4\pi vt C(t_1)} \cdot \exp \left( -\frac{t_1}{4\alpha_L} \right) \right]^2 / \alpha_L \\ &= \left[ \frac{m}{4\pi (KI) t C(t_1)} \cdot \exp \left( -\frac{t_1}{4\alpha_L} \right) \right]^2 / \alpha_L \end{aligned} \quad (3-2-19)$$

式中:  $K$ —含水层渗透系数 $[L/T]$

$I$ —含水层的水力梯度;

其它符号同前

## 2. 试验方法

试验前,要测定试验井水中示踪剂的本底浓度,然后,将一定浓度的示踪剂( $\text{NaCl}$  溶液或  $^{131}\text{I}$  溶液)瞬时注入井中,立即用投源器上、下拉动,使其溶混均匀,按一定的时间间隔取样或用电导率仪、放射性同位素示踪剂,测其浓度,观测累积时间为 10min、30min、60min、120min、180min、240min、320min……试验数据记入表 3-2-5,并绘制  $C(t) \sim t$  关系曲线。最后用单井水质弥散公式,计算  $\alpha_L$  和  $\alpha_T$ 。

表 3-2-5

测点位置	测量时间和强度										备 注
	时间 (min)										
	强度										
	时间 (min)										
	强度										

## 3. 作业要求

- (1)请利用表 3-2-3 中的 1 号井(主井),水质弥散观测数据计算弥散度  $\alpha_L$  和  $\alpha_T$ 。
- (2)利用室内弥散试验装置,测定弥散度。

# § 3.3 吸附实验

在物理化学及土壤学中研究吸附等温线及分配系数  $\beta$  时,一般采用所谓静态实验测定法,即用一定量的吸附剂或土样与某组分初始浓度为  $C_0$  的一定体积溶液相互作用,并测得其平衡时浓度  $C_p$ ,可根据溶液中该组分的减少情况计算土样上吸附量及吸附系数,用不同的初始浓度  $C_0$  做一系列实验,即可得到吸附等温线。

已有资料证明,静态实验的结果比渗透条件下实验结果偏高,所以本次实验我们采用所谓的均衡法研究土样的平衡吸附作用。

亦可用此装置研究地下水渗透时某组分自土样解吸作用。为此,用蒸馏水或天然地下水淋滤饱和了某种组分的土样,直到  $C_i = 0$  时为止,算出该组分的总吸附量与淋出量之差,以此来表示解吸程度。

## 一、实验要求

1. 为了提高实验精度,最好采用几个土柱做平行实验。
2. 土柱与有机玻璃(或钢管)圆筒接合的要紧密,对于扰动土样装填,要考虑土的天然情

况下的容重。

3. 对于原状土样来说,应考虑注入水流是水平还是垂直渗透问题。取自包气带的试样一般采用垂直渗透,取自含水层的土样,应采用水平渗透。

4. 对于极易溶于水,又非常稳定的离子,甚至可做示踪剂的物质,含水介质对它们的吸附作用更是微弱,可取  $R_d = 1.0$ ;对于在实验中非常不稳定,易发生化学变化的物质,所得到的  $C \sim t$  曲线无一定的规律性,故不能按下述方法确定  $R_d$ 。

## 二、仪器、装置

吸附实验装置见图 3-3-1。

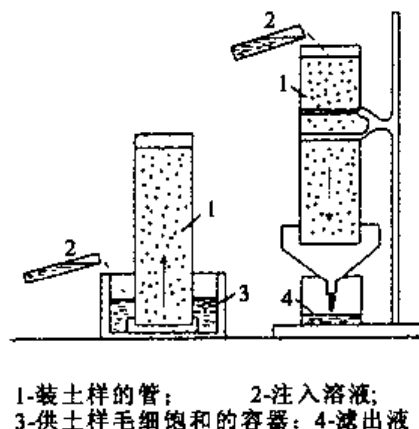


图 3-3-1 吸附实验装置示意图

## 三、步骤

1. 在实验场地取原状土样装入土样管 1,土样及管内壁不能有缝隙。土样的初始湿度及其容重必须知道,管底应透水。

2. 把初始浓度为  $C_0$  的一定体积的溶液缓缓地注入容器 3,以毛细上升的形式饱和样品,要避免溶液自容器 3 的液面及样品表面蒸发。

3. 测定饱和土样的溶液体积,其精度达 1% ~ 5% (对土样孔隙体积而言)。

4. 土样饱和后,将土样管装置于面定架上,慢慢一滴滴地使溶液从上而下渗过原状土,底部装一过滤器,加一个漏斗,收集滤出液,并测定其浓度  $C_i$ 。

5. 直到  $C_i = C_0$  时为止,实验结束。

## 四、资料分析

吸附因子又称为阻滞因子,含水介质吸附作用的存在,对地下水中溶质的弥散起到了一种阻滞作用。吸附因子是一个描述吸附作用强弱的参数。其表达式:

$$R_d = 1 + \frac{1-n}{n}\beta \quad (3-3-1)$$

式中:  $R_d$ — 吸附因子(阻滞因子);

$n$ — 含水层孔隙度;

$\beta$ — 注入含水介质中的溶质浓度与流出含水介质浓度之比值。

为了确定含水层吸附能力的大小,需在含水层土柱中进行吸附能力实验。

将含有一定浓度  $C_0$  的某种离子或某污染质的水,自土柱顶端连续注入,在土柱底端连续排放,每隔一定时间在底部排放口处采取水样,立即进行化学分析,测定某种离子或污染质的浓度,直到下端流出的水溶液的浓度与注入的水溶液浓度相等时为止。

由实验资料得知,浓度与时间变化曲线有明显的规律。如图 3-3-2 所示。

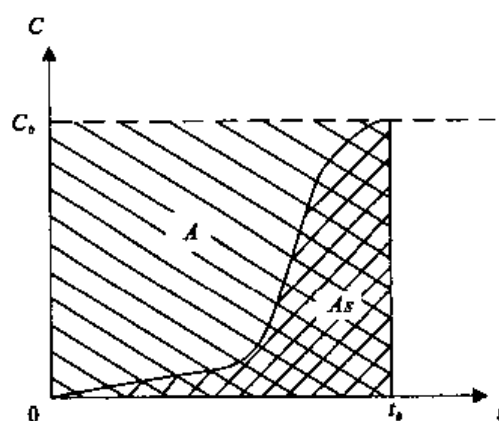


图 3-3-2

在  $t = t_0$  时  $C \sim t$  曲线开始稳定于注入的浓度  $C_0$ , 与  $t$  轴围成的面积为  $A_s$ ,  $C_0 \sim t$  曲线与轴围成的面积为  $A$  则定义:

$$\beta = \frac{A}{A_s} \quad (3-3-2)$$

其中  $A_s$  可采用梯形积分公式分段计算。 $C \sim t$  曲线开始上升越缓慢,表明含水介质吸附能力越大,这时  $A_s$  值相对越小,则  $\beta$  值、 $R_d$  值就越大,吸附能力也越大;反之,如果曲线开始上升很快,则说明吸附能力较弱,这时  $A_s$  值相对较大, $\beta$  值和  $R_d$  值较小,吸附能力较弱。

由此可见,按式(3-3-1)和式(3-3-2)定义所求出的  $R_d$  值能够反映含水层吸附作用的强弱。

## 六、思考题

试分析静态实验的结果比渗透条件下实验结果偏高的原因。

## 第四章 环境水文地球化学实验

### § 4.1 岩溶水中碳酸平衡

在天然水(地表水、地下水和大气降水)中、轻度污染的工业废水和生活污水中及人体之血液中,均普遍存在着各种形态的碳酸化合物。它们的存在不仅对外来的酸碱具有一定的缓冲能力,而且亦是决定水质 pH 值的重要因素。水中碳酸化合物主要来源于:(1)大气中二氧化碳的溶解;(2)岩土中碳酸盐和重碳酸盐矿物的溶滤;(3)水中动植物新陈代谢及水中有机生物残体的氧化等,它们综合构成了水中碳酸物质的总量。

#### 一、各类碳酸的存在形态

二氧化碳溶解于水的平衡



碳酸的离解平衡



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.12 \times 10^{-7} \quad (4-1-3)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.62 \times 10^{-11} \quad (4-1-5)$$

二氧化碳溶于水的各级综合平衡式为:



如果水中各类碳酸物质之总量以  $c$  表示,则

$$c = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4-1-6)$$

由(4-1-6)式可知,若  $c$  值一定,在达到平衡时,三种类型的碳酸含量应有一定的比例。而且此种比例仅取决于溶液的氢离子浓度。如果  $\text{H}^+$  离子浓度增大,即 pH 值降低时,则平衡左移,游离碳酸增多;反之, $\text{H}^+$  离子浓度减少,即 pH 值升高时,则平衡右移,重碳酸盐和碳酸盐依次增多。故不同的碳酸种类随  $\text{H}^+$  离子浓度变化的平衡常在 pH 值 4.0~12.3 间变化。当在酸性条件( $\text{pH} < 4.4$ )时溶液中只有  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ;当溶液逐步升高至  $\text{pH} = 4.4 \sim 6.4$  时, $\text{H}_2\text{CO}_3$  逐步减少, $\text{HCO}_3^-$  逐步升高,达  $\text{pH} = 6.4$  时, $\text{H}_2\text{CO}_3$  与  $\text{HCO}_3^-$  各占 50%;当 pH 继续增至 8.4~10.3 时,水中的  $\text{HCO}_3^-$  离子则占绝对优势;当 pH 再继续升高至 8.4~10.3 时, $\text{HCO}_3^-$  离子减少而  $\text{CO}_3^{2-}$  剧增;达  $\text{pH} = 10.3$  时, $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  各占 50%;当溶液 pH 值再继续升高至 10.3~12.3 时, $\text{HCO}_3^-$  离子减少,而  $\text{CO}_3^{2-}$  增高,当  $\text{pH} > 12.3$  时,溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  离子则占绝对优势。由此可见,三种碳酸形态在平衡时的百分比与溶液 pH 值有着完全相对应的关系,如图

1 所示。

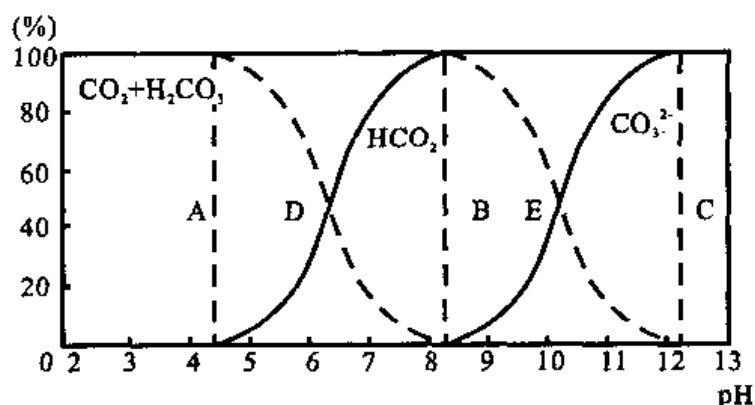


图 4-1-1 碳酸种类与水的 pH 值的关系

## 二、碳酸平衡图中各特征点 pH 值的近似计算

设已知溶液中  $c = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

1. 只有  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$  存在的 a 点, pH 值根据(3)式计算:

$$[\text{H}]^+ = (c \cdot k_1)^{1/2} = (2.0 \times 10^{-3} \times 4.12 \times 10^{-7})^{0.5} \\ = 2.87 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.54$$

2.  $\text{HCO}_3^-$  占绝对优势的 b 点 pH 值的近似计算

$$[\text{H}]^+ = k_1 \cdot k_2$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} (pk_1 + pk_2) = \frac{1}{2} (6.38 + 10.25) = 8.32$$

3.  $\text{CO}_3^{2-}$  占绝对优势的 c 点 pH 值的近似计算

$$\text{pH} = 8.32 + (8.32 - 4.54) = 12.10$$

4.  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$  时的 d 点 pH 值的计算

$$\text{pH} = pK_1 + \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 6.38$$

5.  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$  时的 e 点 pH 值的计算

$$\text{pH} = pk_2 + \lg[\text{CO}_3^{2-}] - \lg[\text{HCO}_3^-] = 10.25$$

由上述近似计算可知,在这些特征点中最有意义的是 b 点 ( $\text{pH} = 8.32$ ),若溶液的 pH 值低于 b 点的 pH 值时,可以认为溶液  $\text{CO}_3^{2-}$  含量极微,水中只有  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$ ;若溶液 pH 值大于 b 点的 pH 值时,溶液中的  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  可忽略不计,水中只有  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子存在。由此可知,在  $\text{pH} = 6.5 \sim 8.5$  的天然水中是以  $\text{HCO}_3^-$  离子占优势的。

## 三、碳酸平衡时各特征点碳酸组分的测定

### 1. 原理

碳酸平衡时各碳酸形态随 pH 值的变化而变化。因此不同的指示剂指示各特征点及其附近的 pH 值并测定其碱度,则可确定该点在碳酸平衡时的变异,并据此绘出原水在不同 pH 值

的碳酸平衡时各类碳酸含量的变化曲线,则可解释在不同 pH 条件下三类碳酸含量变化的比例关系。

## 2. 仪器与试剂

- 2.1 200mL 三角瓶和带有玻璃管的橡皮塞各三个;
- 2.2 25.00mL 的酸式滴管一支;
- 2.3 1.0mol/L 氢氧化钠溶液;
- 2.4 0.05mol/L 盐酸标准溶液;
- 2.5 0.1% 的 1、3、5-三硝基苯乙醇溶液(pH12.2 无色~pH14.0 橙色)或 2、4、6-三硝基甲苯 0.1% 的乙醇溶液(pH11.5 无色~pH13.2 橙色);
- 2.6 0.1% 百里酚酞(麝香草酚酞)的乙醇溶液(pH9.4 无色~pH10.6 蓝色);
- 2.7 酚酞溶液(0.1g 酚酞溶于 60mL 乙醇中,用蒸馏水稀释至 100mL),(pH8.2 无色~pH10 红色);
- 2.8 邻-硝基苯酚溶液(0.1g 溶于 100mL 的 40% 乙醇中),(pH5 无色~pH7.0 黄色);
- 2.9 甲基橙溶液 0.1g 溶于 100mL 蒸馏水中(pH3.0 红色~pH4.4 橙黄)。

## 3. 实验步骤

3.1 准确各取 50.00mL 水样分置于三个三角瓶中,立即以中穿有玻璃管的橡皮塞盖好,并编记顺序号。

3.2 水样总碱度的测定:取 1 号三角瓶并立即加入 2 滴甲基橙指示剂,以盐酸标准溶液滴定至溶液呈浅橙色。记录消耗之标准盐酸溶液体积  $V_0$ ,计算原水样总碱度值。

### 3.3 不同 pH 值时的各种碱度的测定:

3.3.1 取 2 号三角瓶,立即加入 1、3、5-三硝基苯 5 滴,滴加 1.0mol/L 氢氧化钠溶液至溶液呈橙色(pH=13~14),立即加盖以标准盐酸溶液滴定至溶液呈浅橙色(勿要橙色完全消失,pH=12.3~12.4),记录消耗的标准盐酸溶液体积  $V_1$ ,计算水样之碱度值。

3.3.2 在 3.3.1 滴定完毕的浅橙色溶液中,迅速加入 4 滴百里酚酞,立即加盖并用盐酸标准溶液滴定至溶液蓝色稍退(pH=10.3~10.4),记录消耗的盐酸标准溶液体积  $V_2$ ,计算水样之碱度。

3.3.3 在 3.3.2 滴定完毕的淡蓝色溶液中,迅速加入酚酞指示剂 4 滴,立即加盖并以盐酸标准溶液滴定至溶液呈浅红色(pH=8.4),记录消耗之标准盐酸溶液体积  $V_3$ ,计算水样之碱度。

3.3.4 在 3.3.3 滴定完毕的浅红色溶液中,迅速加入 10 滴邻-硝基苯酚,立即加盖以盐酸标准溶液滴定至溶液黄色稍退(pH=6.4),记录消耗标准盐酸溶液体积  $V_4$ ,计算水样之碱度。

3.3.5 在 3.3.4 滴定完毕的浅黄色溶液中,迅速加入甲基橙指示剂 2 滴,立即加盖以标准盐酸溶液滴定至呈浅橙色溶液(pH=4.4),记录消耗标准溶液之体积  $V_5$ ,计算水样之碱度。

如上述实验步骤中有误,可用后备的 3 号水样退工。

## 4. 计算与绘图

### 4.1 碱度计算:

#### 4.1.1 水样的总碱度



$$\text{总碱度}(\text{CaCO}_3, \text{mg/L}) = \frac{M \times V_0 \times 100.09}{2} \times 1000$$

#### 4.1.2 氢氧根碱度

$$\text{OH}^- (\text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 17.01}{V} \times 1000$$

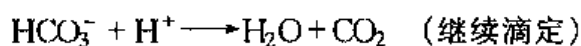
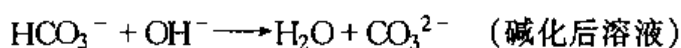
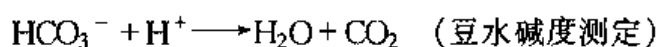
#### 4.1.3 碳酸根碱度

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{M \times (V_2 + V_3) \times 60.01}{V} \times 1000$$

#### 4.1.4 重碳酸根碱度

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L}) = \frac{M \times (V_4 + V_5) \times 61.02}{V} \times 1000$$

### 4.2 原水中总碱度测定



### 4.3 碳酸组分含量与 pH 值关系图的绘制

$$\therefore V_0 = V_2 + V_3 = V_4 + V_5$$

$\therefore V_2 + V_3$  表示  $\text{CO}_3^{2-}$  被滴定消耗的标准盐酸溶液体积;  $V_4 + V_5$  则表示  $\text{HCO}_3^-$  被滴定消耗的标准盐酸溶液体积,其除以 2 则为两种组分各占 50% 之处。以  $\text{HCO}_3^-$  含量 (mg/L) 为纵坐标, pH 值为横坐标绘制碳酸种类与 pH 值关系图。

### 5. 注意事项

5.1 取样必须加盖密封三角瓶,以防大气中  $\text{CO}_2$  干扰测定;

5.2 测定如图 1 所示。测定中行动必须迅速,各步终点判别应准确,以免造成大的误差。

## § 4.2 粘土矿物的交换吸附作用

离子交换吸附作用,在天然界的固、液、气态物质中,在生物体内广泛进行着。天然水与其周围介质之间进行的上述作用尤为显明,因此以元素的迁移与富集的观点来研究离子的交换吸附作用就显得更有意义。

### 一、概述

在介面化学平衡的研究中,最常见的是固体吸附作用。它不仅在工程上可作为一种分离操作过程,在水质处理中亦常用来分离水中的有害物质。而且在风化地壳中天然形成的固体吸附剂对水质的变异亦有明显的影响,甚至在消除体内有毒组分方面亦开始逐渐应用。

固体表面存在有剩余的表面自由能,其自动降低自由能的趋势常常表现为对气体或溶液中某种物质的吸附作用。在固-液二相体系相间界面上常会出现溶质组分浓度升高的现象,这就是固体表面的吸附作用。

用于进行吸附分离操作的固体材料称为吸附剂,而被吸附的物质称为吸附物。吸附作用发生在固体吸附剂的表面上。吸附量一般常用单位重量吸附所吸附的物质数量(mol/g)来表示:

$$Q = \frac{x}{m} \quad (4-2-1)$$

式中:  $Q$ ——吸附量(mol/g);

$x$ ——吸附物质的数量(mol);

$m$ ——固体吸附剂的重量(g)。

实际上吸附量是应用吸附物在原液相中的浓度变化来测定。如果吸附前溶液中含有吸附物  $C_a$  mol,而当达到吸附平衡后,溶液中吸附物的数量降到  $C_i$  mol,则有:

$$Q = \frac{x}{m} = \frac{C_a - C_i}{m} \quad (4-2-2)$$

吸附量是固体吸附剂的吸附能力的量度,其主要决定于吸附剂和吸附物的特征、吸附时的温度和溶液的浓度等因素。

根据兰格米尔理论,吸附是一种动态平衡过程。被吸附分子有一定时间停留在活性中心上,然后又脱离开吸附剂。当整个吸附剂表面上吸附的速度与解吸的速度相等时,吸附过程达到平衡。如达平衡时,吸附剂表面上被吸附的物质占据的活性中心点比例为  $\theta$ ,则尚未吸附的自由活性中心点比例为  $(1 - \theta)$ 。若单位面积上达到饱和时的最大极限吸附量为  $Q^0$ ,而达到任一平衡状态的吸附量为  $Q$ ,则:

$$\theta = \frac{Q}{Q^0} \quad (4-2-3)$$

当温度一定时,吸附速度即单位时间内在单位面积上吸附分子数目  $N_a$  将与溶液浓度  $C$  和自由活性中心点比例  $(1 - \theta)$  成正比,即:

$$N_a = K_a \cdot C(1 - \theta) \quad (4-2-4)$$

$K_a$  为比例系数。解吸速度即单位时间内从单位面积上离开的分子数  $N_b$  将只与表面已吸附的活性中心所占比例  $\theta$  成正比,即:

$$N_b = K_b \cdot \theta \quad (4-2-5)$$

$K_b$  亦为比例系数。当达到吸附平衡时,则:

$$N_a = N_b$$

$$\text{即} \quad K_a \cdot C(1 - \theta) = K_b \cdot \theta$$

$$\text{式} \quad \theta = \frac{K_a \cdot C}{K_b + K_a C} \quad (4-2-6)$$

因为  $\theta = \frac{Q}{Q^0}$ ,并令  $a = \frac{K_b}{K_a}$ ,则:

$$Q = \frac{Q^0 \cdot C}{a + C} \quad (4-2-7)$$

这是兰格米尔吸附等温式的表达式之一。

由图 4-2-1 可知,当  $a \gg C$  时,即在低浓度时的较小,则(4-2-7)式中分式分母的  $C$

可忽略不计,有:

$$Q = \frac{Q^0}{a} \cdot c = K \cdot C \quad (4-2-8)$$

式中  $Q/a$  为一常数,说明此时吸附量  $Q$  与浓度  $C$  成正比,在吸附等温线上为直线区段。当  $a=c$  时,则  $Q = \frac{1}{2} Q^0$ ,说明  $a$  值相当于吸附量  $Q$  达到极限吸附量  $Q^0$  值的一半,即吸附活性中心点有一半占据时的溶液浓度  $c$  值。当  $c > a$  时,则(4-2-7)式中的  $a$  可忽略不计,则有  $Q = Q^0$ ,说明此时达到饱和吸附值。

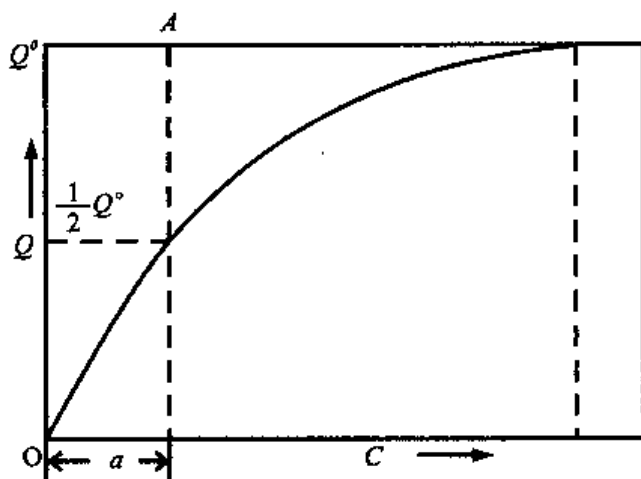


图 4-2-1 兰格米尔吸附等温线

由单分子层吸附理论推导出的兰格米尔吸附等温式能较好地说明各种浓度(包括低浓度和高浓度)的吸附情况,并且式中每一数值均有明确的物理意义,因此在实际工作中得到广泛应用。

## 二、各种吸附剂特性和吸附剂的应用

在水溶液中常用的吸附剂各有不同的特性及使用范围。

1. 活性炭:由动物性碳、木炭、沥青炭及石油化工制品等。以气体或药剂活化,在较高温度(400~500℃或 800~1000℃)焙烧而成。活化目的是造成细孔,增大比表面。质地优良的活性炭的比表面积在 1000m<sup>2</sup>/g(或 1500m<sup>2</sup>/g)以上,细孔容积可达 0.6~1.8mL/g。活性炭表面里均有细孔相联,为一空间网状结构。孔径由 10 埃到 1000 埃以上,因而构成巨大的吸附表面积。活性炭无极性,故其吸附以可逆的物理吸附为主。它是水质处理吸附操作中应用的主要吸附剂。

2. 硅胶:活性陶土和活性氧化铝:硅胶是由水玻璃加酸凝结而成和半透明的凝胶状颗粒物质;活性白陶土是天然粘土矿物经加酸处理活化而成,亦属硅铝类凝胶物质;活性氧化铝是由氢氧化铝凝胶经焙烧而成。它们均具有极性,有较强的亲水性,亦可用于干燥、脱湿等方面。

3. 分子筛:这是一种特殊的吸附剂,在被吸附物质的尺寸上有明显的选择性。通常是天然沸石或人造沸石的一类物质。由于它具有大小均匀一致的细孔,从而可以选择性吸附能够通过孔道的物质分子。

在操作方式中,吸附剂的应用有两类,即静态分次吸附法和动态连续吸附法。前者是把一定量的吸附剂投加到处理的水中去,并搅拌以加速吸附剂和水溶液的接触,待基本达到平衡后,再把吸附剂从水中分离出来,这时水中吸附物的浓度将会降低。此方法一般仅适用于实验室或小规模的水处理,或采用粉末状吸附剂在容器中填放成层,把含有杂质的水通过填料层,使杂质被吸附,通过的水达到净化,该装置称为吸附柱或吸附滤池,其操作方式即为动态连续吸附法。后法的吸附量要比前法小,但动态吸附可把水中杂质浓度降低到实际上为零的程度。

## 三、影响吸附的主要因素

1. 吸附剂的性能:吸附剂的比表面积越大,吸附中心越多,吸附量就越大。对于无孔吸附剂,颗粒粒度越细,比表面积就越大。对于多孔吸附剂,要视其孔隙率和孔隙直径,粒度细会使

原封闭性孔隙敞开而有利于吸附,而孔隙粗大使比表面积降低而不利于吸附。

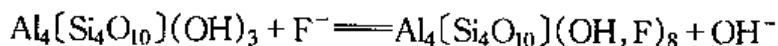
2. 吸附物的特性:在水溶液中易于溶解的物质、水合作用强的物质,其吸附量必然较低。

3. 溶液的 pH 值:一方面 pH 值影响着被吸附物的电离状态,另一方面  $H^+$  和  $OH^-$  离子本身亦可被强烈地吸附,因而对其它物质的吸附亦有影响。从水中吸附有机物时,pH 降低则吸附量随之升高。

4. 吸附速度:无孔吸附剂的物理吸附速度一般很大,常在 10~20s 内达到吸附平衡,其中 90%~95% 的吸附是在 1~2s 完成的。而多孔吸附剂的吸附往往需要长得多的时间才能达到平衡,因为吸附物的分子在微细而曲折的毛细孔道中扩散要遇到较大的阻力。当发生化学吸附时,反应所需时间要长得多。

#### 四、静态吸附交换量的测定

1. 测定原理:利用天然或人工胶体为吸附剂,降低或消除水中含量较高的有害物质,是提高水质的重要方法之一。本实验以高岭土吸附交换高氟水中的氟,其反应如下:



因为  $\gamma_F = 1.33 \text{ \AA}$ , 而  $\gamma_{OH} = 1.53 \text{ \AA}$ 。故 F 离子可交换高岭土中的羟基而使溶液中的  $F^-$  离子浓度降低,测试溶液交换平衡后的氟,即可求出其吸附交换量。

##### 2. 仪器与试剂

2.1 200mL 烧杯三个,搅棒三支,三角瓶三个;

2.2 高岭土;

2.3 高氟水 5~7mg/L。

##### 3. 实验步骤

3.1 在已编号的六个干净的烧杯中分别加入 0.5g(在台称上称量)高岭土,再分别准确加入高氟水 0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0mL,分别以蒸馏水稀释至同体积的 100mL,用玻棒充分搅动约 5min,静置。

3.2 上层浊液经铺有少许活性炭粉的滤纸干过滤于 50.00mL 的比色管中(亦先编号)。同时取适量原高氟水(5.00mL)于 50.00mL 比色管中,以蒸馏水稀释至刻度。

3.3 在上述七支比色管中分别加入 2.5mL 茜素磺酸铝酸性溶液,混匀,半小时后与标准系列进行目视比色。

##### 4. 结果计算与绘图

###### 4.1 加入不同体积的高氟水浓度的计算

$$Q_x = \frac{Q_F \times V_F}{V_{tt}} \times 2(\text{mg/L})$$

$$C_i = C_{\text{交} \cdot F} \times 2(\text{mg/L})$$

$$Q = \frac{C_x - C_i}{19m} (\text{离子 } F^- \text{ mg/L} \cdot \text{g})$$

$$\text{已交换的 } F\% = \frac{C_x - C_i}{C_x} \times 100$$

$$\text{未交换的 } F\% = \frac{C_i}{C_x} \times 100$$

式中:  $C_x$ ——不同体积高氟水稀释后的浓度;  
 $C_F$ ——高氟原水浓度;  
 $C_i$ ——吸附平衡后溶液中残余氟浓度;  
 $V_F$ ——高氟水体积(mL);  
 $V_{比}$ ——比色时取样体积(mL);  
 $Q_{交·F}$ ——交换后 50.0mL 此色管中溶液浓度;  
 $Q$ ——交换吸附量(离子  $F^-$  mg/L·g)  
 $m$ ——交换剂重量(g);  
19——F 的原子量。

将计算结果填入下表:

杯管编号	1	2	3	4	5	6	原水
高氟水 $V_F$ (mL)							
$m$ (g)							
$V_{总}$ (100mL)							
$V_{比}$ (50mL)							
读数(mL/L)							
终读数 二读数×2							
$C_x$ (mg/L)							
$C_i$ (mg/L)							
$Q$ (mg 离子/L·g)							

4.2 根据上述测试结果,用方格坐标纸,以纵坐标表示  $Q$ ,以横坐标表示  $C_x$ ,绘制高岭土对  $F^-$  的吸附等温线图。如图 4-2-2 表示。

#### 5. 注意事项

5.1 吸附作用应在近中性溶液中进行,以防固换吸附后的  $[OH^-]$  过大而抑制吸附作用;

5.2 应尽量用静置后的上层溶液过滤,过滤时切记勿搅动,如滤液有色滤纸的活性炭亦除去,此实验中勿用  $Al(OH)_3$  凝聚。

5.3 可配一组统一的系列。

### § 4.3 地球化学垒垒梯度的测定

四天

地球化学垒系指地壳中化学元素的迁移强度在很短距离内急剧降低而导致浓集的地段,这种现象在自然界和人体中广泛存在。当对被某种有害物质污染的天然水(三水)处理,或对工业废水处理时,常常人为一个急剧改变该种污染物质迁移的环境条件,进而引起污染物质性

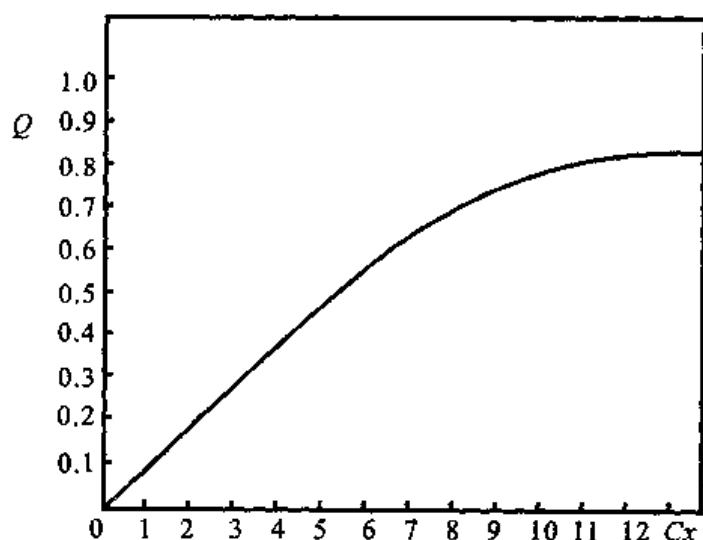
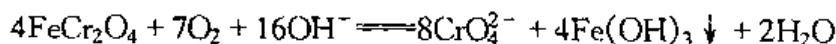


图 4-2-2 高岭土对  $F^-$  的吸附等温线

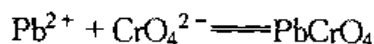
质的变化,使污染物质降低溶解度而从水中分离出来。这对治理污染、消除有害物质对人类健康的威胁,提高水质质量等均有重要意义。本实验仅以铬的地球化学垒问题作一简要研究。

## 一、铬的来源与迁移

铬的天然来源主要是含铬矿物(如镁铬铁矿—— $(Mg \cdot Fe)Cr_2O_4$ ;硬铬尖晶石—— $(Mg \cdot Fe)Cr \cdot Al)_2O_4$ ;铝铬铁矿—— $Fe(Cr \cdot Al)_2O_4$ ;铬铁矿—— $FeCr_2O_4$ ;钙铬石榴子石—— $3CaOCr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 等),岩石的风化,矿物的分解,它们在表生带碱性介质的强烈氧化条件下, $Cr^{3+}$ 被氧化成  $CrO_4^{2-}$  离子,使原来不活动的低价铬离子变为易溶的具强氧化性和铬的阴离子发生迁移。如:

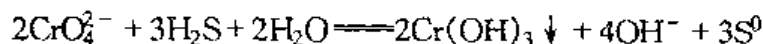


当遇极化性强的阳离子(如  $Cu$ 、 $Pb$ )时,则形成难溶的铬酸盐矿物。如:



当缺乏上述可溶性的阳离子时, $CrO_4^{2-}$  离子随水转入土,或与碱土金属形成难溶盐,或被有机物还原形成  $Cr(OH)_3$ 、 $CrPO_4 \cdot 4H_2O$  等难溶化合物;铬酸根离子可被高岭土吸附形成缘高岭石。在蛇纹岩的土壤中铬的含量可高达 1.0%。

