水质物理化学分析基本知识

北京市环境保护科学研究所 编著

中国建筑工业出版社

34658

水质物理化学分析基本知识

北京市环境保护科学研究所　编著



中国建筑工业出版社

本书介紹了水质物理化学分析的基本原理和主要污染物质的分析方法，包括容量分析、比色分析、分光光度和气相色譜分析。

本书可供从事水质检测和給水排水水质分析人員参考使用。

水质物理化学分析基本知识

北京市环境保护科学研究所　编著

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）

新华书店北京发行所发行　各地新华书店經售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32　印张：10 1/4　字数：220千字

1974年8月第一版　1974年8月第一次印刷

印数：1—29,680册　定价：0.85 元

統一书号：15040·3149

毛主席语录

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前　言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，近年来，我国在认真治理工业“三废”，积极开展综合利用，保护和改善环境方面，取得了不少成就。为了进一步做好工业废水的治理工作，化害为利，变“废”为宝，防止对江河、湖泊、海湾的污染，保障人民身体健康，促进工农业生产的发展，目前各有关部门都在积极开展水体调查和工业废水的回收处理工作。为了适应这一工作的需要，我们根据几年来水质分析的一些经验，编写了这本书，供水质分析人员参考。

本书的内容，主要是介绍水质物理化学分析中经常应用的一些基本原理和对危害较大、污染面广、经常发生的一些有毒有害污染物质的分析方法。

书中所列生活饮用水水质标准，如与国家规定的生活饮用水水质标准不一致时，以国家规定的标准为准。

由于我们的水平所限，书中难免有缺点和错误，欢迎读者批评指正。

北京市环境保护科学研究所

1973年12月

目　录

第一章　概论……1
一、天平与称量……2
（一）分析天平的主要结构……2
（二）天平的灵敏度……3
（三）砝码……5
（四）称量前的准备工作及称量方法……5
（五）分析天平的维护和使用规则……8
二、分析误差和有效值计算……11
（一）绝对误差和相对误差……11
（二）有效值计算……12
三、水样的采集和保存……13
（一）洁净水的采样……14
（二）受污染水的采样……15
（三）工业废水的采样……15
（四）水样的保存方法……16
（五）水样的运送……17
四、水质分析结果的表示方法……17
第二章　容量分析……19
一、容量分析的基本知识……19
（一）容量器皿的洗涤及其使用……20
（二）标准溶液的配制和标定……27
（三）标准溶液浓度的表示方法……29

（四）容量分析的计算……31
二、容量分析的各种方法……33
（一）中和法……33
（二）容量沉淀法……50
（三）络合滴定法……54
（四）氧化还原法……62
三、水中各种污染质的重量及容量分析法……77
（一）悬浮物、总固体、总固体灼烧减量、总固体固定残渣、溶解性固体及含盐量的测定……77
（二）pH值的测定……85
（三）酸度的测定……89
（四）碱度的测定……92
（五）总氮的测定……95
（六）氨氮的测定……100
（七）六六六的测定……102
（八）DDT的测定……104
（九）氯化物的测定……107
（十）硬度的测定……112
（十一）钙的测定……116
（十二）镁的测定……118
（十三）氰化物的测定……119
（十四）硫酸盐的测定……125
（十五）硫化物的测定……128
（十六）总铬的测定……130
（十七）溶解氧的测定……133
（十八）耗氧量的测定……138
（十九）化学需氧量的测定……143
（二十）生化需氧量的测定……146
（二十一）挥发酚的测定……151

第三章　比色分析法和分光光度法 ……157

一、比色分析法 ……157

（一） 概述 ……157

（二） 基本原理 ……158

（三） 比色方法 ……163

二、分光光度法 ……175

（一）分光光度法的基本原理 ……175

（二）可见及紫外分光光度计 ……176

（三）分光光度法的应用 ……177

三、水中各种污染质的比色及分光光度测定法 ……178

（一）浑浊度 ……178

（二）氨氮的测定 ……180

（三）亚硝酸盐氮的测定 ……182

（四）硝酸盐氮的测定 ……184

（五）硫化物的测定 ……189

（六）氰化物的测定 ……191

（七）氟化物的测定 ……194

（八）砷的测定 ……197

（九）铬的测定 ……202

（十）铜的测定 ……204

（十一）锌的测定 ……207

（十二）铅的测定 ……211

（十三）镉的测定 ……214

（十四）汞的测定 ……217

（十五）挥发酚的测定 ……220

（十六）DDT的测定 ……223

（十七）苯和氯苯的测定 ……227

第四章　气相色谱分析 ……233
一、气相色谱谱图的术语 ……233
二、仪器设备及使用技术 ……234
（一）载气 ……235
（二）色谱柱 ……235
（三）进样装置 ……237
（四）检定器 ……237
（五）记录器 ……245
三、色谱分离的基本过程及分离效率 ……246
（一）色谱分离过程 ……246
（二）分离效率 ……248
（三）柱效率 ……249
（四）溶剂效率——固定液的选择 ……251
四、定性和定量分析 ……255
（一）定性分析 ……256
（二）定量分析 ……260
五、气相色谱法分析水中物质 ……263
（一）消除或减弱水峰的干扰 ……263
（二）测定水中微量物质 ……269
六、水样分析举例 ……271
（一）含酚废水中简单酚类的测定 ……271
（二）乙腈、丙烯腈和丙烯醛的测定 ……272
（三）合成橡胶废水中氯丁二烯的测定 ……272
（四）煤焦油废水中苯胺同系物的测定 ……273
附　录 ……274
一、工业废水排放试行标准 ……274
二、地面水中有害物质最高容许浓度 ……275
三、重要元素的原子量表 ……281

四、常用试剂的分子量及当量表 ……283
五、实验用酸碱溶液的比重及溶质百分数表 ……286
六、将Ca^{+2}和Mg^{+2}(或HCO_3^-)的毫克当量换算成德国硬度用表 ……286
七、常用pH值指示剂表 ……287
八、溶度积表 ……288
九、氧化还原系的标准氧化势表 ……289
十、螯合物的稳定常数表 ……291
十一、国产气相色谱仪的型号与性能表 ……302
十二、气相色谱固定液担体表 ……304
十三、气液色谱减尾剂 ……310
十四、各种担体 ……312

第一章　概　　论

水质物理化学分析是综合利用，化害为利，保护水源，评价环境质量的一个重要方面。天然水中所含成分比较简单，采用一般的物理、化学分析方法就可以获得分离测定。受工业废水或生活污水污染的水体，成分复杂，污染成分含量自几百毫克/升至几微克/升，有的有剧毒，有的还能聚积在生物体内，通过食物链的转移浓缩积累等造成对人的危害。

污染成分的检测，当含量自几百至几毫克/升时，采用一般物理、化学分析方法；当含量在1毫克/升以下至几微克/升时，应用比色分析方法，对大多数污染成分可以达到要求的检测限度；但分析效果和检测效率常不能满足大量检测工作的要求，因此近年来在水质分析中逐渐采用各种检测仪器，对水中污染成分进行快速有效分离测定。

容量分析法和比色分析法，目前在水质分析中仍是很重要的基本方法。近年来，水体受有机成分的污染程度增加，用一般分析方法对微量有机成分的分离检测都较困难，应用气相色谱法则可对水中常量及微量有机污染成分进行分离测定。所以，在水质分析中，气相色谱法与其它两种方法一样具有同样的重要性。因此，在进行水质分析工作时，掌握这方面的基本知识是十分重要的。

另外，有关衡器量具的正确应用，正确的运算方法，采集有代表性的水样以及水质分析结果的表示方法，也都是水

质分析工作人员所必须了解和熟悉的。

一、天平与称量

分析天平是水分析中主要而又常用的仪器，称量的准确度对分析结果有很大的影响，在分析工作中，一般要求能准确称量到十分之一毫克。因此，对分析天平和称量要有比较熟悉的了解。

下面介绍的是能准确称量到十分之一毫克的普通分析天平的构造和使用方法。

（一）分析天平的主要结构

1.天平梁

天平梁是分析天平的主要部分。在它的上面装有三个玛瑙三棱形的刀口，中间的刀口朝下，架在天平柱上磨光的玛瑙平板上，它是天平梁的支点，其他两个刀口在梁的两端与支点的距离相等的地方，刀口朝上，在这两个刀口上悬有两个蹬（由玛瑙平板和环钩组成），天平盘就挂在这两个蹬上。三个玛瑙三棱形的刀口的棱边必须完全平行并且在同一水平面上。这三个刀口的尖锐程度对天平的灵敏度有很大的影响。三个刀口的棱边愈尖锐，和刀口接触的玛瑙平板愈光滑，刀口和玛瑙平板的接触摩擦愈小，则天平的灵敏度也就愈高。当天平经过长期使用后，由于刀口与平板的接触摩擦会使刀口逐渐变钝，于是天平的灵敏度也就逐渐降低。由此可见，为了保持天平的灵敏度，应注意保护刀口的尖锐程度，在应用中使刀口的摩损尽量减低。

2.升降枢轴

为了减少三棱形刀口的摩损，天平上都有可以使天平梁升起或下降的装置，这种装置叫升降枢轴。升降枢轴装在天

平底板的下面。当天平停止使用时，应该利用升降枢轴将天平梁升起，使刀口架空不与玛瑙平板接触，减少刀口摩损。使用时，转动升降枢轴使天平梁降下，刀口与平板接触，天平梁和指针就可以自由摆动。

天平受撞击或振动时，最容易损坏刀口，所以为了避免剧烈撞击，在升降天平梁时要注意小心地、缓慢地转动升降枢轴。在放置称量物和砝码时，也必须先把天平梁架起。

在使用天平时能做到上述注意事项并养成习惯，刀口就可以保护得很好，也可以保证称量的准确度。

为了防止灰尘落在天平上、温度改变和天平附近空气流动等影响称量的准确度，分析天平要装在特制的玻璃天平匣内。

天平匣的正面，有一个可以上下移动的玻璃门，供装置和调整天平时用，其余时间不打开。天平匣的两旁有两扇边门，只有在取放砝码及称量物时才打开，平时应将边门关闭。

天平匣下装有三只脚，后面的一只脚固定不动，前面的两只脚可以调节，使天平处于水平位置。

（二）天平的灵敏度

天平的灵敏度是指在已准确平衡了的天平的一个盘上增加一个小的额外重量时，天平梁由此倾斜的程度。假设在已平衡的天平右盘上增加一个重量 p，天平梁从原来位置倾斜一个角度 α，在标尺上可以读出指针移动的距离 r，如图1-1。若 L 表示指针长度，则 $\tan\ \alpha = \frac{r}{L}$。

因此，额外重量 p 使天平梁倾斜的角度越大，天平就越灵敏。天平的灵敏度通常是用额外重量等于一个单位数值时，

梁的倾斜度大小来表示，即灵敏度等于$\frac{\tan\alpha}{p}$。

在实际应用上，天平的灵敏度是以载重改变 1 毫克所引起的指针的位移刻度数 r 来表示的。

天平的灵敏度决定于：梁臂长 l 、梁和盘子、砝码的总重量 q 以及重心与支点间的距离 d。它们之间的关系用下式表示：

$$\frac{\tan\alpha}{p}=\frac{L}{q\times d}$$

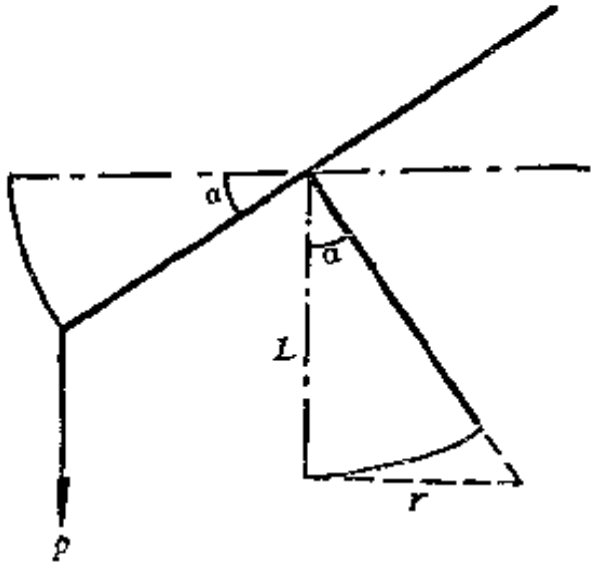


图 1-1　天平指针倾斜图

每架天平都有一定的灵敏度，理论上应与天平的载重无关，但实际上灵敏度会因载重量的增加而稍有降低。

天平的灵敏度可以适当调整。天平的灵敏度与天平梁的重心有关，因此调整时可上下移动指针上螺丝的位置，改变天平梁的重心，就可以改变天平的灵敏度。但是应该指出，过分地提高天平的灵敏度反而是不利的，因为在这种情况下天平会变得不稳定；另一方面会使天平梁的摆动周期增大，增加称量所需的时间。一般天平的灵敏度在改变一毫克重量

时指针偏转2～5刻度比较适用，即指针偏转每一刻度相当于0.2～0.5毫克载重量的改变，或以毫克/格表示。

（三）砝码

现在用的天平多是自动天平，从加砝码的转盘及光幕上即可读出称量物的重量，所以砝码的校正在这里就不讲了。只简要地介绍使用砝码的注意事项：

1.每架天平应当用固定的一盒砝码。

2.各个砝码按一定次序放在匣中。

重量数字相同的砝码（例如两个2克的砝码）按理重量应该完全一样，但事实上由于它们在使用中被磨蚀的程度不同，它们之间的重量常常稍微有些差别。为了避免由此而引起的称量误差，称量时应该使用相同的一些砝码。同值的砝码上，都附上记号以便互相区别。

3.每套砝码应备一个专用的砝码镊子。使用砝码时必须用本砝码盒中的镊子夹取，绝对不允许用手接触砝码，以免弄脏砝码而使它的重量改变。

4.砝码除了放在匣中或使用时放在天平盘上，除此之外不能把它移放在其他任何地方。

5.砝码匣的盖子使用时才能打开，用后要注意盖严，以免砝码受腐蚀或沾污。

（四）称量前的准备工作及称量方法

1.称量前的准备工作

（1）称量前必须先检查天平是否处于水平位置，梁、盘等是否正常；匣内或盘上如有灰尘等脏物应用软毛刷拂净。

（2）检查加砝码的转盘是否都已退到零位。

（3）用分析天平称量前，必须确实知道被称物的重量不超过天平载重的指定限度（一般为100克）。因为分析天

平的安全系数很小，超过载重限量就会使天平损坏。如碰到较重的称量物，必须先在工业天平上称其重量，确知被称物的重量不超过分析天平载重限度以后，才可以用分析天平称量。

（4）每次称量前，都应先校正天平的零点。因为天平的零点常常由于各种原因如天平位置移动，或盘上沾有灰尘等而改变。如果不准确地校正零点，就无法准确地计算称量物的重量。

天平的零点，就是未载重天平处于平衡状态时，指针所指的位置。而天平载重后处于平衡状态时指针的位置，则称为天平的平衡点。

2.称量方法

（1）物体的称量

物体称量的方法有三种：直接称量法、双次称量法和置换称量法。后两种方法可求得称量物的绝对重量，但手续较繁，很费时间，而且实际工作中一般也不需要知道称量物的绝对重量，因此这里只介绍最常用的直接称量法。

如用全自动天平称量，被称量的物体要放在右盘上，砝码放在左盘上（半自动天平和一般天平则相反）。如天平载重量为100克，则100克～0.01克（即10毫克）的砝码数在转盘上读出，毫克数和毫克以下读数在光幕上读出。

下面举例说明怎样称量物体的重量。

假定要称量一个坩埚，先在粗天平上粗略称量，得知其重量小于19克大于18克；用分析天平称量时，在砝码转盘上一开始可以加18克重的砝码，再加500毫克的砝码，放下升降枢轴，指针向右偏斜，表示砝码太重，那就换上一个400毫克的砝码，指针仍向右倾斜，表示砝码仍太重，再换一个300毫克的砝码，如仍向右倾斜，表示砝码还是太重，再换

一个200毫克的砝码，如向左倾斜则坩埚的重量在18.2克～18.3克之间。再加上50毫克砝码，结果太重，换40毫克仍太重，再换30毫克的砝码，指针向左偏即砝码轻，那么坩埚的重量在18.23～18.24克之间，此时才可完全打开天平，读出光幕上的读数为4.8（即4.8毫克），那么坩埚的重量为18.2348克。

注意：在物体的重量没有平衡在10毫克以内时，不要完全打开天平的升降枢，只要打开一点点，能看到指针偏移的方向即可。

使用分析天平称取样品，在水质分析中常用的方法有二种。

一种是减量法。在称量瓶中放入适量的试样，准确称量盛有试样的称量瓶的重量，然后将称量瓶中的试样小心转移一部分入烧杯中，再准确称量其重量，二次重量差为转移样品的重量。这种称量法，对在一个样品中同时称取数个试样时很为方便。

另一种方法是一定重量的称出法。即首先准确称出盛样品的器皿（如表皿、小烧杯等）的重量，然后把所需称取试样量的砝码加上后（此时砝码的总数是器皿加试样的总重量），再在器皿中逐渐加入试样，直到天平的平衡点刚与称量器皿时的平衡点重合为止。此时器皿中的试样量即为所指定的称出量。

无论采用那一种方法，盛试样用的器皿都要求洁净和干燥。

（2）称量准确度的计算

根据分析所要求准确度的范围，进行试样分析时，正确选用相适应的方法、仪器和进行天平称量是非常重要的事

情。而首先需要解决的，就是如何正确选用合适的天平和所称取的试样量，才能满足分析的要求。选用合适的天平，确定称样的数量，是保证分析结果准确度的必要条件之一。解决此项问题，应根据下述条件考虑：（1）以测定所要求的准确度为根据；（2）天平的灵敏度；（3）由选用的分析方法和天平的灵敏度决定称取试样的数量。根据上述三点，称量准确度的计算式为：

$$\text{称量准确度}=\frac{\text{天平灵敏度(克)}}{\text{试样重量(克)}}\times 100$$

若天平灵敏度为0.0002克（0.2毫克），试样重为0.1000克则

$$\text{称量准确度}=\frac{0.0002}{0.1000}\times 100\%=0.2\%$$

若实验所要求的准确度不能大于±0.1%，则上述结果，就不能符合要求，从公式考虑需改换灵敏度更高些的天平，或者增加称取试样的量，从这两个方面来解决。即选用灵敏度为0.0001克的分析天平，而不改换称样量；或增加称样重为0.2000克，而不改换天平。

若实验所要求的准确度不应大于±1%，从称量准确度的计算式可以看出，选用灵敏度为1毫克的普通天平，称样量不小于0.100克；或试样量不变，用分析天平只称量准确到小数后第三位即可。

（五）分析天平的维护和使用规则

分析天平是贵重的精密仪器，为了保持它的准确度和灵敏度，必须妥善维护和严格遵守使用规则。

1.天平的维护

（1）分析天平应装置在干燥的专用天平室内，切勿让

腐蚀性气体侵入。风沙大的地区，天平室应设双层门窗，房间最好朝北，以防止太阳直射。

（2）天平必须安放在坚固不震动的台上。安放地点不要靠近外墙、窗户、暖气管或火炉。室内和安放天平的台面上须经常擦拭洁净，防止灰尘进入天平匣内。

（3）天平匣内应保持干燥，以防止称量物吸湿。为此，要在匣内放置干燥剂，如硅胶，并要勤换。

（4）天平匣内和盘上的灰尘须用软毛刷或绸布拂拭。玛瑙刀口和平板可以用纯酒精或上等汽油醮湿的绸布擦拭，然后再仔细擦干；升降枢轴的机件不够灵活时，可在摩擦处加一点纯净机油。

2.天平的使用规则

（1）使用时绝对不可超过天平负载的限度。

（2）绝对不可把温度过高的、热的、或过冷的物体放在天平盘上，称量物的温度必须与天平的温度相同。

热物体放在天平盘上，附近的空气受热膨胀上升，上升的气流将使称量结果不准确。此外，热物体使天平梁的一臂受热，因而改变了长度。而过冷的物体又会在表面上凝结一层露水，使称量发生误差。因此，在称量前，应把装有被称物的干燥器在天平室内放置20～30分钟。

（3）把物体放在天平盘上之前，必须检查盘面上有无污垢。

（4）无论把物体和砝码放在盘上或取下来时，一定要预先把天平梁缓慢而小心的完全托住，否则极易损害天平，天平梁也可能因此离开原来的位置，或者使盘上的钩子脱落下来。

（5）放下或升起升降枢轴时应缓慢而小心。否则，三

棱体刀口容易受到很大的震动和摩损。

（6）避免天平盘的剧烈摆动。要避免天平盘的剧烈摆动，必须将较大的砝码和较重的物体如坩埚、称量瓶等放在天平盘的中央，否则在放下升降枢轴时天平盘就要剧烈摆动。天平盘剧烈摆动，不仅称量结果不准确，而且玛瑙刀口也容易损坏。

若称量物和砝码已经放置在盘中央，放下升降枢轴时天平盘摆动仍较大，此时应把升降枢轴小心上下移动几次，直到天平盘几乎不摆动为止。

（7）应在天平匣的门完全关闭后，才能打开升降枢轴进行称量。因为天平匣的门开着，不但人的呼吸，就是任何一举一动都会引起空气的流动，致使称量的结果不准确。

（8）所有称量结果应立刻准确地记在笔记本上，并需校对一遍。不要把结果记在小纸条上，这样容易丢失。

（9）称量完毕后应当检查天平梁是否托起，天平匣的门是否关好，加砝码的转盘是否都已退回到零位。

（10）在每一个样品分析过程中的所有称量都应该使用同一架天平。

理想的天平是不存在的，每一架天平的臂长可能都会有一些差异，虽然这些差异极小，但对称量结果仍有一定不同的影响。同样，每一盒砝码之间也可能会有一些误差。所以如果在互相有关系的一个试样分析或一组试样分析里使用同一架天平和同一套砝码，误差就可以互相抵消。否则将影响分析结果的准确度。

（11）称量物质所用容器的体积不应太大。因为使用体积大的容器来称量，各种因素如湿度、温度等的影响都比较大。

（12）发现天平有毛病时，如果自己不会修理就不要自己动手，应当请有经验的人来仔细检查修理。

二、分析误差和有效值计算

（一）绝对误差和相对误差

在分析中的误差，一般用绝对误差和相对误差二种方式来表示。

实验测得数值与真实数值之差叫绝对误差，它表示误差的绝对值的大小。

$$\text{绝对误差}=\text{测得数值}-\text{真实数值}$$

误差在测定结果中所占的比例（百分率），即测定结果的准确程度，常用相对误差来表示。一般相对误差的计算如下：

$$\text{相对误差}=\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}}\times 100\%$$

在每一分析中，分析者应了解所用分析方法和各步测量的准确程度，并且应该使各步测量的准确程度差不多一样。例如已知某一分析方法的相对误差是0.1%，则在整个分析过程中试样的称取、溶液体积的测量和用量等等数值也应作到同样准确程度。假使要称取试样0.5克，则称量时应准确到0.5克$\times\frac{0.1}{100}$=0.0005克。溶液体积的测量应准确到0.01毫升，溶液的用量应为10毫升以上，才能达到0.1%准确度的要求（即$\frac{0.01}{10}\times 100\%=0.1\%$）。

不但在分析过程中应使各个步骤的准确程度相一致，就是在分析结果的计算时，也要注意使计算的准确程度与分析

的准确程度相适应。为此，就必须讨论有效数字的保留问题。

（二）有效值计算

有效数字应保留几位是根据测量方法和测量仪器的准确程度来决定的，一般应使测量的数据中只有最后的一位数字是可疑的。所以，有效数字是表示分析的准确程度。

用分析天平进行称量时，可以准确地称到小数点以后第三位，小数点以后第四位是估计得出，所以是不可靠的，可能有正负1（±1）的误差，这样，称量的有效数字就应保留到小数点第四位。例如试样重为0.5183克。如果这一试样改用普通的台秤称量，由于台秤只能准确称量到小数点后第一位，因此保留到小数点后第二位就可以了，即应该是0.52克，有效数字是二位。

在一项数字中，列于数字中间或末端的“0”都是有效数字，例如30.10。但列于数字之前的“0”是用来确定小数点的位置，不能按有效数字考虑。例如0.03465中数字前的0都不是有效数字。

在定量分析中，一般要求分析的准确度为0.1%，所以在测量和计算时都应该采用四位有效数字。在水质分析中，有些项目分析的准确度只要求达到1%，这样，在测量和计算中保留三位有效数字便可达到要求。

在计算过程中有效数字的适当保留也很重要。如果计算过程中运用或多或少无意义的数字，则所得计算结果往往就变为不准确。

现分加减及乘除二种运算来讨论。

几个数目相加或相减时，它们的和或差的有效数字的保留，应按小数点后位数最少的数字为根据。例如将0.0121，

25.64及1.05782三数目相加，按有效数字保留原则各数目的最后一位均为不定数字，则它们的和应为：

$$\begin{array}{r} 0.0121? \\ 25.64?? \\ 1.05782 \\ \hline 26.71?? \end{array}$$

显然，这三个数目的和只要保留小数点后二位已足够，即26.71。因为从第三位开始已经是未知数了。在弃去过多的不准确的数字时，应采用四舍五入法。

乘或除时，所得积或商的百分准确度，不能高于所有数目中准确程度最差的。例如：

$$\frac{0.0325\times5.103\times60.06}{139.8}=0.0713$$

如果所得答数是0.071299就不对了，因为四个数目中准确程度最差的是0.0325，其最末一位5是不定值，可能是0.0324或0.0326，即可能差±0.0001。对于这个数目，误差所占的百分率为$\pm\frac{0.0001}{0.0325}\times100\%=\pm0.3\%$。因此答数的准确程度也只需与它相适应便可以了。如果答数取三位有效数字，则在四舍五入后得0.0713，在这一数字中误差可能占$\pm\frac{0.0001}{0.0713}\times100\%=0.15\%$。显然，这一数字比前者要准确些，因此答数也只要取三位有效数字即已足够。

在定量分析中一般要求准确到四位有效数字。因此，分析结果的计算采用计算机或四位对数表较为方便。

三、水样的采集和保存

由于水的性质不同，水样的采集方法也不同。洁净的与

稍受污染的天然水，水质变化不大，因此在规定的地点和深度，按季节采取一、二次，即可具有代表性。生活污水与人们的作息时间、季节性的食物种类都有关系，一天中不同时间的水质不完全一样。每个月的水质情况也不相同。工业废水的变化更大，同一种工业废水，由于生产工艺过程不同，废水水质差别很大。同时工业废水还会因原材料的不均一，工艺的间歇性，废水水质也随时跟着变化，其关系是十分错综复杂的。所以在采集上述各种水样时，必须根据分析目的作出不同的采集方式。如平均混合水样，平均比例混合水样，或用自动取样器采集一昼夜的连续比例混合水样等。但对于受污染十分严重的水体，其采样要求，应根据污染来源，分析目的而定，不能按天然水采样。

供一般物理性质与化学成分分析用的水样有2升即可。水样瓶可用容量为2升的、无色具磨口塞的硬质玻璃细口瓶或聚乙烯塑料瓶。当水样中含多量油类或其它有机物时，以玻璃瓶为宜；当测定微量金属离子时，塑料瓶的吸附性较小。但不可用金属瓶。测定二氧化硅必须用塑料瓶取样。测特殊项目的水样，可另用取样瓶取样，必要时需加药品保存。

取样瓶可按本书第二章（一）-1.节中对各种容器清洗的一般要求进行洗涤。采样前应用水样冲洗样瓶至少三次，然后采样。采样时，水要缓缓流入样瓶，不要完全装满，水面距离瓶塞留有空隙，但不超过1厘米，以防水温改变时瓶塞被挤掉。

（一）洁净水的采样

1.采取自来水或具有抽水机设备的井水水样，应先放水数分钟，使积留在水管中的杂质冲洗掉，然后采样。

2.采取井水、河、湖较深处的水样可在一根杆子上，用夹子固定一个取样瓶，或用一根绳子系着一个取样瓶，将已经洗

干净的金属块或砖石紧系瓶底，另用一根绳子系在玻璃瓶塞上，将取样瓶降落到预定的深度，然后拉绳子打开瓶塞采样。

3.采取河、湖表面的水样，应将取样瓶浸入水面下20～50厘米处，打开瓶塞，将水采入瓶中。如水面较宽时，应该在不同的断面分别采几个水样。

（二）受污染水的采样

首先应调查污染来源的污水或工业废水排放口的地点及水中的污染成分。根据分析目的，选择适宜取样点，采取平均混合水样或平均比例混合水样或高峰排放时的水样等。

（三）工业废水的采样

由于生产工艺过程不同，工业废水的成分经常变化。因此，在取样之前，必须首先仔细研究生产工艺过程，根据废水产生情况，在一昼夜中或在几昼夜中采取废水的平均水样或平均比例水样，因为有些工厂并不是有规则地每天产生废水。为了采取全部出水的平均比例水样，必须先测定废水的流量。如废水的流量比较恒定，则只要取平均水样就可以了，即每隔相同时间取等量废水混合组成。如流量不均衡，则需要取平均比例水样，即流量大时多取，小时少取。不论平均水样或平均比例水样，普通都应取一昼夜的。把每次所取得的水样，倒在清洁的大瓶中，取样完毕后，将大瓶水充分混合，从中倒出2升装入另一清洁瓶中，以备试验。如废水不是经常排放而是间断性的，这时必须考虑所取水样，要能代表生产过程。

对于废水处理设备的取样，如为考查其各部分的处理效果时，应对该部分的进水、出水同时取样。如为了解其总的处理效果时，应取总进水和总出水水样。

要了解废水在每天各个不同时间内成分的变化，应每隔

一定时间，如1小时、2小时，有时甚至几分钟（由试验目的而定）采集水样一次，并立刻进行分析。

采集生活污水时，应根据分析目的，采取平均水样或平均比例水样，或每一时间的单独水样。采样时其注意事项与工业废水相同。

（四）水样的保存方法

水样采集后应尽速分析，如放置过久，则水中某些成分将会发生变化而影响分析结果。供物理化学检验用的水样的允许存放时间为：

洁净的水	72小时
稍受污染的水	48小时
受污染的水	12小时

以下分析项目，如不能及时进行分析，应按所述方法，作好水样的保存。

检测酚、氰化物的水样，在每升水样中加1毫升50%氢氧化钠溶液，摇匀，塞紧瓶塞保存。

检测硫化物的水样，在每升水样中加5毫升20%醋酸锌和适当数量的4%氢氧化钠溶液，使pH值在9～10之间，塞紧瓶塞保存。

检测溶解氧用的水样，应用溶解氧取样瓶取样，取样时不要在瓶内留有空气泡，取样后立即加入1毫升硫酸锰和3毫升碱性碘化钾溶液，塞紧瓶塞使溶解氧固定。如能在现场进行测定，应立即进行；如需要运回试验室测定时，间隔时间愈短愈好。

检测甲醛的水样，在每升水样中加2毫升浓硫酸以抑制细菌活动，防止甲醛发生变化。加完浓硫酸后摇匀，塞紧瓶塞保存。

检测各种形式的化合氮、耗氧量、吡啶等的水样，应在每升水样中加2毫升1:3硫酸，摇匀，塞紧瓶塞保存。

检测生化需氧量的水样，应在取样后立即进行测定，否则应放在冰箱中保存。温度保持在3～4℃。

检测铜、锌、铅的水样，在每升水样中加5毫升1:1盐酸，摇匀，塞紧瓶塞保存。

检测铁的水样，因天然水中的铁通常以重碳酸亚铁的形式存在，它能水解并易被氧化而生成氢氧化铁沉淀析出。

$$Fe(HCO_3)_2+2H_2O\rightarrow Fe(OH)_2+2H_2CO_3$$

$$4Fe(OH)_2+2H_2O+O_2(空气)\rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

因此，在每升水样中应加30～50毫升pH值等于4的醋酸——醋酸盐缓冲溶液，防止其氧化沉淀析出。对于含有大量亚铁离子的矾水及酸性水的水样，每升水样中应加10毫升1:1硫酸及1.5克硫酸铵，使亚铁离子保存于水中。

