

海水分析化学实验

EXPERIMENT OF SEAWATER
ANALYTICAL CHEMISTRY

祝陈坚 主编



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

海水分析化学实验

祝陈坚 主 编

中国海洋大学出版社

· 青 岛 ·

图书在版编目(CIP)数据

海水分析化学实验 / 祝陈坚主编. —青岛:中国海洋
大学出版社,2006.12

ISBN 7-81067-683-0

I. 海… II. 祝… III. 海水分析化学—化学实验
IV. P734.4-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 149635 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号 **邮政编码** 266071

网 址 <http://www2.ouc.edu.cn/cbs>

电子信箱 xianlimeng@qingdaonews.com

订购电话 0532-82032573(传真)

责任编辑 孟显丽 **电 话** 0532-85673458

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2006 年 12 月第 1 版

印 次 2006 年 12 月第 1 次印刷

成品尺寸 140 mm×203 mm

印 张 4.625

字 数 115 千字

定 价 10.00 元

编 委 会

主 编 祝陈坚
副主编 韩秀荣 谭丽菊
石晓勇 任景玲

前 言

“海水分析化学实验”是“海水分析化学”课程的实践环节,是配合理论课程使用而又相对独立的一门课程。

中国海洋大学在成立海洋化学系之初,就开设“海水分析化学实验”这门课程。在长期的教学实践中,海大本科生使用的内部讲义,经不断修改、补充,日臻完善。这次经过编委会的精心编写,编撰成书,为海洋科学工作者提供了这部实验教材,将推动我国海洋科学的发展。

该书内容系统性强,注重实用性,比较全面地介绍了海洋中各个组分常用的分析方法,氯度、盐度、pH、Alk、营养盐和重金属等基本的海洋化学参数,力求全面翔实又有所侧重,是当前较为全面系统的海水分析实验教材。

该书凝聚了海大几代海洋化学教师的智慧和心血,采纳了多届本科生的意见和建议,并结合了海水分析的最新进展。在编撰成书后,又广泛征求了海洋界多名知名专家的意见,并进行了多次修改。编委会成员中,祝陈坚高级工程师 20 多年的海水分析实践经验,在著书过程中充分结合了实用性和新颖性,对书稿进行了多次修改;韩秀荣撰写了本书的实验七至十一,谭丽菊撰写了本书的实验三至六,石晓勇撰写了本书的实验十四、十六,任景玲撰写了本书的实验十三,祝陈坚撰写了其他实验并统稿。

该书适宜作高等院校海洋科学以及相关专业的本科生、专科生和研究生的学习用书以及海洋局、中科院等系统的海洋工作者的参考用书。愿《海水分析化学实验》教材在培养我国的海洋人才

中、在为人类更充分地认识海洋、保护海洋与开发海洋的伟大事业中发挥其应有的作用。

限于水平,书中的错误和谬误在所难免,敬请广大读者批评指正。

编委会

目 次

概 述	1
实验一 海水氯度的测定——荧光黄法	4
实验二 海水电导盐度的测定	9
实验三 海水中溶解氧含量的测定	16
实验四 海水化学需氧量的测定(碱性高锰酸钾法)	23
实验五 海水 pH 的测定	27
实验六 海水总碱度的测定	34
实验七 海水中可溶性磷酸盐的测定	40
实验八 海水中活性硅酸盐的测定	45
实验九 海水中亚硝酸盐的测定	51
实验十 海水中硝酸盐的测定	55
实验十一 海水中氨-氮的测定	63
实验十二 自动分析法测定海水中的营养盐	70
实验十三 海水中总磷、总氮的测定	92
实验十四 海水中石油烃的测定	97
实验十五 海水中砷的测定(砷化氢-硝酸银分光光度 法)	101
实验十六 阳极溶出伏安法测定海水中的铜、铅、锌、 镉	106

实验十七	双硫脲法测定海水中的锌·····	115
实验十八	悬浮物含量的测定(重量法)·····	120
附录一	实验报告格式·····	123
附录二	实验记录表格·····	124

概 述

海水分析化学是研究海水中各种组分的分析方法的科学。它是海洋化学的一个重要分支,在研究和发展其他海洋学科中也起着重要的作用。其内容包括采样、样品处理、待测组分的分离、富集和测定工作。海水分析化学实验是海水分析化学的实践环节。