在还原条件, $Cr^{6+}$  变成  $Cr^{3+}$  而沉淀,降低了铬在水中的迁移能力,因此铬在石油和黑色页岩中明显富集。如:



铬是人体必须的微量元素之一。现代人体中的正常含量  $0.09mg/kg$ ,它与  $\beta$ -球蛋白结合,为球蛋白的正常代谢所不可缺少;它以低分子铬烟酸的有机铬的复合物(GTF)——葡萄糖耐量因子协助胰岛素进行糖类和脂肪的代谢作用;它还是维持正常胆固醇代谢所必须之元素,因此适量铬可增进人群众体,健康而长寿;而缺铬常引起动脉粥样硬化症和糖尿病。摄入过量铬常出现腹泻、胃出血、肝肾充血和高铁血红蛋白症等病症。

## 二、地球化学垒的垒梯度和垒的对比性

化学元素聚积的强度取决于垒梯度和垒的对比性。

1. 垒梯度:它是指地球化学垒之大小,其作为化学元素迁移方向上的改变量的指标。

$$G = \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (4-3-1)$$

式中:  $C_1$ ——达到垒处某迁移组分浓度实测值;

$C_2$ ——通过垒后某迁移组分浓度实测值;

$L$ ——垒的梯度(cm、m 或 km);

$G$ ——垒梯度

可见,垒宽度越小,通过垒后某迁移组分实测值越小,则垒梯度( $G$ )越大,元素越易于在垒处富集;否则该组分易于迁移。

2. 对比性:地球化学垒的对比性是元素在迁移方向上垒的前后之实测值的比值,即:

$$S = \frac{C_1}{C_2} \quad (4-3-2)$$

由(4-3-2)式可知,  $C_1$  越大,  $C_2$  越小,则迁移元素在垒处显著富集。反之某份易于迁移。

对元素的地球化学垒的垒梯度和其对比性的研究,在对水系中受污染水的自净作用机理的了解和在重污染区保护地下质均具有重要意义。

### 三、模拟铬的地球化学垒梯度等参数的测定

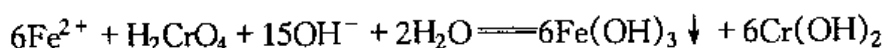
#### 1. 测定原理

在不同环境条件中,由于物理、化学及生物垒的存在,元素的活动性发生显明变异。在强还原环境中,变价元素转变成低价,因而有的元素增强了迁移,有的形成了难溶的氢氧化物或难溶盐类降低了迁移而富集于底泥中。

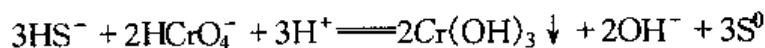
如在还原环境中的  $\text{Cr}^{6+}$  离子:



$$\Delta G_r^0 = -371.64 \quad K = 10^{272.5}$$



$$\Delta G_r^0 = -147.22 \quad K = 10^{107.9}$$



$$\Delta G_r^0 = -145.02 \quad K = 10^{106.3}$$

本实验以污泥拟垒,以  $\text{Cr}^{6+}$  离子为越垒之被测组分。计量出垒的长度和测试出  $\text{Cr}^{6+}$  离子在垒前后之浓度,则可求出上述各参数。以诸参数说明  $\text{Cr}^{6+}$  离子在还原环境中的迁移能力。

#### 2. 仪器与试剂

##### 2.1 模拟垒管。

##### 2.2 50mL 比色管。

#### 3. 实验步骤

3.1 拟垒制作:在拟垒管底部平置一塑料纱网后,平铺粗砂高 1~2cm,再平置一塑料其上纱网装入 20~30g 风干污泥,边装污泥边震动垒管,使其逐层填满,以免注水时空气泡过多过大。拟垒管亦可用 25.00mL 碱式滴定管代替。可在碱式滴定管底部先填少许玻璃棉,其上

用小玻璃珠填至 25.00mL 处。再以少许玻璃棉填平后,再装入 10~15g 风干污泥,将垒柱夹于滴定台上。

3.2 慢慢放开高  $\text{Cr}^{6+}$  水样瓶上的万能夹,使水样缓慢流入垒柱中,至液面高出垒面一定高度后,再开放垒柱下部的万能夹,过垒水样用 50mL 比色管承接。这时应使垒上部之液面高度大体保持不变。当承接溶液达近 50mL 时,先关水样瓶夹以切断入垒水流。过垒水样准确达到 50.00mL 时,再关闭垒柱下部的万能夹。量体积。

3.3 取适量原水样置于 50.00mL 比色管中并以蒸馏水稀释至刻度。

3.4 标准系列的配制与试样测定见 § 7.3。

#### 4. 结果计算

4.1 垒梯度按(4-3-1)式;

4.2 对比性按(4-3-2)式;

4.3 残留垒% =  $\frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$ ;

4.4 越垒% =  $\frac{C_2}{C_1} \times 100$ 。

以计算之参数说明  $\text{Cr}^{6+}$  在还原环境中迁移能力变异的原因。

#### 5. 注意事项

5.1 装垒柱时切记勿压,否则将影响垒溶液的流速;

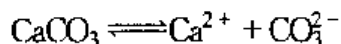
5.2 垒前的液面应保持基本恒定,使液压一定,过垒的流速稳定,否则将在较大的水动力作用下面越垒,造成较大误差。

## § 4.4 地下水对岩石的侵蚀作用

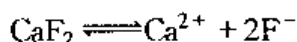
### 一、概述

矿物与岩石的溶解和沉淀作用在自然界中广泛存在,各种固体盐类在水溶液中的溶解过程是一种物理化学过程。由于固体盐类均是离子晶体结构状态的强电解质,而水又是溶解能力高、极性强的溶剂,因此水分子与固体盐类表面的离子之间将产生较强的相互作用力。如果这种力的强度超过盐类离子间的内聚力时,应会生成水合离子进入溶液,并扩散到整个溶液中。

虽然各种盐类溶解的难易程度不同,但在水中绝对不溶解的盐类是没有的。一定条件下,在水中的一种难溶盐来说,单位时间由固体转入溶液去的离子数量和由溶液回到固体表面上来的离子数量相等,即固体的数量不再减少,溶液中的浓度不再增加,这时就建立起了溶解的动态平衡状态。



$$K_{\text{sp}} = 2.8 \times 10^{-9}, S = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-11}, S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$K_{sp}$ 称为溶解平衡常数,它仅随温度和压力而改变,它能具体表明溶解平衡的移动方向和最终极限。达到溶解平衡的溶液称为饱和溶液。在饱和溶液中,盐类的溶解达到该条件下的最大程度,溶液的浓度不再变化而保持为固定值,此浓度即为饱和溶液中溶质的含量被称为该种盐类的溶解度。常用每 100g 水中所能溶解物质的克数来表示。到目前为止,尚未发现关于物质溶解度的普遍规律。一般而言,溶质与溶剂的结构相近时溶解度最大。例如分子具有极性的物质比较易溶于水,而非极性物质则较难溶于水。

易溶盐类的溶解度很大,很少考虑其平衡问题。难溶盐类较容易建立起溶解平衡,其溶解与沉淀特性均与溶解平衡规律密切相关,而且每种难溶盐都有各自固定的溶解平衡常数。对结构相同的难溶盐的溶解度可根据溶解平衡常数来判断,常数越大,其溶解度越大,反之亦然。

$$1:1 \quad [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} = 2.8 \times 10^{-9}, S = \sqrt{K_{sp}} = 5.3 \times 10^{-5}$$

$$1:2 \quad [Ca^{2+}][2F^-]^2 = K_{sp} = 2.7 \times 10^{-11}, S = \sqrt[3]{K_{sp}/4} = 1.9 \times 10^{-4}$$

$$1:3 \quad [Al^{3+}][3OH^-]^3 = K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}, S = \sqrt[4]{K_{sp}/27} = 2.6 \times 10^{-9}$$

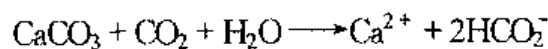
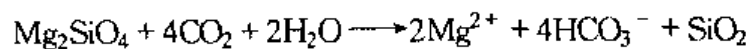
上述讨论仅是难溶盐在饱和溶液中建立的溶解平衡的情况。但是实际上天然水溶液在大多数情况下并未达到饱和程度,即溶液中无溶解的盐类固体共存,亦即溶液中有关离子浓度的乘积不等于溶度积常数。此时溶液中离子实际浓度的相应方次的乘积称为离子积,它小于溶度积。如果加大溶液中某一离子浓度,达到一定程度后,溶液中就会产生固体盐沉淀。

## 二、水岩作用

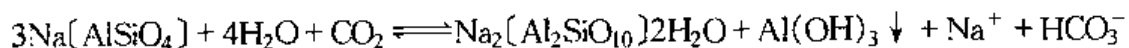
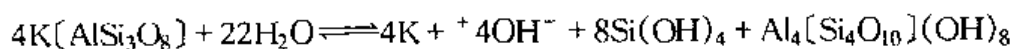
地球化学元素以其自身特性在不同环境条件下形成了各类矿物,并构成岩石。水岩作用的实质是由于作为强溶剂的水与不同岩矿之间的作用。按其溶解特征可分为如下四种情况。

1. 简单的全等溶解:系指被溶物质全部进入溶液。这类矿物的溶解特征是无次生固相矿物生成,除溶剂水之外无其它组分参加。水溶液的 pH 值几乎不变。由强酸碱组成的易溶盐均属此类溶解。

2. 复杂的全等溶解:系指水与矿物作用的初始阶段,所溶物质全部进入溶液,且有全等溶解性质;当被溶物质被饱和以后,逐渐形成次生矿物,这时就转变成非全等溶解。此类矿物的溶解特征是随溶液达到饱和而导致难溶的次生矿物逐渐形成,除溶剂水之外尚有其它组分参加,水溶液的 pH 值亦会增大。如:



3. 非全等溶解:系指原岩或矿物溶解的同时还生成了更难溶的次生矿物,成为原始矿物的保护层。而原始矿物对水不易饱,因此可长期溶解。这种溶解特征仅部分组分进入溶液,同时尚需其它组分参加反应,水溶液的 pH 明显增大。例如:

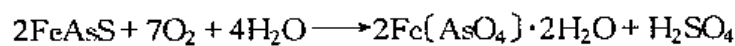


(霞石)

(钠沸石)

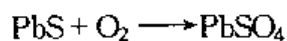
### 4. 氧化还原作用

4.1 浅层富氧水的氧化作用。如:

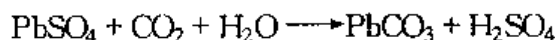


(毒砂)

(臭葱石)



(方铅矿) (铅矾)



由上述反应式可见,浅层水中的硫化物在富氧水的作用下,生成次生矿物的同时,水的 pH 值明显降低。

4.2 深层水的还原作用。如:



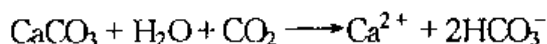
由此可见,深层水中的高价阴离子在还原剂作用下,溶液的 pH 值有所增高。

### 三、水对岩矿的溶解和沉淀作用的测定

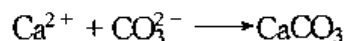
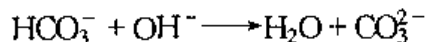
岩矿的种类不同,其溶解的难易程度和沉淀的条件也各异。本实验通过石灰石在富含  $\text{CO}_2$  水中的溶解作用及其在条件变化后的沉淀作用的  $\text{Ca}^{2+}$  离子的测定来说明盐类的溶解与沉淀。

#### 1. 测定原理

1.1 灰岩的溶解作用:在富含  $\text{CO}_2$  的水的作用下灰岩不断溶解(岩溶作用),使水的硬度升高。如:



1.2 次生灰岩的形成作用:当环境中 pH 值升高( $\text{P} > 8.4$ )时,则逐渐形成难溶的次生方解石,使水的硬度降低。



通过在一定条件下方解石的溶解和沉淀,说明自然界广泛存在的岩溶作用和脱碳酸作用。

#### 2. 仪器与试剂

2.1 仪器部分见 § 6.6 钙的测定;

2.2 碳酸钙固体。

#### 3. 实验步骤

3.1 取大米粒或绿豆大小碳酸钙固体置于 250mL 烧杯中,加入蒸馏水 100mL 并摇匀后,以细玻璃管插入杯底吹气约 3min,静置 10~15min 后,细心准确吸取上层溶液 50.00mL 置于三角瓶内,待测  $\text{Ca}^{2+}$ 。

3.2 将烧杯中剩余的溶液与沉淀碱化,滴加 1:1NaOH 溶液使杯内溶液 pH=9(以 pH 试纸测试)。吹气 3min,静置 5min 后,以定性快速滤纸干过滤于另一个三角瓶中。沉淀转移(不一定要完全转移)到滤纸上,以少许蒸馏水洗涤沉淀和滤纸三次,滤液待测  $\text{Ca}^{2+}$ 。

3.3 按 § 6.6 中钙的实验步骤测定上述二溶液的  $\text{Ca}^{2+}$ 。

#### 4. 结果计算:

$$\text{Ca}_{1,2}^{2+}(\text{mg/L}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times 1000}{50.0} \times 20.04 \times 2$$

$$\text{沉淀率}(\%) = \frac{Ca_1 - Ca_2}{Ca_1} \times 100\%$$

## 5. 注意事项

5.1 如有条件,碳酸钙固体粉可称取一定重量;

5.2 吹气时间不能过长,亦不宜过短;

5.3 溶液碱化一定要使吹气后溶液的 pH 值在 8.4 以上,否则将不可能提供足够的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子。

# 第五章 地下水物理指标的测定

## § 5.1 地下水温度及色度的测定

### 一、温度

地下水的温度是水深的函数。水温控制着水与周围介质间的一系列物理化学反应,它与水化学成分间具有一定的相关性。水温读数常用 pH、Eh、CO<sub>2</sub>、碱度、电导率的计算和校正,是水文地质学的一个重要参数。

#### 1. 实验原理

选用适宜的温度计或测温仪器,将探头伸入水体,待温度达到平衡后,观察并记录水体温度。

#### 2. 仪器

温度计(最小刻度值 0.1℃)或热敏电阻测温仪(精度  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ),分辨率 0.01℃。

#### 3. 实验步骤

水样的温度依测量情况,分为取样时的水温和分析时的水温。

3.1 取样时水温的测量 在水源现场,将温度计插入水中或将测温仪探头伸入所需深度,放置 2~3min,待温度达到平衡后,观察记录水体温度。同时应测量、记录气温。

3.2 分析时水温的测量 开启水样瓶塞后,将拭净的温度计插入水样瓶中,待 2~3min 后记录温度读数,同时记录当时的室温。

### 二、色度

纯净的地下水一般是无色透明的,但由于水体中含有水合金属离子(铁、锰、铜等)、腐殖质、泥碳、草类和浮游生物等而表现出颜色。水的颜色又可分为真色和表色。真色是指水中无悬浮物质或经离心过滤后已去除浊度的真正水样的颜色;表色是指原始水样不过滤不离心的表观颜色。

测定水的颜色包括颜色和色度两部分。颜色采用定性描述的方法。色度则用定量的方法,有目视比色法和分光光度法等。其中以铂钴标准目视比色法最为常用。

#### 1. 实验原理

用氯铂酸钾和氯化钴以一定的比例配制成与天然水色调相似的标准比色系列。将水样与已知浓度的标准系列比较而进行测定。规定由 1mg/L 铂以氯铂酸离子形式所产生的颜色为 1 个色度单位,称为 1 度。

#### 2. 仪器

离心机。

### 3. 试剂

3.1 铂钴标准溶液 称取氯铂酸钾( $K_2PtCl_6$ )1.246g(相当于500mg铂)和氯化亚钴( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )1.01g(相当于250mg钴),溶于含100mL浓盐酸的蒸馏水中,用蒸馏水稀释至1000mL,此标准溶液的色度为500度。

### 4. 实验步骤

4.1 取清澈透明的水样50mL,置于比色管中,自上向下观察与标准色度系列比较,如果有浊度存在,而未进行离心或过滤去除,则用“表色”报告;如水样色度过高,可少取水样,加蒸馏水稀释后比色,计算结果时应乘以稀释倍数。

4.2 标准色度系列的配制 于一组50mL比色管中,分别加入铂钴标准溶液(3.1)0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0mL,用蒸馏水稀释至50mL,摇匀,即配成色度为0、5、10、15……50度的标准色度系列。

### 5. 计算

水样的色度按下式计算:

$$\text{水样色度} = A \times D$$

式中: A——相当于铂钴标准系列的色度

D——水样稀释倍数

### 6. 实验注意事项

6.1 配制的铂钴标准色度系列和铬钴标准色度系列,如将管口密封,保存于暗处,可长期使用。

6.2 标准色度溶液也可采用下列方法配制:称取铂0.50000g溶于王水中,再加入浓盐酸,蒸发赶去硝酸,再与氯化亚钴1.01g一起溶解于100mL浓盐酸中,最后定溶至1000mL。此溶液的色度为500度。

6.3 标准色度溶液还可用铬钴标准溶液代替,其配制方法如下:

溶液Ⅰ 称取重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )0.0875g和硫酸钴( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )2.000g,溶于1000mL蒸馏水中,再加1mL浓硫酸,用蒸馏水定容至1000mL,摇匀。

溶液Ⅱ 取浓硫酸1.0mL注入少量蒸馏水中,再用蒸馏水定容至1000mL,摇匀。

将溶液Ⅰ和Ⅱ按下述配制标准色度系列:

溶液Ⅰ(mL)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
溶液Ⅱ(mL)	50.0	49.5	49.0	48.5	48.0	47.5	47.0	46.0	45.0	44.0	43.0
色度单位(度)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

6.4 水样的色度值与pH值关系密切,在报告水样的色度值时,要注明测定水样色度时的pH值。

## § 5.2 臭及味的测定

### 一、臭

清洁的水无任何气味。有气味的水,往往与其中存在的物质有关,例如硫化氢、沼气、有机物质以及工业废水的渗入等均能使水产生不同的气味。测定气味的性质和强度,可促使水体得到合理的处理和利用。

#### 1. 实验原理

臭,是凭借人的嗅觉器官来检查的。一般规定在室温(20℃)和热时(60℃)测定,分别用适当的词句定性描述水样臭的类型、特征,并记录其强度等级。各个人对臭的敏感反应不同,同一水样由不同人检查,其结果可能不一致。另外,水的气味与水温有很大关系,水温高时,往往增强臭味。

#### 2. 实验步骤

2.1 冷臭测定 取水样 100mL 于 250mL 具塞磨口三角瓶中,在室温下(20℃)振荡三角瓶,从瓶口嗅水的气味。

2.2 热臭测定 将 2.1 三角瓶瓶塞盖上,置于电热板上缓缓加热到 60℃。振荡三角瓶,打开瓶塞,从瓶口嗅其气味。

2.3 根据嗅觉的感受,按表 5-2-1 和表 5-2-2 所列,用文字定性描述臭的特征、类型及其强度等级。

表 5-2-1 臭的类型和特征

类 型	特 征
无	没有任何臭味
芳香气	香料味,芳香胺气味
化学试剂气味	氯气、石油气味、苯酚味、氯仿味、硫化氢气等
不愉快气味	鱼腥味,家畜气味、泥土气味、植物气味等
甜气味	蜜香气味

表 5-2-2 臭的强度及等级

强度等级	强度	说 明
0	无	不具任何气味
1	微弱	一般饮用者甚难察觉,嗅觉灵敏者可以发觉
2	弱	注意辨别时能察觉出来
3	明显	易于察觉
4	强	已具有明显的臭味
5	极强	具有强烈的臭味

#### 3. 实验注意事项

测定时,室内环境以及测定者的手和衣物等应无异味,否则容易得出错误的判断。

### 二、味

#### 1. 实验原理

水样味的鉴别是凭借人的味觉器官,通过口含评味,用适当的词句加以定性描述。用于口尝的水样,应肯定无毒且对人体健康无害。

#### 2. 实验步骤

表 5-2-3 味的强度及强度等级

强度等级	0	1	2	3	4	5
强 度	无	微弱	弱	明显	强	极强

2.1 取少量水含在口中,不要咽下,品尝水的味道,按表 5-2-3 进行描述。

2.2 取水样 50mL 于清洁的烧杯中,置于电炉上煮沸,稍冷后,放入口中评尝味道并记录之。根据口尝的感受,定性描述水味的类型:正常、酸、甜、苦、咸、涩及其他味道。

## § 5.3 透明度和浑浊度的测定

清洁的地下水,一般是无色透明的,若水中存在胶体或不溶于水的粘土类细小悬浮物时,则使水样产生浑浊。浑浊度大,则透明度小。透明度一般用十字图形法测量;浑浊度通常以白陶土标准比浊法测定。

### 一、透明度

#### 1. 实验原理

将水样装入带刻度的专制透明度玻璃管内,透过水层能清晰地看见底部十字图形标记。此时水层高度的读数(以 cm 为单位),即为透明度的度数。

#### 2. 仪器

2.1 透明度管 为内径 3cm、高度 50cm 或 100cm、旁边带有刻度(cm)的玻璃管。距管底 2cm 处有个排水管。见图 5-3-1,A。

2.2 十字图形标记圆盘 在直径略小于透明管内的白瓷或聚四氟乙烯圆片上,绘有宽度为 1mm 的黑色“十”及四个直径为 1mm 的黑点。见图 5-1,B。

#### 3. 实验步骤

3.1 将透明度管洗净置于十字图形标记图片之上。

3.2 将振荡混匀的水样,装满透明度计,眼睛自管口垂直向下观察,同时打开下端出水口的开关,直到刚能辨认出底部十字图形时,停止放水。

3.3 记录水柱高度(cm)。

3.4 重复上述手续测定两次,取其平均值。

#### 4. 计算

透明度 = 水柱高度(cm)。

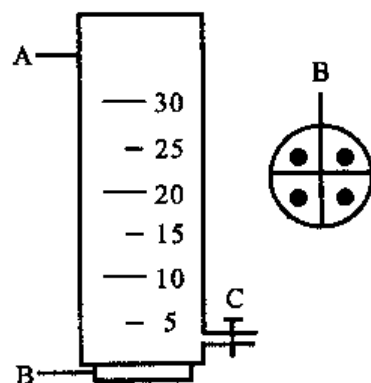


图 5-3-1 透明度测定计示意图

A-透明度计;B-十字图标

### 二、浑浊度

本方法适用于地下水浑浊度的测定,最低检测 1 度,测定范围 1~10 度。

#### 1. 实验原理

水样振荡混匀后,与浊度标准系列溶液进行目视比浊,或在波长 660nm 处测量其吸光度。浊度的标准是将 1mg 白陶土放入 1000mL 水中时产生的浑浊度定为一个浊度单位。

#### 2. 仪器

分光光度计。

#### 3. 试剂

3.1 浊度标准贮备溶液 称取在 105℃ 烘干 2~3h 的白陶土粉末(200~300 目)1.000g, 放入 1000mL 容量瓶中,加蒸馏水定容。此标准贮备溶液的浊度为 1000 度。

3.2 浊度标准溶液 将浊度标准贮备溶液(3.1)充分振荡混匀,吸取 50mL 于 500mL 容量瓶中,加 5% 氯化汞溶液 0.5mL,加蒸馏水定容。此溶液的浊度为 100 度(溶液一周内稳定)。

#### 4. 实验步骤

4.1 样品测定 将水样混匀,取 100mL 放入比色管中,与振荡均匀的浊度标准系列相比较;或在波长 660nm 处,用 5cm 比色杯以蒸馏水作对照测量其吸光度,在标准曲线上查出其浑浊度。

4.2 标准曲线的绘制 分别取浊度标准溶液(3.2)0、1.0、2.0、3.0、5.0、8.0、10.0mL 于一系列 100mL 比色管中,加蒸馏水至刻度线,摇匀。其浊度分别为 0、1、2、3、5、8、10 度。于波长 660nm 处,用 5cm 比色杯,以蒸馏水作参比,测量吸光度并绘制标准曲线。

#### 5. 计算

水样的浊度按下式计算:

$$\text{浊度(度)} = A \times D$$

式中: A——从标准系列或标准曲线上对比或查出的浊度数;

D——水样稀释倍数。

#### 6. 实验注意事项

6.1 产生浑浊度的物质,当放置后会聚合下沉,测定时要尽量摇匀。

6.2 浊度最好在采样后立即测定。若不能及时测定,需在水样中加少许氯化汞溶液或数粒百里香酚小晶体防腐,并在低温保存。

6.3 用光度法测定时,标准和样品摇匀后迅速测定,以免悬浮颗粒下沉而引起测定值波动。浊度小时,也可在波长 420nm 处测量。

## § 5.4 悬浮物及可溶性固体总量的测定

### 一、悬浮物

水中的悬浮物亦称非可滤性残渣,一般是指悬浮的泥沙、硅土、有机物和微生物等难溶于水的胶体或固体微粒。可用滤纸(膜)法或石棉坩埚法测定。因悬浮物的测定受滤器孔径的影响较大,所以报测定结果时,应同时注明测定所采用的方法。

#### 1. 实验原理

用中速定量滤纸(或 0.45μm 的滤膜)过滤水,悬浮物沉积在滤纸上,于一定温度下烘干后,称量滤渣的重量。

#### 2. 实验步骤

2.1 取中速定量滤纸一张,用蒸馏水冲洗后放入干净的 50mL 小烧杯中,置于 105~110℃ 烘箱中烘 1h,放入干燥器内冷却至室温,称量,直至恒重。

2.2 取振荡摇匀的水样 200~500mL(视水样浊度大小而定),用上述称量过的滤纸过



滤,水洗 2~3 次。

2.3 将滤纸小心取下,对号放入原称量过的小烧杯中,在 105~110℃ 烘箱中烘 1h,再置于干燥器中冷却、称重,直至恒重。

### 3. 计算

水样悬浮物按下式计算:

$$\text{悬浮物}(\text{mg/L}) = \frac{(W_1 - W_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中:  $W_1$ ——烧杯、滤纸和非可滤性残渣重(g);

$W_2$ ——烧杯和滤纸重(g);

$V$ ——所取水样体积(mL)。

## 二、105℃ 烘干法测定可溶性固体总量

可溶性固体总量是指溶解在水中的固体(如可溶性的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、重碳酸盐及硅酸盐等)的总量。当试样中不混有固体微粒时,所测得的可溶性固体总量,应当接近于水样中各离子含量的总和并减去重碳酸根离子含量的一半。可溶性固体总量可用作检查水分析质量的指标之一。本方法适用于测定不含大量钙、镁的氯化物、硫酸盐的地下水水样的可溶性固体总量。

### 1. 实验原理

将水样蒸发、105℃ 烘干、称重,即得可溶性固体总量。

### 2. 实验步骤

2.1 将洗净的蒸发皿放入烘箱内,在(105±2)℃ 烘 1h 后,放入干燥器内,冷却、称重。重复将蒸发皿烘干、称重,直至恒重。

2.2 吸取适量过滤水样放入已恒重的蒸发皿内,先在电热板上蒸发至小体积,再置于水浴上蒸干。

2.3 将蒸发皿放入烘箱内,在(105±2)℃ 烘 1h,取出蒸发皿,放入干燥器内,冷却、称重。

2.4 重复烘干、称重,直至恒重。

### 3. 计算

可溶性固体总量按下式计算:

$$\text{可溶性固体总量}(\text{mg/L}) = \frac{(W_1 - W_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中:  $W_1$ ——蒸发皿加可溶性固体干渣的重量(g);

$W_2$ ——空蒸发皿的重量(g);

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

### 4. 精密度和准确度

取不含永久硬度的、含可溶性固体总量 385mg/L 的地下水样做 8 次批内测定,标准偏差为 15mg/L,相对标准偏差为 3.9%。

### 5. 实验注意事项

5.1 测定时,所取的水样体积应根据水样中所含可溶性固体总量的大小而定,一般取样

体积以能获得约 100mg 的干渣为宜。

5.2 水样应通过致密定量滤纸或砂芯漏斗(孔径 5~10 $\mu$ m)过滤。过滤后的水样应清澈透明,否则测定的可溶性固体总量中将包括可滤过的细粒固体物质,使测定结果偏高。

5.3 水样过滤应尽量缩短时间,避免钙、镁以碳酸盐形式沉淀析出(尤其是当钙、镁的重碳酸盐含量高以及在夏季气温高时)而影响测定结果。

### 三、180℃ 烘干法测定可溶性固体总量

#### 1. 实验原理

当水样中有永久硬度存在时,用 105℃ 烘干法测定可溶性固体总量的结果往往偏高。其原因是,蒸干时,永久硬度部分的钙、镁生成硫酸盐或氯化物;钙、镁的硫酸盐所含的结晶在 105℃ 下不易完全除去;而钙、镁的氯化物在烘干后具有强烈的吸湿性,在冷却与称重过程中易吸收空气中的水分。为此,在测定时,水样中先加入适量的碳酸钠,使钙、镁在加热蒸发过程中转化为碳酸盐。干渣在(180 $\pm$ 2)℃ 烘干。本方法适用于测定含多量钙、镁的氯化物、硫酸盐的地下水样的可溶性固体总量。

#### 2. 试剂

碳酸钠(无水)。

#### 3. 分析步骤

3.1 在洁净的瓷蒸发皿中,加入无水碳酸钠 0.2~0.4g,然后放入烘箱内,在(180 $\pm$ 2)℃ 烘 1h 后,取出蒸发皿放入干燥器内,冷却、称重。重复将蒸发皿烘干、称重,直至恒重。

3.2 吸取适量澄清水样放入已恒重的蒸发皿内,先在电热板上蒸发至小体积,然后置于水浴上蒸干。

3.3 蒸发皿放入烘箱内,先在不超 100℃ 的温度下烘 30min,然后在(180 $\pm$ 2)℃ 烘 1h,取出蒸发皿,放入干燥器中冷却、称重。

3.4 重复烘干、称重,直至恒重。

#### 4. 计算

可溶性固体总量按下式计算:

$$\text{可溶性固体总量}(\text{mg/L}) = \frac{(W_1 - W_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中:  $W_1$ ——蒸发皿加总固体重(g);

$W_2$ ——蒸发皿加碳酸钠重(g);

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

#### 5. 精密度和准确度

取含可溶性固体总量为 610mg/L 的地下水样做 8 次批内测定,标准偏差 22mg/L,相对标准偏差为 3.6%。

#### 6. 实验注意事项

6.1 无水碳酸钠的加入量为试样所含可溶性固体总量的 2~4 倍为宜。

6.2 为防止盐类溅跳,试样在水浴上蒸干后,应先在不超过 100℃ 的温度下烘 30min,然后将温度提高到 180℃。

## § 5.5 电导率的测定

### 一、概况

水的电导率是水传导电流的能力,单位为  $S/cm$  或  $\mu S/cm$ 。电导率的大小与水中所含离子和它们的总量、价态、相对浓度以及水温有直接关系,故可以用电导率数值估计水的矿化度大小。天然水的电导率大约为  $50 \sim 500 \mu S/cm$ ;某些工业废水往往超过  $10000 \mu S/cm$ 。水的电导率的变化,是判断水质的变化及其污染趋势的重要指标之一。

### 二、实验内容

#### 1. 实验原理

在电场作用下,水中离子所产生电导的强弱(以电导率表示),通过插入试样中的电极由电导仪可直接测出电导率的数值。

水的电导率随温度升高而增加。每升高  $1^\circ C$ ,电导率增加为  $25^\circ C$  时电导率的 2% 左右。为使结果统一,通常将测定值校正到  $25^\circ C$  时的电导率报出结果。

#### 2. 仪器

2.1 电导率仪;

2.2 铂电极(测电导专用);

2.3 温度计( $(0 \sim 50^\circ C) \pm 0.1^\circ C$ );

#### 3. 试剂

3.1 氯化钾标准溶液( $0.01 mol/L$ )称取经  $105^\circ C \sim 110^\circ C$  烘干 2h 的氯化钾  $0.7455g$  于烧杯中,用煮沸除去二氧化碳冷却后的去离子水(电导率要小于  $1.0 \mu S/cm$ )溶解,移到  $1000mL$  容量瓶中定容。 $25^\circ C$  时,此溶液电导率为  $1.413 \times 10^3 \mu S/cm$ 。

3.2 氯铂酸 + 乙酸铅混合溶液 分别称取氯铂酸( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )  $1g$  和乙酸铅 $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$   $0.012g$  于烧杯中,用去离子水溶解,加水到  $100mL$ ,混匀,贮于棕色瓶中(当电极需重新镀铂黑时配制)。

#### 4. 实验步骤

##### 4.1 电极常数的测定:

如铂电极(3.2)上未标明电极常数,则按以下步骤测定,并计算电极常数  $Q$ 。

4.1.1 取氯化钾标准溶液(3.1)  $25 \sim 30mL$  于干净的烧杯中,插入已清洗干净的铂电极,电极引线与电导率仪(2.1)相连。在恒温  $25^\circ C$  条件下,按仪器说明书操作,准确测出电导值  $G$ 。重复测定 3~5 次。

4.1.2 从表 5-5-1 中查出氯化钾标准溶液(3.1)的电导率,按下式计算电极常数:

$$Q = \frac{1}{G_{KCl}} \times K_{KCl}$$

式中:  $Q$ ——铂电极常数( $cm^{-1}$ );

$G_{KCl}$ —— $25^\circ C$  时测定氯化钾标准溶液的电导值( $\mu S$ );

$K_{\text{KCl}}$ ——从表 5-5-1 中查出的 25℃ 时氯化钾溶液的标准电导率值( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )。

表 5-5-1 在 25℃ 时氯化钾溶液的电导率

浓度(mol/L)	0.0001	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
电导率( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	14.94	73.90	147.0	717.8	1413	2676	6668	12900	24820	58640

## 4.2 样品测量

4.2.1 根据水样电导率的大致范围,按表 5-5-2 选择适当的电极。

表 5-5-2 电极选择

水样类型	电导率范围 $\mu\text{S}/\text{cm}$	选用电极
矿化度极低的水或蒸馏水	$<1 \times 10$	光亮铂电极
一般天然水	$1 \times 10 - 1 \times 10^4$	铂黑电极 Q 为 1 左右
高矿化度水	$>1 \times 10^4$	铂黑电极 Q 为 10 左右

