

# 工业分析

• 主编 胡北川



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

# 工业分析

主 编 胡北川  
副主编 刘 琦  
参 编 代玉兰  
主 审 陈志伟



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

工业分析/胡北川主编. —武汉:武汉大学出版社, 2014. 6  
ISBN 978-7-307-13171-2

I. 工… II. 胡… III. 工业分析 IV. TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 072223 号

责任编辑:余 梦

责任校对:方竞男

装帧设计:吴 极

---

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:whu\_publish@163.com 网址:www.stmpress.cn)

印刷:武汉市华东印务有限责任公司

开本:787×1092 1/16 印张:10 字数:256 千字

版次:2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-13171-2 定价:25.00 元

---

版权所有, 不得翻印;凡购买我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

四川江油工业学校  
国家中等职业教育改革示范学校建设系列教材

编写委员会

(按姓氏笔画排序)

主 任:郭汉祥

副 主 任:刘继文

委 员:王成林 王丽华 勾小均 邓 磊 史建军  
任继明 刘 琦 刘晋江 李俊岑 肖 琼  
陈 林 陈志伟 陈晓丽 陈晓波 庞 志  
郑传斌 郑明继 赵 宏 赵小华 赵海全  
胡北川 贾晓红 梁力丽 舒 安 谢嘉霖  
蒲江涛 蔡琪琳 廖永昆

# 目 录

国家中等职业教育改革发展示范学校建设是教育部、人力资源和社会保障部、财政部三部委共同组织实施的一项重大创新工程。三部委在教职成〔2010〕9号文中明确,由中央财政重点支持1000所中等职业学校进行改革试点,于2010年、2011年和2012年分三批分别遴选300所、400所、300所中职学校列入建设计划。我校是第二批入围的示范建设学校。根据三部委批准的我校上报的国家中等职业教育改革发展示范学校建设计划“项目建设方案”和“项目建设任务书”中要求完成的教材编写任务,我校与武汉大学出版社合作出版了22本示范校建设新教材。

本套教材的书目确定,是根据我校四个重点建设专业(工业分析与检验、机电技术应用、数控技术应用、电子与信息技术)和一个特色建设项目(职业技能鉴定)以及为提高学生综合素质等方面确定的。本次出版的教材有《水泥化学分析》《工业分析》《工业分析与检验专业专题讲座》《仪器分析》《定性分析》《水泥生产质量控制》《电工电子技术及应用》《电工基本技能实训》《电子技能训练》《单片机技术》《计算机应用基础》《计算机网络技术及实训》《机械设备安装与维修》《数控车削实训指导书》《数控编程及仿真加工》《机械制造生产实习指导书》《车削加工——理实一体化》《钳加工——理实一体化》《焊接加工——理实一体化》《安全教育》《就业指导》和《综合素质》共22本。本套系列教材的编写,编者付出了大量的时间和劳动,凝聚了编者大量的心血和智慧。

本套教材出版具有十分重要的意义。在编写过程中,编写人员在努力体现国家中职示范学校建设的指导思想、总体目标和重点任务的同时,还通过校企合作,进一步推动了理论与实践相结合;提高了服务地方经济和社会发展的能力,进一步满足了为地方、行业、企业培养所需人才对新教材的需要。

本套教材的编写,对改革办学模式、培养模式、教学模式、评价模式,创新教育教学内容,加强师资队伍建设和完善内部管理起到了积极的推动作用。这些目标的实现,正是国家中职示范学校建设要完成的重要任务之一。本套系列教材的编写在中等职业教育的改革创新、提高质量、办出特色等方面也起到了一定的引领、示范和辐射作用。

本套教材的编写,力求在教育功能上体现思想性特点,在语言表达上体现通俗性特点,在内容真伪上体现科学性特点,在内容体系上体现系统性特点,在案例上体现典范性特点,在内容上体现实用性特点。学校编审委员会要求,各参编人员在编写教材中尽力通过体现这些特点,使教材在中等职业学校教与学的过程中起到桥梁作用。

