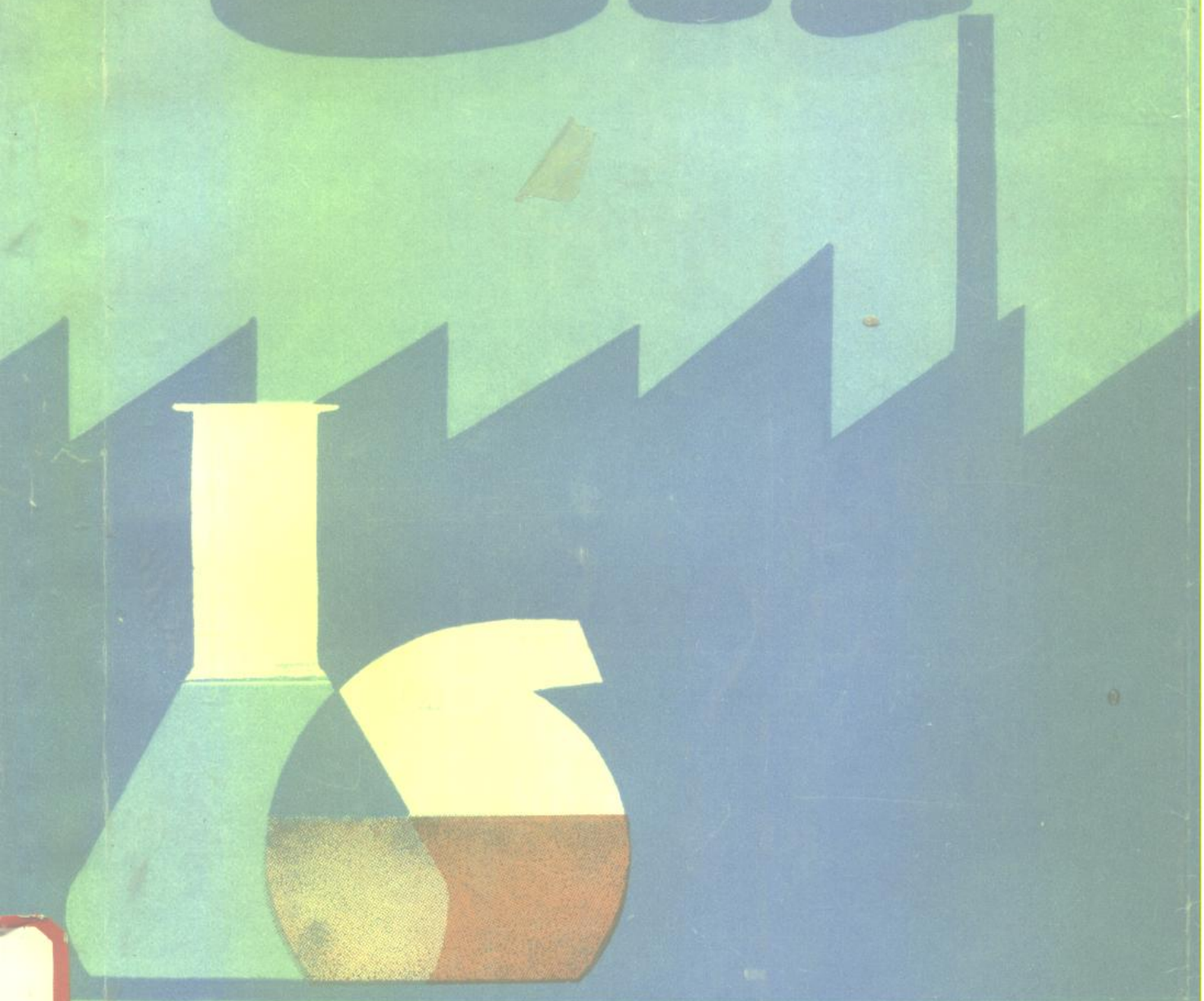


环境监测实验

陈若曦 陈青萍 李振滨 韦 茹 编著



同济大学出版社

环 境 监 测 实 验

陈若瞰 陈青萍 编著
李振滨 韦 茹

同济大学出版社

(沪)新登字204号

内 容 提 要

环境监测实验,主要由环境监测实验室基础、水质监测、空气监测、土壤监测四部分构成,分述实验室的基本设备、试剂及试剂要求;分析操作方法与分析质量要求;水、空气、土壤的样品采集、保存和各个监测项目的测定实验。可供环境工程专业实验课教学使用,亦可作为监测工作者的参考书。

责任编辑 王 利

封面设计 王肖生

环境监测实验

陈若愚 陈青萍

王振滨 韦 茹 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路1239号)

新华书店上海发行所发行

常熟文化印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 12.5 字数: 320千字

1993年11月第1版 1993年11月第1次印刷

印数: 1—2,000 定价: 6.30元

ISBN7-5608-1270-8/X·13

前 言

“环境监测”课程教学中,实验是一个重要的环节。为了适应这一教学特点的需要,我们在多届使用的自编实验讲义的基础上进行了修改和充实,编写了这本《环境监测实验》。本书可供环境工程专业实验教学使用,亦可作为环境监测工作者的参考用书。

本书共分四章:环境监测实验室基础、水质监测、空气监测、土壤监测。参加编写人员的分工是:第一章陈青萍、韦茹;第二章陈若曦、陈青萍;第三章李振滨;第四章韦茹。附录由李振滨选编。

本书经同济大学黄伟星高级工程师主审,在编写过程中,得到了中国纺织大学奚旦立教授和同济大学许建华教授的指教,同时还得到了同济大学环境工程学院朱爱莲、周政康、徐威毅同志的大力帮助,在此一并致谢。由于编者水平有限,错误与不足之处在所难免,恳切希望读者提出批评、指正。

编 者

目 录

第一章 环境监测实验室基础

§ 1-1 实验室用水	1
§ 1-2 玻璃器皿的洗涤	5
§ 1-3 化学试剂	6
§ 1-4 常用坩埚和研钵	8
§ 1-5 常用滤纸和滤器	11
§ 1-6 常用干燥剂	12
§ 1-7 实验室质量保证	13
§ 1-8 实验室安全	18

第二章 水质监测

§ 2-1 水样的采集	21
§ 2-2 水样的保存	24
§ 2-3 实验部分	26
实验一 浊度的测定	26
实验二 色度的测定	28
实验三 酸度和碱度的测定	30
实验四 总硬度的测定	35
实验五 pH 值的测定	37
实验六 电导率的测定	39
实验七 高锰酸盐指数的测定	41
实验八 化学需氧量(COD _{Cr})的测定	44
实验九 溶解氧(DO)的测定	47
实验十 五日生化需氧量(BOD ₅)的测定	50
实验十一 总有机碳(TOC)的测定	55
实验十二 铜、锌的测定	57
实验十三 氨氮的测定	59
实验十四 亚硝酸盐氮的测定	61
实验十五 硝酸盐氮的测定	64
实验十六 凯氏氮的测定	67
实验十七 氟化物的测定	69
实验十八 氯化物的测定	72
实验十九 硫化物的测定	74
实验二十 硫酸盐的测定	76
实验二十一 氰化物的测定	77

实验二十二	总磷的测定	81
实验二十三	余氯的测定	83
实验二十四	挥发酚类的测定	85
实验二十五	油的测定	88
实验二十六	苯系物的测定	90
实验二十七	挥发性卤代烃的测定	92
实验二十八	阴离子洗涤剂的测定	95

第三章 空气监测

§ 3-1	空气采样方法	99
§ 3-2	标准气体的配制方法	107
§ 3-3	实验部分	114
实验一	二氧化硫的测定	114
实验二	氮氧化物的测定	119
实验三	光化学氧化剂的测定	123
实验四	硫化氢的测定	126
实验五	总烃及非甲烷烃的测定	129
实验六	总悬浮颗粒物的测定	133

第四章 土壤监测

§ 4-1	样品的采集和预处理	135
§ 4-2	实验部分	138
实验一	铅、镉的测定	138
实验二	铬的测定	141
实验三	汞的测定	144
实验四	砷的测定	148
实验五	六六六的测定	151

附录 I 常用的化学常数

表 I-1	弱酸、弱碱在水中的离解常数	156
表 I-2	微溶化合物的溶度积	159
表 I-3	络合物的稳定常数	159
表 I-4	羧基络合剂类络合物的稳定常数	163
表 I-5	标准电极电位	165

附录 II 原子量及主要试剂分子量

表 II-1	一些元素的国际相对原子量	169
表 II-2	主要试剂分子量及基本单元的量	170

附录Ⅲ 中华人民共和国国家标准(摘编)

(一) 生活饮用水卫生标准(GB5749-85).....	175
(二) 地面水环境质量标准(GB3838-88).....	176
(三) 海水水质标准(GB3097-82).....	178
(四) 污水综合排放标准(GB8978-88).....	179
(五) 大气环境质量标准(GB3095-82).....	190
(六) 居住区大气中有害物质最高容许浓度(TJ 36-79).....	191

第一章 环境监测实验室基础

§ 1-1 实验室用水

(一) 普通纯水

1. 纯水质量标准

水是最常用的溶剂,配制试剂、标准溶液、洗涤均需大量使用。它的质量对分析结果有着广泛的和根本的影响,对于不同用途,应使用不同质量的水。表 1-1 给出纯水的级别及标准。

表 1-1 ASTM 的纯水标准

指 标	I	II	III	IV
可溶性物质mg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<2.0
电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}(25^\circ\text{C})$	<0.06	<1.0	<1.0	<5.0
电阻率 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}(25^\circ\text{C})$	>16.66	>1.0	>1.0	>0.20
pH (25 $^\circ\text{C}$)	6.8—7.2	6.8—7.2	6.5—7.5	5.0—8.0
KMnO_4 呈色持续时间(min) (最小)	>90	>60	>10	>10

表中 KMnO_4 呈色持续时间是指用这种水配制 $C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.01\text{mol/L}$ 溶液的呈色持续时间,它反映水中还原性杂质含量的多少。

在制备痕量元素测定用的标准水样时,最好使用相当于 ASTM-I 级的纯水;制备微量元素测定用的标准水样,使用 ASTM-II 级的纯水。

2. 纯水的制备

纯水的制备是将原水中可溶性和非可溶性杂质全部除去的水处理方法。制备纯水的方法很多,通常多用蒸馏法、离子交换法、电渗析法。

(1) 蒸馏法 以蒸馏法制备的纯水常称为蒸馏水,水中常含可溶性气体和挥发性物质。

蒸馏水的质量因蒸馏器的材料与结构的不同而异。制造蒸馏器的材料通常有金属、化学玻璃和石英玻璃三种。下面分别介绍几种不同蒸馏器及其蒸馏水:

① 金属蒸馏器:金属蒸馏器内壁为纯铜、黄铜、青铜,也有镀纯锡的。这种蒸馏所得水含有微量金属杂质,如含 Cu^{2+} 约 10—200 ppm,电阻率为 30—100 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}(25^\circ\text{C})$,只适用于清洗容器和配制一般试液。

② 玻璃蒸馏器:玻璃蒸馏器由含低碱高硼硅酸盐的“硬质玻璃”制成,含二氧化硅约 80%,经蒸馏所得的水中含痕量金属,如含 5ppb Cu^{2+} ,还可能有微量玻璃溶出物如硼、砷等。其电阻率约 100—200 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。适用于配制一般定量分析试液,不宜用以配制分析重金属或痕量非金属试液。

③ 石英蒸馏器：石英蒸馏器含二氧化硅 99.9% 以上。所得蒸馏水仅含痕量金属杂质，不含玻璃溶出物。电阻率约为 20—300 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。特别适用于配制对痕量非金属进行分析的试液。

④ 亚沸蒸馏器：它是由石英制成的自动补液蒸馏装置(见图 1-1)。其热源功率很小，使水在沸点以下缓慢蒸发，故而不存在雾滴污染问题。所得蒸馏水几乎不含金属杂质(超痕量)。适用于配制除可溶性气体和挥发性物质以外的各种物质的痕量分析用试液。亚沸蒸馏

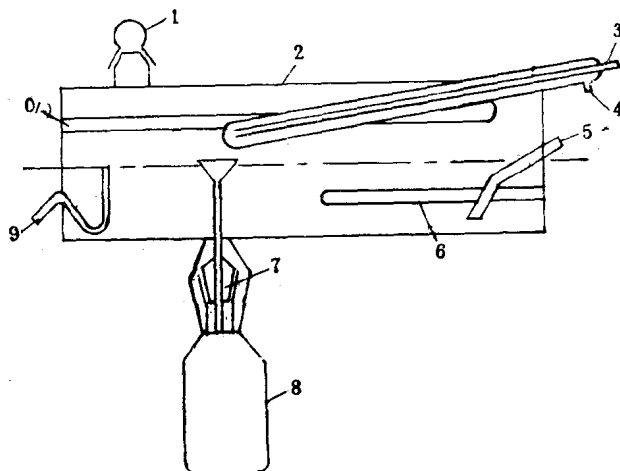


图 1-1 亚沸蒸馏器(石英、全磨口)

1—清洗时加液口；2—壳体；3—冷凝水出口；4—冷凝水进口；5—一次蒸馏液入口；6—测温口；
7—二次蒸馏液收集口；8—二次蒸馏液收集瓶；9—一次蒸馏液溢口；10—电热丝管

器常作为最终的纯水器与其他纯水装置(如离子交换纯水器等)联用，所得纯水的电阻率高达 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。但应注意保存，一旦接触空气，在 5min 迅速降至约 $2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

另外，一次蒸馏的效果较差，有时需要多次蒸馏。例如第一次蒸馏时加入几滴硫酸，除去重金属；第二次蒸馏时加少许碱溶液，中和可能存在的酸；第三次蒸馏时不加入酸或碱。

各种纯化法制得的纯水中，所含几种痕量元素的量，如表 1-2 所示。

表 1-2 水的各种纯化法的比较

纯 化 方 法	痕量元素含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)			
	Cu	Zn	Mn	Mo
1. 铜制蒸馏器(内壁为锡)蒸馏	0.01	0.002	0.001	0.002
2. 上述的蒸馏水用硬质玻璃(Pyrex)蒸馏器蒸馏一次	0.001	0.00012	0.0002	0.000002
3. 同上，蒸馏二次	0.0005	0.00004	0.0001	0.000001
4. 同上，蒸馏三次	0.0004	0.00004	0.0001	0.000001
5. 硬质玻璃(Pyrex)蒸馏器蒸馏一次	0.0016	0		
6. 耶纳(Jena)玻璃蒸馏器蒸馏一次	0.0001	0.003		
7. Amberlite IR-100树脂处理一次	0.0035	0		

(2) 离子交换法 以离子交换法制备的水称为去离子水或无离子水。水中不能完全除去有机物和非电解质，因此较适用于配制痕量金属分析用的试液，而不适用于配制有机分析试液。

在实际工作中,常将离子交换法和蒸馏法联用,即将离子交换水再蒸馏一次或以蒸馏水代替原水进行离子交换处理,这样就可以得到既无电解质又无微生物及热原质等杂质的纯水。

(3) 电渗析法 一般采用电渗析法可制取电阻率为 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (18°C) 的纯水。它比离子交换法有设备和操作管理简单、不需酸碱再生使用的优点,实用价值较大。其缺点是在水的纯度提高后,水的导电率就逐渐降低,如继续增高电压,就会迫使水分子电离为 H^+ 和 OH^- 离子,使得大量的电耗在水的电离上,水质却提高得很少。因此,目前也有将电渗析法和离子交换法结合起来制备纯水的方法,即先用电渗析法把水中大量离子除去后,再用离子交换法除去少量离子,这样制得的纯水(已达 $5 \times 10^8 - 10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$),不仅纯度高,而且有如下优点:

- ① 不需将酸碱再生使用。
 - ② 易于设备化,易于搬迁,灵活性大。可以置于生产用水设备旁边,就地取纯水使用。
 - ③ 系统简单。
 - ④ 操作方便。
3. 纯水的检验

水质的检验方法较多,常用的方法主要有两种,电测法和化学分析法。光谱法和极谱法有时也用于水质的检验。

(1) 电测法 此法最简单,它是利用水中所含导电杂质与电阻率之间的关系,间接确定水质纯度的一种方法。在 25°C 时,以电导仪测得水中电阻率在 $5 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$ 以上者为去离子水:

(2) 化学分析法:

① pH 值的检查:用精密 pH 试纸进行检查,纯水的 pH 值见表 1-1。

② 阳离子定性检查:取纯水 10 mL 于试管中,加 3—5 滴氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液 (pH—10),加少许铬黑 T 粉状指示剂 [铬黑 T + 氯化钠 (1+100)],研磨混匀,搅拌待溶解后,如溶液呈天蓝色表示无阳离子存在,若呈紫红色表示有阳离子存在。

③ 氯离子的定性检查:取纯水 10 mL 于试管中,加入 2—3 滴 (1+1) 硝酸,2—3 滴 0.1 mol/L 硝酸银溶液,混匀,无白色混浊出现即表示无氯离子存在。

④ 可溶性硅的定性检查:取纯水 10 mL 于试管中,加入 15 滴 1% 钼酸铵溶液,加入 8 滴草酸-硫酸混合酸 (4% 草酸和 4 mol/L 的硫酸,按 1+3 比例混合),摇匀。放置 10 min,加 5 滴 1% 硫酸亚铁铵溶液 (硫酸亚铁铵溶液要新配制的),摇匀。如溶液呈蓝色,则表示有可溶性硅,如不呈蓝色,可认为无可溶性硅。

由于化学分析法过程比较复杂,操作麻烦,分析时间较长等缺点,因而一般都采用电测法,只有在无电导仪的情况下再采用化学分析法。

4. 纯水的贮存

制备好的纯水要妥为保存,不要暴露于空气中,否则由于空气中二氧化碳、氨、尘埃以及其他杂质的污染而使水质下降。由于非电解质无适当的检验方法,因此可用水中金属离子的变化来观察其污染情况,表 1-3 中列出纯水在不同容器中贮存 2 周后其金属离子含量的变化情况。因纯水贮存在硬质或涂石蜡的玻璃瓶中都会使金属离子含量增加,故宜贮存于聚乙烯容器中或衬有聚乙烯膜的瓶中为妥,最好是贮存于石英或高纯聚四氟乙烯容器中。

表 1-3 金属离子含量的变化

水 样	贮存容器	金属离子含量($\mu\text{g/L}$)				
		Al	Fe	Cu	Pb	Zn
蒸馏水再经硬质玻璃蒸馏器重蒸馏		16.2	0.9	0.5	0.9	1.4
蒸馏水再经硬质玻璃蒸馏器重蒸馏	贮存于硬质玻璃瓶中经2周后	10.2	4.5	1.2	3.0	4.6
蒸馏水再经硬质玻璃蒸馏器重蒸馏	贮存于涂石蜡玻璃瓶中经2周后	15.0	10.5	1.4	4.1	5.6
蒸馏水再通过离子交换树脂混合床处理		1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
蒸馏水再通过离子交换树脂混合床处理	贮存于聚乙烯容器中经2周后	1.3	1.5	0.6	1.5	1.5

(二)特殊要求的纯水

在分析某些指标时,对分析过程中所用纯水中的这些指标含量愈低愈好,这就提出某些特殊要求的蒸馏水以及制取方法。

1. 无氯水

加入亚硫酸钠等还原剂将自来水中的余氯还原为氯离子(以DPD检查不显色),继用附有缓冲球的全玻璃蒸馏器(以下各项中的蒸馏均同此)进行蒸馏制取。

DPD,即N-二乙基-对苯二胺(N,N-diethyl-p-phenylene-diamine)。

2. 无氨水

向水中加入硫酸使其pH值 <2 ,并使水中各种形态的氨或胺最终都变成不挥发的盐类,收集馏出液即得(注意避免实验室内空气中含有氨而重新污染,应在无氨气的实验室进行蒸馏)。

3. 无二氧化碳水

(1) 煮沸法:将蒸馏水或去离子水煮沸至少10 min(水多时),或使水量蒸发10%以上(水少时),加盖放冷即得。

(2) 曝气法:将惰性气体或纯氮通入蒸馏水或去离子水至饱和即得。

制得的无二氧化碳水应贮存于一个附有碱石灰管的橡皮塞盖严的瓶中。

4. 无砷水

一般蒸馏水或去离子水都能达到基本无砷的要求。应注意避免使用软质玻璃(钠钙玻璃)制成的蒸馏器、树脂管和贮水瓶。进行痕量砷的分析时,须使用石英蒸馏器或聚乙烯的树脂管和贮水桶。

