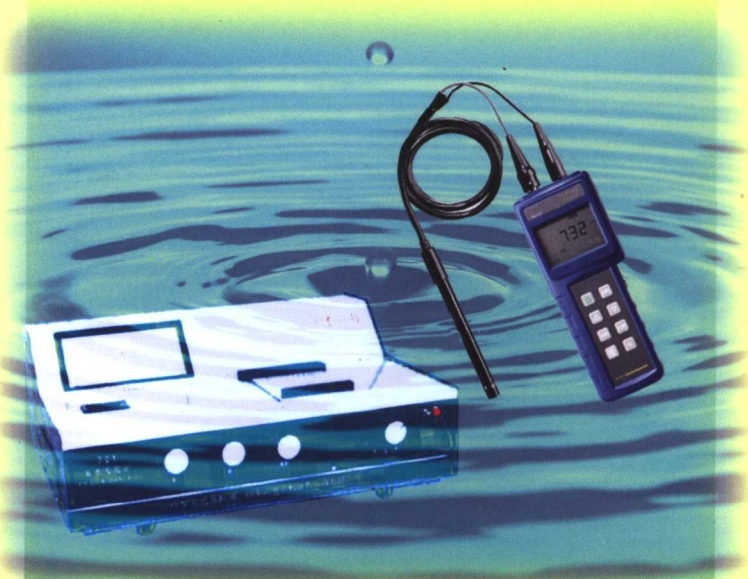





全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

养殖水环境 化学实验

雷衍之 主编



 中国农业出版社

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

养殖水环境化学实验

雷衍之 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

养殖水环境化学实验 / 雷衍之主编. —北京: 中国农业出版社, 2006. 7

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-10597-0

I. 养... II. 雷... III. 水产养殖-水化学-化学实验-高等学校-教材 IV. S912-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 052798 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 8.25

字数: 143 千字

定价: 12.20 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

编者名单

- 主 编** 雷衍之 (大连水产学院)
- 副主编** 臧维玲 (上海水产大学)
- 杨 凤 (大连水产学院)
- 参 编** (按姓氏笔画排序)
- 江 敏 (上海水产大学)
- 许河峰 (广东海洋大学)
- 张美昭 (中国海洋大学)
- 张桂蓉 (华中农业大学)
- 蒋 礼 (西南大学)
- 主 审** 顾宏堪 (中国科学院海洋研究所)

前 言

本书是全国高等农业院校“十五”规划教材《养殖水环境化学》的配套实验教材，供水产养殖学专业学生的实验课使用。

水产养殖学科是应用性学科，要求毕业生有比较强的动手能力。其本科毕业生要求具备初步的科学研究能力。养殖水环境状况的优劣，对养殖对象的生长、发育、繁殖，以至于生存都有重要影响。水产养殖科技工作者在管理生产的过程中，需要及时了解水源及养殖水体的环境状况，以便采取相应的调控措施。在一些条件比较好的研究单位，可能设有专门的水质化验室，有专职人员负责化验工作。但是多数生产企业不具备这样的条件，技术人员在生产管理和开发研究的工作中，需要亲自动手进行水质化验。学生除了掌握水产养殖的基本技能外，如果还能掌握水质分析的基本技能，就可大大提升自己的工作能力。

现就教材的编写做以下说明：

1. 实验项目与方法的选择 选择与水产养殖关系密切及在操作学习上有代表性的项目。测定的方法限定在滴定分析与分光光度分析，使用的仪器设备仅涉及分光光度计、pH计、离心机等实验室常用种类。具体分析方法尽量参照国家标准推荐的方法，便于学生毕业后对国家标准方法的学习和执行。为了教学的需要，对操作做了某些简化，叙述方法也做了一些改变。书中采用注释的形式对操作原理做了进一步说明。这样的编排可以使操作程序的文字简明扼要、重点突出，又可使学生对操作更好地理解 and 掌握。由于各校教学计划中实验课的学时不同、对具体实验项目的要求不同，故在教材中对重要的项目同时选用了2~3个使用比较普遍的方法，供各学校教学中选择。

