

中等专业学校适用教材

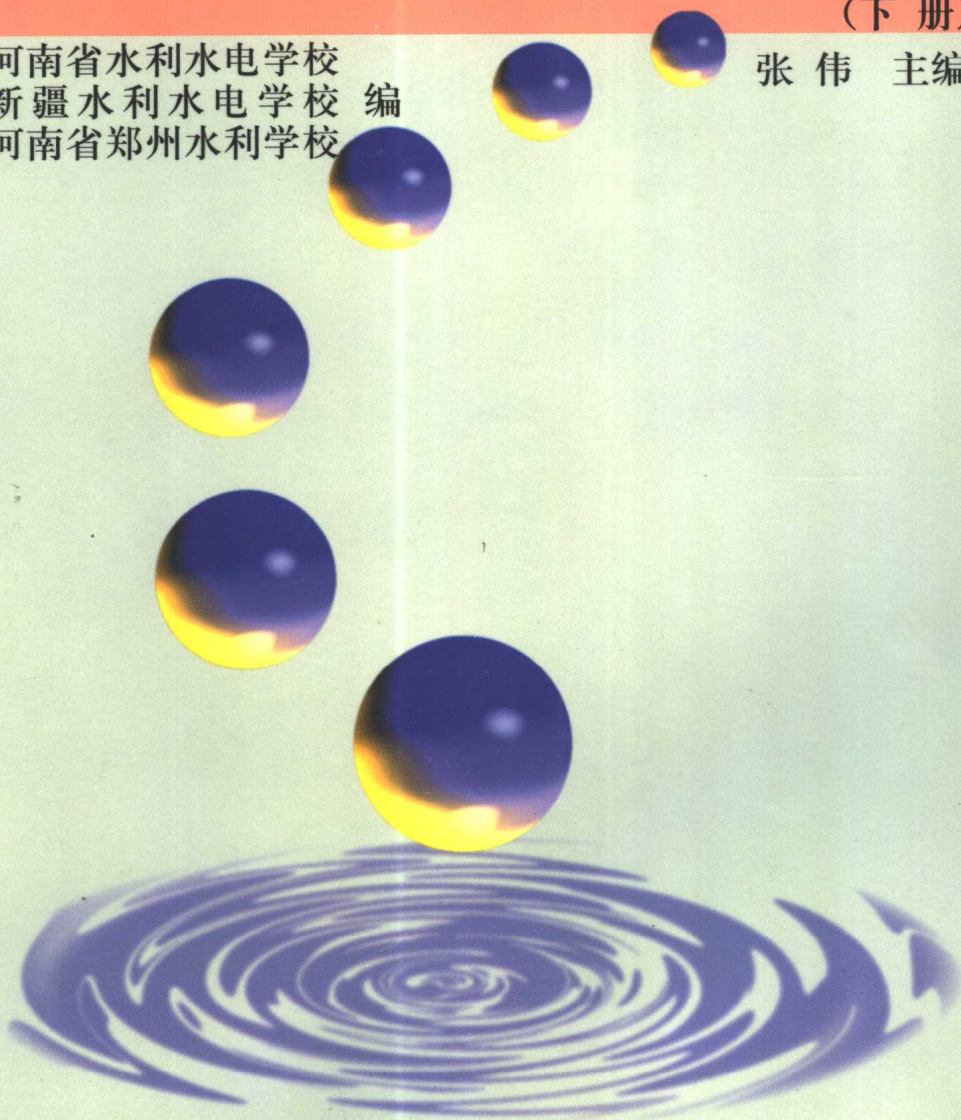
FENXIHUAXUE YU SHUIZHIFENXI

分析化学 与 水质分析

(下册)

张伟 主编

河南省水利水电学校
新疆水利水电学校 编
河南省郑州水利学校



黄河水利出版社

中等专业学校适用教材

分析化学与水质分析

(下 册)

河南省水利水电学校
新疆水利水电学校 编
河南省郑州水利学校

主 编 张 伟
副主编 李保昌等

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书依据中专教学的需求,从实用的观点出发,介绍了分析化学和水质分析的相关理论。全书共分上、下两册。上册十章,主要由分析化学中的定量分析构成,讲述了定量分析的理论依据和常见的定量分析方法及有关的实验。下册十一章,主要由水质分析组成,详细介绍了水质分析的基本原理和具体的分析操作方法。内容简明扼要,编排由浅入深、循序渐进,文字简练易懂,便于自学。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学与水质分析/张伟主编. —郑州:黄河水利出版社,2000.10

ISBN 7-80621-441-0

I. 分… II. 张… III. ①分析化学-专业学校-教材②水质分析-专业学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 43346 号

责任编辑:裴 惠 陈同善
责任校对:杨秀英

封面设计:郭 琦
责任印制:温红建

出版发行:黄河水利出版社
地址:河南省郑州市金水路 11 号 邮编:450003
发行部电话:(0371)6302620 传真:6302219
E-mail:yrp@public2.zz.ha.cn

印 刷:黄河水利委员会印刷厂

开 本:	787mm × 1092mm 1/16	印 张:	13.5
版 次:	2000 年 10 月 第 1 版	印 数:	1—2 000
印 次:	2000 年 10 月 郑州第 1 次印刷	字 数:	329 千字

全套定价 50.00 元 (本册定价 25.00 元)