海水分析的早期工作,是从建立海水中主要溶存成分的分析方法及其含量的测定开始的。最早的工作开始于17世纪,经过几百年的发展,已经成为比较成熟的学科。

海水是一个复杂的多组分的多相体系,包括多种有机和无机的、溶解态的和悬浮态的物质,其含量约为3.5%。其中各组分的含量相差悬殊,必然对海水中各种成分的分析带来影响,特别是对于痕量、微量元素的分析,大量的盐分和干扰离子会影响其测定。因此在对微量元素进行分析时,就需要采取一些必需的分离、富集手段。同时,海水中有生物存在,一些与生命活动有关的参数会随时发生变化,因此,需要快速对水样进行分析。另外,还要求仪器能够适应船上的工作条件,特别是建立能快速测得的现场自动分析仪器和方法。此外,采样技术的研究、样品的贮存和防止玷污、海水分析方法的相互校准和规范化等,也都是十分重要的问题。

海水中成分的分析需要一些基本的步骤,其中,采样和前处理工作是进行成分分析的基础,对分析的准确度非常重要,下面简单介绍海水的前处理工作。

海水取样

要得到真正代表某一水体瞬时含量的结果,水样的采取和贮存是极其关键的一步,特别是痕量元素的分析,更是如此。

海水采样的方式一般有 3 种：①用采水器采样；②用泵抽取水样；③利用吸附、离子交换或电沉积等方法使待测的元素或化合物在现场富集采样。其中以采水器法较为通用。

使用采水器采样，要根据待测成分的性质和浓度，选择最适宜的采水器。对采水器的要求是：结构能使采水时瓶内外的水迅速而充分地进行交换，关闭系统要密封可靠，材料有抗腐蚀性，不沾污水样和不吸附待测成分，采水器不宜太重等。

分析微量金属时，不能用金属采水器采样。不可避免的金属部件，必须涂有塑料层。在进行深层采水时，要避免钢丝缆绳的铁锈和油脂等带来的玷污，可使用有塑料涂层的钢丝绳或工程塑料缆绳。

水样的过滤

海水中含有悬浮颗粒物质，可用减压抽滤、压滤或离心分离等方法加以分离。习惯上采用平均孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤海水样品，除去悬浮物质。事实上，此过滤海水中仍含有小于 $0.45\ \mu\text{m}$ 的固体物质和胶态物质。

滤膜种类很多，随材料和制备方法的不同而有不同的性质。制造滤膜的材料有纤维素、纤维素酯、聚氟乙烯、尼龙、聚碳酸酯、聚氯乙烯、玻璃纤维和铝箔等，其中常用的有纤维素酯和聚碳酸酯。使用前要仔细进行处理。

样品贮存

在海上采集的水样，如果不能立即在船上进行分析，就需要带回陆上实验室进行分析，在这个过程中必须防止被测组分在贮存期间发生变化。

样品的组分在贮存期间发生变化的原因，大致有两方面：①物理、化学、生物化学和微生物的作用。例如：悬浮颗粒的聚凝沉降，某些成分在悬浮颗粒上的吸附和解吸，因环境条件的改变而引起化学平衡的变化，微生物的增殖与死亡。②某些化学成分被容器

吸附或从材料中浸出。

常用于贮存海水样品的容器,大致分为两类:①硬质玻璃容器,用于贮存测定有机成分、磷酸盐、硝酸盐、汞等的水样;②高密度聚乙烯或聚丙烯容器,用于贮存测定海水中的主要成分、营养盐(分析磷酸盐和硝酸盐水样时不用聚乙烯容器)和微量金属的水样。

测定盐度和常量元素的水样,贮存时不会明显改变成分,只需选用密封良好的渗透性低的容器,如硬质玻璃或高密度聚乙烯容器即可。

微量营养成分的水样,由于生物和酶的作用,采样之后浓度变化很快。可加入氯仿、氯化汞或酸等化学试剂,并且快速冷冻,使微生物停止活动。

微量金属的水样,因待测成分的含量低,其浓度和形态在贮存期间的变化更显著。采样后应立即过滤,加入试剂后,将水样放在低温(4℃)或冰冻条件下保存。

经过前处理的水样,可根据待测参数的不同选择不同的测定方法,相关内容将在后面的实验中分别介绍。

实验一 海水中氯度的测定

——荧光黄法

一、术语

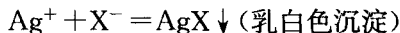
氯度:沉淀海水样品中全部卤化物所需的原子量银的质量与海水质量之比值的0.328 523 4倍。用符号 Cl 表示,无量纲单位为 1×10^{-3} 。海水中卤素离子(Cl^- , Br^- 及 I^-)含量的标度。