在本套教材的编写中,尽管所有主编、副主编和参编人员尽了自己最大的努力,但因时间紧迫,任务繁重,水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,恳请使用师生和广大读者及时提出宝贵意见,以便再版时修改完善。

在本套教材的编审过程中,四川长虹电器集团、四川九洲电器集团有限责任公司、中国工程物理研究院、四川攀长钢集团有限责任公司、四川国大水泥有限公司、江油红狮水泥有限公司等校企合作企业、科研院所给予了大力支持;各级教育部门和武汉大学出版社给予了有力指导和帮助;有关编审专家在编审过程中付出了大量心血,在此,我们一并表示衷心的感谢和崇高的敬意。

四川江油工业学校

国家中等职业教育改革示范学校建设系列教材编审委员会

2014年3月

# 前 言

国家中等职业教育改革发展示范学校建设是教育部、人力资源和社会保障部、财政部三部委共同组织实施的一项重大工程。根据三部委遴选条件中的要求,我校被列入第二批国家示范学校建设计划。根据三部委批准的我校上报的国家中等职业教育改革发展示范学校建设计划“项目建设方案”和“项目建设任务书”中规定完成的教材编写任务,《工业分析》是我校重点建设专业——工业分析与检测专业中必须编写的教材,因此,编委会组织编写了本教材。

本书按照国家中等职业教育改革的教学基本要求,根据新形势下教育改革的趋势和中等职业院校的教学特点,结合本校编写组教师的长期教学经验编写而成。本书以化学检验中级工国家职业标准为基准,并结合职业岗位需求,将应知应会的内容以课题形式来呈现,将所需理论知识与操作过程有机衔接,加强实践性教学内容,旨在提高学生的动手能力,为地方经济建设、社会发展服务,为提高学生教育、教学质量服务。

本书主要内容包括水质检验、气体分析、石油分析、煤质分析中各主要成分的测定方法、原理及操作过程,重点体现“六新”知识。本书适用于中等职业学校工业分析与检验专业学生或从事建材、环保、煤炭等行业的分析检验人员学习。

本书由胡北川担任主编,刘琦担任副主编,代玉兰担任参编。具体编写分工为:胡北川编写模块四和模块一中课题三、课题四、课题五;刘琦编写模块一中课题一、课题二、课题七、课题八、课题九,模块二、模块三;代玉兰编写模块一中课题六。全书由胡北川负责统稿。

在本书的编写过程中参考了有关书籍和研究成果,并从中引用了部分例题和习题,在此表示感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,书中如有不妥之处,并请读者、使用师生提出宝贵意见,以便适时修改。

编 者

2014 年 3 月

# 目 录

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 模块一 水质分析.....                   | 1   |
| 课题一 水质采样技术.....                 | 1   |
| 课题二 水中 pH 值的测定 .....            | 8   |
| 课题三 水中硬度的测定 .....               | 11  |
| 课题四 水中碱度的测定 .....               | 14  |
| 课题五 水中含氯量的测定 .....              | 16  |
| 课题六 水中硫酸盐的测定 .....              | 18  |
| 课题七 水中氨氮的测定 .....               | 22  |
| 课题八 水中锰的测定 .....                | 28  |
| 课题九 水中 COD 的测定 .....            | 32  |
| 模块二 气体分析 .....                  | 36  |
| 课题一 大气采样技术 .....                | 36  |
| 课题二 大气总悬浮颗粒的测定 .....            | 47  |
| 课题三 大气中氮氧化物的测定 .....            | 49  |
| 课题四 大气中二氧化硫的测定 .....            | 53  |
| 课题五 大气中 PM2.5 的测定 .....         | 57  |
| 课题六 烟气中一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气的测定 ..... | 60  |
| 模块三 石油分析 .....                  | 66  |
| 课题一 石油采样技术 .....                | 66  |
| 课题二 黏度的测定 .....                 | 73  |
| 课题三 闪点的测定 .....                 | 76  |
| 课题四 燃点的测定 .....                 | 80  |
| 模块四 煤质分析 .....                  | 82  |
| 课题一 煤样采集和制备技术 .....             | 84  |
| 课题二 煤的工业分析 .....                | 86  |
| 课题三 全硫的测定 .....                 | 93  |
| 课题四 发热量的测定.....                 | 112 |
| 参考文献.....                       | 149 |



