

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

第 22 章 水 分 析

22.1 基本问题	22.2
22.1.1 样品采集	22.2
22.1.2 固体的分解	22.2
22.1.3 校准过程	22.2
22.1.4 干扰物	22.3
22.2 水中阳离子和阴离子的化学分析	22.3
22.2.1 废水	22.3
22.2.2 阳离子和阴离子分析方法的比较	22.4
表 22.1 水和废水的化学分析方法	22.4
22.3 水中各种组分的其他化学分析方法	22.10
22.3.1 酸度	22.10
22.3.2 碱度	22.10
表 22.2 碱度相关性	22.10
22.3.3 挥发性酸	22.10
22.3.4 化学需氧量	22.11
22.3.5 氯,游离量和总量	22.11
22.3.6 水的硬度	22.11
表 22.3 硬度转换	22.12
22.3.7 氮	22.12
22.3.8 表面活性剂	22.12
22.3.9 挥发性有机化合物	22.12
参考文献	22.12

22.1 基本问题

22.1.1 样品采集

对于开放的水体,可以用一个广口瓶直接在水面下取样,但如果需要某一特定深度的样品,则需要使用特殊的装置.对于水样中易挥发的物质以及会从空气进入的气体成分,样品必须在水面下较深的位置采集.对于易氧化的样品成分也是如此.取样方法在(1.1.2节)有详细的介绍.

采集地表水,要获得一个真正有代表性的样品是很困难的.只有在不同时间、不同地点和不同深度采集样品,进行一系列的测定,才能得到最有意义的结果.结果可用来建立适合该水体的分布模型.

确定要完成全部测试所需要的样品量,可通过快速查看每项测试得出;一般够做3~7次重复测定的量就够了.但如果需要为以后的测试保留一些,则样品量应加倍.

测定金属离子的样品通常采集到聚乙烯或聚四氟乙烯的容器内,容器使用前要先清洗,应用10%的硝酸或盐酸装满并浸泡过夜.对于挥发性或易被氧化的组分,应使用能封紧密闭的硼硅酸盐玻璃瓶.将容器充满并置于低于采样温度的条件下保存.对于大多数阴离子,玻璃或塑料容器都可以使用.样品不得放在阳光下直接照射;如果可能有生物活性,则应放在暗处保存.如果采样和分析之间的时间间隔很长,可以考虑将样品(在塑料容器中)冷冻保存.

22.1.2 固体的分解

污水样品中悬浮的固体或固体物质的分解可采用两种方法:酸性消解和熔融.酸性消解时,在开口式容器中根据样品的类型选用 HNO_3 , HClO_4 或 HNO_3 , HClO_4 和 HF 进行消解,然后蒸干至高氯酸冒白烟,将所得物用统一的3.5%的 HClO_4 溶液溶解,过滤(需要时);对样品进行熔融处理时,在石墨坩埚中0.2 g的样品用2 g NaOH 熔融,之后熔融物用稀盐酸溶解.不论选用哪种分解步骤,都需要往校准用参比溶液中加入等量的 HClO_4 (酸解)或 NaOH (熔融).

22.1.3 校准过程

配制一系列多元素的参比溶液通常比较复杂.尤其是在酸性介质中必须考虑各种元素间的相容性,以免发生沉淀.主要元素不得引入大量的痕量元素.在各参比溶液中各种元素之间的光谱干扰应予避免. McQuaker 等人^[1]对这一问题进行过探讨,提出了一个涉及约30种元素,分成5组包括总共20个参比溶液的校准方案. Maessen 和 Balke^[2]等人指出,从电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)的数据确定的精确校准方程,可通过将浓度范围从中间分开,使直线标度低两个数量级(从检测限开始)而对数刻度提高两个

数量级来得到最好的结果。

22.1.4 干扰物

在火焰原子吸收光谱(FAAS)中,元素间的干扰以化学性干扰为主,而光谱性干扰,如谱线重叠,几乎不存在;在 ICP-OES 中,情况正好相反。

最难分析的样品是像沉积物之类的地质样品(见第 21 章)。这些物质通常含有高浓度的 Al, Ca 和 Mg, 在很多光谱区都造成明显的背景漂移。此外 Fe 的浓度也较高, 还有含量稍低的 Ti, 在测定微量元素时会造成严重的谱线重叠。McLaren 及其同事^[3] 讨论过在测定各种海水样品时遇到的各种光谱干扰的特征和校正方法。

用内标法发射光谱时,可能需要往样品和标准中加入缓冲溶液来调节总离子强度。此溶液的目的是将 pH 调到一个稳定值, 以提供稳定的离子强度背景, 并将待测离子从其与一系列金属离子的络合物中释放出来。

22.2 水中阳离子和阴离子的化学分析

表 22.1 总结了水的化学分析的一些方法。淡水样品可以直接用 ICP-OES 分析。此方法的检测限可允许对饮用水或灌溉水中的多种元素进行直接分析。硬水样品由于钙线和镁线过强会导致杂散光, 给分析造成一定困难。未过滤水样中的颗粒物可能会堵塞某些类型的雾化器。