编 审 人 员 名 单

主 审 高建磊 王建武 孙中华

主 编 张 伟

副 主 编 李保昌 李建国 李 冰

张海生 朱敬莉 张黎明

参编人员 李 强 方翠花 张景峰

前 言

随着国民经济的迅猛发展,工、农业生产等给环境带来的污染越来越严重,直接威胁着人们的生命安全,甚至破坏整个地球的生态平衡。因此,对环境的监测和综合治理工作显得非常迫切。环保专业人才,特别是基础专业人才的需求量也急剧增加。为此,各大中专院校相继开设了环境保护、水质与环保、水资源管理与开发、水土保持等相关专业。本套教材就是为了适应当前的需要,填补分析化学与水质分析类教材之不足,组织部分中专学校有丰富教学经验的专业教师编写而成的,适合招收初中毕业生的中专学校环保专业使用,也可供环保专业人员自学使用,或作为水质监测人员的工具书。

编写本书的原则是:重视基础知识,突出技能训练,注重素质教育;立足于实用性、操作性强,理论和实践相结合;做到详细、具体、实用。本套教材分上下两册。上册为分析化学,下册为水质分析。上册必讲内容安排 90 学时,其中实验部分 36 学时;下册讲授内容安排 120 学时,其中实验部分 60 学时。在执行过程中可根据本校具体情况、专业需要作适当调整。

郑州工业大学副教授高建磊,河南省水利厅副厅长、高级工程师王建武,河南省水利水电学校教务科长、高级讲师孙中华对本书进行了主审。河南省水利水电学校校长、全国水利中专教研会水文水资源组组长、高级讲师张伟任主编,并编写了上册第一章、下册第一章。河南省水利水电学校李保昌编写上册实验一、二、三、七、八及附录,下册第二、三、四、六、七章及附录,李建国编写下册第五章,李冰编写上册第五、六、七、八章及实验十一、十二、十三,张海生编写下册第八章;河南省郑州水利学校朱敬莉编写上册第二、三章及实验四、五、六;新疆水利水电学校张黎明编写下册第九、十、十一章;河南省安阳中医药学校李强编写上册第九、十章及实验十四,方翠花编写上册实验九、十,张景峰编写上册第四章。

这次组织编写的教材,由于时间紧,经验不足,水平有限,书中缺点错误难以避免,敬请使用该套教材的师生及专业人员提出宝贵意见。

编 者

2000 年 5 月

目 录

第一章 水质分析的基本知识	(1)
第一节 水质分析用的纯水、试剂和器皿	(1)
第二节 水质分析的误差和数据处理	(8)
第二章 水质分析概述	(12)
第一节 水质分析的目的	(12)
第二节 水质指标和水质标准	(13)
第三节 水质分析方法	(18)
第四节 水质分析方案的制订	(19)
第三章 水样的采集和保存	(25)
第一节 水样的采集	(25)
第二节 水样的运输和保存	(29)
第四章 水样的预处理	(33)
第一节 水样的消解	(33)
第二节 富集与分离	(35)
第五章 物理性质的检验	(40)
第一节 水温、水色、水臭	(40)
第二节 浑浊度和残渣	(43)
第三节 矿化度	(47)
第四节 电导率	(48)
第六章 金属离子的测定	(50)
第一节 汞	(50)
第二节 砷	(54)
第三节 铅	(59)
第四节 铬	(63)
第五节 铜	(66)
第六节 其他金属离子的测定	(74)
第七章 非金属化合物的测定	(80)
第一节 酸碱度	(80)
第二节 溶解氧的测定	(87)
第三节 氰化物的测定	(93)
第四节 氟化物的测定	(99)

第五节	含氮化合物的测定	(104)
第六节	硫化物的测定	(119)
第七节	其他非金属化合物的测定	(123)
第八章	有机化合物的测定	(136)
第一节	化学需氧量的测定	(137)
第二节	高锰酸盐指数的测定	(143)
第三节	生化需氧量	(146)
第四节	总有机碳的测定	(152)
第五节	矿物油的测定	(155)
第六节	挥发酚类的测定	(159)
第九章	生物分析	(170)
第一节	生物群落法	(170)
第二节	细菌学检验法	(176)
第三节	水生物毒性实验	(178)
第十章	底质分析	(182)
第一节	底质样品的采集和制备	(182)
第二节	污染物的测定	(186)
第十一章	活性污泥	(188)
第一节	活性污泥中的微生物	(188)
第二节	活性污泥性质的测定	(190)
附录		
I	纯水制备用的几种国产离子交换树脂	(191)
II	几种洗涤液的配法	(192)
III	我国生活饮用水水质标准	(192)
IV	污水排入地面水的卫生规则	(193)
V	地面水体水质卫生要求	(193)
VI	地面水中有害物质最高容许浓度	(194)
VII	工业废水最高允许排放浓度	(194)
VIII	水中作为温度和压力函数的氧的溶解度	(195)
IX	水和废水中污染物检测分析及适用范围	(199)
X	化验室的临时急救措施	(205)
XI	水质分析实验室的建立	(206)
XII	常用名词的缩写及中英文对照	(208)

第一章 水质分析的基本知识

学习水质分析,和学习其他课程一样,必须掌握有关的基本理论、基本知识和基本操作技术。基本知识包括与水质分析有关的数理化知识、分析实验室知识、环境保护工作常识和国家的环境保护法规。这些基本知识须在有关课程的学习中,以及在实践和科学研究工作中不断吸取和积累。本章只对水质分析用的纯水、试剂、器皿及分析方法的误差和分析结果的审核等基本知识作一简要说明,分析化学教材中的内容一般不再重复。