二、目的要求

1. 掌握荧光黄法测定海水中氯度的方法原理及实验条件。
2. 掌握荧光黄法测定海水氯度的操作,并做出可靠的实验结果。

三、方法原理

在一定量的水样中,加入荧光黄钠盐指示剂,用标准硝酸银溶液进行滴定,反应如下:



其中, X^- 代表 Cl^- , Br^- , I^- 。

AgX 沉淀的表面能吸附带电荷的粒子,在等当点之前,沉淀表面吸附 Cl^- 而带负电荷。在等当点之后沉淀的表面吸附 Ag^+ 离子,变成带正电荷的沉淀微粒。

荧光黄钠盐是一个弱酸盐,它的阴离子被吸附在带正电荷的沉淀表面上,使沉淀由黄绿色变为浅玫瑰红色,指示终点的到达。

以同样的方法滴定标准海水的氯度,借以计算水样的氯度。

四、仪器

15 cm³ 海水移液管(图 1-1),1 支;氯度滴定管(图 1-2),1 支;150 cm³ 烧杯,3 个;50 cm³ 容量瓶,1 只;200 cm³ 海水样品瓶,1 个;500 cm³ 棕色试剂瓶,1 只;磁力搅拌器,1 台。

五、试剂及其配制

(一)硝酸银标准溶液

1. 硝酸银标准溶液的配制:称取 18.5 g(A. R) AgNO₃ 于 500 cm³ 烧杯中加入 400 cm³ 去离子水溶解,转移于棕色试剂瓶中。分析之前,必须先调整 AgNO₃ 溶液的浓度。

2. AgNO₃ 溶液浓度的调整:取 15.00 cm³ 标准海水(氯度值为 N),用 AgNO₃ 溶液滴定(具体滴定方法见实验步骤),记下滴定读数 A ,计算 α 值($N - A = \alpha$)。若 α 值位于氯度计算尺的使用范围($-0.5 < \alpha < +0.5$),则说明 AgNO₃ 溶液的浓度合乎要求,不需再调整了。若 $\alpha < -0.5$,说明 AgNO₃ 溶液的浓度太稀,应加入固体 AgNO₃,其数值按下面公式计算:

$$X = \frac{V - u}{A} \times \frac{37.1 \times \alpha}{1000}$$

式中, V 为配制 AgNO₃ 溶液的总体积。

u 为滴定标准海水及洗涤滴定管等用去 AgNO₃ 溶液的体积,单位 cm³。

X 为 AgNO₃ 的质量,单位为 g。

若 $\alpha < 0.5$ 时,说明 AgNO₃ 溶液的浓度太浓,应加入去离子水稀释,其数值按下面公式计算:

$$\nabla = \frac{(V - u) \times \alpha}{A}$$

∇ 为去离子水的体积,单位是 cm^3 。

(二) 荧光黄钠盐指示剂

1. 0.1% 荧光黄钠盐溶液: 称取 0.1 g 荧光黄溶于 10 cm^3 0.1 mol/dm^3 氢氧化钠溶液中, 然后用稀硝酸(约 0.1 mol/dm^3) 中和, 再用去离子水稀释到 100 cm^3 , 贮存于棕色试剂瓶中。

2. 1% 淀粉溶液: 称取 2.5 g 可溶性淀粉(A. R), 先用少量去离子水调成糊状, 倒入 250 cm^3 沸水中, 冷却至室温。

3. 取 12.5 cm^3 0.1% 荧光黄钠盐溶液和 250 cm^3 1% 淀粉溶液混合, 加入 0.25 g 苯甲酸钠, 防止受霉菌的作用而腐败, 此溶液一般可稳定 1 个月。

六、实验步骤

1. 硝酸银溶液的标定: 用海水移液管平行移取标准海水 3 份, 于 150 cm^3 烧杯中, 加入 2 cm^3 荧光黄指示剂。放入搅拌子, 置于磁力搅拌器上, 用 AgNO_3 溶液滴定。开始可以快速滴入 AgNO_3 溶液, 当水样局部呈现乳红色时, 减慢滴定速度, 待褪色后再加两滴指示剂, 接近终点时, 用去离子水冲洗烧杯内壁, 继续滴定到出现浅玫瑰红色, 即指示终点到达, 记下滴定刻度 A 。平行滴定结果不应大于 0.02 个刻度(0.04 cm^3)。

