



高等院校“十一·五”规划教材

水分析化学实验

SHUIFENXI HUAXUE SHIYAN

戴竹青 主编 张志军 李定龙 副主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

水分析化学实验

戴竹青 主 编

张志军 副主编

李定龙

在化学分析实验部分，涵盖了酸碱滴定、络合滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定、重量分析等实验，使学生掌握化学分析的基本操作技术，又使学生加深对化学分析原理的理解。

在仪器分析实验部分，除涉及了不同水质测定外，还涉及了仪器测试领域的发展，涵盖了酸度计、可见分光光度计、紫外分光光度计、荧光光度计、气相色谱、高效液相色谱等仪器分析测定，使学生掌握仪器分析的基本操作技术，同时对原子吸收光谱、气相色谱、高效液相色谱等大型仪器有一定了解。

附录中，对实验中涉及的容量分析的基本操作技术、仪器操作步骤进行了介绍。

为便于学习预习，培养学生的动手能力与自学能力，在实验内容的编排上，将部分试剂的配制也纳入实验内容中，作为实验内容的一部分。

在本教材编写过程中，力求使实验课教学逐渐摆脱过去完全对理论课的依附，能力相对独立。在每一实验中，增加前言部分，先扼要地介绍本实验相关的背景知识，使学生即使未上理论课也可以顺利地边实验，掌握分析方法。其次，注重培养学生分析问题的能力，在教材中安排了三个层次的实验，即基本实验、综合性实验、设计性实验。基本实验是理论验证性实验。综合性实验是涉及不同知识点的实际样品分析实验。设计性实验是学生在完成教学要求的基础上，在教师指导下，通过查阅文献资料，独立地拟定实验方案，完成实验并写出报告。

中国石化出版社

限于编者水平，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

787×1092毫米 1/32开本 12.5印张 184千字
2008年8月第1版 2008年8月第1次印刷
定价：18.00元

内 容 提 要

本书由实验室基本知识、化学分析实验、仪器分析实验和附录4个部分组成。其中化学分析实验13个,仪器分析实验18个,涵盖了地表水、工业废水、自来水等不同水质的测定,既包括了酸碱滴定、络合滴定、沉淀滴定和氧化还原滴定的内容,又涉及了紫外线分光光谱、原子吸收光谱、色谱等多种仪器分析测定,使学生具有多种水分析化学实验技能。本书内容翔实具体,具有很强的可操作性,可作为环境工程、环境科学、给水排水工程等专业本科生的水分析化学实验教材,也可作为分析工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

水分析化学实验/戴竹青主编. —北京:中国石化出版社,2008

国家高等院校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-80229-680-0

I. 水… II. 戴… III. 水质分析-分析化学-实验-高等学校-教材 IV. O661.1-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第112768号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化(北京)发展有限公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本7.75印张184千字

2008年8月第1版 2008年8月第1次印刷

定价:18.00元

前 言

水分析化学是一门实践性很强的科学。实验教学在水分析化学教学中是居重要地位的环节。为了配合水分析化学教学,编写了面向环境工程、环境科学、给水排水工程专业的《水分析化学实验》教材。

《水分析化学实验》由实验室基本知识、化学分析实验、仪器分析实验和附录4个部分组成。其中化学分析实验13个,仪器分析实验18个,共31个实验。这些实验可供教师与学生根据实际需要选择使用。

在实验室基本知识一章,介绍了实验室安全知识、实验数据的表达等内容,并对学生实验提出了较详细的要求。

在化学分析实验部分,涉及了地表水、工业废水、自来水等不同水质的测定,又涵盖了酸碱滴定、络合滴定、沉淀滴定和氧化还原滴定,即培养了学生的实验能力,又使学生加深了对水分析化学基础理论的理解。

在仪器分析实验部分,除涉及了不同水质测定外,针对目前水分析化学在仪器测试领域的发展,涵盖了酸度计、可见分光光谱、紫外分光光谱、原子吸收光谱、气相色谱、高效液相色谱等仪器分析测定,使学生掌握水分析化学实验中常规仪器酸度计、分光光度计的使用,同时对原子吸收光谱、气相色谱、高效液相色谱等大型仪器有一定了解。

附录中,对实验中涉及的容量分析的基本操作技术、仪器操作步骤进行了介绍。

为便于学习预习,培养学生的动手能力与自学能力,在实验内容的编排上,将部分试剂的配制也纳入实验内容中,作为实验内容的一部分。

在本教材编写过程中,力求使实验课教学逐渐摆脱过去完全对理论课的依附,能力相对独立。在每一实验中,增加前言部分,先扼要地介绍本实验相关的背景知识,使学生即使未上理论课也可以顺利地进行实验,掌握分析方法。其次,注重培养学生分析问题和解决问题的能力,在教材中安排了三个层次的实验,即基本实验、综合性实验和设计性实验。基本实验是理论验证性实验。综合性实验是涉及不同知识点,反映化学理论应用的实际样品分析实验。设计性实验是学生在完成教学要求的基本实验的基础上,在教师指导下,通过查阅文献资料,独立地拟定实际样品的分析方法和实验步骤,完成实验并写出报告。