2. 关于计算公式 采用了国家标准推荐的数值方程表示方法。量方程中量的符号代表的是数值和计量单位的乘积，对计量单位没有具体限制；数值方程则限定了其中量的计量单位，只以数值进入方程运算。数值方程不能随便改变变量的单位，否则公式可能不成立。例如，我们已经习惯了的水中氯离子含量的计算公式：

$$\rho_{\text{Cr}} = \frac{(V_1 - V_0) \times c_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{样}}} \times 35.45 \times 1000 \quad (1)$$

这实际上是在一定的选定单位条件下才成立的计算公式——其中体积以 mL 为单位，氯离子含量 ρ_{Cl^-} 以 mg/L 为单位，硝酸银标准溶液的浓度 c_{AgNO_3} 以 mol/L 为单位。所以公式 (1) 实际上是一个数值方程。按照推荐的数值方程规范表述方式，上述公式可写成以下形式：

$$\{\rho_{\text{Cl}^-}\}_{\text{mg/L}} = \frac{(\{V_1\}_{\text{mL}} - \{V_0\}_{\text{mL}}) \times \{c_{\text{AgNO}_3}\}_{\text{mol/L}}}{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}}} \times 35.45 \times 1000 \quad (2)$$

公式 (2) 中采用的表述形式“{量符号}_{计量单位}”表示的是一个数值——以下标的“计量单位”为单位时该量的数值。例如， $\{\rho_{\text{Cl}^-}\}_{\text{mg/L}}$ 表示的是以 mg/L 为单位时氯离子浓度 ρ_{Cl^-} 的数值； $\{c_{\text{AgNO}_3}\}_{\text{mol/L}}$ 是以 mol/L 为单位时硝酸银浓度 c_{AgNO_3} 的数值。这种公式表述的形式看起来比较复杂，但是教学上便于学生了解公式中各量所采用的单位，概念更为清晰。学生熟悉以后，公式 (2) 在书写时略去花括号及下标，就回到了以前习惯的公式 (1) 的形式了。

3. 关于吸收曲线和发色曲线 主编统稿时在部分实验的原理中插入了该方法的吸收曲线（吸光度-波长曲线）和发色曲线（吸光度-时间曲线）。吸收曲线反映的是显色化合物对光的吸收特征。一般选择“吸收最大、干扰最小”的波长为工作波长（定量分析测定用的波长），多数都选择吸收峰最大处的波长。吸光度随波长变化剧烈的区域不宜选择为测定波长，因为这区域内波长的定位稍有差别，就会使吸光度产生较大的变化，使测定误差增大。发色曲线是指导显色时间（从加入显色剂到测定吸光度之间的时长）的依据。在教学中引入这两种特征曲线，有利于学生对测定操作的理解和对方法的正确把握。教材中引用的吸收曲线和发色曲线，采用了实际测定的数据，用不同的分光光度计测定得到的吸收曲线可能会有所差异，不同的实验室、不同的测定条件得到的发色曲线也可能有所不同。为了提高学生的化学分析实验素质，这也正是学生应该了解的。建议教师在教学中对其差异进行分析讨论。

4. 关于校准曲线、工作曲线和标准曲线 校准曲线指样品中待测项目的量值（例如待测物的质量浓度 ρ_x ）与仪表给出的信号值（例如吸光度 A ）之间的相关曲线。校准曲线分为标准曲线和工作曲线。工作曲线是标准系列的测定步骤与样品完全相同的校准曲线。标准曲线是标准系列的测定步骤比样品有所简化的校准曲线。教材中对校准曲线的格式提出了一些要求，在两个比较重要的测定项目中列举了校准曲线图，可供教师和学生参考。让学生在学校的养成良好的实验习惯，对将来工作大有裨益。这里有意选用了实际测定的数据绘制，有一定的误差。我们认为这样可以使学生感觉更贴近实际一些。在数据处理上，统一提出采用计算机处理数据和绘图的要求。条件不具备时，在教学中可

以用计算器处理数据(求回归方程和计算结果),采用手工绘图。如果要用图解法计算测定结果,学生作校准曲线图时需要采用足够大的方格计算纸,保证计算结果所需要的有效数字位数,以符合测定精度的要求。

5. 关于目视比色法 在编写过程中有编写组成员提出编入目视比色法的意见。我们考虑到分光光度计已经很普及,课程的学时又很有限,很难有时间进行目视比色教学,就没有将目视比色法作为实验方法编入。但是,在活性磷测定中编制了一道习题,指出了有关参考文献,以引起有兴趣的同学自学。不过,在不具备分光光度计的情况下,目视比色法测定也是可以对水质有关成分给出相当有用的信息的。