4.2.2 按所选用电极的电极常数,调好仪器上电极常数调节旋钮的位置,并将量程选择旋钮放在适当的档次上。

4.2.3 取水样冲洗 50mL 烧杯并冲洗电极几次后,再取适量水样,将电极浸入水中,按仪器操作步骤测量,读取表头数值,即  $t^\circ\text{C}$  时的电导率  $K_t$ 。同时测量水样温度。

## 5. 计算

用下式计算 25℃ 时水样的电导率:

$$K_{25} = K_t / [1 - 0.02(25 - t)]$$

式中:  $K_{25}$ ——25℃ 时水样的电导率( $\mu\text{S}/\text{cm}$ );

$K_t$ —— $t^\circ\text{C}$  时测得水样的电导率( $\mu\text{S}/\text{cm}$ );

$t$ ——测量时水样的温度( $^\circ\text{C}$ )。

如采用电极常数为 10 的电极,且电极常数选择旋钮放在“1”的位置时,则测得的  $K_t$  值应乘以 10。

## 6. 精密度和准确度

精密度和准确度与所选用的仪器有关。用 DDS-11A 型电导率仪,同一实验室 10 次测量已知电导率分别为  $0.72 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $1.41 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $2.77 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$  的氯化钾标准溶液,其相对标准偏差分别为 0.69%、0.41%、0.26%。测定电导率为  $0.49 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$  和  $0.71 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$  的水样,其相对标准偏差为 0.06% 和 0.1%。测量 5 个不同电导率的氯化钾标准溶液,其相对偏差为 -3.0% ~ 1.3%。

## 7. 实验注意事项

7.1 电极的引线不能潮湿,否则影响测量的准确性。

7.2 测量完毕,用去离子水洗净电极,并用滤纸吸干表面水分,但不可擦抹电极的铂黑镀膜,然后将其装入电极盒内保存。

7.3 使用中如发现铂黑脱落或读数不正常,则需重新镀铂黑或更换电极。

电镀铂黑方法:先将电极浸入王水中电解数分钟,每分钟改变电流方向一次,使铂黑溶解,

待铂片恢复光亮后,再用铬酸洗液(或 1+1 盐酸)的温溶液浸洗后,用去离子水冲洗干净。然后将电极浸入氯铂酸-乙酸铅溶液(3.2)中,并与 1.5V 的干电池的负极相接,干电池的正极和浸在同一溶液中的一段铂丝连接。电流强度应只允许产生少量气体。每 5min 改变电流方向一次,直到镀上均匀的铂黑为止。然后用去离子水彻底洗净。保存镀铂溶液,供以后使用。

# 第六章 地下水主要化学成分测定

## § 6.1 Eh 值及 pH 的测定

### 一、Eh 的测定

Eh 值是表示地下水氧化-还原性质的指标。根据 Eh 值的大小,可以判别水中变价元素和微量金属元素的赋存状态;研究元素(离子)在水中的迁移富集规律;评价水体污染趋势。所以 Eh 值是了解地下水环境的重要指标之一。

地下水的氧化还原条件极为复杂,受多种因素影响,测定应在采样地点进行。

#### 1. 实验原理

当铂电极和饱和甘汞电极插入试样中时,电极表面起电子传递作用而产生电位。测得的电位值大小,经换算为以标准氢电极为标准的电位,即为 Eh 值。Eh 值越大,表示水样的氧化强度越大。

#### 2. 仪器

- 2.1 离子计或酸度计;
- 2.2 铂电极(片状);
- 2.3 饱和甘汞电极;
- 2.4 温度计(精度  $0.1^{\circ}\text{C}$ );
- 2.5 棕色广口瓶(250mL)。

#### 3. 试剂

3.1 铁氰化钾( $0.003\text{mol/L}$ ) - 亚铁氰化钾( $0.003\text{mol/L}$ ) - 氯化钾( $0.1\text{mol/L}$ )混合标准溶液 称取铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.9878g、亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1.2672g、氯化钾 7.46g 于烧杯中,用去离子水溶解,移入 1000mL 容量瓶中,用去离子水定容,混匀。

3.2 盐酸溶液(1+1)。

3.3 硝酸溶液(1+1)。

3.4 硫酸溶液(3%, v/v)。

#### 4. 实验步骤

4.1 如图 6-1-1 安装好测定用的容器和电极。并使电极与离子计(2.1)相连接。

4.2 铂电极电位的校正和电极净化:

4.2.1 打开进出水管上的止水夹(图 6-1-1, 7, 8),将混合标准溶液(3.1)从进水管(图 6-1-1, 5)注满容器后,夹紧止水夹。并在水浴中恒温到  $25^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.2 按离子计(2.1)说明书操作手续,测量电位值(以间隔 1min 前后两次读数差不超过 1mV 为准),同时测定溶液温度。当液温为  $25^{\circ}\text{C}$  时,测得的电位值应为 186mV,换算成 Eh

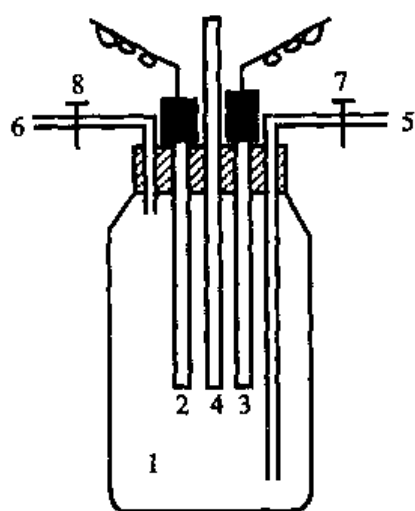


图 6-1-1 Eh 测量池

1-广口瓶;2-铂电极;3-甘汞电极;  
4-温度计;5-进水管;6-出水管;  
7,8-止水夹。

根据测量时铂电极接仪器的正极或负极的不同,分别用下列公式计算水样的氧化-还原电位(Eh)值。

铂电极接正极时:

$$Eh(mV) = E_1 + E_2$$

铂电极接负极时:

$$Eh(mV) = E_1 - E_2$$

式中:  $E_1$ ——从附表中查出  $t^{\circ}C$  时饱和甘汞电极电位值(mV);

$E_2$ ——测量时仪器上读出的电位值(mV)。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室批间测定 Eh 值为 441mV 的标准溶液(3.1)11 次和 Eh 值为 486mV 的水样 19 次及 844mV 的水样 15 次,其相对标准偏差分别为 0.6%、1.6%和 3.2%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 地下水是一个复杂多变的体系,Eh 值受多种因素影响,因此测定的 Eh 值只是一个定性的指标。使用时 Eh 时应参照水中溶解氧、化学需氧量和铁、锰、铜等的价态来进行综合评价。

值应为 430mV。若实测电位与标准电位相差值大于  $\pm 5mV$ , 则铂电极须净化处理。

4.2.3 净化铂电极,可用盐酸溶液(3.2)或硝酸溶液(3.3)浸洗。然后将电极浸入硫酸溶液(3.4)中,电极与 1.5V 干电池的负极连接,干电池的正极与另一支铂电极连接,保持 5~8min 后,将负极上的一支铂电极用去离子水洗净备用。

#### 4.3 样品测定

4.3.1 用虹吸法使水样从进液管(图 6-1-1,5)流经容器(6-1-1,1),从出液管(图 6-1-1,6)流出,直至流出的水样体积为容器体积的 3~5 倍。夹紧进、出液管上的止水夹。

4.3.2 按铂电极校正步骤 4.2.2 测定稳定电位值(mV),同时记录水温。

#### 5. 计算

表 6-1-1 饱和 KCl 甘汞电极电位(对 NHE)

温度 ( $^{\circ}C$ )	电极电位 (V)	温度 ( $^{\circ}C$ )	电极电位 (V)	温度 ( $^{\circ}C$ )	电极电位 (V)
0	0.2601	19	0.2477	38	0.2353
1	0.2594	20	0.2471	39	0.2347
2	0.2588	21	0.2464	40	0.2340
3	0.2581	22	0.2458	41	0.2334
4	0.2575	23	0.2451	42	0.2327
5	0.2568	24	0.2445	43	0.2321
6	0.2562	25	0.2438	44	0.2314
7	0.2555	26	0.2431	45	0.2308
8	0.2549	27	0.2425	46	0.2301
9	0.2542	28	0.2418	47	0.2295
10	0.2536	29	0.2412	48	0.2288
11	0.2529	30	0.2405	49	0.2282
12	0.2532	31	0.2399	50	0.2275
13	0.2516	32	0.2393	60	0.2199
14	0.2510	33	0.2386	70	0.2124
15	0.2503	34	0.2379	80	0.2047
16	0.2497	35	0.2373	90	0.1967
17	0.2490	36	0.2366	100	0.1885
18	0.2483	37	0.2360		

7.2 测量时,水样流经容器,使其不断更新,更新的体积越多,测定时电位稳定越快,从而减少测量误差。但要注意容器中绝不能有气泡存在。

7.3 测量完毕,将铂电极浸入去离子水中保存。如较长时间不用时,可将电极用去离子水洗净晾干后,放在电极盒中保存。

## 二、pH 值的测定

### 1. 实验原理

pH 值是溶液中氢离子活度( $a_{H^+}$ )的负对数,即:

$$pH = -\log(a_{H^+})$$

当溶液浓度很稀时,氢离子活度近似于氢离子浓度 $[H^+]$ 。

地下水中的 $[H^+]$ 一般很小,为 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。但它对地下水的水化学特性影响很大。是地下水地球化学环境的重要指标之一。

用 pH 玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,或直接用 pH 复合电极浸入被测溶液中,组成一电池。在 25℃ 时,溶液 pH 每改变一个单位,就产生 59.16mV 的电位差。电位通过标准缓冲溶液标定,并在 pH 计上校准定位后,再将电极放入试样,即可在 pH 计上直接读出水样的 pH 值。

水样的颜色、浊度、胶体物质、氧化还原电位或矿化度高低,一般不影响测定。温度影响,可通过仪器上的温度补偿装置校正。在测定 pH 大于 10 及钠离子量高的试样时,会产生误差。

### 2. 仪器

2.1 酸度计或离子计;

2.2 玻璃电极;

2.3 饱和甘汞电极。

### 3. 试剂

pH 标准缓冲溶液的配制,首先将试剂烘干后按表 6-2-1 称取规定量的试剂于烧杯中,用去离子水溶解,移至 1000mL 容量瓶中,恒温到 25℃ 时加去离子水定容。所用去离子水用前煮沸以排除二氧化碳,并冷却。去离子水的电导率应小于  $2\mu\text{S/cm}$ , pH 在 5.6~6.0 之间。

表 6-2-1 pH 标准缓冲溶液的配制

序号	标准溶液浓度(mol/kg)	溶质量(g/L)25℃	pH25℃
3.1	饱和酒石酸氢钾(25℃)	约 6.4g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3.56
3.2	0.05 柠檬酸二氢钾	11.51g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	3.78
3.3	0.05 邻苯二甲酸氢钾	10.1252g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4.01
3.4	0.025 磷酸二氢钾 + 0.025 磷酸氢二钠	3.386g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 3.5353g $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.86
3.5	0.008695 磷酸二氢钾 + 0.03043 磷酸氢二钠	1.1792g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 4.3048g $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	7.41
3.6	0.01 硼砂	3.8025g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.18

### 4. 实验步骤



4.1 按所选用的酸度计或离子计(2.1)说明书要求,调好仪器。并在电极架上装好已活化好的 pH 玻璃电极(2.2)及饱和甘汞电极(2.3)。

4.2 选取与水样 pH 值相近的标准缓冲溶液(表 6-2-1,3.1-3.6),洗电极 2~3 次,并倒此溶液 30~50mL 于烧杯中,按仪器说明书“定位”步骤校正仪器。如测定时,溶液温度不是 25℃,则按表 6-2-2 数据修正标准缓冲溶液的 pH 值。

4.3 用待测水样洗电极 2~3 次,并用干净烧杯取水样 30~50mL 进行测定。由仪器表头直接读出 pH 值。

### 5. 精密度和准确度

测定的精密度和准确度取决于所选用的仪器和电极的性能、标准缓冲溶液配制的准确度以及校正和操作技巧。用酸度计测定 pH 分别为 4.00、6.89、7.44、9.25 的标准缓冲溶液(17.5℃),其相对标准偏差分别为 0.12%、0.07%、0.06%、0.06%。测定误差为  $\pm 0.01$  pH 单位。

表 6-2-2 标准缓冲溶液的 pH 值(0~95℃)

温度(℃)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
0	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464
5	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395
10	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332
15	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276
20	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985
60	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962
70	3.580	—	4.126	6.945	—	8.921
80	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885
90	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850
95	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833

### 6. 实验注意事项

6.1 pH 玻璃电极在使用前,必须在去离子水中活化 24h 以上。经常使用时,电极应浸泡在去离子水中。较长时间不用,可洗净后,干保存。由于玻璃球泡部分非常薄,在使用和保存时,切勿与硬物相碰,或用手触摸。

6.2 饱和甘汞电极在使用时,要拔去侧面的胶塞,内充的氯化钾参比溶液必须保持饱和状态和一定的液面高度。

6.3 水的 pH 值大小,主要决定于水中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  之间的平衡关系,故需在水样开瓶后立即测定。

6.4 测定时如发现读数不稳,除检查仪器因素外,还应检查电极。首先检查甘汞电极内部是否有气泡;再用滤纸贴在砂芯头上,如有溶液渗出,表明砂芯毛细管未被阻塞。如以上检查无问

题,则可用 0.1mol/L 盐酸溶液浸洗玻璃电极,用去离子水洗净后再测。如仍不稳定,则应更换电极。

## § 6.2 二氧化碳的测定

### 一、游离二氧化碳

#### 1. 实验原理

游离二氧化碳与氢氧化钠或碳酸钠反应,生成重碳酸钠,用酚酞作指示剂,等当点的 pH 为 8.3。

游离二氧化碳气体极易从水中逸出,最好在取样现场进行测定。

#### 2. 试剂

2.1 酚酞溶液(1%) 称酚酞 0.5g 溶于 50mL 乙醇中。

2.2 氢氧化钠标准溶液(0.05mol/L)。

2.2.1 称取氢氧化钠 2g 溶于少量无二氧化碳的蒸馏水中,迅速转入 1000mL 容量瓶中定容,贮于聚乙烯塑料瓶中。用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度。

2.2.2 准确称取已在 105~110℃ 烘过 2h 的邻苯二甲酸氢钾 3 份(每份重约 0.2g),分别放入 3 个 150mL 三角瓶内,各加入无二氧化碳蒸馏水 50mL,加酚酞溶液(2.1)4 滴,用氢氧化钠溶液(2.2.1)滴定至粉红色。

$$\text{NaOH}(\text{mol/L}) = \frac{W}{V \times 204.23} \times 1000$$

式中:W——邻苯二甲酸氢钾重(g);

V——滴定消耗氢氧化钠溶液的体积(mL)。

#### 3. 分析步骤

3.1 用虹吸法取水样 50mL,将吸量管插入三角瓶底,小心放入。加酚酞溶液(2.1)4 滴,用氢氧化钠溶液(2.2)滴定至溶液呈粉红色,半分钟不退色即为终点。

3.2 对二氧化碳含量高的碳酸泉水,在按 3.1 测定后,应按下述方法重测。

准确吸取比滴定样品 3.1 所消耗的标准氢氧化钠溶液的量稍少的氢氧化钠溶液(2.2),放入三角瓶内,然后小心加入水样 50mL,加酚酞溶液(2.1)4 滴,再用氢氧化钠溶液(2.2)滴定至粉红色不退。根据前后两次所用氢氧化钠溶液的体积之和,计算游离二氧化碳含量。

#### 4. 计算

游离二氧化碳含量按下式计算:

$$\text{游离二氧化碳}(\text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 44.0}{V} \times 1000$$

式中:M——氢氧化钠标准溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——滴定消耗氢氧化钠溶液的体积(mL);

V——取水样体积(mL)。

#### 5. 精密度和准确度

同一实验室测定游离二氧化碳含量为 19.2mg/L 的水样,相对标准偏差为 8.2%,相对误差为 6.2%。

## 6. 实验注意事项

测定游离二氧化碳时,最好先除去游离矿酸、有机酸或重金属盐类水解作用的影响,按下列操作步骤进行。

取一份水样,煮沸除去游离二氧化碳后,按 3.1 加酚酞溶液,用氢氧化钠溶液(2.2)滴定至终点。记下氢氧化钠消耗 mL 数,然后从测定游离二氧化碳消耗的 mL 数中减去此数,再按 4 计算游离二氧化碳的含量。

## 二、侵蚀性二氧化碳

水中的游离二氧化碳,能使碳酸盐的微粒溶解,形成钙或镁的重碳酸盐。水中过剩的二氧化碳,对地层及水下建筑物有侵蚀破坏作用,这部分二氧化碳称为侵蚀性二氧化碳。

### 1. 实验原理

在水样中加入处理后的大理石粉末,使侵蚀性二氧化碳固定下来,生成与侵蚀性二氧化碳含量相当的重碳酸根离子。通过测定重碳酸根含量,用差减法计算侵蚀性二氧化碳的含量。

### 2. 试剂

2.1 酚酞溶液(1%) 称取酚酞 0.5g 溶于 50mL 乙醇中。

2.2 甲基橙溶液(0.05%) 称甲基橙 0.05g 溶于 100mL 蒸馏水中。

2.3 盐酸标准溶液(0.05mol/L):

2.3.1 量取浓盐酸(比重 1.19)4.2mL 与蒸馏水混合并稀释到 1000mL,其准确浓度用基准碳酸钠标定。

2.3.2 准确称取 3 份经 25℃ 烘干 4h 的无水碳酸钠 0.1~0.2g(准确至 0.0002g),分别放入 250mL 三角瓶中,加 50mL 蒸馏水溶解,加入甲基橙指示剂(2.2)4 滴,用盐酸溶液(2.3.1)滴定到溶液由黄色突变为橙色即为终点。记下消耗的盐酸溶液的体积(V),按下式计算盐酸溶液的准确浓度:

$$\text{HCl}(\text{mol/L}) = \frac{W}{V \times 53.00} \times 1000$$

式中:W——基准碳酸钠的重量(g);

V——消耗盐酸标准溶液的体积(mL)。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取未加大理石粉末的水样 50mL 于 150mL 三角瓶中,加入甲基橙溶液(2.2)4 滴,用盐酸标准溶液(2.3)滴定到黄色突变为橙红色,消耗的盐酸标准溶液为  $V_1$ (mL)。

3.2 另取加大理石粉末的澄清水样 50mL 于三角瓶中,按 3.1 步骤进行测定,消耗的盐酸标准溶液为  $V_2$ (mL)。

### 4. 计算

侵蚀性二氧化碳的含量按下式计算:

$$\text{侵蚀性二氧化碳}(\text{mg/L}) = \frac{M(V_2 - V_1) \times 22}{V} \times 1000$$

式中:M——盐酸标准溶液的浓度(mol/L);

$V_2$ ——加大理石粉的水样所消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

$V_1$ ——未加大理石粉的水样所消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

$V$ ——所取水样体积(mL)。

### 5. 实验注意事项

5.1 对不含有游离二氧化碳的水样,可不必测定侵蚀性二氧化碳。

5.2 大理石粉末处理方法如下:

将大理石粉末研磨至 80~100 目,在蒸馏水中浸泡 2h,用热蒸馏水倾泻洗涤多次,洗至滤液呈中性,然后于 105℃ 烘干备用。

## § 6.3 碱度及碳酸根测定

### 一、碱度

水的碱度是指水中能与强酸作用的重碳酸盐、碳酸盐、氢氧化物及其它弱酸强碱盐的总含量。地下水的碱度主要是由碳酸根和重碳酸根弱酸阴离子的水解所造成,通常把碱度分为总碱度、碳酸盐碱度、重碳酸盐碱度和氢氧化物碱度。它们的测定均采用酸碱滴定法。

#### 1. 实验原理

地下水的总碱度的测定一般采用酸标准溶液滴定法。选用甲基橙作指示剂,终点的 pH 值为 4.0。

#### 2. 试剂

2.1 甲基橙溶液(0.05%) 称甲基橙 0.05g 溶于 100mL 蒸馏水中。

2.2 盐酸标准溶液(0.05mol/L),见 § 6.3(二)2.3。

#### 3. 分析步骤

取水样 50mL 于 150mL 三角瓶中,加入甲基橙溶液(2.1)4 滴,用盐酸标准溶液(2.2)滴定至溶液颜色由黄色突变为橙色,即为终点。

#### 4. 计算

水样的碱度按下式计算:

$$\text{总碱度}(\text{CaCO}_3, \text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 100.09}{2V} \times 1000$$

式中:  $M$ ——盐酸标准溶液的摩尔浓度;

$V_1$ ——消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

#### 5. 精密度和准确度

同一实验室,测定碱度为 251.5mg/L  $\text{CaCO}_3$  的水样 6 次,其相对标准偏差为 2.2%,相对误差为 3.1%。

### 二、碳酸根、重碳酸根和氢氧根

碳酸盐和重碳酸盐是形成水中碱度的主要成分。它们的测定,通常采用酸标准溶液滴定法。

## 1. 实验原理

用酸标准溶液滴定水样,分别用酚酞指示剂和甲基橙指示剂,根据两次滴定消耗酸标准溶液的体积,分别计算碳酸根和重碳酸根的含量。

## 2. 试剂

2.1 盐酸标准溶液(0.05mol/L);

2.2 酚酞溶液(1%);

2.3 甲基橙溶液(0.05%)。

## 3. 分析步骤

3.1 取水样 50mL 于 150mL 三角瓶中,加入酚酞溶液(2.2)4 滴,如出现红色,则用盐酸标准溶液(2.1)滴定到溶液红色刚刚消失,记录消耗盐酸溶液的 mL 数( $V_1$ )。

3.2 继续加入甲基橙溶液(2.3)4 滴,用盐酸标准溶液(2.1)滴定到溶液由黄色突变为橙色,记录盐酸标准溶液的消耗量( $V_2$ )。

## 4. 计算

氢氧根、碳酸根和重碳酸根的含量,依下列情况,分别计算。

4.1 当  $V_1 > V_2$  时,表明有  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  存在,无  $\text{HCO}_3^-$ 。此时:

$$\text{OH}^- (\text{mg/L}) = \frac{M(V_1 - V_2) \times 17.01}{V} \times 10^3$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{M \times 2V_2 \times 60.01}{V} \times 10^3$$

4.2 当  $V_1 = V_2$  时,表明有  $\text{CO}_3^{2-}$  而无  $\text{OH}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  存在。此时:

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{M \times 2V_1 \times 60.01}{V} \times 10^3$$

4.3 当  $V_1 < V_2$  时,表明有  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  存在,没有  $\text{OH}^-$ 。此时:

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{M \times 2V_1 \times 60.01}{V} \times 10^3$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L}) = \frac{M(V_2 - V_1) \times 61.02}{V} \times 10^3$$

4.4 当  $V_1 = 0$  时,表明仅有  $\text{HCO}_3^-$  存在。则:

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L}) = \frac{M \times V_2 \times 61.02}{V} \times 10^3$$

4.5 当  $V_2 = 0$  时,表明仅有  $\text{OH}^-$  存在。则:

$$\text{OH}^- (\text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 17.01}{V} \times 10^3$$

式中:  $M$ ——盐酸标准溶液的摩尔浓度;

$V_1$ ——滴定氢氧根和碳酸根消耗的盐酸标准溶液体积(mL);

$V_2$ ——滴定重碳酸根消耗的盐酸标准溶液体积(mL);

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

## 5. 精密度与准确度

同一实验室,测定含有 250.6mg/L 重碳酸根离子的水样 6 次,其相对标准偏差为 1.2%,

相对误差为 1.8%。

## § 6.4 钾、钠的测定

### 一、钾的火焰原子发射光谱法测定

#### 1. 实验原理

将含钾、钠离子的溶液喷进火焰时,溶剂被蒸发,盐类被分解并汽化而产生原子,一些原子进入激发状态,当被激发的原子返回到基态时,便产生辐射,其辐射能量的大小,与溶液中该元素的浓度成正比。

#### 2. 仪器

2.1 火焰光度计或具有发射测量装置的原子吸收分光光度计;

2.2 钢瓶乙炔;

2.3 空气压缩机;

2.4 仪器工作条件:

2.4.1 钾 766.5nm 贫燃性火焰;

2.4.2 钠 589.0nm 贫燃性火焰。

#### 3. 试剂

3.1 钾标准贮备溶液 称取在 500℃ 灼烧过的氯化钾 1.9067g,用水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含钾 1.00mg。

3.2 钾标准溶液 取氯化钾标准贮备溶液(3.1)稀释 10 倍,此溶液 1mL 含钾 0.10mg。

3.3 钠标准贮备溶液 称取在 500℃ 灼烧过的氯化钠 2.5421g,用水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含钠 1.00mg。

3.4 钠标准溶液 取氯化钠标准贮备溶液(3.3)稀释 10 倍,此溶液 1mL 含钠 0.10mg。

#### 4. 分析步骤

##### 4.1 样品分析

按仪器说明书选择调节至最佳工作状态(钾 766.5nm,钠 589.0nm,贫燃性火焰)直接取水样进行测定。由测定读数值在校准曲线上求出钾、钠含量。

##### 4.2 标准曲线的绘制

取钾、钠标准溶液(3.2)、(3.4)于 50mL 容量瓶中配成下列含量的混合标准系列:

$K^+$  为 0.0、0.50……20.0mg/L;

$Na^+$  为 0.0、0.50……100.0mg/L。

#### 5. 计算

$K^+$ 、 $Na^+$  含量依下式计算:

$$K^+ \text{ 或 } Na^+ (\text{mg/L}) = A \times D$$

式中: A——校准曲线上查得钾、钠含量(mg/L)

D——稀释倍数。

## 6. 精密度和准确度

对含(mg/L)  $\text{HCO}_3^-$  (217)、 $\text{Ca}^{2+}$  (39)、 $\text{K}^+$  (3.90)、 $\text{Na}^+$  (29.4)及矿化度为 283.0mg/L 的水样,经 10 次测定,钾的相对标准偏差为 1.03%,相对误差为 0.82%。钠的相对标准偏差为 1.3%,相对误差为 1.3%。回收率  $\text{K}^+$  100%~102%; $\text{Na}^+$  97.5%~101.0%。

## 7. 实验注意事项

7.1 所用试剂用聚乙烯塑料瓶保存,不用玻璃瓶,以减少钾、钠的污染。

7.2 地下水中常见离子很少干扰;钙、铝、镁、锂、锰、钛、锶、钡、铷、铯、铍、镉、钒,对测定基本无干扰;磷酸盐的负干扰可通过加入钼盐进行消除;高浓度的无机盐则有某种抑制作用。

7.3 大量重碳酸根存在,使结果偏低。加入重碳酸根 500mg/L 的测定结果表明,在此范围以下对钾、钠测定无干扰。

7.4 火焰光度法测定钾、钠,宜用低温火焰,以减弱电离作用和降低干扰影响。天然气、石油气、煤气等均可使用。

## 二、钠的火焰原子发射光谱法测定

见钾的火焰原子发射光谱法测定。

# § 6.5 钙、镁及水的硬度测定

## 一、钙

天然水中的钙来自水体周围含钙岩石或土壤的溶解。由于钙的主要盐类(碳酸钙和硫酸钙)的溶解度小,故天然水中钙的含量一般不高。钙是构成水的硬度的主要成分之一,因此对工业用水影响极大。

### 1. 实验原理

在  $\text{pH} \geq 12$  的强碱性溶液中,钙离子与指示剂(钙指示剂、酸性铬蓝 K,紫脲酸铵等)反应,生成红色络合物,滴入 EDTA 溶液后,乙二胺四乙酸与钙络合,当试液由红色变为指示剂本身的蓝色时,即为滴定终点。镁离子在  $\text{pH} \geq 12$  的强碱性溶液中,形成氢氧化镁沉淀而不参与反应。

### 2. 试剂

2.1 氢氧化钠溶液(2mol/L)

2.2 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液

2.3 EDTA 溶液(0.01mol/L)

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 50.0mL 于 150mL 三角瓶中,投入一小片刚果红试纸,滴加盐酸溶液(1+1)至刚果红试纸由红变蓝。

3.2 将溶液加热煮沸 1~2min,逐去二氧化碳。

3.3 待溶液冷却后,加入氢氧化钠溶液(2.1)2mL,摇匀。再加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液(2.2)3~4 滴,立即用 EDTA 溶液(2.3)滴定至蓝色终点。记录 EDTA 溶液所用去的

体积(mL)。

保留滴定钙后的试液留作测定镁之用。

#### 4. 计算

钙的含量按下式计算：

$$\text{Ca}(\text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 40.08}{V} \times 1000$$

式中： $M$ ——EDTA 溶液的浓度(mol/L)；

$V_1$ ——EDTA 溶液滴定所用去的体积(mL)；

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

#### 5. 精密度和准确度

取总碱度为 215.5mg/L、总硬度为 487.6mg/L、钙含量为 103.1mg/L 的地下水进行 8 次平行测定,批内标准偏差为 1.6mg/L,相对标准偏差为 1.6%。

#### 6. 实验注意事项

6.1 水样在加入氢氧化钠溶液后,应及时用 EDTA 溶液滴定,否则,随着间隔时间的增长,钙的测定结果将偏低。

6.2 水样中镁含量高时会生成大量的氢氧化镁沉淀,该沉淀会吸附钙离子及指示剂,使钙的滴定结果偏低,并使滴定终点变得不敏锐。遇此情况,可在加入氢氧化钠溶液之前,先加入糊精溶液(5%)2~3mL 以抑制氢氧化镁沉淀对钙离子及指示剂的吸附作用。

6.3 测定总碱度后的试样,可用作测定钙,这样可以省去另取水样。

6.4 其它离子干扰的消除方法见 § 6.5。

## 二、镁

镁也是天然水中的常见成分,是形成硬度的主要组分之一,它来源于含镁岩石的溶解。在地下水中,镁的含量一般小于钙,而在海水中,镁的含量则高于钙的含量。

测定水中镁的方法有重量法、比色法、容量法及原子吸收分光光度法等。目前,常见镁的测定普遍采用 EDTA 滴定法或原子吸收分光光度法。

#### 1. 实验原理

滴定钙后的试液加 pH=10 的氨性缓冲溶液,用 EDTA 溶液滴定试液中的镁。根据 EDTA 溶液所消耗的体积,计算水样中镁的含量。

#### 2. 试剂

同硬度测定的 EDTA 滴定法见 6.5。

#### 3. 分析步骤

3.1 在用 EDTA 溶液滴定钙后的试液中,投入一小片刚果红试纸,逐滴加入盐酸溶液(1+1)到刚果红试纸由红色恰变蓝色,摇匀。

3.2 加入氨性缓冲溶液(pH=10)5mL,用 EDTA 溶液(0.01mol/L)滴定到试液由酒红色转为不变的蓝色,即为滴定终点。

#### 4. 计算

镁的含量按下式计算：



$$\text{Mg}(\text{mg/L}) = \frac{M \times V_1 \times 24.31}{V} \times 1000$$

式中:  $M$ ——EDTA 溶液的浓度( $\text{mol/L}$ );

$V_1$ ——EDTA 溶液滴定所用去的体积( $\text{mL}$ );

$V$ ——所取水样的体积( $\text{mL}$ )。

### 5. 精密度和准确度

取总碱度  $215.5\text{mg/L}$ 、钙含量为  $103.1\text{mg/L}$ 、镁含量  $56.0\text{mg/L}$  的地下水,做 8 次测定,镁的批内标准偏差为  $1.5\text{mg/L}$ ,相对标准偏差为  $2.7\%$ 。

## 三、水的硬度

在天然水中,钙、镁离子的含量,相对来说远远大于构成硬度的其它金属离子,因此硬度常常可从水中钙、镁的含量计算,用每升水含碳酸钙的毫克数表示。经煮沸后能生成沉淀的部分(主要是钙、镁的重碳酸盐),称为暂时硬度或碳酸盐硬度;煮沸不能沉淀的部分(钙、镁的氯化物、硫酸盐及硝酸盐等)称为永久硬度或非碳酸盐硬度。

### 1. 实验原理

在  $\text{pH}10$  的氨性缓冲溶液中,钙、镁离子与指示剂(酸性铬蓝 K、铬黑 T 或铬蓝黑)作用,生成酒红色的络合物。滴入 EDTA 溶液后,则 EDTA 与钙、镁反应,形成无色络合物,呈现指示剂本身的蓝色。根据 EDTA 溶液所消耗的体积,便可计算出水的总硬度。

### 2. 试剂

2.1 氢氧化钠溶液( $2\text{mol/L}$ ) 称取氢氧化钠  $40\text{g}$  溶于煮沸并冷却的蒸馏水中,稀释至  $500\text{mL}$ 。将溶液贮存在塑料瓶中。

2.2 氨性缓冲溶液( $\text{pH}=10$ ) 称取分析纯氯化铵  $67.5\text{g}$  溶于  $200\text{mL}$  蒸馏水中,加入  $570\text{mL}$  浓氨水,再用蒸馏水稀释到  $1000\text{mL}$ ,摇匀。

2.3 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液 称取酸性铬蓝 K  $0.2\text{g}$  和萘酚绿 B  $0.5\text{g}$  共溶于  $100\text{mL}$  蒸馏水中,摇匀。(由于酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 二种试剂的出厂质量不同,最好通过试验后再确定合适的混合比例,或者分别配制  $0.2\%$  酸性铬蓝 K 溶液与  $0.5\%$  萘酚绿 B 溶液,在滴定时分别加入,两者的加入量可根据滴定终点是否清晰来确定)。