# 模块一 水质分析

## 课题一 水质采样技术

### 1. 水样的采集

#### (1) 采样计划

采样前应根据水质检验目的和任务制订采样计划，内容包括采样目的、检验指标、采样时间、采样地点、采样方法、采样频率、采样数量、采样容器与清洗方法、采样体积、样品保存方法、样品标签、现场测定项目、采样质量控制、运输工具和条件等。

#### (2) 采样容器

①应根据待测组分的特性选择合适的采样容器。

②容器的材质化学稳定性应强，且不应与水样中的组分发生反应，容器壁不应吸收或吸附待测组分。

③采样容器应可适应环境温度的变化，抗震性能强。

④采样容器的大小、形状和质量应适宜，能严密封口，并容易打开，且易清洗。

⑤应尽量选用细口容器，容器的盖和塞的材料应与容器材料统一。在特殊情况下需用软木塞或橡胶塞时，应用稳定的金属箔或聚乙烯薄膜包裹，最好有蜡封。有机物和某些微生物检测用的样品容器不能用橡胶塞，碱性的液体样品不能用玻璃塞。

⑥对无机物、金属和放射性元素测定水样应使用有机材质的采样容器，如聚乙烯塑料容器等。

⑦对有机物和微生物学指标测定水样应使用玻璃材质的采样容器。

#### (3) 采样容器的洗涤

①测定一般理化指标时采样容器的洗涤。

将容器用水和洗涤剂清洗，除去灰尘、油垢后用自来水冲洗干净，然后用质量分数为10%的硝酸(或盐酸)浸泡8h，取出沥干后用自来水冲洗3次，并用蒸馏水充分淋洗干净。

②测定有机物指标时采样容器的洗涤。

用重铬酸钾洗液浸泡24h，然后用自来水冲洗干净，用蒸馏水淋洗后用质量分数为10%的盐酸溶液浸泡过夜，然后依次用自来水、蒸馏水洗净。

#### (4) 采样器

①采样前应选择适宜的采样器。



②塑料或玻璃材质的采样器及用于采样的橡胶管和乳胶管洗净备用。

③金属材质的采样器，应先用洗涤剂清除油垢，再用自来水冲洗干净后晾干备用。

④特殊采样器的清洗方法可参照仪器说明书。

#### (5)水样采集

##### ①水源水的采集。

a. 水源水是指集中式供水水源地的原水。

b. 水源水采样点通常应选择在汲水处。

##### (a)表层水。

在河流、湖泊可以直接汲水的场合，可用适合的容器进行采样，如水桶等。从桥上等地方采样时，可将系着绳子的桶或带有坠子的采样瓶投入水中汲水。注意不能混入漂浮于水面上的物质。

##### (b)一定深度的水。

在湖泊、水库等地采集具有一定深度的水时，可用直立式采水器。这类装置的工作原理是在下沉过程中，水从采样器中流过，当达到预定深度时，容器能自动闭合而汲水取样。在水流动缓慢的情况下，使用上述方法时最好在采样器下系上适宜质量的坠子，当水深流急时要系上相应质量的铅鱼，并配备绞车。

##### (c)泉水和井水。

对于自喷的泉水可在涌口处直接采样。采集不自喷泉水时，应将停滞在抽水管中的水汲出，新水更替后再进行采样。

从井水采集水样，应在充分抽汲后进行，以保证水样的代表性。

##### ②出厂水采集。

a. 出厂水是指集中式供水单位处理工艺过程完成的水。

b. 出厂水的采集点应设在水进入输送管道以前处。

##### ③末梢水的采集。

a. 末梢水是指出厂水经输水管网输送至终端(用户水龙头)处的水。

b. 末梢水的采集应注意采样时间。夜间可能析出可沉渍于管道的附着物，取样时应打开龙头持续放水数分钟，以便排出沉积物。采集用于微生物学指标检验的样品前应对水龙头进行消毒。