6. 关于研究设计型实验 研究设计型实验是培养学生的创新精神、学习实验设计方法和训练综合运用知识、提高实验素质的重要教学环节。为此,我们尝试安排了一节有关内容,抛砖引玉,以引起对这方面教学的重视。

参加本书编写的人员及分工如下:大连水产学院雷衍之(撰写前言、第一章第二节的第一项和第七节、第二章的第七节、第三章的第四节)、杨凤(撰写第四章),上海水产大学臧维玲(撰写第一章的第一节及第二节的二、三项)、江敏(撰写第二章的第二、三、四节),中国海洋大学张美昭(撰写第一章的第三、四、六节),华中农业大学张桂蓉(撰写第一章的第五节、第三章的第三节),西南大学蒋礼(撰写第二章的第一节及第三章的第一、二节)及广东海洋大学许河峰(撰写第二章的第五、六节)。全书由主编负责统稿、定稿。

负责本书审稿工作的是中国科学院海洋研究所化学室原主任、博士生导师顾宏堪先生。对顾先生为此书付出的辛勤劳动、提出的宝贵意见,我们表示由衷的感谢!

本书在出版过程中得到了中国农业出版社的大力支持,在此表示最诚挚的谢意!

尽管编写组成员都是各校从事水环境化学教学工作多年的教师,并且在编写过程中也都尽了很大的努力,但是由于编者水平所限,缺点、错误在所难免,欢迎批评指正。

编 者

2006年3月

目 录

前言

第一章 天然水主要离子、溶解氧和化学需氧量的测定	1
第一节 碳酸氢根离子、碳酸根离子和碱度的测定	1
一、酸碱滴定法测定碱度	2
二、pH法测定总碱度	5
第二节 氯离子、离子总量和总含盐量的测定	7
一、淡水离子总量的测定	7
二、氯离子的测定	9
三、海水氯度的测定	12
第三节 钙、镁离子和总硬度的测定	15
一、总硬度的测定	15
二、钙离子的测定和镁离子含量的计算	19
第四节 硫酸根离子的测定	21
第五节 溶解氧的测定	25
一、碘量法	26
二、隔膜电极法	29
第六节 化学需氧量的测定	31
一、碱性高锰酸钾法	32
二、酸性高锰酸钾法	35
第七节 钾离子的测定和钠离子含量的计算	36
一、钾离子的测定	37
二、钠离子含量的计算	40
参考文献	41
第二章 营养元素、pH和总铁的测定	42
第一节 pH和E_h的测定	42
一、pH的测定	42

二、水和底泥 E_h 的测定	46
第二节 水中氨态氮的测定	49
一、纳氏试剂法	50
二、靛酚蓝法	56
第三节 底泥间隙水中亚硝酸氮的测定	60
第四节 硝酸氮的测定	62
一、酚二磺酸法	63
二、镉柱还原法	66
三、锌-镉还原法	70
第五节 可溶性活性磷的测定	72
第六节 地下水中总铁的测定	77
第七节 总磷和总氮的测定	80
参考文献	85
第三章 其他指标的测定及研究设计型实验	87
第一节 底质中酸挥发性硫化物的测定	87
第二节 水中余氯和漂白粉有效氯的测定	91
一、水中余氯的测定	91
二、漂白粉（或漂白精）有效氯的测定	95
第三节 水中臭氧含量的测定	97
第四节 水质分析测定方法的比较和评价（研究设计型实验）	101
参考文献	104
第四章 渔业水域水质调查基本知识	106
第一节 调查站点及测定项目的确定	106
一、监测项目确定的一般原则	106
二、调查站点确定的一般原则	109
第二节 水样的采集与保存	111
一、水样的采集	112
二、水样的预处理和保存	117
三、水质分析资料整理与检查的注意事项	119
参考文献	120
附录	121
附录 1 水质分析常测项目的样品保存技术	121
附录 2 部分化学元素相对原子质量表	123