检测总固体和悬浮固体的水样，应在每升水样中加2毫升氯仿，充分摇动后，塞紧瓶塞保存。

（五）水样的运送

运送水样的水样瓶，要用石蜡、封口胶或火漆将瓶口严密封闭。水样瓶应放在不受日光直接照射的阴凉处。冬季应采取防冻措施防止水样瓶冻裂。

为使水样在运送途中不致碰损，应用木箱装运，但必须注意勿使标签损坏。含无机污染成分的水样，也可用塑料瓶装运。含有机污染成分的水样，容易使塑料溶解并使水样发生变化，因此不宜用塑料瓶装运。

四、水质分析结果的表示方法

由于水中所含的盐类、溶解气体、污染质的量都很小，因

此水质分析结果，一般都不用百分数，而用以下方法表示。

毫克/升（mg/l）：每升水中所含某物质的毫克数。有时也用百万分率（ppm）代替。百万分率为重量的百万分之一，与毫克/升近似相等。因为1毫升纯水在4°C时的重量为1克，1升水的重量为1000克或1,000,000毫克，所以1毫克/升＝1毫克/1,000,000毫克＝1ppm。水中溶有盐类、气体及污染质时，水的比重近似地等于1，因此毫克/升与ppm也近似地相等。

微克/升（μg/l）：每升水中所含某物质的微克数。1微克等于千分之一毫克，或称1γ。有时也用十亿分率（ppb）代替，与ppm和毫克/升之间的关系相同，微克/升与ppb也近似地相等。

毫克当量/升：每升水中所含某物质的毫克当量数。常用于表示酸度、碱度和硬度的结果。在洁净水的水质全分析中，常用毫克当量/升表示分析结果，以校核分析结果的正确与否。根据电离学说，阳离子毫克当量数应等于阴离子毫克当量数，根据两者的总数，可校核出是否平衡、有无未检测出的离子或分析上的误差。但由于污水和工业废水的水质比较复杂，用阳、阴离子当量数平衡的方法来检验分析结果，往往不能获得完全满意。

硬度：各国表示硬度的方法并不一致，我国沿用以1升水中含10毫克氧化钙作为硬度1度，与德国表示硬度方法相同、有时也称为1德国度。英、美国家以水中钙、镁离子或碱度换算成碳酸钙毫克/升数表示。

第二章　容量分析

一、容量分析的基本知识

目前在水质检验中，容量分析法应用得较多。容量分析是将一种确知浓度的试剂滴加到被测物的溶液中与被测物起反应，滴加至反应进行到试剂的当量数恰好等于被测物质的当量数为止，然后根据试剂的浓度和用去的体积，通过当量数相等的关系，计算出被测物质的量。

为了便于学习，下面介绍几个常用的名词：

标准溶液——滴定中用的已知准确浓度的试剂溶液即为标准溶液。有时也叫做操作溶液。

滴定——将标准溶液由滴定管中逐步滴加到被测物质的溶液中，这种操作手续叫做滴定。

等当点——当标准溶液从滴定管滴入被测溶液中，达到两者的当量数相同时，即称为等当点。

指示剂——在滴定时，溶液中加入的一种辅助试剂，由它的颜色的变化指出等当点的到达，这种试剂，就称为指示剂。

滴定终点——滴定中，通过指示剂颜色的变化来指示等当点的到达而终止滴定，指示剂颜色的转变点称为滴定终点。

滴定误差——由于滴定终点与等当点不一定能恰恰符合，而造成分析结果的误差，此时滴定终点与等当点之间的

差值，称为滴定误差。滴定误差的大小主要由指示剂的性能来决定。因此，在容量分析中指示剂的选择非常重要。

准确度——是对分析方法误差的测量，可用测得值和真值之比表示。如准确度＝±5%，即测得值与真值的误差＝±5%。

精密度——是对分析方法重现性的测量，不管方法的准确度如何。精密度用标准偏差（σ）表示，即

$$\sigma=\sqrt{\frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

式中 n——重复测定次数；

x_i——每次的测定结果；

$\bar{x}$——n次测定结果的平均值。

（一）容量器皿的洗涤及其使用

容积测量的误差一般要比称量误差大。测量容积时所发生的误差，常常对容量分析的精确度和准确度有很大的影响。因此，液体容积测量的误差是容量分析中误差的主要来源之一。

如果容积测量不够准确（例如误差＞0.1%），就是其他操作步骤做得很准确也是毫无意义的。因为，分析结果的准确度在一般情况下，是由误差最大的那一个因素来决定。所以，在分析时，一定要注意容积的测量是否符合所要求的准确度。

要达到准确地测量液体的容积，主要决定于所用的容量器皿上所表示的容积刻度是否准确与是否正确准备和正确使用容量器皿。

1.容量器皿的洗涤

应用容量器皿进行分析工作前(最好是在每次用完后)，

必须将所需器皿洗净。洗涤的一般方法是用自来水和刷子刷洗。洗涤时，先在器皿内装一些水，然后用刷子在水中刷洗器皿的器壁，要特别注意刷洗粘在器皿壁上的污物。滴定管可以用特制的长刷子刷洗。

把器皿内的水倒出只用湿刷子刷洗器皿的内壁，是不正确的洗涤方法。因为这样会把污物涂抹在内壁上，使器皿更不易洗净。

洗净后的器皿，要用蒸馏水淋洗 2 ～ 3 次。完全洗净的玻璃器皿内壁，应该能均匀地被水湿润。如果发现有小水珠或不沾水（干）的地方，就说明容器壁上有油垢，必须重新进行洗涤。

如果用一般方法不能把器皿洗净，则可选用其他适当的洗涤液。

洗净后的器皿内壁不要用布擦，也不要用手摸，以防再次弄脏。

2.几种洗涤液的配制和使用方法

（ 1 ）铬酸洗涤液（重铬酸钾的硫酸溶液）

常用于不易用刷子刷洗的器皿。

取50克工业用重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 溶于100毫升热水中，冷却后，在搅拌下徐徐注入浓硫酸（工业用）至一升，此时会发热，冷却备用。如有细小粉末状重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）在水中没有全部溶解，当加入浓硫酸后即可溶解。

这种洗涤液是一种很强的氧化剂，但作用比较慢，因此使用时需将洗涤液倒入要洗涤的器皿中浸数分钟。滴定管可浸二十分钟左右。用铬酸洗涤液清洗过的器皿，要先用自来水充分清洗，然后再用少量蒸馏水淋洗几次。

铬酸洗涤液使用后，应倒回原来的容器内，以备反复使

用。如果经过多次使用后效力降低，可加入适量的高锰酸钾（$KMnO_4$），如果硫酸含水较多，将会减低铬酸洗涤液的洗涤能力，因此使用时避免进入过多的水。不用时应在磨口玻璃瓶内保存，以免吸收水分。铬酸洗涤液经过多次使用后完全变为绿色就不能再用。

使用铬酸洗涤液要小心操作，避免铬酸洗涤液溅出，因为这是腐蚀性很强的溶液。如果溅在皮肤上应立即用自来水冲洗。

（2）碱性高锰酸钾洗涤液

用于洗涤油腻及有机物。

配制方法是称取4克高锰酸钾，溶于少量水中，徐徐注入100毫升10%的氢氧化钠（NaOH）溶液即成。

（3）肥皂液、碱液及合成洗涤剂

用以洗涤油脂和一些有机物（如有机酸）。配成浓溶液即可使用。

（4）酸性草酸和酸性羟胺洗涤液

适用于洗涤氧化性物质，如沾有高锰酸钾、三价铁等的容器。

取10克草酸或一克盐酸羟胺溶于100毫升20%的盐酸溶液中即可。一般采用前者较为经济。

（5）有机溶剂洗涤液

用于洗涤单体原液、聚合体、油脂及其它有机物。

可直接取丙酮、乙醚、乙醇、苯(均可采用工业级产品)使用或配成氢氧化钠的饱和乙醇溶液使用。

一般用有机溶剂洗涤液先洗去沾在器皿上的大部分油垢或树脂，然后用水洗涤，如果器皿壁上还剩有薄层油垢或树脂，可再用铬酸洗涤液或氢氧化钠饱和乙醇洗涤液洗去。如果

器皿壁上沾有较多难洗的树脂，可倒入适量的有机洗涤液浸一段时间再洗。

有机溶剂洗涤液使用后，应收集起来予以回收。

（6）浓硝酸（HNO_3）是一种强氧化剂，必要时也可用来洗涤器皿。

这类强酸性的洗涤液（包括铬酸洗液等），必须在水流稀释中倒入水槽，以避免腐蚀下水道。

3.容量器皿的准备和使用

（1）滴定管

滴定管是具有刻度的细长玻璃管，是容量分析中最基本的测量器皿，用来测量放出液体的体积。常用的滴定管为50毫升和25毫升。每一小格刻度为0.1毫升，可以估计到0.01毫升，因此一般滴定管的读数可达到小数点第二位。

滴定管分酸用和碱用两种。前者具有玻璃活塞；后者用橡皮管联接一个拉细的玻璃管，橡皮管里装有一小玻璃球，捏挤橡皮管就可以放出溶液。

酸用玻璃活塞滴定管不能用于碱类溶液，因为玻璃活塞易被碱液腐蚀和粘住而不能转动。反之，凡是侵蚀橡皮管的物质（如碘、高锰酸钾、硝酸银等）也不能用于带橡皮管的碱用滴定管。

滴定管使用前的准备：

1）在清洁的滴定管中，水将沿着管壁下流，内壁并均匀地被水湿润而不会形成有水滴留在管壁上。否则即使有很少一点油污也会使溶液点滴附着在管壁上，影响测量的准确度。因此，滴定管使用前必须经过仔细的洗涤，并用少量蒸馏水冲洗2～3次。

2）将玻璃活塞及活塞窝揩干，并在活塞两端上涂一薄

层凡士林。注意不要涂得太多，否则易把活塞中的小孔塞住。涂得过少，活塞将不能润滑地转动。凡士林涂得适当，活塞应该是透明的。最后注入蒸馏水，检查活塞是否漏水，转动是否润滑。

3）操作溶液装入滴定管之前，应先用少量操作溶液冲洗滴定管2～3次。每次用溶液5～10毫升，以除去留在管壁及活塞处的水分，这样操作溶液加入后就不会被稀释。溶液应该从溶液瓶中直接倒进滴定管，而不要经过烧杯或漏斗，否则易改变溶液的浓度。

4）滴定管装满溶液后，检查在活塞下端是否有气泡存在，如有气泡应转动活塞，使溶液急速下流，便可除去。如果是碱式滴定管，可使橡皮管向上弯并捏住玻璃珠附近的橡皮管，溶液流出时就会把气泡冲出。滴定管的尖端上不应悬挂液滴。

为了保持滴定管的清洁，不用时不要空放应装满蒸馏水，并用一小试管套盖在管口上。

5）在开始滴定之前，应先学会正确读取液面的滴定管读数。读数时必须使眼睛与液面在同一水平上。溶液在滴定管内的液面呈弧形，读数时应读与弧形面最低处相切之点。对于颜色很深的溶液（如高锰酸钾）可以根据液面弧形上界读数。读数应读至小数后第二位。

液面弧形是否清晰与光线有关。为了得到更清晰的弧形液面，可在滴定管后面放一张白纸卡片。有些滴定管的背后有一条白底蓝线，它显出的弧形液面就更易读数。

滴定：

1）每次滴定最好从刻度的零点开始，因为这样每次滴定时的读数都差不多在滴定管刻度的同一部分，由刻度不准

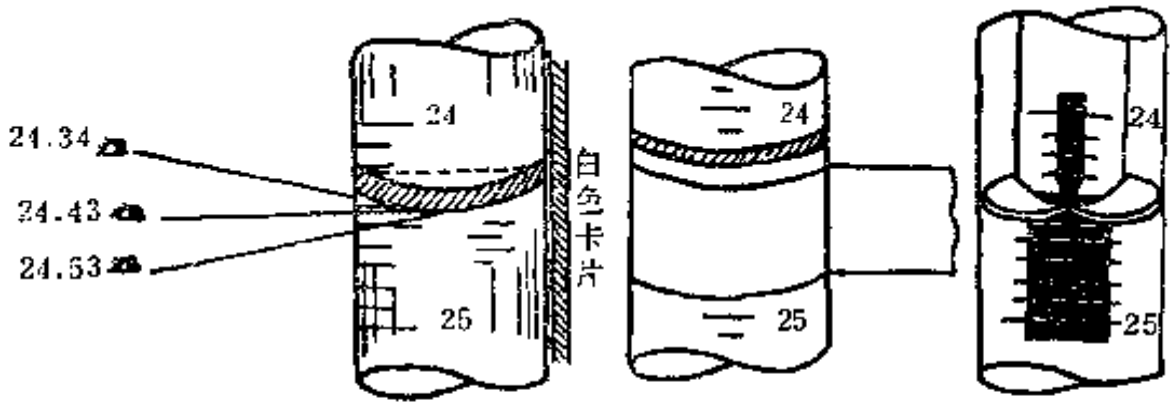


图 2-1　日光放在不同位置得到的滴定管读数。正确读数为24.43毫升

确而引起的误差就可以被抵消。并且在使用时，可以直接读出溶液的用量，较为方便。

2）滴定时，控制溶液滴出的速度不要快于每秒3～4滴，否则就会有相当的溶液留在管壁上，使读数不准确。如滴定进行较快，应该等候一两分钟，使管壁的溶液充分流下来后再读数。

在滴定接近终点时，滴定速度尤其要放慢，可控制溶液半滴半滴的滴入，以便能准确地观察终点的变化。

3）为了使结果误差较小，滴定时所用去溶液的体积不应超过滴定管的容量。溶液用量太多，就要用两次滴定管的溶液，这样不但手续麻烦，而且也会造成误差增大。但是溶液用量太少，则读数的百分误差将大为增加。例如一般的读数误差为0.01毫升，如果溶液的容积为10毫升时，其百分误差为0.1%，而在容积为20毫升时，它只等于0.05%。因此通常滴定时，应该设法使所用的溶液在20～30毫升之间，才能使溶液体积测量的准确度达到0.1%的要求。

如果分析结果要求的准确度是0.1%。在标定标准溶液

时，基准物的称取量（四位有效数字）必须能使标准溶液的用量在20～30毫升，滴定管读数必须读到小数后第二位，即有效数字4位，这样，在整个分析过程中称量的准确度、溶液的用量与溶液体积测量的准确度相一致，才能使分析结果达到0.1%准确度的要求。

（2）容量瓶

容量瓶是盛装一定准确体积液体用的容器。瓶颈上有环形刻度。每一容量瓶上都标有它的容积和测定该容积时的温度。由于温度会影响测量体积的准确度，所以容量瓶不应该受热，更不能放进烘箱去烘干。使用容量瓶配制溶液时，应使溶液的温度近于室温才能移入容量瓶。

容量瓶液面界限确定的方法与读取滴定管液面的方法相同，观察时眼睛必须与液面在同一水平上。

容量瓶主要用于配制溶液用。量取液体容积时不能用它，因为溶液倒出后总会有一部分液体留在瓶壁上，所以量取溶液的体积就不准确了。

（3）移液管

这是用来准确移取一定体积溶液的。

使用前必须洗涤干净，并用蒸馏水润湿，检查管壁是否有油垢。量取溶液之前，管内的水必须排除，可用定性滤纸将水吸出。同时还必须用同一溶液涮洗2～3次，避免所量取的溶液被水稀释，以确保溶液的浓度不变。

液面界线的观察方法与滴定管相同，眼睛须与移液管的刻度线在同一水平上。

用移液管把溶液量取到另一容器时，需将移液管垂直伸入承受的容器内，并使移液管的尖端与容器内壁接触，完全打开管口，使溶液自由下流，溶液流出后，仍需保持移液管

尖端与容器壁接触，15秒钟左右才移开移液管。这时移液管尖端可能还会留有少量液体，但只要每次操作方法相同，所剩下的量是固定的。

移液管的操作方法和量取溶液的准确度有很大关系，所以操作方法应该每次严格相同（如拿移液管的方法、停放时间）。最正确的是在校准时用哪一种方法，以后在使用时也必须用同一方法。

上述几种容量器皿都是准确测量溶液体积用的玻璃制品。玻璃有受热膨胀的性质，但冷却时却不能很快收缩到原来大小，因此温度对玻璃容量器皿体积的准确度有一定的影响，所以容量器皿不应加热烘烤。

（二）标准溶液的配制和标定

标准溶液的配制，一般采用下列两种方法：

1.直接法

准确称取一定量的物质，溶解后制成一定体积的溶液。根据所称取物质的重量及所配成溶液的体积，可从下式计算出溶液的准确浓度。

$$N=\frac{W\times 1000}{E\times V}$$

式中 N——标准溶液的当量浓度；

V——配成溶液的体积（毫升）；

W——物质的重量（克）；

E——物质的当量。

例 称取氯化钠（NaCl）1.461克配成体积为250.0毫升的氯化钠标准溶液，求溶液的准确浓度。

解 溶液浓度$=\frac{1.461\times 1000}{58.44\times 250.0}=0.1000$N

适用这个方法配制标准溶液的物质必须合乎下列的要求：

（1）物质应该是很纯的，杂质的含量应该少到可以忽略，即Ⅰ级或Ⅱ级试剂（杂质<0.01～0.02%）。

（2）物质的组成应与化学式完全符合，若含有结晶水的物质，则结晶水的含量也应该与化学式相符。

（3）不论是固态或液态，保藏时应该绝对稳定不变。即在空气中不吸收水分和二氧化碳(CO_2)，不被空气氧化。

2.间接法

用来配制标准溶液的物质有很多都是不能合乎上述要求的，如氢氧化钠（NaOH），它很容易吸收空气中的二氧化碳（CO_2）和水分。因此，称得的重量不能代表纯粹的氢氧化钠（NaOH）的重量。同样，盐酸除恒沸点溶液外很难知道它的准确浓度。象这一类物质的标准溶液就不能采用直接法配制，而要采用间接法。其方法如下：

首先配制近于所需要浓度的溶液，然后用基准物测定它的准确浓度。这种用基准物测定标准溶液准确浓度的过程称为“标定”。例如准备配制0.1000N的氢氧化钠溶液时，要先配成浓度差不多等于0.1N的氢氧化钠溶液，然后借标定来测得它的准确浓度。

标定标准溶液有二种方法：

（1）用基准物标定

例如标定0.1N氢氧化钠溶液，可准确称取一定量的纯草酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$）（以每次滴定消耗操作溶液20～30毫升为最好），溶解后用氢氧化钠溶液滴定至等当点，从用去的氢氧化钠溶液的体积和草酸的重量就可计算出氢氧化钠溶液的准确浓度。

标定中应用的纯草酸，就称为基准物。作为基准物的物质除了必须满足在直接法中所提的三个要求外，还必须具有较高的当量，因此基准物的称取量要大一些，就可以降低称量误差。

（2）用确知浓度的标准溶液进行比较

若有一标准溶液，其准确浓度已经用基准物标定，此标准溶液就可以用来测定另一种标准溶液的浓度。例如：0.1000N盐酸标准溶液的准确浓度已用基准物无水碳酸钠（Na_2CO_3）标定，则可用0.1000N盐酸标准溶液去标定氢氧化钠溶液的浓度。

标定时最好做三个平行样品，如做两个平行样品时结果要很相近，取结果的平均值计算溶液的浓度。进行标定时的实验条件要与用此标准溶液测定物质时的条件相同，以便抵消实验过程中的系统误差。

标定好的标准溶液保存时不要与空气接触，避免水分蒸发和吸收二氧化碳，以防浓度改变。保存的时间较长，需要重新标定才使用。

（三）标准溶液浓度的表示方法

一般常用的溶液浓度的表示方法有三种。

1.滴定度

每毫升溶液中所溶解物质的克数，称为滴定度。一般用T来表示。

滴定度普通有两种表示法。现以硝酸银（$AgNO_3$）标准溶液滴定氯离子（Cl^-）为例来说明。

（1）按照配制标准溶液物质表示的滴定度，即每毫升标准溶液中所含溶质的克数，用T_s表示（S—表示标准溶液物质的化学式）。例如T_{AgNO_3}=0.008495克/毫升，即每毫

升溶液中含 $AgNO_3$0.008495克。

这种表示法在应用上很麻烦，因此实际工作中应用较少。

（2）按照被测定物质表示的滴定度，即每毫升标准溶液相当于被测定物质的多少克。以$T_{s/x}$表示（x——表示被测定物质的化学式）。例如T_{AgNO_3/Cl^-}=0.001773克/毫升，即每毫升 $AgNO_3$ 标准溶液相当于0.001773克/毫升的 Cl^-离子。测定结果可根据下式计算：

$$\text{样品中被测定物质的含量（克）}=T_{s/x}\times V_s$$

式中 V_s——测定中消耗标准溶液的毫升数。

在经常测定一种物质时，应用这种表示法较为方便。

2.当量浓度

不论是酸和碱的作用，沉淀的生成或氧化还原作用等各种反应，总是以等当量的物质来进行的。如果溶液的浓度用每升溶液中含多少当量来表示，那么在计算时就会方便得多。所以在容量分析中，标准溶液大多用当量浓度来表示。

当量浓度即每升溶液中所含某溶质的克当量数（或每毫升溶液中所含某溶质的毫克当量数），以N表示。每升中含溶质一克当量的溶液是一当量浓度用 1 N表示，含1/10克当量的就是0.1 N。

$$\text{克当量数}=\frac{\text{一升溶液中溶质的重量}W\text{（克）}}{\text{溶质的克当量}E\text{（克）}}$$

例如：一升溶液中含有 1 克当量盐酸（HCl），就叫做 1 N盐酸溶液。

当量是指在反应中相当于1.008份重的氢（或8.000份重的氧）的某物质的重量。克当量就是在某一反应中相当于一

克原子（或一克离子即 1.008 克）的氢的某种物质的克数。物质的当量是根据它参加的反应来决定。同一种物质因参加的反应不同而有不同的当量。当量的计算方法将在容量分析的各种方法中分别讨论。

3.克分子浓度

每升溶液中所含溶质的克分子数。以M表示。

$$\text{克分子数}M=\frac{\text{一升溶液中溶质的重量(克)}}{\text{溶质的克分子量(克)}}$$

例如：一升溶液中含 1 克分子（98克）的硫酸(H_2SO_4)溶液，叫做 1 M硫酸溶液。

（四）容量分析的计算

由于物质在各种反应中，总是以相同的当量数相互作用，因此在容量分析中都是根据等当量反应的关系来计算。

当量浓度N代表每升溶液中所含溶质的克当量数（即几个克当量），或每毫升溶液中所含溶质的毫克当量数（即几个毫克当量）。因此任何溶液中所含溶质的毫克当量数，是溶液的容积（毫升数）与它的当量浓度的乘积：

溶液的容积（毫升数）×当量浓度＝毫克当量数

即 $$VN=\text{毫克当量数}$$

以酸碱中和为例，酸和碱总是以相同的当量数相互中和，如果以 N_1，N_2 分别代表酸碱溶液的当量浓度，以 V_1，V_2 代表酸碱溶液的容积的毫升数，则：

$$V_1N_1=V_2N_2$$

即 酸的毫克当量数＝碱的毫克当量数

其他反应也可根据这个关系式计算。

如果两种溶液中有一种溶液的浓度已知，并且准确地测量了相互反应溶液的体积，则另一溶液的浓度可按上式关系

求得。

例 中和25.00毫升 0.1105 N 的氢氧化钠溶液，用去盐酸溶液22.10毫升，求盐酸溶液的当量浓度。

解 根据 $V_1N_1=V_2N_2$

$$N_{HCl}=\frac{25.00\times0.1105}{22.10}$$

$$=0.1250\text{N}$$

不仅在两种溶液反应时可以应用这一公式来进行计算，也可以应用在一种溶液稀释或两种溶液混合时的计算。

例1 16.00毫升的0.2050N的溶液须稀释至多大容积方能达到0.2000N？

解 设稀释后的容积为 x 毫升，则

$$16.00\times0.2050=x\times0.2000$$

$$x=16.40\text{毫升}$$

例2 100.0毫升0.1000N硫酸中加入0.3200N盐酸多少毫升，方能使混合液的酸度为0.1200N？

解 设需加入盐酸溶液 x 毫升，则

$$x\times0.3200+100\times0.1000=(100+x)\times0.1200$$

$$x=10.00\text{毫升}$$

溶液与固体作用，或由固体制成溶液等的计算也是根据等当量反应的关系进行。

即 $$VN=\frac{W}{\text{克当量}}\times1000$$

W 是以克为单位的物质的重量，$\frac{W}{\text{克当量}}$ 等于克当量数，乘1000后为毫克当量数。既然 VN 也是代表毫克当量数，因此这两项就相等。

在标准溶液的配制和标定中，也常利用上式来计算溶液

的浓度。

例1 用草酸标定氢氧化钠溶液，该氢氧化钠溶液30.12毫升能中和纯草酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$）0.2000克，求氢氧化钠溶液的当量浓度是多少？

解 设氢氧化钠溶液的当量浓度为x，则

$$30.12x=\frac{0.2000}{\frac{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}{2}}\times 1000$$

$$30.12x=\frac{0.2000}{0.06303}$$

$$x=0.1053\,N$$

例2 欲配制0.1000N的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)溶液500.0毫升，问需称取纯重铬酸钾若干克？

解 设需称取纯重铬酸钾W克，则

$$500.0\times 0.1000=\frac{W}{\frac{K_2Cr_2O_7}{6}}\times 1000$$

$$500.0\times 0.1000=\frac{W}{0.04902}$$

$$W=2.451\text{克}$$

二、容量分析的各种方法

容量分析的测定方法一般分为四种，各种方法在水质分析中应用很多，其基本原理分述如下：

（一）中和法

1.中和反应

中和法是利用酸和碱的中和反应，因此也称为酸碱滴定法。中和反应的实质是H^+离子和OH^-离子结合生成水的反应，即

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

这一反应进行非常快，在一瞬间即达到平衡。如果将等当量的强酸和强碱混合，H^+离子和OH^-离子都结合成水，溶液中就没有多余的H^+离子和OH^-离子，因而溶液显示中性。

水是极弱的电解质，只能微弱地电离出 H^+ 离子和OH^-离子。在纯水中，H^+离子浓度和OH^- 离子的浓度相等。根据质量作用定律，在一定温度时，纯水中 H^+ 离子浓度和OH^-离子浓度的乘积为一常数，称为水的离子积（K_w）。

$$[H^+][OH^-]=K_w$$

它的数值随温度的升高而增大（因水的电离度随温度的升高而增大）。

在室温下，水的离子积大约等于1×10^{-14}，

即 $$[H^+][OH^-]=K_w=1\times10^{-14}$$

因此 $$[H^+]=[OH^-]=\sqrt{K_w}=\sqrt{1\times10^{-14}}=1\times10^{-7}$$

用 pH 和 pOH 来表示，即

$$pH=pOH=\frac{1}{2}pK_w=7.0\left(pH=\log\frac{1}{[H^+]},\right.$$

$$\left.pOH=\log\frac{1}{[OH^-]},\ pK_w=\log\frac{1}{K_w}\right)$$

所以，强酸和强碱中和以后，溶液是中性，在室温下 pH 值$=7$。

中和法测定的不仅是强酸和强碱，实际中更常测定的是弱酸和弱碱如醋酸(HAc)、氰氢酸(HCN)、草酸($H_2C_2O_4$)、碳酸（H_2CO_3）、磷酸（H_3PO_4）、氢氧化铵（NH_4OH）。除此之外，凡能与酸或碱起反应的物质如碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠（$NaHCO_3$）、硫酸铵［$(NH_4)_2SO_4$］等，或通过间接方法能与酸或碱起反应的物质也都可用中和法来测定。

在强碱滴定弱酸中，例如 NaOH 滴定 HAc，反应生成强碱弱酸盐醋酸钠（NaAc），在等当点时，由于溶液中弱酸盐的水解而产生氢氧离子。

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

所以溶液并不是正好中性，而是弱碱性，pH 值大于 7。同样，在强酸滴定弱碱中，则由于生成的强酸弱碱盐的水解作用而使等当点时溶液呈弱酸性，其 pH 值将小于 7。又如用 HCl 滴定 Na_2CO_3 时，在完全中和时，由于生成了游离碳酸而使溶液呈弱酸性，pH 值小于 7。由上述各例可以看出，在中和滴定的等当点，不一定就是中性点（pH=7）。不同的滴定反应，在等当点的 pH 值不同。

在滴定过程中，被测溶液的 H^+ 离子浓度不断发生变化，但在外表上看不出任何变化，因此反应的等当点一般是借助于指示剂的变色来确定。也可以采用物理化学的方法确定。

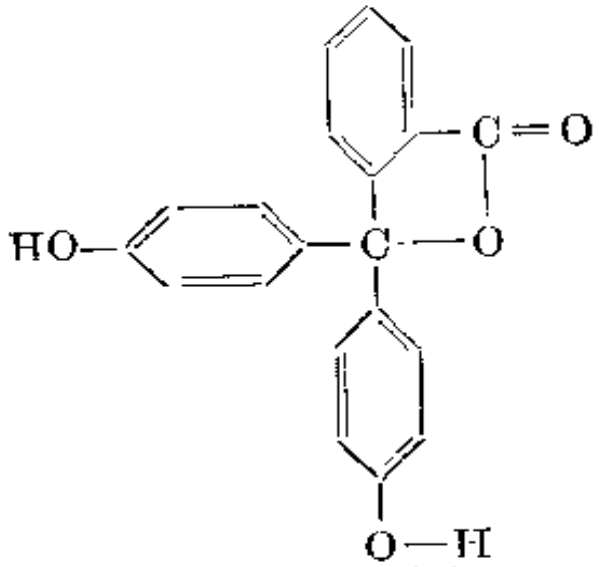
由于中和滴定的等当点不一定是中性点，因此必须根据在等当点时溶液的 pH 值来选择指示剂。因为不同的指示剂在不同的 pH 值范围内变色，所以选择适当的指示剂是酸碱滴定中的一个关键问题。滴定误差的大小主要决定于指示剂的性能，它是影响分析结果准确度的重要因素之一。