##### ④二次供水的采集。

a. 二次供水是指集中式供水在入户之前经再度储存、加压、消毒或深度处理，通过管道或容器输送给用户的供水方式。

b. 二次供水的采集应包括水箱(或蓄水池)进水、出水及末梢水。

##### ⑤采集注意事项。

a. 采样时不可搅动水底的沉积物。

b. 采集测定油类的水样时，应在水面至水面下 300mm 采集柱状水样，全部用于测定。不能用采集的水样冲洗采样器(瓶)。

c. 采集测定溶解氧、生化需氧量和有机污染物的水样时应注满容器，上部不留空间，并采用水封。

d. 采集含有可沉降性固体(如泥沙等)的水样时，应分离除去沉积物。分离方法为：



将所采水样摇匀后倒入筒形玻璃容器(如量筒),静置 30min,将已不含沉降性固体但含有悬浮性固体的水样移入采样容器并加入保存剂。测定总悬浮物油类的水样除外。需要分别测定悬浮物和水中所含组分时,应在现场将水样经  $0.45\mu\text{m}$  的滤膜过滤后,分别加入固定剂进行保存。

e. 测定油类、 $\text{BOD}_5$ 、硫化物、微生物学、放射性等项目时,要单独采样。

f. 完成现场测定的水样,不能带回实验室供其他指标测定使用。

#### (6) 采样体积

①根据测定指标、测试方法、平行样检测所需样品量等情况计算并确定采样体积。

②测试指标不同,测试方法不同,保存方法也就不同,样品采集时应分类采集,表 1-1 提供的生活饮用水中常规检验指标的取样体积可供参考。

表 1-1 生活饮用水中常规检验指标的取样体积

| 指标分类     | 容器材质   | 保存方法                                   | 取样体积/L | 备注              |
|----------|--------|----------------------------------------|--------|-----------------|
| 一般理化     | 聚乙烯    | 冷藏                                     | 3~5    | —               |
| 挥发性酚与氰化物 | 玻璃     | 氢氧化钠, pH 值 $\geq 12$ , 如有游离余氯, 加亚砷酸钠去除 | 0.5~1  | —               |
| 金属       | 聚乙烯    | 硝酸, pH 值 $\leq 2$                      | 0.5~1  | —               |
| 汞        | 聚乙烯    | 硝酸(1+9, 含重铬酸钾 50g/L) 至 pH 值 $\leq 2$   | 0.2    | 用于冷原子吸收法测定      |
| 耗氧量      | 玻璃     | 每升水样加入 0.8mL 浓硫酸, 冷藏                   | 0.2    | —               |
| 有机物      | 玻璃     | 冷藏                                     | 0.2    | 水样应充满容器至溢流并密封保存 |
| 微生物      | 玻璃(灭菌) | 每 125mL 水样加入 0.1mg 硫代硫酸钠去除残留余氯         | 0.5    | —               |
| 放射性      | 聚乙烯    | —                                      | 3~5    | —               |

③非常规指标和有特殊要求指标的采样体积应根据检测方法的具体要求确定。

#### (7) 水样的过滤和离心分离

在采样时或采样后不久,用滤纸、滤膜或砂芯漏斗、玻璃纤维等过滤样品或将样品离心分离都可以除去其中的悬浮物、沉淀藻类及其他微生物。在分析时,过滤的目的主要是区分过滤态和不可过滤态,在滤器的选择上要注意可能的吸附损失。如测有机项目时,一般选用砂芯漏斗和玻璃纤维过滤,而在测定无机项目时,则常用  $0.45\mu\text{m}$  的滤膜过滤。