污染严重的海水样品中大多数待测金属离子浓度很低, 妨碍了它们的直接检测。此外, 海水中典型的含量为 3.5% 的溶解性固体, 在火焰发射光谱(FES)、FAAS 和 ICP-OES 等的样品引入系统会造成困难。浓度因子大约要 500 才能用发射光谱方法进行海水中多种元素的痕量分析。更灵敏的技术有石墨炉原子吸收法(GFAAS)和阳极溶出伏安法。海水中 Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, V 和 Zn 可通过与二乙基二硫代氨基甲酸钠络合预浓缩 20 到 40 倍, 然后用氯仿将其提取出来进行同时测定。将合并的氯仿提取物蒸干, 残余物加入硝酸和盐酸的混合酸进行湿法灰化, 然后用尽量小体积的硝酸溶解, 可将金属离子进一步浓缩 10~12 倍^[4]。很多溶剂提取系统都被研究过, 这些系统的结果总结于表 2.7~2.21 中。Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni 和 Pb 与氢氧化铟可共沉淀, 是一种有效的预浓缩方法, 可浓缩 200 倍甚至更高的倍数。其他共沉淀的方法可查阅表 2.45。螯合型离子交换树脂可使金属离子浓缩 25 倍甚至更高的倍数, 从而可采用 ICP-OES 同时测定 Cu, Fe, Mn, Ni 和 Zn。表 2.30 到 2.39 总结了很多离子交换分离的方法。

22.2.1 废水

许多工业排放废水和市政污水中的金属离子和其他污染物的浓度都较高, 可直接用 ICP-OES 测定, 不需要预浓缩处理。但在某些情况下, 高含量的溶解性固体物质可能需要预先稀释, 以免堵塞而给雾化带来问题。

对于像 As, Bi, Sb, Se 和 Te 等元素, 一种简便的预浓缩方法是通过生成气态氢化物。这种方法最初是为 FAAS 建立的, 对 ICP-OES 也适用。

22.2.2 阳离子和阴离子分析方法的比较

对于水的分析,离子选择性电极(ISE),FAAS(或有时是FES)以及分光光度法一般是首选分析方法.此外还有 ICP-OES, GFAAS、滴汞电极伏安法、阳极和阴极溶出伏安法、络合滴定法、电势滴定法和离子色谱法等.

ISE 非常适于现场分析,在需要连续监测时起重要作用.这些电极的独特之处是测得的是活度而非浓度.这些电极可以在有络合剂存在的情况下测出游离金属离子的浓度,对研究金属的结合很有帮助.许多电极系统的缺点是响应时间较长,需几分钟甚至几小时,尤其是当浓度接近其线性范围的下限时.

FAAS 比 ISE 更加快速和准确,可以在较宽的浓度范围内,尤其是低浓度条件下进行准确和精密的测量.其缺点是每次分析不同元素时要更换光源,ICP-OES 系统在此方面有所改善,不过价格较昂贵.石墨炉原子吸收法灵敏度更高,操作也更为复杂.7.4.4 节对这三种光学发射系统进行了比较.

离子色谱配合电导检测器已成为一种普遍使用的多离子检测方法.

光度分析方法通常很灵敏,但特异性并不高.这类方法需要显色时间,而且不适于混浊样品的分析.

伏安法,尤其是经典的极谱法和溶出法,适合于低含量的 Pb, Cu, Cd, Ni 和 Zn 等金属的分析.阳极和阴极伏安法还可用来将分析物浓缩很多倍后再进行分析.

关于水的一些分析方法列于表 22.1 中.更详细的过程可查阅 APHA(美国公共卫生协会)的标准方法^[5]以及专著《水的电位法分析》^[6].

表 22.1 水和废水的化学分析方法

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
Ag	(1) FAAS 或 FES, 328nm; 见表 7.8 (2) Ag ₂ S ISE, 用已知量加入法	>20μg/L		<i>Anal. Chem.</i> 41 : 2038 (1969)
Al	(1) FAAS, 396.15nm; 见表 7.8 (2) 在 pH 3.8~4.0 下形成铝色淀; 在 525nm 测量 (3) 在 pH 3.8~4.2 采用选择性氟电极, 用标准氟化物溶液滴定到一定电位 (4) 铜铁试剂加到酸性溶液(pH 0.4)中, 加入 NaOAc(pH 2.5~4.5) 升高 pH, Al 被萃取到 4-甲基-2-戊酮中, 提取物抽吸到 N ₂ O-C ₂ H ₂ 火焰中, 用 FES 或 FAAS 在 394.40 或 396.15nm 测量. 见表 7.8 (5) GFAAS, 396.15nm (6) 邻苯二酚紫比色法; pH 6~6.2	0.02~5.0 mg/L 5~100 mg/L 检测限: 3.6ng/mL(FES); 30ng/mL(FAAS) 检测限: 0.05 ng/mL 0.05~0.2mg/L	Fe, Cl ⁻ , F ⁻ , Be, Co, Cr(III 和 VI), Ni pH 在 3.5~4.2 范围以外; 样品内任何形式的 F; 元素形成稳定的氟化物: 表 2.2 无 无 Fe 用 1, 10-菲咯啉掩蔽	<i>Anal. Chem.</i> 24 : 1120 (1952); <i>Analyst.</i> 72 : 54 (1947) <i>Anal. Chem.</i> 41 : 855 (1969) <i>Anal. Chem.</i> 31 : 183 (1959) <i>Z. Anal. Chem.</i> 264 : 110(1973) British Standards Institution, Report No. BS 1690, Part 106 (1979); <i>Talanta.</i> 27 : 33(1980)