第一章

天然水主要离子、溶解氧和 化学需氧量的测定

第一节 碳酸氢根离子、碳酸根离子和碱度的测定

天然淡水中的弱酸阴离子主要为碳酸氢根离子、碳酸根离子，海水中尚有硼酸二氢根离子，其余弱酸阴离子含量较低。总碱度可以理解为这些成分浓度的总和。碳酸氢根离子、碳酸根离子是构成二氧化碳系统的基本成分，是决定天然水碱度、pH 与缓冲能力的重要因素。

水的（总）碱度是指在温度为 20℃ 时，中和 1 L 天然水的 pH 至 4.3 所需氢离子的量，一般用 mmol/L 作单位。也可以换算为用 mg/L (CaCO₃) 或德国度为单位。当水中除了碳酸氢根离子、碳酸根离子外，还含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐等弱酸盐时，总碱度也包含了这些成分的含量。所以，总碱度是反映水中能被强酸滴定的碱性物质总量的综合指标。碱度常用于评价水体的缓冲能力及金属的溶解性和毒性，也是水质调控处理中的参考指标之一。若碱度是由较高浓度的碱金属盐类所形成，则碱度又是确定这种水是否适宜于养殖与灌溉的重要参数。天然淡水总碱度一般可表示为

$$A = c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + (c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+})$$

海水总碱度一般可表示为

$$A = c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{BO}_4^-} + (c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+})$$

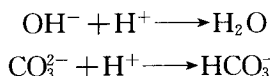
式中后两项在天然水通常 pH 条件下数值相对较低，常可以忽略。海水中硼酸碱度可以通过盐度或氯度计算，详见《养殖水环境化学》第 111 页（雷衍之，2004）。

碱度的测定常用酸碱滴定法。此方法简便快速，适用于养殖水质测定，并且可根据滴定结果分别计算氢氧化物碱度、碳酸根碱度与碳酸氢根碱度，计算碳酸氢根离子和碳酸根离子的浓度。碱度测定也可用 pH 法（GB 12763.4—91），此方法不受水样混浊度、色度的影响，适用范围较广。以下分别介绍两种测定方法。

一、酸碱滴定法测定碱度

(一) 原理

水样用酸标准溶液滴定至规定的 pH，其终点可由加入的酸碱指示剂在该 pH 时颜色的变化来判断。当滴定至酚酞指示剂由红色变为无色时，溶液的 pH 为 8.3，表明水中氢氧根离子 (OH^-) 已被中和，碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 均被转为碳酸氢根离子 (HCO_3^-)：



水样加入酚酞显红色，表明水中含有氢氧化物碱度 (OH^-) 或碳酸盐碱度 (CO_3^{2-}) 或两者均有。若水样加入酚酞无色，表明水中仅有碳酸氢盐碱度 (HCO_3^-)。

当滴定至甲基红-次甲基蓝混合指示剂由橙黄色变成浅紫红色时，溶液的 pH 为 4.4~4.5，指示水中碳酸氢根（包括原有的和由碳酸根转化成的）已被中和，反应如下：



据上述两个滴定终点到达时所消耗的盐酸标准滴定液量，可算出水中碳酸根、碳酸氢根浓度及总碱度。

(二) 主要仪器和试剂

1. 仪器 25 mL 酸式滴定管、250 mL 锥形瓶、移液管、吸量管^①等。

2. 试剂

(1) 无二氧化碳纯水：用于制备标准溶液及稀释用的纯水，临用前煮沸 15 min，冷却至室温。pH 应大于 6.0，电导率小于 $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(2) 碳酸钠标准溶液 ($c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.02000 \text{ mol/L}$)：称取 0.5300 g 无水碳酸钠（一级试剂，预先在 220°C 恒温干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温），溶于少量无二氧化碳纯水中，再稀释至 500 mL。

(3) 甲基红-次甲基蓝混合指示剂：称取 0.032 g 甲基红溶于 80 mL 95% 乙醇中，加入 6.0 mL 次甲基蓝乙醇溶液（0.01 g 次甲基蓝溶于 100 mL 95% 乙醇中），混合后加入 1.2 mL 氢氧化钠溶液（40.0 g/L），贮于棕色瓶中。