限于编者水平,书中缺点、错误在所难免,恳请读者批评指正。

目 录

第一章 实验室基本知识	(1)
1 实验室安全要求	(1)
2 水分析化学实验基本要求	(2)
3 有关水的标准与标准方法	(3)
4 实验数据处理与结果表达	(5)
5 实验室用水的制备与检验	(9)
第二章 化学分析实验	(11)
实验 1 玻璃仪器的使用与洗涤	(11)
实验 2 分析天平的使用	(15)
实验 3 标准溶液配制与标定	(17)
实验 4 工业废水碱度的测定	(21)
实验 5 工业废水酸度的测定	(24)
实验 6 工业废水硫化物的测定	(26)
实验 7 工业废水化学需氧量的测定	(29)
实验 8 自来水硬度的测定	(32)
实验 9 自来水余氯的测定	(37)
实验 10 校园湖水氯化物的测定	(39)
实验 11 校园湖水溶解氧的测定	(43)
实验 12 校园湖水色度的测定	(46)
实验 13 校园湖水高锰酸盐指数的测定	(48)
第三章 仪器分析实验	(52)
实验 14 水中 pH 值的测定	(52)
实验 15 自来水氟离子的测定	(53)
实验 16 水中铁的测定与条件选择	(56)
实验 17 自来水中锰的测定	(61)
实验 18 工业废水苯胺类的测定	(64)
实验 19 水中总磷的测定	(66)
实验 20 水中铬的测定	(69)
实验 21 工业废水挥发酚的测定	(70)
实验 22 水中“三氮”——氨氮的测定	(72)
实验 23 水中“三氮”——亚硝酸盐氮的测定	(76)
实验 24 水中“三氮”——硝酸盐氮的测定	(79)
实验 25 自来水中钙的测定	(82)
实验 26 工业废水中铜的测定	(85)
实验 27 自来水中镁的测定	(87)

实验 28	水中六六六、滴滴涕的测定	(91)
实验 29	水中苯系物的测定	(95)
实验 30	水中己内酰胺的测定	(97)
实验 31	水中甲醛的测定	(100)
附录		(104)
附录 1	洗液的配制与使用	(104)
附录 2	电子天平使用与称量基本操作	(105)
附录 3	滴定分析基本操作	(106)
附录 4	沉淀的过滤与转移	(108)
附录 5	PHB-9901 测试仪的使用	(111)
附录 6	PHB-9901 离子计的使用	(111)
附录 7	721 分光光度计的使用	(112)
附录 8	752N 紫外可见分光光度计的使用	(112)
附录 9	novAA300 火焰原子吸收光谱仪的使用	(113)
附录 10	GC2010 气相色谱仪的使用	(114)
附录 11	LC-20A 液相色谱仪的使用	(114)
附录 12	气体钢瓶使用注意事项	(114)
附录 13	学生实验守则	(116)
附录 14	学生用玻璃仪器清单	(116)
参考文献		(118)

第一章 实验室基本知识

1 实验室安全要求

实验室安全包括人身安全及实验室、仪器、设备的安全。水分析化学实验室主要应预防化学药品中毒,操作过程中的烫伤、割伤、腐蚀和燃气、高压气体、高压电源、易燃易爆化学品可能产生的火灾、爆炸及漏水等事故。

(1) 实验室内禁止吸烟、进食或喝饮料,一切化学药品禁止入口,实验结束后要洗手。水、电、煤气等使用完毕后应立即关闭。

(2) 加热或进行激烈反应时,人不得离开。

(3) 取用 KCN、 HgCl_2 等剧毒品时要特别小心,用过的废物、废液不可乱扔、乱倒,要按指定方法回收或加以处理。接触过化学药品应立即洗手。

(4) 闻气味时应用手小心地把气体或烟雾扇向你的鼻子。开启瓶盖时,绝不可将瓶口对着自己或他人的面部。夏季开启瓶盖时,最好先用冷水冷却。取用浓酸、浓碱及其他具有强烈腐蚀性的试剂时,操作要小心,应将浓酸注入水中,而不得将水注入浓酸中。防止溅伤和腐蚀皮肤、衣物等。如不慎溅出,应立即处理。不慎溅到皮肤甚至眼睛时,应立即用大量水冲洗,至少持续冲洗 15min;然后用 5% 碳酸氢钠溶液冲洗酸腐蚀处,或用 5% 硼酸溶液冲洗碱腐蚀处,最后再用水冲洗。严重时,应立即送医院诊治。溅到实验台上或地面上时要用大量水稀释后擦掉。