2.4 钙标准溶液( $0.01\text{mol/L}$ ) 称取经  $120^\circ\text{C}$  烘干并在于燥器中冷却的高纯碳酸钙  $1.0009\text{g}$  于  $250\text{mL}$  烧杯中,加少量蒸馏水润湿,盖上表面皿,从烧杯嘴逐滴加入盐酸溶液( $1+1$ ),边加边摇动烧杯,直到碳酸钙完全溶解。然后,加入  $100\text{mL}$  蒸馏水,将溶液煮沸,逐去二氧化碳。冷却后,用少量蒸馏水冲洗表面皿。向溶液中投入一小片刚果红试纸,用氢氧化钠溶液( $2\text{mol/L}$ )滴至刚果红试纸由蓝变红,再滴加盐酸溶液( $1+1$ )至刚果红试纸由红变蓝。将溶液移入  $1000\text{mL}$  容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

2.5 EDTA 溶液( $0.01\text{mol/L}$ )称取 EDTA( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $3.72\text{g}$  溶于  $1000\text{mL}$  蒸馏水中,摇匀。其准确浓度用钙标准溶液(2.4)按下述手续标定:

吸取钙标准溶液(2.4) $10.0\text{mL}$  于  $250\text{mL}$  三角瓶中,加蒸馏水  $40\text{mL}$ 、氢氧化钠溶液(2.1)  $2\text{mL}$ 、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液(2.3) $3\sim4$  滴,立即用 EDTA 溶液滴定到试液由酒红色变为蓝色即为终点。EDTA 溶液的浓度按下式计算:

$$\text{EDTA 溶液浓度 (mol/L)} = \frac{M_1 \times V_1}{V}$$

式中:  $M_1$ ——钙标准溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——钙标准溶液所吸取的体积(mL);

$V$ ——EDTA 溶液滴定所消耗的体积(mL)。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 50.0mL 于 150mL 三角瓶中。

3.2 加入氨缓冲溶液(2.2)5mL、酸性铬蓝 K - 萘酚绿 B 混合溶液 3~4 滴,用 EDTA 溶液(2.5)滴定到试液由酒红色转为不变的蓝色即为终点。

### 4. 计算

硬度按下式计算:

$$\text{总硬度 (CaCO}_3\text{mg/L)} = \frac{M \times V_1 \times 100.08}{V} \times 1000$$

式中:  $M$ ——EDTA 溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——EDTA 溶液滴定所消耗的体积(mL);

$V$ ——取水样体积(mL)。

### 5. 精密度和准确度

取含钙 103mg/L、镁 56mg/L,总硬度为 487.6mg/L 的地下水样作 8 份测定,其总硬度批内标准偏差为 6.0mg/L,相对标准偏差为 1.2%。

### 6. 实验注意事项

6.1 当水样的总碱度及钙、镁含量高时,应先向水样中加盐酸,将碱度中和,并加热煮沸溶液,逐去二氧化碳,以防止加入氨性缓冲溶液后部分钙、镁生成碳酸盐沉淀,使测定结果偏低。

6.2 若水样中钙含量高,但不含镁或含镁量极微,则测定终点不清晰。为使终点明显,可在滴定前加入小量的 EDTA - 镁的络合溶液,或者加入小量的镁盐溶液(加入镁 0.2mg 左右已足够,但此加入量应在测定结果中扣除)后滴定。

6.3 当溶液温度低于 10℃ 时,反应速度较慢,易使滴定过头。为此,先将溶液微热至 30~35℃ 后再滴定。

6.4 铁、铝、铜、锰等元素干扰滴定终点,如水样中含有较多量的这些元素时,则应按下述方法消除它们的干扰:

方法之一,水样在未加氨性缓冲溶液前,先加三乙醇胺溶液(1+1)3mL 使铁、铝等离子被络合掩蔽,而消除干扰;

方法之二,水样中加入少量的固体盐酸羟胺,然后加氨性缓冲溶液,此时二价锰不影响滴定终点,但亦被 EDTA 定量络合而计入总硬度;

方法之三,在待滴定溶液中,加入铜试剂(5%)0.5mL,使铜及其它重金属离子生成硫化物沉淀;或者加入 10% 氰化钾溶液数滴以络合掩蔽铜及其它重金属离子(氰化钾剧毒!使用时须特别小心)。

6.5 如水样的总硬度超过 500mg/L,则应减少取样体积,用蒸馏水稀释到 50mL 后再测

定。对总硬度小于 20mg/L 的水样,应加大取样体积,并同时取等体积的重蒸馏水做空白试验,从测定结果中校正所加试剂的空白值,提高测定的准确度。

6.6 当水样中含有较多量的铁、铝、锰及其它重金属离子时,则亦应计入总硬度。

#### 四、硬度计算法

根据测得的钙、镁含量及总碱度,可分别计算出总硬度、暂时硬度、永久硬度及负硬度。以下计算中,总碱度、总硬度、暂时硬度、永久硬度及负硬度均以碳酸钙 mg/L 表示。

##### 1. 总硬度

将测得的钙、镁(mg/L),分别换算为碳酸钙(mg/L)后相加,即得总硬度。如水样中含有较多量的铁、铝、锰及其它重金属离子,则亦应计入总硬度。

##### 2. 暂时硬度

当总硬度 > 总碱度时,则:暂时硬度 = 总碱度

当总硬度 < 总碱度时,则:暂时硬度 = 总硬度

##### 3. 永久硬度

当总硬度 > 总碱度时,则:永久硬度 = 总硬度 - 总碱度

当总硬度 ≤ 总碱度时,则:永久硬度 = 0

##### 4. 负硬度

当总硬度 < 总碱度时,则:负硬度 = 总碱度 - 总硬度

### § 6.6 氯化物的测定

氯离子几乎存在于所有的地下水中,当氯离子含量超过 250mg/L 时,使水具有明显的咸味。

水中氯离子的测定方法较多,有硝酸银滴定法、硝酸汞滴定法、离子色谱法等。

#### 一、硝酸银滴定法

##### 1. 实验原理

硝酸银与氯化物作用生成氯化银沉淀。当有过量的银离子存在时则与铬酸钾指示剂反应,生成红色铬酸银沉淀,根据硝酸银的消耗量计算氯离子的含量。

##### 2. 试剂

2.1 氯化钠标准溶液(0.05mol/L) 取分析纯氯化钠于清洁的坩埚中,于 500℃ 灼烧 1h,把坩埚放于干燥器中冷却。称取氯化钠 2.9221g 溶于蒸馏水中,移入 1000mL 容量瓶内,稀释至刻度。

2.2 硝酸银标准溶液(0.05mol/L) 称取分析纯硝酸银 8.5g,溶于蒸馏水中并稀释至 1000mL,贮存于棕色瓶中,按下述方法标定:准确吸取氯化钠标准溶液(2.1)25mL 于 250mL 三角瓶中(同时取 3 份),加蒸馏水 25mL,加铬酸钾指示剂(2.3)10 滴,用硝酸银溶液滴定至出现稳定的淡桔黄色为止。记录硝酸银溶液的用量,同时做空白试验。

硝酸银标准溶液的浓度按下式计算:

$$\text{AgNO}_3(\text{mol/L}) = \frac{M_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中:  $M_1$ ——氯化钠标准溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——氯化钠标准溶液的体积(mL);

$V_2$ ——标定氯化钠溶液时消耗硝酸银溶液的体积(mL)

$V_0$ ——空白试验中消耗硝酸银溶液的体积(mL)。

2.3 铬酸钾溶液(10%) 称取分析纯铬酸钾 10g 溶于少量蒸馏水中,在不断搅拌下,慢慢滴入硝酸银标准溶液至产生砖红色沉淀,放置过夜,过滤,将滤液稀释至 100mL 备用。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 50mL 于 250mL 三角瓶中,加入铬酸钾溶液(2.3)10 滴,在不断振摇下用硝酸银标准溶液(2.2)滴定至出现稳定的淡桔黄色即为终点。

3.2 吸取蒸馏水 50mL 按 3.1 进行空白测定。

### 4. 计算

氯离子的含量按下式计算:

$$\text{Cl}^-(\text{mg/L}) = \frac{M \times (V_1 - V_2) \times 35.45}{V} \times 1000$$

式中:  $M$ ——硝酸银标准溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——测定水样所消耗硝酸银溶液的体积(mL);

$V_2$ ——空白试验所消耗硝酸银溶液的体积(mL);

$V$ ——所取水样的体积(mL)。

### 5. 精密度和准确度

同一实验室,对含有 250mg/L 氯离子的水样进行 5 次测定,其相对标准偏差为 4.0%,相对误差为 1.6%。

### 6. 实验注意事项

6.1 本法测得值,实际为氯离子、溴离子、碘离子的总和。如果样品中溴离子和碘离子含量较大时,应对分析结果进行校正。

6.2 若水样 pH 值小于 5.3 或大于 10 时,应预先用酸或碱调节至中性或弱碱性。为此分别加入 2 滴酚酞指示剂,用 0.05mol/L 硫酸溶液或 0.05mol/L 氢氧化钠溶液调节至溶液由红色刚变为无色,然后进行测定。

## 二、离子色谱法

### 1. 实验原理

水样注入仪器后,在淋洗液的携带下,流经填充了低容量阴离子交换树脂的分离柱。由于待测离子的离子半径、电荷的多少和其它性质的不同,它们对阴离子交换树脂的亲合各异因此在淋洗液和交换树脂之间的分配系数也不相同。在分离柱中经过反复的洗脱与换后,按  $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的顺序依次被分离开来。然后流过阴离子抑制柱以低淋洗液的背景电导,最后通过电导检测器,依次对它们进行测量并记录峰高,从同样条件下绘制的标准曲线上,即可求出水样中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的含量。

## 2. 仪器

### 2.1 离子色谱仪;

### 2.2 双笔记录仪;

### 2.3 仪器工作条件:

#### 2.3.1 阴离子保护柱;

#### 2.3.2 阴离子分离柱;

#### 2.3.3 阴离子抑制柱;

#### 2.3.4 淋洗液流速 2.3mL/min;

#### 2.3.5 抑制溶液流速 3.0mL/min;

#### 2.3.6 10 $\mu$ S 测 Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 30 $\mu$ S 测 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>。

## 3. 试剂

本法的标准溶液和淋洗液均采用导电率 $<1\mu$ S/cm 的重蒸馏水或去离子水配制。

3.1 氟离子标准溶液 称取干燥的氟化钠(NaF)0.4420g 溶于少量水中,移入 200mL 容量瓶中,以重蒸馏水稀至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 氟离子。

3.2 氯离子标准溶液 称取在 500℃灼烧 1h 的氯化钠(NaCl)0.3297g,溶于少量水中,移入 200mL 容量瓶中,以重蒸馏水冲稀至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 氯离子。

3.3 溴离子标准溶液 称取在 100~105℃烘干 1h 的溴化钾(KBr)0.2979g,溶于少量水中,移入 200mL 容量瓶中,以重蒸馏水冲稀至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 的溴离子。

3.4 硝酸根标准溶液 称取在 100℃烘干 1h 的硫酸钾(LNP<sub>3</sub>)0.3261g,溶于少量水中,移入 200mL 容量瓶中,以重蒸馏水稀至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 硝酸根。

3.5 硫酸根标准溶液 称取在 100℃烘干 1h 的硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)0.3628g,溶于少量水中,移入 200mL 容量瓶中,以重蒸馏水稀至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 硫酸根。

3.6 淋洗液(0.003mol/L + 碳酸氢钠 + 0.0025mol/L 碳酸钠) 称取碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)0.5203g,溶于少量水中,另称取无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)2.6498g,溶于适量水中,将上述两种溶液倒入 10L 塑料桶中(事先在 10L 处作好标记),以重蒸馏水冲至刻度,混匀。

3.7 抑制溶液(0.0125mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 量取浓硫酸(比重 1.84)13.9mL,在不断搅拌下,慢慢倒下 100mL 水中,然后移入 20L 塑料桶中(事先在 20L 处作好标记),以重蒸馏水冲至刻度,混匀。

## 4. 分析步骤

### 4.1 样品分析

按离子色谱仪工作条件,将仪器准备好,待基线稳定后,用注射器注入 2~3mL 水样,待 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 峰出完后,将量程调整以测定 Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 峰出完后,再将仪器量程调整,然后再进行下一个样品的测定。根据记录的各离子的峰高,从相应的标准曲线上即可求出水样中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量。

### 4.2 标准曲线的绘制

分别吸取适量的氟离子标准溶液(3.1)、氯离子标准溶液(3.2)、溴离子标准溶液(3.3)、硝酸根标准溶液(3.4)和硫酸根标准溶液(3.5)配制成五种阴离子的混合标准系列,其含量(mg/

L)范围是:

$F^-$	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
$Cl^-$	0.6	1.2	2.4	6.0	12.0
$Br^-$	0.08	0.16	0.32	0.80	1.60
$NO_3^-$	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
$SO_4^{2-}$	0.6	1.2	2.4	6.0	12.0

然后按 4.1 的测定条件进行测定,记录各离子的峰高,并分别绘制  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  的浓度—峰高标准曲线。

5. 计算 按下式计算水样中各离子的含量:

$$C(\text{mg/L}) = A \cdot D$$

式中:  $C$ ——水样中  $Cl^-$  (或  $F^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ) 的含量 (mg/L);

$A$ ——从  $Cl^-$  (或  $F^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ) 的标准曲线上查得的水样中各离子的含量 (mg/L);

$D$ ——水样稀释倍数。

6. 精密度与准确度

因仪器型号不同,方法的精密度与准确度数值会有差异。

7. 实验注意事项

7.1 测定水样时,如果发现水峰干扰氟离子或氯离子的测定时,可取水样 5.0mL 置 10mL 干烧杯中,加入 (0.65mol/L  $NaCO_3$  + 0.125mol/L  $Na_2CO_3$ ) 混合溶液 0.1mL,混匀后再注入仪器进行测定,但标准系列也要同样处理,这样就能消除水峰的干扰。当水样中的离子浓度很高,需要稀释以后才能测定时,水样和标准系列均用淋洗液稀释也能消除水峰的干扰。

7.2 水样中  $Cl^-$  或其它离子含量很高时,要稀释较大倍数才能测定,这样五个离子不可能一次测出,要另进一次未稀释的水样,测定含量低的离子 (如  $Br^-$ )。另外,采用较大的机量程 (如 100 $\mu$ S),也可以扩大某些离子的测量范围。

7.3 增加淋洗液的浓度,能缩短各离子的保留时间,但对每种离子的影响程度不同,保留时间长的如  $SO_4^{2-}$ ,缩短时间的幅度比较大;而保留时间短的如  $F^-$ ,缩短保留时间幅度比较小。增加淋洗液的流量,也会产生上述情况,但变化程度较小。因此,通过改变淋洗液的浓度和流量也可以改变色谱图形,以达到分辨率好,分析速度快的目的。

7.4 0.003mol/L  $NaHCO_3$  + 0.0025mol/L  $Na_2CO_3$  淋洗液久置后,使用时发现它在  $F^-$ 、 $Cl^-$  之间会出现两个分离不开的杂峰,重新配制淋洗液即可消除这种现象。

## § 6.7 硫酸盐的测定

硫酸盐在自然界中分布广泛,天然水中普遍含有硫酸盐,并为天然水的主要矿化成分之一。水中少量的硫酸盐对人体健康没有影响,但硫酸盐含量高的水则有苦涩味及致泻作用。

在硫化矿床地区,由于硫化物被氧化,使水中硫酸盐增加。在油田水中,由于细菌的脱硫作用及烃类对硫酸盐的还原作用,使水中的硫酸盐渐次减少甚至消失。因此,水中硫酸盐的变

化,在一定意义上可以判断该地区的地球化学环境。另外,水中高含量的硫酸盐,对混凝土有侵蚀作用,故硫酸盐的测定对了解地下建筑物的工程地质条件亦具有意义。

硫酸根的测定方法中,以硫酸钡重量法最为准确,是测定硫酸根的经典方法。但是,测定手续繁琐、费时,且不宜于低含量硫酸根的测定。容量法的测定方法甚多,其中主要有 EDTA-钡(铅)滴定法、吸附指示剂滴定法、铬酸钡滴定法等,在测定条件掌握适宜时,容量法能获得良好的测定结果。对于含硫酸根量很低的透明无色水样,可以采用硫酸钡比浊法测定。

## 一、EDTA-钡容量法

### 1. 实验原理

在微酸性试液中,加入过量的氯化钡,使硫酸根定量地与钡离子生成硫酸钡沉淀,剩余的钡离子,在 pH 10 条件下,用 EDTA 溶液滴定。在滴定中,不但过量的钡离子被 EDTA 所滴定,而且,原水样中的钙、镁离子也同时被滴定,因此,在计算中,应将水样的总硬度计入。为了使滴定终点清晰,试液中需有一定量的镁离子存在,故在配制的氯化钡溶液中加入有镁盐。

### 2. 试剂

2.1 甲基红溶液(0.05%) 称取甲基红 0.05g 溶于 100mL 无水乙醇中。

2.2 盐酸溶液(1+1)。

2.3 钡镁混合溶液 称取分析纯氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )2.44g 和分析纯氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )1.02g 共溶于蒸馏水中,用蒸馏水稀释至 1000mL,摇匀。此溶液为氯化钡(0.01mol/L)和氯化镁(0.005mol/L)的混合溶液。

2.4 氨缓冲溶液(pH=10),见 § 6.6-2.2。

2.5 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液,见 § 6.6-2.3。

2.6 EDTA 溶液(0.01mol/L),见 § 6.6-2.5。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 50.0mL 于 250mL 的三角瓶中,加甲基红溶液(2.1)1 滴,用盐酸溶液(2.2)滴至水样呈红色,再过量 1~2 滴。

3.2 将试液加热煮沸,趁热加入钡镁混合溶液(2.3)10.00mL,边加边摇动试液。将试液再加热至沸,并在近沸的温度下保温 1h。取下静置,冷却。

3.3 向试液中加入氨缓冲溶液(2.4)5mL,酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液(2.5)3~4 滴,用 EDTA 溶液(2.6)滴定到试液呈不变的蓝色即为滴定终点。记录 EDTA 溶液的 mL 数( $V_1$ )。

3.4 另取不含硫酸根的蒸馏水 50mL,加入钡镁混合溶液(2.3)10.00mL、氨缓冲溶液(2.4)5mL、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液(2.5)3~4 滴,用 EDTA 溶液(2.6)滴定到终点。记录 EDTA 溶液的 mL 数( $V_2$ )。

3.5 吸取同一水样 50mL,加入氨缓冲溶液(2.4)5mL、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液(2.5)3~4 滴,用 EDTA 溶液(2.6)滴定到终点。记录 EDTA 溶液的 mL 数( $V_3$ )。

### 4. 计算

硫酸根含量按下式计算:

• 100 •

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L}) = \frac{M[(V_2 + V_3) - V_1] \times 96.06 \times 1000}{V}$$

式中:  $M$ ——EDTA 溶液的浓度( $\text{mol/L}$ );

$V$ ——所取水样的体积( $\text{mL}$ )。

### 5. 精密度和准确度

取含钙  $100\text{mg/L}$ 、镁  $40\text{mg/L}$ 、硫酸根  $120\text{mg/L}$  的人工合成水样,按分析步骤做 8 次测定,硫酸根的批内相对标准偏差为  $1.2\%$ ,相对误差为  $1.1\%$ 。

### 6. 实验注意事项

试验表明,试液中硫酸根的量在  $0.5 \sim 7.5\text{mg}$ (相当于水样中  $10 \sim 150\text{mg/L}$  的硫酸根)范围内,硫酸根的含量与 EDTA 溶液的体积成线性关系。如水样中硫酸根的含量小于  $10\text{mg/L}$ ,则测定误差较大,宜采用硫酸钡比浊法。如水样中硫酸根的含量大于  $150\text{mg/L}$ ,硫酸根可能沉淀不完全,测定结果偏低,须适当少取水样稀释后再测定。

## 二、吸附指示剂容量法

本方法适用于钙含量不超过  $400\text{mg/L}$  及镁不超过  $200\text{mg/L}$  的地下水中硫酸根的测定,测定范围为  $20 \sim 400\text{mg/L}$ 。

### 1. 实验原理

在  $\text{pH}$  为 4 左右的  $75\%$  乙醇溶液中,以钍试剂作指示剂,用氯化钡溶液滴定试液中的硫酸根,滴定中硫酸根与钡离子形成疏松的、表面具有高度吸附能力的胶状沉淀,当滴定到达终点后,过量的钡离子即被硫酸钡胶态沉淀表面所吸附,并与指示剂形成红色的络合物,以此判别滴定的终点。

水中的有些离子,主要是钙、钾、重金属、铁及磷酸盐等干扰测定。在热溶液中加入碳酸钠可沉淀除去钙、铁、镁、重金属及磷酸盐。如果在待测试液中加入钾盐,可以缓冲其它阳离子的影响。

### 2. 仪器

自动滴定管( $10\text{mL}$ ,最小分度为  $0.02\text{mL}$ )。

### 3. 试剂

3.1 碳酸钠溶液( $5\%$ ) 称取分析纯无水碳酸钠  $5\text{g}$ ,溶于蒸馏水中,稀释至  $100\text{mL}$ 。

3.2 钍试剂溶液( $0.1\%$ ) 称取钍试剂(Thoron,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{AsNa}_3$ )  $0.1\text{g}$  溶于  $100\text{mL}$  蒸馏水中。

3.3 盐酸溶液( $1+10$ )。

3.4 氯化钾溶液( $2\%$ )。

3.5 无水乙醇。

3.6 硫酸根标准溶液 称取在  $105 \sim 110^\circ\text{C}$  烘干并在干燥器中冷却的硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )  $1.8142\text{g}$ ,溶于蒸馏水中,移入  $1000\text{mL}$  容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。此溶液  $1\text{mL}$  含  $1.00\text{mg}$  硫酸根。

3.7 氯化钡溶液( $0.005\text{mol/L}$ ) 称取氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $4.89\text{g}$  溶于蒸馏水后,移入  $1000\text{mL}$  容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。此氯化钡溶液的浓度为  $0.02\text{mol/L}$ 。然后,吸



取此溶液一份和三份体积的无水乙醇混合,成为含 75% 乙醇的 0.005mol/L 氯化钡溶液。此溶液对硫酸根的滴定度按下述手续标定:

吸取硫酸钾标准溶液(3.6)2.00mL 于 50mL 的三角瓶中,加蒸馏水稀释至 5mL,滴加钍试剂溶液(3.2)2 滴及盐酸溶液(3.3)1~2 滴,使试液颜色由红色变为黄色(此时试液的 pH 为 3 左右)。然后加入氯化钾溶液(3.4)2 滴,无水乙醇(3.5)15mL,用氯化钡溶液(3.7)滴定至试液颜色由黄色变为粉红色为终点。根据氯化钡溶液在滴定中所用去的 mL 数,即可求得每 mL 氯化钡溶液相当于硫酸根的毫克数。

#### 4. 分析步骤

4.1 吸取水样 25.0mL 于 25mL 具塞比色管中,置于沸水中加热,趁热加入碳酸钠溶液(3.1)1.0mL,盖上塞子,摇匀试液,静置,使沉淀凝聚下沉,冷却试液。

4.2 吸取澄清试液 5.00mL 于 50mL 的三角瓶中,加入钍试剂溶液(3.2)2 滴,滴加盐酸溶液(3.3)至试液颜色由红变黄后,再加入氯化钾溶液(3.4)2 滴,无水乙醇(3.5)15mL,用氯化钡溶液(3.7)滴定到试液由黄色变为粉红色即为滴定终点,记录氯化钡溶液滴定所用去的 mL 数。

#### 5. 计算

硫酸根含量按下式计算:

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L}) = \frac{T \times V_1}{V} \times 1000$$

式中:  $T$ ——每 mL 氯化钡溶液相当于硫酸根的量(mg);

$V_1$ ——氯化钡溶液在滴定中所用去的体积(mL);

$V$ ——所取水样的体积(mL)(本方法中为  $5 \times 25/26$ )。

#### 6. 精密度和准确度

取含钙 200mg/L、镁 100mg/L、硫酸根 200mg/L 的人工合成水样,按分析步骤做 12 次测定,批内相对标准偏差为 1.4%。另取地下水样 6 个,其硫酸根含量为 45.5~285.0mg/L,矿化度为 500~5300mg/L,分别加入硫酸根 50~300mg/L 作单份回收试验,回收率为 98.2%~103.0%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 本法是依赖于试液中的硫酸钡胶态沉淀表面吸附钡离子与指示剂作用而形成粉红色的络合物来判断终点的。因此,在试液中必须含有一定量的硫酸根,便于滴定过程中形成硫酸钡胶态沉淀以提供必要的吸附表面,否则就无明显的滴定终点。一般待滴溶液中含有 0.1mg 的硫酸根就能够获得较清晰的滴定终点,如果水样中硫酸根含量低于 20mg/L,则须在滴定前精确加入 0.1~0.2mg 硫酸根的标准后再滴定,所加入的硫酸根量在测定结果中扣除。

7.2 待滴试液在加入无水乙醇后如呈浑浊,说明试液中的钙离子未除尽,硫酸根的测定结果会偏低,且滴定终点不清晰。

7.3 1mL 的碳酸钠溶液(5%)约可沉淀 400mg/L 钙及 200mg/L 钡,如水样中的钙、镁含量更高,则应将水样稀释后测定。

7.4 在待滴溶液中,乙醇浓度不得低于 70%,否则,滴定终点不清晰甚至无滴定终点。

7.5 测定完毕后的试液,其中的乙醇可回收再利用。

## § 6.8 溶解氧的测定

水中溶解氧的含量与大气压力、空气中氧的分压、水的温度、水的矿化度及水层深度有关。

测定溶解氧的水样,要专门取样。测定时一般采用碘量法。有条件时,最好用膜电极法在现场测定。

### 一、实验内容

#### 1. 实验原理

采样时,在水样中加入硫酸锰(或氯化锰)及碱溶液后,水样中的溶解氧即迅速且定量地将二价锰氧化为四价锰的棕色沉淀。加入硫酸后,在有碘化钾存在下,沉淀被溶解。同时析出等当量的游离碘。然后用已知浓度的硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘。根据硫代硫酸钠溶液的用量,计算试样中溶解氧的含量。

#### 2. 仪器

溶解氧瓶(250mL)。或具磨口塞的细口试剂瓶(250mL)。

#### 3. 试剂

##### 3.1 浓硫酸(比重 1.84)。

3.2 淀粉溶液(0.5%) 称取可溶性淀粉 0.5g 于烧杯中,加数滴蒸馏水将淀粉调成糊状,然后倾入沸水 100mL,搅拌使淀粉溶解。此溶液现用现配。

##### 3.3 硫代硫酸钠标准溶液(0.01mol/L)

称取硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )2.48g,溶于煮沸并冷却的蒸馏水中,加入无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )0.2g,待全部溶解后,用蒸馏水定容至 1000mL。贮于棕色瓶中。准确浓度用重铬酸钾标准溶液标定。

标定手续:取重铬酸钾 0.01mol/L( $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )标准溶液[称取在 110℃ 烘干 2h 的重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )0.4903g,溶于蒸馏水中并定容至 1000mL,摇匀。]20.0mL 三份,分别置于三个 250mL 具塞三角瓶中,加蒸馏水 50mL,硫酸溶液(3mol/L)5mL,碘化钾(固体)1g,于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加淀粉 0.5% 溶液 1mL,继续滴定至蓝色消失(终点显示三价铬离子的绿色)。

按下式计算硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度:

$$M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{M_1 V_1}{V}$$

式中:  $M$ ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度;

$V$ ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积(mL);

$M_1$ —— $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度;

$V_1$ ——取重铬酸钾标准溶液体积(mL)。

#### 4. 分析步骤

4.1 启开采样时已加有溶解氧固定剂的水样瓶瓶塞,立即用移液管插入液面下加入浓硫

酸(3.1)1.5mL。迅速盖紧瓶塞。摇动水样,使沉淀完全溶解,混匀。

4.2 吸取试液 100mL 于 250mL 三角瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液(3.3)滴定至试液呈浅黄色后,加入淀粉溶液(3.2)1mL。此时试液应呈蓝色,继续用硫代硫酸钠标准溶液(3.3)滴定到试液蓝色恰消失,记录硫代硫酸钠标准溶液的用量。

## 5. 计算

水中溶解氧的含量按下式计算:

$$\text{溶解氧}(\text{mg/L}) = \left( \frac{V_1}{V_1 - V_2} \right) \frac{M \times V_3 \times 8 \times 1000}{V}$$

式中:  $V_1$ ——水样瓶的体积(mL);

$V_2$ ——采样时加入样瓶内的溶解氧固定剂的体积(mL);

$V_3$ ——滴定所用去的硫代硫酸钠标准溶液体积(mL);

$M$ ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度;

$V$ ——滴定时所取试液的体积(mL);

8—— $\frac{1}{2}\text{O}$  的摩尔。

## 6. 精密度和准确度

取矿化度为 509mg/L 的地下水样,暴露在空气中使溶解氧达到平衡。取此水样(水温 14℃)作 12 次测定,测得溶解氧的平均值为 10.25mg/L,批内标准偏差为 0.025mg/L,相对标准偏差为 0.24%。

## 二、实验注意事项

1. 水样中加入溶解氧固定剂后,应及时测定。否则,随着试样放置时间的延长,溶解氧的测定值亦将增高。如果因故不能在当天测定,则应将试样加酸后存放,即在加有溶解氧固定剂的水样中,加入浓硫酸 1.5mL,盖紧瓶塞,摇匀试样,然后放置在阴暗处。这样,虽隔 48h 后测定,结果仍是可靠的。

2. 如水样中含有亚硝酸盐,则在酸性介质中,碘离子被亚硝酸氧化,析出游离碘,使溶解氧测定结果偏高。每 0.1mg 的亚硝酸可使溶解氧结果约偏高 0.11mg。因此,若水样中亚硝酸盐含量大于 0.1mg/L 时,则每 100mL 碱性碘化钾溶液中溶入叠氮钠 1g,即可将亚硝酸盐还原除去。采样时叠氮钠可和碱性碘化钾溶液一起加入水样中。

3. 水样中如含有亚铁、硫化物或易被氧化的有机物时,干扰溶解氧的测定,使溶解氧的测定结果偏低。此时,须用高锰酸钾预先氧化。消除方法如下:水样注满样瓶后,用移液管插入液面下,依次加入浓硫酸 0.5mL、高锰酸钾溶液(0.2mol/L)0.5mL,盖紧瓶塞,反复颠倒样瓶,混匀水样,放置 10min。若水样紫红色退去,则补加高锰酸钾溶液,直至紫红色保持 10min 不退。然后用移液管插入液面下加入草酸钠溶液(0.2mol/L)0.6mL,盖紧瓶塞,混匀水样,高锰酸钾的紫色可在 10min 内消失。水样中过量不多的草酸钠对测定不影响。然后,向水样中加入溶解氧固定剂,将水样封闭,混匀。

4. 在测定条件下,三价铁离子氧化碘离子的反应速度较慢,不会影响溶解氧的测定。含 30mg/L 以下三价铁离子的水样可不考虑加氟化钾掩蔽铁,也不须用磷酸代替硫酸来酸化水

样以消除三价铁的干扰。

5. 如水样中含有游离氯或其它氧化剂,应按下述手续进行校正:取相同样瓶两只,一只样瓶按规定采样和测定;另一只样瓶注满水样后,移液管伸入液面下加入浓硫酸 1.5mL 和碱性碘化钾溶液 2mL,盖紧瓶塞,混匀试样。吸取此试样 100mL 于锥形瓶内,加入淀粉溶液(3.2) 1mL,用硫代硫酸钠标准溶液(3.3)滴定游离的碘,记录此时硫代硫酸钠溶液滴定所用去的体积,然后从前一只样瓶中所测得的硫代硫酸钠标准溶液的滴定用量中减去。

# 第七章 地下水中无机污染物测定

## § 7.1 铅和镉的极谱法测定

### 一、铅的测定

#### 1. 实验原理

在乙醇-碘化钾-钒(IV)-抗坏血酸介质中,铅离子与碘化钾作用,形成络合物,当其在滴汞电极上还原时,首先被吸附在汞滴上得到电子,还原成零价。还原的零价铅,迅速被溶液中的钒(IV)氧化,生成  $PbI_4^{2-}$ ,经循环作用,使电极表面物质的还原电流聚集,从而有较高的灵敏度。

#### 2. 仪器

##### 2.1 极谱仪;

##### 2.2 三电极(滴汞或悬汞、饱和甘汞、铂丝)。

#### 3. 试剂

##### 3.1 氢碘酸;

##### 3.2 盐酸溶液(1+2);

##### 3.3 乙醇溶液 取无水乙醇 6mL 以蒸馏水稀释至 100mL;

##### 3.4 碘化钾溶液(40%) 取碘化钾 40g,加蒸馏水溶解至 100mL;

##### 3.5 抗坏血酸(固体);

3.6 钒(IV)溶液(0.05mol/L) 称取偏钒酸铵( $NH_4VO_3$ )5.85g 于 250mL 烧杯中,加入硫酸溶液(10% v/v)100mL,搅匀,加入抗坏血酸 2g,温热并搅拌至溶液呈透明的深天蓝色,贮存于滴瓶中备用;

3.7 铅标准贮备溶液 准确称取金属铅(光谱纯)0.1000g,溶于硝酸溶液(1+1)20mL 中,用二次蒸馏水定容至 1000mL,此溶液 1mL 含  $100\mu g$  铅;

3.8 铅标准溶液 取铅的标准贮备溶液(3.7)经逐级稀释至 1mL 含  $0.1\mu g$  铅。

#### 4. 分析步骤

##### 4.1 样品分析:

4.1.1 称取  $pH \leq 2$  的硝酸酸化的清澈水样 100mL 于 150mL 烧杯中,在低温电热板上蒸发至小体积,以少量亚沸蒸馏水吹洗杯壁,继续加热至干,滴加氢碘酸(3.1)4 滴,再次蒸干。