(4) 酚酞指示剂：称取 0.5 g 酚酞固体溶于 50 mL 95% 乙醇中，用纯水稀

^① 本书将单标度移液管（又称为大肚吸管）称为移液管，多标度移液管称为吸量管（又称刻度吸管）。

释至 100 mL。

(5) 盐酸标准溶液：量取 1.8 mL 浓盐酸，并用纯水稀释至 1 000 mL。

(三) 操作步骤

1. 盐酸标准溶液浓度的标定 用移液管准确吸取 20.00 mL 碳酸钠标准溶液于锥形瓶中，加 30 mL 无二氧化碳纯水，混合指示剂 6 滴，用盐酸标准溶液滴定至由橙黄色变成浅紫红色后，加热煮沸驱赶反应生成的二氧化碳，继续滴定至浅紫红色。记取盐酸标准溶液用量 V 。按下式计算其准确浓度 c_{HCl} ：

$$\{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} = \frac{20.00 \times 0.02000}{\{V\}_{\text{mL}}}$$

2. 水样测定

(1) 取 50.00 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，加入 4 滴酚酞指示剂，摇匀。当溶液呈红色时，用盐酸标准溶液滴定至刚褪至无色^[1]，记录盐酸标准溶液用量 V_P 。如加酚酞指示剂后溶液无色，则不需用盐酸标准溶液滴定，接着进行 (2) 项操作。

(2) 向上述锥形瓶中加入 6 滴混合指示剂，摇匀。继续用盐酸标准溶液滴定至溶液由橙黄色变成浅紫红色后，加热煮沸驱赶反应生成的二氧化碳，继续滴定至浅紫红色。记录第二次滴定盐酸标准溶液用量 V_M 。两次的总用量为 V_T 。

(四) 结果与计算

1. 总碱度 A_T

$$\{A_T\}_{\text{mmol/L}} = \frac{1\,000 \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} \times \{V_T\}_{\text{mL}}}{50.00}$$

2. 分别计算碳酸根、碳酸氢根与氢氧根浓度^[2]

当 $V_T \geq 2V_P$ 时：

$$\{c_{\text{HCO}_3^-}\}_{\text{mmol/L}} = \frac{1\,000 \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} \times (\{V_T\}_{\text{mL}} - \{2V_P\}_{\text{mL}})}{50.00}$$

$$\{c_{\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}}\}_{\text{mmol/L}} = \frac{1\,000 \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} \times 2\{V_P\}_{\text{mL}}}{50.00}$$

当 $V_T < 2V_P$ 时：

$$\{c_{\text{OH}^-}\}_{\text{mmol/L}} = \frac{1\,000 \times (\{2V_P\}_{\text{mL}} - \{V_T\}_{\text{mL}}) \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}}}{50.00}$$

$$\{c_{\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}}\}_{\text{mmol/L}} = \frac{2\,000 \times (\{V_T\}_{\text{mL}} - \{V_P\}_{\text{mL}}) \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}}}{50.00}$$

(五) 注释

[1] 若水样中含有游离二氧化碳，则不存在碳酸根碱度，可直接用混合指示剂进行滴定。用酚酞作指示剂滴定 CO_3^{2-} 时，滴加盐酸的速度不可太快，应边滴边摇荡锥形瓶，以免局部生成过多的 CO_2 逸出，使 CO_3^{2-} 测定结果偏高。

[2] 碱性化合物在水中产生的碱度，有五种组成情况。为说明方便，令以酚酞作指示剂时，滴定到终点所消耗盐酸标准溶液的量 of $P\text{mL}$ ；这时碳酸根碱度的一半（因为反应到碳酸氢根离子）和氢氧化物碱度参与反应。接着加入混合指示剂，再以盐酸标准溶液滴定，令盐酸标准溶液用量为 $M\text{mL}$ ；这时参与反应的是由碳酸根反应生成的碳酸氢根和水中原有的碳酸氢根离子。两次滴定，盐酸标准溶液的总消耗量为 $T\text{mL}$ ， $T=M+P$ 。

第一种情形， $T=P$ ，或 $M=0$ 时：

$M=0$ ，表示不含有碳酸根，也不含碳酸氢根。因此， $P=T$ ，表明水中只有氢氧化物碱度。这种情况在天然水中不存在。

第二种情形， $M>0$ ， $P>\frac{1}{2}T$ 时：

说明水中有碳酸根存在，将碳酸根中和到碳酸所消耗的酸量 $=2M=2(T-P)$ 。且由于 $P>M$ ，说明尚有氢氧化物存在，中和氢氧化物碱度消耗的酸量 $=T-2(T-P)=2P-T$ 。

第三种情形， $P=\frac{1}{2}T$ ，即 $P=M$ 时：

说明水中没有氢氧化物碱度，也不存在碳酸氢根碱度，仅有碳酸根碱度。 P 和 M 都是中和碳酸根一半的酸消耗量。这种情况在天然水中也很难存在。

第四种情形， $P<\frac{1}{2}T$ 时：

此时， $M>P$ ， M 除包含滴定由碳酸根生成的碳酸氢根外，尚有水样中原有碳酸氢根对酸的消耗。滴定碳酸根消耗的酸量 $=2P$ ，滴定水中原有碳酸氢根消耗的酸量 $=T-2P$ 。

第五种情形， $P=0$ 时：

此时，水中只有碳酸氢根形式的碱度存在。滴定碳酸氢根消耗的酸量 $=T=M$ 。

以上五种情形的碱度组成示于表 1-1-1 中。

表 1-1-1 碱度的组成

滴定结果	氢氧根 (OH^-)	碳酸根 (CO_3^{2-})	碳酸氢根 (HCO_3^-)
$P=T$	P	0	0
$P>\frac{1}{2}T$	$2P-T$	$2T-2P$	0
$P=\frac{1}{2}T$	0	$2P$	0
$P<\frac{1}{2}T$	0	$2P$	$T-2P$
$P=0$	0	0	T

(六) 习题与思考题

- (1) 滴定时为何应剧烈振荡?
- (2) 若水样只需测定总碱度, 是否需要酚酞作指示剂?
- (3) 测定碱度时, 水样可否进行稀释? 为什么?

二、pH 法测定总碱度

(一) 原理

向一定量的水样中加入过量盐酸标准溶液, 以玻璃电极为指示电极, 甘汞电极为参比电极, 用酸度计测定混合溶液的 pH。加入的盐酸应该是适当过量的, 除了将水中全部弱酸盐 (主要是碳酸盐) 反应为弱酸外, 还有少量盐酸剩余, 维持 pH 在 3.4~3.9 范围。根据加入盐酸的量及剩余盐酸的量, 即可依据公式计算水样总碱度 (A_T)。

(二) 主要仪器和试剂

1. 仪器 数字式酸度计、25 mL 酸式滴定管、250 mL 锥形瓶、具有内塞的聚乙烯广口瓶、移液管、吸量管等。

2. 试剂

(1) 0.006 mol/L 盐酸标准溶液:

①量取 8.4 mL 一级浓盐酸于 1 000 mL 容量瓶中, 用煮沸 15 min 放冷至室温的纯水稀释至标线。

②量取上述盐酸①60 mL 再稀释至 1 000 mL, 即为浓度约 0.006 mol/L 稀盐酸。

(2) 碳酸钠标准溶液 ($c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.010\ 00\ \text{mol/L}$): 称取 0.530 0 g 无水碳酸钠 (一级试剂, 预先在 220 °C 恒温干燥 2 h, 置于干燥器中冷却至室温), 溶于少量无二氧化碳纯水中, 再稀释至 1 000 mL。

(3) 甲基红-次甲基蓝混合指示剂: 见酸碱滴定法测定碱度中试剂配制。

(三) 操作步骤

1. 盐酸标准溶液浓度的标定 用移液管准确吸取 15.00 mL 碳酸钠标准溶液于锥形瓶中, 加混合指示剂 2 滴, 用盐酸标准溶液滴定。当溶液由橙黄色变成浅紫红色即为终点, 记录盐酸标准溶液用量 V 。按下式计算盐酸标准溶液浓度 c_{HCl} :

$$\{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} = \frac{15.00 \times 0.010\ 00}{\{V\}_{\text{mL}}}$$

2. 水样测定

(1) 酸度计定位: 用磷苯二甲酸氢钾标准缓冲液进行酸度计定位^[1]。

(2) 取 15.00 mL 水样^[2]于 50 mL 具塞聚乙烯广口瓶中, 用移液管取 10.00 mL 盐酸标准溶液加入水样中, 加盖旋紧, 充分摇匀, 测定酸化水样 pH (设为 $\text{pH}_{\text{酸化}}$, 应在 3.40~3.90 范围内, 如小于 3.40 则应另加入 5.0 mL 水样), 盐酸标准溶液的体积为 V_{HCl} , 水样的体积为 $V_{\text{样}}$ 。