第一节 水质分析用的纯水、试剂和器皿

一、纯水的制备和质量检查

分析工作中需用纯水的量很大,必须注意节约、水质检查和正确保存,勿使受器皿和空气等来源污染,必要时还需装苏打-石灰管,防止 CO_2 的溶解沾污。

(一) 纯水的制备

纯水的制备常用蒸馏法和离子交换法。蒸馏法制得的蒸馏水,由于经过高温处理,不易长霉,但蒸馏器多为铜制或锡制,因此,蒸馏水中难免有痕量的这些重金属离子存在。实验室自制时可用电热蒸馏器,出水量有 5L/h、10L/h、20L/h 或 50L/h 等种,使用尚称方便,但耗电较多,出水速度较慢。工厂和浴室利用废蒸气所得副产蒸馏水,质量较差,有的不合格,必须检查后才能使用。

离子交换法可制得质量很高的纯水——去离子水,但因未经高温灭菌,往往容易长霉。离子交换纯水器可以自己装置,各地也有商品纯水器供应。离子交换树脂的应用很广、型号很多。根据化工部部颁标准规定,离子交换树脂的型号主要以 3 位数字组成。

第一位数字代表产品的分类:

0——强酸性; 1——弱酸性; 2——强碱性; 3——弱碱性; 4——螯合性; 5——两性; 6——氧化还原性。

第二位数字代表树脂骨架的差异:

0——苯乙烯系; 1——丙烯酸系; 2——酚醛系; 3——环氧系; 4——乙烯吡啶系; 5——脲醛系; 6——氯乙烯系。

第三位数字为顺序号,用以区别基团、交联剂等的差异。树脂的交联度值则写在型号之后,用“×”号联接之。例如:型号为 001×7 的树脂,表明它是属于凝胶型的强酸性类(0),骨架为苯乙烯系(0),基团为磺酸基、交联剂为二乙烯苯(1)的树脂。它的交联度是 7%。用于纯水制备的几种凝胶型树脂的规格性能,详见本书末的附录 I。最常用于去离子水制备的树脂是 001 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(I)和 201 强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂(II),如图 1-1。

在树脂的庞大结构中,磺酸基($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$)或季胺基[$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, 简作 $\equiv\text{N}^+\text{OH}^-$]等是活性基团,其余的网状结构是树脂骨架,可以用 R 表示。上述两类树脂的

结构可简写成 $R - SO_3H$ 和 $R \equiv NOH$ 。

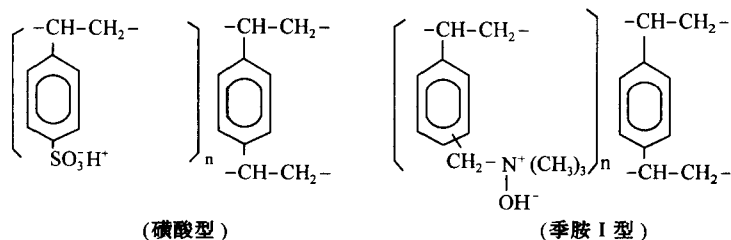


图 1-1 离子交换树脂示意

离子交换树脂的性能与活性基团和网状骨架有关,与树脂的粒度和温度、pH 值等也有关系。

(1)活性基团越多,交换容量就越大。一般树脂的交换容量为 $1 \sim 6\text{mol/g}$ 干树脂(离子型式)。活性基团的种类不同,能交换的离子种类就不同。

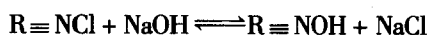
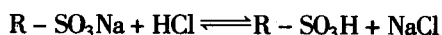
(2)网状骨架的网眼是由胶联剂形成的。例如:上述苯乙烯系离子交换树脂结构中的长碳链是由若干个苯乙烯聚合而成,长链之间则用二乙烯交联起来,二乙烯就是交联剂。树脂骨架中所含交联剂的重量百分数称为交联度。交联度小时,树脂的水溶性强,泡水后的膨胀性(膨胀率)大,网状结构的网眼大,交换速度快,大小离子都容易进入网眼,交换的选择性低。反之,交联度大时,则水溶性弱性,网眼小,交换慢,大的离子不易进入,具有一定的选择性。制备纯水用的树脂,要求能除去多种离子,所以交联度要适当的小;但同时又要求树脂难溶于水,以免沾污纯水,所以交联度又要适当的大。实际选用时交联度以 $7\% \sim 12\%$ 为宜。

(3)树脂的粒度越小(颗粒越小),工作交换量(实际上能交换离子的最大量)越大,但在交换柱中充填越紧密,流速就越慢。制备纯水用的树脂粒度以在 $0.3 \sim 1.2\text{mm}$ ($50 \sim 16$ 目)之间为宜。

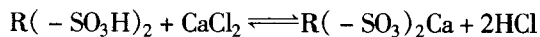
(4)温度过高或过低,对树脂的强度和交换容量都有很大影响。温度降低时,树脂的交换容量和机械强度都随之降低;冷至 $\leq 0^\circ\text{C}$ 时,树脂即冻结,并由于内部水分的膨胀而使树脂颗粒破裂,从而影响树脂的交换容量和使用寿命。一般阳离子树脂的耐热性较高于阴离子树脂;盐型树脂中则以 Na 型树脂为最好。

(5)水的 pH 值对于树脂活性基团的离解有影响,因为 H^+ 和 OH^- 离子是活性基团的离解产物。显然,pH 下降(H^+ 浓度增加),将抑制阳离子树脂活性基团的离解;pH 上升(OH^- 离子浓度增加),则抑制阴离子树脂活性基团的离解。这种抑制作用对酸、碱性强的树脂影响较小,对酸碱性弱的树脂影响较大。

中性盐型式的树脂,性质较稳定,便于贮存,所以商品树脂常制成 $R - SO_3Na$ 和 $R \equiv NCl$ 等型式。新树脂使用时要先经净化和“转型”处理:用水和酒精洗去低聚物、色素、灰沙等杂质,分别装入交换柱,用稀 HCl 和 NaOH 溶液分别浸洗阳、阴离子交换树脂,使之转型为 H^+ 或和 OH^- 式树脂,再用纯水洗去过量的酸碱和生成的盐。转型过程的反应可用下式表示:



转型后,将各交换柱按照阳 \rightarrow 阴 \rightarrow 阳 \rightarrow 阴的顺序串联起来。洁净的天然水通过各柱,即得去离子水。如以 $CaCl_2$ 代表水源中的杂质,去离子过程反应可用下式示意:



树脂使用到“老化”后,就要分别用 HCl 和 NaOH 再生为 H^+ 式和 OH^- 式。再生的反应和转型的反应相似。

上述交换方法称为复柱法。它的设备和树脂再生处理都较简单,便于推广。串联的柱数越多,所得去离子水的纯度也越高。它的缺点是:柱中的交换产物(如 HCl)多少会引起逆反应(例如 HCl 树脂上的 Ca^{2+} 重新进入水中),制得水的纯度不很高。

制取纯度很高的水,可采用混合柱法:将阳、阴离子交换树脂按 1:1.5 或 1:2 或 1:3 的比例(随两种树脂的交换能力大小而定)混合装在交换柱中,它相当于阳、阴离子交换柱无数次串联,一种树脂的交换产物(例如 HCl 或 $Ca(OH)_2$ 等)可立即被另一种树脂交换除去,整个系统的交换产物都是中性的 H_2O ,因此交换作用更完全,所得去离子水的纯度也更高。但混合柱中两种树脂再生时,需要先用较浓的 NaOH 或 NaCl 溶液逆流冲洗,使容量较小的阴离子交换树脂浮升到阳离子交换树脂上面,用水洗涤后,再在柱的上下两层分别进行阴阳离子交换树脂的再生。如果在“复柱”后面安装一个“混合柱”,即按阳→阴→混的顺序串联各柱,则既可制得优质纯水,又可减少混合柱中树脂分离和再生的次数。

关于新树脂的预处理、纯水器的装置、树脂的再生、纯水的制备等操作细节,可查阅各产品的说明书。

(二) 纯水的质量检查

纯水的纯度可用“水质纯度仪”(电导仪)测量电阻率或用化学方法检查。电阻率在 50 万 $\Omega \cdot cm$ 时的普通纯水,即可用于常量分析、微量元素分析和离子电极法、原子吸收光谱法等,有时需用 100 万 $\Omega \cdot cm$ 以上的优质纯水,特纯水可达 1 800 万 $\Omega \cdot cm$ 以上(纯度达 99.999 99% 以上),但水中尚有 0.01mg/L 的杂质离子。几种水的电阻率和电导率如图 1-2 所示。

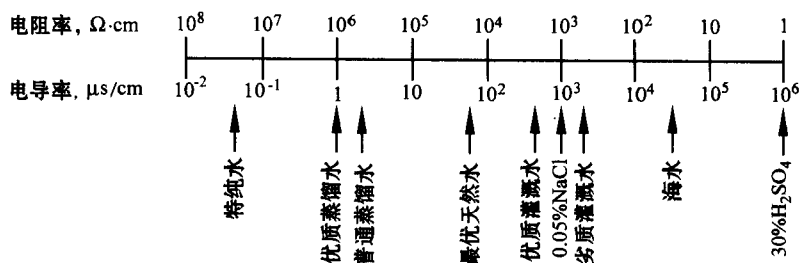


图 1-2 几种典型水的电阻率和电导率

水质的化学检查方法如下:

(1) 重金属离子。水样 10ml, 加铬黑 T-氨缓冲溶液(0.5g 铬黑 T 溶于 10ml 氨缓冲溶液, 加酒精至 100ml) 2 滴, 应呈蓝色。如为紫红色, 表明含有 Ca、Mg、Fe、Al、Cu 等金属离子, 此时可加入 1 滴 0.01mol/L 的 EDTA 溶液, 如能变为蓝色, 表明纯度尚可, 否则为不合格(严格要求时须用 50ml 水样检查剂, 如加 1 滴 EDTA 不能变蓝即不合格)。

(2) 氯离子。水样 10ml, 加浓 HNO_3 1 滴和 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液 5 滴, 几分钟后在黑色背景上观察应完全澄清, 无乳白色浑浊生成, 否则表明 Cl^- 较多。

(3) pH 值。应在 pH 值 5.5 ~ 7.5 范围以内。水样加 0.1% 甲基红, 指示剂应呈黄色;

加 0.1% 溴百里酚蓝, 指示剂应呈草绿色或黄色, 不能呈蓝色; 加 1% 酚酞, 指示剂应完全无色。pH 值也可用广泛 pH 试纸检查。纯水由于溶有微量二氧化碳, pH 值常稍小于 7; 太小则表明溶解的二氧化碳太多, 或者离子交换器有 H^+ 泄漏; 太大则表明含 HCO_3^- 太多, 或者离子交换器有 OH^- 泄漏。

单项分析用的纯水, 有时须做单项检查, 例如测 F^- 时, 须检查 F^- 的存在等。

某些微量元素分析和精密分析须用纯度很高的水, 可将普通纯水, 用硬质玻璃蒸馏器加少量高锰酸钾(氧化有机质), 并视需要, 加少量硫酸(防 NH_3 等蒸出)或加少量氢氧化钠(防 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等蒸出)重新蒸馏, 制成“重蒸馏水”; 也可以用重交换法制取优质去离子水。