## 2. 水样的保存

### (1) 保存措施

①应根据测定指标选择适宜的保存方法,主要有冷藏、加入保存剂等。

②水样在  $4^\circ\text{C}$  冷藏保存,贮存于暗处。



### (2) 保存剂

①保存剂不能干扰待测物的测定，不能影响待测物的浓度。如果是液体，应校正体积变化。保存剂的纯度和等级应达到分析的要求。

②保存剂可预先加入采样容器中，也可在采样后立即加入。易变质的保存剂不能预先添加。

### (3) 保存条件

①水样的保存期限主要取决于待测物的浓度、化学组成和物理化学性质。

②水样的保存没有通用的原则。表 1-2 提供了常用的保存方法。由于水样的组分、浓度和性质不同，同样的保存条件不能保证适用于所有类型的样品，在采样前应根据样品的性质、组分和环境条件来选择适宜的保存方法和保存剂。

注：水样采集后应尽快测定。水温、pH 值、游离余氯等指标应在现场测定，其余项目的测定也应在规定时间内完成。

表 1-2 采样容器和水样的保存方法

| 项目                                      | 采样容器 | 保存方法                         | 保存时间 |
|-----------------------------------------|------|------------------------------|------|
| 浊度 <sup>a</sup>                         | G、P  | 冷藏                           | 12h  |
| 色度 <sup>a</sup>                         | G、P  | 冷藏                           | 12h  |
| pH 值 <sup>a</sup>                       | G、P  | 冷藏                           | 12h  |
| 电导 <sup>a</sup>                         | G、P  | —                            | 12h  |
| 碱度 <sup>b</sup>                         | G、P  | —                            | 12h  |
| 酸度 <sup>b</sup>                         | G、P  | —                            | 30d  |
| COD(化学需氧量)                              | G    | 每升水样加入 0.8mL 浓硫酸冷藏           | 24h  |
| DO <sup>a</sup> (溶解氧)                   | 溶解氧瓶 | 加入硫酸锰、碱性碘化钾叠氮化钠溶液，现场固定       | 24h  |
| BOD <sub>5</sub> <sup>b</sup> (五日生化需氧量) | 溶解氧瓶 | —                            | 12h  |
| TOC(总有机碳)                               | G    | 加硫酸，pH 值 ≤ 2                 | 7d   |
| F <sup>b</sup> (氟化物)                    | P    | —                            | 14d  |
| Cl <sup>b</sup> (氯化物)                   | G、P  | —                            | 28d  |
| Br <sup>b</sup> (溴化物)                   | G、P  | —                            | 14h  |
| I <sup>b</sup> (碘化物)                    | G    | 氢氧化钠，pH 值 = 2                | 14h  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-b</sup> (硫酸盐)    | G、P  | —                            | 28d  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (磷酸盐)     | G、P  | 氢氧化钠、硫酸调 pH 值 = 7，三氯甲烷 0.5 % | 7d   |
| 氨氮 <sup>b</sup>                         | G、P  | 每升水样加入 0.8mL 浓硫酸             | 24h  |
| NO <sub>2</sub> <sup>-b</sup> (亚硝酸盐)    | G、P  | 冷藏                           | 尽快测定 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-b</sup> (硝酸盐)     | G、P  | 每升水样加入 0.8mL 浓硫酸             | 24h  |