4.1.2 取下,加盐酸溶液(3.2)数滴,至残渣完全溶解。

4.1.3 加乙醇溶液(3.3)10mL,碘化钾溶液(3.4)4 滴,抗坏血酸(3.5)1mg,待黄色退去,再加钒(IV)溶液(3.6)4 滴,混匀。

4.1.4 将溶液倒入 10mL 电解池中,插入三电极(2.2),于起始电位  $-0.35V$  作导数极谱

图,记录峰电流值。

#### 4.2 标准曲线的绘制

准确分取铅标准(3.8)0、0.050、0.100……0.200 $\mu\text{g}$  于一系列 50mL 烧杯中,加氢碘酸(3.1)4 滴,在低温电热板上蒸干。以下步骤按 4.1.2—4.1.4 进行。以铅离子浓度对峰电流值,绘制标准曲线。

#### 5. 计算

铅含量按下式计算:

$$\text{Pb}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中:  $A$ ——从标准曲线上查得的铅量( $\mu\text{g}$ );

$V$ ——取水样体积(mL)。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室测定铅含量为 20 $\mu\text{g/L}$  的水样 10 次,相对标准偏差为 1.8%,回收率为 90%~115%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 底液中有少量的乙醇存在时,可抑制底液的背景电流,铅的催化电流随乙醇量的增加稍有降低。为抑制底液中的背景电流,又需保持高的灵敏度,控制乙醇浓度在 5%~7% 为好。

7.2 在本试验条件下,常规波因有底液空白,痕量铅波不明晰,灵敏度差。而导数波的波形清晰,效果较好。

7.3 底液中的离子强度不能过高,否则对铅液会产生一定的影响,如钛、铁、铝、钾、钠、铵等离子浓度过高,使铅波受到抑制,当钙、钠含量大于 200 $\text{mg/L}$  时,不宜加大浓缩倍率,遇此情况,可用标准加入法或采用巯基棉分离富集铅离子后再进行测定。

7.4 大部分共存离子均不干扰测定。但锡、砷、硒、碲严重干扰测定。可在样品处理时,加入一定量的氢碘酸蒸干 1~2 次,使其挥发而消除干扰。

## 二、镉的测定

镉常见于铅锌矿中,在自然界主要以硫化物存在。镉在矿山和冶炼厂附近的土壤中有累积,可使附近水体局部镉浓度升高。镉还会存在于电镀厂、颜料工厂、纺织工业及化学工业的排污废水中。

镉及其化合物均系有毒物质。它能蓄积于动物和人体的软组织中,导致人体的多种疾病。

#### 1. 实验原理

镉在酸性介质中与络合剂四丁基碘化铵—碘化钾作用,可生成电活性络合物,易吸附于汞阴极表面,于 -0.77V(对银电极)处,产生灵敏的催化吸附波。

#### 2. 仪器

2.1 示波极谱仪;

2.2 滴汞或悬汞电极;

2.3 银片或银丝电极;

2.4 铂丝电极。

### 3. 试剂

3.1 硝酸(浓)。

3.2 硝酸溶液(1+1)。

3.3 盐酸溶液(1+1)。

3.4 乙二胺溶液 取乙二胺 5mL,用亚沸蒸馏水稀释至 100mL。

3.5 抗坏血酸溶液(2%) 取抗坏血酸 2g,加亚沸蒸馏水溶解至 100mL。

3.6 四丁基碘化铵溶液(2%) 取四丁基碘化铵 2g,加无水乙醇 15mL 溶解,再加亚沸蒸馏水至 100mL。

3.7 碘化钾(固体)。

3.8 镉标准贮备溶液 称取金属镉(光谱纯)1.0000g,加硝酸溶液(3.2)20mL,加热溶解并蒸干,再加浓盐酸 5mL 蒸干,赶尽硝酸。加盐酸溶液(3.3)10mL,加热溶解干涸物,冷后转入 1000mL 容量瓶中,用亚沸蒸馏水定容,摇匀。此溶液 1mL 含 1mg 镉。

3.9 镉标准溶液 移取镉标准贮备溶液(3.8)以亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 1.00 $\mu$ g 镉,并保持溶液内含 0.5%(v/v)的盐酸。

### 4. 分析步骤

#### 4.1 样品分析:

4.1.1 移取 pH $\leq$ 2 的硝酸酸化清澈水样 100mL 于 150mL 烧杯中,低温加热蒸干,加浓盐酸 5mL,蒸干两次赶尽硝酸,取下,加入盐酸溶液(3.3)1mL 溶解干涸物。

4.1.2 加乙二胺溶液(3.4)9mL,抗坏血酸溶液(3.5)2mL,摇匀。

4.1.3 加碘化钾(3.7)2g,四丁基碘化铵溶液(3.6)0.5mL,摇匀。放置 15min。

4.1.4 试液倒入电解池中,插入三电极(滴汞、银片、铂丝)于起始电位 -0.45V 做导数极谱图,记录峰电流值。

#### 4.2 标准曲线的绘制

准确移取镉标准(3.9)0、0.50、……2.00 $\mu$ g 于一系列 25mL 烧杯中低温加热蒸干,加盐酸溶液(3.3)1mL,加热溶解干涸物。以下步骤按 4.1.2-4.1.4 进行。以镉浓度对峰电流值,绘制标准曲线。

### 5. 计算

镉含量依下式计算:

$$Cd(mg/L) = \frac{A}{V}$$

式中:A——从标准曲线上查得的镉量( $\mu$ g);

V——取水样体积(mL)。

### 6. 精密度和准确度

同一实验室测定镉离子含量为 20 $\mu$ g/L 的水样,其相对标准偏差为 3.4%,回收率为 99%~116%。

### 7. 实验注意事项

7.1 温度有较大的影响。温度过低,峰电流偏小;升高温度,有加速扩散作用,使峰电流

增高;当温度高于 40℃ 时,又会产生解吸作用,使峰电流降低甚至消失,较适宜的温度为 25~30℃,故需有恒温控制,而且每批样品应保持温度的一致。

7.2 试液的酸度对波高影响较大,必须严格控制。因盐酸酸度过大,可使峰电流降低较多,同时峰电位发生负移;酸度过小,波峰不稳定,甚至不出波峰,较适宜的盐酸浓度为 0.2mol/L。

7.3 大部分共存元素均不干扰测定,只有当铅、镉比值大于 150:1 时,才会引起镉的负值。在测定中引进乙二胺沉淀钛、铁等元素,对共沉淀铅也有较好的效果。

## § 7.2 铬的测定

铬以三价、六价形式存在于地下水中,六价铬有害于人体健康。而一定量的三价铬,却是人类必不可少的微量元素之一。

### 一、六价铬的测定

#### 1. 实验原理

在微酸性溶液中,六价铬与二苯碳酰二肼作用生成红紫色的络合物,借以进行比色测定。在酸性条件下,用高锰酸钾将三价铬氧化为六价铬,过量高锰酸钾用叠氮钠还原除去。借此可测定总铬。

#### 2. 仪器

分光光度计。

#### 3. 试剂

3.1 二苯碳酰二肼溶液 称取二苯碳酰二肼 $[\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 0.1g,加入乙醇 50mL 使其溶解,再加硫酸溶液(1+9)200mL,贮于棕色瓶中。最好保存在冰箱中。此试剂应无色,变色后不能使用。

3.2 叠氮钠( $\text{NaN}_3$ )溶液(0.5%)(现用现配)。

3.3 高锰酸钾溶液(3%)。

3.4 六价铬标准贮备溶液 称取在 110℃ 经 2h 烘干过的基准重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0.1415g,加水溶解,移入 1000mL 容量瓶并稀释至刻度,此溶液 1mL 含 0.05mg 六价铬。

3.5 六价铬标准溶液 移取六价铬贮备溶液(3.4)10mL,稀释至 500mL,此溶液 1mL 含 1.00 $\mu\text{g}$  六价铬。

3.6 硫酸溶液(1+5)。

3.7 酚酞溶液(1%) 称取酚酞 0.5g 溶于 50mL 乙醇中。

3.8 氢氧化钠溶液(8%)。

3.9 氢氧化钠溶液(4%)。

3.10 氢氧化钠溶液(24%)。

#### 4. 分析步骤

4.1 取水样 50mL 于 50mL 比色管中,加酚酞溶液(3.7)1 滴,用氢氧化钠溶液(3.8)中和至微红色,加入二苯碳酰二肼溶液(3.1)2.50mL,摇匀,放置 10min。



4.2 用标准系列(4.1.2.1)对试液进行目视比色;或在分光光度计上波长 540nm 处,用 3cm 比色杯,以空白做参比,测量吸光度。

4.3 标准曲线的绘制:

4.3.1 准确移取六价铬标准(3.5)0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 $\mu\text{g}$ 于 50mL 比色管中,用蒸馏水稀释至 50mL。以下步骤按样品实验步骤进行。

4.3.2 以六价铬的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标制标准曲线。

4.4 计算

六价铬的含量按下式计算:

$$\text{Cr}^{6+}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中: A——从标准曲线上查得的六价铬量( $\mu\text{g}$ );

V——测定时所取水样体积(mL)。

## 二、总铬的测定

### 1. 样品分析

1.1 取 50mL 水样于烧杯中,加入硫酸溶液(3.6%)4mL,逐滴加入高锰酸钾溶液(3.3)至呈明显紫色,煮沸 5~10min(如紫色退尽,应再加高锰酸钾溶液至有明显紫色为止)。

1.2 趁热滴加叠氮化钠溶液 1~2 滴,慢慢摇动,使高锰酸钾紫色退去,如紫色不退,可再加叠氮化钠溶液 1~2 滴,直到紫色退去。

1.3 取下烧杯,待完全冷却后,加氢氧化钠溶液(3.10)中和,最后用氢氧化钠溶液加蒸(3.9)调至中性。转入 50mL 比色管中,用蒸馏水稀释至刻度,然后按 1.1 步骤进行。

### 2. 标准曲线的绘制

2.1 准确移取铬标准(3.5)0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 $\mu\text{g}$ 于一组烧杯中,用蒸馏水至 50mL,然后按 2.1 步骤进行。

2.2 以六价铬的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

### 3. 计算

总铬的含量按下式计算:

$$T \text{ Cr}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中: A——从标准曲线上查得的总铬量( $\mu\text{g}$ );

V——测定时所取水样体积(mL)。

### 4. 实验注意事项

可以用尿素及亚硝酸钠代替叠氮化钠还原高价锰,消除影响。

## § 7.3 汞的测定

地下水中极少含汞。近年来,工业发展如贵金属冶炼、仪表制造、造纸、化工等工业废水中常含有大量汞,在一定条件下是地下水汞污染的来源。有机汞盐和无机汞盐毒性都很强,常被鱼类富集,经食物链进入人体而引起中毒。

## 一、酸性条件下还原原子吸收发光光度法

### 1. 实验原理

水样中的汞化合物经酸性高锰酸钾热消解,转化为汞离子。以硫酸亚锡为还原剂,于密闭的反应器中,将汞离子还原为单质汞。当汞蒸气在气-液两相间达到平衡后,用载气将气相中的单质汞送进吸收池。汞蒸气对波长 253.7nm 的紫外光有选择性的吸收,吸光度与汞浓度成正比。

多数阴、阳离子对本法不干扰。有硫氰酸离子,硫离子或银离子共存时,对测定有影响。

### 2. 仪器

2.1 原子吸收分光光度计。

2.2 汞空心阴极灯 波长 253.7nm。

2.3 汞吸收池 长 16cm,内径 1.0cm 的硬质玻璃管,两端用石英片封口,距两端 1.5cm 处分别有进出气短玻璃管。

2.4 反应瓶 由 250mL 磨口三角瓶及带有进出气管的塞子组成。

2.5 干燥器 内装适量甘油。

### 3. 试剂

3.1 测汞空白溶液 取浓硝酸(优质纯)350mL 慢慢加至去离子水中,以水稀释到 5000mL,再加入重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )0.5g,全部溶解后,摇匀。

3.2 硫酸溶液(1+1)。

3.3 高锰酸钾溶液(5%)。

3.4 盐酸羟胺溶液(10%)。

3.5 硫酸亚锡溶液(5%) 称取硫酸亚锡( $SnSO_4$ )25g,用硫酸溶液(1+20)溶解并稀释到 500mL,过滤后使用(用时现配)。

3.6 汞标准贮备溶液 称取氯化汞( $HgCl_2$ )0.1354g 用空白溶液(3.1)溶解并稀释到 100mL。此溶液 1mL 含 1.00mg 汞。

3.7 汞标准溶液 取汞标准贮备溶液(3.6)用空白溶液(3.1)逐级稀释至 1mL 含 0.1 $\mu$ g 汞。

3.8 丙三醇(甘油)作干燥剂用。

### 4. 分析步骤

使用原子吸收分光光度计,将吸收池(2.3)装在仪器燃烧器上,并调准吸收池在光路中的位置,使透光强度最大。将反应瓶在(2.4)、甘油干燥器(2.5)与吸收池(2.3)联接好。

#### 4.1 样品消化处理:

4.1.1 取加有硝酸和重铬酸钾保护剂的水样 100mL 于 250mL 磨口三角瓶(2.4)中。

4.1.2 向三角瓶中依次加入硫酸溶液(3.2)1mL、高锰酸钾溶液(3.3)1mL 和玻璃珠数粒。在电热板上加热煮沸 1~2min(防止爆沸),取下冷至室温。

4.1.3 向消化后的溶液中,加入盐酸羟胺溶液(3.4)1mL,使高锰酸钾颜色完全退去。

#### 4.2 样品分析

向消化后的样品中,加入硫酸亚锡溶液(3.5)5mL,迅速塞好瓶塞。振摇反应瓶 30s。通入

空气(流量为 4L/min),将反应瓶中的汞蒸气送入吸收池(2.3)中,在波长 253.7nm 处测量吸光度。

#### 4.3 标准曲线绘制

准确移取汞标准(3.7)0、0.10、0.03、……0.30 $\mu\text{g}$  于一系列 250mL 磨口三角瓶(2.4)中,用空白溶液(3.1)稀释至 100mL。按 4.1 和 4.2 步骤操作,测量吸光度。以吸光度为纵坐标,汞含量为横坐标绘制标准曲线。

#### 5. 计算

汞的含量依下式计算:

$$\text{Hg}(\mu\text{g/L}) = A \times \frac{V}{V - V_1}$$

式中: A——从标准曲线上查出的汞量( $\mu\text{g/L}$ );

V——取水样总体积(mL);

$V_1$ ——取样时加入保护剂的体积(mL)。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室,用三个各 50mL 不含汞的水样为基液,分别加入 0.03 $\mu\text{g}$ 、0.10 $\mu\text{g}$  和 0.25 $\mu\text{g}$  的汞。用日立 508 型原子吸收分光光度计及其测汞附件进行 9 次测定,其相对标准偏差分别为 7.17%、5.78% 和 3.95%。测量加入汞为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$  和 5.0 $\mu\text{g/L}$  的样品,其加标回收率分别为 95.0%~117.0%、101.0%~118.5% 及 100.4%~112.4%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 为防止水样中汞的损失,取样时必须加保护剂。保护剂的配制为浓硝酸(优质纯)1000mL 中加重铬酸钾 2g,溶解并混匀。取样时按每 475mL 水样加入 25mL 保护剂,使总体积为 500mL。

7.2 由于汞蒸气的发生易受外界温度、气流等影响,故每次测定时,需同时绘制标准曲线。

7.3 空白溶液配制后,贮存时间不能过长。

7.4 当测完汞含量较高的样品时,应送气吹反应瓶 2min 后,再测定下一个样品。

7.5 硫酸亚锡的质量好坏,对测定影响很大,发黄的硫酸亚锡绝对不能使用。

7.6 干燥剂甘油以及管路系统,能吸收一定的汞蒸气。故需在测定前,用适当浓度的汞,按样品实验步骤吹气数次,使甘油及管路系统平衡,以使测定时稳定。

7.7 使用的所有玻璃器皿,需彻底清洗,并在硝酸溶液(1+1)中浸泡一昼夜后,用去离子水洗净,方可使用。

## 二、碱性条件下还原原子吸收分光光度法

#### 1. 实验原理

在碱性条件下,有镉离子存在时硫酸亚锡能把试样中的无机汞和有机汞的化合物一起还原为单质汞,当汞蒸气在气-液两相间达到平衡后,用载气将气相中的单质汞送进吸收池。汞蒸气对波长 253.7nm 的紫外光有选择性的吸收,吸光度与汞浓度成正比。

多数阴、阳离子对本法不干扰。有硫氰酸离子、硫离子或银离子共存时,对测定有影响。

## 2. 仪器

同(一)法。

## 3. 试剂

3.1 测汞空白溶液,同(一)3.1。

3.2 氢氧化钠溶液(10mol/L) 称取氢氧化钠(优级纯)400g,用去离子水溶解后,稀释至 1000mL。贮存于塑料瓶中。

3.3 氯化镉溶液 称取氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )5.08g,用去离子水溶解后,稀释至 500mL。

3.4 硫酸亚锡溶液(5%),同(一)3.5。

3.5 汞标准溶液,同(一)3.7。

3.6 丙三醇(甘油) 作干燥剂用。

## 4. 分析步骤

仪器准确和调试与(一)法相同。

### 4.1 样品分析

移取加有硝酸和重铬酸钾保护剂的水样 100mL 于反应瓶(2.4)中,依次加入氢氧化钠溶液(3.2)12.5mL、氯化镉溶液(3.3)2mL、硫酸亚锡溶液(3.4)5mL,迅速塞好瓶塞。振摇反应瓶 30s。通入空气(4L/min),将反应瓶中的汞蒸气送入吸收池中。在波长 253.6nm 处测量吸光度。

### 4.2 标准曲线绘制

准确移取汞标准(3.5)0、0.01、0.03……0.30 $\mu\text{g}$  于一系列 100mL 容量瓶中,用空白溶液(3.1)定容。然后按 4.1 步骤操作。以吸光度为纵坐标,汞含量为横坐标,绘制标准曲线。

5. 计算 汞含量依下式计算:

$$\text{Hg}(\mu\text{g/L}) = A \times \frac{V}{V - V_1}$$

式中:A——从标准曲线上查得的汞量( $\mu\text{g/L}$ );

V——取样总体积(mL);

$V_1$ ——取样时加入保护剂的体积(mL)。

## 6. 精密度和准确度

同一实验室,用不含汞的水样为基液,分别在 100mL 基液中加入 0.03 $\mu\text{g}$ 、0.10 $\mu\text{g}$  和 0.25  $\mu\text{g}$  的汞标准。用日立 508 型原子吸收分光光度计及其测汞附件进行 7 次测定,其相对标准偏差分别为 8.67%、4.94% 和 4.17%。测量加入 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$  和 2.5 $\mu\text{g/L}$  的样品加标回收率为 92.0%~114.0%、91.5%~104.3% 和 92.5%~106.4%。

## § 7.4 砷的测定

地下水中的砷,主要来源于岩石中含砷矿物的溶解。冶炼、农药(含砷杀虫剂)等工业废水,也是地下水中砷的污染源。

## 一、原子荧光法

### 1. 实验原理

砷易于生成不稳定的氢化物。在酸性溶液中,以强还原剂硼氢化钠(钾)与砷生成气态氢化物,由载气(氢或氮)导入石英管加热炉,用氢火焰燃烧后产生自由原子。用激发光源(砷无极放电灯)经由光束器变为交变信号后,通过导光管照射自由原子,部分受激原子通过辐射去活化作用,射出原子荧光。用与光源成直角方向的日盲光电倍增管接受并转为电信号,经过电子放大器后用记录器测得荧光峰值。砷浓度与荧光强度呈线性关系。

### 2. 仪器

#### 2.1 原子荧光计。

#### 2.2 可调定量加液器。

#### 2.3 台式记录器。

#### 2.4 砷无极放电灯。

#### 2.5 仪器参数:

##### 2.5.1 无极放电灯微波功率 45W,反射功率 3W。

##### 2.5.2 氩气压强为 88.27kPa,流量为 $1.52 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ 。

##### 2.5.3 日盲管负高压为 240V。

##### 2.5.4 石英炉原子化温度 850℃。

##### 2.5.5 调制方式采用机械切光器。

##### 2.5.6 记录器量程置 2mV 档。

##### 2.5.7 记录器纸速 2mm/min。

### 3. 试剂

#### 3.1 浓盐酸。

3.2 硫脲(5%)-抗坏血酸(5%)混合溶液 称取硫脲 5g、抗坏血酸 5g 溶于 100mL 蒸馏水中,现用现配。

3.3 硼氢化钠溶液(0.5%) 称取硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )5g 及氢氧化钠 1g 溶于 1000mL 蒸馏水中。

#### 3.4 载气 钢瓶装压缩氩气或氮气。

3.5 砷标准贮备溶液 称取已经于 105℃ 干燥 2h 后的三氧化二砷 0.1320g 于 100mL 烧杯中,加入 4% 氢氧化钠 10mL 溶解后,加入盐酸溶液(1+1)10mL,并定容于 1000mL 容量瓶中,摇匀。此溶液 1mL 含 100 $\mu\text{g}$  砷。

#### 3.6 砷标准溶液 将砷标准贮备溶液(3.5)逐级稀释至 1mL 含 1 $\mu\text{g}$ 砷。

### 4. 样品的预还原

#### 4.1 取 pH<2 的经盐酸或硝酸酸化的清澈水样 40mL 于 50mL 容量瓶中。

#### 4.2 加入浓盐酸(3.1)及硫脲-抗坏血酸混合溶液(3.2)各 5mL,摇匀。放置 5~10min。

### 5. 分析步骤

#### 5.1 样品分析:

##### 5.1.1 开启仪器,调整好仪器参数(2.5)。

5.1.2 开始测量前,先取下氢化物发生器的磨口塞,用少许蒸馏水吹洗内壁2~3次,由排液阀抽走废液。

5.1.3 关闭排液阀,分取样品预还原溶液(4.2)5mL于氢化物发生器中,由可调定量加液器(2.2)以恒定的流速,准确加入硼氢化钠溶液(3.3)10mL。

5.1.4 反应生成的砷化氢被载气(氩气)导入加热石英管中,由记录器(2.3)记录荧光信号的峰值。

## 5.2 标准曲线的绘制

准确吸取砷标准(3.6)0、0.1、0.25、0.5……1.5 $\mu$ g于一系列50mL容量瓶中,以下按4、5步骤顺序加入各项试剂,同样条件测量砷的荧光峰值,以浓度对荧光峰值绘制标准曲线。

## 6. 计算

砷的含量依下式计算:

$$As(mg/L) = \frac{A}{V}$$

式中:A——从标准曲线上查得的砷量( $\mu$ g);

V——取水样体积(mL)。

## 7. 精密度和准确度

同一实验室,批间6次测定进行统计,含量为0.068mg/L砷,相对标准偏差在5%以下。水样加标准砷0.5~2.5 $\mu$ g的回收率在92%~106%之间。不同分析方法结果对比,对含量为0.015、0.03及0.05mg/L的砷,其相对偏差分别为25%、13%及5%。

## 8. 实验注意事项

8.1 在氢化物发生过程中,达到了分离杂质和预富集的双层目的。

8.2 本法主要干扰来自易于生成氢化物共价键的元素如Sb、Bi、Se、Te、Ge、Sn等。以下元素允许量( $\mu$ g)分别为:Sb(100)、Bi(5000)、Se(1000)、Te(400)、Hg(50)、Ag(1000)、Au(500)、其它贵金属(10)。

8.3 盐酸、硝酸、硫酸及高氯酸可在0~30%范围内变化,以上各类酸度达到2%以上时,砷的荧光强度变化即趋向平缓。但硫酸空白值高,盐酸次之,硝酸和高氯酸最低。对特低含量砷,酸类的空白应预先检查。

8.4 石英炉原子化温度必须达到800℃以上,砷的荧光强度稳定,再增加炉温,荧光信号增加极小。

# 二、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法

## 1. 实验原理

在酸性溶液中,以二氯化锡还原五价砷。再加入锌粒,使砷变为氢化物( $AsH_3$ )。通过乙酸铅棉净化,再与二乙基二硫化氨基甲酸银(Ag-DDC)反应,形成红色可溶性络合物,用分光光度法测量。

铬、钴、铜、汞、钼、铂等离子会干扰砷化氢的发生,但一般地下水中,上述元素的存在量对本法没有显著性干扰。铋会形成铋化氢并与Ag-DDC形成红色络合物而干扰测定。但在碘化钾溶液和1.15mol/L的硫酸介质中,可抑制微量铋的干扰。当铋的浓度超过0.1mg/L时,

可用二甲基甲酰胺(含3%正辛胺)的脱脂棉装在乙酸铅棉之后,以消除锑的干扰。

## 2. 仪器

### 2.1 砷化氢发生器。

### 2.2 分光光度计。

## 3. 试剂

### 3.1 硫酸溶液(1+1)。

### 3.2 碘化钾溶液(15%) 称取碘化钾(KI)15g溶于100mL蒸馏水中,用前配制。

### 3.3 二氯化锡溶液(40%) 称取二氯化锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )40g溶于50mL浓盐酸中,加蒸馏水至100mL,加几粒金属锡。

### 3.4 二乙基二硫化氨基甲酸银溶液 称取 $\text{Ag-DDC}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2\text{Ag}]$ 0.4g溶于100mL含3%三乙醇胺的三氯甲烷溶液中,摇匀。在不低于20℃的条件下放置24h。其间应振摇几次,待完全溶解后,用脱脂棉过滤,贮于棕色玻璃瓶中。

### 3.5 无砷锌粒 粒径2~3mm。

### 3.6 高锰酸钾溶液(5%)。

### 3.7 乙酸铅脱脂棉 将脱脂棉浸于10%的乙酸铅溶液中,取出后于室温下晾干。

### 3.8 砷标准贮备溶液 称取经105℃烘干的分析纯三氧化二砷( $\text{As}_2\text{O}_3$ )0.3300g,溶于40%氢氧化钠溶液5mL中,移入250mL容量瓶中,加蒸馏水定容。此溶液1mL含1.09mg砷。

### 3.9 砷标准溶液 取砷标准贮备溶液(3.8)逐级稀释至1mL含1.00 $\mu\text{g}$ 砷。

## 4. 分析步骤

### 4.1 样品分析:

#### 4.1.1 取硝酸酸化水样200mL于400mL烧杯中,加硫酸溶液(3.1)1mL,于电热板上加热蒸发至40mL左右,移入砷化氢发生器中。加硫酸溶液(3.1)9mL,摇匀。

#### 4.1.2 加碘化钾溶液(3.2)2mL,摇匀。加二氯化锡溶液(3.3)0.5mL,摇匀。

#### 4.1.3 向10mL干燥的比色管中,加入二乙基二硫化氨基甲酸银溶液(3.4)10mL。

#### 4.1.4 向待测溶液(4.1.2)中迅速加入无砷锌粒(3.5)5g,立即按图7-4-1将带有乙酸铅棉导管的胶皮塞子塞紧在砷化氢发生器的瓶口上,同时将导管的出口端插入吸收液 $\text{Ag-DDC}$ 溶液(4.1.3)的液面下。检查导气系统不应漏气。反应45min后,取出导管。

#### 4.1.5 向吸收液补加三氯甲烷至10.0mL,摇匀。于波长530nm处,用空白溶液作参比,2cm比色杯,测量吸光度。

### 4.2 标准曲线的绘制

移取砷标准(3.9)0、1.0、2.0……10.0 $\mu\text{g}$  分别于数套砷化氢发生器中,均补加蒸馏水至40mL,加硫酸溶液(3.1)10mL,以下步骤同4.1.2-4.1.5。以吸光度为纵坐标,砷浓度为横坐标绘制标准曲线。

## 5. 计算 砷的含量按下式计算:

$$\text{As}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中:A——从标准曲线上查得的砷量( $\mu\text{g}$ );

V——取水样体积(mL)。

#### 6. 精密度和准确度

实验室测定含砷量为 0.051 和 0.097mg/L 的水样时,室间相对标准偏差分别为 22.4% 和 14.2%;同一实验室测定含砷量为 0.012mg/L 的水样时,其平行测定 7 次的相对标准偏差为 2.3%。水样加标准砷 3 $\mu$ g 的回收率为 100%~111%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 水中含砷量超过 0.5mg/L 时,可直接取 50mL 水样测定。

7.2 在测定较高含量砷的水样后,应更换导管中的乙酸铅脱脂棉,再进行下一个样品的测定。

7.3 如水中含硫化物较高时,可在加热蒸发水样时,加高锰酸钾溶液至红色不退为止。

7.4 最好选用直径为 2.5~3.0mm 的无砷锌粒,颗粒太小,反应速度太快,砷化氢与 Ag-DDC 反应不完全,使结果偏低;颗粒太大,反应速度太慢,反应时间过长。

7.5 室温的高低,会影响锌粒与酸的反应速度,从而导致结果偏离。

## § 7.5 硝酸盐、亚硝酸盐及铵盐的测定

地下水中硝酸盐含量一般不大,有时也可发现较高的含量,这与地下水所处的岩性有关。研究表明,大量使用化肥水中氨氮、亚硝酸盐的氧化和有机氮化合物受微生物作用的转化以及某些含硝酸盐工业废水的渗入,也可使地下水中的硝酸盐含量增高。监测三氮的变化,对评价水质是否受到污染,具有一定意义。

### 一、紫外分光光度法测定硝酸盐

#### 1. 实验原理

在紫外光谱区,硝酸根有强烈的吸收,其吸收值与硝酸根的浓度成正比。在波长 210~220nm 处,可测定其吸光度。

水中溶解的有机物,在波长 220 及 275nm 下均有吸收,而硝酸根在 275nm 时没有吸收。因此,退常在 275nm 处先作测定,来校正硝酸根的吸光度。

#### 2. 仪器

紫外分光光度计;石英比色杯。

#### 3. 试剂

3.1 盐酸溶液(1mol/L) 量取浓盐酸 83mL,用蒸馏水稀释至 1000mL。

3.2 氨基磺酸铵溶液(5%) 氨基磺酸铵( $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ )5g 溶解于 100mL 蒸馏水中。

3.3 硝酸根标准溶液 准确称取在 105~110℃ 烘干 1h 的硝酸钾 0.1631g,溶于蒸馏水中,并定容至 1000mL,此溶液 1mL 含 100 $\mu$ g 硝酸银。

3.4 硝酸银标准溶液 分取硝酸银标准贮备液(3.3)10mL 于 100mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 10 $\mu$ g 硝酸银。

#### 4. 分析步骤

##### 4.1 样品分析:



4.1.1 分取水样 50mL 于 100mL 容量瓶中,加入盐酸溶液(3.1)1mL,摇匀。

4.1.2 加入 3~5mL 氨基磺酸铵溶液(3.2),用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

4.1.3 于分光光度计上,波长 210nm 处,用 1cm 石英比色杯以试剂空白作参比,测量吸光度。

4.1.4 调整波长至 275nm 处,仍以试剂空白作参比,再一次测量吸光度。

## 4.2 标准曲线的绘制

准确分取硝酸根标准(3.3)0、10、20、50、100、……1000 $\mu$ g 于一系列 100mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 50mL 左右,以下步骤按 4.1 进行。以硝酸根浓度对吸光度,绘制标准曲线。

## 5. 计算

硝酸根含量按下式计算:

$$A_{\text{NO}_3^-} = A_{210} - 2A_{275}$$

$$\text{NO}_3^- (\text{mg/L}) = \frac{A_{\text{NO}_3^-}}{V}$$

式中: $A_{\text{NO}_3^-}$ ——减去有机物的吸收值后,从标准曲线( $\lambda = 210\text{nm}$ )上查得的硝酸根量( $\mu$ g);

$V$ ——所取水样体积(mL)。

## 6. 精密度与准确度

用矿化度为 1.2g/L、不含硝酸根及有机物的地下水样作基体,分别加入 50 $\mu$ g、100 $\mu$ g 的硝酸根,回收率分别为 98.05% 和 101.0%;加入 1000 $\mu$ g 时,回收率为 100.52%。

## 7. 实验注意事项

在含有极微量有机物的水样中,加入氨基磺酸铵(5%)0.5mL 时,回收及精密度均很差。当提高其用量到 3~10mL 时,不仅回收及精密度均得到很大的改善,而且其吸收值也完全一致。这说明氨基磺酸铵的用量在 3~10mL 时,不影响测定。所以,本法加入氨基磺酸铵的量为 3~5mL。

# 二、亚硝酸盐

亚硝酸盐极不稳定,可被氧化成硝酸盐,也易被还原成氨。因此,亚硝酸盐是氮循环中的一种中间产物,是污染的标志之一。

## 1. 实验原理

在酸性溶液中,亚硝酸盐能与对氨基苯磺酰胺起重氮化作用,再与盐酸  $\alpha$ -萘胺起偶氮反应,生成紫红色偶氮染料,于波长 540nm 处测量吸光度。

## 2. 仪器

分光光度计。

## 3. 试剂

3.1 对氨基苯磺酸溶液 称取对氨基苯磺酸 0.8g 溶于 12% 乙酸溶液 150mL 中(低温加热并搅拌可加速溶解),冷却后贮于棕色瓶中。

3.2  $\alpha$ -萘胺溶液 称取  $\alpha$ -萘胺 0.2g 溶于数滴冰乙酸中,再加 12% 乙酸溶液 150mL,

混匀,贮于棕色瓶中。

3.3 对氨基苯磺酸- $\alpha$ -萘胺混合溶液 测定前,将上述两种溶液(3.1)与(3.2)等体积混合摇匀,此溶液应无色。

3.4 氢氧化铝悬浮溶液 称取硫酸铝 120g 溶于 1000mL 蒸馏水中,慢慢加入浓氨水,使铝离子沉淀完全,放置澄清后倾去上层清液,加蒸馏水反复洗涤至无硫酸根和氯离子为止(用氯化钡溶液和硝酸银溶液检查),再向氢氧化铝胶体沉淀中加入 300mL 蒸馏水,使用时摇匀。

3.5 亚硝酸根标准贮备溶液 称取在干燥器内放置 24h 的亚硝酸钠 0.2999g,溶于纯水中并定容至 1000mL,加 2mL 氯仿作为保护剂,此溶液 1mL 含 0.2mg 亚硝酸根。

3.6 亚硝酸根标准溶液 吸取亚硝酸根标准贮备溶液(3.5)10.00mL,用纯水定容至 1000mL,此溶液 1mL 含 2 $\mu$ g 亚硝酸根。再取此溶液 10.0mL 用纯水定容至 100mL。此溶液 1mL 含 0.2 $\mu$ g 亚硝酸根。