二、试剂的选用和保存

“试剂”应该是指市售原包装的“化学试剂”或“化学药品”。用试剂配成的各种溶液应称为某某溶液或“试液”。但这些称呼并不严格, 常常是混用的。

水质分析中一般都用分析纯试剂(AR, 二级, 红色标志), 有一部分使用化学纯试剂(CP, 三级, 蓝色标志), 配制标准溶液和标定剂, 通常用分析纯或优级分析纯(GR, 一级, 绿色标志, 旧称保证试剂)。精密分析用的标定剂等, 有时须选用更纯的基准试剂(绿色标志)。光谱分析用的标准物质有时须用光谱纯试剂(SP), 其中近于不含能干扰待测元素光谱的物质。不同级别的试剂价格有时相差很大。因此, 不需要用高一级的试剂时就不应该用它; 相反, 有时经过检验, 则可用较低级的试剂。例如, 经检查(空白试验)不含氮的化学用试剂(LR, 四级, 蓝色标志)甚至工业用(不属于试剂级)的浓硫酸或氢氧化钠, 也适用于氮的测定。当缺乏优级纯或分析纯试剂时, 也可用低级的试剂经重结晶或蒸馏、升华等手段自行提纯。

试剂的种类繁多, 贮藏时应按照酸、碱、盐、单质、指示剂、溶剂、有机试剂等类分别存放。盐类试剂最多, 可先按阳离子顺序排列, 同一阳离子的盐类再按阴离子顺序排列。强酸、强碱、强氧化剂、易燃品、异臭和易挥发性试剂, 应另外单独存放于阴凉、干燥、通风之处。试剂橱中更不得放置氨水和浓盐酸等挥发性药品, 否则, 会使全橱试剂都遭污染。定氮用的浓硫酸和测钾用的各种试剂溶液, 尤须严防氨气的沾污, 否则, 会引起分析结果的严重错误。氨水和氢氧化钠吸收空气中的二氧化碳后, 对钙、镁、氮的测定也能产生干扰。开启氨水、乙醚等易挥发性试剂时, 须先充分冷却, 瓶口不要对着人, 慎防试剂喷出, 发生事故。过氧化氢溶液能溶解玻璃中的碱质而加速其分解, 所以须用塑料瓶或内壁涂蜡的玻璃瓶贮藏; 波长为 320 ~ 380nm 的光线也会加速双氧水的分解, 故最好贮于棕色瓶中, 并藏于阴凉处。高氯酸的浓度在 70% 以上时, 与有机物质如纸炭、木屑、橡皮、活塞油等接触容易引起爆炸危险。50% ~ 60% 高氯酸即较安全。氢氟酸有很强的腐蚀性和毒性, 除能腐蚀玻璃外, 滴在皮肤上即产生剧痛和难以痊愈的烧伤, 特别是指甲上, 因此使用氢氟酸时应戴橡皮手套, 并在通风橱中进行操作。氯化亚锡等易被空气氧化(或吸湿)的试剂, 必须注意密封保存。

三、器皿的选用和洗涤

(一) 滤器

水质分析中, 常用的滤器有滤纸、古氏坩埚、玻璃滤器和巴氏滤器等。有时用离心分

离法代替过滤是十分方便的。

(1)滤纸。一般分离只需用定性滤纸紧密贴合在锥形漏斗中过滤,或用滤纸和布氏漏斗(平底板上有小圆孔的瓷漏斗)抽滤。重量分析则须用定量滤纸或无灰滤纸,用稀盐酸和氢氟酸处理过的滤纸,每张灰分 $<0.1\text{mg}$;如用普通滤纸,应取10张灼烧后求得每张的平均灰分重量,以校正称量物的重量。

滤纸按不同孔径分为快速(粗孔)、中速(中孔)、慢速(细孔)3种,可按沉淀的种类和颗粒大小分别选用。不同滤纸常用不同颜色的纸袋包装,以示区别。例如,杭州新华滤纸用白色、蓝色和红色纸袋分别包扎为快速纸、中速纸和慢速纸;北京滤纸则用蓝色、白色和红色纸袋分别包扎。快速滤纸适用于胶状沉淀如凝聚的硅酸、氢氧化铁、氢氧化铝等的过滤;中速滤纸适用于多数晶形沉淀如钼磷酸喹啉的过滤;慢速滤纸适用于细晶形沉淀如草酸钙、硫酸钡等的过滤。过滤极细的沉淀时,可将紧贴在漏斗中的细孔紧密滤纸先用沸水淋湿3~4次,使纤维素水化膨胀,纸孔变得更小,然后立即开始过滤待沉淀的溶液。滤纸的直径有5cm、7cm、9cm、11cm等,选用时应根据沉淀的量来决定,不应根据溶液的多少来选择。大批分析时可用大张滤纸裁剪,边角料也很有用处。

(2)古氏坩埚。有时为了要直接称取烘干的沉淀物,或者要抽气过滤,或者要用强氧化剂处理沉淀物,不能使用滤纸过滤,这时可以改用铺有石棉层的古氏坩埚(底部有小圆孔的瓷坩埚)做抽滤器;但准备很费事,且易漏失,现在已尽可能改用微孔玻璃滤器。

(3)玻璃滤器。微孔玻璃滤器有漏斗式、坩埚式、球式、筒式等多种。滤板系用硬质玻璃制成,吸湿性小,耐酸性很强,但抗碱性较差,不宜用于强碱溶液的过滤。国产玻璃滤器的规格和用途详见表1-1。

表 1-1 国产玻璃滤器的规格和用途

滤板号	孔径(μ)	一 般 用 途
G ₁	20~30	滤除大粒和胶体沉淀物
G ₂	10~15	滤除较大沉淀物和气体洗涤
G ₃	4.9~9	滤除细粒沉淀物和汞的过滤,相当于中速滤纸
G ₄	3~4	滤除细和极细沉淀物,相当于慢速滤纸
G ₅	1.5~2.5	滤除极细沉淀物和较大杆菌、酵母,相当于慢速滤纸
G ₆	<1.5	滤除1.4~0.6 μ 的病菌