续表

| 项目                     | 采样容器        | 保存方法                                           | 保存时间 |
|------------------------|-------------|------------------------------------------------|------|
| 硫化物                    | G           | 每 100mL 水样加入 4 滴乙酸锌溶液和 1mL 氢氧化钠溶液, 暗处放置        | 7d   |
| 氰化物、挥发酚类 <sup>b</sup>  | G           | 氢氧化钠, pH 值 $\geq 12$ , 如有游离余氯, 加亚砷酸钠除去         | 24h  |
| B(硼)                   | P           | —                                              | 14d  |
| 一般金属                   | P           | 硝酸, pH 值 $\leq 2$                              | 14d  |
| Cr(铬)                  | G、P         | 氢氧化钠, pH 值 $= 7\sim 9$                         | 尽快测定 |
| As(砷)                  | G、P         | 硫酸, 至 pH 值 $\leq 2$                            | 7d   |
| Ag(银)                  | G、P<br>(棕色) | 硝酸, 至 pH 值 $\leq 2$                            | 14d  |
| Hg(汞)                  | G、P         | 硝酸(1+9, 含重铬酸钾 50g/L), 至 pH 值 $\leq 2$          | 30d  |
| 卤代烃类 <sup>b</sup>      | G           | 现场处理后冷藏                                        | 4h   |
| 苯并(a)芘 <sup>b</sup>    | G           | —                                              | 尽快测定 |
| 油类                     | G(广口瓶)      | 加入盐酸至 pH 值 $\leq 2$                            | 7d   |
| 农药类 <sup>b</sup>       | G           | 加入抗坏血酸 0.01~0.02g 除去残留余氯                       | 24h  |
| 除草剂类 <sup>b</sup>      | G           | 加入抗坏血酸 0.01~0.02g 除去残留余氯                       | 24h  |
| 邻苯二甲酸酯类 <sup>b</sup>   | G           | 加入抗坏血酸 0.01~0.02g 除去残留余氯                       | 24h  |
| 挥发性有机物 <sup>b</sup>    | G           | 用盐酸调至 pH 值 $\leq 2$ , 加入抗坏血酸 0.01~0.02g 除去残留余氯 | 12h  |
| 甲醛、乙醛、丙烯醛 <sup>b</sup> | G           | 每升水样加入 1mL 浓硫酸                                 | 24h  |
| 放射性物质                  | P           | —                                              | 5d   |
| 微生物 <sup>b</sup>       | G(灭菌)       | 每 125mL 水样加入 0.1mg 硫代硫酸钠除去残留余氯                 | 4h   |
| 生物 <sup>b</sup>        | G、P         | 不能现场测定时用甲醛固定                                   | 12h  |

注: a 表示应现场测定; b 表示应低温(0~4℃)避光保存。G 为硬质玻璃瓶; P 为聚乙烯瓶(桶)。

### 3. 样品管理和运输

#### (1) 样品管理

①除用于现场测定的样品外, 大部分水样都需要运回实验室进行分析。在水样的运输和实验室管理过程中应保证其性质稳定、完整、不被污染、损坏和丢失。

②现场测试样品: 应严格记录现场检测结果并妥善保管。

③实验室测试样品: 应认真填写采样记录或标签, 并粘贴在采样容器上, 注明水样编号、采样者、日期、时间及地点等相关信息。在采样时还应记录所有野外调查及采样情况, 包括采样目的、采样地点、样品种类、编号、数量、样品保存方法及采样时的气候条件等。