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
As	(1) 107°C, 在联氨存在下, 从 6mol/L HCl 中蒸馏 AsCl_3 . 氧化至五价态, 用杂多酸钼蓝比色法 (2) 转化成 AsH_3 , 引入 GFAAS, 用 193.76 nm 线 (3) 与硫化钼共沉淀, 然后用杂多酸钼蓝比色法 (4) 离子交换或双硫脲萃取或转化成 AsH_3 后, 再用杂多酸钼蓝比色法	1~30 μg 检测限: 0.5 ng/mL 2 μg 2.5 $\mu\text{g/L}$	Ge 未经过离子交换或双硫脲萃取除去的 Ag, Bi, Cd, Cu 和 Ni	见 2.4.2.2 节 和 <i>Anal. Chem.</i> 55 : 1205 (1983) 见 2.4.2.2 节 <i>Anal. Chim. Acta.</i> 72 :145 (1974) <i>Anal. Chim. Acta.</i> 85 :219 (1976)
B	(1) 胭脂红酸在 18mol/L 硫酸中颜色由红变蓝, 在 585nm 下测量 (2) 姜黄素存在下蒸干样品, 用乙醇溶解后测 540nm 处吸收 (3) 用 BF_4^- ISE. 往 20 mL 样品中加 6 mL 60% HF, 放置 6 min, 然后加入 14 mL 14.5 mol/L NH_3 , 冷却, 稀释到 50 mL (pH8~9). (4) 用 ICP-OES, 在 249.77nm	0.1~10 mg/L 0.1~1 mg/L 0.03~10 mg/L 检测限: 1.5ng/mL	浊度; >20 mg NO_3^-	<i>Anal. Chem.</i> 40 : 1292 (1969)
Ba	(1) ISE, 见表 14.12 (2) FAAS, 见表 7.8	>5 mg/L		
Be	与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀, 过滤, 溶解, 与乙酰丙酮显色测定	>0.004 $\mu\text{g/L}$		<i>Jpn. Analyst.</i> 11 : 752(1962)
Bi	利用阴离子交换浓缩, 双硫脲测定	0.22 $\mu\text{g/L}$		<i>Anal. Chim. Acta.</i> 34 :201 (1966)
Br^-	(1) AgBr-Ag ₂ S 电极 (2) 离子色谱法见 4.3.5 节和 O. A. Shpigun and Yu. A. Zolotov, <i>Ion Chromatography in Water Analysis</i> , Ellis Horwood, Chichester, 1988. (3) 用 OCl^- 将 Br^- 氧化至 BrO_3^- , 煮沸破坏 OCl^- , 加入过量 KI, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定	0.5~200 $\mu\text{g/mL}$ 检测限: <100 $\mu\text{g/L}$	见表 14.12 Fe, Mn 和有机物质	<i>Talanta.</i> 29 : 689 (1982)
CN^-	(1) 蒸馏 HCN, 用 AgNO_3 滴定, 用试银灵做指示剂 (2) 蒸馏 HCN, 加入氯胺 T 和吡啶啉酮试剂, 测 630nm 处吸收 (3) 用 AgI-Ag ₂ S ISE. 对总氰化物: 往 50mL 样品中加 5mL EDTA (7.44g/L, 用 HOAc 调到 pH 4), 在 50°C 下加热刚好 5min, 立即移开, 加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液 (35.5 g Na_2HPO_4 , 101g KNO_3 , 4.4g NaOH , 定容至 1L), 然后测量	>1mg/L 0.2~5 μg 为延长电极寿命, 最好在 0.1~30 mg/L	见表 14.12; EDTA 处理对 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 Co 的氰络合物无效	<i>Anal. Chem.</i> 55 : 2205 (1983); <i>Water Res.</i> 10 : 479(1976)