注 本表系长春市第二玻璃厂生产的鹿头牌滤器的资料。

玻璃坩埚的烘干要避免温度的骤然变化而致发生裂缝。如果要在130℃或180℃烘干时,须先在另一个80~100℃的烘箱中加热,并升温至接近所需温度后移入高温烘箱中烘干。最高温度不得超过500℃。


洗涤时先用水浸泡冲洗,也可用酸性洗液浸洗,但勿用硬毛刷擦洗滤板。残留于滤板上的沉淀物可选适当溶剂洗净。

(二)玻璃器皿

玻璃有软质、硬质和石英玻璃等种类。软质玻璃器皿的化学抗蚀力差,热膨胀系数大,只能盛放冷的中性或稀酸、碱溶液。硬质玻璃器皿是分析工作中最常用的器皿,它的抗蚀力较强,膨胀系数小,可盛放酸、碱(但不宜久放浓碱溶液)和用于溶液的加热处理。但必须注意,“派莱克斯”(Pyrex)和“95料”玻璃是硼硅玻璃,“管料”和“Jena”等玻璃是硼锌

硅玻璃,都不能用于 B 和 As 的测定,后者也不能用于 Zn 的测定。“Cavalier”或“Corning728 玻璃”是无硼的。“北京仪器玻璃”的组成和性能详见表 1-2。普通的软质玻璃含硼很少,用于盛放测硼用的试剂溶液是可以的。石英玻璃器皿的抗蚀力很强,热膨胀系数极小,熔点很高,但价格太贵,一般只用做高温灼烧器皿和某些微量元素分析工作。

表 1-2 北京仪器玻璃的组成、性能和用途^①

玻璃类别	特硬玻璃	硬质玻璃	一般仪器玻璃	量器玻璃	安瓿玻璃
通 称	派莱克斯	95 料	管 料	白 料	中性玻璃
喷砂标志	□		☆		
特 性	高硅硼,低碱,高熔点,化学和物理性能优良	硅硼较高,低碱,化学和物理性能良好	钠钙较高,硅稍低,耐热性稍差	优良的钠钙玻璃,透明度高,熔点较低,易吹制成型	钠钙中性玻璃
化学组成(%)					
SiO ₂	80.7	79.1	74.0	73.0	71.1
Al ₂ O ₃	2.1	2.1	4.5	5.0	5.1
B ₂ O ₃	12.8	12.5	4.5	4.5	6.5
R ₂ O ^②	3.8	5.7	12.0	13.2	11.8
CaO	0.6	0.6	3.3	3.8	3.5
ZnO	0	0	1.7	0.5	2.0
软化点,℃	820	770	750	740	740
耐热急变温差,不低于温度(℃)	270	220	140	120	120
线膨胀系数	32×10^{-7}	$41 \sim 42 \times 10^{-7}$	71×10^{-7}	73×10^{-7}	71×10^{-7}
抗酸侵蚀,级别 ^③	1	1	1	1	
抗碱侵蚀,级别 ^③	2	2	1	1	
抗水侵蚀,级别 ^③	1	1	2	2	
中性 pH 值					4.2~6.0
制作的仪器品种示例	高温烧器和高级精密仪器	烧器、滤器等多种仪器和真空系统	滴定管、吸管,培养皿、扩散皿	量筒、量杯等量器	医药用安瓿和制剂瓶、管

注 ①本表经北京玻璃仪器厂看过,特此致谢。

②R₂O 系指 K₂O 和 Na₂O 的总量。

③特硬、95 料、管料等的抗酸、抗碱、抗水级别,系按轻工业部标准 QB512-514,66 所列方法测试分级的。安瓿玻璃的抗化学侵蚀测试方法详见《中华药典》。

玻璃器皿的洗涤要则,是“用毕立即洗涮”。如待污物干结后再洗,必将事倍功半。烧杯、三角瓶等玻璃器皿,一般用自来水洗涮,并用少量纯水淋洗 2~3 次即可;每次淋洗必须充分沥干后再淋第 2 次,否则,洗涤效率不高。洗净的器皿内壁应能均匀地被水湿润,不沾水滴。一般污痕可用合成洗涤剂涮洗,或用铬酸洗液浸泡后涮洗。含砂粒的去污粉不宜用来擦洗玻璃器皿的内壁,特别是不要用它涮洗量器(量筒、容量瓶、滴定管等)的内壁,以免擦伤玻璃。用以上方法不能洗去的特殊污垢,须将水沥干后选用适当的洗涤液浸泡涮洗。例如,多数难溶于水的铁锈、水垢等,用废弃的或粗的稀盐酸或稀硝酸涮洗;油

脂,用温热的铬酸洗液或碱性酒精洗液或碱性高锰酸钾洗液涮洗;盛高锰酸钾后遗下的二氧化锰等氧化性难溶物,用二氯化锡的盐酸液或草酸的硫酸涮洗;难溶性的银盐(AgCl 、 Ag_2O 等),用硫代硫酸钠液或氨水涮洗;铜蓝痕迹和钼磷喹啉、钼酸(白色 MoO_3 等),用稀氢氧化钠液等涮洗。用过的洗液都应倒回原瓶,以备再用。器皿再用清水充分洗涮并用纯水淋洗几次。洗涤液的配制见附录 II。

(三) 玛瑙器皿

玛瑙是二氧化硅胶溶性分期沿岩石空隙的壁向内逐渐沉积成的极薄同心层平层块体,可制成耐磨的钵和片。

玛瑙质坚而脆,容易碎裂,使用时可以用研磨,但切勿用杆击打磕撞研钵,更要注意勿摔落地上。玛瑙导热性不良,加热时容易破碎,所以在任何情况下都不得烘烤或加热。玛瑙是层状多孔体,液体能渗入层间内部,所以,玛瑙研钵不要用水浸洗。