要选择合适的指示剂，必须了解指示剂作用的实质。

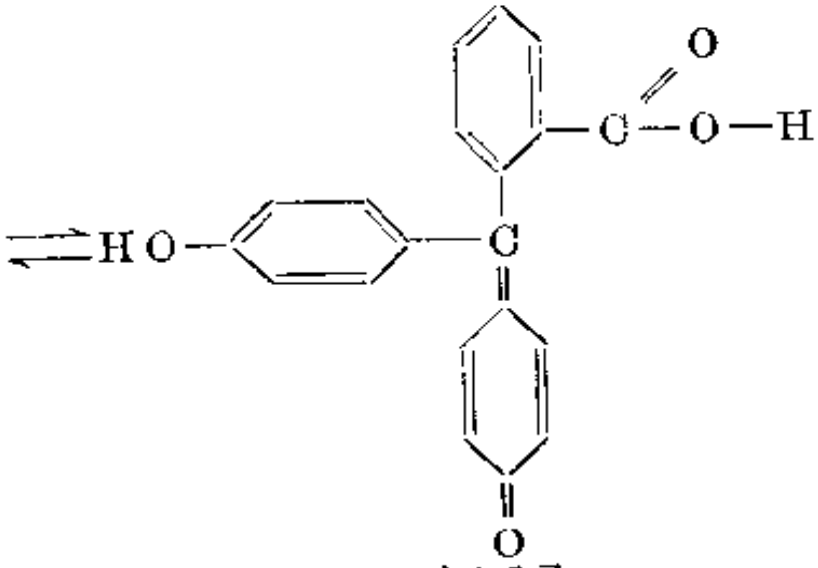
2.酸碱指示剂

（1）指示剂的变色原理

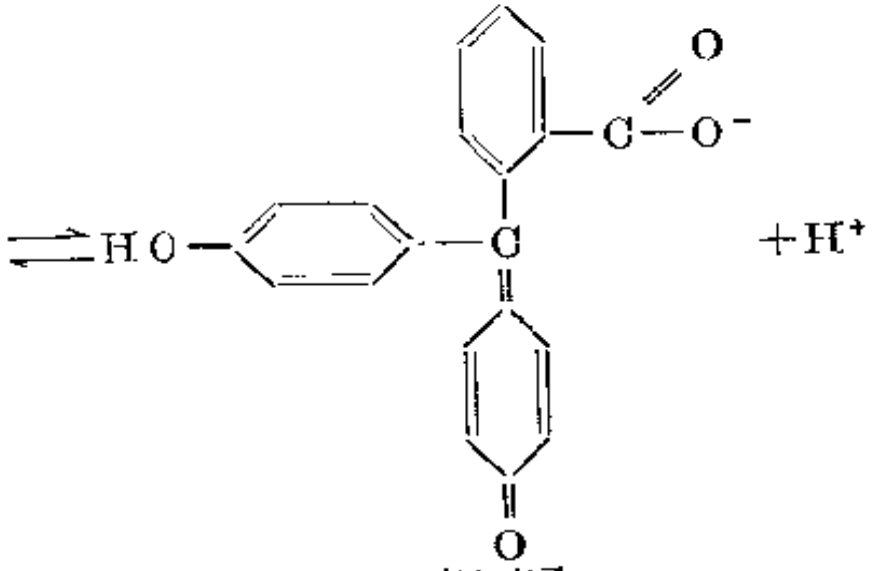
中和法所使用的指示剂多为弱的有机酸或有机碱，它随着溶液 pH 值的改变而呈现出不同的颜色。指示剂的变色是由于电离时结构的改变而产生的。现以酚酞和甲基橙为例来说明。酚酞是弱酸，其分子组成和颜色变化反应如下：



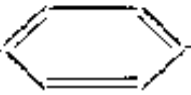
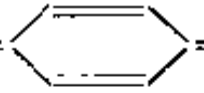
无色分子



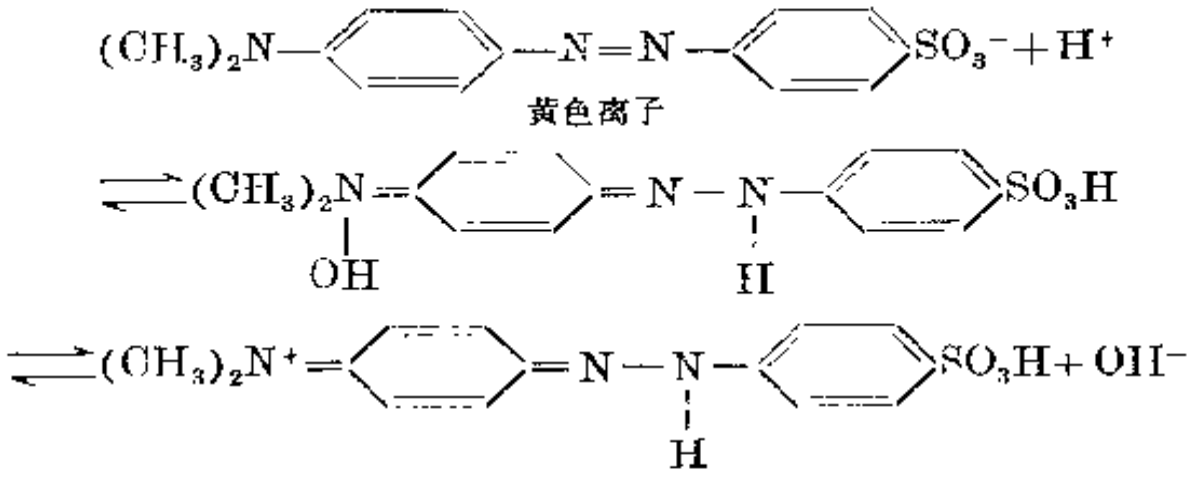
有色分子



有色离子

由于分子中的一个苯环()改变成醌环()而引起颜色的改变。在溶液中加酸或加碱就会影响它们之间的平衡关系。在酸性溶液中因为有大量的H^+离子存在，所以平衡向左移动，亦即组成酚酞的无色分子，而溶液就呈现无色。如在碱性溶液中，H^+离子浓度减少，平衡向右移动，此时酚酞多以有色离子的形式存在，所以在碱性溶液中酚酞呈现红色。

甲基橙的分子中同时含有酸基 $-SO_3H$ 和碱基（氨基）$-N(CH_3)_2$，可以认为是两性物质。



在酸性溶液中，甲基橙组成红色阳离子，溶液呈现红色．在碱性溶液中，甲基橙以黄色阴离子存在，溶液则呈现黄色。

（2）指示剂的变色范围

不同的指示剂，其变色范围也不同。如上所述指示剂是弱酸弱碱或两性物质，如用 HInd表示一般弱酸的指示剂，在溶液中以下列简式表示它的电离平衡：

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

HInd与Ind^-的颜色不同，在酸性溶液中平衡向左移动，指

示剂主要以HInd形式存在，所以HInd称为酸形。相反，在碱性溶液中主要为Ind^-形式，所以称为碱形。根据质量作用定律，在溶液中各离子和分子的浓度关系是：

$$\frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}=K_{指}$$

或

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}=\frac{K_{指}}{[H^+]}$$

$$\frac{[碱形]}{[酸形]}=\frac{K_{指}}{[H^+]}$$

$K_{指}$是指示剂的电离常数，是由指示剂的本质来决定。对于某一种指示剂是一个固定的常数。由上式关系可以看出，随着溶液氢离子浓度（$[H^+]$）的改变，指示剂酸形与碱形的比例也不断改变。$[H^+]$越高，酸形所占的比例越大；$[H^+]$越低，则酸形越小，碱形越多。虽然在不同pH值时指示剂的酸形和碱形都同时存在，但由于人的视觉，在其中一形所占的比例较高时就不能觉察出另一形的存在。一般说来，如果酸形与碱形都是有色的，$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}\leqslant\frac{1}{10}$时，就只能看见HInd而看不出$Ind^-$的颜色。在$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}\geqslant10$时，只能观察到$Ind^-$的颜色。因为

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}=\frac{K_{指}}{[H^+]}=\frac{1}{10}\text{时}$$

$[H^+]=10\times K_{指}$　即　$pH=pK_{指}-1\left(pK_{指}=\log\frac{1}{K_{指}}\right)$

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}=10\text{时}\quad\text{则}pH=pK_{指}+1$$

因此，一般指示剂大致在$pH=pK_{指}\pm1$之间，从一种颜色改变到另一种颜色。指示剂明显地由一种颜色到另一种颜色的改变的pH范围，称为它的“变色范围”。

在实际滴定中不一定从酸形到碱形或从碱形到酸形变化颜色，有时可以看到中间色调即酸形与碱形的混合色。例如甲基橙，在其变色范围内可以看到红色与黄色之间的橙色。

单色指示剂是酸形和碱形中只有一种是有色的，这类指示剂的变色范围与双色指示剂不完全相同。例如酚酞的酸形是无色的，碱形颜色的浓度不但与溶液的 pH 值有关，也与溶液里指示剂的总浓度有关。在溶液的 pH 值相同时，浓度越高则颜色越深。所以在应用中加入指示剂的量及其浓度应该按需要加以控制。双色指示剂的使用量也不可过多。

常用的几种 pH 值指示剂的变色范围见附录 8。

（ 3 ）指示剂的选择

由上所述，可知不同的指示剂有不同的变色范围，所以必须根据滴定等当点的 pH 值来选择指示剂。在各种酸碱滴定情况下，选择所应用的指示剂，应以使滴定误差最小为原则，一般使滴定误差在±0.1%以内。

为了选择合适的指示剂，必须先了解滴定过程中溶液 pH 值的变化情况，尤其是等当点附近 pH 值的变化，即中和滴定进行到 99.9～100.1%（滴定操作溶液在等当点前后一滴之差或±0.02毫升时）的 pH 值变化情况。只有在这个范围内变色的指示剂才能适用来指示滴定终点，所得结果才符合准确度为0.1%的要求。

在整个滴定过程中，H^+离子浓度（严格说应为 H^+离子的活度，当溶液浓度较稀时，可用浓度代替活度）的变化很大，所以都用 pH 值而不用 H^+ 离子浓度表示。在滴定过程中溶液 pH 值随标准溶液加入的量或中和百分比的变化，用曲线来表示，称为滴定曲线。

下面讨论各种类型滴定中的滴定曲线和如何选择最合适

的指示剂。

1）强碱滴定强酸（或强酸滴定强碱）

例如0.1000N氢氧化钠滴定0.1000N盐酸。由图2-2可以看出，滴定开始时，因为这时溶液中存在着大量过量的酸，所以在中和99%的酸以前，溶液的pH值变化不大。过了等当点以后，因溶液中有大量的氢氧化钠存在，所以pH值变化也不大，曲线也逐渐平直。只有在等当点前后（中和百分比在99.9～100.1%之间）溶液的pH值有一个最明显的改变，pH值由4.3变到9.7，在曲线上可以看出有一段较垂直的部分，称为“滴定突跃”。

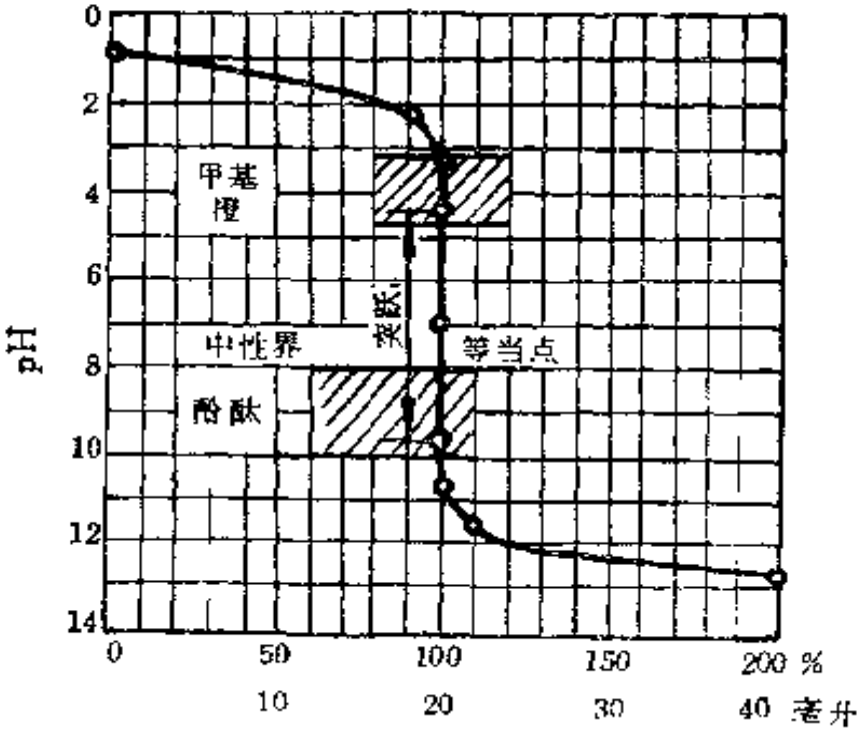


图 2-2 强碱滴定强酸0.1N溶液的滴定曲线

这样就很明显，一切变色范围在pH值为4.3～9.7之间的各种指示剂，都可以用来指示这类滴定的终点。如甲基橙、酚酞都是适用的指示剂。因此指示剂的选择，主要是以滴定曲线的滴定突跃为依据。

溶液酸度的大小不同，滴定突跃的大小也不同。表2-1

表示氢氧化钠滴定盐酸在不同浓度时滴定突跃的大小与指示剂选择的关系。

氢氧化钠滴定盐酸在不同浓度时滴定的突跃范围 表 2-1

浓　度	等当点附近(99.9～100.1%) pH值变化	滴定突跃大小(pH值)	适用的指示剂
1N	3.3～10.7	7.4	甲基橙、酚酞、甲基紅
0.1N	4.3～9.7	5.4	酚酞、甲基紅 甲基橙必須滴至明显黃色
0.01N	5.3～8.7	3.4	酚酞滴至粉紅色 甲基紅滴到純黃色

用强酸滴定强碱与强碱滴定强酸相类似，但溶液的pH值由高到低变化（即由碱性一酸性），对选择指示剂并不完全相同，尤其对甲基橙指示剂最为明显。

在1 N时，甲基红和酚酞都可用。如用甲基橙，盐酸滴到橙色（pH＝4）。在0.1N时，用甲基红或酚酞较好。用甲基橙滴到橙色时约有+0.2%的误差。在0.01N时，甲基橙不能用，甲基红也只能滴定到中间的黄红色。酚酞滴定到无色。

以上讨论都没有考虑二氧化碳的影响。在空气、蒸馏水里都会有少量二氧化碳；氢氧化钠试剂里也有少量碳酸钠，对酸碱滴定有一定的影响。二氧化碳溶于水而成为碳酸。碳酸为二元弱酸，因此用酚酞或其他在碱性范围变色的指示剂，碳酸部分中和成碳酸氢盐，将消耗一部分氢氧化钠而引起误差。但是，如果滴定时选用甲基红、甲基橙或其他在

pH＜7时变色的指示剂，少量二氧化碳的影响不大。在酸碱浓度为1 N时影响很小，可是在0.01 N时影响就比较明显。

2）强碱滴定弱酸

如用0.1N氢氧化钠溶液滴定0.1N醋酸(HAc)溶液。滴定前溶液的pH=2.9。在等当点时，由于生成的醋酸钠（强碱弱酸盐）的水解，所以溶液呈碱性。

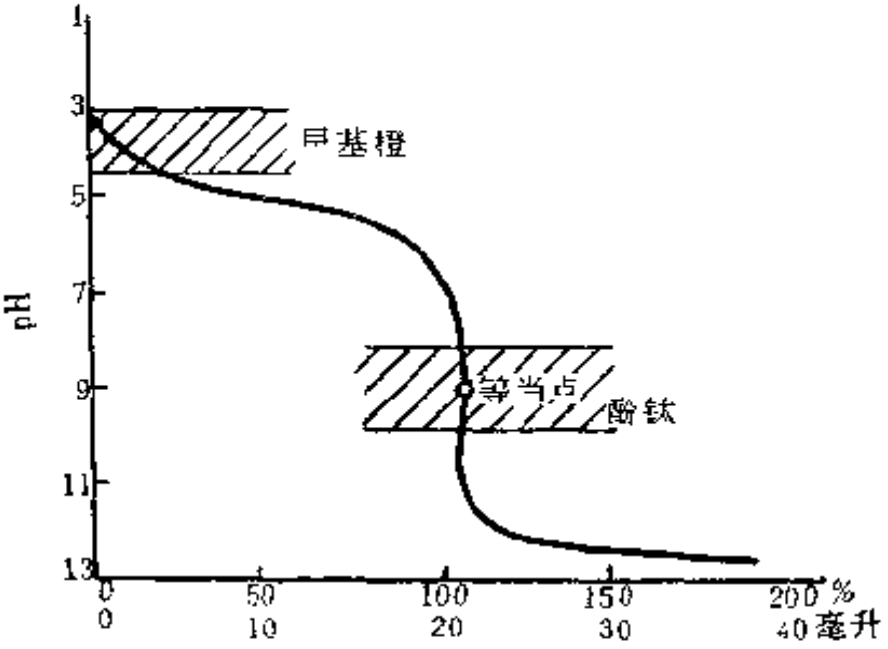


图 2-3 强碱滴定弱酸0.1N溶液的滴定曲线

$$NaAc+H_2O \rightleftharpoons NaOH+HAc$$

滴定曲线如图2-3。滴定突跃在pH值7.7～9.7范围，因而甲基橙、甲基红就不宜做指示剂，而只有酚酞的变色范围在滴定突跃内，所以可选用酚酞作指示剂。

3）强酸滴定弱碱

如用0.1N盐酸溶液滴定0.1N氢氧化铵溶液，滴定前溶液的pH=11.1。在等当点时，由于生成的氯化铵（NH_4Cl

强酸弱碱盐）的水解，所以溶液呈酸性。

$$NH_4Cl+H_2O \rightleftharpoons HCl+NH_4OH$$

滴定曲线如图2-4。滴定突跃在pH=6.3～4.3范围，因而酚酞不宜做指示剂，可选用甲基橙或甲基红作指示剂。

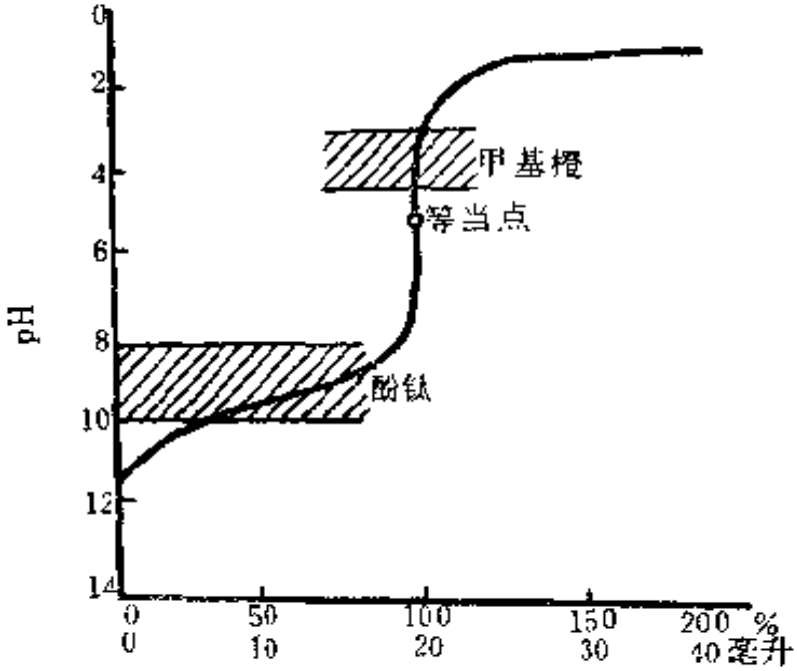


图 2-4　强酸滴定弱碱0.1N溶液的滴定曲线

4）弱碱滴定弱酸

用0.1N氢氧化铵溶液滴定0.1N醋酸溶液。滴定曲线几乎无突跃，如图2-5。因此，在这种情况下，不可能作准确的滴定。所以，在中和法中不采用这种滴定。一般选用强碱滴定弱酸。

5）多元酸及其盐的滴定

任何酸在一分子中含有两个以上可被金属离子替换的氢，称为多元酸。硫酸（H_2SO_4）和碳酸（H_2CO_3）都是二元酸。但硫酸是强酸，它完全解离，因此当用碱去中和时，只在接近硫酸完全被碱中和的等当点时，发生一个突跃。其滴定曲线与一元酸相同。

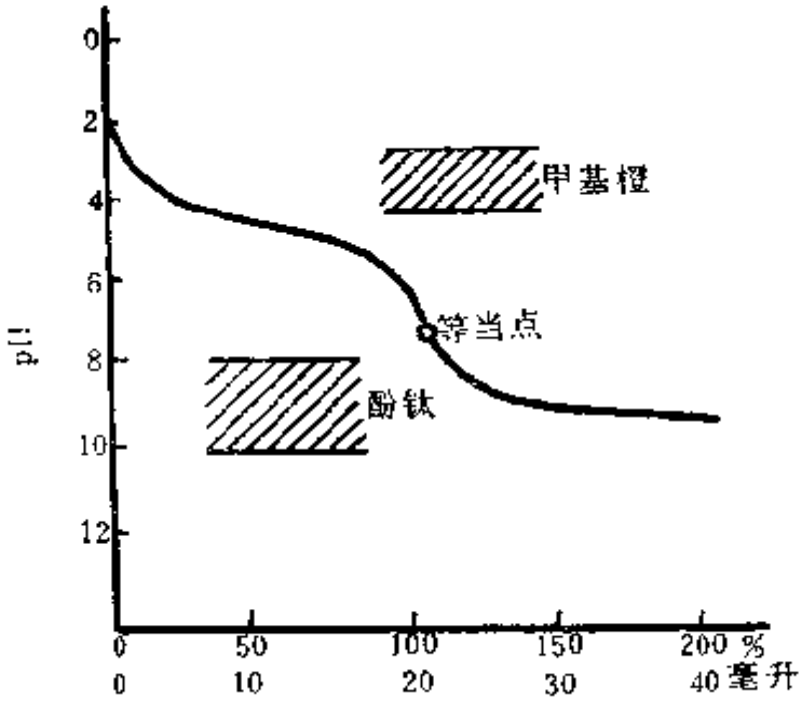


图 2-5　弱碱滴定弱酸0.1N溶液的滴定曲线

对于弱酸碳酸（H_2CO_3）则不然，碳酸是分步解离的，被中和时也是分步进行的。

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^-]} = 4 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = 6 \times 10^{-11}$$

K_1和K_2分别为一级和二级电离常数。当K_1和K_2的比值大于10^4时，用氢氧化钠溶液滴定，可依次测定所含的两个可置换的氢，在滴定曲线上则可显出两个突跃部分。

当碳酸被氢氧化钠滴定时，也可以分两步中和；首先被中和的是碳酸第一步解离的H^+，在这个反应的等当点发生一个突跃。由于反应生成物HCO_3^-的水解，突跃发生在碱性区域内，等当点时溶液的pH值是8.4。继续滴定时，HCO_3^-

解离的 H^+ 被中和，在这个反应等当点时得到第二个突跃，等当点溶液的 pH 值是11.6。滴定曲线如图2-6。

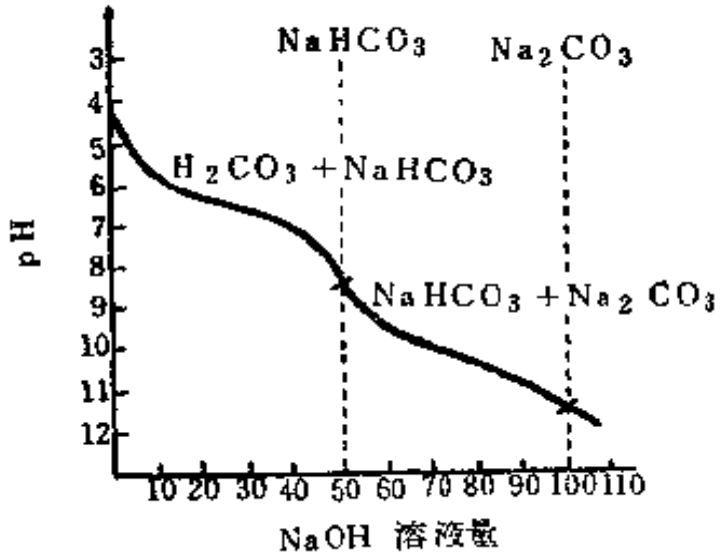


图 2-6　氢氧化钠滴定碳酸溶液0.1N的滴定曲线

从滴定曲线来看，第二个突跃几乎看不出来，这是因为生成的碳酸钠在水溶液中水解使溶液的碱性相当强的缘故。因此测定碳酸时，常用酚酞做指示剂滴定到第一个等当点。

更常见的是用酸滴定碳酸钠（Na_2CO_3）。例如用0.1N盐酸溶液滴定 0.1N 碳酸钠溶液。碳酸钠在水溶液中水解呈碱性。

$$CO_3^{-2}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

因此，当用盐酸滴定时，也可以分两步中和，即

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

碳酸钠首先被中和为碳酸氢钠（$NaHCO_3$），此反应进行到等当点时，溶液的 pH 值为 8.4，在这一点附近产生一个滴定突跃，pH 值由8.5到7.5，可用酚酞作指示剂。碳酸

氢钠再被中和达第二反应等当点时，溶液 pH 值为 3.9，这一点附近也有一个滴定突跃（pH 值约为 5 到 3.5），可用甲基橙作指示剂。滴定曲线如图2-7。

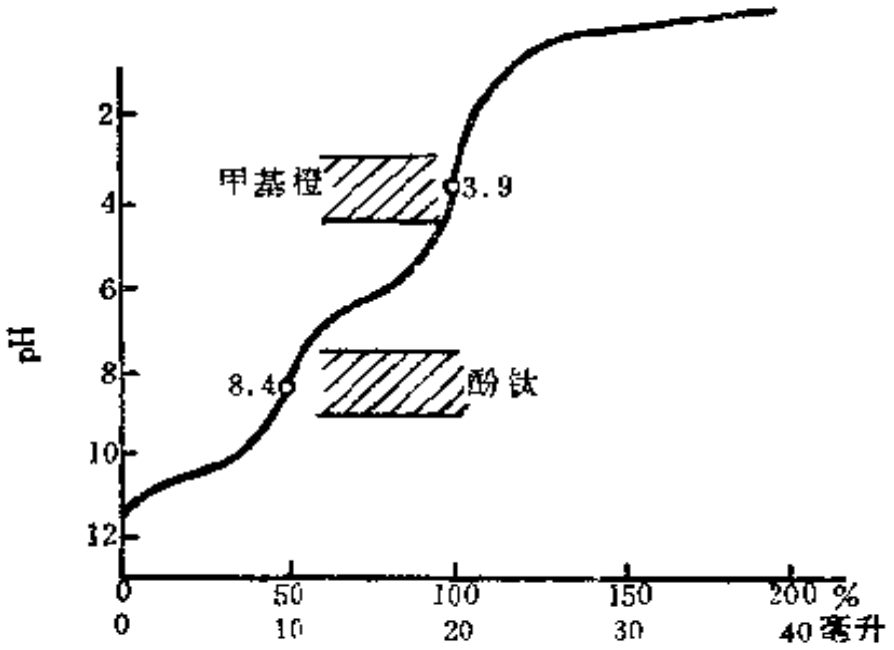


图 2-7　盐酸滴定碳酸钠0.1N的滴定曲线

碳酸的两步电离常数相差不大，溶液酸式盐又具有缓冲作用，因此第一个等当点附近的突跃不很明显。可在等当点前赶除二氧化碳，冷却后再继续滴定到等当点。从两步反应来看，所消耗盐酸的体积应该相等。

（4）指示剂的用量

指示剂用量愈少，终点愈明显，测定结果也较准确。通常是每 50 毫升被滴定的溶液，指示剂（0.1%）用量不超过两滴。指示剂用量多，则浓度过高会使终点变色不明显，滴定准确度反而更差。因为指示剂存在下列平衡关系：

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

如果溶液中指示剂量少，则HInd分子不多，当加入极少量碱时，它几乎全部变为Ind^-，指示剂的颜色将急剧改变。反之，含大量指示剂时，溶液的颜色虽较鲜明，但由于HInd分子多，要使它变成Ind^-所消耗的碱液就多，颜色的改变较缓慢，滴定的准确度较差。

3.酸碱滴定产生误差的几种可能来源

（1）滴定误差

在滴定中除产生一些偶然误差外，在容量分析中由于方法本身的不完善而产生的不可避免的误差，即所谓方法误差或系统误差。这种误差一般并不太大，常常在允许范围之内。另外，等当点与滴定终点不相符合，这时发生的误差称为滴定误差。这是因为用操作溶液滴定时，不能控制液滴到非常小的程度，因此滴定不可能正好在等当点结束。另一方面是因为所采用的指示剂也不恰好在等当点改变颜色。

例如，酸滴定碱时，过量的酸所引起的百分误差如下：

$$x=\frac{\text{终点和等当点相差的当量数}}{\text{滴定中耗酸的总当量数}}\times 100\%$$

$$=\left(\frac{[H^+]_1-[H^+]_2}{N_{酸}\times V_{酸}}\right)V_{总}\times 100\%$$

式中 x——百分误差；

$[H^+]_1$——终点时H^+的浓度（克离子/升）；

$[H^+]_2$——等当点时H^+的浓度（克离子/升）；

$V_{总}$——滴定结束时溶液的总容积（毫升）；

$N_{酸}$——滴定用的标准酸的当量浓度；

$V_{酸}$——标准酸的用量（毫升）。

因此$([H^+]_1-[H^+]_2)\cdot V_{总}$为指示剂变色超过等当点而多用了酸的毫克当量数。

同样，如果是强碱过量时则为：

$$x=\frac{([OH^-]_1-[OH^-]_2)\times V_{总}}{N_{碱}\times V_{碱}}\times 100\%$$

由上列两式可以看出：滴定误差与终点和等当点时溶液中 H^+ 离子浓度或 OH^- 离子浓度的差别有关，终点和等当点相差愈远，则滴定误差愈大。此外，它还和滴定溶液的总容积有关，总容积愈大，滴定误差愈大。因此，为了减少误差；当滴定快要到终点时要特别小心的滴定，尽可能使液滴小些，或半滴半滴地加入。另外在滴定时不应该把被测溶液过于稀释（水样的色度太大，可改用电位法进行滴定）。

（2）一般用的指示剂都是弱酸或弱碱，在变色时需要消耗一定量的酸或碱，一般说这一误差很小。因为在50毫升溶液中通常只加0.1%指示剂两三滴。但是指示剂加得太多，仍然可能产生显著的误差。

（3）二氧化碳的影响也是产生误差的来源。避免这一误差可除去标准碱溶液里的碳酸盐和煮沸除去蒸馏水里的二氧化碳。

4.酸碱标准溶液的配制

（1）当量的计算

在中和法中，物质的当量是根据滴定中的反应来计算的。

在反应中相当于 1.008 份重的氢的某物质重量，即为该物质的当量。克当量就是在某一反应中相当于一克原子或一克离子氢（即1.008克）的某种物质的克数。

例：盐酸一克分子中有一个克离子的氢

则　　盐酸的克当量＝盐酸的克分子量

硫酸一克分子中有两个克离子的氢，一克分子的硫酸就

有两个克当量，所以

$$\text{硫酸的克当量}=\frac{1}{2}\text{克分子量}$$

同样，　磷酸的克当量$=\frac{1}{3}$克分子量

多元酸在中和时，反应是逐步进行的，所以多元酸的当量要根据滴定中反应进行到哪一步来决定。例如碳酸，

$$H_2CO_3+NaOH\rightleftharpoons NaHCO_3+H_2O$$

$$NaHCO_3+NaOH\rightleftharpoons Na_2CO_3+H_2O$$

如果中和反应停留在第一步，则

碳酸的克当量＝克分子量

如果反应进行到第二步，则

碳酸的克当量＝1/2克分子量

碱的克当量的计算与酸同，只不过是用OH^-离子的数目来推算。因为一克离子OH^-能与一克离子H^+起反应，因而一克离子OH^-相当于一克离子H^+。

盐的克当量主要由其参加的反应来决定。例如碳酸钠与盐酸作用时可能有两种不同的反应：

$$Na_2CO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3+HCl=NaHCO_3+NaCl$$

前一种反应中，一分子碳酸钠与2分子盐酸作用，因此它的克当量就等于1/2克分子量。后一种反应中，1分子碳酸钠与1分子盐酸作用，它的克当量等于它的克分子量。

（2）标准溶液的配制

在中和法中常用的标准溶液是盐酸和氢氧化钠。这两种溶液一般都不是直接配制的，而是先大致按要求的浓度配好，再用基准物质来标定。

标准盐酸溶液，常用比重为1.18～1.19的浓盐酸稀释，这样的酸约含盐酸36～38%，浓度约为12N。

标定盐酸标准溶液，最常用的基准物是无水碳酸钠，其他还有硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）等。碳酸钠价格便宜，容易制备，也易得到可靠结果，缺点是当量比较小（52.994）。硼砂的当量大（190.69），但需在相对湿度70%时保存，不很方便。