2. 水样测定: 样品采集后, 应在实验室内平衡温度, 取样前应充分摇动海水样品瓶。

用海水移液管平行移取海水样品 3 份于 150 cm^3 烧杯中。按硝酸银溶液的标定步骤进行滴定, 记下滴定读数 a 。

七、结果计算

1. 根据标准海水 3 次滴定的平均数 \bar{A} 和海水样品 3 次滴定平均数 \bar{a} 及标准海水氯度值 N , 用氯度计算尺计算海水样品的氯度。

2. 氯度、盐度计算尺的使用方法: 氯度计算尺范围为 11.3~20.1, 相应盐度范围为 21.3~36.3, 计算尺为 I, II, III, IV 4 段。I, II 段在尺的正面; III, IV 段在尺的反面。每段有 3 行对应的 a , Cl, S, 其中 a 尺均在滑尺上。

使用方法: 根据标准海水的 N 值及滴定标准海水的读数 A 移动滑尺, 使 A 值(I 段的 $a(A)$ 尺上)对准 N 值(I 段的 Cl(N)尺)后, 移动游标, 在 a 尺上找出 a 值相对应的 Cl 尺的读数, 即为水样的 Cl 值。

八、技术指标

1. 检测下限: 0.2。
2. 准确度: 氯度为 2.0 时, 相对误差为 $\pm 1.0\%$; 氯度为 18 时, 相对误差为 $\pm 0.15\%$ 。
3. 精密度: 氯度为 18 时, 相对标准偏差为 $\pm 0.10\%$ 。

九、仪器说明

1. 海水移液管(图 1-1)。这种移液管是专为测定海水氯度而设计的。它由普通玻璃管和一个三通活塞连接在一起, 可以自动截零。使用时, 转动活塞让 AC 接通, 在 A 管接一吸气球, 借吸球吸力, 水样由 C 管被吸入到 A 管内, 立即关闭活塞(90°)移开水样, 用滤纸拭干移液管外部附着的水样。然后旋转活塞(同一方向 90°)使 BC 连通, 把 15 cm^3 水样由 C 管放入烧杯中, 停留 15 秒, 多余的溶液留在 A 管的上部。

2. 氯度滴定管(图 1-2)。氯度滴定管可由管的上端尖口自动调零, 多余的溶液由 E 处流出。A 为滴定活塞, B 为加溶液活塞, 氯度滴定管所标刻度的数值相当于水样的氯度刻度, 刻度所示的体积相当于实际体积的两倍(即 1 个刻度等于 2 cm^3), 分刻度为 $0.01\sim 0.02$ 。由于海水氯度一般为 14 以上, 故管的刻度无须从零

开始,一般是从 14~20(也有从 16~20 或 16~22),管的上端球形部分没有刻度,相当于 0~14 刻度。

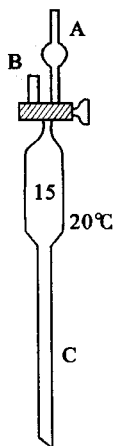


图 1-1 海水移液管

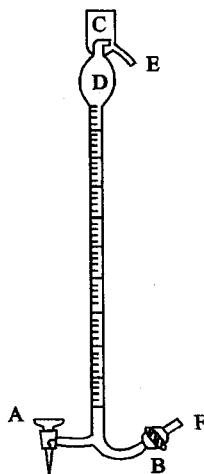


图 1-2 氯度滴定管

3. 烧杯:150 cm³, 3 个。
4. 容量瓶:500 cm³, 1 只。
5. 海水样品瓶:200 cm³, 1 个。
6. 棕色试剂瓶:500 cm³, 1 只。
7. 磁力搅拌器:含搅拌子, 1 台。

实验二 海水电导盐度的测定

一、术语

盐度是海水含盐量的一个标度。海水含盐量是海水的重要特性,它与温度和压力三者都是研究海水的物理化学过程和化学过程的基本参数。盐度的概念经过几次修订,目前普遍使用的是实用盐度定义。

$$S = \sum_{i=0}^5 a_i K_{15}^{i/2}$$

二、目的要求

1. 掌握用电导盐度计测量海水盐度的方法、原理及实验操作步骤。
2. 掌握电导盐度的计算方法,并能做出可靠的实验结果。

三、仪器

实验室海水盐度计 SYA2-2 型,如图 2-1、图 2-2 和图 2-3。

四、基本原理

海水电导盐度计是根据海水电导盐度的测定原理,通过测量海水的相对电导来确定海水盐度的精密电子仪器。

根据实用盐标,在 15℃ 时,盐度与相对电导比之间存在以下关系: