



高等院校“十三五”规划教材

XINBIAN
FENXIHUAXUE

新编 分析化学



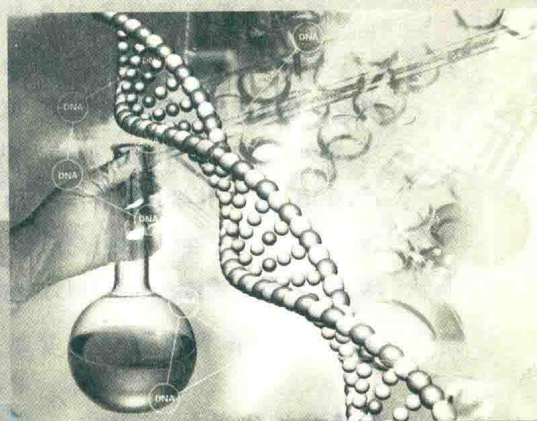
李保会◎主编

北京工业大学出版社

高等院校“十三五”规划教材

XINBIAN
FENXIHUAXUE

新编 分析化学



主 编◎李保会

副主编◎赵 鹏

高慧颖

郭天祥

北京工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新编分析化学 / 李宝会主编. —北京: 北京工业大学出版社, 2017. 11

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5639-5829-0

I. ①新… II. ①李… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 303858 号

内 容 简 介

全书分为三篇。其中第一篇为化学分析篇,介绍了误差及数据处理、酸碱滴定、配合滴定、氧化还原滴定以及沉淀滴定等相关内容。第二篇为仪器分析篇,主要介绍了气相色谱法、液相色谱法、电位分析法、紫外可见吸收光谱法、红外光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法等内容。第三篇为在线分析篇,介绍了电厂化学仪表的作用、电导式在线仪表、电位式在线仪表、电流式在线仪表以及光学式在线仪表等内容。对于在线仪表部分,鉴于目前电路部分普遍采用了集成电路,电路维修已经变得可有可无,本着“轻电路、重传感”的原则,对在线仪表的电路部分做了适当的删减。

新编分析化学

李宝会 主编 副主编 赵 鹏 高慧颖 郭天祥

出版发行:北京工业大学出版社

地 址:北京市朝阳区平乐园 100 号

邮 编:100044

经 销:全国各地新华书店

印 刷:北京市彩虹印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:26

字 数:582 千字

版 次:2017 年 12 月第 1 版

印 次:2017 年 12 月第 1 次

定 价:59.80 元

前 言

新编分析化学是关于测量和表征的科学,被誉为现代科学技术的眼睛,在现代科研和生产中扮演着重要的角色。目前我国电力工业迅速发展,高参数大容量机组所占比例越来越大,相应地对水质和蒸汽品质都有不同程度的提高。为了完成这个目标,则需要建立更灵敏、更高效的分析方法。此外,电厂的水处理、油品的监督以及核电站硼的监测等,也都离不开分析化学。

虽然分析化学包含测量与表征两部分,且表征在分析化学中的地位也越来越重要;但作为面向本科生的学习用书,本书以测量为主,同时对红外、质谱等广谱性表征手段做了简单介绍。

全书分为三篇。其中第一篇为化学分析部分,介绍了误差及数据处理、滴定分析概述、酸碱滴定法、配合滴定法、氧化还原滴定法以及沉淀滴定法等相关内容。第二篇为仪器分析部分(离线),主要介绍了色谱原理、气相色谱法、液相色谱法、电位分析法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法等内容。第三篇为仪器分析部分(在线),介绍了电厂化学仪表的作用、电导式分析仪器、电位式分析仪器、电流式分析仪器以及光学式分析仪器等内容。对于在线仪表部分,鉴于目前电路部分普遍采用了集成电路,电路维修已经变得可有可无,本着“轻电路、重传感”的原则,对在线仪表的电路部分做了适当的删减。

作为基础课教材,本书试图在讲清楚各分析方法原理、特点的基础上精简内容;不求面面俱到,但求深入浅出,缩减书本厚度、减轻学生负担。同时将内容难度分级,以照顾层次和兴趣不同的学生。

本书主要供应用化学专业以及环境工程、环境科学等环境相关专业的学生学习使用,也可以作为科研、生产部门相关人员的参考用书。

由于水平有限加之时间仓促,难免有错误和不当之处;恳请读者能及时将改进意见反馈给我们,以便修订时改进,我们将不胜感激。

编者

2017年5月

第一篇 化学分析部分

| | |
|---|-----|
| 第1章 概 论 | 002 |
| 1.1 分析化学的作用与任务 | 002 |
| 1.2 水在火力发电厂的作用 | 003 |
| 1.3 水质分析方法分类 | 003 |
| 1.3.1 化学分析和仪器分析 | 004 |
| 1.3.2 其他分类方法 | 005 |
| 1.4 水质指标 | 006 |
| 1.4.1 表示水中悬浮物及胶体的指标 | 006 |
| 1.4.2 表示水中溶解物的指标 | 007 |
| 1.4.3 表示水中易结垢的指标 | 007 |
| 1.4.4 表示水中酸碱含量的指标 | 008 |
| 1.4.5 表示水中有机物的指标 | 008 |
| 1.5 水样的采集 | 009 |
| 1.5.1 布点方法(Stationing Method) | 009 |
| 1.5.2 水样采集(Water Sampling) | 009 |
| 1.5.3 水样保存(Water Preservation) | 009 |
| 1.5.4 水样预处理(Water Pretreatment) | 009 |
| 第2章 误差及数据处理 | 011 |
| 2.1 有效数字及修约 | 011 |
| 2.1.1 有效数字的概念 | 011 |
| 2.1.2 有效数字的修约规则 | 012 |
| 2.1.3 数据运算规则 | 012 |
| 2.2 分析化学中的误差 | 013 |
| 2.2.1 误差表示方法 | 013 |
| 2.2.2 准确度和精密度的关系 | 015 |
| 2.2.3 系统误差与随机误差 | 015 |
| 2.2.4 随机误差的正态分布($n \rightarrow \infty$) | 016 |
| 2.2.5 随机误差的 t 分布($n < 20$) | 017 |
| 2.3 分析结果的数据处理 | 019 |
| 2.3.1 可疑数据的取舍 | 019 |
| 2.3.2 分析方法的检验 | 021 |
| 思考题 | 023 |
| 习 题 | 023 |
| 第3章 滴定分析概述 | 024 |
| 3.1 滴定分析法的分类与滴定反应的条件 | 024 |
| 3.2 基准物质与标准溶液 | 025 |
| 3.2.1 试剂规格(Reagent Specification) | 025 |
| 3.2.2 基准物质(Primary Standard Substance) | 026 |
| 3.2.3 标准溶液(Standard Solution) | 026 |
| 3.2.4 标准溶液的表示方法 | 027 |
| 3.3 滴定分析结果的计算 | 028 |
| 3.3.1 等物质的量规则 | 028 |
| 3.3.2 换算因数法 | 029 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 思考题 | 030 |
| 习 题 | 030 |
| 第4章 酸碱滴定法 | 031 |
| 4.1 酸碱反应及其平衡常数 | 031 |
| 4.1.1 酸碱反应 | 031 |
| 4.1.2 平衡常数的几种形式 | 034 |
| 4.2 酸度对弱酸(碱)型体分布的影响 | 035 |
| 4.2.1 一元弱酸溶液中各种型体的分布 | 036 |
| 4.2.2 二元弱酸溶液中各种型体的分布 | 037 |
| 4.2.3 多元弱酸溶液中各种型体的分布 | 038 |
| 4.3 酸碱溶液的 $[H^+]$ 计算 | 039 |
| 4.3.1 三种平衡关系式 | 039 |
| 4.3.2 弱酸弱碱溶液 pH 的计算 | 041 |
| 4.3.3 两性物质溶液 pH 计算 | 043 |
| 4.3.4 缓冲溶液 pH 计算 | 046 |
| 4.4 酸碱指示剂 | 048 |
| 4.4.1 酸碱指示剂的变色原理 | 048 |
| 4.4.2 酸碱指示剂的变色范围 | 048 |
| 4.4.3 影响酸碱指示剂变色范围的因素 | 050 |
| 4.4.4 混合指示剂 | 051 |
| 4.4.5 电位滴定法 | 052 |
| 4.5 一元酸碱的滴定 | 052 |
| 4.5.1 强碱滴定强酸 | 052 |
| 4.5.2 强酸滴定强碱 | 055 |
| 4.5.3 一元弱酸的滴定 | 055 |
| 4.5.4 一元弱碱的滴定 | 059 |
| 4.5.5 多元酸碱的滴定 | 060 |
| 4.6 酸碱滴定法的应用 | 064 |
| 4.6.1 酸碱标准溶液的配制与标定 | 064 |
| 4.6.2 酸碱滴定法应用 | 065 |
| 4.7* 非水溶剂中的酸碱滴定 | 071 |
| 4.7.1 非水溶剂的种类 | 071 |
| 4.7.2 物质的酸碱性与溶剂的关系 | 071 |
| 4.7.3 溶剂的拉平效应与区分效应 | 073 |
| 思考题 | 074 |
| 习 题 | 074 |
| 第5章 配位滴定法 | 077 |
| 5.1 概 述 | 077 |
| 5.1.1 配位剂的种类 | 077 |
| 5.1.2 乙二胺四乙酸的物化性质 | 079 |
| 5.2 配位平衡 | 081 |
| 5.2.1 配合物的稳定常数和各级配合物的分布 | 081 |
| 5.2.2 配位反应的副反应系数 | 083 |
| 5.2.3 配合物的条件稳定常数 | 088 |
| 5.3 配位滴定基本原理 | 089 |
| 5.3.1 滴定曲线 | 089 |
| 5.3.2 计量点 $[M]$ 计算通式 | 092 |
| 5.3.3 滴定突跃的影响因素 | 092 |
| 5.4 金属指示剂 | 094 |
| 5.4.1 金属指示剂作用原理 | 094 |

| | | |
|-------|----------------------|-----|
| 5.4.2 | 金属指示剂必备条件 | 094 |
| 5.4.3 | 金属指示剂颜色转变点的 pM 的计算 | 095 |
| 5.4.4 | 金属指示剂存在的问题 | 096 |
| 5.4.5 | 常用金属指示剂 | 096 |
| 5.5 | 金属离子的滴定 | 098 |
| 5.5.1 | 单一离子的滴定 | 98 |
| 5.5.2 | 混合离子的滴定 | 100 |
| 5.6 | 配位滴定的方式和应用 | 104 |
| 5.6.1 | 各种滴定方式 | 104 |
| 5.6.2 | EDTA 标准溶液的配制和标定 | 107 |
| 5.7 | 水的硬度 | 107 |
| 5.7.1 | 水的硬度分类 | 108 |
| 5.7.2 | 天然水中硬度和碱度的关系 | 108 |
| 5.8* | 终点误差 | 109 |
| 5.8.1 | 终点误差的推导 | 109 |
| 5.8.2 | 终点误差的应用 | 110 |
| | 思考题 | 111 |
| | 习题 | 112 |
| 第6章 | 氧化还原滴定法 | 114 |
| 6.1 | 氧化还原反应的方向和程度 | 114 |
| 6.1.1 | 条件电位 | 114 |
| 6.1.2 | 外界条件对电位的影响 | 115 |
| 6.2 | 氧化还原反应进行的程度 | 118 |
| 6.2.1 | 条件平衡常数 | 118 |
| 6.2.2 | 计量点反应进行的程度 | 119 |
| 6.3 | 氧化还原反应的速率及影响因素 | 120 |
| 6.3.1 | 浓度对反应速率的影响 | 120 |
| 6.3.2 | 温度对反应速率的影响 | 121 |
| 6.3.3 | 催化剂的影响 | 121 |
| 6.3.4 | 诱导反应 | 121 |
| 6.4 | 氧化还原滴定 | 122 |
| 6.4.1 | 氧化还原滴定曲线 | 122 |
| 6.4.2 | 计量点电位计算通式 | 124 |
| 6.4.3 | 氧化还原滴定突跃及影响因素 | 125 |
| 6.4.4 | 氧化还原滴定中的指示剂 | 125 |
| 6.5 | 常用的氧化还原滴定法 | 127 |
| 6.5.1 | 高锰酸钾法 | 127 |
| 6.5.2 | 重铬酸钾法 | 131 |
| 6.5.3 | 碘量法 | 132 |
| 6.5.4 | 溴酸钾法 | 137 |
| | 思考题 | 138 |
| | 习题 | 138 |
| 第7章 | 沉淀滴定法 | 140 |
| 7.1 | 沉淀溶解平衡与溶解度的影响因素 | 140 |
| 7.1.1 | 沉淀溶解平衡 | 140 |
| 7.1.2 | 影响沉淀溶解度的因素 | 141 |
| 7.2 | 分步沉淀 | 144 |
| 7.2.1 | 分步滴定 | 144 |
| 7.2.2 | 沉淀的转化 | 145 |
| 7.3 | 沉淀滴定法原理 | 145 |

| | |
|--------------------|-----|
| 7.3.1 沉淀滴定曲线 | 146 |
| 7.3.2 沉淀滴定方法 | 147 |
| 思考题 | 150 |
| 习题 | 150 |

第二篇 仪器分析部分(离线)

| | |
|--------------------------|-----|
| 第8章 色谱原理 | 152 |
| 8.1 色谱概述 | 152 |
| 8.2 色谱的分类 | 152 |
| 8.2.1 根据两相状态分类 | 152 |
| 8.2.2 根据固定相的几何形式分类 | 153 |
| 8.2.3 根据分离原理分类 | 153 |
| 8.3 色谱分离基础理论 | 153 |
| 8.3.1 概述 | 153 |
| 8.3.2 色谱有关术语 | 154 |
| 8.3.3 色谱分离理论基础 | 156 |
| 8.3.4 塔板理论 | 158 |
| 8.3.5 速率理论 | 158 |
| 8.3.6 色谱基本分离方程 | 160 |
| 8.4 色谱测量基础 | 162 |
| 8.4.1 色谱定性方法 | 162 |
| 8.4.2 色谱定量方法 | 163 |
| 8.5 色谱的灵敏度与测量范围 | 166 |
| 习题 | 166 |
| 第9章 气相色谱法 | 168 |
| 9.1 概述 | 168 |
| 9.2 气相色谱仪的结构 | 168 |
| 9.2.1 载气系统 | 168 |
| 9.2.2 进样系统 | 169 |
| 9.2.3 分离系统 | 170 |
| 9.2.4 检测记录系统 | 170 |
| 9.3 气相色谱的固定相及其选择 | 171 |
| 9.3.1 固体固定相 | 171 |
| 9.3.2 液体固定相 | 171 |
| 9.4 气相色谱的检测器 | 174 |
| 9.4.1 热导池检测器 | 174 |
| 9.4.2 氢火焰离子化检测器 | 175 |
| 9.4.3 火焰光度检测器 | 175 |
| 9.4.4 电子捕获检测器 | 176 |
| 9.5 气相色谱工作条件的选择 | 176 |
| 9.5.1 载气种类的选择 | 176 |
| 9.5.2 载气线速度的选择 | 177 |
| 9.5.3 色谱柱的选择 | 177 |
| 9.5.4 温度的选择 | 177 |
| 9.6 气相色谱应用实例 | 178 |
| 思考题 | 180 |
| 第10章 液相色谱法 | 181 |
| 10.1 概述 | 181 |
| 10.1.1 HPLC与GC的比较 | 181 |
| 10.1.2 HPLC分类 | 182 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 10.2 高效液相色谱仪 | 183 |
| 10.2.1 HPLC 的组成 | 183 |
| 10.2.2 高效液相色谱固定相 | 186 |
| 10.2.3 高效液相色谱检测器 | 187 |
| 10.2.4 液相色谱流动相 | 189 |
| 10.2.5 HPLC 的应用 | 191 |
| 10.3 离子色谱分析 | 192 |
| 10.3.1 概 述 | 192 |
| 10.3.2 仪器构造 | 192 |
| 10.3.3 淋洗液 | 195 |
| 10.3.4 分离模式 | 196 |
| 10.3.5 IC 的应用 | 198 |
| 10.4 色谱-质谱联用 | 199 |
| 10.4.1 质谱法 | 199 |
| 10.4.2 质谱图 | 201 |
| 10.4.3 气质联用 | 201 |
| 10.4.4 液质联用 | 203 |
| 思考题 | 205 |
| 第 11 章 电位分析法 | 206 |
| 11.1 概 述 | 206 |
| 11.2 电位分析法原理 | 206 |
| 11.2.1 电极电位的产生 | 206 |
| 11.2.2 电极的分类 | 207 |
| 11.2.3 能斯特公式 | 208 |
| 11.2.4 膜电位 | 209 |
| 11.3 电位测量体系的组成 | 210 |
| 11.3.1 参比电极 | 211 |
| 11.3.2 离子选择性电极 | 213 |
| 11.4 定量测定方法 | 215 |
| 11.4.1 测定离子的方法 | 215 |
| 11.4.2 标准曲线法 | 215 |
| 11.4.3 标准加入法 | 216 |
| 11.4.4 电位法测定溶液的 pH | 217 |
| 11.5 离子选择性电极的选择性与影响测定的因素 | 218 |
| 11.5.1 离子选择性电极的性能参数 | 218 |
| 11.5.2 影响测定的因素 | 218 |
| 思考题 | 219 |
| 习 题 | 220 |
| 第 12 章 紫外-可见吸收光谱法 | 221 |
| 12.1 光分析基础 | 221 |
| 12.1.1 电磁波谱 | 221 |
| 12.1.2 原子光谱和分子光谱 | 222 |
| 12.1.3 物体的颜色 | 224 |
| 12.1.4 朗伯-比耳定律 | 225 |
| 12.1.5 朗伯-比尔定律的应用 | 227 |
| 12.1.6 影响光学分析准确度的因素 | 227 |
| 12.2 紫外-可见分光光度法概述 | 229 |
| 12.3 紫外-可见吸收光谱法的基本原理 | 229 |
| 12.4 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系 | 230 |
| 12.4.1 有机化合物的电子光谱 | 230 |

| | | |
|-------------|--------------------|-----|
| 12.4.2 | 无机化合物的电子光谱 | 234 |
| 12.4.3 | 溶剂对紫外吸收光谱的影响(溶剂效应) | 235 |
| 12.5 | 紫外-可见光分光光度计结构及主要部件 | 236 |
| 12.5.1 | 光源 | 236 |
| 12.5.2 | 单色器 | 237 |
| 12.5.3 | 吸收池 | 237 |
| 12.5.4 | 检测器 | 237 |
| 12.5.5 | 记录系统 | 237 |
| 12.5.6 | 分光光度计的类型 | 238 |
| 12.6 | 差示分光光度法及测量条件的选择 | 239 |
| 12.6.1 | 差示分光光度法 | 239 |
| 12.6.2 | 各种光度法精密度比较 | 240 |
| 12.6.3 | 测量条件的选择 | 241 |
| 12.7 | 紫外吸收光谱的应用 | 241 |
| 12.7.1 | 定性分析 | 242 |
| 12.7.2 | 定量分析 | 244 |
| | 思考题 | 247 |
| | 习题 | 247 |
| 第13章 | 红外吸收光谱法 | 249 |
| 13.1 | 概述 | 249 |
| 13.1.1 | 红外光区的划分及主要应用 | 249 |
| 13.1.2 | 红外吸收光谱法的特点 | 250 |
| 13.2 | 基本原理 | 250 |
| 13.2.1 | 红外吸收光谱的产生 | 250 |
| 13.2.2 | 双原子分子的振动 | 251 |
| 13.2.3 | 多原子分子的振动 | 251 |
| 13.2.4 | 影响吸收峰强度的因素 | 253 |
| 13.3 | 红外光谱的特征性、基团频率 | 253 |
| 13.3.1 | 官能团区和指纹区 | 254 |
| 13.3.2 | 主要基团的特征吸收峰 | 255 |
| 13.3.3 | 影响基团频率位移的因素 | 255 |
| 13.4 | 红外光谱仪 | 256 |
| 13.4.1 | 红外吸收光谱仪的类型 | 256 |
| 13.4.2 | 红外光谱仪的主要部件 | 258 |
| 13.5 | 试样的制备 | 260 |
| 13.5.1 | 红外光谱法对试样的要求 | 260 |
| 13.5.2 | 制样方法 | 260 |
| 13.6 | 红外吸收光谱法的应用 | 261 |
| 13.6.1 | 定性分析 | 261 |
| 13.6.2 | 定量分析 | 262 |
| 13.6.3 | 应用实例 | 263 |
| | 思考题 | 264 |
| 第14章 | 原子发射光谱法 | 265 |
| 14.1 | 概述 | 265 |
| 14.2 | 原子发射光谱仪 | 265 |
| 14.2.1 | 光源 | 265 |
| 14.2.2 | 分光系统 | 268 |
| 14.3 | 原子发射光谱测定方法 | 269 |
| 14.3.1 | 原子发射定性分析 | 269 |
| 14.3.2 | 原子发射定量分析 | 270 |
| 14.4 | 原子发射光谱分析的特点和应用 | 271 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 14.5 原子发射光谱的应用实例 | 271 |
| 思考题 | 272 |
| 第 15 章 原子吸收光谱法 | 273 |
| 15.1 原子吸收光谱分析概述 | 273 |
| 15.2 原子吸收光谱分析基本原理 | 274 |
| 15.2.1 共振线与吸收线 | 274 |
| 15.2.2 谱线轮廓与谱线变宽 | 274 |
| 15.2.3 积分吸收和峰值吸收 | 276 |
| 15.2.4 基态原子数与原子吸收定量关系 | 278 |
| 15.3 原子吸收分光光度计 | 279 |
| 15.3.1 光源 | 279 |
| 15.3.2 原子化系统 | 280 |
| 15.3.3 光学系统 | 284 |
| 15.3.4 检测系统 | 285 |
| 15.4 定量分析方法 | 286 |
| 15.5 干扰及其抑制 | 287 |
| 15.5.1 光谱干扰 | 287 |
| 15.5.2 物理干扰 | 289 |
| 15.5.3 化学干扰 | 289 |
| 15.6 测定条件的选择 | 290 |
| 15.7 灵敏度、特征浓度及检出限 | 292 |
| 15.7.1 灵敏度及特征浓度 | 292 |
| 15.7.2 检出限 | 292 |
| 15.8 原子吸收光谱分析法的特点及其应用 | 293 |
| 思考题 | 293 |
| 习 题 | 294 |

第三篇 仪器分析部分(在线)

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 第 16 章 电厂化学仪表的作用 | 296 |
| 16.1 电厂化学与化学仪表 | 296 |
| 16.2 化学仪表的类型与构成 | 297 |
| 16.2.1 化学仪表的类型 | 297 |
| 16.2.2 化学仪表的构成 | 298 |
| 16.3 电厂化学仪表的使用要求 | 298 |
| 16.3.1 周围环境要求 | 298 |
| 16.3.2 在线化学仪表的运行条件 | 299 |
| 16.4 电厂化学仪表的主要技术指标 | 299 |
| 16.4.1 仪表的主要技术指标 | 299 |
| 16.4.2 仪表测量误差与修正 | 300 |
| 第 17 章 电导式分析仪器 | 301 |
| 17.1 基础知识 | 301 |
| 17.1.1 导体与电导率 | 301 |
| 17.1.2 相关概念 | 302 |
| 17.1.3 电导池电极常数的测量方法 | 302 |
| 17.1.4 影响电导率测量的因素 | 303 |
| 17.2 电导分析仪 | 306 |
| 17.2.1 分压式电导率仪 | 306 |
| 17.2.2 DY 2000 型工业电导率仪 | 308 |
| 17.3 电磁浓度计 | 309 |
| 17.3.1 溶液 κ 与浓度 c 的关系 | 309 |
| 17.3.2 流通式电磁浓度计简介 | 310 |
| 17.3.3 CYN-1D 型电磁浓度计 | 311 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 思考题 | 312 |
| 第 18 章 电位式分析仪器 | 313 |
| 18.1 原电池 | 313 |
| 18.2 离子选择性电极 | 315 |
| 18.2.1 膜电位的产生 | 315 |
| 18.2.2 离子选择性电极的分类 | 316 |
| 18.3 参比电极 | 321 |
| 18.3.1 氢电极 | 321 |
| 18.3.2 氯化银电极 | 322 |
| 18.3.3 固体参比电极(拉扎兰电极) | 323 |
| 18.3.4 离子选择性电极的性能 | 323 |
| 18.3.5 测量电池 | 328 |
| 18.3.6 测量电池对变送器的一般要求 | 331 |
| 18.3.7 pH 计 | 334 |
| 18.3.8 pNa 计 | 339 |
| 思考题 | 343 |
| 第 19 章 电流式分析仪器 | 345 |
| 19.1 基础知识 | 345 |
| 19.1.1 原电池型传感器 | 345 |
| 19.1.2 极谱型电流传感器 | 348 |
| 19.1.3 溶氧分析仪的校准 | 349 |
| 19.1.4 平衡式溶氧传感器 | 351 |
| 19.2 溶氧仪 | 352 |
| 19.2.1 DJ-101 型水中溶氧仪 | 352 |
| 19.2.2 SY-Ⅱ型溶氧分析仪 | 358 |
| 19.3 SJG-7830 型联氨仪 | 362 |
| 19.3.1 测量原理 | 362 |
| 19.3.2 影响仪器性能的因素 | 363 |
| 19.3.3 仪器的组成及各部分的作用 | 364 |
| 思考题 | 365 |
| 第 20 章 光学式分析仪器 | 366 |
| 20.1 光学式仪器的主要部件 | 366 |
| 20.1.1 光源 | 366 |
| 20.1.2 单色器 | 367 |
| 20.1.3 光电元件 | 369 |
| 20.2 分光光度计 | 372 |
| 20.2.1 7520 型分光光度计 | 372 |
| 20.2.2 721 型分光光度计 | 374 |
| 20.3 DY9010 在线磷表 | 374 |
| 20.3.1 工作原理以及分析流程 | 375 |
| 20.3.2 仪器电路 | 377 |
| 20.4 BF-8061 硅酸根监测仪 | 377 |
| 20.4.1 化学系统 | 377 |
| 20.4.2 光路系统 | 378 |
| 20.5 浊度仪 | 379 |
| 20.5.1 浊度的基本概念 | 379 |
| 20.5.2 浊度及其测定 | 379 |
| 20.5.3 浊度单位 | 380 |
| 思考题 | 381 |
| 附 录 | 382 |
| 参考文献 | 403 |

第一篇

化学分析部分

第 1 章

概 论

1.1 分析化学的作用与任务

分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息科学。按分析目的和任务的不同,分析化学可以分为定性分析、定量分析及结构分析等。定性分析主要是确定物质由哪些组分构成,定量分析是测定物质中相关组分的含量,结构分析是研究物质中的组分的存在状态。

分析化学从 1920 年发展到现在,已经成为当代最富有活力的学科之一。同时也把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学、制造科学等学科结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学。不仅对化学各学科的发展起着重要作用,也在国民经济、国防建设以及科学研究的发展中有着很重要的地位,如环境监测、质量控制、农药残留分析、临床诊断、基因测序等。可以说,大到宇宙的深层探测、小到微观粒子结构的认知,都能够找到分析化学的身影。

在火力发电厂以及核电站中,水的分析监测正在变得越来越重要。水在电厂锅炉的循环过程如下:水在锅炉中加热蒸发形成饱和蒸汽,继续加热后形成过热蒸汽,过热蒸汽进入汽轮机推动汽轮机带动发电机同步旋转,将热能转变为电能;做功后的蒸汽在凝汽器内凝结成为凝结水,然后进入锅炉内循环使用。因此,在整个发电过程中水和蒸汽贯穿了发电机组的热力设备。电厂水循环系统腐蚀、结垢等各种不良状况通常都与水和蒸汽的品质有关。目前,我国电力工业迅速发展,高参数大容量机组所占比例越来越大,相应地对水质和蒸汽品质都有不同程度的提高。为了完成这个目标,需要建立更灵敏、更高效的分析方法。此外,电厂的水处理过程、油品的监督以及核电站硼的监测,都离不开分析化学。

分析化学是环境工程各专业的基础课。虽然分析化学包含结构分析的内容,且结构分析是目前人们关注的热点,但是受授课学时以及原有知识水平的限制,本课程主要以成分分析为主,同时对结构分析做简单介绍。根据授课学时的不同,我们将本书分为化学分析及仪器分析两大部分,并根据使用环境和场合将仪器分析部分分为离线仪器实验室型以及在线仪器型两大类。对于在线仪器部分,鉴于目前电路部分普遍采用了集成电路,电路维修已经变得可有可无,本着“轻电路、重传感”的原则,对在线仪器的电路部分做了适当的删减。

分析化学是一门尤其注重实验技能培养的课程,通过本课程的学习,在熟练掌握基本理论的基础上,学生应该培养实际工作的能力,严谨的科学作风,实事求是的科学态度和规范、熟练的实验技能。在本课程教学中,教师要注意理论联系实际,引导学生深入理解

基本理论知识。由于实验和现实中的应用较多,建议教师多采用案例教学,培养学生的兴趣,加强素质教育,注重能力培养,提倡创新精神。

1.2 水在火力发电厂的作用

在电厂中,水进入锅炉后,吸收热量转变为蒸汽,然后进入汽轮机,将蒸汽的热能转变为汽轮机的机械能;汽轮机带动发电机,再将机械能转变为电能。因此,水是电厂整个热力系统的工作介质,也是某些热力设备的冷却介质。如果将燃料比作电厂的粮食,则水就是电厂这个有机整体的血液,对整个系统的安全、经济运行起着至关重要的作用。

在火力发电厂,为了明确不同生产用水所处的地位,将其分门别类做了划分,如原水、补给水、凝结水、锅炉水、冷却水、排污水等。长期的实践使人们认识到,热力系统中水的品质是影响电厂热力设备安全、经济运行的重要因素之一。没有经过净化的天然水中含有很多杂质,如果这些杂质进入水汽循环系统,含量超过一定值后,称为水质不良,将造成各种危害。

1. 热力设备的结垢

如果进入锅炉和其他热交换器的水质不良,经过一段时间的运行后,在与水接触的受热面上会发生结垢现象。由于水垢的热导率是金属的几百分之一到几十分之一,会造成结垢部位温度升高,引起金属强度下降。在炉内压力作用下,可能导致管道变形、鼓包、爆管等次生灾害的发生。同时由于传热效率的降低,水垢的存在将降低电厂的发电效率。有数据表明,当省煤器有1 mm厚度的水垢时,燃煤的用量要增加2.0%左右。

2. 热力设备的腐蚀

如果水质不良,则可能造成发电厂与水接触的热力设备如给水管道、水冷壁、再热器等,发生金属腐蚀。腐蚀首先会缩短设备的使用期限,增加电厂的运行成本。同时腐蚀产物有相当部分会转入水中,造成水中杂质含量增高,导致结垢过程加快,而这一过程又会加速炉管等部位的腐蚀,形成恶性循环。

3. 过热器和汽轮机的积盐

如果水质不良,则各种杂质有可能随汽化过程进入蒸汽,导致蒸汽品质不良,最终杂质在汽轮机中沉积下来,称为汽轮机积盐。积盐现象会大大增加蒸汽流通的阻力,使汽轮机出力下降,且该现象的影响随汽轮机容量的增大而加大。当汽轮机积盐严重时,还会导致汽轮机轴承负荷增大,造成停机事故的发生。

所以,保证热力设备各部分的水汽有良好的品质至关重要。此外,电厂用的原水、冷却水以及排污水都需要一定的标准,这都离不开分析化学。

1.3 水质分析方法分类

随着科技的发展,研究水中杂质、污染物质的组分、含量等的方法也越来越多。除了

按分析目的和任务的不同分为定性分析和定量分析外,还可以按分析原理的不同分为化学分析法、仪器分析法,以及依据水样用量分为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析、痕量分析等。

1.3.1 化学分析和仪器分析

1. 化学分析法(Chemical Analysis)

将水中被分析物质与另一种已知成分、性质和含量的物质发生化学反应,而产生具有特殊性质的新物质,由此确定水中被分析物质的存在以及它的组成、性质和含量,这种方法称为化学分析法。对于待测的水称为试样或水样,对于加入的已知成分、性质和含量的物质称为试剂。简而言之,以化学反应为基础的分析方法为化学分析法。该方法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典化学分析法。这一方法主要有重量分析法和滴定分析法。

(1) 重量分析法(Gravimetric Analysis)

将水中被分析组分与其中的其他组分分离后,转化为一定的可称量形式,然后用称量方法计算该组分在水样中的含量。重量分析法按分离方法的不同又可分为气化法(Volatilization Method)、沉淀法(Precipitation Method)、电解法(Electrolytic Analysis)和萃取法(Extraction Method)等。

气化法又称为挥发法,是靠待测出组分本身的挥发性进行测定的方法。例如,总残渣灼烧减重的测定。

沉淀法,首先将待测组分以微溶化合物的形式沉淀出来,再将沉淀过滤、洗涤、烘干或灼烧,最后称重,计算待测组分含量。例如,水中 Ba^{2+} 含量的测定。

电解法是利用电解原理,使金属离子在阴极上析出,然后称重,求出待测组分含量。例如,水中 Cu^{2+} 含量的测定。

萃取法通常是利用有机溶剂将水中待测组分萃取出来,然后将有机溶剂蒸干后称重,求待测组分含量。例如,活性炭氯仿提取物(CCE)的测定。

与沉淀重量法相比,其他重量分析方法存在相对误差较大、分析过程复杂等问题,又由于他分析方法的取代,这些重量分析方法已逐渐淡出人们的视野。沉淀重量法虽然操作也相对复杂、费时较多,但由于比较准确、相对误差只有 0.1%~0.2%,还在广泛用于水质分析。重量分析法主要用于水中不可滤残渣或悬浮物(SS)、总残渣、总残渣灼烧减重、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、可溶性 SiO_2 、硫酸盐等的测定。重量分析法适用于常量分析,不适用于水中微量组分测定。

(2) 滴定分析法(Titration Analysis)

滴定分析法又称为容量分析法,是将已知准确浓度的试剂溶液和待测物质的组分定量反应完全,根据反应完成时所消耗的试剂溶液的浓度和用量,计算出被分析物质,含量的方法。

已知准确浓度的试剂溶液称为标准溶液或滴定剂,将标准溶液用滴定管计量并滴加到被分析溶液中的过程称为滴定;标准溶液与被测定物质定量反应完全时所加入的标准溶液的点称为化学计量点(Stoichiometric Point, SP),简称计量点。在滴定过程中,指示

剂发生颜色变化的体积称为滴定终点(End Point, EP)。通常,由于操作误差的存在指示剂的变色点往往很难和计量点重合,滴定终点与化学计量点经常是不一致的,由此所产生的误差为滴定误差或终点误差。根据反应原理的不同,滴定分析法可以分为酸碱滴定、配位滴定、氧化-还原滴定以及沉淀滴定。

滴定分析法用于水样中碱度、酸度、硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、硫化物、溶解氧(DO)、生物化学需氧量(BOD)、高锰酸盐指数、化学需氧量(COD)等许多无机物和有机物的测定,该分析方法的优点是简便、快速,有足够的准确度,相对误差在0.2%左右,主要用于常量组分测定。缺点是对水样中微量组分测定受到限制。

2. 仪器分析法(Instrumental Analysis)

以水样中待测组分的物理性质(光、电、磁、热等性质)或物理化学性质为目标,以成套物理仪器为手段,对水样中化学成分和含量进行测定的方法称为仪器分析法,如光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、光谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

(1) 光学分析法(Optical Analysis)

光学分析法利用待测物质对电磁波的透射、吸收、散射等性质而建立的测定待测组分含量的分析方法。按光源的不同可以分为分子光谱分析法和原子光谱分析法,两者都是目前常用的微量和痕量分析法。分子光谱分析法主要包括比色法、分光光度法、比浊分析法等。原子光谱分析法主要有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、原子荧光光谱分析法等。光学分析法在电厂应用广泛,如原水浊度的测定、炉水中磷酸根及硅酸根含量的监测、给水及冷却水中金属离子的测定等。

(2) 电化学分析法(Electrochemical Analysis)

建立于物质在溶液中的电化学性质基础上的一类仪器分析方法,由德国化学家温克勒尔在19世纪首先引入到分析领域中。通常将试液作为化学电池的一个组成部分,根据该电池的某种电参数(如电阻、电导率、电位、电流、电量或电流-电压曲线等)与被测物质的浓度之间存在一定的关系而进行定量分析。目前电化学分析法主要分为电位分析法、电导分析法、库仑分析法和极谱分析法。电化学分析法是迄今为止应用最为广泛的分析方法,主要用于电厂不同规格的水中电导率、pH、含钠量、联氨余量、溶氧量等的监测。

(3) 色谱分析法(Chromatography Analysis)

色谱分析法是利用不同物质在两相间分配系数的差异进行分离的分析方法。当流动相中携带的混合物流经固定相时,混合物中各组分与固定相之间根据分配系数的不同发生有差异的相互作用而导致差速迁移,最终达到分离的目的。根据传统的分类方式包括气相色谱分析法、液相色谱分析法、离子色谱分析法以及毛细管电泳等。色谱法是一类功能非常强大的分析方法,用途非常广泛,例如,有机磷农药的气相色谱分析、多环芳烃类物质的高效液相色谱分析、水中阴离子的离子色谱分析等。

1.3.2 其他分类方法

根据试样的用量及操作规程不同,可分为常量、半微量、微量和痕量分析。