市售的基准无水碳酸钠在保存时可能吸收水分，需要在270～300°C加热一小时，以后将处理好的碳酸钠放在干燥器内冷却，并放在磨口瓶内保存于干燥器内。

氢氧化钠试剂里总含有少量碳酸钠，由此配制的氢氧化钠标准溶液，在使用不同的指示剂（甲基橙或酚酞）滴定强酸时会得到不同的分析结果，因此必须除去溶液里的碳酸盐，否则对滴定有干扰。

制备无碳酸盐的氢氧化钠溶液，可先把固体氢氧化钠溶解在等量水里制成浓溶液。在这样的溶液里碳酸钠基本不溶解。放置澄清后，取清液用煮沸过的冷蒸馏水稀释。

标定氢氧化钠标准溶液，常用草酸（$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$当量为63.031）和邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$当量为204.23）。前者当量较小，并且必须除去其中多余的水分。邻苯二甲酸氢钾作为基准物较好，因它的当量较大又没有结晶水，可以在125°C以下烘干，在空气中不易受潮，又易溶于水。

（二）容量沉淀法

容量沉淀法是基于沉淀反应的容量测定方法。

1.沉淀反应

沉淀反应是两种物质在溶液中反应生成溶解度很小的难

溶电解质，以沉淀的形式析出。例如，把等当量数的硝酸银（$AgNO_3$）和氯化钠（NaCl）溶液混合即发生下列反应：

$$AgNO_3+NaCl=AgCl\downarrow+NaNO_3$$

即
$$Ag^{+}+Cl^{-}\underset{\text{沉淀溶解}}{\overset{\text{沉淀生成}}{\rightleftharpoons}}AgCl\downarrow$$

当反应达到平衡时，即沉淀生成的速度与沉淀溶解的速度相等时，溶液便成为氯化银（AgCl）的饱和溶液。因氯化银的溶解度极小，此时溶液中Ag^{+}离子和Cl^{-}离子的浓度都很低。根据质量作用定律，在饱和溶液中各离子浓度的关系为：

$$[Ag^{+}][Cl^{-}]=K_{sp}$$

即在饱和溶液中，难溶电解质的离子浓度（严格应为离子活度，但在稀溶液中，离子间影响不大，可用浓度代替活度，沉淀反应一般都在稀溶液中进行，故下面都以离子浓度代替离子活度）的乘积。当温度一定时是一常数，这个常数标志着此物质溶解度的大小，称为该物质的溶度积，以K_{sp}表示。

如果难溶电解质电离成两个或多个相同的离子，例如$PbCl_2$、$Ca_3(PO_4)_2$，则其溶度积为：

$PbCl_2$　　$[Pb^{+2}][Cl^{-}]^2=K_{sp}$

$Ca_3(PO_4)_2$　$[Ca^{+2}]^3[PO_4^{-3}]^2=K_{sp}$

根据溶度积的概念，可以判断沉淀的生成或溶解。溶液中某难溶电解质的离子浓度乘积如果大于其溶度积值时，就能生成沉淀。当溶液中离子浓度的乘积等于溶度积值，则溶液达到饱和。离子浓度乘积小于溶度积即溶液尚未达到饱和，则不能析出沉淀。

一种沉淀剂常常不仅能与溶液中的一种离子生成沉淀，

而且可与同时存在的其他两种以上的离子生成难溶解的电解质。这种情况下，根据溶度积，显然是到达溶度积较早（即所需沉淀剂的离子浓度较小）的一种难溶物先析出沉淀。

沉淀反应当量的计算，一般是以沉淀中阳离子的价数为基础。

阳离子为一价则 1 分子量＝1 当量

阳离子为二价则 1 分子量＝2 当量或

$$1\text{ 当量}=\frac{1}{2}\text{ 分子量}$$

阳离子为三价则 1 分子量＝3 当量或

$$1\text{ 当量}=\frac{1}{3}\text{ 分子量}$$

例　AgCl的当量＝分子量

AgBr的当量＝分子量

Ag_2CrO_4的当量$=\frac{1}{2}$分子量

$PbCl_2$的当量$=\frac{1}{2}$分子量

2.容量沉淀法

容量沉淀法对沉淀反应的要求是：反应生成的沉淀有一定的组成、沉淀生成的速度较快、沉淀的溶解度很小，又能确定反应的等当点。

容量沉淀法中确定终点有各种不同的方法。以银定量法为例说明。因确定终点的方法不同，而分为摩尔法(Mohr)、佛尔哈德法（Volhord）和法扬司法（Fajans），都可用于Cl^-、Br^-、I^-、CNS^-等离子和Ag^+的测定。这里只介绍在水质分析中最常用的摩尔法。

（1）摩尔法的原理

摩尔法是以铬酸钾（K_2CrO_4）为指示剂，用硝酸银作标准溶液测定卤化物（Cl^-、Br^-、I^-）的方法。因为铬酸银（Ag_2CrO_4）的溶解度比卤化银的溶解度大，所以用硝酸银标准溶液滴定时，卤化银首先沉淀出来，滴定到达等当点时，由于Ag^+离子浓度迅速增加，达到了铬酸银的溶度积，立刻出现砖红色的铬酸银沉淀，指示出滴定终点。例如硝酸银滴定氯化物，

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow \text{（白色）}$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{-2} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4\downarrow \text{（砖红色）}$$

在酸性溶液中铬酸银的溶解度比较大，必须有较多过量的Ag^+离子才能产生红色沉淀指示终点到达，因而使滴定误差加大。同时因为在酸性溶液里产生橙红色的重铬酸根离子$Cr_2O_7^{-2}$，使终点不明显，所以这一滴定必须在中性或弱碱性（pH=6.5～10.5）溶液中进行。在强碱性溶液里将产生黑褐色的氧化银（Ag_2O）。如溶液呈酸性，可用碳酸氢钠或硼砂中和。由于络合物的形成，不能用氨水中和。

指示剂的用量愈多，终点的反应愈灵敏。由于指示剂要消耗操作溶液，因此指示剂的用量将影响滴定的准确度。但用量过多，将使终点显示过早，使结果偏低；反之，用量过少则终点过迟到达，结果偏高。理论上，是在等当点时应该是铬酸银刚刚达到饱和，加入少量过量的硝酸银就立即产生红色沉淀。在实际工作中，由于铬酸钾是黄色，当浓度较高时，颜色很深会使终点的观察发生误差，因此指示剂的浓度还是略低一些好。一般是在100毫升水样中加1毫升10%铬酸钾溶液。

由于生成的氯化银显著地吸附Cl^-离子，一些Cl^-离子就不能与Ag^+离子作用，而使铬酸银过早生成，所以在滴定中

尤其在等当点附近，必须剧烈摇动，使被吸附的 Cl^- 离子能与Ag^+离子作用。

被测定溶液中的氯化物含量应在10～80毫克/升范围内。氯化物浓度低于这个范围，滴定突跃小，结果的准确度不高；高于这个范围，生成的氯化银沉淀较多，对 Cl^- 离子的吸附也多，则滴定误差大。因此，氯化物浓度小于10毫克/升应用硝酸高汞[$Hg(NO_3)_2$]滴定，氯化物浓度大于80毫克/升，应先将水样稀释后再进行滴定。

（2）标准溶液的配制

配制硝酸银标准溶液用的一般市售硝酸银常含有杂质，所以一般的配制方法是称取一定量的硝酸银，先溶于水制成大致需要的浓度，再用基准物氯化钠标定。标定方法要与测定方法相同，以消除系统误差。

硝酸银溶液需配制在有色试剂瓶中，以防止光线促使它分解。

氯化钠（分析纯）作为基准物，使用前必须进行干燥。可把氯化钠置于坩埚中，在煤气灯或电炉上加热到500～600°C，然后在干燥器内冷却备用。

（三）络合滴定法

利用形成络合物的反应进行的容量分析，称为络合滴定法。

1.络合反应

金属离子与络合剂作用生成难电离可溶性络合物的反应，称为络合反应。如

$$AgNO_3+2KCN\rightleftharpoons K[Ag(CN)_2]+KNO_3$$

即

$$Ag^++2CN^-\rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

$Ag(CN)_2^-$为银氰络合离子，在水溶液中电离度很小，部分

电离为组成它的简单离子 Ag^+ 和 CN^-。络合反应为可逆反应，达到平衡时，离子浓度（严格说应为活度）的关系服从质量作用定律，以稳定常数或不稳定常数表示。

稳定常数：$$K_{稳}=\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}$$

不稳定常数：$$K_{不稳}=\frac{1}{K_{稳}}=\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$$

$K_{不稳}$越大，表示络合物的电离倾向越大，该络合物越不稳定。因此这常数称为不稳定常数。用于衡量络合物稳定性的大小。

一种金属离子与络合剂反应，可能生成多种络合离子，所以反应产物较复杂，而且反应常常是分步进行的，例如

$$Fe^{+3}+CNS^- \rightleftharpoons FeCNS^{+2}$$

$$FeCNS^{+2}+CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_2^+$$

每一络合物的不稳定常数各不相同。

络合反应当量的计算是：络合剂与一个一价金属离子络合的量，为该络合剂的当量。

例如　$AgNO_3+2KCN=K[Ag(CN)_2]+KNO_3$

KCN的当量 $=2\times$KCN的分子量

又如　EDTA与Ca^{+2}离子的反应

$$Ca^{+2}+Na_2H_2Y \rightleftharpoons CaY^{-2}+2H^++2Na^+$$

$$EDTA的当量=\frac{分子量}{2}$$

2.络合滴定

作为络合滴定的反应必须满足下列条件：

形成的络合物必须很稳定；

络合反应速度要快。

在滴定过程中，如有多种络合物产生时，各络合物的不

稳定常数应有较大的差别。

虽然各种金属离子的络合反应很多，但无机络合离子能适用于络合滴定的反应并不多，这是由于络合物的不稳定常数比较大，反应生成物比较复杂（分步络合），很难确定其当量的关系；或因确定等当点的指示剂比较难找，因此使这类络合滴定的应用和发展受到一定的限制。

随着新的有机络合剂，尤其是氨羧络合剂在容量分析中应用，络合滴定的方法有了很大的发展，成为容量分析中的重要方法之一。在水质分析中常用氨羧络合滴定法测定水中各种两价和三价的金属离子，下面着重介绍这一方法。

（1）氨羧络合剂

氨羧络合剂是以氨基二乙酸[$-N(CH_2COOH)_2$]为基础的衍生物，其通式为[$R-N(CH_2COOH)_2$]。如果R被$-CH_2COOH$代替，即得氨基三乙酸，又称为氨羧络合剂Ⅰ。如果R被[$-(CH_2)-N(CH_2COOH)_2$]代替，即得乙二胺四乙酸，又可称为氨羧络合剂Ⅱ，或简称EDTA。

乙二胺四乙酸是白色结晶，微溶于水。它是一个四元酸，可以简写为H_4Y。H_4Y分级电离如下：

$$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+ \qquad K_1 = 1.0\times10^{-2}$$

$$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{-2} + H^+ \qquad K_2 = 2.1\times10^{-3}$$

$$H_2Y^{-2} \rightleftharpoons HY^{-3} + H^+ \qquad K_3 = 6.9\times10^{-7}$$

$$HY^{-3} \rightleftharpoons Y^{-4} + H^+ \qquad K_4 = 5.5\times10^{-11}$$

由各级电离常数可看出，第一级和第二级电离比较容易，而第三、四级电离比较困难，因此通常都是H_2Y^{-2}与金属离子发生络合作用。

由于乙二胺四乙酸在水中的溶解度很小，实用价值不大，如将乙二胺四乙酸中的两个H^+离子用Na^+离子取代，

就得到较易溶解于水的乙二胺四乙酸二钠盐，称为氨羧络合剂Ⅲ，习惯上也称为EDTA。乙二胺四乙酸二钠盐是白色结晶状化合物，以简式 $Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$ 表示。目前实际使用的氨羧络合剂都是乙二胺四乙酸的二钠盐。

除碱金属外，EDTA能与许多种不同价的金属离子形成克分子比为1:1的稳定性不同的可溶性络合物。反应通式为：

$$M^{+n}+H_2Y^{-2}\rightleftharpoons MY^{(n-4)}+2H^+$$

由于 EDTA 与金属离子都是生成克分子比为 1：1 组成的络合物，因此在一般分析中用 EDTA 溶液的克分子浓度来计算分析结果较为方便。但在水质分析中，硬度的测定结果是以毫克当量来表示，所以EDTA溶液的浓度采用克当量浓度。

由于乙二胺四乙酸是一个四元酸，所以酸度对EDTA络合物的稳定性有很大的影响。设金属离子与EDTA的络合物为MY^{-2}，它在溶液中的平衡可用下式表示：

$$MY^{-2}\rightleftharpoons M^{+2}+Y^{-4}$$

③　　②↓ $+H^+$

$$HY^{-3}$$

①↓ $+H^+$

$$H_2Y^{-2}$$

当酸度提高时，Y^{-4}倾向与H^+离子结合为HY^{-3}、H_2Y^{-2}等，使平衡①、②向下移，平衡③向右移动，即促使络合物解离。另方面，许多重金属离子具有水解的倾向（形成氢氧化物或碱式盐），也促使络合物解离。所以溶液的 pH值对 EDTA 金属络合物的稳定性有很大影响。因此 pH 值也是影响络合滴定的重要因素。

pH 值对络合物稳定性的影响，与络合物自己的稳定性

有关。$K_{不稳}$越小（即稳定性越大），则使络合物完全解离所需的 H^+ 离子浓度越大。例如 FeY^- 的 $K_{不稳}=7.9\times10^{-26}$，其稳定性很大，故在酸性溶液中仍很稳定。MgY^{-2} 的 $K_{不稳}=2\times10^{-9}$，其稳定性较小，在 pH 值6～7即能使它完全解离。因此，一般金属离子与 EDTA 络合时必须使溶液保持一定的 pH 值。控制络合反应的 pH 值，不仅使反应能定量地进行，同时还可以除去干扰。

EDTA能与多种金属离子络合，说明它的反应选择性很差。当数种金属离子共存时，由于它们与EDTA所形成的络合物的稳定性不同，适当控制 pH 值，就有可能进行选择滴定。

如果几种金属离子生成的络合物稳定度相近，在滴定时虽然控制 pH 值，仍然会有干扰。这时可以选用适当的掩蔽剂使干扰离子形成更稳定的络合物，以除去干扰。例如，用EDTA滴定 Ca^{+2}、Mg^{+2}离子时，Fe^{+3}、Al^{+3} 离子均有干扰，加入三乙醇胺，使它与 Fe^{+3}、Al^{+3} 形成更稳定的络合离子，但不与 Ca^{+2}、Mg^{+2}作用，这样，就可消除 Fe^{+3}、Al^{+3} 离子的干扰。

（2）络合指示剂

EDTA络合滴定中常用的指示剂有金属指示剂、酸碱指示剂、氧化还原指示剂等几类。其中较重要的是常用的金属指示剂。

金属指示剂是一种酸性有机化合物，它自己也是一种络合剂，能与金属离子生成络合盐，而络合盐的颜色与指示剂原来的颜色不同。

例如：在 pH＝10时，用EDTA滴定Mg^{+2}离子，以铬黑 T（$HInd^{-2}$）为指示剂。在等当点前，铬黑 T 与一部分 Mg^{+2}生成红色的络合物（$K_{不稳}=10.0\times10^{-8}$），

$$\underset{\text{(蓝色)}}{Mg^{+2}+HInd^{-2}} \rightleftharpoons \underset{\text{(紅色)}}{MgInd^{-}+H^{+}}$$

此时过量的 Mg^{+2} 离子仍为游离状态。开始滴入 EDTA（H_2Y^{-2}）后，EDTA与游离 Mg^{+2} 离子形成无色的络合盐（$K_{不稳}=2.0\times10^{-9}$），

$$Mg^{+2}+H_2Y^{-2} \rightleftharpoons \underset{\text{(无色)}}{MgY^{-2}}+2H^{+}$$

由于络合盐 $MgInd^{-}$ 的稳定性小于络合盐 MgY^{-2}，接近等当点时，络合盐 $MgInd^{-}$ 中的 Mg^{+2} 离子逐步被 EDTA 夺取，溶液中开始出现游离铬黑T的蓝色，滴定过量后，溶液完全变为蓝色。

$$\underset{\text{(无色)}}{MgInd^{-}+H_2Y^{-2}} \rightleftharpoons \underset{\text{(无色)}}{MgY^{-2}}+\underset{\text{(蓝色)}}{HInd^{-2}}$$

由此可见，作为金属指示剂，必须具备下列要求：

1）指示剂以及指示剂与金属离子所形成的络合盐必须各有不同的颜色。而且颜色的变化必须明显、灵敏。

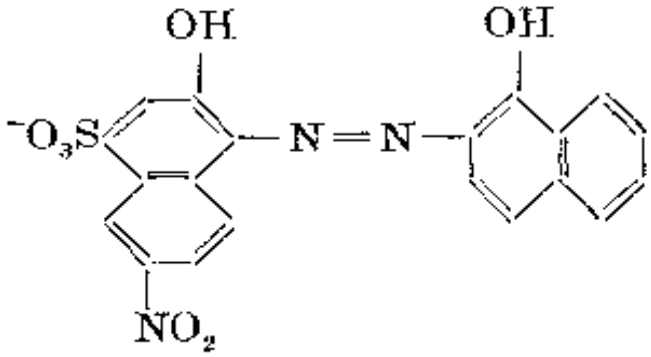
2）指示剂与金属离子生成的络合盐，应该有足够的稳定性，这样在测定低浓度的金属离子时，仍能呈现明显的颜色，否则滴定终点变化不敏锐。

3）指示剂与金属离子生成的络合盐的稳定性，应小于EDTA金属络合盐的稳定性。两者的不稳定常数至少应相差100倍，才能在等当点时使EDTA从金属络合盐中取代指示剂，而显示出指示剂的颜色。

4）金属指示剂也常常是酸碱指示剂，能在不同的pH值时显示不同的颜色，因此要求指示剂的变色范围应在EDTA和金属离子形成络合盐所选择的 pH 值范围内。

常用的金属指示剂有：

铬黑T



铬黑T也是酸碱指示剂，具有两个变色区域。它的溶液在pH＜6时呈酒红色，pH值在8～10时为蓝色，在pH＞12时显橙色。这是因为它分级电离的关系。以H_3Ind代表铬黑T，

$$H_3Ind \rightleftharpoons \underset{\text{酒红色}}{H_2Ind^-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{蓝色}}{HInd^{-2}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{橙色}}{Ind^{-3}} + 3H^+$$

（pH＜6）　　（pH＝8～10）　　（pH＞12）

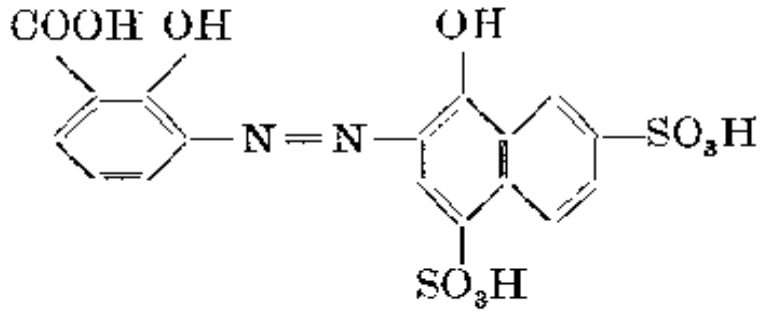
在碱性溶液中（pH＝10），它与许多金属离子形成酒红色的络合盐。所以，它的应用范围在pH值8～10之间，在滴定到达等当点时，溶液即由酒红色变为蓝色。

铬黑T与金属离子的反应，最敏锐的色变是在pH值为10～11之间（使用氢氧化钠或氨水缓冲液），反应极灵敏。

铬黑T能与许多金属离子络合，在pH＝10的溶液中可直接滴定Mg^{+2}、Zn^{+2}、Ca^{+2}、Pb^{+2}、Hg^{+2}等，颜色变化迅速而且可逆。应用于测定钙时，由于钙与指示剂的络合盐不够稳定，故终点不够明显。若加入少量镁盐，可得良好结果（作空白试验）。

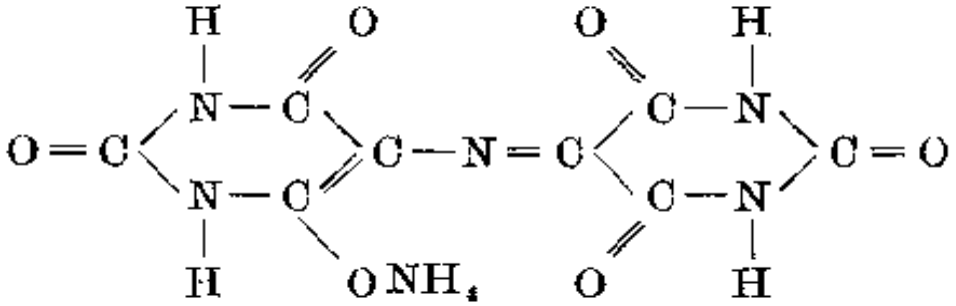
指示剂的甲醇或乙醇溶液不稳定，由于空气的氧化作用而逐渐失效，只能保存几天，加入抗坏血酸或羟胺可延长其使用期限。固体铬黑T与氯化钠（NaCl）按1:100比例混合研细可保存几年不变。

钙指示剂（铬蓝黑R）



钙指示剂在 pH>12的溶液中显蓝色，与金属离子络合呈红色。在碱性溶液中 Mg^{+2} 生成氢氧化镁沉淀，故可在 Ca^{+2}、Mg^{+2} 共存时直接测定 Ca^{+2} 离子。

紫脲酸铵



紫脲酸胺在 pH>11的溶液中为蓝紫色至蓝色；pH=9～11时为紫色；pH<9时为红紫色。它在碱性甚至中性溶液中能与一系列金属离子如 Ca^{+2}、Cu^{+2}、Ni^{+2}、Fe^{+3}、Mn^{+2} 等形成稳定的有色络合物。在 pH=10～12时，可作为滴定 Ca^{+2}、Cu^{+2}、Co^{+2}、Fe^{+3} 等离子的指示剂。例如在 pH>11时测定 Ca^{+2}，紫脲酸铵阴离子 H_2Ind^{-3} 与 Ca^{+2} 离子生成红色络合盐 CaH_2Ind^-。

$$Ca^{+2}+H_2Ind^{-3}\rightleftharpoons CaH_2Ind^-$$

用EDTA滴定至等当点时，溶液由红色变成蓝紫色。

$$\underset{\text{(红色)}}{CaH_2Ind^-}+H_2Y^{-2}\rightleftharpoons CaY^{-2}+\underset{\text{(蓝紫色)}}{H_2Ind^{-3}}+2H^+$$

它与 Mg^{+2}、Sr^{+2}、Ba^{+2}、Zn^{+2} 等离子形成的络合盐很不稳定，因此可在这些离子存在下测定 Ca^{+2} 离子。

3.络合滴定方法

以EDTA为操作溶液来滴定待测离子，当两种待测离子的$K_{不稳}$相差10^{-5}就可以控制pH值，达到分别滴定的目的。

应用上可分为两种方法：

（1）直接滴定法

被测定物质的离子能生成稳定的络合物，并且能找到适当的指示剂，则可用络合剂的标准溶液直接进行滴定，然后根据标准溶液的消耗量求得被测物质的含量。例如水中Ca^{+2}、Mg^{+2}的测定。

（2）间接滴定法

有些离子与EDTA不能生成稳定的络合物如Na^{+}离子，或根本不生成络合物，如硫酸根（SO_4^{-2}）、磷酸根（PO_4^{-3}）等离子；有些能生成稳定的络合物，但没有适当的指示剂，在以上情况下，可用间接滴定法进行测定。

第一种，可将被测元素与另一种能被络合剂直接滴定的金属离子沉淀下来，然后测定剩余金属离子的量，或将沉淀分离后再溶解，测定被沉淀下来的金属离子的量，就可间接求得被测元素的量。例如测定SO_4^{-2}离子，可加入过量的氯化钡（$BaCl_2$），然后在有Mg^{+2}离子存在和pH=10的溶液中，以铬黑T为指示剂，用EDTA滴定多余的Ba^{+2}。

第二种，用返滴定的方法，即先加入已知量的过量的标准络合剂溶液，过量的络合剂用可以直接滴定的金属离子的标准溶液来滴定。从络合剂消耗的净值求出被测物质的含量。例如测定铝，可先加入过量的EDTA标准溶液将铝完全络合，剩余的EDTA用标准醋酸锌溶液滴定。

（四）氧化还原法

1.氧化还原反应

氧化还原反应的过程，是电子由一种原子或离子转移到另一种原子或离子上去，失去电子的过程叫氧化；获得电子的过程称为还原。例如，

$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$$ 碘离子(I^-)氧化为碘分子(I_2)

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

重铬酸根离子（$Cr_2O_7^{-2}$）还原为三价铬离子 Cr^{+3}。因为电子在溶液中不能独立的存在，所以在氧化还原反应中，氧化过程和还原过程必然同时存在，即一种原子或离子被氧化，必然伴随着另一种原子或离子被还原。例如重铬酸根离子与碘离子的反应：

$$Cr_2O_7^{-2} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O + 3I_2$$

在反应中得到电子的物质称为氧化剂，它能使其它物质氧化而本身被还原，例如 $Cr_2O_7^{-2}$ 离子。反应中失去电子的物质称为还原剂，它能使其它物质还原而本身被氧化，例如I^-离子。

无机物的氧化还原反应一般都是可逆的。有机物则多是不可逆的。

由于氧化还原反应是基于电子的转移，通常是分段连续进行，所以反应就比较复杂，不如中和反应那样迅速。氧化还原反应常常需要一定的时间才能作用完全，因此必须注意反应速度的问题。有时需要采取一些措施来促使反应迅速进行和使其作用完全。

具有氧化还原性质的物质，总是由其氧化形和还原形组成一个氧化还原电对。

$$\text{氧化形} + ne \rightleftharpoons \text{还原形}$$

每一可逆的氧化还原电对的氧化或还原能力的强弱，用氧化势来表示。氧化势越大，则氧化形的氧化能力越强，即容易接

受电子，而其还原形的还原能力越弱。与此相反，氧化势越小，则还原形的还原能力越强，即容易给出电子，而其氧化形的氧化能力越弱。

每一物质的氧化势的大小，是由氧化还原电对与标准氢电极组成的原电池测得的电势表示。当氧化还原电对中的氧化形和还原形的离子浓度各为1克离子/升时，所测得的电势为该物质的标准氧化势（E_0）。各种物质的标准氧化势见附录表10。

每一物质的氧化势，由其本质决定，但也与它们的浓度有关。氧化势与浓度（严格应为活度）的关系可用奈斯特方程式表示。

在20°C时，

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]}$$

式中 E——电对的氧化势；

E_0——电对的标准氧化势；

n——电子转移的数目；

[氧化形]——氧化形的克分子浓度；

[还原形]——还原形的克分子浓度。

由上式可见氧化形和还原形的浓度比值的改变对氧化势的影响。此外，影响氧化势的因素还有：溶液的 H^+ 离子浓度，例如高锰酸根（MnO_4^-）离子在酸性溶液中被还原时，

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$$

$$E = E_0 + \frac{0.058}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

因为H^+离子也参与反应，所以H^+离子浓度的改变对电对的氧化势有影响。如果溶液中有络合物或沉淀形成，就会改变氧

化形与还原形的浓度比值，而使该电对的氧化势发生改变。例如Fe^{+3}/Fe^{+2}电对的标准氧化势为+0.77伏特，如果溶液中有0.5M磷酸(H_3PO_4)，因Fe^{+3}与H_3PO_4能形成络合物，使溶液中的$[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$浓度比降低，则使Fe^{+3}/Fe^{+2}电对降低到+0.61伏特。同样，Cu^{+2}/Cu^{+}电对的标准电势为+0.153伏特，当溶液中有1.0MI^-离子存在时因I^-离子与Cu^{+}生成碘化亚铜沉淀而使电势升高到+0.86伏特。

氧化还原反应的方向和反应的完全程度，由各氧化剂和还原剂两电对的差别大小来决定。氧化还原反应是从较强的氧化剂和还原剂向生成较弱的氧化剂和还原剂的方向进行的。即每一个氧化势较大的氧化剂，均能氧化电势较小的还原剂。反之，每一个氧化势较小的还原剂，均能还原所有电势较大的氧化剂。例如，金属锌Zn($E'_0=-0.76$伏特）是比铅Pb($E_0=-0.13$伏特）或铜Cu($E_0=+0.34$伏特）较强的还原剂。因此，若用金属锌对Pb^{+2}或Cu^{+2}的溶液作用，则Pb^{+2}或Cu^{+2}将被还原，反应如下：

$$Pb^{+2}+Zn\longrightarrow Pb\downarrow+Zn^{+2}$$

$$Cu^{+2}+Zn\longrightarrow Cu\downarrow+Zn^{+2}$$

氧化还原反应的完全程度，决定于两体系氧化势的差别，差别越大，反应越完全。如果差别较小，反应进行到很小的程度就达到平衡，反应就不完全。

试液中不仅有一种还原剂（或氧化剂）而是有数种还原剂（或氧化剂）同时存在时，如果它们均能与所加入的氧化剂（或还原剂）起作用，哪一种还原剂（或氧化剂）先被氧化（或被还原）呢？任何氧化剂（或还原剂）都是首先对溶液内最强的还原剂（或氧化剂）起作用，即两体系氧化势的差别较大的首先起反应。

氧化还原反应当量的计算与中和反应不同。氧化剂和还原剂的当量，是根据每一分子在反应中所取得或失去的电子数目来决定。电子的转移必引起化合价的改变，所以氧化还原当量也可以从元素化合价的改变来计算。例如每个高锰酸钾（$KMnO_4$）分子在酸性溶液中进行氧化还原反应时，其中的Mn^{+7}变为Mn^{+2}，化合价降低5价，所以高锰酸钾的当量等于1/5克分子量。还原剂的当量计算方法相同。因此，氧化剂和还原剂的氧化还原当量等于每一分子的转移电子数或改变的价数除以它的分子量。即

$$\text{氧化-还原当量}=\frac{\text{分子量}}{\text{转移电子数}}=\frac{\text{分子量}}{\text{元素改变的价数}}$$

同一氧化剂或还原剂在不同的反应中，它的当量可能不同。例如高锰酸钾在酸性溶液中的反应是：

$$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{+2}+4H_2O$$

$$\text{高锰酸钾的当量}=\frac{1}{5}KMnO_4\text{分子量}$$

但在中性或微碱性溶液中，其反应为：

$$MnO_4^-+2H_2O+3e=MnO_2+4OH^-$$

在这里每个高锰酸钾分子仅得到3个电子，所以

$$\text{高锰酸钾的当量}=\frac{1}{3}KMnO_4\text{分子量}$$

2.氧化还原法

氧化还原法，是利用氧化还原反应的一种滴定方法。这种方法可用于测定各种变价元素和它们的化合物的含量。几乎所有长周期的过渡元素和大部分非金属元素的化合物都可以直接或间接地用氧化还原法来测定。因此，氧化还原法的应用范围极为广泛。

（1）氧化还原滴定过程中氧化势的变化

根据奈斯特方程式

$$E=E_0+\frac{0.058}{n}\log\frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]}$$