(5) 自瓶中取用试剂后,应立即盖好试剂瓶盖。决不可将取出的试剂或试液倒回原试剂或试液储存瓶内。妥善处理无用的或沾污的试剂,固体弃于废物缸内,无环境污染液体,用大量水冲入下水道。

(6) 取用汞时,应避免泼洒在实验台或地面上,使用后的汞应收集在专用的回收容器中,切不可倒入下水道或污物箱内。万一发生少量汞洒落,应尽量收集干净,然后在可能洒落的地方洒一些硫磺粉,最后清扫干净,并集中作固体废物处理。

(7) 取用乙醚、丙酮、苯、三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂时,要远离火焰和热源,用后盖紧瓶塞,置阴凉处存放。低沸点、低熔点的有机溶剂不得在明火或电炉上直接加热,而应在水浴或电热套中加热。

(8) 应在通风橱中使用有毒或有强烈腐蚀性的气体或易挥发液体。下列实验应在通风橱内进行:制备或反应产生具有刺激性的、恶臭的或有毒的气体,如 H_2S 、 NO_2 、 Cl_2 、 CO 、 SO_2 、 Br_2 、 HF 等时;加热或蒸发 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 或 H_3PO_4 等溶液时;溶解或消化试样时。

(9) 浓热的高氯酸遇到有机物易发生爆炸,所以,需用高氯酸处理有机物时,应先用硝酸加热消解,破坏有机物后再加入高氯酸使之分解完全。常使用高氯酸的实验室通风橱或排气管道中易积聚高氯酸盐,遇到有机物会发生作用,有引起燃烧或爆炸的可能,应注意定期清洗通风橱或排气管道。

(10) 水、电、煤气使用完毕后应立即关闭开关。离开实验室时应仔细检查水、电、煤气

的开关是否已关闭妥当。尤其遇到暂时停水停电时,应及时关闭各开关,以免恢复供水供电时发生事故。

(11) 实验过程中意外着火燃烧,应保持沉着,根据起火原因及时采取措施。如立即关掉电源、气源,转移可燃、易燃物质等。酒精及其他可溶于水的液体着火时,可用水灭火;汽油、乙醚等有机溶剂着火时,用沙土(此时绝不能用水)灭火;导线或电器着火时,不能用水或 CO_2 灭火器,而应首先切断电源,用 CCl_4 灭火器灭火。并根据火情决定是否要报告消防部门。

(12) 实验室应保持室内整齐、干净。禁止将毛刷、抹布、碎纸、碎玻璃片等扔入水槽,以免造成下水道堵塞。

(13) 使用电器设备时,应特别细心,切不可用湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不要使用,以免触电。

(14) 使用精密仪器时,应严格遵守操作规程,仪器使用完毕后,将仪器各部分旋钮恢复到原来的位置,关闭电源,拔去插头。

(15) 发生事故时,要保持冷静,采取应急措施,防止事故扩大,如切断电源、气源等,并报告老师。

2 水分析化学实验基本要求

学生通过本课程的学习,可以加深对水分析化学基础理论的理解,正确和较熟练地掌握水分析化学实验的基本知识,通过相关的水分析化学实验,使学生加深对有关水分析化学方法基本原理的理解,掌握实验的基本知识和技能,如一般水分析化学测试的步骤、常见基准物质的使用、常规滴定方法和指示剂的应用、常规分析仪器的操作等;学会正确地使用分析仪器;合理地选择实验条件,正确处理数据和表达实验结果,具有一定的观察、分析、解决问题的独立实验室工作能力。培养学生实事求是的科学态度和认真细致的工作作风,为学习后续课程和日后参加工作打下良好的基础。

为了达到上述目的,要求做到:

2.1 认真预习

实验前要认真预习实验教材,并复习与实验有关的理论。通过预习,明确实验目的,领会实验原理,了解实验步骤和注意事项,做到心中有数。实验前先写好实验报告要求的部分内容,设计好表格,以便实验时及时、准确地进行记录。

仪器分析所用的仪器一般较昂贵,同一实验室不可能购置多套同类仪器,仪器分析实验通常都采用大循环方式组织教学。因此,学生在实验前必须做好预习工作,仔细阅读仪器分析实验教材,了解分析方法和分析仪器工作的基本原理、仪器主要部件的功能、操作程序和应注意的事项。

2.2 做好实验

学会正确使用仪器。要在教师指导下熟悉和使用仪器,勤学好问,未经教师允许不得随意开动或关闭仪器,更不得随意旋转仪器旋钮、改变仪器工作参数等。详细了解仪器的性能,防止损坏仪器或发生安全事故。应始终保持实验室的整洁和安静。