(四) 结果与计算

水样总碱度 (A_{T}) 按下式计算^[3]:

$$\{A_{\text{T}}\}_{\text{mmol/L}} = \frac{1000 \times \{V_{\text{HCl}}\}_{\text{mL}} \times \{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}}}{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}}} - \frac{1000 a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \times \frac{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}} + \{V_{\text{HCl}}\}_{\text{mL}}}{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}}}$$

或者使用简化公式:

$$\{A_{\text{T}}\}_{\text{mmol/L}} = 667 \times \left(\{c_{\text{HCl}}\}_{\text{mol/L}} - \frac{10^{-\text{pH}_{\text{酸化}}}}{\gamma_{\text{H}^+}} \times 2.50 \right)$$

式中, a_{H^+} 为混合溶液中氢离子活度, 等于 $10^{-\text{pH}_{\text{酸化}}}$; γ_{H^+} 为混合溶液中氢离子活度系数 (表 1-1-2); $\frac{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}} + \{V_{\text{HCl}}\}_{\text{mL}}}{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}}}$ 是氢离子浓度稀释效应校正系数。

表 1-1-2 氯度(Cl)不同时氢离子的活度系数 (γ_{H^+})^{*}

Cl / %	2	4	6	8	10	12~18	20
γ_{H^+}	0.845	0.782	0.770	0.760	0.755	0.753	0.758

* 若水样为淡水, 碱度求算式中 a_{H^+} 可视为混合溶液中氢离子浓度, 此时, 混合溶液中氢离子活度系数视为“1”, 即 $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ 。

(五) 注释

[1] 水样测定前, 应在酸度计预热后, 对其进行严格定位与校正, 尤其需要检查玻璃电极的性能是否正常。首先使用混合磷酸盐标准缓冲溶液相应于室温度的 pH 对酸度计进行定位。由于酸度计的传感器 (玻璃电极) 斜率不完全符合理论关系, 故需对酸度计的工作斜率予以校正。进行校正时要选用与水样 pH 相近的标准缓冲液 (邻苯二甲酸氢钾)。

[2] 若水样含有较多悬浮物, 如养殖用水, 应预先进行过滤方可用于测定, 以免悬浮物黏附于电极表面影响测定结果。

[3] 公式中的第一项表示 1 L 水样中加入盐酸的量。第二项表示加入的盐酸中和 1 L 水样中的碱性物质后的剩余量。两项之差即为中和 1 L 水中碱性物质所用盐酸的量, 即为总碱度。

(六) 习题与思考题

(1) 测定碱度为何最好用聚乙烯瓶?

(2) 测定淡水碱度时, 为何碱度求算式中 a_{H^+} 可视为混合溶液中氢离子浓度?

(3) 简化公式可否用于因混合溶液 pH 偏低而补加 5.00 mL 水样情况的计算? 试推导简化公式。

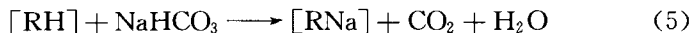
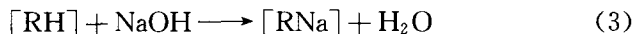
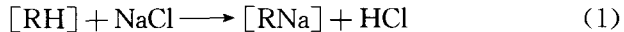
第二节 氯离子、离子总量和总含盐量的测定

一、淡水离子总量的测定

(一) 原理

离子交换树脂是一种不溶于水的高分子化合物。其中含有可以和溶液中离子进行交换的离子。若可交换离子为阳离子, 则称为阳离子交换树脂; 若可交换离子为阴离子, 则称为阴离子交换树脂。阳离子交换树脂又可分为强酸性树脂和弱酸性树脂两类。测定离子总量时用 H 型强酸性阳离子交换树脂, 其中含有可交换的 H^+ (阳离子是 H^+ 的称为 H 型, 是 Na^+ 的称为 Na 型), 可同溶液中的阳离子发生交换。当水溶液中含有其他阳离子 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 等) 时, H^+ 就同上述离子进行交换。交换反应是可逆的, 已经结合了金属离子的树脂, 当溶液中有高浓度的 H^+ 时, 反应则逆向进行, H^+ 会将树脂上的其他金属离子替换下来。根据此原理, 用过的树脂可“再生”, H 型和 Na 型可相互转换。