(四) 铂质器皿

铂的熔点很高(1774°C),导热性好,吸湿性小,质软,能很好地承受机械加工,常用铂与铱或铑的合金(质较硬)制作坩埚和蒸发皿等分析用器皿。铂的价格很贵,约为黄金的 9 倍,故使用铂器皿要特别注意其性能和使用规则。

铂对化学试剂比较稳定,特别是对氧很稳定,也不溶于单独的盐酸、硝酸、硫酸和氢氟酸,但易溶于能放出游离氯的王水,生成褐红色稳定的络合物 H_2PtCl_6 。

铂在高温下对一系列的化学作用是非常敏感的。例如,高温时能与游离卤素(Cl_2 、 Br_2 、 F_2)生成卤化物;与强碱 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等共熔,也能变为可溶性化合物,但 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和助溶剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 KHSO_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 CaCO_3 等仅稍有侵蚀,尚可忍受;灼热时会与金属银、锌、汞、锡、铅、铍、铁等生成比较易溶的合金,与硼、碳、硅、磷、砷等生成变脆的合金。

根据铂的这些性质,使用铂器皿必须注意以下几点:

(1) 铂器易变形,勿用力捏或与坚硬的物件碰撞。变形后可用木制模具整形。

(2) 勿与王水接触,也不得用盐酸处理硝酸盐,或用硝酸处理氯化物。但可单独与强酸共热。

(3) 不得熔化金属和一切在高温下能析出金属的物质、金属的过氧化物、氰化物、硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、苛性碱等,磷酸盐、砷酸盐、铋酸盐也只能在电炉中(无碳等还原性物质)熔融。赤热的铂器皿不得用铁钳夹取(须用镶有铂头的坩埚钳),并应放在干净的泥三角架上,勿接触铁丝。石棉垫板也须灼尽有有机质后才能应用。

(4) 铂器应在电炉中或在喷灯上加热,不允许用还原焰,特别是有烟的火焰加热;灰化滤纸和有机质样时也须在通风条件下低温灰化,然后再移入高温电炉灼烧。

(5) 铂器皿长久灼烧后有重结晶现象而失去光泽,容易裂损。可用滑石粉的水浆擦拭,恢复光泽后洗净备用。

铂器皿的洗涤可用单独的盐酸或硝酸煮沸,溶解一般的难溶性碳酸盐和氧化物;耐酸的氧化物可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 熔融;硅酸盐可用碳酸钠、硼砂熔融,或用氢氟酸加热洗涤。熔融物须倒入干燥的容器内,切勿倒入水盆或湿缸,以防爆溅。

(五) 银、镍、铁器皿

铁、镍的熔点高(分别为 1536°C 和 1452°C),银的熔点较低(961°C);对强碱的抗蚀力

都很强(银最强,镍次之,铁较易受蚀),价较廉。这三种金属器皿的表面都易被氧化而致改变重量,故不能用于沉淀物的灼烧和称重。它们的最大优点是可用于一些不能在瓷或铂坩埚中进行的样品熔融,例如过氧化钠和氢氧化钠熔融等。一般只需 700℃左右,仅约 10min 即可完成。熔融时可用坩埚钳,夹好坩埚和内容物,在喷灯上或由炉内转动,勿使底部局部受热而致穿漏。铁坩埚一般可熔融 15 次以上,虽较易损坏,但价廉,还是可取的。

这些器皿一般用氢氧化钠熔融洗涤,也可用 1:3 稀盐酸短时间浸泡后用水冲洗。

(六) 塑料器皿

塑料器皿的特点是对氢氟酸的抗蚀力较强,可用于盛放某些待测液或标准溶液和试制溶液。聚四氟乙烯制的坩埚能耐热至 260℃(勿超过 300℃),可代替铂坩埚进行氢氟酸的处理。塑料器皿对于微量元素的分析工作尤为有利。洗涤方法同玻璃器皿。

第二节 水质分析的误差和数据处理

一、误差和允许误差

水质分析的误差主要来源于水样采集和水样的预处理(采样误差),其次才是来自分析过程(分析误差)。

(一) 采样误差

采样误差属于偶然误差的范畴。偶然误差的产生符合数学上的概率规律,是按照正态分布曲线分布的,是可以利用数学统计方法测定的。欲减小采样误差,必须根据分析的目的、项目,采取有效措施进行正确的采样。关于水样采集的方法将在第二章中重点介绍。

(二) 分析误差

分析误差包括系统误差和偶然误差两大类。系统误差或称定误差,包括仪器误差、试剂误差、方法误差和个人误差等。它的变异是同一方向的,即导致结果偏高的误差总是偏高,偏低的总是偏低,在重复测定时会重复出现,所以较易采取各种方法测定它的大小而予以校正。偶然误差或称不定误差,是指某些偶然因素,例如气温、气压、湿度的改变,仪器的偶然缺陷或偏离,操作的偶然丢失或沾污等外因引起的误差,它的变异方向不定,或正或负,所以难以测定。但是偶然误差的出现也是有规律性的,如上所述,是按照正态分布曲线分布的,因此可用“仔细地进行多次平行测定,取其平均值”的方法予以消除。

至于因为工作粗枝大叶,或未遵守操作规程,或者理解不够,造成读数、记录、计算等错误,或加错试剂,弄错分析步骤等,这类不该发生的差错不叫误差,只能称之为错误。错误是可以改正的。

分析结果的准确度主要由系统误差决定;精密度则是由偶然误差决定的。精密度高的不一定准确度也高,如果没有较高的精密度,则很少可能获得较高的准确度。准确度常用以真实结果为标准的误差的大小来衡量。

绝对误差 = 分析结果 - 真实结果

相对误差(%) = $\frac{\text{分析结果} - \text{真实结果}}{\text{真实结果}} \times 100\%$

精密度常用以实测的平均值为标准的偏差的大小来表示。

$$\text{绝对偏差} = \text{分析结果} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{\text{分析结果} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

误差和偏差虽有不同含义,但二者又是难以截然区分的。因为即使由许多分析技术水平较高的人员进行多次仔细测定所得的“真实结果”,实质上还是一个实测的“平均值”,用它来计算误差,实质上还是偏差。因此,在实际工作中就不必去严格区分误差和偏差,可以笼统地用公差一词来表示允许误差。在一般分析工作中通常只做2次平行测定,为简单计,可以用2个数值的“相差”(绝对相差或相对相差,都不计正、负号)来说明分析结果的符合程度。

允许误差是衡量分析结果的精密度是否符合要求的一种标准,是总结实际分析情况后订立的。两次平行测定结果的相差超过允许误差,称为“超差”,该项分析就应该重做。

确定允许误差的大小,要综合考虑:①生产、科研工作的要求;②分析方法可能达到的准确度和精密度;③样品成分的复杂程度;④样品中待测成分含量的高低等因素。测定高含量的成分时,允许绝对误差较大而允许相对误差较小;测定低含量成分时,允许绝对误差较小而允许相对误差较大。常量成分(含量在0.1%或1%以上)的允许误差可用绝对和相对误差表示;微量成分(含量在0.1%和1%以下)的允许误差则只用绝对误差表示,因为这时相对误差很大,已不必要用它来表达误差的大小了。表1-3所列的分析结果的允许误差范围,可作为根据含量拟定允许误差的一般参考范围。

表 1-3 分析结果的允许误差范围

样品中待测成分的含量(%)	两次分析结果的允许绝对相差(%)	相对相差范围(%)
	常量成分分析	
80~100	0.30	0.4~0.3
40~80	0.25	0.6~0.3
20~40	0.20	1.0~0.5
10~20	0.12	1.2~0.6
5~10	0.08	1.6~0.8
1~5	0.05	5.0~1.0
0.1~1	0.03	30~3.0
	微量成分分析*	
1.0	0.0×	
0.1	0.0×~0.00×	
0.01	0.00×	
0.001	0.00×~0.000×	

* 微量成分分析允许绝对相差中的×号表示可变数字。

二、误差的检验和减免

偶然误差可以用仔细地多次测定、取其平均值的方法来减免,详见本节“分析数据的处理”。

系统误差如在允许误差范围内,一般不必校正;如果很大,须用下列适当方法检验并予校正。

1. 对照试验

用标准样品(或参比样品)进行对照试验;或者用标准方法(或参比方法)进行对照;或者由本单位不同人员或不同单位进行分析对比(即所谓“内检”或“外检”),都可以检验和校正分析结果的误差。

在研究新的分析方法时,也常用类似的对照试验的方法来检验新方法的可靠性。例如:

(1)用标准法(或参比方法)与新方法做对比试验。两种方法的结果如能符合,即说明新方法是可靠的;如有差别,也可以用校正系数校正。若校正系数太大,说明分析方法的问题较大,此时不宜采用校正系数。

(2)用回收试验分析方法的准确度。用已知量待测成分的纯物质或标准溶液按照所定操作步骤和条件进行测定,计算回收率。

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测得值}}{\text{已知量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%,说明方法越准确。如果要求的允许误差为 $\pm 2\%$,则回收率应在 $> 98\%$ 或 $< 102\%$ 之间,否则,不合要求。为了使已知溶液和样品待测液的组成相近,以消除溶液中。其他成分可能产生的干扰影响,最好把已知量的待测成分加入样品溶液,与另一份样品溶液同时测定,由二者之差与已知加入量计算回收率,所得结果当更为可靠。此法常称为“标准加入法”,实际上也是一种对照试验。

2. 空白试验

除了不加样品以外,完全按照样品测定的同样操作步骤和条件进行测定,所得结果称空白试验值,用以校正样品的测定值,减少试剂、仪器误差和滴定终点等所造成的误差。

3. 试剂提纯

空白试验值很大时,应该用提纯剂和改用不受试剂侵蚀沾污的适当器皿等办法来解决。

4. 仪器校正

必要时可对衡器、量器如砝码、容量瓶、移液管、滴定管等进行校准,以减免仪器误差。容量瓶与移液管平行使用时,并不需校正它们的绝对容积,只须校正相对关系是否符合。例如,从 250ml 容量瓶中用 25ml 移液管吸取一份定容溶液时,只须校准两量器的容积比是否是 10:1。校准方法:用移液管吸水,注入干燥的容量瓶中,到第 10 次后观察瓶颈的水面是否与标线符合;如不符合,可在水面处作一记号,定容时即以此记号为标线。

三、分析数据的处理

(一)分析结果的表示方式

测定水样中各种成分含量或性状(例如水温、电导率、溶解氧、需氧量、总有机碳、矿物油等等)时,通常都用该成分或性状的量直接表示。但在表示各种元素或离子的含量时,由于元素存在的形式是多种的(例如水中氮,有有机氮和无机氮之分;有氨态氮、硝态氮、亚硝态氮之分),所以一概以元素(或离子)表示为宜。有时为了表示方便或为了校核全分析的结果,也用某种物质或某种离子来表示。例如,表示水硬度常以碳酸钙或氧化钙表示;表示水碱度也用碳酸钙来表示。