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
Ca	(1) 生成草酸钙沉淀,灼烧为氧化钙 (2) 生成草酸钙沉淀,溶于酸,然后用高锰酸钾标准溶液滴定 (3) 在游离 NaOH 存在下,用 EDTA 滴定,用紫脲酸铵为指示剂或中性载体钙离子选择性电极指示 (4) 往 50mL 样品中加 5mL 乙酸盐缓冲溶液(136 g NaOAc·3H ₂ O, 57 mL 冰醋酸,定容到 1L),利用中性载体钙离子选择电极. (5) FAAS,422.67 nm;见表 7.8	不超过 250mg 不超过 100mg 0~100 mg/L 0.4~4000 mg/L 检测限:1 ng/mL	Sr Ba 和 Sr 见表 14.12	<i>Limnol. Oceanogr.</i> 25 :367(1980)
Cd	(1) 用溶于 CCl ₄ 中的双硫踪从强碱性溶液中提取出来,测 515nm 处吸收 (2) 镉离子选择性电极;pH 范围 2~8,适于现场测定及有络合剂存在下游离镉的测定 (3) FAAS;228.80 或 326.11 nm;见表 7.8;ICP-OES 也常用到 (4) 滴汞电极伏安法或阳极溶出伏安法;见 14.5.2 节和 14.5.5 节	2.5~20 μg 0.1~300 mg/L 检测限:0.5~1 ng/L	见表 14.12. Ag, Cu, Hg 会导致 ISE 中毒; Pb, Fe (III), S ²⁻ , Cl ⁻ , Br, I ⁻ , CN ⁻	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 87 :387(1976)
Cl ⁻	(1) AgCl 或 AgCl-Ag ₂ S 电极,乙酸盐缓冲溶液 (2) Hg ₂ Cl ₂ 电极 (3) 离子色谱;见 Br(2). (4) 用 AgNO ₃ 滴定,K ₂ CrO ₄ 做指示剂	10~350 mg/L 0.3~350 mg/L 10~400 mg/L	光;见 14.12 节 SO ₄ ²⁻ , Fe ³⁺ ; Hg 的络合剂(见表 2.1 和 2.2) SO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻	<i>Analyst.</i> 110 :1087 (1985)
Cl ₂	Orion 97~70 氯电极,样品中加入碘化物后用混合碘化物缓冲试剂测定生成的 I ₂	0.1 μg/L ~ 100 mg/L	溶解氧;MnO ₄ ⁻ 等(见参考文献)	<i>Talanta.</i> 29 : 557 (1982)
Co	阴离子交换分离后,加入亚硝基-R 盐比色	0.2~5 μg/L		<i>Talanta.</i> 20 : 1287 (1973); 21 : 1035 (1974)
CO ₂	气体膜离子选择性电极	5~150mg/L	见表 14.12	<i>Anal. Chem.</i> 56 : 2260 (1984)
Cr	(1) 氧化至 CrO ₄ ²⁻ ,酸化,加入二苯基脲,测 540nm 处吸光度 (2) FAAS 法在 357.87nm 或 425.44nm 测定;见表 7.8	5~200 μg 检测限:6 ng/mL	还原性物质	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 129 : 237 (1981) <i>Z. Anal. Chem.</i> 264 :110, 118(1973)
Cs	用四苯基硼酸钠电位滴定,用钾液膜 ISE 指示,pH 7.0±1.5		K, NH ₄ ⁺ , Rb, Tl(I)可 能被共滴定	<i>Anal. Chem.</i> 35 : 1322 (1963)

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
Cu	(1) 用 $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ 离子选择电极 (2) 在 pH 4.7~6.3 用 EDTA 滴定, Cu 离子选择电极指示 (3) FAAS 法, 在 324.75nm 测定; 见表 7.8 (4) 在 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉存在下用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 还原, 测 457nm 的吸光度 (5) 对于 Cu^+ , 加入螯合剂 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉, 测 450nm 的吸收	0.05~650 mg/L 0.3~600 mg/L 检测限: 3 ng/mL 2~1000 $\mu\text{g/L}$ >20 $\mu\text{g/L}$	见表 14.12 见表 3.31	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 98 : 221 (1978); <i>Anal. Lett.</i> 17 : 433 (1984) 美国公众健康协会, 水和废水测定的标准方法, 16 版, 费城, 1985 同 上
F^-	(1) 蒸馏除去 H_2SiF_6 , 加入 Zr-茜素试剂, 测 520~550nm 的吸光度. (2) 蒸馏除去 H_2SiF_6 , 加入 Zr-2-(对磺苯基-偶氮)-1,8-二羟基-3,6-二磺酸萘生成有色染料, 测 570nm 吸光度 (3) LaF_3 电极 (和用钛铁试剂-ISAB 在 pH ≥ 6 使氟离子从 Al, Fe, 和 Ti 的络合物中释放出来)	0~3 mg/L 0~1.4 mg/L 1~2000 mg/L	Cl^- $\text{OH}^- > 0.1\text{F}^-$	同 上 同 上 APHA, p. 357; <i>Analyst.</i> 108 : 404 (1983)
Fe	(1) 用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 还原, 加入 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉, 测定 533nm 吸光度 (2) 如前述方法, 但使用 1,10-菲咯啉测定 510nm 吸光度 (3) FAAS 法在 248.33nm 测定; 见表 7.8	0~0.2 mg/L 50~400 $\mu\text{g/L}$ 检测限: 6 ng/mL	 Ag, Bi, CN^-	<i>Analyst.</i> 89 : 389, 402 (1964)
Hg	二硫腙显色法	5~100 $\mu\text{g/L}$		<i>Analyst.</i> 91 : 578 (1946); <i>Anal. Chim. Acta.</i> 138 : 397 (1962)
I^-	(1) $\text{AgI-Ag}_2\text{S}$ 离子选择性电极 (2) 离子色谱; 见溴 (2)	0.5~300 mg/L	见表 14.12	<i>Talanta.</i> 29 : 689 (1982)
K	(1) 用 FAAS 或 FES 法在 766.49nm 测定; 见表 7.8 (2) K 的离子选择性电极 (中性载体膜类型)	检测限: 3 ng/mL 1~10 ⁻⁵ mol/L	见表 14.12	
Li	(1) 用 FAAS 在 670.78nm 测定; 见表 7.8 (2) Li 的离子选择性电极 (中性载体膜)	检测限: 2 ng/mL 0.7~70 mg/L	见表 14.12	<i>Anal. Chem.</i> 57 : 493 (1985)
Mg	用 FAAS 法在 279.55 或 285.21nm 测定, 用 $\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$; 见表 7.8	检测限: 0.1 ng/mL		
Mn	(1) 用 IO_4^- 或 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化至 MnO_4^- , 测 540nm 吸收值 (2) FAAS 或 FES; 见表 7.8	5~1000 $\mu\text{g/L}$ 检测限: 0.3 ng/mL		
Mo	离子交换分离后, 用 KSCN 显色法	约 10 $\mu\text{g/L}$		<i>Talanta.</i> 31 : 472 (1984)