5. 无铅(无重金属)水

用氢型强酸性阳离子交换树脂处理原水即得。注意贮水器应预先作无铅处理,用6mol/L硝酸溶液浸泡过夜后,用无铅水洗净。

6. 无酚水

(1) 加碱蒸馏法:向水中加入氢氧化钠至pH >11 ,使水中酚生成不挥发的酚钠后进行蒸馏制得(或可同时加入少量高锰酸钾溶液使水呈紫红色,再行蒸馏)。

(2) 活性炭吸附法:将粒状活性炭加热至150—170℃烘烤2h以上进行活化,放入干燥

器内冷却至室温后,装入预先盛有少量水(避免炭粒间存留气泡)的层析柱中,使蒸馏水或去离子水缓慢通过柱床,按柱容量大小调节其流速,一般以每分钟不超过 100 mL 为宜。开始流出的水(略多于装柱时预先加入的水量)须再次返回柱中,然后正式收集。此柱所能净化的水量,一般约为所用炭粒表观容积的 1000 倍。

7. 不含有机物的蒸馏水

加入少量高锰酸钾的碱性溶液于水中使呈红紫色,再行蒸馏即得(在整个蒸馏过程中水应始终保持红紫色,否则应随时补加高锰酸钾)。

§ 1-2 玻璃器皿的洗涤

玻璃器皿的清洁与否直接影响实验结果的准确性与精密度,因此,必须十分重视玻璃仪器的清洗工作。

实验室中所用的玻璃器皿必须是洁净的,洁净的玻璃器皿在用水洗过后,内壁应留下一层均匀的水膜,不挂有水珠。不同的玻璃器皿洗涤的方法不同,同时也要根据器皿被污染的情况选择适当的洗涤剂。

(一) 洁净剂及使用范围

最常用的洁净剂是肥皂、肥皂液、洗衣粉、去污粉、洗液、有机溶剂等。肥皂、肥皂液、洗衣粉、去污粉用于用刷子直接刷洗的仪器,如烧杯、锥形瓶、试剂瓶、试管等。

洗液多用于不使用刷子洗刷的仪器,如滴定管、移液管、容量瓶、比色管、量筒等刻度仪器或特殊形状的仪器等。

有机溶剂是针对污物属于某一种类型油腻性,而借助有机溶剂能溶解油脂的作用洗除之,或借助某种有机溶剂能与水混合而又挥发快的特殊性,冲洗一下带水的仪器将水洗去。如甲苯、二甲苯、汽油等可以洗油垢。酒精、乙醚、丙酮可以冲洗刚洗净而带水的仪器。

(二) 洗涤液的制备及使用注意事项

1. 强酸性氧化剂洗液

它是用 $K_2Cr_2O_7$ 和浓 H_2SO_4 配制,浓度一般为 3%—5%。

配制 5% 的洗液 400 mL: 取工业级 $K_2Cr_2O_7$ 20 g 置于 40 mL 水中加热溶解,冷却后,慢慢加入 360 mL 工业级浓 H_2SO_4 ,边加边搅拌,加完后,放冷,装瓶备用。这种洗液有很强的氧化能力,对玻璃器皿有极小的侵蚀作用,所以实验室内使用最广泛。使用时要切实注意不要溅到身上。洗液倒入要洗的仪器中,应使仪器内壁全浸洗后稍停一会再倒回洗液瓶。第一次用少量水冲洗刚浸过的仪器,废水不要倒在水池里和下水道里,应倒在废液缸中。六价铬对人体健康有害,所以在可能情况下,不要多用铬酸洗液。

2. 碱性洗液

常用的碱洗液有碳酸钠液(Na_2CO_3 即纯碱)、碳酸氢钠液($NaHCO_3$ 即小苏打)、磷酸钠液(Na_3PO_4 磷酸三钠)、磷酸氢二钠液(Na_2HPO_4),个别难洗的油污器皿也有用稀氢氧化钠液($NaOH$)的。以上稀碱洗液的浓度一般都在 5% 左右,碱洗液用于洗涤有油污物的仪器,用此洗液是采用长间时(24h 以上)浸泡法,或者浸煮法。

3. 有机溶剂

带有油脂性污物较多的器皿,如旋塞内孔、移液管尖头、滴定管尖头、滴管小瓶等可以用汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、三氯甲烷、乙醚等有机溶剂擦洗或浸泡。

(三)玻璃器皿的洗涤方法

1. 常规洗涤法

对于一般的玻璃仪器,应先用自来水冲洗 1—2 遍除去灰尘后,如用强酸性氧化剂洗涤时,应将水沥干,以免过多地耗费洗液的氧化能力。若用毛刷蘸取热肥皂液(洗涤剂或去污粉等)仔细刷净内外表面,尤其应注意容器磨砂部分。然后边用水冲,边刷洗至看不出有肥皂液时,用自来水冲洗 3—5 次,再用蒸馏水或去离子水充分冲洗 3 次。洗净的清洁玻璃仪器壁上应能被水均匀润湿(不挂水珠)。玻璃仪器经蒸馏水冲洗净后,残留的水分用指示剂或 pH 试纸检查应为中性。

洗涤时应按少量多次的原则用水冲洗,每次充分振荡后倾倒干净。凡能使用刷子刷洗的玻璃仪器,都应尽量用刷子蘸肥皂液进行洗刷,但不能用硬质刷子猛力擦洗容器内壁,因易使容器内壁表面毛糙,易吸附离子或其它杂质,影响测定结果或者造成污染而难以清洗。测定痕量金属元素后的仪器清洗后,应用稀硝酸浸泡 24h 左右,再用水洗干净。