可知，由于在滴定过程中反应物浓度的变化，溶液的电势也相应发生变化。滴定过程中溶液的氧化势的改变可以高锰酸钾溶液滴定亚铁（Fe^{+2}）离子为例说明。用高锰酸钾滴定亚铁离子时，发生下列反应：

$$MnO_4^-+5Fe^{+2}+8H^+=Mn^{+2}+5Fe^{+3}+4H_2O$$

两电对的标准氧化势为：

$$E_{0\,MnO_4^-/Mn^{+2}}=+1.56\text{伏特}$$

$$E_{0\,Fe^{+3}/Fe^{+2}}=+0.77\text{伏特}$$

在滴定过程中，Fe^{+2}离子被氧化为三价铁（Fe^{+3}）离子，Fe^{+3}离子和Fe^{+2}离子浓度的比值不断增加，于是$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$也不断增大；而在反应中MnO_4^-离子被还原为Mn^{+2}离子，则MnO_4^-离子和Mn^{+2}离子浓度的比值不断减少，而$E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}$也随之降低。因为溶液中只能有一个电势，所以当反应达到平衡状态时，溶液中两电对的氧化势相等，即$E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}=E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$。滴定过程中，各点的氧化势可以根据反应物浓度的改变来计算。在等当点以前，加入的MnO_4^-离子几乎完全还原到二价，同时产生相应量的Fe^{+3}离子，剩下的MnO_4^-离子极少，因为在滴定的任一瞬间$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}=E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}$，所以溶液的氧化势可根据$Fe^{+3}/Fe^{+2}$电对来计算。在等当点时，几种反应物的离子浓度都是未知的，但从总的反应式可以看出溶液中剩下未反应的Fe^{+2}离子与MnO_4^-离子的浓度关系为$[Fe^{+2}]=5[MnO_4^-]$和反应产物Fe^{+3}离子与Mn^{+2}离子的浓度关系为$[Fe^{+3}]=5[Mn^{+2}]$。根

据反应达到平衡时，$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}=E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}$ 则可求出溶液在等当点时的氧化势。等当点以后溶液中 Fe^{+2} 离子很少，此时溶液的氧化势，可从反应产生的 Mn^{+2} 离子及过量的 MnO_4^- 离子的浓度来计算。

当两个电对的标准氧化势相差较大时，氧化还原反应可以进行得相当完全，滴定可以得到定量的结果。

在等当点附近，氧化剂或还原剂浓度微小的改变，对氧化势的影响很大，形成一个氧化势的突跃，这和强酸强碱的滴定曲线很相似。同样，两反应电对的氧化势差别越大，则滴定曲线的突跃部分越长，反之，两电对的氧化势差别较小时，则曲线的突跃部分就比较短。氧化还原滴定与中和法相似，可以根据氧化势的突跃变化来选择指示剂。

（2）指示剂

在氧化还原滴定中，确定等当点的指剂主要有以下几类：

1）自身指示剂

标准溶液本身就是指示剂。常用于高锰酸钾法。因为高锰酸根离子的颜色很深，而还原后的 Mn^{+2} 离子在稀溶液中是无色的，稍许过量的高锰酸钾(相当于每100毫升中加0.01毫升 0.1N 高锰酸钾溶液）就能使溶液显出淡粉红色，指示滴定终点。

2）特效指示剂

例如在碘量法中，用淀粉作为指示剂，淀粉遇碘（I_2）呈现蓝色。到达等当点时，I_2被还原成I^-或I^-被氧化成I_2，溶液即从蓝色变为无色或从无色变为蓝色。

3）氧化还原指示剂

氧化还原指示剂，大都是结构复杂的有机化合物，具有

氧化还原的性质. 它的氧化形和还原形具有不同的颜色。指示剂的氧化-还原是可逆的，也有一定的标准氧化势。随着溶液滴定过程中氧化势的改变，指示剂氧化形与还原形浓度的比例也有所改变，因而有颜色的改变。与酸碱指示剂的道理相似，我们只能在一定的氧化势范围内看到颜色的变化。

在氧化还原滴定中氧化还原指示剂的标准氧化势，应处于滴定中氧化势的突跃范围以内。

常用的氧化还原指示剂中以二苯胺磺酸钠为例，它易溶于水，标准氧化势为+0.85伏特，氧化后呈红紫色，是重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)滴定 Fe^{+2} 离子时常用的指示剂。但重铬酸钾滴定Fe^{+2}离子的氧化势突跃范围是+0.94～+1.34伏特，显然，指示剂的变色是在突跃范围之前。为了避免指示剂过早被氧化，在溶液中加入磷酸（H_3PO_4），使其与Fe^{+3}离子生成络合物，减低Fe^{+3}离子的浓度，因而也就降低了Fe^{+3}/Fe^{+2}的氧化势，使氧化势的突跃部分向下移动。这样，指示剂就能在突跃范围之内变色，可得到较好的结果。

3.氧化还原法的分类

根据所用的氧化剂种类的不同，氧化还原法有以下几类方法。

（1）高锰酸钾法

高锰酸钾是一种很强的氧化剂，在酸性、中性或碱性溶液中都能发生氧化作用。

在强酸性溶液中，发生下列反应：

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$$

$$E_0 = +1.51\text{伏特}$$

在中性、微酸性或中等强度的碱性溶液中发生下列反应：

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 2H_2O$$

$$E_0 = +1.695\text{伏特}$$

$$MnO_4^- + 2H_2O - 3e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 4OH^-$$

$$E_0 = +0.51\text{伏特}$$

高锰酸钾在中性、微酸性、碱性溶液中，反应产生物是褐色二氧化锰(MnO_2)沉淀，影响终点的观察，因此很少应用。

在高锰酸钾滴定中，所用的酸应该是不含还原性物质的硫酸。而不能用硝酸和浓盐酸。因为硝酸HNO_3本身是强氧化剂，常含有亚硝酸（HNO_2）；浓盐酸（HCl）能被高锰酸钾氧化，所以都不适用。

利用高锰酸钾法时，可用直接法测定还原性物质。用返滴定法测定不稳定的还原性物质时，加入过量的标准高锰酸钾溶液，再用标准还原剂溶液返滴定；也可用间接法测定氧化性物质，即加入过量的标准还原剂溶液，然后用标准高锰酸钾溶液返滴定。

用高锰酸钾进行滴定，一般都不用指示剂，应用很方便。但高锰酸钾溶液的浓度不稳定，需要经常标定。

高锰酸钾标准溶液的配制及其标定：

市售高锰酸钾(分析纯试剂)，常含有少量杂质，如硫酸盐、氯化物、硝酸盐等。因此，不能根据高锰酸钾的精确称量来确定标准溶液的浓度。并且高锰酸钾溶液易受还原剂如氨、灰尘或其他存在于水中的有机物的影响，浓度很容易发生变化。所以，高锰酸钾溶液必须正确地制备和保存。

配制0.1N的高锰酸钾溶液时，可称取大约计算量的高锰酸钾，溶于适量煮沸后已经冷却的蒸馏水中，将其装入有玻璃塞的棕色瓶里，放在暗处，静置7～10天，这时溶液里的有机物就全被氧化，溶液的浓度将略为降低，然后用古氏坩

埚或玻璃坩埚过滤，完全除去二氧化锰沉淀（二氧化锰会促使高锰酸钾分解），滤得的溶液装在棕色瓶里，放置暗处保存。如果把已溶好的高锰酸钾溶液，煮沸并放在沸水浴上保持1小时，然后过滤，就可以不必放置那样长的时间。

标定高锰酸钾标准溶液的基准物有草酸$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$、草酸铵$(NH_4)_2C_2O_4$、草酸钠$Na_2C_2O_4$等，其中最常用的是草酸钠。草酸钠不含结晶水，容易制纯，没有吸湿性，在105～110°C下烘干，即可使用。在硫酸溶液里，草酸钠与高锰酸钾的反应如下：

$$5C_2O_4^{-2}+2MnO_4^-+16H^+ \rightleftharpoons 10CO_2+2Mn^{+2}+8H_2O$$

这一反应进行较慢。为了促进反应，滴定可在加热条件下（60～80°C）进行。但温度过高会使草酸分解，因此不应将溶液煮沸。

（2）重铬酸钾法

重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）是一种较强的氧化剂（$E_0=+1.36$伏特），比高锰酸钾的氧化性稍弱。在酸性溶液中，反应一般总是还原到Cr^{+3}。

$$Cr_2O_7^{-2}+14H^++6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3}+7H_2O$$

它能与Fe^{+2}、I^-、Br^-等离子定量作用。

重铬酸钾法与高锰酸钾法比较具有以下优点：重铬酸钾容易提纯，可以直接配制标准溶液，而且溶液稳定，容易保存；能在氯（Cl^-）离子存在下滴定，不受Cl^-离子的干扰（高温时Cl^-离子被重铬酸钾氧化生成游离氯（Cl_2），盐酸浓度超过3.5N时也有影响）。

重铬酸钾法的缺点是：氧化性较高锰酸钾稍低，而且有些还原剂与它作用速率小，不适合直接滴定。

重铬酸钾法，常用二苯胺磺酸钠作指示剂，为了使指示

剂的变色在滴定的突跃范围以内，在溶液中需加入适量的磷酸（H_3PO_4）。

（3）碘量法

$I_2/2I^-$电对的标准氧化势是+0.54伏特，故碘（I_2）是较弱的氧化剂，它能与较强的还原剂作用。而I^-离子是一个中强的还原剂，它能与一般氧化剂作用，产生的碘可用硫代硫酸钠或其他还原剂滴定。前一种方法为直接法，后一种方法为间接法，一般总称为碘量法。

碘在水中的溶解度很小，需要溶解在碘化钾溶液里，形成三碘离子（I_3^-），而使溶解度增大反应为

$$I_2+I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

在氧化还原反应中

$$I_3^-+2e \rightleftharpoons 3I^- \quad (E_0=+0.54\text{伏特})$$

一般写为 $I_2+2e \rightleftharpoons 2I^-$

1）直接法：

利用碘（I_2）的氧化作用直接滴定，只适用于亚硫酸盐（SO_3^{-2}）、硫化物（S^{-2}）、硫代硫酸盐（$S_2O_3^{-2}$）、亚砷酸盐（ASO_3^{-3}）等一些较强的还原性物质的测定。例如，$SO_3^{-2}+I_2+H_2O \rightleftharpoons SO_4^{-2}+2H^++2I^-$。

直接法只能在中性或弱酸性溶液中进行。在碱性溶液中不能用碘滴定，因为碘与碱作用生成次碘酸根（IO^-）离子，进而自相氧化还原，使IO^-离子再变为I^-离子和碘酸根(IO_3^-)离子。

$$I_2+2OH^- \rightleftharpoons IO^-+I^-+H_2O$$

$$3IO^- \rightleftharpoons IO_3^-+2I^-$$

这样，在滴定中就带来误差。因此，直接法受许多条件的限制，不及间接法应用广泛。

2）间接法：

间接法是利用氧化剂氧化碘化物（通常是碘化钾）生成游离碘（在溶液里为I_3^-离子）。用标准还原剂溶液滴定析出的碘而测出氧化剂的量。这种方法可用于多种氧化剂的测定，如溴（Br_2）、氯（Cl_2）、碘酸盐（IO_3^-）、溴酸盐（BrO_3^-）、氯酸盐（ClO_3^-）、次氯酸盐（ClO^-）、过氧化氢（H_2O_2）、亚硝酸盐（NO_2^-）、砷酸盐（ASO_4^{-3}）、重铬酸盐（$Cr_2O_7^{-2}$）、高锰酸盐(MnO_4^-)、三价铁(Fe^{+3})、二价铜（Cu^{+2}）等。为判断滴定终点，常用淀粉作指示剂，在有少量碘化物存在时，痕迹量的碘与可溶性淀粉作用，使溶液呈显著的蓝色。间接测定的反应，如

$$Cr_2O_7^{-2}+6I^-+14H^+\rightleftharpoons 2Cr^{+3}+7H_2O+3I_2$$

$$2Na_2S_2O_3+I_2\rightleftharpoons Na_2S_4O_6+2NaI$$

碘与硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）的反应产物，因溶液的酸度不同而不同。上列反应是在中性或弱酸性溶液中进行，产物为四硫酸根（$S_4O_6^{-2}$）离子。在碱性溶液中，反应为

$$S_2O_3^{-2}+4I_2+10OH^-\rightleftharpoons 2SO_4^{-2}+8I^-+5H_2O$$

反应产物为硫酸根（SO_4^{-2}）离子。此外碘在碱性条件下会发生副反应，将影响分析结果。因此，滴定必须在中性或弱酸性溶液中进行。

氧化性物质（如MnO_4^-、$Cr_2O_7^{-2}$、ClO_3^-等）与碘化钾KI反应时，常需要较高的酸度。但酸度太高，硫代硫酸钠不稳定容易分解，碘化钾也容易被空气氧化。所以在用硫代硫酸钠溶液滴定时，必须先用水稀释或加入缓冲剂以降低酸度（0.4N左右）。

如果选用亚砷酸钠为标准溶液滴定碘（I_2），则需在弱碱性溶液（pH值为8～9）中进行。

碘易挥发；淀粉指示剂的灵敏度也随温度的升高而降低，故滴定应在室温下进行。

淀粉与碘（在有碘化物存在下）生成的蓝色化合物，容易吸附包藏部分碘，这一部分碘不容易与硫代硫酸钠反应，因而使滴定发生误差。所以，在滴定中，淀粉指示剂不应过早加入，一定要先用硫代硫酸钠滴定到溶液呈极浅的黄色时，才加入淀粉溶液，再继续滴定到蓝色消失。

I^-离子在酸性溶液中易受空气中氧的氧化作用析出碘，

$$2I^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 = I_2 + H_2O$$

因此滴定结束后半分钟内淀粉不再变蓝，就可认为终点已经到达。如果滴定结束后5～10分钟，溶液又显出蓝色，这是由于空气将I^-离子氧化生成I_2的原因，这种现象称为终点返回。不应再继续滴定下去。如果溶液很快变为蓝色，而且不断变蓝，说明氧化剂与I^-离子作用尚未完全，可能是放置时间不够而溶液过早地稀释或有其它离子的干扰。遇到这种情况，实验应重新做或先除去干扰离子。

硫代硫酸钠标准溶液的制备及其标定：

结晶的硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）一般都含有少量杂质，所以通常不直接配制成标准溶液，而是先配成大致所需的浓度，再用基准物进行标定。

硫代硫酸钠溶液易受空气和微生物的作用而发生分解。溶液分解的原因是由于：

Ⅰ、溶液中溶解的碳酸的作用。

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S\downarrow$$

一分子$Na_2S_2O_3$分解生成一分子的亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$），但$NaHSO_3$在对碘的反应与$Na_2S_2O_3$不同，一分子

的$NaHSO_3$可与两原子的碘作用，

$$NaHSO_3+I_2+H_2O=NaHSO_4+2HI$$

因而引起误差。

Ⅱ、空气的氧化作用。

$$Na_2S_2O_3=Na_2SO_3+S\downarrow$$

$$Na_2SO_3+\frac{1}{2}O_2=Na_2SO_4$$

Ⅲ、微生物的作用。这是溶液浓度降低的主要原因。为了保存硫代硫酸钠溶液，加入少量的氯仿，可以防止微生物的作用。

根据上述原因，在制备硫代硫酸钠标准溶液时，为了减少水中溶解的二氧化碳和防止水中微生物的作用，必须用煮沸过的冷蒸馏水配制。

溶液在pH值为9～10时较为稳定，所以在配制时加入少量碳酸钠(Na_2CO_3)(约为0.02%)，可以防止溶液的分解。

日光能促进硫代硫酸钠溶液的分解作用，所以溶液应保存在有色试剂瓶中，并尽可能避免和空气接触。

标准溶液的浓度会随放置时间而稍有改变，所以每隔一定时间要重新加以标定。

如果溶液制备和保存都不够好，浓度改变就很快。特别是在析出硫磺使溶液呈现浑浊后，必须重新配制。

标定硫代硫酸钠溶液浓度的基准物，用重铬酸钾最为方便。它与碘化钾反应析出游离碘，反应进行如下：

$$Cr_2O_7^{-2}+6I^-+14H^+\rightleftharpoons 3I_2+2Cr^{+3}+7H_2O$$

标定是碘量法的间接法的应用。在间接法滴定过程中一般应用过量的碘化钾，其目的是使溶液中的I^-离子浓度增高，促使碘化钾与氧化剂之间的反应定量地进行。同时，过量的碘

化钾可使反应中生成几乎不溶于水的碘溶解在溶液中，生成I_3^-络合物，可以减少I_2的挥发性，避免因挥发损失而引起误差。但碘化钾的浓度也不宜太大，否则会使碘与淀粉所产生的蓝色转变不灵敏。一般碘化钾的浓度不应超过2～4%。

重铬酸钾与碘化钾（KI）的反应不是立刻完成，在稀溶液里反应更慢。为了使反应进行较快而完全，在加入碘化钾后应放置一些时间，待反应完成后，再加水稀释，用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定。

在滴定前加水稀释溶液，除为了降低酸度外，另一个原因是重铬酸钾还原所生成的三价铬（Cr^{+3}）离子显绿色，妨碍终点的观察。如在滴定前加以稀释，可使Cr^{+3}离子浓度降低，绿色变浅，到达终点时，溶液由蓝色变为淡绿色，颜色转变较明显，较易观察。

（4）溴酸盐法

溴酸盐（例如常用的溴酸钾$KBrO_3$）具有较高的氧化势，在酸性溶液中是强氧化剂，应用于定量分析中，称为溴酸盐法。

溴酸盐在酸性溶液中的氧化反应是：

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O \quad E_0 = +1.46\text{伏特}$$

溴酸盐在酸性溶液中与溴（Br^-）离子作用生成游离的溴，

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3H_2O + 3Br_2$$

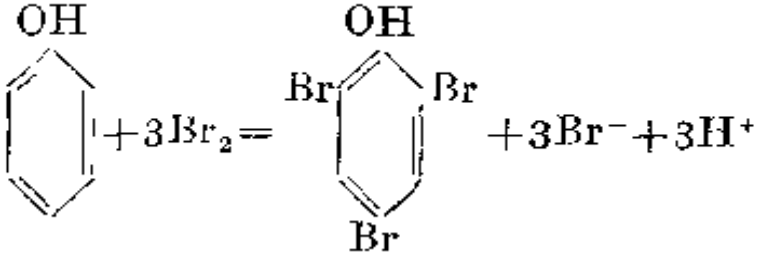
因此，用溴酸钾标准溶液进行滴定时，达到等当点后，微过量的溴酸根即会氧化溶液中的Br^-离子，析出游离的溴，使溶液呈现黄色，由此指示滴定终点，但是这个指示方法不大灵敏，并且只适用于无色溶液的滴定。如在溶液中加入甲基橙或甲基红等不可逆指示剂，游离的溴可以破坏指示剂，使

它褪色，这样就比较灵敏得多。可是，这种褪色反应进行不快，所以滴定要缓慢进行。

如果溴酸盐法配合碘量法应用，滴定终点明显，易得到准确的结果。在这种情况下，可在欲测定的还原性物质溶液中，加入过量的溴酸盐标准溶液，然后加入碘化钾氧化生成的游离碘，用硫代硫酸钠标准溶液进行返滴定。

如上所述，一般溴酸盐法可分为直接法和间接法两种。

间接法中一个非常重要的应用，就是利用溴酸钾与溴化钾作用析出游离的溴，而溴能取代一些饱和有机化合物中的氢，这样就可利用溴的取代作用，直接测定许多有机化合物，或间接测定能与这类有机化合物定量化合的物质。如苯酚的测定就是一个例子，它的反应是：



应用同一方法还可测定甲酚、间苯二酚、水杨酸等（详见本章三、（二十一）挥发酚的测定）。

三、水中各种污染质的重量及容量分析法

（一）悬浮物、总固体、总固体灼烧减量、总固体固定残渣、溶解性固体及含盐量的测定

1.悬浮物的测定

悬浮物是造成水质浑浊的来源。浑浊水不宜饮用，并影响水体生态和工业产品质量。因此，饮用水和许多工业用水都

要求水质透明。悬浮物颗粒的直径一般大于100毫微米，主要是泥土、砂的微粒以及有机悬浮物和水藻，植物的遗体和细菌等。

在比较洁净的地面水和地下水中，一般只测定其浑浊度。浑浊度与水中悬浮颗粒对光线的散射吸收、透射有关。而这些光学性质受颗粒大小、形状变化影响很大，因此浑浊度与悬浮物含量并不完全一致。

目前国内进行浑浊度测定时，一般采用比浊法或上海自来水公司生产的浑浊度计。根据我国生活饮用水水质标准规定，饮用水的浑浊度不应大于5度。受工业废水或生活污水污染较重的水体，大多采用过滤法进行水中悬浮物的重量测定。

（1）测定步骤

1）古氏坩埚的制备，把干净的石棉纤维切断，使其长度不超过0.5厘米，放在研钵中捣和，加入浓盐酸，捣和后放置48小时。然后用热蒸馏水洗涤石棉纤维至洗涤水无氯离子反应为止（检验方法是取约10毫升洗涤液加入几滴硝酸银溶液无白色沉淀生成即可），最后把洗好的石棉放在烧杯中与大量蒸馏水搅拌，粗的石棉纤维沉于杯底，而细微的石棉纤维悬浮在上面，并把这一部分细微的石棉纤维倒入另一烧杯中保存。

将干净的古氏坩埚插在抽滤瓶上，将少量已制备好的较粗的石棉纤维悬浮体倒入古氏坩埚中，并慢慢的抽气过滤（用抽气机或水射泵抽气），至石棉层厚度为1～2毫米。然后再倒入较细微的石棉纤维，用蒸馏水洗涤至滤液完全透明。将古氏坩埚放在105～110°C烘箱内，一小时后取出，放在干燥器内冷却30分钟后称其重量，并烘至恒重。如果除悬浮物测定外还要测定悬浮物灼烧减重，则坩埚还必须在600°C

灼烧40分钟，并灼烧至恒重。灼烧步骤与本节3“总固体的灼烧减量及总固体的固定残渣”测定步骤相同。

2）用少量蒸馏水润湿坩埚中的石棉，在轻微抽气下过滤100～200毫升振荡均匀的水样（水样体积根据其中所含悬浮物含量而定，但以坩埚内沉积物重量近于50～100毫克为好）。过滤完毕后，擦净坩埚的外壁，在105～110°C的烘箱内烘2小时，放在干燥器内冷却30分钟后称其重量，并烘至恒重。

（2）计算

$$悬浮物（毫克/升）=\frac{(W_2-W_1)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_1——铺石棉的古氏坩埚重量（克）；

W_2——铺石棉的古氏坩埚和悬浮固体的总重量(克)；

V——水样体积（毫升）。

$$灼烧后悬浮物(毫克/升)=\frac{(W_3-W_1)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_3——铺石棉的古氏坩埚和悬浮固体灼烧后总重量（克）；

W_1——铺石棉的古氏坩埚灼烧重量（克）；

V——水样体积（毫升）。

（3）注意事项

1）在称重时，必须准确控制时间和温度，并且每次按同样次序称重。这样容易得到恒重并节约时间。

2）铺石棉时抽气要慢，以保证铺得均匀，不应有石棉纤维暴露，也不应有空隙及漏光之处。否则应重新补铺，然后再用蒸馏水洗。

3）水样过滤时，可少取些。尽可能先沉淀后再过滤，

以加速过滤时间。

4）如试验室缺少抽气设备，可用无灰滤纸漏斗过滤。滤纸和滤纸与悬浮物的重量，都应在同一称量瓶中称量，并且称至恒重。

2.总固体的测定

（1）原理

水中总固体是溶解性固体和悬浮物（包括胶体）的总称，它的组成包括有机物、无机物及各种生物体。一般是在105～110°C蒸发至干，所称其余留固体物的总量，称为总固体总量，以毫克/升计。

在特殊情况下，如果水样含有大量的硫酸镁与硫酸钙时，由于蒸发干后生成的硫酸镁与硫酸钙能形成含结晶水的化合物（如$MgSO_4 \cdot 2H_2O$，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$），而这部分结晶水在105～110°C的温度下不能完全除去，所以就不容易得到固定不变的重量，因此需要更高的温度（180°C）来干燥。但是如果水样中含有大量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时，此种化合物有强烈的潮解性，极易吸收空气中的水分，即使在180°C干燥后，也不能得到满意的结果。遇到这样的样品，可以在水样中加入适量的碳酸钠，使上列化合物生成碳酸钙或碳酸镁沉淀物和氯化钠或硝酸钠等。这些新化合物中除硝酸钠略具潮解性外，其他各物都易于干燥。当然这样处理后的水样，所得结果也不完全理想，因为有时可能生成碱性碳酸镁而带来一点误差。因此，测定总固体时需要注明在什么温度下干燥，以便于了解。

（2）试剂

碳酸钠溶液1%，称取10克化学纯无水碳酸钠，溶于蒸馏水中，再稀释至一升。

（3）测定步骤

在105～110°C下测定总固体：

1）将蒸发皿洗净（预先用蓝墨水写好号码经灼烧后不能脱落），放在105～110°C烘箱内烘30分钟后，置于干燥器内冷却，并烘至恒重。

2）用移液管取振荡均匀的水样100毫升，放在蒸发皿内。如果水样的总固体极少时，可多取水样。

3）蒸发皿放在沸水浴上蒸发干后，将蒸发皿移入105～110°C烘箱内，1小时后取出，放在干燥器内，待冷却后称重，并继续烘至恒重。

若需测定灼烧减重，则保存此蒸发皿，按灼烧减量测定法继续进行测定。

在180°C下测定总固体：

1）按上述方法将4个蒸发皿在180°C下烘至恒重。

2）用移液管分别在四个蒸发皿中精确加入25毫升1%碳酸钠。

3）用移液管精确加入100毫升水样于其中两个蒸发皿内。若总固体含量较低时，取100～250毫升水样。

4）四个蒸发皿都放在水浴上蒸干，然后再放入180°C烘箱内干燥至恒重。

5）根据水样总固体与碳酸钠的重量，减去碳酸钠空白测定的重量，计算水样总固体的含量。

（4）计算

$$\text{总固体(毫克/升)}=\frac{(W_2-W_1)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_1——蒸发皿和碳酸钠重量（克）；

W_2——蒸发皿和总固体及碳酸钠重量（克）；

V——水样体积（毫升）。

（5）注意事项

水样中总固体含量多时，可酌量少取。如用直接加热蒸发水样时，必须用小火，以免水样溅出，同时避免完全蒸干。当接近蒸干时，应即移置水浴上蒸干。

3.总固体灼烧减量及总固体的固定残渣测定

（1）原理

水样经测定总固体后，可以进一步将蒸发皿用高温（600°C）加热灼烧，此时总固体中所含有机物全部分解而挥发；其中碳酸盐则分解而放出二氧化碳，铵盐也将分解。根据这些变化，可知水样的灼烧减重并不完全代表有机物，同时还包括易分解及挥发的无机物。所以从灼烧减重的变化中仅可以初步了解水样所含有机物的基本情况。如要研究水样所含有机物的详细情况，主要还得靠各种氮素化合物及耗氧量等及其他专门分析，才能确定。

（2）测定步骤

1）取总固体测定后的蒸发皿，放入600°C左右的高温炉——马弗炉中加热灼烧。要注意使蒸发皿各部分烧得均匀（在测定总固体前，蒸发皿必须在600°C灼烧至恒重）。

2）蒸发皿经过40分钟左右的灼烧，如残渣的颜色不再改变，即可停止加热，待完全冷却后，用移液管加入2毫升蒸馏水使残渣润湿。

3）将蒸发皿放在105～110°C烘箱内，一小时后取出，放入干燥器内冷却。并烘至恒重，此时所减少的重量就是灼烧减重。

（3）计算

总固体的灼烧减量（毫克/升）

$$=\frac{(W_2-W_3)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_2——蒸发皿和总固体重量（克）；

W_3——蒸发皿和总固体灼烧后重量（克）；

V——水样体积（毫升）。

总固体固定残渣＝总固体－总固体灼烧减量（毫克/升）

4.溶解性固体的测定

（1）原理

取过滤后的水样，在一定温度下烘干，所得固体残留物包括可溶解性的盐类、有机物及能通过过滤器的不溶解物质等称为溶解性固体。

（2）测定步骤

1）将蒸发皿预先洗净，放在105～110°C烘箱内，烘1小时，并烘至恒重。

2）将水样充分振荡，用普通滤纸过滤一次（如水样过滤以后仍浑浊，应再进行过滤），或用测定悬浮物后滤下的清液。

3）用移液管取出过滤完毕的水样100毫升，放入蒸发皿内，将蒸发皿放在水浴上蒸发至干，然后将蒸发皿移入105～110°C烘箱内，1小时后取出，放在干燥器内，待冷却后称其重量，并继续烘至恒重。

如要继续测定溶解性固体灼烧减重，取上面测定溶解性固体后的蒸发皿，放入600°C高温炉内灼烧30分钟，并继续烘至恒重（此时空蒸发皿也必须先在600°C炉内灼烧至恒重）。

（3）计算

$$\text{溶解性固体（毫克/升）}=\frac{(W_2-W_1)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_1——蒸发皿重量（克）；

W_2——蒸发皿和溶解性固体重量（克）；

V——水样体积（毫升）。

溶解性固体灼烧减量（毫克/升）

$$=\frac{(W_2-W_3)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_2——蒸发皿和溶解性固体重量（克）；

W_3——蒸发皿和溶解性固体灼烧后重量（克）；

V——水样体积（毫升）。

（4）注意事项

1）一些颗粒极细微的有机物和某些胶体，如二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝等也会在过滤时进入滤液中，因此，溶解性固体的含量也包括这些物质。

2）在蒸发过程中，一部分重碳酸根变为二氧化碳逸出损失。重碳酸根的损失量应为其含量的二分之一。

5.含盐量的测定

水中盐类是溶解性固体的一部分，一般均以离子的形式存在水中。水中各种阳阴离子含量的总和，称为总含盐量（总矿化度）。

水的电导，可以看成是溶液中带电离子在电场中移动的结果。电导的大小与溶液中离子的多少、每个离子的电荷数目及离子迁移速度有很大的关系。所以，可以通过测定水的电导率来测定水的相对含盐量（电导率为二电极间距离1厘米，截面积1平方厘米时所测得电阻的倒数）。

对于比较清洁的水来说，通常可用水中溶解性固体的含量来表示，对于特别清洁的水（如地下水，城市自来水），亦可用总固体的含量来表示。

对于受污染的水，溶解性固体不仅包括含盐量，而且还包括有机物等，因此，不能用溶解性固体代表含盐量。

（二）pH值的测定

1.pH值的意义

水的pH值用以指示水的酸碱性质。酸性的水有腐蚀性，会腐蚀所流经的混凝土或金属管道；酸性水和碱性水用于灌溉会影响农作物的生长；天然水受酸碱污染后，能破坏河流的自然生态，并导至水生资源的减少或毁灭；饮用过酸或过碱的水，能影响人体代谢和消化系统失调。生活饮用水pH值应在6.5～9.0之间。

pH值表示水中氢离子浓度的大小。水是极难解离的电解质，$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$。在25°C时，每升水有$10^{-7}$克分子$H_2O$解离，因此就产生$10^{-7}$克离子的$H^+$。由于解离的水极少，未解离的水的浓度可认为是一个常数。

$$水的解离平衡常数 K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = KH_2O$$

上式说明在纯水或稀溶液中，在一定的温度下，H^+离子和OH^-离子浓度的乘积为一常数。称为水的离子积。

在25°C时$[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$克离子/升

$K_{H_2O}=[H^+][OH^-]=10^{-7}\times10^{-7}=10^{-14}$

K_{H_2O}随温度的升高而增大。其变化情况如下：

0 °C　$K_{H_2O}=1.5\times10^{-15}$

25°C　$K_{H_2O}=1\times10^{-14}$

50°C　$K_{H_2O}=5.5\times10^{-14}$

在室温下$[H^+][OH^-]=10^{-14}$。因此，只要知道其中的一个离子浓度就可求得另一个离子的浓度。若在水溶液中加

入酸后，使 $[H^+]$ 浓度从 10^{-7} 增至 10^{-3} 克离子/升，这时 $[OH^-]$ 浓度就必将降低。

$$[OH^-]=\frac{K_{H_2O}}{[H^+]}=\frac{10^{-14}}{10^{-3}}=10^{-11}\text{克离子/升}$$

因为 $[H^+]$ 用负指数来表示不大方便，为简便起见，就采用氢离子浓度的负对数来代表，称为pH值。

$$pH=-\log[H^+]=\log\frac{1}{[H^+]}$$

如：　　$[H^+]=10^{-7}$ 克离子/升　pH＝7

$$[H^+]=1.34\times10^{-3}\text{克离子/升}$$

$$pH=-\log(1.34\times10^{-3})=-\log1.34-\log10^{-3}$$

$$=-0.13+3=2.87.$$

实际上在水溶液中，由于带电荷的离子间的引力和斥力、离子在溶液中不完全自由，活性减小，因此离子的有效浓度（活度 a ）小于实际浓度 c。

$a=cf$　$f<1$ 称为活度系数。

所以严格地讲，pH 值是氢离子活度的负对数。在纯水或稀溶液中，可以近似地用浓度代替活度。

$$pH=-\log a_{H^+}\simeq-\log[H^+]$$

当pH＝7时为中性溶液；pH＜7时为酸性溶液；pH＞7时为碱性溶液。

与用pH值表示 H^+ 离子浓度相似，也可用氢氧离子指数pOH表示 OH^- 离子浓度。即

$$pOH=-\log[OH^-]$$

溶液中　　$pH+pOH=14$

2.pH值的测定

水样的 pH 值常在改变（因水中二氧化碳的变化等）因

此水样采集后，应立即测定 pH 值，不宜久存。

测定水样的 pH 值可用试纸法、比色法和电位法。其中试纸法误差较大；比色法不能测浑浊度太高或带颜色的水样；而电位法测定手续简单，结果较精确，并且受水的色度、浑浊度、胶体微粒、游离氯、氧化剂、还原剂以及较高含盐量的干扰影响比较小。但在pH＞9.5的碱性溶液中使用玻璃电极测定会产生较大误差。