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
N_2H_4	(1) 用对二甲氨基苯甲醛形成黄色在 458nm 测定吸光度 (2) 加入碘和醋酸,形成的碘化物用 $AgI-Ag_2S$ 离子选择性电极检测 (3) 流动注射后,残留 Cl_2 电极间接测剩余的碘	3~400 $\mu g/L$ 1~100 $\mu g/L$ 57~343 $\mu g/L$	氧化性试剂 见碘化物(I)	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 214 :367 (1988)
NO_2^-	(1) 与对氨基苯磺酸发生重氮化反应,再和 1-萘胺反应,测 520nm 的吸光度 (2) 气体离子选择性电极;见表 14.12	5~50 $\mu g/L$ 0.1~70 mg/L	重金属;浑浊或有色溶液 见表 14.12	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 154 :335 (1983)
NO_3^-	(1) 用 NO_3^- 离子选择性电极;见表 14.12 (2) 蒸发样品,加入 2,4-苯酚二磺胺酸,测定在 480nm 的吸光度	0.31~62 000 mg/L 0.1~1.0 mg/L	见表 14.12 用 Ag_2SO_4 除去 Cl^-	
Na	(1) FES 或 FAAS;见表 7.4 或 7.8 (2) 玻璃离子选择性电极 (3) 中性载体离子选择性电极,用 Tris 缓冲溶液	检测限:0.02 ng/mL 1 $\mu g/L$ ~12% >2 mg/L	见表 14.12 见表 14.12	<i>Anal. Chim. Acta.</i> 74 :395, 411(1975)
Ni	(1) 用 $CHCl_3$ 萃取糠偶酰二肟镍络合物,再用盐酸反萃取,测 445nm 的吸光度 (2) 在 pH4.7(乙酸盐)用 EDTA 滴定, $CuS-Ag_2S$ 电极指示	0.05~0.25 mg	用铜铁试剂除去 Fe 和 Cu	<i>Analyst.</i> 93 : 83 (1968) <i>Anal. Chim. Acta.</i> 76 :261 (1975)
PO_4^{3-}	(1) 生成磷钼酸铵沉淀,溶于过量 NaOH,用酸标准溶液滴定至 pH 7.5 (2) 用 $SnCl_2$ 或 2-氨基-2-萘酚-4-磺酸将磷钼酸盐还原成杂多酸,测 690nm 处的吸收	5~50 mg 0~1.5 mg	聚磷酸盐、亚磷酸盐、As、V	
聚磷酸盐	用酸分解后从总磷酸盐中扣除正磷酸盐来估算			
Pb	(1) 用 $PbS-Ag_2S$ ISE (2) 用 FAAS,测 283.31 nm;见表 7.4 和 7.8 (3) 在 pH 8~9 用溶于 $CHCl_3$ 的双硫脲萃取形成的红色络合物,测 520nm 吸收 (4) 阳极溶出伏安法(见 14.5.5.1 节)	0.2~200 mg/L 检出限:10 ng/ml 0~0.1 mg		<i>Microchem. J.</i> 43 : 277 (1986) <i>Analyst.</i> 87 :387 (1962); <i>Z. Anal. Chem.</i> 295 : 271 (1979)

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
S^{2-}	(1) 加入对氨基二甲基苯胺和 $FeCl_3$, 显蓝色 (2) 蒸馏除去硫化氢, 加入过量的碘, 硫代硫酸钠标准溶液滴定, 见 2.4.2.17 节 (3) 用 Ag_2S ISE, 用含抗坏血酸的抗氧化缓冲液, EDTA 络合重金属, pH 13 缓冲溶液 (NaOH) (4) 用 Cd 标准溶液滴定, 硫离子选择性电极指示	0.1~20 mg/L >1 mg/L 0.03~300 mg/L	亚硫酸盐、次硫酸盐、多硫化物 亚硫酸盐 见表 14.12; 硫元素、As、Sb 和 Sn	APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 16th ed., Washington. 1985. <i>Anal. Chim. Acta.</i> 116 : 175(1980) APHA, 第 479 页
SO_2	用 SO_2 气体传感膜电极	0.15~150 mg/L (Orion) 和 2~2000 mg/L (Kent)	见表 14.12	
SO_3^{2-}	(1) 样品酸化后按 SO_2 ISE 方法进行 (2) 加入定量过量的 I_2 标准溶液, 然后用硫代硫酸钠滴定过量的碘 (3) 用 KIO_3 标准溶液滴定, 淀粉做指示剂	> 3 mg/L	空气氧化 硫化物	
SO_4^{2-}	(1) 生成 $BaSO_4$ 沉淀, 重量法 (2) 用 Ba(或 Pb)沉淀滴定, 用 Ba 离子选择性电极 (Philips, IS 561-Ba) (或 $PbS-Ag_2S$ ISE) 做指示电极 (3) 离子色谱; 见表 4.22	10~50 mg 若样品用甲醇或丙酮按 1:2 稀释, 则 >5 mg/L	SiO_2 , SO_3^{2-} , S^{2-} , Fe SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $Cl^- > 100 SO_4^{2-}$, PO_4^{3-} (若 pH > 4), $F^- > 100 mg/L, Ca$	<i>Analyst.</i> 104 : 973 (1979); 98 : 325 (1973); <i>Microchem. J.</i> 29 : 74(1984)
SCN^-	用 $AgSCN$ 离子选择性电极; 见表 14.12			
Se	从 HBr , Br_2 和 H_2SO_4 的混合液中蒸馏出 $SeBr_4$, 用 $NH_2OH \cdot HCl$ 还原, 测红色浊度	0~0.5 mg		
SiO_2	(1) 用 $HClO_4$ (或 HCl) 脱水, 称 SiO_2 的重量 (2) 在 pH 1.2 加入 MoO_4^{2-} 显黄色, 测 410nm 处的吸收 (3) 用 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸将硅钼酸盐 (方法 2) 还原成杂多酸蓝, 测 615nm 处的吸收	5~50 mg 0.4~50mg/L 0.04~20mg/L	玻璃容器可能会释放 SiO_2 玻璃容器可能会释放 SiO_2	
Sr	(1) 用 FES 或 FAAS, 460.73 nm; 见表 7.4 和 7.8 (2) 用 EDTA 滴定, $CuS-Ag_2S$ ISE 指示; 加入 $Cu(NO_3)_2$ 或 $CuEDTA$, 见表 3.31 或 3.32			

续表

分析物	步 骤	范 围	干 扰 物	文 献
Zn	(1) pH9.0 下与锌试剂反应生成蓝色络合物,测 620nm 处吸收 (2) FAAS,231.84 nm;见表 7.8 (3) 用 四 乙 五 胺 (TEPA) 滴 定, CuS-Ag ₂ S ISE 指示,加 CuTEPA (4) 二乙基二硫代氨基甲酸钠滴定, 用 Ag ₂ S 或 CuS-ISE 指示;pH 4 ~6,50% 甲醇	0.05~5 mg/L		<i>J. Am. Water Works Assoc.</i> 55 : 631 (1963)

22.3 水中各种组分的其他化学分析方法

22.3.1 酸度

酸度指水提供质子的能力,是衡量水的腐蚀性的一个指标.若未排入强酸性的工业废水,自然界中水的酸度通常是很低的.酸度分甲基橙酸度或“游离”酸度,由无机强酸构成;酚酞或总酸度,是甲基橙酸度加上二氧化碳等弱酸及有机一元弱酸的酸度.甲基橙酸度的测定是取 50 mL 样品,加入 6 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂(见表 3.11),然后用 0.0200 mol/L NaOH 滴定至 pH 4~5.消耗 NaOH 标准溶液的毫升数乘以 20 就得到每升样品中 CaCO₃ 的毫克数.酚酞酸度的测定是取 50 mL 样品,滴定至 pH 8.3.在沸腾温度下滴定所得的酚酞酸度可用来估算处理家用水源所需的石灰量.

22.3.2 碱度

碱度是指水中和酸的能力.钙、镁和钠的碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧化物是造成自然界水体碱性的最常见物质.碱度过高表明工业废水中有强碱性物质.

测定碱度时,取 50 mL 样品,用 0.0100 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液滴定到酚酞的粉红色刚好消失(pH 8.3).加入溴甲酚绿-甲基红混合指示剂继续滴定至溶液变为浅绿蓝灰色(pH 5.1),浅蓝粉灰色(pH 4.8)或浅粉色(pH 4.5).所消耗酸标准溶液的毫升数乘以 20 即为总碱度(mg/L).对碱度约为 30 mg/L(以 CaCO₃ 计)的样品滴定到终点 pH 5.1,对碱度在 150 mg/L 左右的样品滴到 pH 4.8,而对碱度在 500 mg/L 左右的样品滴到 pH 4.5.

表 22.2 碱度相关性

P 碱度:滴定到 pH 8.3,酚酞终点;

T 碱度:从开始滴定到 pH 5.1,4.8 或 4.5,混合指示剂终点.

滴定结果	氢氧化物碱度	碳酸盐碱度	碳酸氢盐碱度
P 碱度等于 0	0	0	等于 T 碱度
P 碱度小于 T 碱度的一半	0	P 碱度的两倍	T 碱度减去 P 碱度的两倍
P 碱度等于 T 碱度的一半	0	P 碱度的两倍	0
P 碱度大于 T 碱度的一半	P 碱度的两倍减去 T 碱度	T 与 P 碱度之差的两倍	0
P 碱度等于 T 碱度	等于 P 碱度	0	0

酚酞终点代表样品中的氢氧化物的总含量和碳酸盐含量的一半.总碱度由开始到混合指示剂终点所需滴定剂的体积来确定;它包括所有碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧化物的总量.表 22.2 列出了这三类碱度之间的相互关系.

22.3.3 挥发性酸

挥发性酸通过蒸气蒸馏然后用 NaOH 标准溶液滴定馏分来检测.所有挥发性酸都是按照相当于每升中乙酸的毫克数来表示的.消化污泥中挥发性有机酸的测定可参阅文献[7].

22.3.4 化学需氧量

化学需氧量(COD)的测试用来估算废水中有机物的总量.它是废水中易被重铬酸钾等强氧化剂氧化的物质相当于氧的含量^[8].当废水中只含易被细菌降解的有机物而不含有毒物质时,COD 的检测结果可较好地估算生化需氧量(BOD).

定量的被测样品(10.00mL)在定量过量的重铬酸钾(5.00mL,0.259mol/L)和 15mL 浓硫酸条件下回流 2h.待样品冷却后,用硫酸亚铁铵标准溶液(0.0625mol/L)滴定过量的重铬酸盐,至 1,10-菲咯啉亚铁硫酸盐指示剂从蓝绿色突变为橙色(或者用电位滴定).若回流获得的样品为纯绿色,或样品一加入指示剂就变为橙色,则重表明铬酸盐已经全部被还原,样品的 COD 大于 1000 mg/L.此时需将样品稀释后重新消解.如果样品中有氯化物存在,则每 2000 mg/L 的氯化物需要加 0.1g 硫酸汞使氯离子络合,防止其与重铬酸盐反应.测量精度要求不高时,未反应的重铬酸盐可在 600nm 处用比色法估测.

22.3.5 氯,游离量和总量

一般水中保持 1mg/L 的游离氯就足以控制细菌而不会造成不愉快的气味或味道.残留的氯可以用氯离子选择性电极(见表 22.1)或用 *N,N*-二乙基-4-苯二胺在 530nm 显色法进行测定.当加入显色剂后样品暂时变黄,或者透光率小于 10%,说明氯的浓度过高,样品需要稀释.如果样品碱度或酸度(以 CaCO_3 计)高于 500mg/L,应将 pH 要调到 6~7 之间(但不能引入铵离子和氯离子).其他细节可参看文献[9].

22.3.6 水的硬度

水硬度测量的标准方法是在 $\text{pH}=10$ 时,以铬黑 T(见表 3.26)作为终点指示剂,用 EDTA 来滴定.通常的测定步骤见表 3.31 中 Ca 后面的说明.氰离子可以用来消除铜和铁(主要干扰物)的干扰,若有钴和镍存在,也可有效消除.按照美国地质测量局采用的范围,水的硬度(用 CaCO_3 表示)划分如下:

软水	0~60 mg/L CaCO_3
中等硬度	61~120
硬水	121~180
极硬水	>181

美国、英国、法国和德国等国家硬度的相互转换,见表 22.3.

表 22.3 硬度转换

测量单位	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCO_3	英国 gr/gal CaCO_3	美国 gr/gal CaCO_3	法国 ppm CaCO_3	德国 ppm CaO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ppm	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ CaO	$\text{lb} \cdot \text{ft}^{-3}$ CaCO_3
$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$	1.0	0.07	0.058	0.1	0.056	0.02	5.61×10^{-4}	6.23×10^{-5}
英国 $\text{gr/gal}^{1)}$ CaCO_3	14.3	1.0	0.83	1.43	0.8	0.286	8.0×10^{-3}	8.91×10^{-4}
美国 gr/gal CaCO_3	17.16	1.2	1.0	1.716	0.96	0.343	9.66×10^{-3}	1.07×10^{-3}
法国 $\text{ppm}^{2)}$ CaCO_3	10.0	0.7	0.58	1.0	0.56	0.2	5.6×10^{-3}	6.23×10^{-4}
德国 ppm CaO	17.9	1.25	1.04	1.79	1.0	0.358	1.0×10^{-2}	1.12×10^{-3}
$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50.0	3.5	2.9	5.0	2.8	1.0	2.8×10^{-2}	3.11×10^{-3}
$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ CaO	1790.0	125.0	104.2	179.0	100.0	35.8	1.0	0.112
$\text{lb} \cdot \text{ft}^{-3^{3)})}$ CaCO_3	16100	1123	935	1610	900	321	9.0	1.0

1) 1gr=0.064 799g, 1gal=4.405L, 下同;

2) 1ppm=百万分之一;

3) 1lb=0.453 592kg, 1ft= 3.048×10^{-1} m, 下同.

22.3.7 氮

氮,如氨,在 pH 7.4 从加入缓冲溶液的样品中蒸馏出来.馏分收集在过量的硼酸中,释放出的硼酸根离子以甲基红作指示剂,用盐酸标准溶液滴定.另一个可选方案是用 Nessler 试剂进行比色测定.

有机氮用硫酸加少量汞进行消化处理.冷却后,稀释,加氢氧化钠,生成的氨蒸馏并吸收到硼酸溶液中.释放出的硼酸根离子的当量用盐酸滴定或者用 Nessler 试剂测氮.

总氮量通过 Kjeldahl 法测定,无需预先除去氨.

22.3.8 表面活性剂

阴离子表面活性剂可以在酸性溶液中用高分子胺滴定来确定其浓度.高分子胺的有机阳离子会和表面活性剂产生沉淀,等当点可用电位的变化来确定.阳离子表面活性剂用返滴定法,用十二烷基硫酸钠作滴定剂.

22.3.9 挥发性有机化合物

饮用水中挥发性有机物(VOCs)的分析采用吹气-捕集气相色谱法(见 4.2.2.4 节).将水样放到一个吹气-捕集浓缩器中,使惰性气体吹过样品,挥发性有机化合物随着气体流出,被一个吸收阱吸收.当样品吹扫完毕后,加热吸收阱,有机物解吸出来进入毛细管气相色谱中.分离出的化合物可以串接光离子化检测器和电解质电导率检测器或质谱检测器检测.GC 分离过程中,捕获阱在 180℃ 下烘烤,并用惰性气体沿与吹扫气流相反的方向吹过,为下一个样品做准备.

参考文献

- [1] N. R. McQuaker, P. D. Kluckner, and G. N. Chang, *Anal. Chem.* **51**:888(1979)
- [2] F. J. M. J. Maessen and J. Balke, *Spectrochim. Acta.* **37B**: 37(1982)

-
- [3] J. W. McLaren and S. S. Berman, *Appl. Spectrosc.* **35**:403(1981); J. W. McLaren et al. *Anal. Chem.* **53**:1802(1981).
- [4] C. W. McLeod et al. , *Analyst.* **106**:419(1981); A. Sugimae, *Anal. Chim. Acta.* **121**:331(1980).
- [5] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* , 16th ed. , Washington. 1985 (and later editions).
- [6] D. Midgley and K. Torrance, *Potentiometric Water Analysis* , 2d ed. , Wiley New York, 1991.
- [7] *Analyst.* **87**:949 (1962).
- [8] *J. Water Pollution Contror Federation.* **36**: 1479 (1964).
- [9] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* , 16th ed. , Washington, 1985.

(赵美萍 常文保 译)

(O-1616.1101)

责任编辑：胡华强 操时杰

封面设计：王 浩

第一本分析化学实用技术的综合指南

分析化学手册

Analytical Chemistry Handbook

原书内容简介

选择最适宜于解决某专门问题的分析方法是分析化学中最棘手的问题之一。J. A. 迪安教授为帮助分析化学、生物化学、环境化学及化学工程专业人员评价和选择特定情况下最恰当的分析技术而编撰的《分析化学手册》，是第一部单卷本式的实验室指南，书中提供了下述内容的权威性最新资料：

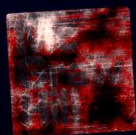
- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1 分析的初级操作和预分离技术 | 11 质谱法 |
| 2 重量和容量分析 | 12 电分析和热分析 |
| 3 色谱法 | 13 磁化率 |
| 4 电子吸收、发光、红外、拉曼和原子光谱法 | 14 有机元素分析 |
| 5 光学活性和旋光色散 | 15 有机化合物中功能团的检测和定量 |
| 6 折射法 | 16 气、液、固态水的测定方法 |
| 7 X射线法 | 17 统计学 |
| 8 放射化学方法 | 18 地质和无机材料 |
| 9 核磁共振波谱法 | 19 水分析 |
| 10 电子顺磁共振 | |

经历过的事例、解决故障的技巧和众多的图表让化学家们可以方便地获得日常工作所需要的资料和数据。

ISBN 7-03-010391-2



9 787030 103918 >



ISBN 7-03-010391-2

定价：129.00 元