2. 不便刷洗的玻璃仪器的洗涤法

可根据污垢的性质选择不同的洗涤液进行浸泡或共煮,再按常法用水冲净。

3. 水蒸气洗涤法

有的玻璃仪器,主要是成套的组合仪器,除按上述要求洗涤之外,还要安装起来用水蒸气蒸馏法洗涤一定的时间。如凯氏微量定氮仪,每次使用前应将整个装置连同接收瓶用热蒸气处理 5 min,以便去除装置中的空气和前次实验所遗留的沾污物,从而减少实验误差。

4. 特殊的清洁要求

在某些实验中对玻璃仪器有特殊的清洁要求,如分光光度计上的比色皿,用于测定有机物之后,应以有机溶剂洗涤,必要时可用硝酸浸洗。但要避免用重铬酸钾洗液洗涤,以免重铬酸盐附着在玻璃上。用酸浸后,先用水冲净,再以去离子水或蒸馏水洗净晾干,不宜在较高温度的烘箱中烘干。如应急使用而要除去比色皿内的水分时,可先用滤纸吸干大部分水分后,再用无水乙醇或丙酮洗涤除尽残存水分,晾干即可使用。参比池也应同样处理。

§ 1-3 化学试剂

(一)化学试剂的质量规格

化学试剂在分析监测实验中是不可缺少的物质,试剂的质量及选择恰当与否,将直接影响到分析监测结果的成败。因此,对从事分析监测的人员来说,应对试剂的性质、用途、配制方法等进行充分的了解,以免因试剂选择不当而影响分析监测的结果。

表 1-4 是我国化学试剂等级标志与某些国家化学试剂等级标志的对照表。

此外,还有一些特殊用途的所谓高纯试剂。例如,“色谱纯”试剂,是在最高灵敏度下以 10^{-10} 下无杂质峰来表示;“光谱纯”试剂,它是以光谱分析时出现的干扰谱线的数目强度大小来衡量的,它不能认为是化学分析的基准试剂,这点须特别注意;“放射化学纯”试剂,它是以

表 1-4 化学试剂等级对照表

质量次序		1	2	3	4	
我国化学试剂等级标志	级 别	一级品	二级品	三级品	四级品	
	中文标志	保证试剂	分析试剂	化学纯	化学用	生物试剂
		优级纯	分析纯	纯	实验试剂	
	符 号	G.R	A.R	C.P.P	L.R	B.R.C.R
	标签颜色	绿	红	蓝	棕色等	黄色等
德、美、英等国通用等级和符号		G.R	A.R	C.P		
前苏联等级和符号		化学纯 X, II	分析纯 II, IIA	纯		

放射性测定时出现干扰的核辐射强度来衡量的；“MOS”试剂，它是“金属-氧化物-半导体”试剂的简称，是电子工业专用的化学试剂，等等。

在环境样品分析监测中，一级品可用于配制标准溶液；二级品常用于配制定量分析中的普通试液，在通常情况下，未注明规格的试剂，均指分析纯试剂（即二级品）；三级品只能用于配制半定量或定性分析中的普通试液和清洁液等。

（二）试剂的提纯与精制

如一时找不到合格的分析试剂时，可将化学纯或实验试剂经重结晶或蒸馏等提纯试剂的方法进行纯化，以降低杂质的含量和提高试剂本身的含量百分率。

1. 蒸馏法

本法适用于提纯挥发性液体试剂，如盐酸、硝酸、氢氟酸、氢溴酸、高氯酸、氨水等无机酸和氯仿、四氯化碳、石油醚等多种有机溶剂。

2. 等温扩散法

本法适用于在常温下溶质强烈挥发的水溶液试剂，如盐酸、硝酸、氢氟酸、氨水等。此法设备简单，容易操作，所制得的产品纯度和浓度较高。缺点是产量小、耗时、耗酸较多。

此法常在玻璃干燥器中进行，将分别盛有试剂和吸收液（常为高纯水）的容器分放在隔板上下或同放在隔板上，密闭放置。

试剂和吸收液的比例按精制品所需浓度而定，试剂愈多而吸收液愈少，则精制品浓度愈高。如浓盐酸与纯水的比例为 3:1 时，则吸收液含氯化氢的最终浓度可高达 10mol/L，扩散时间依气温高低而定，大约 1—2 周。