（1）试纸法

使用时取试纸一条，浸入欲测水样中，半秒钟后取出，与试纸上的标准色板比较，即可得出pH值的大小。pH试纸分为精密和广泛两种。此法极为方便，但测定误差较大，只作为粗略测量之用。

（2）比色法

水样与指示剂所生成的颜色，和由已知 pH 值的溶液与指示剂组成的标准色阶进行比较，当它们的颜色和标准色阶中某一溶液的颜色一致时，则表示它们的pH值相同。

（3）电位法

1）原理

根据奈斯特（Nernst）方程式：

$$E = E_0 + 0.0591\log[H^+] \quad (25^\circ C)$$

$$E = E_0 - 0.0591\,pH$$

通过电池将溶液pH值转化为电位。

电池由测试电极（玻璃电极）和参考电极（饱和甘汞电极）组成。在25°C时，每相差一个pH值单位时，产生59.1毫伏的电位差，pH 值可在仪器的刻度表上直接读出。

2）参考电极和测试电极的构造与应用

电极的组成，是由一种金属及该金属的难溶盐浸入含有

该难溶盐的阴离子的电解液中组成。常见的是甘汞电极和银—氯化银电极。

Ⅰ、参考电极—饱和甘汞电极

饱和甘汞电极是标准电极。在定温下具有稳定的电极电位，与被测溶液的 pH 值无关。

其电极反应原理为：$Hg_2Cl_2+2e\longrightarrow 2Hg+2Cl^-$

甘汞电极的组成如图2-8，电极上部为汞，下面覆盖糊状的氯化亚汞，浸在饱和的氯化钾溶液中。

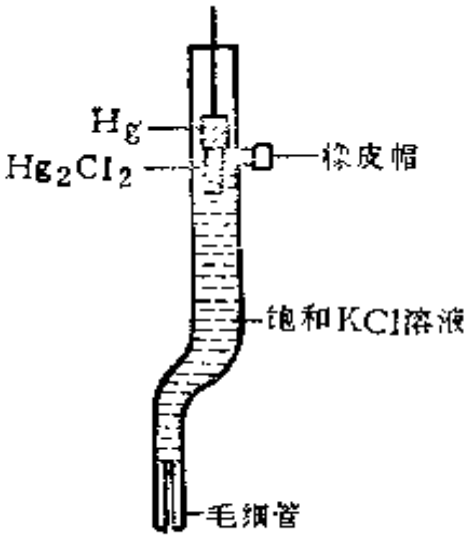


图 2-8　甘汞电极图

Ⅱ、测试电极—玻璃电极

测试电极的电极电位，随被测溶液的 pH 值的变化而改变，并满足奈斯特方程式。

玻璃电极的主要部分是一个玻璃球，球的下部为玻璃膜，可以把它看作是一种半透膜，只对H^+离子有选择性，而其他离子不能进入膜内，由于H^+离子的迁移，在膜的两边就有电位差产生。如果将玻璃膜内溶液的pH值固定（如0.1N盐酸），并装上银—氯化银电极，就构成了玻璃电极（如图2-9）。将玻璃电极与饱和甘汞电极同时放入被测溶液中，便可由电位差得出被测溶液的pH值。

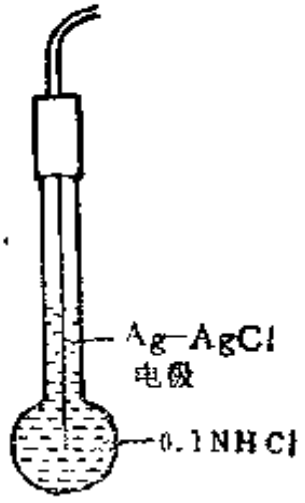


图 2-9　玻璃电极图

通常玻璃电极适用在pH值＝1～9.5的溶液内进行测量（电位与pH值成

线性关系）。

用玻璃电极测定水的pH值，由于不对称电位的存在，一般都用比较法来测定。就是用已知pH值的标准缓冲溶液进行“校正”，然后进行测量。关于pH计的使用可参阅有关仪器的说明。

Ⅲ、使用中应注意事项

Ⅰ）新的玻璃电极在使用前，必须在蒸馏水中或0.1N盐酸中浸泡一昼夜以上，以稳定其不对称电位。不用时，也最好浸泡在蒸馏水中。

Ⅱ）在强碱性溶液中使用玻璃电极（应尽量避免，不用为好）时，应迅速操作；完毕后用水和稀酸洗涤。

Ⅲ）玻璃膜不可沾有油污。如已沾染油污，应先浸入乙醇中，再移置于乙醚或四氯化碳中，然后再浸入乙醇中，最后用水冲洗。玻璃膜易碰坏，使用时应特别小心。

Ⅳ）甘汞电极中的氯化钾溶液应经常保持饱和，并且在弯管内不应有气泡存在，否则将使溶液隔断。

Ⅴ）甘汞电极下端的毛细管与玻璃电极之间形成通路，因此在使用前必须检查毛细管并保证其畅通（先将毛细管擦干，然后用滤纸贴在毛细管的末端，如有溶液渗下，则证明未堵塞）。

Ⅵ）在使用甘汞电极时，要把上面加氯化钾溶液处的小橡皮塞拔去，以保持毛细管有足够的液位压差，使有少量氯化钾溶液从毛细管中流出，否则被测液流进毛细管，使测定结果不准确。

（三）酸度的测定

酸度是指水中含有能与强碱（氢氧化钠、氢氧化钾）相作用的所有物质的含量。水中酸度的形成是由于水中含有游

离二氧化碳、无机酸、有机酸及强酸弱碱盐等。

由于使水样呈酸性的物质的种类很复杂，又不易分别测定，所以酸度的测定结果只是表示能与强碱起反应的酸性物质的总量。

1.原理

酸度是用强碱滴定水样至一定 pH 值所消耗的量，以毫克当量/升表示。

用甲基橙为指示剂滴定的酸度是较强酸类的总和，称为甲基橙酸度，又称强酸酸度。当水中含有弱酸时，由于弱酸被碱中和后生成的盐（如碳酸钠、醋酸钠）在水中发生水解作用，所以溶液略呈弱碱性。因此，滴定时一般采用酚酞为指示剂。滴定的酸度是全部酸度，称酚酞酸度，又称为总酸度。

电位滴定法的结果较指示剂法准确，同时不受余氯、色度、浑浊度的干扰。电位滴定是用酸度计或电位自动滴定仪上指示的pH值，控制滴定终点。

2.试剂

（1）标准氢氧化钠溶液0.1000N。称取4克分析纯氢氧化钠，溶于少许已煮沸并放冷的蒸馏水中，弃去下面碳酸钠沉淀物，取上层清液，并用上述蒸馏水稀释至一升。此溶液浓度约为0.1N，准确浓度可以酚酞为指示剂用0.1000N盐酸溶液进行标定；也可用邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）标定。标定方法如下：

取分析纯邻苯二甲酸氢钾在105°C烘箱内烘至恒重，准确称取0.5克左右，共称三份，分别置于250毫升锥形瓶内。加无二氧化碳的蒸馏水100毫升，使邻苯二甲酸氢钾完全溶解。加四滴酚酞指示剂，用0.1N氢氧化钠滴定至不褪的淡

红色为止。

标定同时作一空白滴定，并在滴定邻苯二甲酸氢钾时所消耗的氢氧化钠溶液用量中扣除。

计算

氢氧化钠当量浓度(N)

$$=\frac{\text{邻苯二甲酸氢钾(克)}\times 1000}{\text{氢氧化钠溶液(毫升)}\times 204.22}$$

（2）0.05%甲基橙指示剂：称取0.05克甲基橙溶于100毫升蒸馏水中。

（3）0.1%酚酞指示剂：溶解0.1克酚酞于95%乙醇中，并稀释至100毫升。

（4）0.1N硫代硫酸钠溶液：称取2.5克硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$）溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

3.测定步骤

（1）吸取100毫升水样于250毫升锥形瓶内（如水样酸度较大，可少取水样，用除去二氧化碳的蒸馏水稀释），若有余氯，可加数滴0.1N硫代硫酸钠溶液还原除去。

（2）加酚酞溶液4滴，用标准氢氧化钠溶液滴定至水样呈现粉红色并保持在30秒钟内不褪为止。

（3）另取一份与步骤（1）相同体积的水样，同样操作，加甲基橙溶液3滴，用标准氢氧化钠溶液滴定至由橙红色变成明显黄色。

4.计算

$$\text{总酸度(毫克当量/升)}=\frac{V_1\times N\times 1000}{V}$$

$$\text{甲基橙酸度(毫克当量/升)}=\frac{V_2\times N\times 1000}{V}$$

式中 V_1——用酚酞为指示剂滴定时，消耗标准氢氧化钠溶液的体积（毫升）；

V_2——用甲基橙为指示剂滴定时，消耗标准氢氧化钠溶液的体积（毫升）；

V——水样体积（毫升）；

N——氢氧化钠的当量浓度。

5.注意事项

（1）当水样中存在硫酸铁、铝时，以酚酞为指示剂滴定时，生成的沉淀物（氢氧化铁、氢氧化铝）会使终点褪色，造成误差。这时可用氟化钾使铁及铝生成络合物而隐蔽。

（2）余氯会使甲基橙褪色，可加少量0.1N硫代硫酸钠除去余氯。

（四）碱度的测定

碱度是指水中含有能与强酸（盐酸、硫酸）相作用的所有物质的含量。水中碱度的形成主要是由于重碳酸盐、碳酸盐及氢氧化物的存在。硼酸盐、磷酸盐和硅酸盐也会产生一些碱度，此外还有有机碱等。

1.原理

在水样中加入适当的指示剂，用标准的酸溶液滴定，当达到一定的pH值时，指示剂就发生变色作用，表示某一当量点的到达，以此分别测出水样中所含的各种碱度。

各种碱度用酸滴定时起下列反应：

（1）氢氧化物　　$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

（2）碳酸盐　　$CO_3^{-2} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$

（3）重碳酸盐　　$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

以酚酞为指示剂，用盐酸滴定达终点时（pH=8.4），

所用盐酸毫升数以P表示，此时所测的为其中氢氧化物及一半的碳酸盐（碳酸盐变成重碳酸盐）碱度；继续以甲基橙为指示剂用盐酸滴定达终点时（pH=4.4），所用盐酸毫升数以M表示，此时测定的为其中重碳酸盐及另一半碳酸盐碱度。若用T表示滴定时酸液的总量，则$T=P+M$。

表2-2表示各种碱性化合物在水中所生成碱度的关系。

各种碱性化合物在水中所生成碱度的关系 表 2-2

滴定结果	氢氧化物	碳酸盐	重碳酸盐
$P=0$	0	0	T
$P<\frac{1}{2}T$	0	$2P$	$T-2P$
$P=\frac{1}{2}T$	0	$2P$	0
$P>\frac{1}{2}T$	$2P-T$	$2(T-P)$	0
$P=T$	P	0	0

注：（1）当$P=0$时，这說明水样中并不含氢氧化物或碳酸盐，只有重碳酸盐存在。所以$T=M$即为重碳酸碱度。

（2）当$P<\frac{1}{2}T$时，即$M>P$。这說明水样中除含有碳酸盐外，还应有重碳酸盐（这里以P代表碳酸盐的一半），所以碳酸盐的含量等于$2P$，重碳酸盐的含量等于$T-2P$。

（3）当$P=\frac{1}{2}T$时，即$M=P$，說明水样中有碳酸盐存在（M表示碳酸盐的一半）所以碳酸盐的含量为$2M=2(T-P)$。

（4）当$P>\frac{1}{2}T$时，即$P>M$，說明水样中除了碳酸盐以外，还有氢氧化物存在，所以氢氧化物含量的计算应該是$T-2(T-P)=2P-T$。

（5）$P=T$或者$M=0$。P代表全部氢氧化物及碳酸盐的一半（使碳酸盐变为重碳酸盐）。如水样中存在着碳酸盐，则此时因变为重碳酸盐而使甲基橙变成黄色。今$M=0$，表示当酚酞变为无色后再加入甲基橙时生成橙红色；說明水样中不含碳酸盐。所以$P=T=$氢氧化物。

以上五种情况說明：碳酸盐和重碳酸盐可共存；碳酸盐和氢氧化物也可以共存；而氢氧化物和重碳酸盐則不能共存；此外，碳酸盐、重碳酸盐或氢氧化物都能在水中单独存在。

水样的混浊度、色度等对滴定終点的观察有干扰；如果采用电位滴定法，可以不受上述干扰物的影响。

2.试剂

（1）标准盐酸溶液0.1000N，量取9毫升分析纯比重1.19盐酸注入1升容量瓶中，用不含二氧化碳的蒸馏水稀释至刻度。此溶液浓度约为0.1N．准确浓度可用分析纯的碳酸钠进行标定。

取分析纯无水碳酸钠，在180°C烘箱中烘2小时．在干燥器内冷却。准确称取0.1～0.15克碳酸钠三份，分别置于锥形瓶内，以100毫升经煮沸的热蒸馏水溶解，加入3滴甲基橙，用0.1N盐酸滴定至溶液由黄色变为橙色为止。

标定同时作一空白滴定，并在滴定碳酸钠时所消耗的盐酸用量中扣除。

计算：

$$\text{盐酸当量浓度（}N\text{）}=\frac{W\times 1000}{52.99\times V}$$

式中　52.99——碳酸钠的当量；

W——碳酸钠的克数；

V——用盐酸滴定时消耗盐酸溶液（毫升）。

（2）酚酞指示剂0.1%：称0.1克酚酞溶于95%乙醇中，并用此乙醇稀释至100毫升。

（3）甲基橙指示剂0.1%：称0.1克甲基橙，溶于100毫升蒸馏水中。

3.测定步骤

（1）取100毫升完全透明的水样（如浑浊必须过滤），放入锥形瓶中，加酚酞3滴，如呈现红色以标准盐酸溶液滴定至颜色消失，记下盐酸的消耗量为P。

（2）其次加甲基橙3滴，如产生橙黄色，用标准盐酸溶液继续滴定至溶液呈橙色，并记下以甲基橙为指示剂的盐

酸消耗量为M。

4.计算

$$总碱度(毫克当量/升)=\frac{T\times N\times 1000}{V}$$

$$酚酞碱度(毫克当量/升)=\frac{P\times N\times 1000}{V}$$

$$甲基橙碱度(毫克当量/升)=\frac{M\times N\times 1000}{V}$$

式中 N——标准盐酸当量浓度；

V——水样体积（毫升）；

T——滴定中消耗盐酸标准溶液总量$T=P+M$。

5.注意事项

余氯能使指示剂褪色，因而妨碍滴定进行，可用少量0.1N硫代硫酸钠除去。

（五）总氮的测定

总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸氮、硝酸氮。

地面水和地下水中的含氮物质来自尿素、硝酸盐、铵盐等氮肥的淋溶渗漏，生活污水和含氮工业废水的污染。

水中含氮化合物的转变过程大致如下：

在无氧条件下，蛋白质、尿素等有机含氮化合物，经微生物、酵素等生物化学作用，变成如氨基酸这样的简单的氮化物。氨基酸水解产生游离的氨，其反应式为：

$$RCHNH_2\cdot COOH+H_2O\rightleftharpoons RCHOHCOOH+NH_3$$

游离的氨（或铵盐）在有氧的存在下，经细菌作用，逐步变成亚硝酸盐和硝酸盐。其反应式为：

$$2NH_3+3O_2\longrightarrow 2HNO_2+2H_2O$$

$$2HNO_2+O_2\longrightarrow 2HNO_3$$

亚硝酸盐、硝酸盐等含氮无机盐类，在低铁盐、硫化物等还原物作用下，也能被还原成为游离氨（或铵盐）。

生活污水和某些工业废水如石油废水、焦化厂废水、煤气发生站废水、生物制品厂废水、皮革厂废水等都含有较多量的含氮化合物，排入水体，可使藻类大量繁殖，在新陈代谢过程中，死藻沉入水底，因腐烂而耗氧，造成水体缺氧，此种情况称为水体的营养污染。

1.原理

水中有机氮在以硫酸铜为催化剂，加浓硫酸消解变成硫酸铵，例如

$$NH_2CH_2OH+2H_2SO_4 \longrightarrow NH_3+CO_2\uparrow +2SO_2\uparrow +3H_2O$$

$$2NH_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

在消解过程中，为不使亚硝酸盐和硝酸盐变成亚硝酸或硝酸而损失，应加入水杨酸使硝态氮变成硝基水杨酸固定下来，加入硫代硫酸钠使其还原为氨基化合物，在浓硫酸作用下分解，最后变成硫酸铵，其反应式如下：

$$C_6H_4(OH)COOH+HNO_3 \rightarrow C_6H_3(OH)(NO_2)COOH+H_2O$$

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3+S\downarrow +Na_2SO_4$$

$$C_6H_3(OH)(NO_2)COOH+3H_2SO_3+H_2O \rightarrow C_6H_3(OH)(NH_2)COOH+3H_2SO_4$$

$$C_6H_3(OH)(NH_2)COOH+13H_2SO_4 \rightarrow NH_3+7CO_2\uparrow +13SO_2\uparrow -15H_2O$$

消解时，加入硫酸钾提高沸点。加入硫酸铜，促使硫酸在消解过程中更快地氧化有机质。其过程如下：

$$2CuSO_4 \rightarrow Cu_2SO_4+SO_2\uparrow +O_2\uparrow$$

$$Cu_2SO_4+2H_2SO_4 \longrightarrow 2CuSO_4+2H_2O+SO_2\uparrow$$

分解开始时，由于有机质碳化，分解液呈黑色，当分解完毕时，碳分全部氧化成二氧化碳，分解液则呈现淡绿色（硫酸铜颜色）。

在消解后的水样中，加入氢氧化钠溶液使呈碱性，蒸出氨，用已知过量的硫酸标准溶液吸收蒸出的氨并化合成硫酸铵。

$$(NH_4)_2SO_4+2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O+2NH_3\uparrow$$

$$2NH_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

过量的硫酸再以标准氢氧化钠溶液滴定。

2.试剂

（1）浓硫酸，分析纯，比重为1.84。

（2）水杨酸，分析纯。

（3）硫酸钾，分析纯。

（4）硫酸铜晶体($CuSO_4\cdot5H_2O$)，分析纯。

（5）浓氢氧化钠溶液：溶解500克氢氧化钠于不含氨的蒸馏水中，再稀释至1升，静置使碳酸钠沉出，倒出上层溶液，储于带有橡皮塞的瓶内。

（6）甲基红指示剂：0.1克甲基红溶于100毫升95%的乙醇中。

（7）硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$），分析纯。

（8）硫酸溶液0.02000N：取5.6毫升分析纯浓硫酸用无氨蒸馏水稀释至1升。取此溶液200毫升于2升容量瓶中，用无氨蒸馏水稀释至刻度，并用碳酸钠标定。

标准硫酸溶液的标定：将分析纯无水碳酸钠在180°C烘箱中烘干，准确称取烘干的无水碳酸钠0.2～0.3克于锥形瓶中，用100毫升煮沸的热蒸馏水溶解，加2滴甲基橙作指示

剂，用硫酸滴定至溶液颜色呈橙红色时为止。记下消耗毫升数。

硫酸溶液的当量浓度（N）

$$=\frac{\text{碳酸钠重量(克)}}{0.053\times\text{滴定时耗去的硫酸毫升数}}$$

此时硫酸溶液浓度约为0.02N，再将此溶液进行校正，使最后浓度为0.02000N。

（9）0.02000N氢氧化钠溶液：溶解0.8克分析纯氢氧化钠于不含氨的蒸馏水中，稀释至1升，用标准0.02000N硫酸标定，并校正至0.02000N，或应用其实测浓度。

3.测定步骤

（1）取100毫升水样于开氏烧瓶内，加0.3～0.5克水杨酸，10毫升浓硫酸，加热蒸发至体积约为30毫升，冷却。

（2）取下烧瓶加0.3～0.5克硫代硫酸钠，加热至黄色硫析出，瓶内有硫化氢产生，继续加热至没有臭气，同时瓶口有二氧化硫白烟冒出，停止加热并冷却。

（3）加硫酸钾1～2克和硫酸铜0.2克，继续加热直至瓶内二氧化硫白烟冒完为止，此时溶液呈透明黄绿色。

（4）停止加热，完全冷却后，徐徐加入250毫升不含氨的蒸馏水，并沿瓶口加入75毫升浓氢氧化钠溶液，不要振荡开氏烧瓶。此时氢氧化钠比重大，而留在瓶的下部。

（5）立刻把开氏烧瓶与氮球及冷凝管接好（注意防止漏气），并将冷凝管接连的导管插入500毫升锥形瓶中的硫酸溶液内（瓶内预先加好10毫升约0.02000N标准硫酸溶液及4滴甲基红溶液）。

（6）用力振荡开氏烧瓶，此时瓶内应生成绿蓝色或灰色沉淀物［$Cu(OH)_2$］。如果不生沉淀物，说明氢氧化钠

加得不够，应再适当增加氢氧化钠溶液，立即将开氏烧瓶与冷凝管接好加热蒸馏。约蒸出200毫升蒸馏液时，从锥形瓶中取出导管，继续蒸馏，使导管内部得到洗涤，并用蒸馏水洗导管外部。将洗液一起收集于锥形瓶中。

（7）取下锥形瓶，用标准氢氧化钠溶液滴定，至溶液呈黄色为止，记录用量。

4.计算

$$\text{总氮(N，毫克/升)}=\frac{(a-b)\times N\times 14\times 1000}{V}$$

式中 a——接受瓶中所加标准硫酸溶液相当标准氢氧化钠溶液的毫升数；

b——滴定时氢氧化钠的用量（毫升）；

V——水样体积（毫升）；

N——标准氢氧化钠溶液当量浓度。

5.注意事项

（1）加入硫代硫酸钠时，有少量硫化氢和二氧化硫气体放出，反应式如下：

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4\longrightarrow H_2O+Na_2SO_4+SO_2\uparrow+S\downarrow$$

$$4Na_2S_2O_3\longrightarrow 3Na_2SO_4+Na_2S+4S\downarrow$$

$$Na_2S+H_2SO_4\longrightarrow H_2S\uparrow+Na_2SO_4$$

硫化氢气体有毒，要在通气橱中进行。加入硫代硫酸钠后不能立刻加硫酸铜，一定要将溶液加热到瓶内刚有黑色出现并有白色二氧化硫烟雾冒出，表示瓶内硫化氢气体已经赶走，这时才能加硫酸铜与硫酸钾，否则会生成黑色的硫化铜沉淀，以至增加分解时间，并且容易崩爆。

（2）在加入浓氢氧化钠溶液之前，一定要将氮球、冷凝管及收集蒸馏液的锥形瓶装好，因为加入浓氢氧化钠后，

氨易挥发，必须立即蒸馏，以免损失，影响结果的准确性。

（3）蒸馏液体积减少时，有崩爆现象发生。主要是烧瓶中溶液的体积减少，浓度增大，温度不断增高所致。此时应停止蒸馏。

（4）在蒸馏过程中，如果接受蒸馏液瓶中的溶液变成黄色，说明硫酸量不够中和蒸馏出的氨气，此时实验应重新进行。重做时可少取水样或在接受瓶中增加硫酸用量。

（5）硫酸钾用量不宜过多。因温度过高生成的硫酸氢铵也会分解，放出氨使氮损失，其反应式为：

$$2NH_4HSO_4 \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 2SO_3\uparrow + 2H_2O$$

（六）氨氮的测定

水中氨氮大多来自有机物如蛋白质、尿素硝酸盐及铵盐等的分解还原。水中含有氨氮，是水体受污染的标志。

1.原理

氨氮在水中以铵盐或氨的形式存在。当加缓冲溶液使pH值为7.4左右时，进行加热蒸馏，把全部氨蒸出收集于已知量的硫酸标准溶液中，此时一部分硫酸与氨作用生成硫酸铵。

$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$$

过量的硫酸溶液用标准氢氧化钠溶液进行滴定。

2.试剂

（1）磷酸盐缓冲溶液：溶解7.15克分析纯无水磷酸二氢钾及45.08克分析纯磷酸氢二钾于少量不含氨蒸馏水中，用不含氨蒸馏水稀释至500毫升。

（2）硫酸标准溶液0.02000N：取5.6毫升分析纯浓硫酸，用不含氨的蒸馏水稀释至1升。再将此溶液稀释10倍，

并用碳酸钠进行标定。

硫酸标准溶液的标定：将无水碳酸钠在 180°C 烘箱中烘干，准确称取烘干碳酸钠0.2克于锥形瓶中，用100毫升煮沸过的蒸馏水溶解，加 2 滴甲基橙作指示剂（0.1% 甲基橙水溶液），用上述硫酸溶液滴定至溶液颜色由黄变桔红色为止，记下硫酸用量。

$$\text{硫酸溶液的当量浓度}(N)=\frac{\text{碳酸钠重量(克)}}{0.053\times\text{消耗硫酸溶液(毫升)}}$$

将此硫酸溶液浓度校正至 0.02000N。

（ 3 ）氢氧化钠标准溶液 0.02000N。溶解0.8克分析纯氢氧化钠于不含氨蒸馏水中，并稀释至 1 升。取出20毫升用标准硫酸溶液0.02000N进行标定，并校正浓度至0.02000N。

（ 4 ）甲基红指示剂：称0.1克甲基红溶于96%乙醇中，并用此乙醇稀释至 100 毫升。

3.测定步骤

（ 1 ）取振荡均匀的水样 100 毫升，放在开氏烧瓶内，加不含氨的蒸馏水至 250 毫升。

（ 2 ）加入 10 毫升磷酸盐缓冲溶液，接好氮球和冷凝管，并将蒸馏液导管引入 500 毫升锥形瓶内（预先加好10毫升 0.02000N 硫酸标准溶液及 4 滴甲基红溶液），并插入硫酸溶液中。

（ 3 ）进行蒸馏。当蒸出 200 毫升左右时，从硫酸溶液中取出导管，继续蒸馏几分钟，使导管内壁附着的氨得到冲洗。然后，停止蒸馏，用不含氨蒸馏水冲洗导管外部，并将洗液一并收集于锥形瓶中。

（ 4 ）收集的溶液用 0.02000N 的标准氢氧化钠溶液进行滴定，直至橙红色变为黄色为止，记录用量。

4.计算

$$\text{氨氮(N, 毫克/升)}=\frac{(a-b)\times N\times 14\times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

式中 a ——接受瓶中所加标准硫酸溶液相当于标准氢氧化钠溶液的毫升数；

b ——滴定时氢氧化钠溶液用量（毫升）；

N ——氢氧化钠溶液的当量浓度。

5.注意事项

（1）加缓冲溶液之前，应检查全套仪器是否密闭，以免氨挥发损失。

（2）在蒸馏过程中，如收集在锥形瓶中的溶液变黄色，则表示所取水样中氨含量较高或吸收用的硫酸溶液不够。此时实验应重新进行。重做时可少取水样或增加硫酸溶液用量。

（七）六六六的测定

在制造六六六工厂的工业废水中，常含有少量六六六排入水体。作物上喷洒的六六六经雨淋或水洗，亦极易进入水体。受六六六污染的水体，不但有碍人体健康，亦影响水生物的生长。

1.原理

六六六（六氯环己烷）在碱性乙醇溶液中被分解，得到三氯化苯，过量的碱用标准酸滴定。

$$C_6H_6Cl_6+3NaOH=C_6H_3Cl_3+3NaCl+3H_2\uparrow$$

反应是在乙醇或水-乙醇中，于沸腾温度不发生的，实际上六六六在二小时内几乎完全分解，生成三氯化苯。

2.试剂

（1）乙醇95%，分析纯。

（2）氢氧化钠标准液 0.2000N：标定方法，见酸度的测定。

（3）盐酸标准溶液0.2000N：用标准 0.2000N 的氢氧化钠溶液标定。

（4）酚酞指示剂：0.1 克酚酞溶于 100 毫升 95%乙醇中。

（5）苯：分析纯。

3.测定步骤

取 1 升水样于 1 升分液漏斗中，加入苯25毫升，萃取存在于水中的六六六三次。合并苯抽取液，用蒸馏水洗涤苯抽取液三次，每次用蒸馏水25毫升，将苯抽取液移于 250 毫升锥形烧瓶中。蒸去苯后，将留存在瓶底的结晶再行分析。

在锥形瓶上装置回返冷凝管，加入20毫升95%乙醇并加热至结晶全部溶解（约半小时）。然后冷却，加入 25 毫升 0.2000N 氢氧化钠溶液，并再在回返冷凝下加热沸腾二小时，然后冷却。以酚酞为指示剂，用0.2000N 盐酸回滴多余的碱，同时做空白试验，进行校正。

4.计算

$$六六六(毫克/升)=\frac{(NA-N'B)\times 96.91\times 1000}{V}$$

式中 N——氢氧化钠溶液的当量浓度；

N'——盐酸溶液的当量浓度；

V——水样体积（毫升）；

A——氢氧化钠溶液的用量（毫升）；

B——盐酸溶液的用量（毫升）。

5.注意事项

（1）使用水解法分析六六六的优点，在于有氯化苯存在时，不会使分析结果发生误差。因为在上述条件下，氯化苯不会发生作用。

（2）所用溶剂苯和乙醇，都可以回收再用。

（3）除用苯萃取水中六六六外，饱和石油醚也能应用，但石油醚价格较贵，损耗也大，而对六六六的溶解度不如苯大。

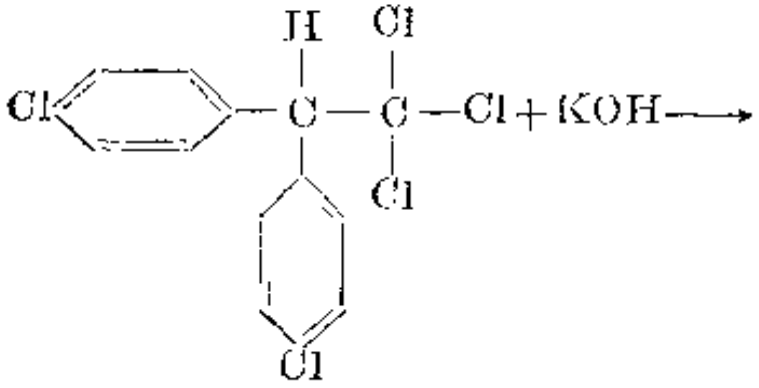
（4）蒸馏除苯和回返加热时，最好用玻璃磨口接口的仪器。如试验室无此仪器时，则应在橡皮塞的外面包一层金属纸避免橡皮受有机溶剂作用，影响测定结果。