## (2) 样品运输

①水样采集后应立即送回实验室, 根据采样点的地理位置和各项项目的最长可保存时间选用适当的运输方式, 在现场采样工作开始之前就应安排好运输工作, 以防延误。

②样品装运前应逐一与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对, 核对无误后分类装箱。

③塑料容器要塞紧内塞, 拧紧外盖, 贴好密封带; 玻璃瓶要塞紧磨口塞, 并用细绳将瓶塞与瓶颈拴紧, 或用封口胶、石蜡封口。待测油类的水样不能用石蜡封口。

④需要冷藏的样品, 应配备专门的隔热容器, 并放入制冷剂。

⑤冬季应采取保温措施, 以防样品瓶冻裂。

⑥为防止样品在运输过程中因震荡、碰撞而导致损失或污染, 最好将样品装箱运输。装运用的箱和盖都需要用泡沫塑料或瓦楞纸板作衬里或隔板, 并使箱盖适度压住样品瓶。

⑦样品箱应有“切勿倒置”和“易碎物品”的明显标志。

## 4. 水样采集的质量控制

### (1) 质量控制的目的

水样采集的质量控制的目的是检验采样过程质量, 是防止样品采集过程中水样受到污染或发生变质的措施。

### (2) 现场空白

①现场空白是指在采样现场以纯水作样品, 按照测定项目的采样方法和要求, 与样品相同条件下装瓶、保存、运输, 直至送交实验室分析。

②通过将现场空白与实验室内空白测定结果相对照, 掌握采样过程中操作步骤和环境条件对样品质量的影响。

③现场空白所用的纯水要用洁净的专用容器盛放, 由采样人员带到采样现场, 运输过程中应注意防止污染。

### (3) 运输空白

①运输空白是以纯水作样品, 从实验室到采样现场又返回实验室。运输空白可用来测定样品运输、现场处理和贮存期间或由容器带来的可能污染。

②每批样品至少有一个运输空白。

### (4) 现场平行样

①现场平行样是指在同等采样条件下, 采集平行双样送实验室分析, 测定结果可反映采样与实验室测定的精密度。当实验室精密度受控时, 主要反映采样过程的精密度变化状况。

②现场平行样要注意控制采样操作规程和条件的一致。对水质中非均相物质或分布不均匀的污染物, 在样品灌装时摇动采样器, 使样品保持均匀。

③现场平行样占样品总量的 10 % 以上, 一般每批样品至少采集两组平行样。

### (5) 现场加标样或质控样

①现场加标样是取一组现场平行样, 将实验室配置的一定浓度的被测物质的标准溶液, 等量加入其中一份已知体积的水样中, 另一份不加标样, 然后按样品要求进行处理, 送实验室分析。将测定结果与实验室加标样对比, 掌握测定对象在采样、运输过程中的准



确度变化情况。现场加标除加标在采样现场进行外，其他要求应与实验室加标样相一致。现场使用的标准溶液与实验室使用的为同一标准溶液。

②现场质控样是指将标准样与样品基体组分接近的标准控制样带到采样现场，按样品要求处理后与样品一起送实验室分析。

③现场加标样或质控样的数量，一般控制在样品总量的 10 % 左右，每批样品不少于 2 个。

## 5. 思考与讨论

- ①如何选择采样容器？
- ②如何清洗采样容器？
- ③水样采集后应如何保存？
- ④如何做好水样采集的质量控制工作？

## 课题二 水中 pH 值的测定

### 1. 概述

饮用水的酸碱性在化学上以 pH 值表示, pH 值=7 为中性, pH 值<7 为酸性, pH 值>7 为碱性。我国国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定, 城镇生活饮用水的 pH 值应为 6.5~8.5, 农村生活饮用水的 pH 值应为 6.5~9.5, 此标准为常规限值指标。

pH 值测定是水化学中最重要、最常见的检验项目之一。其定义为水中氢离子活度的负对数。水体的 pH 值受水温的影响, 测定时在确定的温度下进行或进行温度校正。

$$\text{pH 值} = -\lg[\text{H}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

pH 值测定方法有 pH 值试纸法、比色法和电位法。水或溶液中 pH 值测定, 目前多采用电位法, 此法使用范围广, 水中的浊度、颜色、胶体物质、氧化剂、还原剂及含盐量均不干扰其测定, 准确度高。本书主要介绍电位法。

### 2. 基本原理

电位法测定 pH 值是以玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极组成电池。在 25℃理想条件下, 氢离子活度变化 10 倍, 使电动势偏移 59.16mV。许多 pH 计上有温度补偿装置, 以便校正温度差异, 用于常规水样检测可准确至 0.1pH。较精密的仪器可准确至 0.01pH。为了提高测定的准确度, 校准仪器时选用的标准缓冲溶液的 pH 值应与水样的 pH 值接近。