3. 重结晶法

此法是纯化固体物质的重要方法之一。利用被提纯化合物及杂质在溶剂中，于不同温度时溶解度的不同以分离出杂质，从而达到纯化的目的。

4. 萃取法

本法适用于某些能在不同条件下，分别溶于互不相溶的两种溶剂中的试剂的精制。对有些试剂，可先配成试液，再用萃取法分离出其中的杂质以达到提纯的目的。

（1）萃取精制：用改变溶液酸碱性等条件，使溶质在两种溶剂间反复溶解、结晶而达到精制的目的。

萃 取 提 纯：某些试剂，如酒石酸钠、盐酸羟胺等，可在配成溶液后，用双硫脲的氯仿

溶液直接萃取,以除去某些金属杂质(注意:冷原子吸收法测定汞时,所用盐酸羟胺试剂不能用此法提纯,以免因试液中的残留氯仿吸收紫外线而导致分析误差)。

(3) 蒸发干燥:如将萃取液中的溶剂蒸发赶除,所得试剂可干燥后保存之。对热不稳定的试剂,应低温或真空低温干燥。如双硫脲可放真空干燥箱中,抽气减压并于50℃干燥。

5. 醇析法

本法适用于在其水溶液中加入乙醇时即析出结晶的试剂,如 EDTA- Na_2 、邻苯二甲酸氢钾、草酸等。

加醇沉淀是将试剂溶解于水中,使成为近饱和溶液,慢慢加入乙醇至沉淀开始明显析出。过滤,弃去最初析出的少量沉淀。再向滤液中加入一定量的乙醇进行沉淀,直至不再有沉淀析出为止。过滤,以少量乙醇分次洗涤沉淀,于适当温度下干燥。

对某些在乙醇中易溶的试剂(如联邻甲苯胺),则可向其乙醇溶液中加水,使析出沉淀,以进行提纯。

6. 其他方法

有些试剂可在配成试液后,分别采用电解法、层析法、离子交换法、活性炭吸附法等进行提纯。提纯后的试液可直接使用,或将溶剂分离后保存备用。

§ 1-4 常用坩埚和研钵

(一) 常用坩埚

1. 铂坩埚

铂是一种贵金属,熔点 1774℃,耐高温可达 1200℃,质软,易变形和受损。因此,使用时应十分小心。在任何情况下,铂器皿都不得用手揉捏,也不得用玻璃棒捣刮。

在常温下,铂的化学稳定性好,仅溶于水(或含有氯化物的硝酸),氯水和溴水。但含卤素和能析出因素的物质、盐酸和氧化剂(如 KClO_3 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 MnO_2 等)的混合物等,对铂器皿有侵蚀作用。

在高温(如加热、灼烧、或熔融等)时,铂较为活泼,易受侵蚀,因此使用时须注意。

(1) 铂在高温下能与大多数金属和一些非金属元素形成合金或化合物,因此,不能在铂器皿内灼烧或熔融金属;不能在铂器皿内灼烧或熔融在高温时易还原成相应金属和非金属的化合物(如 Pb、Sb、Bi、Sn、Ag、Hg、Cu 等金属化合物以及硫化物、磷和砷的化合物);不能直接在无石棉板或陶瓷板的电炉或电热板上加热或灼烧铂器皿(避免形成 Fe-Pt 合金);不能用普通坩埚钳夹取热的铂器皿。另外,组分不明的试样,不可使用铂器皿加热或熔融。

(2) 铂与常用酸不发生化学反应,但高温时会受到浓磷酸的腐蚀。浓盐酸、浓硫酸、氢氟酸在高温时对铂器皿均有侵蚀作用。另 KCl-HCl 、 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 溶液也有较显著侵蚀。

(3) 铂在高温时还受碱金属和钡的氧化物,氢氧化物、氰化物、硝酸盐和亚硝酸盐的侵蚀。如不能用 Li_2CO_3 作熔融剂。但 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 在铂器皿中使用是安全的。

(4) 铂在高温下遇还原性气体能形成脆性的碳化铂而破坏铂器皿。因此,铂器皿加热时不能与煤气灯的还原焰接触;滤纸在铂器皿中灼烧时,必须在低温和空气充足的情况下燃烧完全后,才能提高温度。另外,在高温下氢可以渗入铂内,并发生还原反应。因此最好用电炉加

热铂器皿,以避免明火焰中的氢。

最后,应注意保持铂器皿的清洁和光亮。使用过的铂器皿,通常用(1+1)HCl溶液煮沸清洗。如清洗不净,可用 $K_2S_2O_7$ 、 Na_2CO_3 或硼砂熔融。如仍有污点,则可用纱布包100目以上的细砂,加水润湿后,轻轻擦试,使铂器皿表面恢复正常的光泽。

2. 镍坩埚

镍的熔点 $1450^{\circ}C$,对碱性物质抗腐蚀能力很强,故常用作熔融样品(如铁合金、矿渣、粘土、耐火材料等)的容器。并较适用于 $NaOH$ 、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 以及 KNO_3 等碱性熔剂。但不适于 $KHSO_4$ 、 $NaHSO_4$ 、 $K_2S_2O_7$ 、 $Na_2S_2O_7$ 等酸性熔剂。

高温时,镍易被氧化,所以熔样温度一般不超过 $700^{\circ}C$,且不能用于灼烧沉淀。另外,镍坩埚不能熔融含硫的碱性硫化物样品,也不能熔融 Al 、 Zn 、 Pb 、 Sr 、 Hg 等金属盐以及硼砂等样品。新镍坩埚应先在马福炉中灼烧(低于 $700^{\circ}C$)成蓝紫色或灰黑色,除去表面油污,并使表面形成氧化膜,然后用稀盐酸(1+20)煮沸片刻,用水冲洗干净。

3. 铁坩埚

铁的熔点 $1535^{\circ}C$,价廉。其使用规则和镍坩埚基本相同。但铁坩埚在使用前,应按下法进行钝化处理:先用稀盐酸洗涤,后用细砂纸将坩埚擦净,用热水洗涤。然后将它置于稀 H_2SO_4 (5%)和稀 HNO_3 (1%)的混合液中浸泡数分钟,用水洗净,烘干后在 $300-400^{\circ}C$ 的马福炉中灼烧10 min。