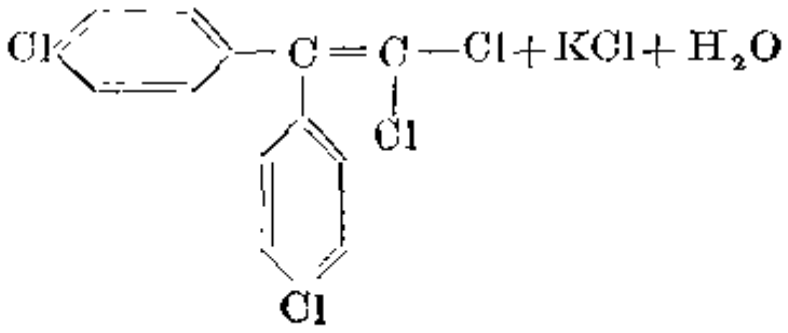
（八）DDT的测定

目前DDT广泛用于农业上作为杀虫剂。DDT农药厂洗涤工段工业废水中，含有较多量的DDT；作物上喷洒的DDT受雨淋或水洗，都极易进入水体污染水源。DDT的有效时间较长，其毒害性是累积的。大量DDT可采用容量法测定。

1.原理

DDT在乙醇氢氧化钾中，能发生水解产生氯化物。





其中只有碳链上的一个氯原子释出，并与 KOH 作用，形成KCl原子，其含量可用硫氰酸盐容量法进行测定，再换算出 DDT 含量。

工业品DDT 中，4.4异构体与乙醇氢氧化钾作用，一般只释出一个氯原子，2.4 异构体分子释出的氯原子的数量略大于 1。2.4 异构体在工业品中含量较少，由此而产生的误差影响不大，或可用工业品DDT 通过试验，求得水解系数，以作校正。因此用本法所测得的 DDT 含量，应为各种异构体的总含量。

DDT 工业废水中尚含大量的三氯乙醛、对氯苯磺酸和少量的氯苯。氯苯和对氯苯磺酸在试验条件下，不会发生水解，而 DDT 很容易溶解于苯，用苯抽取其回收率可达99%左右。对氯苯磺酸能溶于水而不溶于苯和乙醚，因此也可在开始试验时将废水用苯抽取，即可分离对氯苯磺酸。

三氯乙醛系极性化合物，极易溶解于水，在苯中溶解度不大，将含有三氯乙醛和 DDT 的水样，用苯抽取后，再用水洗涤，即可除去三氯乙醛的干扰。

2.试剂

（1）乙醇氢氧化钾溶液 1 N：溶解56.1克分析纯氢氧化钾于95%的分析纯乙醇中，并用此乙醇稀释至 1 升。

（2）标准硝酸银溶液0.05000N：称8.5克分析纯硝酸

银溶解于蒸馏水中，并稀释至1升，并用0.05000N标准氯化钠溶液标定。

（3）标准硫氰化钾溶液0.05000N：称4.850克分析纯硫氰化钾（KCNS）溶解于蒸馏水中，并稀释至1升。用0.05000N标准硝酸银溶液标定，并校正至0.05000N。

（4）硫酸高铁钾 $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O]$ 溶液：溶解25克分析纯硫酸高铁钾于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（5）硝基苯，分析纯。

3.测定步骤

（1）取100或200毫升水样（根据水中含DDT量多少）于分液漏斗中，加苯抽取三次，第一次用25毫升，第二次用10毫升，第三次用10毫升。

（2）合并苯抽取液，用水洗三次，每次用25毫升。

（3）将苯液蒸去后，加入30毫升乙醇在回返冷凝下加热半小时，再加入15毫升1 N乙醇氢氧化钾溶液，继续在回返冷凝下加热半小时。

（4）待冷却后取下，加入5～10毫升0.05000N标准硝酸银溶液。

（5）再加入1毫升硫酸高铁钾溶液、3毫升硝基苯，用硫氰化钾滴定至红色出现为止。

4.计算

DDT（毫克/升）=

$$\frac{(\text{硝酸银溶液毫升数} - \text{硫氰化钾溶液毫升数}) \times 0.05000 \times 354}{\text{水样体积}}$$

注：加入硝基苯的目的，是使生成的氯化银沉淀外面包上一层硝基苯后，在用硫氰化钾返滴时，氯化银不致水解，可提高测定结果的正确性。

（九）氯化物的测定

氯化物几乎存在于所有的饮用水中，它主要以钠、钙、镁等盐类形式存在。一般饮用水中氯化物含量在2～100毫克/升之间。以氯化钠形式存在的氯化物含量，如超过250毫克/升将使水质具有显著的盐味。含氯化物高的水对金属管道、构筑物有腐蚀作用。同时也不宜用于灌溉。

水源受生活污水（如人尿，含氯化物为1％左右），或工业废水（如漂染厂等废水）的污染，可使氯化物含量增高，所以氯化物突然增高，是水受污染的重要标志。

生活饮用水氯化物含量不应超过200毫克/升。

1.铬酸钾指示剂容量法（摩尔法）

当氯化物含量大于10毫克/升时，可应用铬酸钾指示剂容量法测定。小于10毫克/升时，可应用硝酸高汞法。

（1）原理

水中氯离子与加入的硝酸银溶液作用，能定量析出溶解度很小的白色氯化银沉淀。当氯化物完全沉淀后，加入微过量的银离子与指示剂铬酸钾反应生成红色铬酸银沉淀，因此使溶液从黄色变为稍带砖红色，指示反应到达终点。

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow \underset{\text{白色}}{AgCl\downarrow} + NaNO_3$$

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow \underset{\text{砖红色}}{Ag_2CrO_4\downarrow} + 2KNO_3$$

由于必须有微量硝酸银和铬酸钾反应后才能指示终点，所以硝酸银的用量要比原来的需要量略高，因此需要同时取蒸馏水做空白试验来减去误差。滴定时溶液的pH值要求在6.3～10.5之间。

（2）试剂

1）氯化钠标准液0.05000N：取保证试剂或分析纯氯

化钠（NaCl）于清洁的坩埚内，在电炉上加热，并不断用玻璃棒搅拌至爆裂声停止（使水分逸出），再将坩埚移入干燥器中冷却。称取氯化钠2.9225克，溶于蒸馏水中，将此溶液倾入1升容量瓶，并稀释至刻度。

2）硝酸银标准溶液约为0.05000N：将分析纯硝酸银（$AgNO_3$）置于105°C烘箱内30分钟，取出放在干燥器内冷却后，称取8.5克于烧杯内，用无氯离子的蒸馏水溶解，并稀释成1升，然后移入棕色瓶中保存。

用氯化钠标准溶液标定硝酸银溶液的方法：

用移液管精确吸取25毫升氯化钠标准溶液放入250毫升有柄磁蒸发皿内，加75毫升蒸馏水。于另一有柄磁蒸发皿内加100毫升蒸馏水作空白试验。

各皿内加入1毫升铬酸钾溶液，用硝酸银溶液滴定，并用玻璃棒不停搅拌，直至溶液刚出现砖红色为止，分别记录用量。

硝酸银标准液的当量浓度按下式计算：

$$N_1=\frac{N\times V}{V_2-V_1}$$

式中 N_1——硝酸银标准液的当量浓度；

N——氯化钠标准液当量浓度；

V——氯化钠标准液的毫升数；

V_2——标定时硝酸银标准液用量（毫升）；

V_1——空白试验中硝酸银标准液用量（毫升）。

3）铬酸钾溶液：溶解10克分析纯铬酸钾（K_2CrO_4）于少量蒸馏水中，徐徐加入上项硝酸银溶液，至产生微量的砖红色沉淀，放置过夜，然后用滤纸过滤，把滤液用蒸馏水稀释至100毫升。

4 ）氢氧化铝悬浮液：称取 125 克化学纯硫酸铝钾[$K_2Al_2(SO_4)_4\cdot 24H_2O$]，溶于 1 升蒸馏水中，加热至60°C后，徐徐加入55毫升浓氢氧化铵生成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置。然后倒出上层清液，再加入蒸馏水反复洗涤至无氯离子（用硝酸银鉴定），最后加 300 毫升蒸馏水。使用前振荡均匀。

5 ）硫酸溶液约0.1N：取2.8毫升分析纯浓硫酸溶于蒸馏水中，然后移入 1 升容量瓶内，并稀释至刻度。

6 ）氢氧化钠溶液约 0.1N：溶解 4 克分析纯氢氧化钠于1000毫升蒸馏水中。

7 ）30%过氧化氢。

（ 3 ）测定步骤

用移液管吸取水样 100 毫升（或更适量，使氯化物含量在 10～80 毫克/升）放于有柄磁蒸发皿中。水样中如含有有机物，可在中和后的水样中加入数粒高锰酸钾晶体，煮沸半小时，并保持红色。如在半小时内红色褪去，应再加高锰酸钾直至半小时内红色不褪。过量的高锰酸钾可用乙醇还原。将水样过滤除去二氧化锰，并用0.1N硫酸调节水样至中性。

水样中如含有机物很多，应取10～100毫升水样加入数滴酚酞溶液，用 0.1N 氢氧化钠溶液调至微碱性，蒸干后，于600°C马弗炉内灼烧至有机物完全氧化和残渣不再变色为止。冷却后加蒸馏水溶解氯化物，加入酚酞溶液，并用约 0.1 N 硫酸调节pH值至中性后进行测定。

水样中如含有少许色度或呈浑浊时，应于 100 毫升水样中，加 1 毫升氢氧化铝悬浮液，使有色物质及浑浊物沉淀过滤，再进行测定。

水样中如有亚硫酸盐、硫化物存在时，先加 0.1N 氢氧

化钠溶液，使对酚酞呈碱性，再加入1毫升30%双氧水搅拌，最后用0.1N硫酸调成中性。

经过处理的水样，如已呈中性，可直接进行滴定。如pH值不在6.5～10范围内，应加0.1N氢氧化钠溶液或0.1N硫酸溶液调至上述范围。并使溶液体积在100毫升左右。另取100毫升蒸馏水于另一蒸发皿中。然后在各皿中分别加入1毫升10%铬酸钾溶液，并用硝酸银标准液滴定，随滴随搅动，直至溶液刚稍带砖红色为止，分别记录用量。

（4）计算

$$\text{氯化物}(Cl^-,\text{毫克/升})=\frac{(V_2-V_1)\times N\times 35.46\times 1000}{V}$$

式中 N——硝酸银标准溶液的当量浓度；

V_2——水样消耗硝酸银标准液用量（毫升）；

V_1——空白试验消耗硝酸银标准液用量（毫升）；

V——水样体积（毫升）。

（5）注意事项

1）水样中氯化物含量大时，应稀释后再测定。如水样中氯化物含量少于10毫克/升时，应改用硝酸高汞法测定；或用本法取200～300毫升的水样浓缩到大约100毫升，浓缩时应先加碳酸钠使呈碱性。水中如含有较多的氯化镁，加热浓缩时，可能发生分解现象，氯离子将损失一部分。

$$MgCl_2+2H_2O=Mg(OH)_2\downarrow+2HCl$$

如加入碳酸钠，则 $MgCl_2+Na_2CO_3=MgCO_3+2NaCl$ 可以防止上述现象的发生。

2）干扰本法的离子如 Br^-、I^-、CN^-、CNS^-、PO_4^{-3} 等，应预先除去或用其他方法测定干扰离子的含量，并在计算结果中减去它们的影响。

2.硝酸高汞法测定氯化物

当水样中氯化物含量少于10毫克/升时，采用本法滴定具有较高的精确度。

（1）原理

氯化物在pH值为3.1的溶液中，用硝酸汞滴定生成微解离的氯化高汞，而无沉淀产生。在终点时，多余的高汞离子与二苯偕肼腙指示剂溶液生成紫色。二苯偕肼腙指示剂中加入溴酚蓝指示剂作为混合指示剂，一方面可在调节溶液pH时作指示剂，同时在滴定反应过程中，溴酚蓝的黄色可掩蔽二苯偕肼腙的灰色，使终点变化易于观察。

（2）试剂

1）硝酸高汞溶液0.01420N：称取2.420克分析纯硝酸高汞[$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$]于20毫升已加入0.25毫升浓硝酸的蒸馏水中，并稀释至1升，用移液管精确吸取10毫升标准氯化钠溶液，加水稀释至100毫升。以下步骤按下面测定水样内氯化物一样进行标定。

2）二苯偕肼腙溴酚蓝混合指示剂溶液：溶解0.5克分析纯二苯偕肼腙及0.05克分析纯溴酚蓝于100毫升95%乙醇里，贮于棕色瓶中。此试剂相当稳定。

3）硝酸溶液0.2N：12.9毫升分析纯浓硝酸，稀释至1升。

4）过氧化氢：市售溶液30%，分析纯。

（3）测定步骤

1）取100毫升水样，或将少量水样稀释至100毫升，其中含氯离子应小于10毫克/升。如水样中所含硫化物大于10毫克/升时，应在每100毫升水样中加3滴双氧水。

2）加几滴混合指示剂，然后逐滴加入0.2N硝酸，至

水样颜色转为黄色。此时pH值约为3.6。再多加0.2N 硝酸5滴，用硝酸高汞溶液滴定至溶液开始变成不褪的紫色。在终点到达以前（差几滴操作溶液时），溶液先变成桔红色，此时滴定应进行得很慢，并剧烈摇动。为了帮助辨别终点，可同时进行空白试验，用蒸馏水代替水样，所有加入的试剂都与水样相同。

（4）计算

$$\text{氯化物}(Cl^-,\ \text{毫克/升}) = \frac{A \times N \times 35.46 \times 1000}{V}$$

式中 A——滴定时消耗的硝酸高汞溶液体积（毫升）；

N——硝酸汞的当量浓度；

V——水样体积（毫升）。

（5）注意事项

用本法测定时，Br^-、I^- 都被同时当作 Cl^- 测定。不能分离。

（十）硬度的测定

硬度一词，最初的意义是指水沉淀肥皂能力的大小。硬度的来源主要是由于水中含有钙盐及镁盐。其它多价金属离子如铁、锰、铝、锶、锌等也能生成硬度，但在一般天然水水，此种离子含量极少，可略而不计。而以钙、镁离子总数当作钙离子计时作为硬度的计量。我国沿用的硬度表示方法，是以每升水中含10毫克氧化钙称为硬度1度。或当每升水中含1毫克当量钙时，其硬度为2.8度。

当钙、镁的毫克当量总数大于碳酸盐或重碳酸盐碱度的总数时，则与碳酸盐和重碳酸盐相当的钙、镁当量数以硬度计，称为碳酸盐硬度；超过的部分称为非碳酸盐硬度。当钙、镁的毫克当量总数等于或小于碳酸盐及重碳酸盐碱度的

总数时，则与钙、镁相当的全部硬度均为碳酸盐硬度，此时水中不含非碳酸盐硬度。

硬度对工业用水关系很大，各种工业对水的硬度都有不同的要求。饮用水硬度过高，会影响肠胃消化功能。生活饮用水水质总硬度不得超过25度。

1.原理

水中硬度的测定是应用乙二胺四乙酸二钠盐的络合滴定反应。

在一定的pH值时（pH值≈10）乙二胺四乙酸二钠盐（或称EDTA）和水中的钙、镁离子生成稳定的络合物。钙、镁离子也能与铬黑T生成葡萄酒红色络合物，但不如与EDTA所生成的络合物稳定。当用EDTA滴定到达终点时，EDTA自铬黑T的葡萄酒红色络合物中夺取钙、镁离子而使铬黑T指示剂游离，溶液由紫红色变为蓝色，即为终点。其反应式如下：

$$\underset{\text{蓝色}}{HInd^{-2}}+\underset{(Ca^{+2})}{Mg^{+2}}\longrightarrow\underset{\text{葡萄酒紅色}}{MgInd^{-}}+H^{+}$$

$$\underset{\text{葡萄酒紅色}}{MgInd^{-}}+H_2Y^{-2}\longrightarrow\underset{\text{无色}}{MgY^{-2}}+H^{+}+\underset{\text{蓝色}}{HInd^{-2}}$$

2.试剂

（1）缓冲液：溶解20克分析纯氯化铵于少量蒸馏水中，加入100毫升浓氨水，然后用蒸馏水稀释至1升。

（2）铬黑T指示剂溶液：称取0.5克铬黑T溶于10毫升缓冲溶液中，用乙醇稀释至100毫升，储于棕色指示剂瓶中，放在冰箱内保存。固体铬黑T与氯化钠按1:100混合研细可长期使用。

（3）硫化钠溶液：取2克分析纯硫化钠（Na_2S）溶解于蒸馏水中，并稀释至100毫升。此液最好现用现配。

（4）盐酸羟胺溶液：称取1克分析纯盐酸羟胺（$NH_2OH \cdot HCl$），溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。因其水溶液不稳定，最好现用现配。

（5）氨基乙醇，又名三乙醇氨$(C_2H_4OH)_3N$分析纯。

（6）标准锌溶液：精确称取1.5～2.5克分析纯金属锌粉，放于250毫升锥形瓶中，加入20～30毫升1:1盐酸，微加热使其完全溶解，再用新鲜蒸馏水稀释至1升，按下列公式计算锌的当量浓度：

$$N=\frac{C}{32.69}$$

式中 N——锌液的当量浓度；

C——在一升溶液中锌的重量（克）；

32.69——锌的当量$\left(\frac{分子量}{2}\right)$。

（7）乙二胺四酸二钠盐（EDTA）溶液0.05000N的配制和标定：

称取分析纯EDTA固体9.3克，放于烧杯内溶解后，加蒸馏水稀释至1升。

用标准锌溶液标定EDTA的当量浓度，方法如下：用移液管吸取20～25毫升标准锌溶液于锥形瓶中，加蒸馏水稀释至100毫升，加入几滴氨水中和此溶液到有微氨臭后，再加入10毫升缓冲液和几滴铬黑T指示剂，充分振荡混合，用EDTA溶液滴定到指示剂的颜色变为蓝色。按下式计算EDTA的当量浓度：

$$N=\frac{A\times N_1}{B}$$

式中 A——标准锌液的毫升数；

N_1——标准锌液的当量浓度；

B……消耗EDTA的毫升数。

将此当量浓度校正至0.05000N或用其实测当量浓度。

3.测定步骤

取100毫升水样置于250毫升锥形瓶中，加入10毫升缓冲溶液及铬黑T指示剂4～5滴，同时滴入标准EDTA溶液，并充分摇动，使其完全反应，直到葡萄酒红色经紫蓝色再变到蓝色，此时即达终点，记下用量。若在滴定前加热溶液至30～40°C，则滴定时，可使终点转变更清楚。

4.计算

$$\text{硬度(毫克当量/升)}=\frac{A\times N\times 1000}{V}$$

$$\text{硬度（德国度）}=\frac{A\times N\times 1000}{V}\times 2.804$$

式中 A——消耗的EDTA溶液（毫升）；

N——EDTA溶液当量浓度；

V——水样体积（毫升）。

5.注意事项

（1）水样硬度大时，应少取水样，稀释后再测定。一般以EDTA消耗数在10～20毫升时较为适宜。

（2）滴定时，因反应速度较慢，在接近终点时，标准液应慢慢加入，并充分摇动。

（3）当水样中存在有微量或相当量锰、铁、铜、铅、铝、磷酸根，或存在大量有色的有机物时，对本法测定硬度有干扰。消除此干扰的方法如下：

1）铜 当水中存在微量铜，用EDTA溶液滴到终点时，使指示剂颜色转变不清楚。为消除其干扰，可先在水样

中加入2%硫化钠溶液0.5～4.5毫升，使生成硫化铜沉淀消除铜的干扰。

2）锰　水中含锰超过1毫克/升，在加入缓冲液指示剂后，显示出指示剂原来不具有的渐渐变白的浑浊玫瑰色。可在水样中，加入0.5～2毫升1%的盐酸羟胺，以消除干扰。因为Mn^{+7}、Mn^{+4}在盐酸羟胺溶液中还原成无色的Mn^{+2}，所以消除了锰离子对指示剂颜色的干扰。

3）铁　水中含铁超过10毫克/升时，需加蒸馏水稀释到含Fe^{+3}不超过10毫克/升，Fe^{+2}不超过7毫克/升。但应注意稀释后的水样，总硬度不得小于0.5毫克当量/升。

4）少量铁、锰、铝的干扰　除上述方法外，还可加1～3毫升氨基三乙醇消除。在水样中镁含量很少，而钙含量较大时，加指示剂后显色不清楚，则应加入标准的氯化镁溶液，再进行滴定。但所测得的结果中，应减去加入的镁量。

（十一）钙的测定

钙广泛分布于地下水及地面水中，主要以碳酸钙、氯化钙、硫酸钙和重碳酸钙等盐的形式存在。钙是构成水中硬度的主要成分之一。

1.原理

在碱性溶液（pH值在12以上）中，紫脲酸铵能与钙生成红色的络合物，但不如EDTA与钙所形成的络合物稳定。因此，以紫脲酸铵为指示剂，用EDTA滴定，就可求出水中钙的含量。

2.试剂

（1）刚果红试纸：将滤纸浸润在0.1%刚果红染料的水溶液中，然后在空气中晾干。

（2）盐酸溶液1+1。

（3）氢氧化钠溶液20%：称20克分析纯氢氧化钠，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（4）紫脲酸铵指示剂：取0.3克紫脲酸铵（$C_8H_4O_6N_5 \cdot NH_4 \cdot H_2O$）和100克分析纯氯化钠置于乳钵中，研磨均匀。贮于瓶内盖紧。此指示剂在到达终点时，溶液由红色变为淡紫色，有些分析工作者不易辨认，因此也可改用钙试剂（铬蓝黑R），在到达终点时，溶液颜色从红变为纯蓝，容易观察。其配法：称0.2克钙试剂和100克分析纯氯化钠置于乳钵中，研磨均匀。贮于瓶内盖紧。

（5）EDTA溶液0.05000N：配制和标定同总硬度。

3.测定步骤

用移液管吸取透明水样100毫升（取样体积同“总硬度”注意事项）、注入250毫升锥形瓶中，然后放入刚果红试纸1小块、加入1+1盐酸酸化，待试纸颜色变成蓝紫色为止。将溶液煮沸2～3分钟，冷却到40～50°C，加入20%氢氧化钠溶液使pH值达12以上，再加紫脲酸铵指示剂一小勺（约20毫克），或钙试剂约20毫克，立刻以EDTA溶液滴定。前者由红色转为蓝紫色，后者则由红色转为天蓝色，记下用量。

4.计算

$$\text{钙}(Ca^{+2},\ \text{毫克/升}) = \frac{A \times N \times 20.04 \times 1000}{V}$$

式中 A——消耗EDTA溶液（毫升）；

N——EDTA溶液的当量浓度；

V——取样体积（毫升）；

20.04——钙的当量。

5.注意事项

（1）干扰消除同“总硬度”。

（2）水样取出后，必须加入盐酸中和，以除去重碳酸根离子，否则加入氢氧化钠后，会生成碳酸盐沉淀，使结果偏低。其反应式如下：

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{-2} + H_2O$$

$$Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3 \downarrow$$

（3）加入氢氧化钠溶液后有氢氧化镁沉淀，其沉淀较多时，使终点转变不明显。此时可少取水样，以减少沉淀。

（十二）镁的测定

镁在地面水及地下水中分布范围通常比钙小；而在海水中，镁的含量则要比钙的含量多。镁是造成硬度的成分之一。

1.原理

以铬黑T为指示剂，用EDTA标准溶液测定水中钙、镁总量。并以紫脲酸胺或钙试剂为指示剂，用EDTA测定钙含量。以钙镁总量减去钙含量即得水中镁含量。或在测定钙后的溶液中，加1:1盐酸至刚果红试纸变为蓝紫色，使紫脲酸胺指示剂分解，再调节pH值至10左右，用EDTA标准液滴定水样中的镁离子。如测定钙时，使用钙试剂作指示，则因钙试剂不能分解应另取一份水样测定其总硬度，再从总硬度中减去钙含量，即得镁含量。

2.试剂

见硬度及钙的测定。

3.测定步骤

取用紫脲酸胺作指示剂滴定钙后的溶液，以1:1盐酸进行中和，到刚果红试纸变为蓝色，放置5～10分钟，待溶液

褪为无色（若颜色不褪，可加热到40～50°C使之褪色）。

然后加入氢氧化钠中和，到刚果红试纸刚变红再加入10毫升缓冲溶液和4～5滴铬黑T指示剂，同时慢慢滴加EDTA溶液并激烈振荡，直到溶液颜色由葡萄酒红色，经紫蓝色到蓝色不再变化为止。记下用量。

在滴定前把溶液加热到30～40°C，可使终点显示得更清楚。

4.计算

$$\text{镁}(Mg^{+2},\ \text{毫克/升}) = \frac{A \times N \times 12.16 \times 1000}{V}$$

式中 A——消耗 EDTA 溶液（毫升）；

N——消耗 EDTA 溶液的当量浓度；

V——取样体积（毫升）；

12.16——镁的当量。

在测得总硬度和钙的含量后，亦可用下式计算镁的含量：

镁（毫克当量/升）＝总硬度（毫克当量/升）－钙（毫克当量/升）

镁（毫克/升）＝镁（毫克当量/升）×12.16

5.注意事项

影响镁测定准确度的干扰元素的消除方法，同测定总硬度时消除干扰的方法。

（十三）氰化物的测定

氰化物以各种形式存在于水中。重金属的氰化物不溶于水，但在碱金属的氰化物溶液中，由于氰络合离子的形成，也能溶于水中。例如：氰化银不溶于水，当加入少量硝酸银于含有大量氰离子的氢氧化钠溶液中，则形成络合离子，其

反应式为：

$$AgCN\downarrow + CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$

此时氰化银就可溶于水。

工业废水中，除了含有简单的氰化物“氰离子”外，还常含有络合的氰化物。

简单氰化物，主要指碱金属的氰化物。如，氰化钾（KCN）、氰化钠（NaCN）、氰化铵（NH_4CN）。此类氰化物易溶于水，而且毒性大。

络合氰化物中，属于不稳定的氰络合物。如，锌的络合氰化物$[Zn(CN)_4]^{-2}$、镉的络合氰化物$[Cd(CN)_4]^{-3}$、银的络合氰化物$[Ag(CN)_2]^-$、镍的络合氰化物$[Ni(CN)_4]^{-2}$、铜的络合氰化物等；稳定的氰络合物如，钴的络合氰化物、铁的络合氰化物等。虽然，络合氰化物的毒性比简单氰化物小，但由于能分解出氰离子，所以仍然有毒。

氰化物毒性很大，人中毒后呼吸困难，造成全身细胞缺氧。若长期饮用含有微量氰化物的水将引起甲状腺肿大。

饮用水中含氰（以CN^-计）不得超过0.01毫克/升，地面水不得超过0.1毫克/升。

1.水样的预处理

被氰化物污染的井水、河水、以及各种含氰化物的工业废水，如电镀废水、煤气废水、炼焦炼油厂废水、丙烯腈废水、氰化钠车间废水、选矿废水和有色金属工厂废水等，都含有不同形式的氰化物。在测定氰化物时，都以氰离子（CN^-）计算，并将各种形式的氰化物都转化为简单氰离子（CN^-）形式来进行测定。但有时，为了对毒性大小不同的氰化物分别治理，可分别测定简单氰化物与络合氰化物。

不同来源的水样，存在不同干扰测定的物质，因此，在

测定之前必须进行预处理。

水中干扰氰化物测定的离子和化合物，大都可用蒸馏方法消除。因为蒸馏不仅能将氰化物从许多干扰物质中分离出来，而且可使许多氰的络合物转化成简单的CN^-。这就很容易用滴定和比色进行测定。

根据测定要求，可选用如下蒸馏方法：

（1）酒石酸蒸馏法

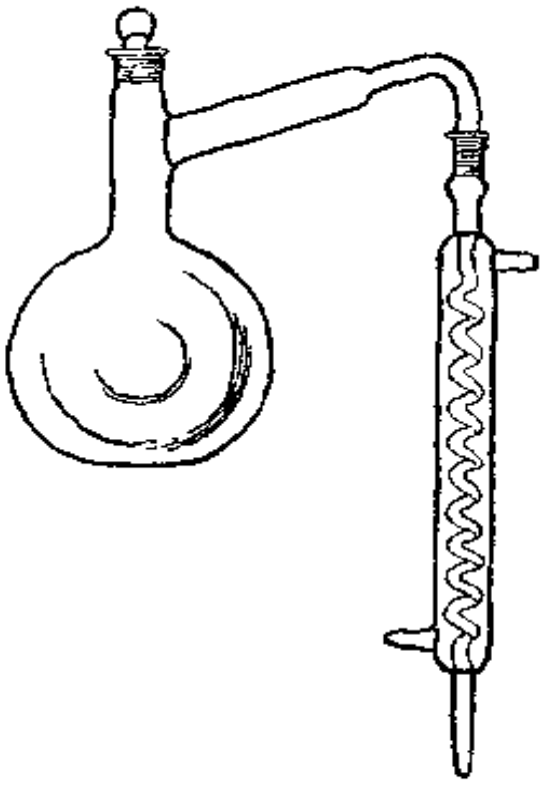


图 2-10 标准玻璃磨口蒸馏器

1）试剂

Ⅰ、酒石酸溶液15%：溶解15克化学纯酒石酸（$H_2C_4H_4O_6$）于100毫升蒸馏水中。

Ⅱ、氢氧化钠溶液2%：溶解2克化学纯氢氧化钠于100毫升蒸馏水中。

Ⅲ、甲基橙指示液：溶解0.5克甲基橙于1升蒸馏水中。

2）方法

Ⅰ、取供蒸馏用的水样于蒸馏瓶内，必要时用蒸馏水稀释至300毫升。加入数粒玻璃珠以防溯沸。

Ⅱ、于承受器内放置15毫升氢氧化钠溶液。连接蒸馏瓶、冷凝器及伸长管，使伸长管在接受器的碱液液面以下。

Ⅲ、于蒸馏瓶中加数滴甲基橙指示液，用酒石酸调节水样至甲基橙变红（即pH值约为4左右），立刻将蒸馏瓶塞好。

Ⅳ、将瓶内溶液蒸馏出约250毫升，然后用滴定法或比色法测定氰化物含量。

（2）沉淀蒸馏法

1）原理

在水样中加入1 N氢氧化钠溶液若干毫升，使呈碱性反应，然后加入少量的氯化钠并用硝酸银加以沉淀。加入氯化钠是为了生成氯化银，与废水中少量的氰化物及其他与硝酸银生成沉淀的化合物发生共沉作用，使其沉淀更加完全。析出的沉淀物中包含有氰化银、氯化银以及其他一些银的化合物，如亚铁氰化银、硫氰酸银、硫化银及氧化银等。然后过滤并洗涤。当水样中含有大量有机物时，可依次用水、乙醇、甲苯或丙酮洗涤沉淀物，然后再用水洗涤沉淀物。将洗好的沉淀物放于蒸馏烧瓶内，加300毫升蒸馏水，再加硫酸进行蒸馏。在所有被硝酸银作用沉淀的阴离子中，经过蒸馏后，在蒸馏液中，只留下简单氰化物的氰离子和容易水解的络合氰化物的氰离子，其余的阴离子均被除去，因此在蒸馏液中除氰离子外，没有其他阴离子能被硝酸银滴定，或能和吡啶联苯胺生成颜色反应。