在实验过程中,要认真地学习有关分析方法的基本技术。遵守操作规程,不要为了“方便”、“省事”而不按规范进行操作。学会选择最佳实验条件;实验中不要匆忙赶进度,要善于思考,要学习运用有关的理论解释实验中的问题,如有疑惑,可与指导教师讨论或写入实

验报告中。勤于动手,培养良好的实验习惯和科学作风。

要细心观察实验现象和仔细记录实验条件和分析测试的原始数据。实验原始数据应该记录在实验报告中原始记录部分,绝不允许将数据记在实验指导书上,或记在小纸片上,或随意记在任何地方,实验原始数据应该是实验中第一手数据,而不是抄写几次后的数据,因为抄写过程中可能出现错误。

实验过程中的各种测量数据及有关现象,应及时、准确而清楚地记录下来。记录实验数据时,要有严谨的科学态度,要实事求是,切忌夹杂主观因素,绝不能随意拼凑和伪造数据。

实验过程中涉及的各种特殊仪器的型号和标准溶液的浓度等,也应及时准确地记录下来。

记录实验数据时,应注意其有效数字的位数:用分析天平称量时,要求记录至 0.0001g ;滴定管及移液管的读数,应记录至 0.01mL ;用分光光度计测量溶液的吸光度时,如吸光度在 0.6 以下,读数应记录至 0.001 ,大于 0.6 时,则要求读数记录至 0.01 。

实验中的每一个数据都是测量结果,所以,重复测量时,即使数据完全相同,也应记录下来。

要爱护实验的仪器设备。实验中如发现仪器工作不正常,应及时报告教师处理。每次实验结束,应将所用仪器复原,清洗好用过的器皿,整理好实验室。要保持实验桌和整个实验室的整洁,严格遵守实验室工作规则。

2.3 写好实验报告

实验报告要求整洁、条理清晰、简明扼要。

实验报告包括两个部分:预习报告和正式报告。

预习报告进入实验室前应该写好。预习报告包括以下内容:

- (1) 实验名称、操作者姓名、学号、同组者、实验日期;
- (2) 实验目的、实验原理、主要试剂、仪器名称及型号;
- (3) 实验内容、原始纪录表格;
- (4) 对设计性实验,要求实验前写出完整的实验方案。

正式报告在实验完成后书写,应简明扼要,图表清晰。内容包括:

- (1) 实验记录 包括原始数据表格、滴定记录、吸光度记录、电位记录以及实验中出现的各种现象。
- (2) 结果和讨论 包括实验数据处理和计算,实验结果和结论,本次实验不足之处、收获或建议。
- (3) 思考题 学生实验课成绩的评定,包括以下几种因素:(1)预习报告;(2)实验态度;(3)实验基本操作;(4)实验结果(准确度和精密度);(5)实验报告的书写;(6)对实验结果的讨论;(7)思考题。

3 有关水的标准与标准方法

标准化和标准的实施是现代社会的重要标志。所谓标准化,按国际标准化组织(ISO)的定义是:“为了所有有关方面的利益,特别是为了促进最佳的全面经济效果,并适当考虑产品使用条件与安全要求,在所有有关方面的协作下,进行有秩序的特定活动,制定并实施各项规则的过程”。而标准则是“经公认的权威机构批准的一项特定标准化工作成果”,它通常

以一项文件,并规定一整套必须满足的条件或基本单位来表示。有关水的标准是标准中的一类,它为了保护人群健康、防治环境污染、促使生态良性循环,同时又合理利用资源,促进经济发展。

有关水的标准有:质量标准、排放标准和方法标准等。

有关水环境质量标准有:地表水环境质量标准(GB 3838—2002);海水水质标准(GB 3097—1997);生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006);渔业水质标准(GB 11607—89);农田灌溉用水水质标准(GB 5084—92)等。

有关水排放标准有:污水综合排放标准(GB 8978—1996);医院污水排放标准(GB J48—83)和一批工业水污染物排放标准。如造纸工业水污染物排放标准(GW PB2—1999);甘蔗制糖工业水污染物排放标准(GB 3546—83);石油炼制工业水污染物排放标准(GB 3551—83);纺织染整工业水污染物排放标准(GB 4287—92)等。

根据技术、经济及社会发展情况,标准通常几年修订一次。但每一标准的标准号通常是不变的,仅改变发布年份,新标准自然代替老标准。例如,GB 8978—1996代替GB 8978—88。环境质量和排放标准,一般多配套测定方法标准,便于执行。

方法标准又称标准方法,涉及诸多方面,如采样、样品的保存和运输、样品分析、数据的处理和报告等,标准分析方法是其中最重要的一个环节。使用标准方法的目的在于保证分析结果的准确度和精密度。

方法标准,是由权威机构对某分析项目所做的统一的操作技术规定,是按照规定的程序和格式编写的文件,它必须满足以下条件。

- (1) 规定的程序编制;
- (2) 规定的格式编写;
- (3) 方法的成熟性得到公认;
- (4) 通过协作试验,确定了方法的误差范围;
- (5) 由权威机构审批和发布。

分析方法按其权限和使用范围一般可分为国际级、国家级、行业(或协会)级以及公司(地方)级等。在中国,定为国家标准、专业(部)标准和企业标准3个级别。

编制和推行标准分析方法的目的是为了保证分析结果的重复性、再现性和准确性,不但要求同一实验室的分析人员分析同一样品的结果要一致,而且要求不同实验室的分析人员分析同一样品的结果也要一致。

目前,标准的发展趋向于国际间相互统一,以便于比较。国际标准化组织(ISO)专门成立了TC—147和TC—148两个技术委员会,制定了名词术语、采样方法、大气和水质测量与报告等各种标准。许多工业发达国家较早地开展了建立标准方法的研究,如《水和废水标准检验方法》(美国公共卫生协会等)、《水和废水化学分析方法》(美国环境保护局)、JIS手册(公害篇)日本标准协会、《天然水和污水的分析方法》(前苏联)等。中国的环境保护部门从1979年起着手编写环境监测分析方法,于1980年出版了《环境监测分析方法(试行)》。

标准是标准化活动的结果,标准化工作是一项具有高度政策性、经济性、技术性和连续性的工作,开展这项工作必须建立严密的组织机构,见图3-1和图3-2。

由于有些机构所从事工作的特殊性,要求它们的职能和权限必须受到标准化条例的

约束。



图 3-1 国外标准化组织机构

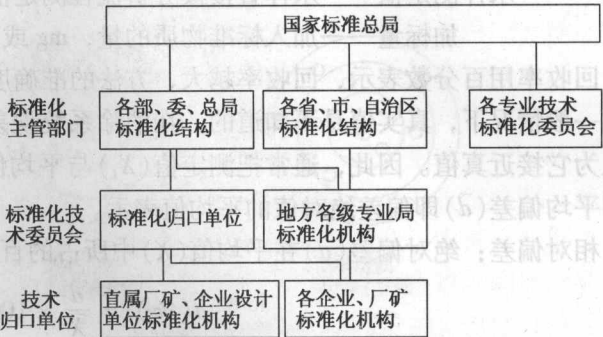


图 3-2 中国标准化工作的组织管理系统图

本书的实验中，有部分实验项目参考了相应的标准方法（见表 3-1），同学在作实验时可查阅相关标准，作为参考。

表 3-1 部分标准方法编号与目录

序号	标准编号	标准名称
1	HJ/T 346—2007	水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）
2	HJ/T 345—2007	水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法（试行）
3	HJ/T 344—2007	水质 锰的测定 甲醛肟分光光度法（试行）
4	GB/T 11914—1989	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
5	GB/T 11905—1989	水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法
6	HJ/T 60—2000	水质 硫化物的测定 碘量法
7	GB/T 11903—1989	水质 色度的测定
8	GB 11896—1989	水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
9	GB 11892—1989	水质 高锰酸盐指数的测定
10	GB 11889—1989	水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法
11	GB/T 7493—1987	水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法
12	GB/T 7492—1987	水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法
13	GB/T 7489—1987	水质 溶解氧的测定 碘量法
15	GB/T 7484—1987	水质 氟化物的测定 离子选择电极法
16	GB/T 7481—1987	水质 铵的测定 水杨酸分光光度法
17	GB/T 7477—1987	水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法
18	GB/T 6920—1986	水质 pH 值的测定 玻璃电极法

4 实验数据处理与结果表达

4.1 准确度与精密度

为了衡量分析结果的的质量，我们通常用准确度和精密度进行评价。

准确度是指测定结果与真实值接近的程度。分析方法的准确度由系统误差和随机误差决定的。可用绝对误差或相对误差表示。误差越小，准确度越高。但在实际水处理和分析实践中，通常以“回收率”表示方法的准确度。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标水样测定值} - \text{水样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

式中 加标水样测定值——水样中加入已知量的标准物后按分析流程测定值, mg 或 mg/L;

水样测定值——水样直接按分析流程测定值, mg 或 mg/L;

加标量——加入标准物质的量, mg 或 mg/L。

回收率用百分数表示, 回收率越大, 方法的准确度越高。

一般情况下, 真实值是不知道的。在消除系统误差的情况下, 多次测定结果的平均值, 就认为它接近真值。因此, 通常把测定值(X_i)与平均值($\bar{X}$)之差称做绝对偏差(用 d 表示), 或用平均偏差($\bar{d}$)即偏差绝对值的平均值表示。

相对偏差: 绝对偏差(d)在平均值($\bar{X}$)中所占的百分数。则相对偏差 $d(\%)$:

$$d(\%) = \frac{d}{\bar{X}} \times 100$$

相对平均偏差: 平均偏差($\bar{d}$)在平均值($\bar{X}$)中所占的百分数。

$$\bar{d}(\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100$$

精密度是指各次测定结果互相接近的程度。分析方法的精密度是由随机误差决定的。由于平均偏差或相对平均偏差取了绝对值($|d_i|$), 因而都是正值, 所以偏差越小, 精密度越高, 否则相反。

在分析化学中, 有时用平行性、重复性和再现性表示不同情况下分析结果的精密度。

平行性(replicability): 指两个或多个平行样测定结果的符合程度。

重复性(repeatability): 表示同一分析人员在同一分析条件下所得分析结果的精密度。

再现性(reproducibility): 表示不同分析人员或不同实验室之间在各自条件下所得分析结果的精密度。

用数理统计方法处理数据时, 在研究报告中, 常用相对标准偏差来反映一组平行测定数据的精密度。

相对标准偏差: 标准偏差(S)在平均值($\bar{X}$)中所占的百分数。又称变异系数, 用 $CV(\%)$ 表示。

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

式中 CV ——变异系数, 百分率表示;

S ——有限测定次数时标准偏差;

X_i ——水样测定值, ($i=1, 2, \dots, n$);

$\bar{X}$ ——水样测定结果的平均值;

n ——水样测定次数;

$(n-1)$ ——自由度, $(n-1)$ 指独立偏差的个数;

d_i ——测定值与平均值之差。

如前所述, 准确度是由系统误差和随机误差决定的, 所以要获得很高的准确度, 则必须有很高的精密度。而精密度是由随机误差决定的, 与系统误差无关, 因此, 分析结果的精密

度很高,并不等于准确度也很高。因为即使有系统误差存在,并不妨碍结果的精密度。两者的关系可由打靶图例说明之(见图4-1)。



图4-1 以打靶为例说明准确度与精密度关系

为了提高分析方法的准确度和精密度,必须减少或消除系统误差和随机误差。在水样分析测定时主要应做到:

(1) 减少系统误差。

- ① 校准仪器 对滴定管、容量瓶、移液管、砝码、以及精密分析仪表定期进行校正。
- ② 做空白试验 在进行水质分析时,需要以蒸馏水代替水样,按与分析水样相同的操作步骤和条件进行测定,求得空白值;然后从水样测定值中扣除空白值。
- ③ 做对照试验 水样与标准物质按同一分析方法对照进行分析,或同一水样,进行不同人员、不同单位之间分析对照。
- ④ 对分析结果校正 如测定水样中的Cu,先用电重量方法测定电极上析出的Cu(令为A),然后用比色法测定残留在水溶液中未被电解的Cu(令为B),则A+B之和就是水样中的铜。

(2) 增加测定次数。同一水样,多做几次取平均值,可减少随机误差。测定次数越多,平均值越接近真值。一般,要求平行测定2~4次。

(3) 减少测量误差。在重量分析和滴定分析中,分析天平的称量误差为0.0002g,滴定管读数误差为0.01mL,相对误差均要求小于0.1%。

(4) 选择合适的分析方法。对常量组分易采用重量分析法和滴定分析法。灵敏度虽不高,但准确度较高。微量组分易采用仪器分析方法,允许有较大的相对误差,但灵敏度较高。

水分析化学实验中,得到一组数据后,一般对单次测定的一组结果 $z_1, z_2, \dots, z_i$,计算出算术平均值后,应再用单次测量结果的标准偏差、相对标准偏差(即变异系数)表示出来。结果的含量大于1%小于10%时,用3位有效数字表示;含量大于10%,则用4位有效数字表示。

4.2 检出限与灵敏度

一个好的分析方法应该具有良好的检测能力,易获得可靠的测定结果,有广泛的适用性。此外,操作方法应尽可能简便。检测能力用检出限表征。分析方法的检出限是指能以适当的置信水平(通常取置信水平99.7%)检测出被测组分的最低浓度或最小质量。检出限D由最低检测信号值与空白噪声计算,最低检出浓度和最小检出质量的单位分别为 $\mu\text{g/mL}$, ng/mL 和 μg 、 ng 、 pg 表示。

$$D = \frac{X_L - \bar{X}_b}{S} = \frac{3s_b}{S}$$

式中 X_L ——可被检测的最小分析信号值；

$\bar{X}_b$ ——空白进行多次测量所得空白信号平均值；

s_b ——空白信号的标准偏差；

S ——低浓度区标准曲线的斜率，它表示被测组分浓度改变一个单位时分析信号的变化程度，即分析方法的灵敏度。

在仪器分析中，分析方法的灵敏度直接依赖于检测器的灵敏度与仪器的放大倍数。随着灵敏度的提高，噪声也随之增大，而信噪比(S/N)和分析方法的检测能力不一定会改善和提高。如果只给出灵敏度，而不给出获得此灵敏度的仪器条件，则各分析方法之间的检测能力没有可比性。由于灵敏度没有考虑到测量噪声的影响，因此，现在已不用灵敏度而推荐用检出限来表征分析方法的检测能力。

4.3 回归分析与相关性

在仪器分析中，绝大多数情况下都是相对测量，需用标准曲线进行定量分析，由于测量误差不可避免，所有的数据点都处在同一条直线上是不多见的。特别是测量误差较大时，用简单的方法很难绘出合理的标准曲线。这种情况下以数学方程表示法来描述自变量与因变量之间的关系较为妥当。

标准曲线是依据标准系列的浓度(或含量)和相应的响应信号测量值来绘制的。由于存在着随机误差，即单次测量值(x 或 y)与 n 次测量平均值($\bar{x}$ 或 $\bar{y}$)存在着平均偏差 a 。根据最小二乘法原理，研究因变量与自变量之间关系的方法称为回归分析。如果只有一个自变量，称为一元线性回归分析法。

设浓度分别为 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ 的标准系列，其响应信号的测量值为 $y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n$ 。如果各点对某一直线的偏差平方和 $\sum d^2$ 为最小或为零，则该直线即为最佳一元回归直线。根据这一原理，设一元线性方程

$$y = bx + a$$

求解式一元回归线性方程，得

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

其中 $\bar{x} = \sum_{i=1}^n (x_i/n)$, $\bar{y} = \sum_{i=1}^n (y_i/n)$ 。

当 $x=0$ 时， $y=a$ ；

当 $x=\bar{x}$ ， $y=\bar{y}$ 。

过 $(0, a)$ 和 $(\bar{x}, \bar{y})$ 两点在 x 浓度范围内作直线，此直线就是给定的数据组 (x_i, y_i) 所确定的一条最佳标准曲线。

判断此标准曲线线性关系是否成立，具有实际意义，可用相关系数 r 来检验， r 是表征变量之间相关程度的一个统计参数。

$$r = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}}$$

r 值在 $(+1) \sim (-1)$ 之间, 当 $|r| = 1$ 时, y 与 z 之间存在着严格的线性关系, 所有 y 值都在一条直线上; 当 $r = 0$ 时, y 与 z 之间不存在线性关系; 当 $0 < |r| < 1$ 时, y 与 z 之间有一定的线性关系。 $|r|$ 越接近 1, y 与 x 的相关性越好。

4.4 空白实验与空白实验值

空白实验又称空白测定, 指除用水代替样品外, 其他所加试剂和操作步骤均与样品测定完全相同的操作过程。空白实验应与样品测定同时进行。

空白实验所得的结果称为空白实验值。由于样品分析的响应值(如吸光度、峰高等), 通常不仅是样品中待测物质的响应值, 还包括其他所有因素(如试剂中的杂质, 器皿、环境及操作过程中的沾污等)的响应值。影响空白值的各种因素大小经常变化, 为了解这些因素的综合影响, 在分析样品的同时, 每次均应作空白实验。

影响空白值大小的一个重要因素是实验用水。实验用水应符合要求, 其中待测物质的浓度应低于所用方法的检出限。否则将增大空白实验值及其标准偏差而影响实验结果的精密度和准确度。

5 实验室用水的制备与检验

在水分析化学实验中, 根据任务及要求的不同, 对水的纯度要求也不同。对于一般的分析工作, 采用蒸馏水或去离子水即可, 而对于超纯物质分析, 则要求纯度较高的“高纯水”。

由于在空气中二氧化碳可溶于水中, 故纯水的 pH 值常小于 7.0, 一般约为 5.0~6.0。

制备纯水的方法不同, 带来的杂质情况也不同。采用铜蒸馏器制备的水, 显然会有少量或微量的铜离子; 玻璃蒸馏器制备的水, 则常含有钠离子、硅酸根离子等; 离子交换法或电渗析法制备的水, 常含有少量的微生物和某些有机物等。

5.1 纯水的制备方法

(1) 蒸馏法 目前使用的蒸馏器有玻璃、铜、石英、不锈钢等。蒸馏法只能除去水中非挥发性的杂质, 溶解在水中的气体杂质并不能完全除去。蒸馏法的设备成本低, 操作简单, 但消耗能量大。为节约能源和减少污染, 可采用离子交换法、电渗析法等方法制备。

(2) 离子交换法 用离子交换法制备的纯水称为去离子水。目前多采用阴、阳离子交换树脂的混合床装置来制备, 此方法的优点是制备的水量大、成本低、除去离子的能力强; 缺点是设备及操作较复杂, 不能除去非电解质(如有机物)杂质, 而且尚有微量树脂溶在水中。

(3) 电渗析法 是在离子交换技术的基础上发展起来的一种方法。它是在外电场的作用下, 利用阴、阳离子交换膜对溶液小离子的选择性透过而使溶液中的溶质和溶剂分离, 从而达到净化水的目的。此方法除去杂质的效率较低, 适用于要求不很高的分析工作。

5.2 纯水的检验

纯水的检验有物理方法(如测定水的电导率)和化学方法两类。现将检验纯水的主要项目介绍如下。

(1) 电导率 水的电导率越低, 表示水中的离子越少, 水的纯度越高。25℃时, 电导率为 0.1~5.0 μS/cm 的水称为纯水, 电导率小于 0.1 μS/cm 的水称为高纯水。高纯水应储存在

石英或聚乙烯塑料容器中。

(2) pH 值 用酸度计测定与大气相平衡的纯水的 pH 值, 一般应为 6.0 左右。采用简易化学方法检定时, 取两支试管, 在其中各加水 10mL, 于甲试管中滴加 0.2% 甲基红溶液(变色范围 $\text{pH}=4.4 \sim 6.2$)2 滴, 不得显红色, 于乙试管中滴加 0.2% 溴百里酚蓝溶液(变色范围 $\text{pH}=7.6 \sim 9.6$)5 滴, 不得显蓝色。

(3) 硅酸盐 取 30mL 待测水于一小烧杯中, 加入 1+3 硝酸 5mL、5% 钼酸铵溶液 5mL 室温下放置 5min 后, 加入 10% 亚硫酸钠溶液 5mL, 观察是否出现蓝色。如呈现蓝色, 则水不合格。

(4) 氯化物 取 20mL 待测水于试管中, 用 1+3 HNO_3 1 滴酸化, 加入 0.1mol/L AgNO_3 溶液 1~2 滴, 如有白色乳状物, 则水不合格。

(5) 硫酸根 取 2~3mL 待测水于试管中, 加入 2mol/L 盐酸溶液 2~3 滴酸化, 再加入 0.1% 氯化钡溶液 1 滴, 放置 15h, 如有沉淀析出, 则水不合格。

(6) 钙离子 取 2~3mL 待测水于试管中, 加入 6mol/L 氨水溶液数滴使呈碱性, 再加入饱和草酸铵溶液 2 滴, 放置 12h 后, 如有沉淀析出, 则水不合格。

(7) 镁离子 取 2~3mL 待测水于试管中, 加 0.1% 鞣酐黄 1 滴及 6mol/L 氢氧化钠溶液数滴, 如有淡红色出现, 即有镁离子, 则水不合格; 如呈橙色则合格。

(8) 铵离子 取 2~3mL 待测水, 加 1~2 滴纳氏试剂, 如呈黄色则有铵离子, 则水不合格。

(9) 游离二氧化碳 取 100mL 待测水注入锥形瓶中, 加 3~4 滴 0.1% 酚酞溶液, 如呈淡红色, 表示无游离二氧化碳; 如为无色, 可加 0.1000mol/L 氢氧化钠溶液至淡红色, 1min 内不消失, 即为终点。算出游离二氧化碳的含量。注意, 氢氧化钠溶液用量不能超过 0.1mL。

5.3 特殊用水的制备方法

(1) 无氨水 向水中加入硫酸至 $\text{pH} < 2$, 使水中的氨或胺都转变成不挥发的盐类, 收集馏出液。

(2) 无二氧化碳蒸馏水 将蒸馏水或去离子水煮沸 10min 或使水量蒸发 10% 以上加盖冷却; 也可将惰性气体(如纯氮)通入去离子水或蒸馏水中。

(3) 无氯蒸馏水 加入亚硫酸钠等还原剂将自来水中的余氯还原为氯离子, 用附有缓冲球的全玻璃蒸馏水器进行蒸馏。

(4) 无酚水 加入氢氧化钠至水的 pH 值大于 11(可同时加入少量高锰酸钾溶液使水呈紫红色), 使水中酚生成不挥发的酚钠后进行蒸馏制得; 或用活性炭吸附法制取。

(5) 不含砷的水 通常使用的普通蒸馏水或去离子水基本不含砷, 对所用蒸馏器、树脂管和储水容器要求不得使用软质玻璃(钠钙玻璃)制品, 进行痕量砷测定时应使用石英蒸馏器或聚乙烯树脂管及储水容器制备和盛储不含砷的蒸馏水。

(6) 无铅(重金属)的水 用氢型强酸性阳离子交换树脂制备不含铅(重金属)的水, 储水容器应做无铅预处理后方可使用(将储水容器用 6mol/L 硝酸浸洗后用无铅水充分洗净)。

(7) 不含有机物的水 将碱性高锰酸钾溶液加入水中再蒸馏, 在再蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不得消退, 否则应及时补加高锰酸钾。