#### 4. 分析步骤

##### 4.1 样品分析:

4.1.1 吸取水样 50mL 于 50mL 比色管中,加对氨基苯磺酸- $\alpha$ -萘胺混合溶液(3.3) 2mL,混匀,放置 10min。

4.1.2 在分光光度计上,波长 520nm 处,用 1cm 比色杯,以空白溶液作参比,测量吸光度。

##### 4.2 标准曲线的绘制:

4.2.1 准确移取亚硝酸根标准(3.6)0.0、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 $\mu$ g 于一组 50mL 比色管中,用蒸馏水稀释至 50mL,同 4.1 步骤进行测定。

4.2.2 以亚硝酸根浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制曲线。

#### 5. 计算

亚硝酸根含量按下式计算:

$$\text{NO}_2^- (\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中:A——从标准曲线查得试样中的亚硝酸根量( $\mu$ g);

V——所取水样体积(mL)。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室,测定含有 0.052mg/L 亚硝酸根的水样 7 次,其相对标准偏差为 14.2%,相对误差为 11.5%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 亚硝酸根不稳定,易被氧化或还原而损失,在采样后应及时分析。

7.2 如水样带色或浑浊,可取 100mL 水样,加入氢氧化铝悬浮溶液(3.4)1mL,充分振摇,过滤后,再取样进行测定。

### 三、铵

天然水中的氨氮,主要是由动植物来源各种含有蛋白质的复杂有机物受水中微生物的分解作用而产生。地下水中无氧存在时,氨为最终产物;有氧存在时,氨进一步转变为亚硝酸盐

或硝酸盐,氨氮的含量可表明水体的污染程度。

氨氮以游离状态  $\text{NH}_3$  或铵盐( $\text{NH}_4^+$ )等形式存在于水中。铵的测量方法常用比色法和离子色谱法。

### 1. 实验原理

在碱性介质中,氨与碘化汞钾试剂反应,生成黄棕色的络合物,其颜色深度与铵离子浓度成正比。

### 2. 仪器

2.1 全玻璃蒸馏器 500mL。

2.2 分光光度计。

### 3. 试剂

3.1 无氨蒸馏水 向 1000mL 蒸馏水中加入浓硫酸 1mL 和数粒高锰酸钾晶体,进行重蒸馏。

3.2 磷酸盐缓冲溶液(pH7.4) 称取磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )14.39g 和磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )68.8g 溶于无氨蒸馏水中,移入 1000mL 容量瓶中定容。

3.3 硼酸溶液(2%) 溶液应呈中性。

3.4 酒石酸钾钠溶液(50%)。

3.5 碘化汞钾溶液 称取碘化钾 5g 溶于 5mL 无氨蒸馏水中。称取氯化高汞 2.5g,溶于 15mL 无氨蒸馏水中,加热至沸后将其慢慢倒入碘化钾溶液中。等生成的红色沉淀不再溶解时,用玻璃棉过滤。向滤液中加入 50% 氢氧化钾溶液 30mL 和氯化高汞溶液 0.5mL,用蒸馏水稀释至 100mL,于低温处保存。

3.6 铵离子标准贮备溶液 称取于 90℃ 烘干的氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )1.4827g,溶于无氨蒸馏水中,移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 500 $\mu\text{g}$  铵离子。

3.7 铵离子标准溶液 取铵离子标准贮备溶液(3.6)10.0mL 于 500mL 容量瓶中用无氨蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 10 $\mu\text{g}$  铵离子。

### 4. 样品预蒸馏

如水样中有干扰物存在,应按下法预蒸馏:取水样 250mL 于 500mL 蒸馏器中,按每含  $\text{Ca}^{2+}$  250mg/L,加磷酸盐缓冲溶液(3.2)10mL。以硼酸溶液(3.3)50mL 为吸收液,将蒸馏器出水口导管插入吸收溶液中,检查蒸馏器各接口处不漏气后,加热蒸馏器,直至吸收液体积约 240mL,移入 250mL 容量瓶中定容。

### 5. 分析步骤

#### 5.1 样品分析:

5.1.1 取 25mL 蒸馏液(当水样无干扰物时,可直接取 25mL 水样)于 25mL 比色管中,使温度平衡于 20℃,加酒石酸钾钠溶液(3.4)1mL,摇匀。加碘化汞钾溶液(3.5)1mL,摇匀。放置 10min。

5.1.2 于分光光度计波长 450nm 处,用 2cm 比色杯,以空白溶液作参比测量吸光度。

#### 5.2 标准曲线的绘制

称取铵离子标准(3.7)0、1.0、2.0、……60.0 $\mu\text{g}$  于一系列 25mL 比色管中,用无氨蒸馏水定容,以下步骤同 5.1。以吸光度为纵坐标,铵离子浓度为横坐标,绘制标准曲线。

## 6. 计算

铵离子的含量按下式计算:

$$\text{NH}_4^+ (\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中: A——从标准曲线上查得的铵离子量( $\mu\text{g}$ );

V——取水样体积(mL)。

## 7. 精密度和准确度

同一实验室对铵离子含量为  $0.122\text{mg/L}$  水样平行测定 7 次,其相对标准偏差为 6%。加标准铵离子  $10\mu\text{g}$  的回收率为 95%~116%。

## 8. 实验注意事项

8.1 一般地下水中铵离子含量甚微,可采用目视比色法测定。

8.2 显色温度太低,不仅显色时间延长、灵敏度下降,而且容易变浑浊。因此最好在  $20^\circ\text{C}$  条件下进行。

8.3 一般情况下,地下水中干扰物很少,可直接取样测定。遇到显色后颜色失真或浑浊时,应用蒸馏法分离干扰物质。

# § 7.6 氟化物和氟化物的测定

## 一、氟化物的测定

天然水中氟离子的含量较低,但流经含氟矿物岩石的地下水及某些热矿水中,氟离子有时高达每升十几毫克。我国西北、华北一些地区为高氟区。水中氟离子超过  $1\text{mg/L}$  时,就不宜饮用,若长期饮用会患氟骨病和斑齿症;但如饮用水中氟离子太少,则易得龋齿症。我国饮用水中推荐的氟离子含量为  $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ 。

### 1. 实验原理

氟化镉单晶电极对氟离子有选择性响应。以氟电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,放入被测溶液中,组成一测量电池,其电位值(mV)与溶液中氟离子活度呈对数关系。在溶液控制离子强度相同下,即可直接测得溶液中氟离子含量。

高价阳离子如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等能与氟离子形成络合物干扰测定,可加入柠檬酸钠来掩蔽。调节水样 pH 为 5~6 时,可消除氢离子和氢氧根的影响。

### 2. 仪器

2.1 离子计或 pH 计。

2.2 氟化镉单晶电极。

2.3 饱和甘汞电极。

2.4 电磁搅拌器。

### 3. 试剂

3.1 离子强度缓冲溶液 称取柠檬酸钠  $147.06\text{g}$  和硝酸钾  $20.56\text{g}$ ,用去离子水溶解,并稀释到  $1000\text{mL}$ 。再用硝酸溶液(1+1)调节 pH 值为 5.5 左右。此溶液  $0.5\text{mol/L}$  柠檬酸钠 -

0.2mol/L 硝酸钾混合溶液。

3.2 氟离子标准贮备溶液 称取在 105℃ 烘干 2h 的氟化钠 0.2210g 于烧杯内,用去离子水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中,定容。此溶液 1mL 含 0.1mg 氟离子。溶液贮于聚乙烯塑料瓶中。

3.3 氟离子标准溶液 将氟离子标准贮备溶液(3.2)稀释 10 倍,即为 1mL 含 0.01mg 氟离子的标准溶液。贮于聚乙烯塑料瓶中。

#### 4. 实验步骤

##### 4.1 样品分析:

4.1.1 取水样 50mL(如氟含量高,可少取水样并稀释至 50mL)于聚乙烯塑料杯中,加入离子强度缓冲液(3.1)5mL,放入搅拌子,将烧杯放在电磁搅拌器(2.4)上。

4.1.2 向塑料杯中插入已活化好的氟电极(2.2)和饱和甘汞电极(2.3)。

4.1.3 开动搅拌器(2.4),搅拌 1min,停止搅拌,待读数稳定后,读取电位值。并在标准曲线上查出相应的氟离子含量。

##### 4.2 标准曲线绘制

准确称取氟离子标准(3.3)0.005、0.025、0.05、0.25、0.50mg 于一系列 50mL 容量瓶中,用去离子水定容,混匀。以下按 4.1 步骤,逐个测定标准系列溶液的电位值。以电位值(mV)为纵坐标,氟离子含量(mg/L)为横坐标,在半对数坐标纸上绘制标准曲线。

#### 5. 计算

氟离子含量按下式计算:

$$F^{-}(\text{mg/L}) = A \times D$$

式中: A——从标准曲线上查出的氟离子量(mg/L);

D——水样稀释倍数。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室测定氟离子含量为 0.26、0.64、5.13mg/L 的水样,其相对标准偏差分别为 2.26%、2.66% 及 1.27%。测定水样中加入 0.4mg/L 及 5mg/L 氟离子标准,回收率分别为 91.5%~99.8% 及 97.4%~101.4%。

#### 7. 实验注意事项

7.1 氟离子选择电极的性能好坏,对测定结果影响较大,对最低检测量影响更为明显。故应定期检查所用电极的最低检测限及斜率。

7.2 氟离子电极应事用 0.1mol/L 氟溶液先活化,并达到一定的电位值,否则对测定结果影响较大。

7.3 饱和甘汞电极内充的饱和氯化钾溶液应注意添加。

7.4 在测定氟含量低的水样时,可在水样中加入 0.1mg/L 的氟离子,在计算时再加以扣除。

7.5 氟电极使用时间过长,发现电极表面失去光泽或响应迟缓、重现性差时,可用 4 号金相砂纸重新抛光后使用。如测定仍不好,则需更换电极。

## 二、氰化物的测定

“氰化物”是指在所用分析方法条件下,能将其氰基作为氰离子而测定的含氰化合物。

氰化物有剧毒。水体中的氰化物,以多种形式存在:一类是简单的氰化物,如与碱金属形成的盐类,其溶解度大,毒性强;一类是与金属离子如铜、铁等形成的络合物,它比较稳定,毒性相对较小。地下水在未受污染时,很少含有氰化物。炼焦、电镀、冶炼等工业废水中常有量氰化物。

当在酸性环境中与乙酸锌存在下蒸馏时,分析结果包括了简单氰化物和部分络合氰化物中的氰。

### 1. 实验原理

在中性或弱酸性介质中,氰离子和氯胺 T 反应,转变成氯化氰,再与吡啶作用,水解后生成戊烯二醛,然后与吡唑啉酮生成蓝色聚亚甲基染料,其颜色强度与一定含量范围的氰离子浓度成正比。在波长 613nm 处,测量其吸光度。

### 2. 仪器

2.1 全玻璃磨口蒸馏瓶(250mL 或 500mL)。

2.2 分光光度计。

### 3. 试剂

3.1 氢氧化钠溶液(1%) 称取氢氧化钠 1g 溶于 100mL 蒸馏水中。

3.2 乙酸锌溶液(10%) 称取乙酸锌 50g 溶于 500mL 蒸馏水中。

3.3 甲基橙示剂(0.05%)。

3.4 酒石酸(固体)。

3.5 酚酞指示剂(1%)。

3.6 乙酸溶液(36%)。

3.7 磷酸盐缓冲溶液(pH6.8) 取无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )34.0g 和无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )35.5g 共溶于蒸馏水中,稀释至 1000mL。用酸或碱溶液调节溶液 pH 为 6.8。

3.8 氯胺 T 溶液(1%) 取氯胺 T( $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NClNa}$ )0.5g 溶于 50mL 蒸馏水中,用时现配。

3.9 吡啶-吡唑啉酮溶液 称取 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ )0.5g 溶于 100mL 无水乙醇中,加吡啶 0.5mL,混匀。此溶液在室温下可保存 7 天。

3.10 氰离子标准贮备溶液 取氰化钾 2.51g 溶于适量 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中,并定容至 1000mL。此溶液 1mL 约含 1mg 氰离子。其准确浓度按下述标定:

氰离子标准溶液的标定 取上述标准贮备溶液 50mL 于 250mL 三角瓶中,加试银灵指示剂(取试银灵 0.02g 溶于 100mL 丙酮中)10 滴,用硝酸银标准溶液(见 § 4.10、2.2 硝酸银滴定法)滴定至黄色变为橙红色。

氰离子浓度按下式计算:

$$\text{CN}^- (\text{mg/mL}) = \frac{T \times V}{50}$$

式中: T——每 mL 硝酸银标准溶液相当于氰离子的毫克数(mg);

V——滴定消耗硝酸银标准溶液的体积(mL)。

3.11 氰离子标准溶液 临使用时,取氰离子标准贮备溶液(3.10)逐级用氢氧化钠溶液(0.01mol/L)稀释为 1mL 含 1.0 $\mu$ g 氰离子的标准溶液。

#### 4. 样品的预蒸馏

4.1 取水样 250mL 于 500mL 全玻璃蒸馏瓶中,放数粒玻璃珠,接好冷却系统。整个系统不能漏气。

4.2 冷凝管下端,接一个盛有 5mL 氢氧化钠溶液(3.1)的 50mL 量筒作接受容器,冷凝管口要插入氢氧化钠溶液液面下。

4.3 向蒸馏瓶中加入乙酸锌溶液(3.2)10mL 和甲基橙指示剂(3.3)3~5 滴,摇匀。

4.4 快速加入酒石酸固体(3.4)2g,此时溶液应呈红色(若为黄色,应补加酒石酸直至溶液呈红色),立即盖好瓶塞,打开冷却水并加热蒸馏。

4.5 蒸馏时应控制好加热温度,以吸收液面不冒气泡为宜。当接受量筒内溶液总体积到约 50mL 时,停止蒸馏,用蒸馏水定容至 50mL,供测定。

#### 5. 分析步骤

##### 5.1 样品分析:

5.1.1 取蒸馏液(4.5)10mL 于 25mL 比色管中,加酚酞指示剂(3.5)1 滴,用乙酸溶液(3.6)中和至无色。

5.1.2 加磷酸盐缓冲溶液(3.7)2mL 和氯胺 T 溶液(3.8)6 滴,摇匀。放置 1min。

5.1.3 加吡啶-吡唑啉酮溶液(3.9)9mL,用蒸馏水定容至 25mL,摇匀。

5.1.4 放置 30min 后,于波长 610~615nm 处,用 3cm 比色杯,以试剂空白作参比,测量其吸光度。

##### 5.2 标准曲线的绘制

准确吸取氰离子(3.11)0.05、0.10、……2.00 $\mu$ g 于一系列 25mL 比色管中,加蒸馏水至 10mL。以下步骤同 5.1。以氰离子浓度对吸光度,绘制标准曲线。

#### 6. 计算

氰离子含量按下式计算:

$$\text{CN}^- (\text{mg/L}) = \frac{A \times V_1 / V_2}{V}$$

式中:A——从标准曲线上查得的氰离子量( $\mu$ g);

V——蒸馏时取水样体积(mL);

$V_1$ ——馏出液的总体积(mL);

$V_2$ ——测定取用馏出液的体积(mL)。

#### 7. 精密度和准确度

测定水样,加入 0.5 $\mu$ g 氰离子,回收率为 93%~104%。

#### 8. 实验注意事项

8.1 氰化物易挥发且不稳定,测氰化物水样必须在现场采样时加碱固定(pH>12),并及时测定;污染严重的水样,应在当天测定。

8.2 铁、钴、镍的氰络合物较为稳定,毒性较小。为了测定水中的表观氰化物(不包括稳

定络合氰化物),蒸馏时加入乙酸锌,一方面是为了消除硫化物的干扰(生成硫化锌沉淀),同时也抑制了上述各稳定络合氰化物的分解。

8.3 馏出液的体积与各种氰化物被蒸馏出的关系:按本实验条件,若馏出液体积达到所取水样体积的五分之一时,简单氰化物可全部蒸出,锌的氰络合物可蒸出 96%,其它较稳定的金属氰络合物低于 1%。

8.4 本法直接用乙醇溶解单吡唑酮,减少了吡啶的用量,基本上消除了吡啶的臭味。加入显色剂经 30min 发色完全,50min 内稳定性良好。

8.5 铜、汞、三价铁离子及硫离子、碘离子、硫氰根等,对测定有不同程度的干扰,经过预蒸馏,大部分干扰可以消除,但仍不能消除硫氰化合物的干扰。



# 第八章 地下水中有有机污染物测定

## § 8.1 化学需氧量(COD)的测定

化学需氧量(COD)是指在一定条件下,易受强化学氧化剂氧化的有机物质所消耗的氧量,以氧的 mg/L 表示。由于所采用的强氧化剂及测定条件的不同,故对有机物的氧化程度也不同,所测得的数据亦有差异。所以化学需氧量的测定是一个条件性很强的实验,所测得的值是在一定条件下测得的比较性数据。

水体中可被氧化的物质包括有机物与某些无机物(如硫化物、亚铁盐等),但化学需氧量主要是指示水体被有机物污染程度的指标。当被测水样中无机还原物含量多时,可考虑进行校正。测定化学需氧量所采用的氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾及高碘酸钾等。重铬酸钾法和高碘酸钾法对有机物质的氧化比较完全,适用于污染程度严重的水样,但测定费时、繁琐。高锰酸钾法对有机物质的氧化能力较低,但测定简便、快速,且所测得的结果在相当程度上可以说明水体受有机物污染的程度。故高锰酸钾法是目前较普遍采用的方法,广泛用于测定污染较轻的水样。

### 一、酸性高锰酸钾法

#### 1. 实验原理

在水样中,加入硫酸及过量的高锰酸钾溶液,加热以加快反应。加入过量的草酸钠溶液还原剩余的高锰酸钾,最后用高锰酸钾溶液滴定过量的草酸钠。根据高锰酸钾溶液的消耗量,计算水样的化学需氧量。

当水样中氯离子含量超过 300mg/L 时,部分氯离子在热的酸性溶液中,被高锰酸钾氧化,使化学需氧量的测得结果偏高。遇此情况,应改用碱性高锰酸钾法测定。

#### 2. 试剂

2.1 硫酸溶液(1+3) 量取浓硫酸 100mL,在不断搅拌下缓缓倾入 300mL 蒸馏水中,趁热滴加高锰酸钾溶液(0.01mol/L)至微红色不退为止。

2.2 草酸钠标准溶液(0.01mol/L) 称取经 100~105℃ 烘 2h 并在干燥器中冷却的分析纯草酸钠 0.6700g,溶于蒸馏水中,移入 1000mL 容量瓶中,加入硫酸溶液(2.1)5mL,然后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

2.3 高锰酸钾贮备溶液(0.1mol/L) 称取高锰酸钾 3.2g,溶于 1000mL 蒸馏水中,加热煮沸 10min,放置过夜。然后,用玻璃棉或玻璃砂芯漏斗过滤于棕色试剂瓶中,避光保存。

2.4 高锰酸钾标准溶液(0.01mol/L) 吸取高锰酸钾贮备液(2.3),加蒸馏水稀释到 10 倍体积,摇匀。此溶液在临用时配制,其浓度按下述进行标定:

高锰酸钾溶液的浓度标定和水样的化学需氧量测定可同时进行,即取刚测定化学需氧量

后的微红色水样,加入草酸钠标准溶液(2.2)10.0mL(此时试液温度不应低于 70℃,否则须加热),趁热再用高锰酸钾溶液(2.4)滴定到试液呈微红色,记录高锰酸钾溶液的体积。

高锰酸钾溶液的浓度按下式计算:

$$\text{高锰酸钾溶液浓度}(\text{mol/L}) = \frac{0.1}{V}$$

式中:  $V$ ——高锰酸钾溶液滴定所用去的体积(mL)。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 100mL 于 250mL 三角瓶中,加入硫酸溶液(2.1)5mL,高锰酸钾溶液(2.4)10.0mL,摇匀。

3.2 将三角瓶置于电炉上煮沸后,立即放入沸水浴中加热 30min(沸水液面要高于三角瓶内试液的液面)。如在加热过程中高锰酸钾的紫红色退去,则须少取水样,经适当稀释后重新测定。

3.3 取出三角瓶,加入草酸钠标准溶液(2.2)10.0mL,摇匀,待高锰酸钾的紫红色完全消失后,趁热(此时试液温度不应低于 70℃,否则需加热)用高锰酸钾溶液(2.4)滴定至试液微红色不退,即为终点。

### 4. 计算

化学需氧量按下式计算:

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{M(V_1 - V_2) \times 8 \times 1000}{V}$$

式中:  $V_1$ ——测定过程中所加入的高锰酸钾溶液总体积,即 10mL 加上滴定所用去的体积(mL);

$V_2$ ——与 10mL 草酸钠标准溶液所相当的高锰酸钾溶液的体积(mL);

$M$ —— $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$  溶液的摩尔浓度;

$V$ ——所取水样的体积(mL);

8—— $\frac{1}{2}\text{O}$  的摩尔。

### 5. 精密度和准确度

配制食用葡萄糖溶液,按分析步骤作 8 次测定,测得化学需氧量平均值为 3.5mg/L,批内标准偏差为 0.14mg/L,相对标准偏差为 4.0%。

### 6. 实验注意事项

6.1 在酸性溶液中,高锰酸钾氧化某些有机物的速度较慢,直接加热煮沸 10min 的化学需氧量测定结果往往低于在沸水浴中加热 30min 的结果,也容易比碱性高锰酸钾法的测定结果低些。试样中加入少量的  $\text{Mn}^{2+}$ (用硫酸锰配制)可加速高锰酸钾的氧化作用,使直接加热煮沸 10min 的测定结果与沸水浴中加热 30min 或碱性高锰酸钾法所测定的结果相接近。而且,当高锰酸钾溶液的消耗量在 0~5mL 范围内,与试液中葡萄糖的含量成线性关系。 $\text{Mn}^{2+}$  的加入量,以不超过 0.3mg 为宜。

6.2 为了获得准确的化学需氧量的测定结果,当水样的化学需氧量超过 5mg/L 时,则需重新少取试样,适当稀释后再测定,否则结果偏低。

6.3 如水样用蒸馏水稀释后测定,则须另取同一瓶的蒸馏水 100mL,按水样的实验步骤作蒸馏水消耗高锰酸钾的空白试验,然后在稀释水样的测定结果中,扣除所加入的蒸馏水量的空白值。至于在加热过程中高锰酸钾自身的分解量可略而不计。

6.4 对于浑浊的水样,取摇匀的浑浊水样测定或是取澄清后的水样测定,两者的测定结果有差别。

6.5 应按送检要求决定,并在测定结果上加以注明。

6.6 水样中含无机还原物质多时,可考虑进行校正;即在水样中加入硫酸溶液后,在冷溶液中用高锰酸钾溶液滴至微红在 15s 内不退为止。以下再按实验步骤进行。

## 二、碱性高锰酸钾法

### 1. 实验原理

在水样中,加入碱溶液和过量的高锰酸钾溶液,加热。然后,加入过量的草酸钠及硫酸溶液,在酸性溶液中,草酸钠还原试液中过剩的高锰酸钾及反应生成的二氧化锰,过剩的草酸钠再用高锰酸钾溶液回滴。通过和酸性高锰酸钾法同样的计算,求得水样的化学需氧量。

### 2. 试剂

2.1 氢氧化钠溶液(50%) 称取氢氧化钠 50g 溶于蒸馏水中,并用蒸馏水稀释至 100mL,摇匀。

2.2 其余试剂同酸性高锰酸钾法。

### 3. 分析步骤

3.1 吸取水样 100mL 于 250mL 三角瓶中,加入氢氧化钠溶液(2.1)0.5mL 和高锰酸钾溶液(0.01mol/L)10.0mL,摇匀。

3.2 将三角瓶先在电炉上加热煮沸后,立即放入沸水浴中加热 30min(沸水液面要高于三角瓶内试液的液面)。

3.3 取下三角瓶,加入草酸钠标准溶液(0.01mol/L)10.0mL,摇匀,再加入硫酸溶液(1+3)5mL,摇匀。待试液的红棕色消失后,趁热(此时试液温度不应低于 70℃,否则将试液加热)用高锰酸钾溶液(0.01mol/L)滴定至试液呈微红色即为终点。

### 4. 计算

同酸性高锰酸钾法

### 5. 精密度和准确度

配制食用葡萄糖溶液,按分析步骤作 8 次测定,测得的化学需氧量平均值为 3.7mg/L,批内标准偏差为 0.12mg/L,相对标准偏差为 3.2%。

### 6. 实验注意事项

6.1 在分析步骤中应先加草酸钠溶液,后加硫酸溶液,或是加硫酸溶液后立即再加入草酸钠溶液,并摇匀试样。否则,试液加热取下后,若趁热先加入硫酸溶液,间隔一段时间后再加草酸钠溶液,则化学需氧量的测定结果将会偏高。其原因是在热的酸性溶液中,二氧化锰催化高锰酸钾分解放氧,增加了高锰酸钾的消耗量。

6.2 在碱性溶液中,高锰酸钾被有机物还原的速度快于在酸性溶液中,直接加热煮沸 10min 的化学耗氧量测定结果与沸水浴加热 30min 的结果一般是接近的,故对同类水样,通过

对比试验,测定结果符合要求时,也可采用直接加热煮沸 10min 的方法。

## § 8.2 生化需氧量(BOD)的测定

生化需氧量是指在有氧条件下,水中的有机物在被微生物分解的生物化学过程中所消耗的溶解氧量。水中有机污染物质愈多,消耗水中的溶解氧亦愈多,故生化需氧量是一种间接表示有机污染程度的指标。

微生物分解有机物的过程是一个缓慢的过程,若要完全完成这一过程,需要 20d 以上的时间。一般采用 20℃ 培养 5d 所需要的氧作为生化需氧量的指标,简称为  $BOD_5$ 。以氧的 mg/L 表示。

### 一、实验内容

#### 1. 实验原理

取原水样或已适当稀释后的试样(其中含有足够的溶解氧能满足 20℃ 下 5d 生化的需要)分为两份,一份及时测定其中溶解氧含量,而另一份放入培养箱内,在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  培养 5d 后测定其剩余的溶解氧含量。前后两者溶解氧量之差值即为  $BOD_5$ 。

对于溶解氧接近饱和的洁净天然水一般直接取样培养测定;而受污染的天然水则需预先适当稀释后再培养测定。水样稀释的目的是降低水样中有机物的浓度。另外,通过稀释,可以提高试样中的溶解氧(污染水样的溶解氧较少),使整个生化反应在有足够溶解氧的条件下进行。至于水样的稀释程度,保证在培养的试样中含有足够的溶解氧以供生化反应的需要,所用的稀释水其溶解氧要达到饱和。是以经过 5d 培养后消耗的溶解氧不少于 2mg/L,试样中剩余的溶解氧不少于 1mg/L 为宜。另外,稀释水中还应加入一定量的无机营养物质(钙、镁、铁、磷酸盐等)以满足微生物生长繁殖的需要。

#### 2. 仪器

2.1 恒温培养箱。

2.2 溶解氧瓶(250mL)。或具磨口塞的细口试剂瓶(250mL)。

#### 3. 试剂

除测定溶解氧的全部试剂外(见 § 5.7),尚需下列试剂:

3.1 氯化钙溶液 称取无水氯化钙 27.5g,溶于蒸馏水中,再稀释到 1000mL,摇匀。

3.2 三氯化铁溶液 称取三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )0.25g,溶于蒸馏水中,再稀释至 1000mL,摇匀。

3.3 硫酸镁溶液 称取硫酸镁( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )22.5g,溶于蒸馏水中,再稀释至 1000mL,摇匀。

3.4 磷酸盐缓冲溶液 称取磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )8.5g、无水磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )21.75g、磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )33.4g 和氯化铵 1.7g,溶于蒸馏水中,再稀释至 1000mL,摇匀。此溶液的 pH 值约为 7.2。

3.5 稀释水 在 1000mL 蒸馏水(其溶解氧达饱和)中加入上述四种试剂(3.1—3.4)各 1mL,摇匀。

#### 4. 分析步骤

4.1 水样的稀释 除了溶解氧接近饱和的洁净天然水无需稀释,可直接取样培养测定外,对于受污染的水样则需根据其有机物的含量进行适当的稀释。通常,对污染程度不了解的水样需要做三个或三个以上不同稀释倍数的培养测定。大致的参考稀释倍数可以从化学需氧量求得。具体是将高锰酸钾法测得的化学需氧量  $\text{mg/L}$  除以 4,所得的商即可作为此水样的参考稀释倍数。比如,高锰酸钾法测得的化学需氧量为  $10\text{mg/L}$ ,除以 4,得商为 2.5,此值即为此水样的参考稀释倍数。即:取 1 份体积的水样,加 1.5 份体积的稀释水,使总体积为原来的 2.5 倍。然后,在这参考值的左右范围选定三个不同的稀释比。

4.2 根据选定的水样稀释比,用虹吸法将所需体积的水样沿壁引入  $1000\text{mL}$  的量筒中,再用虹吸法引入稀释水(3.5)至  $1000\text{mL}$ ,用一根特制的搅拌棒(一根粗玻璃棒,底端套上一块比量筒口径略小的带孔薄橡皮圆片)在液面以下缓慢上下搅匀。然后,用虹吸法将此试液分别引入二个溶解氧瓶(或具磨口塞的细口试剂瓶)(2.2)至满溢,立即盖紧瓶塞。此时要注意瓶内不应留有气泡。

4.3 用上述同样方法,制备另外二个不同稀释比的试样。

4.4 每个不同稀释比的试样中,各取一瓶加入溶解氧固定剂后按 § 4.7.4 步骤测定当天的溶解氧,另一瓶则放入培养箱(2.1)内,在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  培养 5 昼夜。在培养过程中须注意每天在溶解氧瓶的封口上加封口水(如用具磨口塞的细口试剂瓶,则应将瓶口倒转向下浸没在水中,使瓶口与空气隔绝)。

4.5 另取纯稀释水二瓶,一瓶测定当天的溶解氧,另一瓶随同试样一起,放在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  的培养箱内培养 5 昼夜。

4.6 培养 5 昼夜后,取出试样,测定剩余的溶解氧。

#### 5. 计算

水样的  $\text{BOD}_5$  按下式计算:

5.1 未经稀释而直接培养测定的水样:

$$\text{BOD}_5(\text{mg/L}) = D_1 - D_2$$

式中:  $D_1$ ——水样在培养前所含有的溶解氧( $\text{mg/L}$ );

$D_2$ ——水样经培养 5d 后所剩余的溶解氧( $\text{mg/L}$ )。

5.2 经稀释后培养测定的水样:

$$\text{BOD}_5(\text{mg/L}) = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{1 - f}$$

式中:  $B_1$ ——纯稀释水在培养前所含有的溶解氧( $\text{mg/L}$ );

$B_2$ ——纯稀释水经培养 5d 后所剩余的溶解氧( $\text{mg/L}$ );

$f$ ——稀释水在试液中所占的比例,如稀释水在试液中占 60%,则  $f = 0.6$ 。

$\text{BOD}_5$  的结果,选取在三个不同稀释比的培养试样中消耗溶解氧不少于  $2\text{mg/L}$ ,剩余溶解氧不少于  $1\text{mg/L}$  的一个为准。但如果有二个或甚至三个不同稀释比的培养试样的测定结果均在此范围内,则取它们的平均值作为该水样的  $\text{BOD}_5$ 。如果三个不同稀释比的培养试样的测定结果都在此范围以外,则应重新调整稀释比后再培养测定。

## 二、实验注意事项

1. 所用的稀释水要保持在 20℃ 左右, 冬季低于 20℃ 时应预热, 夏季高于 20℃ 时须冷却。
2. 游离氯抵制水中微生物的活动。如水样中游离氯的含量超过 0.1mg/L, 则应加硫代硫酸钠还原除去。具体方法是: 先量取水样 100mL 于三角瓶中, 加入浓硫酸 1mL 及碘化钾 1g, 摇动溶液使碘化钾溶解。加入淀粉溶液(0.5%)1mL, 用硫代硫酸钠溶液(0.01mol/L)滴定至试液蓝色恰退去, 记录硫代硫酸钠溶液的用量, 然后向欲测定 BOD<sub>5</sub> 的水样中加入等比例量的硫代硫酸钠溶液。
3. 适宜于水中微生物活动生长的 pH 值为 6.5~8.0。如水样的 pH 过高或过低, 则应将水样的 pH 值调节到此范围内。具体的方法是取一定体积的水样, 用酸度计或加适当的酸碱指示剂(例如溴麝香草酚蓝), 以盐酸溶液(1mol/L)或碳酸钠溶液(0.5mol/L)滴至中性, 记录所需酸或碱溶液的量, 然后在欲测定 BOD<sub>5</sub> 的水样中加入等比例量的酸或碱溶液。

## § 8.3 酚的分光光度法测定

酚类系指苯及其羟基衍生物。是环境监测的主要项目之一。由于炼焦、石油化工等工业废水、废气造成环境的污染, 在生活污水、天然水及饮用自来水中都有发现。含酚水在氯化后将产生令人不快的氯酚臭味。

### 一、实验内容

#### 1. 实验原理

随水蒸汽蒸馏出的酚类, 在 pH(10.0±0.2) 时, 酚与 4-氨基安替比林(4-AAP) 反应, 然后被铁氰化钾氧化生成安替比林红色染料, 能被氯仿萃取, 在波长 460nm 处测量, 其浓度与吸光度呈线性关系。

#### 2. 仪器

2.1 蒸馏装置 500mL 硬质全玻璃磨口蒸馏器。

2.2 分光光度计。

2.3 pH 计。

#### 3. 试剂

所有试剂溶液均需用无酚无氯的蒸馏水配制。

3.1 氢氧化钠(固体)。

3.2 溴酸钾-溴化钾溶液 称取溴酸钾(KBrO<sub>3</sub>)2.784g 及溴化钾(KBr)10g 溶解于蒸馏水中, 转入 1000mL 容量瓶中, 定容。

3.3 浓盐酸。

3.4 碘化钾(固体)。

3.5 淀粉溶液(1%) 称取可溶性淀粉 1g 和水杨酸(作防腐剂)0.2g 溶解于 100mL 热蒸馏水中。

3.6 甲基橙指示剂(0.1%)。

3.7 磷酸溶液(1+9)。

3.8 硫酸铜溶液(10%) 称取硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )10g,溶解于 100mL 水中,摇匀。

3.9 缓冲溶液 称取氯化铵 67.5g 溶于水中,加入浓氨水 570mL,稀释至 1000mL,置于带有密闭塑料塞的瓶中存放,使用前必须检查该溶液的 pH 应为 10.4。

3.10 4-氨基安替比林溶液(2%) 称取 4-氨基安替比林(4-AAP)2g 溶解于 100mL 水中,当天配制。

3.11 铁氰化钾溶液(8%) 称取铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 8g 溶解于 100mL 水中,贮存在棕色玻璃瓶中,每周新鲜配制。

3.12 氯仿。

3.13 粒状无水硫酸钠(固体)。

3.14 硫代硫酸钠滴定液(0.05M) 称取硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 12.5g 溶解于已经煮沸并冷却的 1000mL 蒸馏水中,加入碳酸钠 0.2g,摇匀,贮存在棕色瓶中。事先用碘量法标定。

3.15 酚的精制 将市售瓶装苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )置温水浴中,融化后取出适量放在蒸馏瓶中加热蒸馏,空气冷凝,收集 182~184℃ 的馏出液(开始馏出的带色液弃去),冷却后应为无色纯净的结晶,加塞密封贮于暗处。

3.16 酚标准贮备溶液 称取精制酚(3.15)1g 溶解于 1000mL 无酚蒸馏水中,加入氢氧化钠(3.1)0.2g,摇匀后贮存于棕色瓶中,暗处存放。此溶液 1mL 约含 1mg 酚。按下列手续标定其准确浓度:

吸取酚标准溶液(3.16)20mL 三份,分别放入三个盛有 50mL 蒸馏水的 250mL 带磨口玻璃塞的三角瓶中(同条件做三份空白试验),准确加入溴酸钾-溴化钾溶液(3.2)10.0mL,立即加入浓盐酸(3.3)5mL,缓慢摇动,并盖紧玻璃塞,在暗处放置 10min,加入碘化钾(3.4)1g,放置 5min,用硫代硫酸钠滴定液(3.14)滴定至淡黄色时,加入淀粉溶液(3.5)1mL,继续滴定到蓝色退去即为终点,记录滴定液的 mL 数。

按下式计算酚的准确浓度:

$$\text{酚}(\text{mg/L}) = \frac{M(V_1 - V_2) \times 94.1/6}{V} \times 1000$$

式中: V——取酚标准贮备溶液的体积(mL);

$V_1$ ——消耗硫代硫酸钠滴定液的体积(mL);

$V_2$ ——空白溶液所消耗硫代硫酸钠滴定液的体积(mL);

M——滴定用硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度;

94.1/6——苯酚相当于溴酸钾的摩尔量。

3.17 酚标准溶液 I 吸取适当体积的酚贮备溶液(3.16)于 1000mL 容量瓶中,用新煮沸并已冷却的蒸馏水定容,配制成 1mL 含 10 $\mu\text{g}$  酚的标准溶液,当天配制。

3.18 酚标准溶液 II 吸取酚标准溶液 I (3.17)50mL 于 500mL 容量瓶中,用新煮沸并已冷却的蒸馏水定容,此溶液 1mL 含 1.0 $\mu\text{g}$  酚,现用现配。

#### 4. 样品的预蒸馏

4.1 取含有氢氧化钠保护剂(pH>10)的水样 250mL,移入 500mL 蒸馏瓶(2.1)中。

4.2 加入 3~4 粒玻璃珠及甲基橙示剂(3.6)2 滴。

4.3 用磷酸溶液(3.7)中和至呈酸性(溶液刚变红色),加入硫酸铜溶液(3.8)2.5mL。盖上磨口塞,置电炉上加热蒸馏,馏出液用 250mL 容量瓶承接。

4.4 当馏出液约为 225~230mL 时,停止蒸馏,打开磨口塞,补加 30mL 热蒸馏水到蒸馏瓶中,盖上磨口塞继续蒸馏,直至收集到 250mL 蒸馏液,停止蒸馏,馏出液供测定。

## 5. 分析步骤

### 5.1 样品分析:

5.1.1 将馏出液全部倒入 250mL 分液漏斗中,加入缓冲溶液(3.9)5mL、4-AAP 溶液(3.10)1.5mL 和铁氰化钾溶液(3.11)1.5mL(每加入一种试剂均需摇匀),放置 15min。

5.1.2 加入氯仿(3.12)10mL 后,萃取 3min(若用萃取机只需 2min)。

5.1.3 待溶液分层后,用脱脂棉擦干分液漏斗颈端的水珠,放出有机相到预先放有少许无水硫酸钠(3.13)的干燥的 10mL 带塞比色管中。

5.1.4 有机相倒入 2cm 比色杯中,用蒸馏水作参比,在波长 460nm 处测量吸光度。

### 5.2 标准曲线的绘制

于一系列 250mL 分液漏斗中,各加入无酚、无氯蒸馏水 250mL,缓冲溶液(3.9)5mL,准确吸取酚标准 II(3.18)0、0.5、1……20 $\mu$ g 分别放入以上各分液漏斗中,以下步骤同 5.1。以酚浓度对吸光度绘制标准曲线。

## 6. 计算

酚的含量按下式计算:

$$\text{酚}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中: A——从标准曲线上查得的酚量( $\mu$ g);

V——取水样体积(mL)。

## 7. 精密度和准确度

同一实验室批内 6 次测定进行统计,酚含量为 0.01mg/L,其相对标准偏差为 15%。取 250mL 水样,加入酚标准溶液 1~10 $\mu$ g,只有当馏出液为蒸馏前体积的 100% 时,回收率为 99%~100%;酚标准液加入量少时,回收率降低。

## 二、实验注意事项

1. 本法可测定苯酚,邻位及间位取代的酚,在适宜的 pH 条件下,还可测定在对位上有羧基、卤素、甲氧基或磺酸基取代的酚类。但不能测定在对位上有烷基、芳基、苯甲酰基、亚硝基或醛基等取代基的酚类。

2. 本法用苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )作为比色的标准来表示水中酚类的结果,给出的只是近似值;一些高于水蒸汽沸点的各类酚难于挥发馏出,测得值仅是水体中存在酚的最低量。

3. 由于水体中各种酚类化合物含量不定,且多种类型取代基位置不同,与 4-AAP 显色的摩尔吸光率也有差异。无法提供一种混合酚类的标准其它酚类化合物在此显色反应中产生颜色,都以苯酚的结果表示。

4. 蒸馏的最终体积必须等于蒸馏前的取样体积。小于 1 $\mu$ g 酚即使蒸馏出 100% 的体积,



回收仍然不完全。

5. 经过精制酚所配制的浓标准溶液,可以稳定半年。

6. 萃取液中若增大离子强度是有弊无益的,试验证明,若将缓冲溶液用量增大1倍,会使萃取后的空白及酚的吸光度降低20%左右。

7. 为了防止芳香胺的干扰,严格控制试样在  $\text{pH}(10 \pm 0.2)$  时显色。缓冲溶液配好后要事先用 pH 计检查,不合要求可用浓氨水调整好,并存入带有密闭塑料瓶塞的试剂瓶中,随用随启瓶塞,避免敞开瓶塞使用,这样会使氨气大量逸散(尤其盛夏季节)而严重影响缓冲溶液的 pH 值。

8. 显色剂用量增加,吸光度增高,为保持低背景空白值及有足够的灵敏度,在 250mL 水样中加入 2%4-AAP 溶液 1.5mL 为宜。铁氰化钾用量增加,对酚的吸光度没有影响,250mL 水样中加入 8% 铁氰化钾溶液 1.5mL 已足够微量酚的氧化完全。

9. 为要达到氧化酚的目的,加入铁氰化钾溶液,需要放置 15min 后才允许萃取到有机相中。另外又由于 4-AAP 与酚显色,在水相中只能稳定 30min,因此当加入铁氰化钾溶液氧化 15min 后,还必须在 30min 内将酚有色络合物萃入有机相,控制以上条件,可保证酚的测试精密度。

10. 蒸馏水引出导管一定要用塑料软管连接。试验表明,1.5m 橡皮管放出的蒸馏水中可测得  $0.1 \sim 0.4 \mu\text{g}$  酚,5m 的可测得  $1.2 \mu\text{g}$  酚,10m 的可测得  $1.7 \mu\text{g}$  酚,因而严禁使用橡皮管。

11. 分液漏斗活塞涂上凡士林也会引入酚的污染,曾试验用真空活塞油 17mg 浸泡在蒸馏水中一昼夜,测得  $0.2 \mu\text{g}$  酚;30~54mg 浸泡水中测得  $0.8 \mu\text{g}$  酚。有人建议用甘油和淀粉调成糊状物代替凡士林,但应事先检查其含酚量后,方可使用。

12. 4-AAP- $\text{CHCl}_3$  法测定酚,影响空白值波动因素如下:①光度计波长需准确校正,因在波长 450nm 处较 460nm 处空白的吸光度几乎增大一倍。②缓冲溶液用量增大,空白吸光度减小。③4-AAP 显色剂用量增大,空白吸光度增大。④加入铁氰化钾溶液后,如溶液氧化时间不到 15min 而提前萃取,空白吸光度增大;氧化时间超过 30min,空白值降低。微量分析中,特别强调空白值的稳定,对保证一定的检出下限有极大的关系。

## § 8.4 有机氯农药的测定

六六六和滴滴涕均为有机氯杀虫剂。在水中,其性质稳定,残留时间长,对水体的污染具有积累性。

### 一、六六六气相色谱法测定

#### 1. 实验原理

将含有有机氯农药的水用有机溶剂提取和浓缩,由载气( $\text{N}_2$  或  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ )载入色谱柱中,经过分离后进入电子捕获检测器。该检测器仅对具有电子亲和力的化合物敏感。当载气通过检测器中具放射源( $^3\text{H}$  或  $^{63}\text{Ni}$ )的电离室,其  $\beta$  射线将载气电离,并产生自由电子。向电离室的正极施加电压,移动速度快的自由电子形成恒定的电流。当载气将有机氯农药的样品载入电离室时,样品成分捕获自由电子而形成负离子,致使电流量降低。根据电流量的改变进行定量

分析。

## 2. 仪器

2.1 具电子捕获检测器的气相色谱仪。

2.2 分液漏斗 1000 或 2000mL。

2.3 K.D 浓缩器。

2.4 微量进样器, 1 $\mu$ L、5 $\mu$ L、10 $\mu$ L。

2.5 色谱条件:

### 2.5.1 OV-17+QF-1 柱

柱长 2m、内径 3mm 玻璃柱。

固定相 1.5% OV-17 + 2% QF-1 的 Gas Chrom Q, 100~120 目。

温度 柱温 205℃; 检测器(<sup>63</sup>Ni) 250℃; 汽化室 250℃。

载气 高纯氮, 50mL/min。

### 2.5.2 OV-101 柱

柱长 2m、内径 2.5mm 玻璃柱。

固定相 3% OV-101 的 chrom WHP, 80~100 目。

温度 柱温 195℃; 检测器(<sup>63</sup>Ni) 240℃; 汽化室 240℃。

载气 高纯氮, 46mL/min。

### 2.5.3 OV-17 柱

柱长 2m、内径 4mm 玻璃柱。

固定相 4% OV-17 的 Chromsorb W, 60~80 目。

温度 柱温 195℃; 检测器(<sup>63</sup>Ni) 240℃; 汽化室 240℃。

载气 高纯氮, 100mL/min。

## 3. 试剂

3.1 苯 分析纯, 重蒸馏。

3.2 环己烷 分析纯, 重蒸馏。

3.3 硫酸 优级纯, 比重为 1.84。

3.4 无水硫酸钠 分析纯, 在 400℃ 灼烧 4h, 贮存于干燥器中备用。

3.5 硫酸钠溶液(2%)。

3.6 氯化钠 分析纯, 在 400℃ 灼烧 4h, 贮存于干燥器中备用。

3.7 六六六、滴滴涕标准贮备液 准确称取  $\alpha$ -666、 $\beta$ -666、 $\gamma$ -666、 $\delta$ -666、DDE、o,p'-DDT、DDD、p,p'-DDT 各 10mg, 分别置于 10mL 容量瓶中, 用苯(3.1)溶解并定容。将此液用环己烷(3.2)分别稀释 100 倍, 即为中间浓度溶液, 1mL 分别含待测有机氯农药 10 $\mu$ g。

3.8 混合标准工作溶液 根据仪器的灵敏度和线性范围, 用环己烷(3.2)将上述中间浓度溶液稀释成合适浓度的标准工作溶液。

## 4. 分析步骤

4.1 提取 取酸化水样 1000mL 于 2000mL (或 1000mL) 分液漏斗中, 加入氯化钠(3.6) 约 25g, 轻摇; 待盐全部溶解后, 加入环己烷(3.2) 30mL, 充分振荡 3min, 静置分层后, 分出有机相; 再用环己烷(3.2) 30mL 萃取一次, 分层后弃去水相, 合并有机相于分液漏斗中。

4.2 纯化 向环己烷提取液中加入硫酸(3.3)5mL,轻摇几次,放气,再振荡 1min;分层后,弃去硫酸相,必要时,再次纯化,直至酸相无色。再用硫酸钠溶液(3.5)洗提取液 2 次(每次 10~20mL),弃去水相。

4.3 浓缩 将纯化好的环己烷提取液经无水硫酸钠(3.4)脱水后,移入 K.D 浓缩器(2.3)中浓缩,最后定容为 1mL,供色谱测定。

4.4 取混合标准工作溶液(3.9) - 5 $\mu$ l,注入色谱柱,记录色谱峰(出峰顺序  $\alpha$ -666、 $\gamma$ -666、 $\beta$ -666、 $\delta$ -666、DDE、o,p'-DDT、DDD、p,p'-DDT)。测量峰高或峰面积。

4.5 取适量样品浓缩液(4.3)(取样量以使其响应值在线性范围内),注入色谱柱,记录色谱图。测量峰高或峰面积。

4.6 测定样品的同时做空白试验。

#### 5. 计算

采用外标法进行定量计算。如果标准的进样量及响应值与样品的进样量及响应值接近,则可直接与单个标准比较,以确定水中农药的浓度。其计算公式如下:

$$C(\mu\text{g/L}) = \frac{W \times H \times V_1}{H_0 \times V_2 \times V}$$

式中: C——样品中农药的浓度( $\mu\text{g/L}$ );

W——注入标准农药的量(ng);

H——样品的峰高或峰面积;

$V_1$ ——提取液浓缩的体积( $\mu\text{l}$ );

$H_0$ ——标准农药的峰高或峰面积;

$V_2$ ——注入样品的量( $\mu\text{l}$ );

V——水样体积(mL)。

六六六和滴滴涕的总量分别为各异构体量之和。

#### 6. 精密度和准确度

同一实验室采用标准加入法 10 次测定结果回收率为 91.5%~105.0%之间。

### 二、滴滴涕气相色谱法测定

滴滴涕气相色谱法测定同六六六的测定。

## § 8.5 有机磷农药的测定

有机磷农药杀虫剂使用广泛。它们一般都溶于乙醇丙酮、苯、甲苯、二甲苯、氯仿等有机溶剂,难溶于石油醚。大都难溶于水;对碱不稳定,对热和光稳定性差;在不同 pH 条件下均易水解和分解。一般对水体造成的污染不如有机氯农药严重。

### 一、敌敌畏的测定

#### 1. 实验原理

含磷有机化合物在富氢火焰中燃烧时,能发射出最大波长为 526nm 的特征光,以此来检

测含磷有机化合物的含量。水体中有机磷农药由溶剂提取、浓缩、经色谱柱分离后,在火焰光度检测器上利用 526nm 的滤光片测其发射光的强度,以此来进行定性和定量。

## 2. 仪器

2.1 具有火焰光度检测器的气相色谱仪,磷滤光片(526nm)。

2.2 K.D 浓缩器。

2.3 微量进样器 1 $\mu$ L、5 $\mu$ L、10 $\mu$ L。

2.4 色谱条件:

2.4.1 SE-30+OV-210 柱

柱长 1.8m、内径 3mm 玻璃柱。

固定相 4%SE-30+4%OV-210 的 Chrom WHP,80~100 目。

温度 柱温\* 175~225℃,在 175℃ 保持 1min,以 35℃/min 速度升温至 225℃,在 225℃ 保持 4min;检测器 260℃;汽化室 260℃。

载气 高纯氮,50mL/min。

空气 100mL/min。

氢气 80mL/min。

2.4.2 OV-17+QF-1 柱

柱长 1.8m、内径 3mm 玻璃柱。

固定相 1.5%OV-17+2%QF-1 的 Gas Chrom Q,100~120 目。

温度 柱温 218℃;检测器 260℃;汽化室 260℃。

载气 高纯氮,52mL/min。

空气 100mL/min。

氢气 80mL/min。

2.4.3 OV-101 柱

柱长 2m、内径 2.5mm 玻璃柱。

固定相 3%OV-101 的 Gas Chrom Q,80~100 目。

温度 柱温 215℃;检测器 260℃;汽化室 240℃。

载气 高纯氮,45mL/min。

空气 100mL/min。

氢气 80mL/min。

## 3. 试剂

3.1 苯 分析纯,重蒸馏。

3.2 氯仿 分析纯,重蒸馏。

3.3 无水硫酸钠 分析纯,在 400℃ 灼烧 4h,贮于干燥器中备用。

3.4 氯化钠 分析纯,在 400℃ 灼烧 4h,贮于干燥器中备用。

3.5 硫酸 优级纯,比重为 1.84。

3.6 硫酸钠溶液(2%)。

---

\* 定温柱温为 215℃。

3.7 有机磷农药标准贮备液 准确称量敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、对硫磷等各10mg,分别用苯(3.1)溶解,定容于10mL容量瓶中。将此溶液用苯(3.1)分别稀释10倍,即为中间浓度溶液,1mL含有机农磷药0.1mg。

3.8 混合标准工作溶液 根据仪器的灵敏度和线性范围,将上述溶液(3.7)用氯仿(3.2)稀释成合适浓度的混合标准工作溶液。

#### 4. 分析步骤

4.1 提取 取酸化水样1000mL于2000或1000mL分液漏斗中,加入氯化钠(3.4)约25g,轻摇,待盐全部溶解后,加入氯仿(3.2)40mL,充分振荡5min,静置分层后,放出有机相于小烧杯中,再用40mL氯仿重复操作一次,把氯仿提取液合并于分液漏斗中。

4.2 纯化\* 向氯仿提取液中加入硫酸(3.5)5mL,轻摇几次,放气,再振荡1min,分层后,弃去酸相,必要时再进行纯化,直至酸层无色。用硫酸钠溶液(3.6)40mL,分两次洗纯化液,每次振荡1min,分层后弃去水相。

4.3 浓缩 将纯化好的氯仿提取液经无水硫酸钠(3.3)脱水后,移入K.D浓缩器(2.2)中浓缩,最后定容为1mL,供色谱测定。

4.4 取混合标准工作溶液1~5 $\mu$ L,注入色谱柱,记录色谱图。测量峰高或峰面积。

4.5 取适量样品浓缩液(4.3)(取样量以使其响应值在线性范围内),注入色谱柱,记录色谱图。测量峰高或峰面积。

4.6 测定样品的同时作空白试验。

#### 6. 计算

用外标法进行定量,若标准的进样量和响应值接近样品的进样量和响应值,可直接与单个标准比较,以确定样品农药的浓度。其计算公式如下:

$$C(\mu\text{g/L}) = \frac{G \times H \times V_1}{H_0 \times V_2 \times V}$$

式中: C——样品中农药的浓度( $\mu\text{g/L}$ );

G——注入标准的量(ng);

H——样品的峰高或峰面积;

$V_1$ ——提取液浓缩的体积( $\mu\text{L}$ );

$H_0$ ——标准的峰高或峰面积;

$V_2$ ——注入样品的体积( $\mu\text{L}$ );

V——提取用水样的体积(mL)。

## 二、乐果的测定

同敌敌畏的测定。

## 三、甲拌磷(3911)的测定

同敌敌畏的测定。

---

\* 若水样洁净可不进行纯化。

#### 四、甲基对硫磷(M-1605)的测定

同敌敌畏的测定。

#### 五、对硫磷(1605)的测定

同敌敌畏的测定。

### § 8.6 阴离子洗涤剂的测定

洗涤剂的种类较多,常用的洗涤剂是阴离子型烷基苯磺酸钠,当其在水中浓度过大时,易使水产生泡沫,影响感官性状,同时由于烷基苯磺酸盐不易被氧化和生物分解,往往随着生活污水或工业废水而进入地表水、地下水中,是水质污染评价的一项指标。

#### 一、亚甲蓝比色法

##### 1. 实验原理

阴离子洗涤剂(烷基苯磺酸钠以及烷基磺酸钠)和亚甲蓝作用生成蓝色化合物,易溶于有机溶剂中,当用氯仿萃取后,此蓝色化合物则进入氯仿层中,而未作用的亚甲蓝则仍留在水相中,根据氯仿层蓝色的强度,以标准比较法计算水中阴离子洗涤剂的浓度。

##### 2. 仪器

分光光度计。

##### 3. 试剂

3.1 硫酸溶液(2.5mol/L)。

3.2 萃取液 称取磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )20g 溶于少量蒸馏水中,加硫酸溶液(3.1)20mL,用蒸馏水定容至1000mL。

3.3 亚甲蓝溶液 称取亚甲蓝指示剂0.15g,用蒸馏水溶解并定容至1000mL。在暗处存放。

分析用的亚甲蓝溶液,要用氯仿处理。取上述亚甲蓝溶液约180mL,倒入250mL分液漏斗中,加入氯仿20mL,剧烈振荡2~3min,分层后弃去下部呈深紫色氯仿层,依此重复萃取,至氯仿层呈现的颜色很浅即可,所得溶液保存在暗处。

##### 3.4 氯仿。

3.5 阴离子洗涤剂标准贮备溶液 称取十二烷基苯磺酸钠( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ )1.0000g 溶解于蒸馏水中,并稀释至1000mL,此溶液1mL含1mg十二烷基苯磺酸钠(ABS)。

3.6 阴离子洗涤剂标准溶液 移取ABS标准贮备溶液(3.5)以蒸馏水逐级稀释至1mL含 $10\mu\text{g}$ ABS。该溶液应存放在暗处。

##### 4. 分析步骤

##### 4.1 样品分析:

4.1.1 取水样100mL于250mL分液漏斗中,加入萃取液(3.2)25mL,摇匀。

4.1.2 准确加入氯仿(3.4)10.0mL和已经处理的亚甲蓝溶液(3.3)1mL,振荡1min(振

荡强度要适中,保持每分钟约 120 次往复),在 3min 内间歇旋摇分液漏斗 2~3 次,然后静置。

4.1.3 5min 以后,将下部氯仿层放入另一已加有萃取液(3.2)25mL 的 125mL 分液漏斗中。

4.1.4 向原 250mL 分液漏斗中,再加入氯仿 10.0mL 重复 4.1.2 步骤,氯仿层合并于 125mL 分液漏斗中。

4.1.5 将分液漏斗振荡 15s,强度和频率同 4.1.2,静置 5min(前 3min 内,间歇振摇分液漏斗 2~3 次),然后将氯仿层放入 50mL 干燥的比色管中,摇匀。

4.1.6 5min 后在分光光度计上于波长 652nm 处,用 2cm 比色杯,以氯仿作参比测量吸光度。

## 4.2 标准曲线的绘制

准确吸取十二烷基苯磺酸钠标准(3.6)0、0.5、5.0、10.0、15.0、20.0 $\mu$ g 分别放入一系列 250mL 分液漏斗中,用蒸馏水稀释至 100mL,加入萃取液 25mL,摇匀。以下步骤同 4.1.2~4.1.6。以十二烷基苯磺酸钠对吸光度绘制标准曲线。

## 5. 计算

阴离子洗涤剂按下式计算:

$$\text{阴离子洗涤剂}(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

式中: A——从标准曲线上查得的 ABS 量( $\mu$ g);

V——取水样体积(mL)。

## 二、实验注意事项

1. 为了避免一切可能的污染和影响,所用器皿,均不得用洗衣粉和肥皂水洗涤,可用硝酸、乙醇和水浸泡洗涤。

2. 分液漏斗的活塞处在使用前可用氯仿润湿,不得涂凡士林或其它润滑剂。

3. 萃取振荡的时间、频率、强度要尽可能控制一致,不要过于猛烈振荡,以免形成极细的微粒和乳化物影响分离,若使用慢速振荡器,均速振荡,效果较好。一次萃取率可达 90%。

4. 水样适宜的 pH 范围为 6.5~8.0,否则应用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节。

5. 在分析环境样品时,萃取过程中两个界面处有时会出现深蓝色的絮状物,分离时不得将其放入有机相中。

# 第九章 水样采集及细菌学指标测定

## § 9.1 水样采集方法

### 一、采样容器的选择与洗涤

#### 1. 采样容器

容器材料对样品组分的稳定性有较大的影响。选用何种容器,要根据待测定组分的性质而定。

1.1 原样 是指水样采取后,不加任何保护剂,原样保存于容器中的样品。这种样品是供测定游离二氧化碳、pH 值、碳酸根、重碳酸根、氢氧根、氯离子、硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、铵离子、氟、溴、碘、总硬度、钾、钠、钙、镁、铝、硒、砷、硼、铬(六价)、固形物、耗氧量、灼烧残渣及灼烧减量等项目的水样,要求用硬质玻璃或无色聚乙烯塑料瓶取样。

测定硼的水样,必须用聚乙烯塑料取样。

1.2 碱化水样 是指 pH 值在 11 以上的加碱碱化的水样,用以测定酚、氰、硫化物等项目,采样容器用硬质玻璃瓶。

1.3 酸化水样 是指水样采取后,要加入酸酸化的样品,用以测定铜、铅、锌、镉、锰、全铁、镍、钴、总铬、钒、钨、汞、铈、钡、铀、钍、可溶性二氧化硅及磷酸根等项目,要求用无色聚乙烯塑料或硬质玻璃瓶取样。

#### 2. 容器的洗涤

2.1 新启用的硬质玻璃瓶和聚乙烯塑料瓶,必须先用硝酸溶液(1+1)浸泡一昼夜后,再分别选用不同的洗涤方法进行清洗。

2.2 硬质玻璃瓶的洗涤 采样前先用盐酸溶液(1+1)洗涤,然后再用自来水冲洗。

2.3 聚乙烯塑料瓶的洗涤 采样前先用盐酸或硝酸溶液(1+1)洗涤,也可用 10% 的氢氧化钠或碳酸钠溶液洗涤,然后再用自来水冲洗,最后用少量蒸馏水冲洗。

2.4 用洗净的取样容器在现场取样时,要先用待取水样的水洗涤 2~3 次。

2.5 采样容器必须专项专用,严禁它用。

### 二、各类水源采样方法和要求

#### 1. 地表水

采取泉水、河流、湖泊、水库等水样时,可直接把水样瓶沉入水下 10~15cm 深化汲取,并防止将岩石颗粒、植物等带入瓶内。采取流动的泉水时,应在岩层有水流出的地方或水流最汇集的地方取样。如取样前扰动泉水,则必须等待水已澄清、流量稳定后,方能取样。如在水流很急的地方取样,可以用漏斗接上橡皮管的办法,使水流经过漏斗和橡皮管引入瓶内,瓶口应



露出水面。

## 2. 地下水

对于自喷的泉水,可在涌水处直接采样。从抽水井中取样时,应先开动水泵将停滞在抽水管内的水抽出,并用新鲜水更换2~3次之后再取样。为取样专门凿钻井时,应尽量不要用水冲洗钻孔,并待停钻且井内水位稳定后再进行取样。如果钻孔用水冲洗过,必须先抽水,然后再取样。深井、定深和分层取样,应采用专门器具。

取平行水样时,必须在相同条件下,同时采集,容器材料也应相同。

采集的每个样品,均应在现场立即用石蜡封好瓶口,并贴上标签。标签上应注明样品编号、采样日期、水源种类、岩性、浊度、水温、气温及加入的保护剂量和测定要求等。

## 三、水分析类型及其测量项目

1. 简分析 其项目有 pH 值、游离二氧化碳、氟离子、硫酸根、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、钾离子、钠离子、钙离子、镁离子、总硬度及总矿化度等。采样体积为 0.5~1.0L。

2. 全分析 其项目除含简分析项目外,另增加铵离子、全铁(二价铁离子和三价铁离子亚硝酸根、硝酸根、氟离子、磷酸根、可溶性二氧化硅及耗氧量等项目。采样体积为 1~2L。

3. 专项分析 指根据地质工作和用水目的需要而提出的除全分析以外的其它分析项目,如气体成分、微量元素、有毒有害组分、有机物、放射性元素及同位素等。

4. 现场分析 水中某些极易变化的成分和水的某些物理指标,如 pH、游离  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、Eh 等,要尽量在现场进行测定。

碳酸和重碳酸型矿泉水中的游离二氧化碳、重碳酸根、pH、钙、镁、铁(二价和三价)等,只有在现场测定,才能获得准确的结果。

## 四、采样所需试剂及配制

1. 氢氧化钠 优级纯。

2. 硝酸 优级纯(要检测其中微量元素的含量)。

3. 硫酸 优级纯。

4. 碳酸钙的纯制 将化学纯碳酸钙或通过 0.2mm 筛孔的大理石粉末 100g 置于 1L 量筒或烧杯内,加入煮沸过的冷蒸馏水,搅拌数分钟后放置过夜。倒出上层清液,加入煮沸过的冷蒸馏水搅拌,再放置过夜。如此反复处理 4~5 次。将所得粉末在 105~110℃ 温度下烘干,然后贮藏在玻璃瓶中备用。

5. 20% 乙酸锌溶液 称取 20g 乙酸锌(2 个结晶水)溶于 100mL 蒸馏水中。

6. 1mol/L 氢氧化钠溶液 称取 4g 氢氧化钠溶于 100mL 蒸馏水中。

7. 氯化锰溶液 称取 80g 氯化锰(4 个结晶水)溶于 100mL 蒸馏水中。

8. 碱性碘化钾溶液 将 40g 氢氧化钠溶于 100mL 蒸馏水中,加入 20g 碘化钾(溶液用硫酸酸化后,加淀粉时不应呈现蓝色)。(见后页表 9-2-1)

## § 9.2 水样保存方法

由于水中化学组分稳定性的差异,必须根据欲测组分的性质,选择适宜的保存样品方法。

应当指出,这些保存水样的方法只能延缓样品中的物理、化学及生物作用,而不能控制其完全不发生变化。

### 1. 原水样

有些待测组分,不需或不能采用向样品中加入化学试剂的方法来保存。在目前不具备冷冻或深冻保存的条件下,只能控制从采样到测定的时间间隔。

1.1 测定亚硝酸根、游离二氧化碳、pH 值等项目的样品,要求采集后立即送实验室。实验室在收到水样的当天,开瓶立即测定,并在 1d 内全部测定完毕。

1.2 测定铵、耗氧量(COD)的样品,采好后应尽快送实验室(最多不超过 3d);实验室收样后,必须在 3d 内测定完毕。

1.3 测定溴、碘、氟、氯根,重碳酸根,碳酸根,氢氧根,硫酸根,硝酸根,硼,钾,钠,钙,镁,砷,钼,硒,铬(六价)及可溶性二氧化硅(小于 100mg/L)等项目的样品,采好样后应在 10d 内送到实验室;实验室必须在 15d 内分析完毕。

### 2. 酸化水样

供测定金属元素及汞、磷、可溶性二氧化硅(大于 100mg/L)等项目。取容积为 L 的洁净硬质玻璃瓶或无色聚乙烯塑料瓶,先用待采水样洗 2~3 次,然后加入硝酸溶液(1+1)5mL,再取满水样(如水样浑浊,应先在现场过滤)。水样的 pH 值应小于 2。用石蜡封好瓶口,在 15d 内送实验室。实验室收样后,必须在 15d 内分析完毕。

若同时要求测定铀、镭、钍时,应改用 2L 的容器,加入 10mL 硝酸溶液(1+1),取满水样。

瓶盖绝不能用橡皮塞代替,密封时也不能用橡皮膏缠封,以防污染。

### 3. 碱化水样

供测定挥发性酚类和氰化物用。用 1L 硬质玻璃瓶取满水样,立即加入 20% 氢氧化钠溶液 5mL(或固体氢氧化钠 1g),摇匀,使水样 pH 值大于 12。用石蜡密封,在阴凉处保存,在 24h 内送到实验室,并在 48h 内分析完毕。

### 4. 测定铁和亚铁水样的采取

指定要求测定二价铁和三价铁时,须用聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取水样 250mL,加硫酸溶液(1+1)2.5mL,硫酸铵 0.5~1.0g,用石蜡密封瓶口,送实验室检测,允许存放时间最多不得超过 30d。

### 5. 侵蚀性二氧化碳水样的采取

测定水中侵蚀性二氧化碳的取样,应在采取简分析或全分析样品的同时,另取一瓶 250mL 的水样,加入 2g 经过纯制的碳酸钙粉末(或大理石粉末);瓶内应留有 10~20mL 容积的空间,密封送检。

### 6. 测定硫化物水样的采取

在 500mL 的玻璃瓶中,先加入 20% 乙酸锌溶液 10mL 和 1mol/L 氢氧化钠溶液 1mL,然后将瓶装满水样,盖好瓶盖,反复振摇数次,再以石蜡密封瓶口,贴好标签,注明加入乙酸锌溶液的体积,送检。

### 7. 测定溶解氧水样的采取

溶解氧的测定,最好是利用测氧仪在现场进行。若无此条件时,在取样前先准备一个容积为 200~300mL 的磨口玻璃瓶,先用欲取水样洗涤 2~3 次,然后将虹吸管直接通入瓶底取样。