以 Na^+ 为例, 天然水中的阳离子经 H 型强酸性树脂交换后, 水中的强酸盐类变成了相应的强酸 [见下列反应 (1)、(2)]; 氢氧化物变成了 H_2O [见反应 (3)]; 碳酸盐类变成了二氧化碳和水 [见反应 (4)、(5)]。



上式的 $[RH]$ 代表离子交换树脂中的可交换单元。反应 (1)、(2) 所得强酸含量可以用标准碱溶液滴定, 而反应 (3)、(4)、(5) 所得产物 H_2O 的含量无法测定。 CO_2 虽可测定, 但很容易与大气发生交换而损失。所以测定前首先应将氢氧化物和碳酸盐以强酸作用去除 (也称中和碱度), 使水样转换成相应的强酸盐类, 再以离子交换树脂中的 H^+ 与水样中的阳离子进行交换, 变成相应的强酸。最后用标准碱滴定水样中所生成的强酸的量, 从而得到水样中原

先的阳离子总量。根据电中性原理，其2倍即为水的离子总量（以“mmol/L”表示，采用单位电荷为物质浓度的基本单元）。

（二）主要仪器和试剂

1. 仪器 25 mL 碱式滴定管、250 mL 锥形瓶、50 mL 移液管、简易微量滴定管等。

2. 试剂

(1) 硼砂标准溶液 ($c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 0.02000 \text{ mol/L}$)：称取硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （一级或二级试剂）1.9069 g 溶于少量纯水，转入 500 mL 容量瓶中，定容到刻度。

(2) H 型强酸性阳离子交换树脂：取 100 g 732 号或强酸 1 号阳离子交换树脂，先加温水（30~40℃）浸泡 24 h 后，倾去浸泡水；再用（1+4）HCl 溶液浸泡 24 h，倾去溶液。然后用纯水反复淋洗树脂，直到不含氯离子为止（用 50 g/L 的 AgNO_3 溶液检查）。将树脂浸泡于纯水中备用。

(3) 甲基红-次甲基蓝混合指示剂：配制方法同酸碱滴定法测定碱度。

(4) 盐酸溶液（1+10）：1 mL 市售浓盐酸加 10 mL 纯水，混匀。

（三）操作步骤

1. 交换柱的安装^[1] 取一支已用纯水洗净的碱式滴定管（或相应规格的玻璃管），用一小块尼龙筛绢包裹一粒玻璃珠，从管的里面将下口堵住，以防树脂漏出。下端出口套上一段胶管，胶管下面接一支滴定管头，胶管处夹一个螺旋止水夹控制流速。滴定管上口插一只漏斗。装好后用纯水淋洗三遍，将螺旋止水夹旋紧，装半管纯水。将树脂连同水一起经漏斗倒入管中，交换柱的高度应是内径的 15~20 倍，内装树脂应达容积的 80%。树脂装入管后，立即打开止水夹，让水流出，控制流速，使水面始终不低于树脂，否则，空气进入树脂层，将影响树脂的交换能力，也给冲洗增加困难。

2. 水样测定

(1) 中和碱度：取水样 50 mL（含盐量高则少取），加混合指示剂 2 滴，用标准盐酸滴定到红色。滴定时要剧烈摇动，以驱散二氧化碳，到终点后加热煮沸，冷却后溶液应不呈红色，继续补滴盐酸到暗红色（如果冷却后仍为红色，则难以确定是否中和过量）。记录消耗盐酸的体积^[2]。

(2) 过柱并滴定：将碱度被恰好中和的水样加到准备好的交换柱中进行离子交换，流速控制在每分钟 2 mL 左右。当水样将要流完时（以树脂即将露出又尚未露出液面为准，切不可使液面低于树脂），用纯水淋洗交换柱数次，直至流出水对混合指示剂不显酸性^[3]。用 250 mL 锥形瓶分别收集通过交换柱的水样和淋洗水，再加混合指示剂 3 滴，用 0.02000 mol/L 的硼砂溶液滴定水样