4. 银坩埚

银的熔点 $960^{\circ}C$,但加热温度不能超过 $700^{\circ}C$ 。新的银坩埚需在 $300-400^{\circ}C$ 马福炉中灼烧后,以热的稀盐酸洗涤(不能用 HNO_3 和较浓 H_2SO_4)。

银坩埚适用于 $NaOH$ 熔剂,不适用于 Na_2CO_3 熔剂。也不适合熔融含硫样品。

5. 瓷坩埚

瓷坩埚的瓷成份相当于 $NaKO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 8.7 : 22$ 的比值。其内外壁均涂上了一层釉,一般组成为 SiO_2 73%, Al_2O_3 9%, CaO 11%和碱(Na_2O)等6%。其抗蚀性比玻璃器皿高。耐热可达 $1300^{\circ}C$ 。但它易被 $NaOH$ 、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 等碱性物质浸蚀,还易被氢氟酸和热磷酸溶液腐蚀。另外,还易带入大量硅。一般瓷坩埚适于熔融 $K_2S_2O_7$ 等酸性物质样品。

6. 石英坩埚

一般类型的石英玻璃约含99.8% SiO_2 ,主要杂质为 Na 、 Al 、 Fe 、 Mg 、 Ti 和 Sb ,所以在做这些元素的分析测定时,应尽量避免使用石英坩埚。石英质脆,易破。当熔融温度超过 $800^{\circ}C$ (石英可耐温 $1700^{\circ}C$)时,石英会变成不透明状态。因此,使用石英坩埚时应小心仔细,且熔融温度尽可能不要超过 $800^{\circ}C$ 。

另外,石英不能和氢氟酸和热磷酸接触,并且高温时,极易和强碱和碱金属的碳酸盐作用。它适用于 $K_2S_2O_7$ 、 $KHSO_4$ 熔融样品和用 $Na_2S_2O_3$ ($212^{\circ}C$ 焙干)熔剂处理样品。

7. 刚玉坩埚

刚玉坩埚是由多孔性熔融氧化铝制成,质坚而耐熔,耐高温(熔点 $2045^{\circ}C$),硬度大。

刚玉坩埚适于无水 Na_2CO_3 等一些弱碱性熔剂熔融样品,不适于 Na_2O_2 、 $NaOH$ 和酸性熔剂($K_2S_2O_7$ 等)熔融样品。

8. 聚四氟乙烯坩埚

聚四氟乙烯耐酸耐碱,不受氢氟酸侵蚀,所以主要用于氢氟酸溶样。聚四氟乙烯的另一大

优点是溶样时不带入金属杂质,且表面光滑耐磨,不易损坏,机械强度较好。但聚四氟乙烯的使用温度一般应控制在 200℃ 左右,最高不要超过 280℃(它可耐温近 400℃),否则它将分解出少量四氟乙烯,对人体有害。另外,它的热传导系数小,因此,用它蒸发液体时,消耗时间较玻璃器皿长。

表 1-5 是常用熔剂所适用的坩埚一览表。

表 1-5 常用熔剂所适用的坩埚

熔 剂 种 类	适 用 坩 埚						
	铂	铁	镍	银	镍	刚玉	石英
碳酸钠	-	+	+	-	-	-	-
碳酸氢钠	-	+	+	-	-	+	-
碳酸钠-碳酸钾(1+1)	-	+	+	-	-	-	-
碳酸钾-硝酸钾(6+0.5)	-	+	+	-	-	-	-
碳酸钠-硼酸钠(3+2)	-	-	-	-	+	+	+
碳酸钠-氧化镁(1+1)	-	+	+	-	-	-	+
碳酸钠-氧化锌(2+1)	-	+	+	-	+	-	+
碳酸钾-酒石酸钾(4+1)	-	-	-	-	+	+	-
过氧化钠	-	+	+	-	-	-	-
过氧化钠-碳酸钠(5+1)	-	+	+	+	-	-	-
过氧化钠-碳酸钠(2+1)	-	+	+	+	-	-	-
氢氧化钠(钾)	-	+	+	+	-	-	-
氢氧化钠(钾)-硝酸钠(钾)(6+0.5)	-	+	+	+	-	-	-
碳酸钠-硫磺(1-1)	-	-	-	-	-	+	+
碳酸钠-硫磺(1.5+1)	-	-	-	-	-	-	+
碳酸氢钾	-	-	-	-	-	-	+
焦硫酸钾	+	-	-	-	-	-	+
焦硫酸钾	+	-	-	-	-	-	+
焦硫-酸钾氟化氢钾(10+1)	+	-	-	-	-	-	-
氧化硼	-	-	-	-	-	-	-
硫代硫酸钠(2+2℃烘干)	-	-	-	-	+	-	-

注: (1) 表中“+”表示可以使用,“-”不宜使用

(2) 碳酸钠与碳酸钾均为无水。

(二) 研 钵

常用的研钵有玻璃研钵、瓷研钵、和玛瑙研钵等。使用在应根据存在的杂质及其对分析工作的影响加以选用。比如,含强碱性物质的样品不应用玻璃研钵。另外,玻璃研钵、瓷研钵研出的样品粒度较粗。