待水样从瓶口溢出片刻,再慢慢将虹吸管从瓶中抽出,用移液管加入碱性碘化钾溶液 1mL(如水的硬度大于 7meq/L 时,可再多加 2mL),然后加入 3mL 氯化锰溶液。应注意的是,加碱性碘化钾和氯化锰溶液时,应将移液管插入瓶底后再放出溶液,然后迅速塞好瓶塞(不留空间),摇匀后密封,记下加入试剂的总体积及水温。

#### 8. 测量有机农药残留量的水样

取水样 3~5L 于硬质玻璃瓶中(不能用塑料瓶),加酸酸化,使水样  $\text{pH} \leq 2$ ,摇匀,密封,低温保存。

#### 9. 气体样品的采取

9.1 逸出气体样品的采取 水中逸出气体样品的采取,一般用排水集气原理,如图 1 所示。将连接在集气管 2 上的玻璃漏斗 1 沉入水中,待水面升到弹簧夹 5 以上时关闭弹簧夹 5;再将注满水的下口瓶 3 提升,使水注入集气管 2 中。待集气管 2 充满水后(不得留有气泡),关闭弹簧夹 4 和 5,再将下口瓶 3 注满水,并置于集气管 2 的位置。将漏斗 1 移至水底气体逸出处,打开弹簧夹 4 和 5,气体即沿漏斗 1 进入集气管 2 内;待集气管 2 中的水被排尽后,关闭弹簧夹 4 和 5。这样,集气管中便收集好待测气体,即可送实验室分析。

还可用另一种方法采集气体样品。选一带橡皮塞 5 的 250mL 的玻璃瓶 4,配一玻璃漏斗 1;在橡皮塞 5 上钻两个圆孔,分别插入末端带皮管及弹簧夹的两支玻璃管 6、7,一支玻璃管与玻璃漏斗 1 相连(见图 9-2-2)。采样时,先将玻璃瓶 4 注满水(不得留有空气),夹上弹簧 2、3;然后,将玻璃瓶 4 倒置于水中,并将玻璃漏斗 1 对准水底气体逸出处,打开弹簧夹 2、3;待气体快要充满玻璃瓶时(瓶中要保留约 10mL 水样),关上弹簧夹 2、3,拔去漏斗 1,扎紧橡皮管,并立即用蜡密封瓶口;将玻璃瓶倒置于木箱中,送实验室分析。

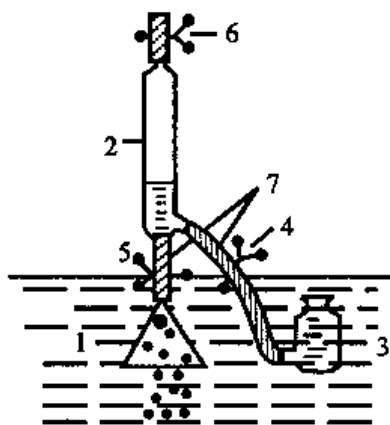


图 9-2-1 逸出气体采样装置(1)

1—玻璃漏斗;2—集气管;3—下口瓶;  
4、5、6—弹簧夹;7—橡皮管

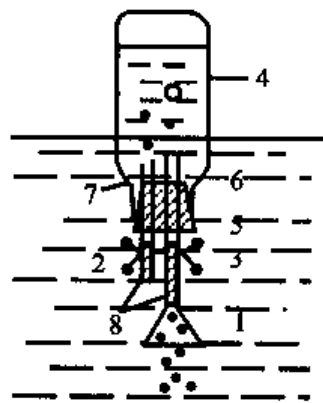


图 9-2-2 逸出气体采样装置(1)

1—玻璃漏斗;2、3—弹簧夹;4—玻璃瓶;  
5—橡皮塞;6、7—玻管;8—橡皮管

9.2 溶解气体样品的采取与分离 溶解气体试样,一般在现场采用真空法分离采集。其取样分离装置如图 9-3-2a 所示。取一个 5L 的大玻璃瓶 2,配一两孔橡皮塞 3,其中插有两根紫铜管 8、9;一根紫铜管下端接有橡皮球胆 1。在玻璃瓶 2 的 3000mL 处作一标记。在取样和分离溶解气体前,应检查玻璃瓶是否密封。其方法是:向瓶中注入 40mL 水样,塞紧瓶塞 3,夹紧弹簧夹 5,打开弹簧夹 6,用真空泵抽尽球胆中的空气;再关闭弹簧夹 6,打开弹簧夹 5,将

玻璃瓶内抽成真空(抽到瓶中水沸腾冒泡,直至不再冒泡为止);关闭弹簧夹 5,将瓶倒置;如瓶

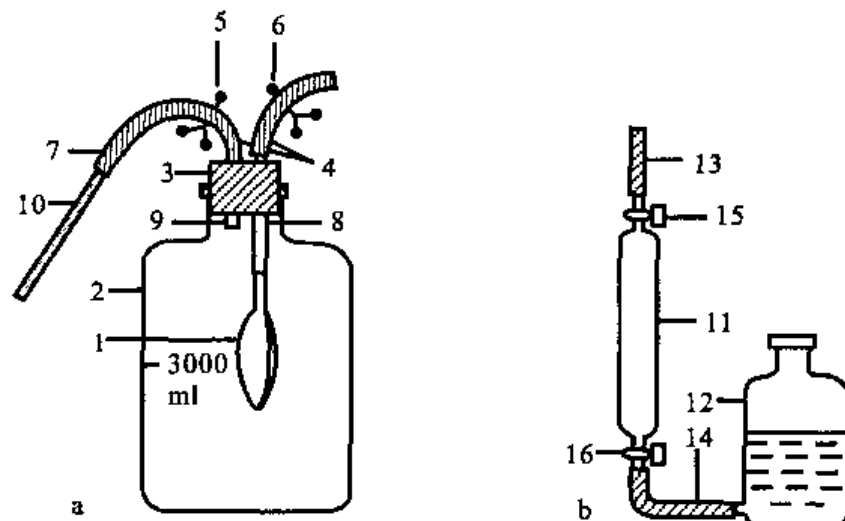


图 9-2-3 溶解气体采样装置

1-橡皮球胆;2-玻璃瓶;3-橡皮塞;4、10、13、14-橡皮管;5、6-弹簧夹  
7-橡皮管接头;8、9-紫铜管;11-集气管;12-下口瓶;15、16-集气管旋塞

子完全密闭,则无气泡逸出水面;反之,则表明漏气,须查明原因,重新抽真空。密闭性检查后即可进行溶解气体的分离。将橡皮管 10(管中应预先充满待取水样,以防空气进入真空瓶中)插入待取水源中,打开弹簧夹 5 将水样引入真空瓶 2 中;当水样体积达 3000mL 标记处时,关闭弹簧夹 5,拔掉橡皮管 10,同时接上事先已充满水样的集气管 11 等排水集气装置(图 9-2-3b);打开弹簧夹 6,使大气进入球胆;此时,溶解气体集中于瓶颈处。打开弹簧夹 5 和集气管 11 的上下旋塞 15、16(旋塞上应涂以高真空油脂),借助降低下口瓶 12 的位置,将瓶颈处的溶解气体引入集气管 11 中(集气管的体积应与水样中溶解气体的多少相匹配);待溶解气体完全抽出后,关闭弹簧夹 5 及集气管上的旋塞 15、16。进行上述一次操作,水中溶解气体尚不能完全分离。因此,须用真空泵再次将球胆抽成真空。此时,瓶中水样又恢复到 3000mL 标记处,瓶中再次形成低压;将球胆重新充入空气,仍用排水集气法将分离出的溶解气体收集在集气管中。如此反复分离 3~5 次,则可基本上分离完全。然后将集气管用石蜡密封,贴上标签,注明水温、大气温度、取样时气压、溶解气体体积及取样 mL 数,速送实验室分析。实验室只接受分离后的气样,不接收水样。

#### 10. 测氨水样的采取

在条件允许的情况下,应尽可能利用预先抽成真空的玻璃扩散器(见图 9-2-44)直接从水源下取样。取样时,将真空扩散器的水平进口沉入水中,然后打开弹簧夹 3,水即被吸入扩散器中,吸至 100mL 刻度时关闭弹簧夹 3,并记录取样时间(年、月、日、时、分)。取样时勿使扩散器的进水口露出水面,以免吸入空气;取好的样品,应尽量避免震动。由于氨的半衰期比较短,为保证分析的准确性,最好在取样后 24h 内进行测定,如条件不允许时,最多也不得超过 3d。

如没有扩散器,亦可用 500mL 玻璃瓶,取满水样(不留空隙),密封,记录取样时间,尽快送到实验室。

#### 11. 一般细菌检验水样的采取

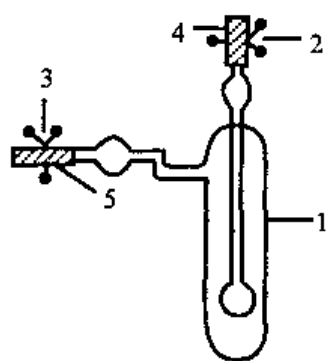


图 9-2-4 真空扩散器

1-玻璃扩散器;2,3-弹簧夹;4,5-橡皮管

一般细菌分析的水样,所需体积为 100~200mL。取样前,对玻璃容器要做严格的灭菌处理。采样时,要直接取有代表性的样品;不需用水样洗瓶,严防污染。采样后,瓶内应留有一定空间,密封,并于 0~10℃ 的暗处保存,或将样品放在有冰块的容器中运送。在有冷藏的条件下,最多不得超过 24h 送到实验室,若无冷藏条件,则应在 6~9h 内送到实验室。

## 12. 测定氢氧同位素的水样

取水样 100mL 于硬质玻璃瓶中(尽量注满,不留空隙),密封,送实验室供测定氢、氧稳定同位素用。

取水样 1L 于玻璃瓶中,密封,记录取样日期(年、月、日),供测定氙用。

表 9-2-1 一些测定项目样品的保存方法

测定项目	最少采样量(mL)	盛样容器	保存方法	允许保存时间(d)	备注
Eh	100	G.P	4℃	2	最好现场测定
NO <sub>2</sub>	100	G.P	原样保存	1/3	最好现场测定或开瓶后立即测定
pH, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100	G.P	原样保存	3	
K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	500	G.P	原样保存	30	对矿化程度高的重碳酸型水, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , 游离 CO <sub>2</sub> 应在现场测定
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	250	G.P	加入硫酸-硫酸铵	30	现场固定
侵蚀性 CO <sub>2</sub>	250	G.P	加入碳酸钙	30	现场固定
磷酸盐	100	G	加硝酸酸化, 使 pH≤2	10	现场固定
可溶性硅酸	100	P	含量<100mg/L 时, 原样保存; >100mg/L 时, 酸化, 使 pH≤2	20	现场固定
NO <sub>3</sub>	100	G.P	原样或 pH≤2	20	
总铬	100	G.P	加硝酸酸化使 pH≤2	30	现场固定
六价铬	100	G.P	原样保存	30	
Mo, Se, As	100	G.P	原样或加酸, 使 pH≤2	15	
Li, Rb, Cs, Ba, Sr	200	G.P	原样或加酸, 使 pH≤2	30	
微量金属	1000	G.P	加硝酸, 使 pH≤2	7	现场固定
加乙酸锌	7	现场固定			
溴	100	G	原样保存	10	

硫化物	500	G			
碘	100	G	原样保存	10	
耗氧量(COD)	100	G.P	原样或 4℃ 保存	3	
硼	100	P	原样保存	30	
挥发性酚,氰化物	1000	G	加 NaOH 使 $\text{pH} \geq 12$ , 或 4℃ 保存	1	现场固定
有机农药残留量	5000	G	加硫酸, 使 $\text{pH} \leq 2$	7	现场固定
铀、镭、钍	1000	G.P	加硝酸, 使 $\text{pH} \leq 2$	7	现场固定
氨	100	G	原样保存	1	
$^3\text{H}$ , $^{18}\text{O}$	100	G	原样保存		
$^3\text{H}$	1000	G	原样保存		

注: G—硬质玻璃瓶; P—聚乙烯塑料瓶。

## § 9.3 水样细菌总数的测定

### 一、实验原理

水中细菌总数可说明被有机物污染的程度。细菌数越多, 有机物质含量越高。细菌总数是指 1mL 水样在普通琼脂培养基中, 37℃ 经 24h 培养后, 所生长的菌落数。我国规定自来水 1mL 的总菌数不得超过 100 个。

本实验应用平板计数方法测定水中细菌总数。由于水中细菌种类繁多, 它们对营养和其它生长条件的要求差别很大, 不可能找到一种培养基在一种条件下, 使水中所有的细菌均能生长繁殖, 因此, 以一定的培养基平板上生长出来的菌落, 计算出来的水中细菌总数仅是一种近似值。目前一般是采用普通肉膏蛋白胨琼脂培养基。

### 二、实验器材

肉膏蛋白胨琼脂培养基, 无菌水;

灭菌三角烧瓶, 灭菌的带玻璃塞瓶, 灭菌培养皿, 灭菌吸管, 灭菌试管等。

### 三、实验步骤

#### 1. 水样的采取

1.1 自来水 先将自来水龙头用火焰烧灼 3min 灭菌, 再开放水龙头使水流 5min 后, 以灭菌三角烧瓶接取水样, 以待分析。

1.2 池水、河水或湖水 应取距水面 10~15cm 的深层水样, 先将灭菌的带玻璃塞瓶瓶

口向下浸入水中,然后翻转过来,除去玻璃塞,水即流入瓶中,盛满后,将瓶塞盖好,再从水中取出,最好立即检查,否则需放入冰箱中保存。

## 2. 细菌总数测定

### 2.1 自来水

2.1.1 用灭菌吸管吸取 1mL 水样,注入灭菌培养皿中。共做两个平皿。

2.1.2 分别倾注约 15mL 已溶化并冷却到 45℃ 左右的肉膏蛋白胨培养基,并立即在桌上作平面旋摇,使水样与培养基充分混匀。

2.1.3 另取一空的灭菌培养皿,倾注肉膏蛋白胨琼脂培养基 15mL,作空白对照。

2.1.4 培养基凝固后,倒置于 37℃ 温箱中,培养 24h,进行菌落计数。

两个平板的平均菌落数即为 1mL 水样的细菌总数。

### 2.2 池水、河水或湖水等

2.2.1 稀释水样 取 3 个灭菌空试管,分别加入 9mL 无菌水。取 1mL 水样注入第一管 9mL 无菌水内,摇匀,再自第一管取 1mL 至下一管灭菌水内,如此稀释到第三管,稀释度分别为  $10^{-1}$ 、 $10^{-2}$  与  $10^{-3}$ 。稀释倍数看水样污浊程度而定,以培养后平板的菌落数在 30~300 个之间的稀释度最为合适,若三个稀释度的菌落数均多到无法计数或少到无法计数,则需继续稀释或减小稀释倍数。一般中等污秽水样,取  $10^{-1}$ 、 $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$  三个连续稀释度,污秽严重的取  $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$  三个连续稀释度。

2.2.2 自最后三个稀释度的试管中各取 1mL 稀释水加入空的灭菌培养皿中,每一稀释度做两个培养皿。

2.2.3 各倾注 15mL 已溶化并冷却至 45℃ 左右的肉膏蛋白胨琼脂培养基,立即放在桌上摇匀。

2.2.4 以下步骤同 2.1。

## 3. 菌落计数方法

3.1 先计算相同稀释度的平均菌落数。若其中一个培养皿有较大片状菌苔生长时,则不应采用,而应以无片状菌苔生长的培养皿作为该稀释度的平均菌落数。若片状菌苔的大小不到培养皿的一半,而其余的一半菌落分布又很均匀时,则可将此一半的菌落数乘 2 以代表全培养皿的菌落数,然后再计算该稀释度的平均菌落数。

3.2 首先选择平均菌落数在 30~300 之间的,当只有一个稀释度的平均菌落数符合此范围时,则该平均菌落数乘其稀释倍数即为该水样的细菌总数(见表 3-1,例 1)。

3.3 若有两个稀释度的平均菌落数均在 30~300 之间,则按两者菌落总数之比值来决定。若其比值小于 2,应采取两者的平均数,若大于 2,则取其中较小的菌落总数(见表 9-3-1,例 2 及例 3)。

3.4 若所有稀释度的平均菌落均大于 300,则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数(见表 9-3-1,例 4)。

3.5 若所有稀释度的平均菌落数均小于 30,则应按稀释度最低的平均菌落数乘以稀释倍数(见表 9-3-1,例 5)。

3.6 若所有稀释度的平均菌落数均不在 30~300 之间,则以最近 300 或 30 的平均菌落数乘以稀释倍数(见表 9-3-1,例 6)。

表 9-3-1 计算菌落总数方法举例

例次	不同稀释度的平均菌落数			两个稀释度 菌落数之比	菌落总数(个/毫升)	备注
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$			
1	1365	164	—	16400 或 $1.6 \times 10^4$		两位以后的数字采取四舍五入的方法去掉
2	2760	295	46	1.6	37750 或 $3.8 \times 10^4$	
3	2890	271	60	2.2	27100 或 $2.7 \times 10^4$	
4	无法计数	1650	513	—	513000 或 $5.1 \times 10^5$	
5	27	11	5	—	270 或 $2.7 \times 10^2$	
6	无法计数	305	12	—	30500 或 $3.1 \times 10^4$	

#### 四、实验结果

##### 1. 自来水

平 板	菌 落 数	1mL 自来水中细菌总数
1		
2		

##### 2. 池水、河水或湖水等

稀释度	$10^{-1}$		$10^{-2}$		$10^{-3}$	
平板	1	2	1	2	1	2
菌落数						
平均菌落数						
计算方法						
细菌总数/毫升						

## § 9.4 水中大肠杆菌群的测定

### 一、多管发酵法

#### 1. 实验原理

多管发酵法包括初(步)发酵试验、平板分离和复发酵试验三个部分。

##### 1.1 初(步)发酵试验

发酵管内装有乳糖蛋白胨液体培养基,并倒置一得汉氏小套管。乳糖能起选择作用,因为很多细菌不能发酵乳糖,而大肠菌群能发酵乳糖而产酸产气。为便于观察细菌的产酸情况,而



培养基内加有溴甲酚紫作为 pH 指示剂,观察产酸后,培养基即由原来的紫色变为黄色。溴甲酚紫还有抑制其它细菌如芽孢菌生长的作用。

水样接种于发酵管内,37℃ 下培养,24h 内小套管中有气体形成,并且培养基浑浊,颜色改变,说明水中存在大肠菌群,为阳性结果,但也有个别其它类型的细菌在此条件下也可能产气;此外产酸不产气的也不能完全说明为阴性结果,在量少的情况下,也可能延迟 48h 后才产气,此时应视为可疑结果,因此,以上两种结果均需继续做下面两部分实验,才能确定是否是大肠菌群。48h 后仍不产气的为阴性结果。

## 1.2 平板分离

平板培养基一般使用复红亚硫酸钠琼脂(远藤氏培养基,Endo's medium)或伊红美蓝琼脂(eosin methylene blue agar, EMB agar),前者含有碱性复红染料,在此作为指示剂,它可被培养基中的亚硫酸钠脱色,使培养基呈淡粉红色,大肠菌群发酵乳糖后产生的酸和乙醛即和复红反应,形成深红色复合物,使大肠菌群菌落变为带金属光泽的深红色。亚硫酸钠还可抑制其它杂菌的生长。伊红美蓝琼脂平板含有伊红与美蓝染料,在此亦作为指示剂,大肠菌群发酵乳糖造成酸性环境时,该两种染料即结合成复合物,使大肠菌群产生与远藤氏培养基上相似的、带核心的、有金属光泽的深紫色(龙胆紫的紫色)菌落。初发酵管 24h 内产酸产气和 48h 产酸产气的均需在以上平板上划线分离菌落。

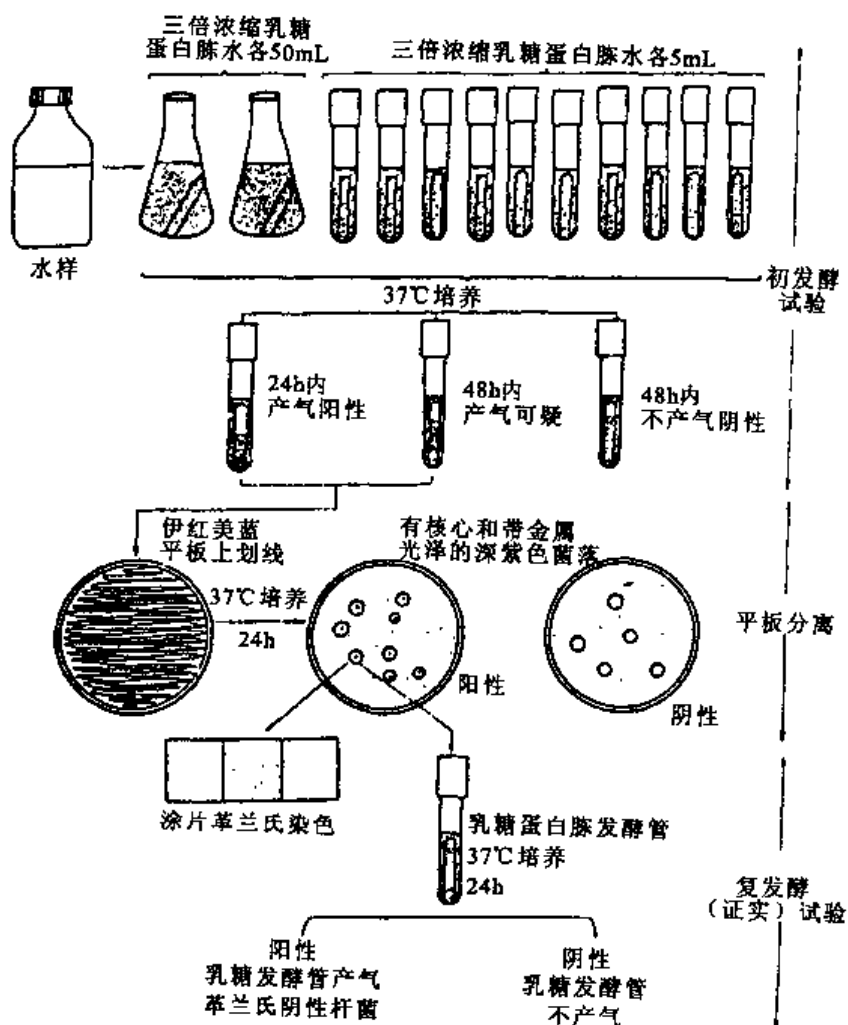


图 9-4-1 多管发酵法测定水中大肠菌群的操作步骤和结果解释

## 1.3 复发酵试验

以上大肠菌群阳性菌落,经涂片染色为革兰氏阴性无芽孢杆菌者,通过此试验再进一步证实。原理与初发酵试验相同,经 24h 培养产酸又产气的,最后确定为大肠菌群阳性结果。

## 2. 实验器材

乳糖蛋白胨发酵管(内有倒置小套管),三倍浓缩乳糖蛋白胨发酵管(瓶)(内有倒置小套管),伊红美蓝琼脂平板,蛋白胨水琼脂培养基 100mL,20%乳糖溶液 2mL,2%伊红水溶液 2mL,0.5%美蓝水溶液 1mL。

无菌水;载玻片,灭菌带玻璃塞空瓶,灭菌吸管,灭菌试管等。

### 3. 实验步骤

#### 3.1 水样的采取

同§9.3。

#### 3.2 自来水检查:

3.2.1 初(步)发酵试验 在2个含有50mL三倍浓缩的乳糖蛋白胨发酵烧瓶中,各加入100mL水样。在10支含有5mL三倍浓缩乳糖蛋白胨发酵管中,各加入10mL水样(如图9-4-1)。

混匀后,37℃培养24h,24h未产气的继续培养至48h。

3.2.2 平板分离 经24h培养后,将产酸产气及48h产酸产气的发酵管(瓶),分别划线接种于伊红美蓝琼脂平板上,再于37℃下培养18~24h,将符合下列特征的菌落的一小部分,进行涂片,革兰氏染色,镜检。

深紫黑色、有金属光泽。

紫黑色、不带或略带金属光泽。

淡紫红色、中心颜色较深。

3.2.3 复发酵试验 经涂片、染色、镜检,如为革兰氏阴性无芽孢杆菌,则挑取该菌落的另一部分,重新接种于普通浓度的乳糖蛋白胨发酵管中,每管可接种来自同一初发酵管的同类型菌落1~3个,37℃培养24h,结果若产酸又产气,即证实有大肠菌群存在。

证实有大肠菌群存在后,再根据初发酵试验的阳性管(瓶)数查表9-4-1,即得大肠菌群数。

表9-4-1 大肠菌群检数表  
接种水样总量 300mL(100mL 2份,10mL 10份)

100mL水量的阳性管数 100mL水量的阴性管数	0	1	2
	每升水样中大肠菌群数	每升水样中大肠菌群数	每升水样中大肠菌群数
0	<3	4	11
1	3	8	18
2	7	13	27
3	11	18	38
4	14	24	52
5	18	30	70
6	22	36	92
7	27	43	120
8	31	51	161
9	36	60	230
10	40	69	>230

### 3.3 池水、河水或湖水等的检查:

3.3.1 将水样稀释成  $10^{-1}$  与  $10^{-2}$ 。

3.3.2 分别吸取  $1\text{mL}10^{-2}$ 、 $10^{-1}$  的稀释水样和  $1\text{mL}$  原水样,各注入装有  $10\text{mL}$  普通浓度乳糖蛋白胨发酵管中。另取  $10\text{mL}$  和  $100\text{mL}$  原水样,分别注入装有  $5\text{mL}$  和  $50\text{mL}$  三倍浓缩乳糖蛋白胨发酵液的试管(瓶)中。

3.3.3 以下步骤同上述自来水的平板分离和复发酵试验。

3.3.4 将  $100$ 、 $10$ 、 $1$ 、 $0.1(10^{-1})\text{mL}$  水样的发酵管结果查表 9-4-1,将  $10$ 、 $1$ 、 $0.1(10^{-1})$ 、 $0.01(10^{-2})\text{mL}$  水样的发酵管结果查表 9-4-2,即得每升水样中得大肠菌群数。

表 9-4-1 大肠菌群检数表

接种水样总量  $111.1\text{mL}(100\text{mL}、10\text{mL}、1\text{mL}、0.1\text{mL}$  各 1 份)

接 种 水 样 量(mL)				每升水样中大肠菌群数
100	10	1	0.1	
-	-	-	-	<9
-	-	-	+	9
-	-	+	-	9
-	+	-	-	9.5
-	-	+	+	18
-	+	-	+	19
-	+	+	-	22
+	-	-	-	23
-	+	+	+	28
+	-	-	+	92
+	-	+	-	94
+	-	+	+	180
+	+	-	-	230
+	+	-	+	960
+	+	+	-	2380
+	+	+	+	>2380

表 9-4-2 大肠菌群检数表

接种水样总量  $11.11\text{mL}(10、1、0.1、0.01\text{mL}$  各 1 份)

接 种 水 样 量(mL)				每升水样中大肠菌群数
10	1	0.1	0.01	
-	-	-	-	<90
-	-	-	+	90
-	-	+	-	90
-	+	-	-	95
-	-	+	+	180
-	+	-	+	190

-	+	+	-	220
+	-	-	-	230
-	+	+	+	280
+	-	-	+	920
+	-	+	-	940
+	-	+	+	1800
+	+	-	-	2300
+	+	-	+	9600
+	+	+	-	23800
+	+	+	+	23800

## 4. 实验结果

### 4.1 自来水

100mL 水样的阳性管数是多少?

10mL 水样的阳性管数是多少?

查表 9-4-2 得每升水样中大肠菌群数是多少?

### 4.2 池水、河水或湖水

阳性结果记“+”;阴性结果记“-”。

查表 9-4-1 得每升水样中大肠菌群数是多少?

查表 9-4-2 得每升水样中大肠菌群数是多少?

水样管(mL)发酵结果	
100	
10	
1	
0.1	
0.01	

## 二、滤膜法

### 1. 实验原理

滤膜法是采用滤膜过滤器过滤水样,使其中的细菌截留在滤膜上,然后将滤膜放在适当的培养基上进行培养,大肠菌群可直接在膜上生长,从而可直接计数。所用滤膜是一种多孔硝化纤维膜或醋酸纤维膜,其孔径约  $0.45\mu\text{m}$ 。

### 2. 实验仪器

伊红美蓝琼脂平板或远藤氏琼脂平板(远藤氏琼脂培养基:蛋白胨 10g,乳糖 10g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  3.5g,琼脂 20~30g,蒸馏水 1000mL,无水亚硫酸钠 5g 左右,5% 碱性复红乙醇溶液 20mL),乳糖蛋白胨发酵管(内有倒置小套管),灭菌水,河水或湖水;

灭菌过滤器(漏斗、基座、带有孔橡皮塞的抽滤瓶分别灭菌,可用高压蒸汽灭菌),镊子,夹钳,真空泵,滤膜,烧杯等。

### 3. 实验步骤

#### 3.1 滤膜灭菌

将滤膜放入装有蒸馏水的烧杯中,加热煮沸 15min,共煮沸三次,前两次煮沸后换水洗涤 2~3 次再煮,以洗去滤膜上残留的溶剂。

#### 3.2 滤膜过滤器装置

用无菌手将已灭菌的过滤器基座、滤膜、漏斗和抽滤瓶按图 9-4-2 装配好。

其中滤膜用灭菌镊子(浸在 95% 酒精内,用时通过火焰灭菌)移至过滤器的基座上。其它可直接用手或夹钳操作,但不要碰到伸入抽滤瓶的橡皮塞部分,以免染菌。

#### 3.3 将抽滤瓶接上真空泵。

#### 3.4 加水样过滤

直径 35mm 的滤膜,所过滤的水量以培养后长出的菌落数不多于 50 个为适宜。一般清洁的深井水或经处理的河水或湖水等可取样 300~500mL;对比较清洁的河水或湖水,可取样 1~100mL;严重污染的水样可先进行稀释;未知的水样可做三个稀释度,选择菌落数合适的稀释度进行计算。本次实验于过滤器漏斗内加入比较清洁的河水或湖水 100mL,加盖。

#### 3.5 开动真空泵进行抽滤。

#### 3.6 抽完后,加入等量的灭菌水继续抽滤,目的是冲洗漏斗壁。

3.7 滤毕,关上真空泵,用灭菌镊子取滤膜边缘,将没有细菌的一面紧贴在远藤氏琼脂平板或伊红美蓝琼脂平板上。滤膜与培养基之间不得有气泡。

#### 3.8 将平板倒置于 37℃ 下培养 22~24h。

#### 3.9 挑取符合大肠菌群菌落特征(参阅方法一)的菌落,进行革兰氏染色、镜检。

3.10 将镜检为革兰氏阴性、无芽孢杆菌的菌落再接种一支乳糖蛋白胨发酵管,经 37℃ 培养 24h,产酸又产气者即为大肠菌群阳性。

#### 3.11 计算

1L 水样中的大肠菌群数 = 滤膜上的大肠菌群菌落数 × 10。

### 4. 实验结果

计算 1L 水样的大肠菌群数是多少?

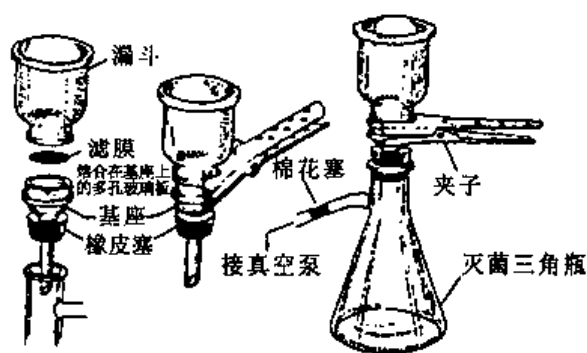


图 9-4-2 滤膜过滤器装置

## 参 考 文 献

1. 王大纯等. 水文地质学. 北京:地质出版社,1986
2. 浓照理等. 水文地质学. 北京:科学出版社,1985
3. 区永和等. 水文地质学概论. 北京:中国地质大学出版社,1987
4. 李俊亭,王愈吉. 地下水动力学. 北京:地质出版社,1987
5. 郭东屏. 地下水动力学. 西安:陕西科学技术出版社,1994
6. 李佩成. 地下水动力学. 北京:中国农业出版社,1994
7. 郭东屏. 渗流理论基础. 西安:陕西科学技术出版社,1993
8. 清华大学水力学教研组编. 水力学. 北京:人民教育出版社,1981
9. 武汉水利电力学院,华东水利学院编. 水力学. 人民教育出版社,1979
10. 毛昶熙. 电模拟试验与渗流研究. 水利出版社,1981
11. 尚全夫,崔莉. 水力学实验. 大连:大连工学院出版社,1988
12. 王素芳. 离子选择性电极在环境监测分析中的应用. 北京:中国环境科学出版社,1988
13. 熊开元. 仪器分析. 北京:化学工业出版社,1987
14. 武汉大学等五校. 分析化学. 北京:高等教育出版社,1984
15. 刘珍. 水质分析读本. 北京:水力电力出版社,1989
16. 刘珍. 化验员读本. 北京:化学工业出版社,1994
17. 环境污染分析方法编辑组. 环境污染分析方法. 北京:科学出版社,1980
18. 赵维蓉、张胜义、章玉川. 表面活性剂化学. 合肥:安徽大学出版社,1997
19. 汪大翥、雷乐成. 水处理新技术及工程设计. 北京:化学工业出版社,2001
20. 雷艷韵,王晋强,周金生等. 地下水标准实验方法,地质实验室,1988年,Vol. 4.
21. 贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 北京:中国轻工业出版社,1998
22. 阎宏涛,黑玉芬. 化学试剂配制与标定. 西安:西北工业大学出版社,1995
23. 水和废水标准检验法. 中国建筑工业出版社,1995
24. 水质分析方法(国家)标准汇编
25. 储亮修. 化学分析的质量保证. 西安:陕西科学技术出版社,1993
26. 高桥武雄[日]著,吴景学译. 水中超微量成分分析. 北京:中国建筑工业出版社,1980
27. 范秀容等. 微生物学实验. 高等教育出版社,1992