### 3. 实验方法

#### (1) 准备工作

①仪器: PHS-25S 型酸度计; 复合玻璃电极一支, 与 PHS-25S 型酸度计配合使用; 50mL 塑料烧杯 4 只。

#### ②试剂。

a. 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液。称取 10.20g 在 105℃下烘干 2h 的苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 溶于纯水中, 并稀释至 1000mL, 此溶液的 pH 值在 20℃时为 4.00。

b. 混合磷酸盐标准缓冲溶液。称取 3.40g 在 105℃烘干 2h 的磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 和 3.55g 的磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 溶于纯水中, 并稀释至 1000mL, 此溶液的 pH 值在 20℃时为 6.88。

c. 四硼酸钠标准缓冲溶液。称取 8.31g 四硼酸钠 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于纯水中, 并稀释至 1000mL, 此溶液的 pH 值在 20℃时为 9.22。

pH 标准缓冲溶液在不同温度时的 pH 值见表 1-3。





表 1-3

pH 标准缓冲溶液在不同温度时的 pH 值

| 温度/℃ | 标准缓冲溶液的 pH 值 |             |            |
|------|--------------|-------------|------------|
|      | 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液 | 混合磷酸盐标准缓冲溶液 | 四硼酸钠标准缓冲溶液 |
| 0    | 4.00         | 6.98        | 9.46       |
| 5    | 4.00         | 6.95        | 9.40       |
| 10   | 4.00         | 6.92        | 9.33       |
| 15   | 4.00         | 6.90        | 9.18       |
| 20   | 4.00         | 6.88        | 9.22       |
| 25   | 4.01         | 6.86        | 9.18       |
| 30   | 4.02         | 6.85        | 9.14       |
| 35   | 4.02         | 6.84        | 9.10       |
| 40   | 4.04         | 6.84        | 9.07       |

注：配制上述标准缓冲溶液所用纯水均为新煮沸并放冷的蒸馏水。配成的溶液应储存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定 1~2 个月。

## (2) 测定步骤

①pH 复合电极在使用前应放入 3.0mol/L KCl 溶液中浸泡 24h 以上。

②打开仪器预热 30min。将 pH 复合电极夹在电极架上，接上电极导线。用蒸馏水清洗电极要插入溶液的部分，并用滤纸吸干电极外壁上的水。将仪器选择键按至“pH”的位置。

③按“温度”键，使仪器进入溶液温度调节状态（此时温度单位℃指示灯闪亮），按“△”键或“▽”键调节温度显示数值上升或下降，使温度显示值和溶液温度一致（溶液温度用温度计测量），然后按“确认”键，仪器确认溶液温度值后回到 pH 值测量状态。

④pH 定位：选用一种与被测水样 pH 值接近的缓冲溶液重复定位 1~2 次，当水样 pH 值<7.0 时，使用苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液定位，以四硼酸钠或混合磷酸盐标准缓冲溶液复定位；如果水样 pH 值>7.0，则用四硼酸钠标准缓冲溶液定位，以苯二甲酸氢钾或混合磷酸盐标准缓冲溶液复定位。

定位时，先用第一种标准缓冲溶液清洗电极和塑料烧杯 1~2 次，电极用滤纸吸干后浸入装有第一种标准缓冲溶液烧杯中，并轻摇烧杯，按“标定”键，此时显示实测的 mV 值，待读数稳定后按“确认”键（此时显示实测的 mV 值对应的该温度下标准缓冲溶液的标称值），按“△”键或“▽”键调节显示值上升或下降，使显示值和该温度下已知标称值一致，然后再按“确认”键，仪器转入“斜率”标定状态。

在仪器“斜率”标定状态下，将清洗擦干后的电极浸入第二种标准缓冲溶液中，此时显示实测的 mV 值，待读数稳定后按“确认”键（此时显示实测的 mV 值对应该温度下标准缓冲溶液的标称值），按“△”键或“▽”键调节显示值上升或下降，使显示值和该温度下已知标称值一致，然后再按“确认”键，仪器自动进入 pH 值测量状态。

⑤用洗瓶以纯水缓缓淋洗电极数次，再以水样淋洗 6~8 次，然后浸入水样中，1min