2）试剂

Ⅰ、氯化钠溶液约0.1N。溶解5.85克化学纯氯化钠于蒸馏水中，并稀释到1升。

Ⅱ、硝酸银溶液约0.1N。溶解17克化学纯硝酸银于蒸馏水中，并稀释到1升。

Ⅲ、乙醇96%，分析纯。

Ⅳ、甲苯或苯、分析纯。

Ⅴ、丙酮（也可用甲苯或苯代替），分析纯。

Ⅵ、硫酸（比重1.84），分析纯。

Ⅶ、氢氧化钠2%。2克化学纯氢氧化钠（NaOH）溶解于100毫升蒸馏水中。

3）方法

Ⅰ、把水样过滤后，取水样200毫升（或酌量，视水中所含氰多少而定），加5毫升氯化钠溶液及20毫升硝酸银溶液（或酌量视水中能被银所沉淀的阴离子的多少而定），此时有沉淀物生成。

Ⅱ、将溶液同沉淀物加热至沸腾并过滤。若水中含有大量有机物时，则滤纸上的沉淀物需用乙醇、苯或甲苯洗涤，再用乙醇和水来洗涤。若水中有机物很少时，直接用蒸馏水洗三次即可。

Ⅲ、将洗过的沉淀物及滤纸放于烧瓶中，加入200（或300）毫升蒸馏水，将蒸馏装置的各部连接紧密，并将冷凝管插入15毫升2%氢氧化钠吸收液中，向蒸馏瓶中加入5毫升硫酸，迅速盖上瓶盖，进行蒸馏。

2.硝酸银滴定法测定氰化物

（1）原理

分离操作中得到的碱性（pH值在11以上）蒸出液，用标准硝酸银溶液滴定其中的氰离子，形成可溶性银氰络合物

$Ag(CN)_2^-$。当所有的氰离子被络合后，加入稍微过量的银离子（Ag^+）立即被试银灵（对二甲基亚苄罗丹宁）指示剂络合，溶液很快从黄色变为赭色。

指示剂的灵敏度可络合银含量约0.1毫克。可测定的最低量约0.1毫克银离子，或约0.05毫克氰离子。如从500毫升中蒸馏出的液体全部用作测定，则最低测定浓度可达0.1毫克/升氰离子。如滴定结果低于1毫克/升，可取另一份溶液作比色测定。

（2）试剂

1）氢氧化钠溶液2%：称2克化学纯氢氧化钠溶解在100毫升蒸馏水中。

2）试银灵指示剂：溶解0.02克试银灵（对二甲基亚苄罗丹宁）溶解在100毫升丙酮中。

3）标准硝酸银操作溶液，0.01920N：称取3.27克分析纯硝酸银溶解于蒸馏水中，并稀释至1升。此溶液以铬酸钾作指示剂，用标准氯化钠溶液标定并校正至0.01920 N。1.00毫升0.01920 N硝酸银标准溶液，相当于1毫克氰离子。

（3）测定步骤

在初步处理中如包括蒸馏，则取一定量吸收在氢氧化钠溶液中的蒸出液，不需调节pH值。如试样未经蒸馏，则用2%氢氧化钠溶液调整pH值至11以上。

将溶液稀释至250毫升，准确取出一部分溶液，加0.5毫升试银灵指示剂。

用标准的硝酸银溶液滴定，至溶液颜色从赭黄变为赭色。另做一空白试验。

（4）计算

$$\text{氰离子}(CN^-,\text{毫克/升})=\frac{(A-B)\times 1000}{\text{原水样毫升数}}\times\frac{250}{\text{取出部分}}$$

式中　A——滴定水样所用标准硝酸银溶液（毫升）；

B——滴定空白试验所用标准硝酸银溶液（毫升）。

（十四）硫酸盐的测定

天然水中大多数都含有硫酸盐，此外也可能来自工业废水的污染。硫酸根离子含量高的水，特别是同某些金属离子共同存在时，使水产生味和有缓泻作用，并能加剧金属的腐蚀。

据报导：硫酸盐含量在2000毫克/升时能产生进行性的体弱和死亡；硫酸根离子含量高于750毫克/升时，常有缓泻作用，低于600毫克/升时通常就没有作用；当水中硫酸根离子与镁离子共同存在时，作用加剧；硫酸根离子和镁离子总量超过1000毫克/升时，大多数饮用者都有腹泻现象等。实验资料表明，硫酸盐的味觉阈浓度视盐类不同而有所不同：硫酸钠为350毫克/升（相当于237毫克/升硫酸根离子）；硫酸钙为525毫克/升（相当于370毫克/升硫酸根离子）；硫酸镁为525毫克/升（相当于419毫克/升硫酸根离子）。

饮用水中硫酸盐的含量，不应超过250毫克/升。

硫酸盐的测定方法可用铬酸钡容量法。

1.原理

在酸性溶液中，铬酸钡可与硫酸盐生成硫酸钡沉淀及重铬酸。将溶液中和后，多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态，可过滤除去。然后向滤液中加入碘化钾及盐酸，即与重铬酸起氧化还原反应释出相当量的碘，再用硫代硫酸钠

标准溶液滴定，计算出硫酸盐的量。每一个硫酸盐离子，相当于3个碘原子。其反应式如下：

$$2BaCrO_4+2Na_2SO_4+4HCl\longrightarrow 2BaSO_4\downarrow+4NaCl+H_2Cr_2O_7+H_2O$$

$$H_2Cr_2O_7+6KI+12HCl\longrightarrow 2CrCl_3+3I_2+6KCl+7H_2O$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

2.试剂

（1）铬酸钡悬浮液：称取19.44克分析纯铬酸钾与24.44克分析纯氯化钡（$BaCl_2\cdot 2H_2O$），分别溶于1升蒸馏水中，加热至沸腾，将两液同时倒入3升的烧杯内，此时生成黄色铬酸钡沉淀，待沉淀物下降后，倒出上层清液，然后每次用约1升蒸馏水洗涤沉淀物，共需洗涤5次左右，最后加蒸馏水至1升，使其成悬浮液。每次使用前必须使铬酸钡悬浮液混合均匀。每5毫升铬酸钡悬浮液，可以沉淀48毫克左右的硫酸银。

（2）淀粉溶液1%：将1克可溶性淀粉用少量蒸馏水调成糊状，再用煮沸的蒸馏水稀释至100毫升。

（3）氢氧化铵溶液1:2：将100毫升化学纯浓氢氧化铵加至200毫升蒸馏水中。

（4）盐酸溶液2.5N：将104毫升化学纯浓盐酸加入蒸馏水中，并稀释至500毫升。

（5）碘化钾溶液10%：称取10克分析纯碘化钾，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。此溶液应在使用前临时配制。

（6）硫代硫酸钠标准溶液0.05000N：配制和标定，见生化需氧量的测定。

3.测定步骤

（1）取200毫升水样，置于500毫升锥形瓶中，另取200毫升蒸馏水于另一锥形瓶中作为空白试验。

（2）向各锥形瓶中加入2.5N盐酸调节水样至中性，加热煮沸后，各加5毫升铬酸钡悬浮液及1毫升盐酸溶液，再煮沸5分钟。

（3）取下锥形瓶放冷后，向每瓶内徐徐加入1:2氢氧化铵溶液，将溶液中和至石蕊试纸刚变蓝色为止。

（4）将各瓶内溶液分别移入250毫升的容量瓶内，加蒸馏水至刻度，混合均匀后过滤，弃去最初滤出的20毫升溶液。

（5）分别吸取100毫升滤液，置于250毫升的碘量瓶中，加入10毫升10%碘化钾溶液及5毫升盐酸，盖好瓶塞，并混合均匀。

（6）将瓶放在暗处静置20分钟，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入1毫升淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止。分别记录用量。

4.计算

硫酸盐（SO_4^{-2}，毫克/升）

$$=\frac{(V_2-V_1)\times 0.05000\times\frac{SO_4^{-2}}{3}\times\frac{250}{100}\times 1000}{V}$$

$$=\frac{V_2-V_1}{V}\times 4002.5$$

式中 V_1——蒸馏水空白消耗硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V_2——水样消耗硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V——最初水样体积（毫升）。

5.注意事项

过滤时，有时沉淀由于过细易通过滤纸，故应用两张滤纸过滤。

（十五）硫化物的测定

硫化氢及硫化物存在于人造纤维、硫化颜料、煤气发生站、焦化厂及炼油厂等工业废水中。在含有蛋白质的工业废水中，由于蛋白质分解亦生成硫化氢。含有硫酸盐的废水中，如发生了硫酸盐还原菌的厌气活动作用，也能使硫酸盐还原成硫化氢。硫化物是耗氧的物质，能降低水体溶解氧，抑制水生生物活动。含硫化物的水用作灌溉，能使农作物根系腐烂。生活饮用水中也不应含有硫化物。我国工业废水排放标准规定，硫化物的含量不应高于1毫克/升。

1.原理

硫化物与醋酸锌作用生成白色的硫化锌沉淀，将此沉淀物溶解于酸内，再与标准碘溶液作用，然后用标准硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘液。

$$Zn^{+2}+S^{-2}\rightleftharpoons ZnS\downarrow$$

$$Zn^{+2}+H_2S\rightleftharpoons ZnS\downarrow+2H^+$$

$$Zn^{+2}+HS^-\rightleftharpoons ZnS\downarrow+H^+$$

$$ZnS+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+H_2S$$

$$H_2S+I_2\rightleftharpoons 2HI+S\downarrow$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\rightleftharpoons 2NaI+Na_2S_4O_6$$

2.试剂

（1）盐酸溶液1:9。

（2）醋酸锌溶液：称取20克分析纯醋酸锌[$Zn(C_2H_3O_2)_2\cdot 2H_2O$]溶于少量蒸馏水中，再用蒸馏水稀释至100毫升。

（3）标准硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)溶液0.01000N：称取2.48克分析纯硫代硫酸钠溶解于煮沸冷却后的蒸馏水中，并以同样蒸馏水稀释至1升，贮于棕色瓶中。用标准

重铬酸钾溶液标定。标定方法，见生化需氧量的测定。最后校正至0.01000N或用其实测浓度。

（4）标准碘溶液0.01000N：称取1.270克分析纯碘，加于预先制备好的碘化钾溶液（10克纯净碘化钾溶于50毫升蒸馏水中），当全部碘溶解后，移入一升的容量瓶内（棕色），加蒸馏水稀释至刻度。碘液的浓度用标准硫代硫酸钠溶液标定：取20毫升碘液，放于250毫升的碘瓶中，加蒸馏水50毫升、1:9盐酸5毫升，以0.01000N标准硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色时，加淀粉溶液作指示剂，继续滴定至蓝色完全消失为止，并记录用量。计算出10毫升碘液相当于标准硫代硫酸钠溶液的毫升数。

（5）淀粉溶液：称取1克淀粉，先溶于少许蒸馏水中，再加煮沸蒸馏水稀释至100毫升。

3.测定步骤

（1）用移液管吸取100毫升水样，放于500毫升的烧杯中，并加入5毫升醋酸锌溶液（必须过量），静置，过滤沉淀，并用蒸馏水洗涤烧杯和滤纸3～4次。

（2）将带有沉淀的滤纸放于锥形瓶中，用玻璃棒捣碎滤纸，并加入50毫升蒸馏水及10毫升碘液，再加入5毫升1:9盐酸，静置5分钟，以0.01000N硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，再加淀粉溶液1毫升为指示剂，继续滴定至蓝色完全消失。

4.计算

$$\text{硫化物}(S^{-2},\text{毫克/升})=\frac{(a-b)\times N\times 16\times 1000}{V}$$

式中 a ——10毫升碘液相当0.01000N硫代硫酸钠标准液毫升数；

b ——滴定水样时消耗硫代硫酸钠标准液（毫升）；

N ——硫代硫酸钠的当量浓度；

16——硫的当量；

V ——水样体积（毫升）。

5.注意事项

（1）本法测得结果为硫化氢、硫氢化物（HS^-）以及硫化物的总含量。

（2）硫氰化物之含量不超过120毫克/升时，氰化物含量不超过50毫克/升，对测定不发生干扰。硫醇在醋酸锌内不发生沉淀，但如果含量大于40毫克/升时，测得结果会有偏差。

（3）如果在污水内，除了硫化氢及硫化物消耗碘外没有其他物质，或者其它物质的含量很小，可以略而不计时，测定硫化氢及硫化物可以采用直接滴定法。先用1:9盐酸酸化水样，然后加入一定过量的碘液，再用0.05000N硫代硫酸钠标准溶液滴定析出碘。

（4）由于水中的硫化物很不稳定，易分解成硫化氢逸出。所以在采集测定硫化物用的水样时，应在每100毫升水样中加入0.5毫升20%醋酸锌溶液和适量的4%氢氧化钠，使pH值在9～10之间。

（十六）总铬的测定

铬常以铬盐和铬酸形式存在于许多工业废水中，如电镀工厂、机器制造厂、车床制造厂、汽车制造厂、飞机制造厂、纺织工业的染色厂、铬鞣皮革厂、生产重铬酸盐和铬矾的化学工厂等排出的生产废水中都含有铬。

天然水中的铬，来自地层含铬矿藏的溶蚀，或受上述工业废水的污染。铬酸盐有色，少量铬能使水体色度增加，多量铬则有毒。我国生活饮用水卫生规程规定，水中六价铬的

含量不超过0.05毫克/升。

1.原理

在水样中加入过硫酸铵，把铬盐都氧化成六价铬之后，再加入硫酸亚铁盐将所有六价铬还原为三价铬。用高锰酸钾标准溶液氧化滴定过量的硫酸亚铁盐，其反应如下：

$$Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O\longrightarrow 2H_2CrO_4+3(NH_4)_2SO_4+6H_2SO_4$$

$$2H_2CrO_4+6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+6H_2SO_4\longrightarrow Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+8H_2O+6(NH_4)_2SO_4$$

$$2KMnO_4+10Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+8H_2SO_4\longrightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+5Fe_2(SO_4)_3+10(NH_4)_2SO_4+8H_2O$$

2.试剂

（1）硫酸（1:3）：将200毫升比重为1.84的浓硫酸，小心地加入600毫升蒸馏水中。

（2）硝酸（1:1）：取500毫升比重为1.4的浓硝酸，加入500毫升蒸馏水中。

（3）硝酸银溶液：称取2.8克分析纯硝酸银，溶解于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（4）过硫酸铵$(NH_4)_2S_2O_8$分析纯。

（5）硫酸亚铁铵$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$溶液0.1000N：称取39.20克分析纯硫酸亚铁铵溶解于蒸馏水，加20毫升比重为1.84的硫酸，再用蒸馏水稀释至1升，用0.1000N高锰酸钾标定。

标定方法：取20毫升硫酸亚铁铵溶液放于300毫升的锥形瓶内，加入1:3硫酸5毫升，并加入50毫升蒸馏水，用0.1000N高锰酸钾滴定至淡红色即为终点。记录高锰酸钾消耗数量。

（6）高锰酸钾溶液0.1000N：称取3.16克分析纯高锰

酸钾，溶解于1升蒸馏水中，用0.1000N草酸钠溶液标定。

标定方法：用滴定管取20毫升0.1000N草酸钠于300毫升的锥形瓶内，加入1:3硫酸5毫升，用0.1000N高锰酸钾溶液滴至淡红色。高锰酸钾的浓度按下式计算：

$$N=\frac{20\times0.1000}{V}$$

式中 V——滴定时所消耗的高锰酸钾溶液（毫升）；

N——高锰酸钾溶液的当量浓度。

然后校正浓度至0.1000N或用其实测当量浓度。

3.测定步骤

如果水样有颜色时，应予以处理：取200毫升水样，加5毫升浓硝酸，加热煮沸到体积为15～20毫升，再加5毫升浓硝酸、5毫升浓硫酸，加热至冒大量白烟。此时水样若仍不清澈，可再加10毫升浓硝酸，加热至有三氧化硫白烟，然后再稀释至200毫升。取处理水样100毫升于500毫升的锥形瓶内，并加蒸馏水100毫升，同时再加入3毫升1:1硝酸、0.2毫升硝酸银溶液（每含铬10毫克应加硝酸银溶液1毫升）及约0.5克过硫酸铵，随后加热至沸腾后继续煮沸10分钟，使水样中的三价铬完全氧化为六价铬。此时溶液转为黄色。待溶液冷却至室温时，从滴定管中加入0.1000N的硫酸亚铁铵溶液20毫升，使溶液由黄色转变为淡绿色（如果仍呈黄色，应多加几毫升），然后用0.1000N的高锰酸钾溶液滴定过量的硫酸亚铁铵溶液使其转变为淡红色即为终点。在另一锥形瓶内作空白试验，其步骤与测定水样相同。

4.计算

$$\text{铬（毫克/升）}=\frac{(a-b)N\times17.3\times1000}{V}$$

式中 a——空白试验所消耗高锰酸钾溶液（毫升）；

b——滴定水样时消耗0.1N高锰酸钾溶液(毫升)；

N——高锰酸钾溶液的当量浓度；

V——水样体积（毫升）。

5.注意事项

（1）如水样中有锰存在时，在滴定前，必须先加7%尿素10毫升，再滴加1%亚硝酸钠至红色消失，然后再加入硫酸亚铁铵溶液。尿素溶液一次配制不得超过2日之用量。

（2）滴加亚硝酸钠（$NaNO_2$）溶液数量应注意控制至红色接近消失即可（1～3滴）。尿素可在加亚硝酸钠前加入，以防过剩的亚硝酸钠对铬酸起还原作用。

（3）当硝酸银存在时，过剩之过硫酸铵在剧烈煮沸5分钟后即全部分解。煮沸不超过30分钟对试验无影响，煮沸时间过长会使铬酸部分分解。当无硝酸银存在时，过硫酸铵之分解即不正常。

（4）硫酸亚铁铵要经常标定。

（十七）溶解氧的测定

溶解于水中的氧称为溶解氧。水中溶解氧的含量与空气中氧的分压、大气压力及水的温度有密切关系。表2-3为在760毫米汞柱大气压力下空气中含氧20.9%时，氧在淡水内的溶解度。

如果大气压力改变，可以按照下面公式计算溶解氧的含量：

$$S' = S \times \frac{P}{760}$$

式中 S'——大气压力在P毫米汞柱时氧的溶解度；

S——大气压力在760毫米汞柱时氧的溶解度；

P——试验时的大气压力（P毫米汞柱）。

溶解氧与水温的关系　　表 2-3

温度（℃）	溶解氧（毫克/升）	温度（℃）	溶解氧（毫克/升）	温度（℃）	溶解氧（毫克/升）
0	14.62	15	10.15	30	7.63
1	14.23	16	9.95	31	7.5
2	13.84	17	9.74	32	7.4
3	13.48	18	9.54	33	7.3
4	13.13	19	9.35	34	7.2
5	12.80	20	9.17	35	7.1
6	12.48	21	8.99	36	7.0
7	12.17	22	8.83	37	6.9
8	11.87	23	8.68	38	6.8
9	11.59	24	8.53	39	6.7
10	11.33	25	8.38	40	6.6
11	11.08	26	8.22		
12	10.83	27	8.07		
13	10.60	28	7.92		
14	10.37	29	7.77		

清洁的地面水在正常情况时，所含溶解氧接近饱和状态。但水中含藻类时，由于光合作用而放出氧，就可能使水中含过饱和的溶解氧。溶解氧在海水中含量约为淡水的80%左右。

当水体受污染时，由于污染质氧化耗氧，水中所含溶解氧逐渐减少。当氧化作用进行得很快而水体不能从空气中吸收足够的氧来补充氧的消耗时，水体的溶解氧则不断减少，甚至接近于零。在这种情况下，厌气菌便繁殖并活跃起来，水中有机污染质发生腐败作用，会使水体发生臭味。

溶解氧的测定对水体自净作用的研究有极重要的关系。在一条流动的河流中，取不同地点的水样来测定溶解氧，可以帮助了解该水体在不同地点进行自净作用的速度。

溶解氧对于水生动物如鱼类等的生存有密切关系。许多鱼类在水中含溶解氧低于3～4毫克/升时就不易生存，可能发生窒息而死亡。

湖水和塘水不流动或流动很小时，溶解氧含量与水层的深度成反比。地下水往往含有少量溶解氧，主要原因是地下水在泥土中渗透时与土壤中有机物起氧化作用，而消耗了水中的溶解氧。

1.原理

水中溶解氧的测定，是根据碘量法中的氧化与还原反应。

在水样中加入硫酸锰（或氯化锰）及碱性碘化钾溶液，使生成氢氧化锰沉淀。此时氢氧化锰性质极不稳定，迅速与水中溶解氧化合生成锰酸锰。

$$4MnSO_4+8NaOH\longrightarrow 4Mn(OH)_2\downarrow+4Na_2SO_4$$

$$2Mn(OH)_2\downarrow+O_2\longrightarrow 2H_2MnO_3\downarrow$$

$$2H_2MnO_3+2Mn(OH)_2\longrightarrow 2MnMnO_3\downarrow+4H_2O$$

（棕色沉淀，溶解氧越多颜色越深）

加入浓硫酸，使已经化合的溶解氧（以$MnMnO_3$的形式存在着）与溶液中所加入的碘化钾起氧化作用而析出碘，溶解氧越多析出的碘也越多，溶液的颜色也就越深。

$$4KI+2H_2SO_4\longrightarrow 4HI+2K_2SO_4$$

$$2MnMnO_3+4H_2SO_4+4HI\longrightarrow 4MnSO_4+2I_2+6H_2O$$

最后用移液管取一定量反应完毕的水样，以淀粉作指示剂用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算出水样中溶解氧的含量。

$$4Na_2S_2O_3+2I_2\longrightarrow 2Na_2S_4O_6+4NaI$$

2.试剂

（1）浓硫酸：分析纯，比重为1.84。

（2）硫酸锰溶液：溶解480克分析纯硫酸锰（$MnSO_4$、$4H_2O$）或400克氯化锰（$MnCl_2$、$2H_2O$）于蒸馏水中，过滤后稀释成1升（配成的溶液与碘化钾及硫酸作用应不会生成游离碘）。

（3）碱性碘化钾溶液：溶解500克分析纯氢氧化钠于300～400毫升蒸馏水中（如氢氧化钠表面吸收二氧化碳生成了碳酸钠，此时有沉淀生成，可过滤除去）。另外再溶解150克碘化钾或135克碘化钠于200毫升蒸馏水中。然后将两液合并，并加蒸馏水稀释至1升。

（4）淀粉溶液：称取可溶性淀粉2克置于300毫升的烧杯中，加入少量蒸馏水用玻璃棒调成糊状后，加煮沸的蒸馏水约200毫升，冷却后再加入0.25克水杨酸或0.8克氯化锌以防止其分解变质。

（5）硫代硫酸钠标准溶液0.02500N：溶解6.2克分析纯的硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$）于煮沸放冷的蒸馏水中，加入0.2克无水碳酸钠，然后移入1升的容量瓶中，并加蒸馏水至刻度。为防止分解，可加入氯仿数毫升。储于棕色瓶内。用前按下法标定：

1）重铬酸钾标准溶液0.02500N：精确称取在105～110°C烘箱干燥的分析纯重铬酸钾1.2258克，溶于蒸馏水中，然后移入1升的容量瓶里．稀释至刻度。

2）用0.02500N重铬酸钾标准溶液，标定硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度。在250毫升的锥形瓶内，加入1克左右固体碘化钾及50毫升蒸馏水，用滴定管加入15毫升0.02500N的重铬酸钾标准溶液及5毫升6 N硫酸，此时生成

下列反应：

$$K_2Cr_2O_7+6KI+7H_2SO_4 \longrightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3+7H_2O+3I_2$$

在暗处静置5分钟后，用滴定管加入硫代硫酸钠溶液，至溶液变成浅黄色时加入1毫升淀粉溶液，并继续滴定至蓝色刚褪去为止。记录用量。当终点到达蓝色褪去后，此时溶液因含有三价铬离子应呈浅绿色。标定应同时进行三个平行样品，求出硫代硫酸钠溶液的标准浓度，并校准成0.02500N。

3.测定步骤

（1）取样，将如图2-11的取样装置投入水体中，待到达所需要的深度时停止下沉，此时水样进入样瓶并赶出空气至大瓶中，待水样进入大瓶并赶出大瓶的空气直至大瓶不再存有空气为止（即水面不再冒气泡）。取出取样装置，将样瓶取下，迅速用玻璃塞盖紧。

（2）取下瓶塞，用移液管插入瓶内液面以下，加入1毫升硫酸锰溶液。

（3）按（2）法加入3毫升碱性碘化钾溶液。

（4）盖紧瓶塞，把样瓶颠倒摇动，使其充分混合，此时溶液有沉淀物生成。

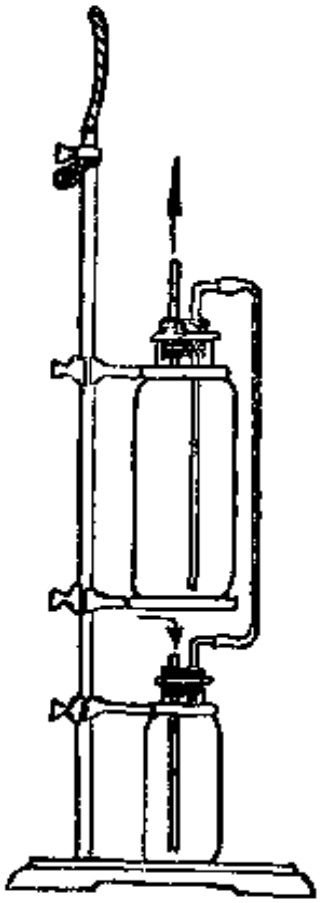


图 2-11 测定水中溶解氧的取样装置

（5）待沉淀物下降至半途，再颠倒摇动混合一次，静置数分钟，使沉淀物重新下降至半途。

（6）用移液管沿瓶口插入液面下加入1毫升浓硫酸，盖紧瓶塞，颠倒摇动使其混合，待沉淀物全部溶解后，于暗处静置5分钟。

（7）用移液管取出100毫升静置后的水样，放于250毫升的碘瓶内，用0.02500N的硫代硫酸钠标准溶液滴定，至溶液颜色变为浅黄色时，加入1毫升淀粉溶液，继续滴定至蓝色恰好褪去为止。记录用量（用量以V表示）。

4.计算

$$\text{溶解氧}(O_2，\text{毫克/升}) = \frac{V \times 0.02500 \times 8 \times 1000}{100}$$

$$\text{溶解氧（饱和\%）} = \frac{\text{测得的溶解氧（毫克/升）}}{\text{测定温度和大气压力时水中饱和溶解氧(毫克/升)}} \times 100\%$$

5.注意事项

用硫代硫酸钠标准溶液滴定水样时，如到达终点后溶液蓝色在30秒钟内没有返回，这是正常现象。如到达终点后蓝色立刻返回，说明水中可能含有亚硝酸盐，因$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O + 2NO + I_2$。此时可在用浓硫酸溶解沉淀物之前，在水样瓶中加入数滴5%叠氮化钠溶液，也可在配制碱性碘化钾溶液时，1%叠氮化钠与碱性碘化钾同时加入，消除亚硝酸盐的干扰。其作用如下：

$$2NaN_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HN_3 + Na_2SO_4$$

$$HNO_2 + HN_3 \longrightarrow H_2O + N_2 + N_2O$$

（十八）耗氧量的测定

在一定条件下水中被高锰酸钾氧化的污染质，以氧的

毫克/升表示，称为耗氧量。

高锰酸钾溶液的浓度、反应液的酸度、反应时间和温度等，对氧化污染质的程度有影响，不同反应条件所得耗氧量的结果也不一样。所以高锰酸钾耗氧量，是在一定条件下水中污染质被氧化时的耗氧结果。

高锰酸钾耗氧量的测定手续，较化学需氧量和生化需氧量为简单，在一定程度上可用以说明水受污染的轻重，因此在水质分析中经常采用。

用高锰酸钾法测定水的耗氧量时，如在酸性溶液中进行反应，水中所含的氯离子不能超过300毫克/升，否则应在碱性溶液中进行。若在酸性溶液中进行，将发生下列反应：

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 5Cl_2$$

由于部分的高锰酸钾与氯离子发生了反应，所得耗氧量的结果将偏高，而产生误差。

1.酸性高锰酸钾法

（1）原理

水中耗氧量的测定，是根据高锰酸钾法的氧化与还原反应。

高锰酸钾在酸性溶液中的氧化作用，按照下列反应式进行：

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

水样中的污染质被高锰酸钾氧化后，过量的高锰酸钾可加入草酸予以还原：

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{-2} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

而过量的草酸还可用高锰酸钾反滴滴定。

（2）试剂

1）高锰酸钾溶液，约0.01N：溶解0.32克分析纯高锰

酸钾于蒸馏水中，煮沸，放在沸水浴上保持一小时，冷却后移入容量瓶，并稀释至1升，放置过夜。然后用玻璃过滤坩埚或石棉坩埚过滤，除去二氧化锰。在放置过程中溶液应贮于棕色试剂瓶中，以避免发生分解而生成二氧化锰沉淀。在测定耗氧量时，要同时标定此溶液的浓度。

2）硫酸溶液：加1体积浓硫酸于3体积蒸馏水中，再滴加上述高锰酸钾溶液至硫酸溶液成为浅红色，煮沸半小时。如浅红色消失，再滴加高锰酸钾溶液至保持浅红色为止。

3）草酸钠标准溶液0.01000N：称取0.6705克分析纯草酸钠在105～110°C下烘至恒重放于烧杯中，加蒸馏水溶解，并加入25毫升硫酸溶液（试剂2），然后移入1升的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。

（3）测定步骤

测定未受严重污染的湖、河水耗氧量时，水样可以不加稀释。但测定污水或工业废水的耗氧量时，一般都要预先经过稀释，以便在测定时所取的水样不小于10毫升。稀释步骤如下：

1）先加25～30毫升蒸馏水于100～250毫升的容量瓶中，加入10～20毫升水样，再加蒸馏水至刻度，盖紧瓶塞并充分混合。当分析耗氧量很高的水样时，这样的稀释需要重复几次。

2）加75毫升蒸馏水于250毫升的锥形瓶中，再加入5毫升硫酸溶液（试剂2）和10毫升高锰酸钾溶液，最后加稀释好的水样10毫升，然后将锥形瓶放在沸腾的水浴上加热30分钟取下，加10毫升草酸钠标准溶液，并乘溶液热时立刻用高锰酸钾溶液滴定至呈浅红色为止（设滴入体积为V_1毫

升）。

3）高锰酸钾溶液的标定，可在同一锥形瓶中进行。当上述滴定完毕以后，再加10毫升0.01000N草酸钠溶液，重新用高锰酸钾溶液滴定至溶液呈浅红色，记录相当于10毫升0.01000N草酸钠溶液的高锰酸钾溶液毫升数（设相当高锰酸钾溶液的体积为V'毫升）。

如水样中含有多量的悬浮物时，应测定滤过的及未滤过的水样耗氧量。在用滤纸过滤时，应弃去开始时的部分滤液，取以后的滤液作为测定耗氧量之用。

（4）计算

耗氧量(O_2，毫克/升)=

$$\frac{[(10+V_1)\times K-10]\times 0.01000\times 8\times 1000}{V_2}$$

注：

测定时若用蒸馏水稀释水样，因一般蒸馏水中常含有若干可以被氧化的物质，因此需用同样方法将蒸馏水加以滴定。设取100毫升蒸馏水按上述步骤测定时，如高锰酸钾溶液滴入量为V_0毫升，应从水样测定结果中扣除蒸馏水耗氧，此时可按下式计算：

耗氧量(O_2，毫克/升)=

$$\frac{\{[(10+V)\times K-10]-[(10+V_0)\times K-10]\times C\}\times 0.01000\times 8\times 1000}{V_2}$$

式中 C——表示测定时稀释水样中所含蒸馏水的比例，如10毫升水样加90毫升蒸馏水稀释测定时则$C=0.9$；

K——高锰酸钾溶液的校正系数，$K=\frac{10}{V'}$；

V_2——水样体积(毫升)。

（5）注意事项

1）耗氧量的测定，是在一定反应条件下的试验结果，所以反应液中试剂的用量，加入试剂的次序，加热的时间等都必须保持一致，才能得到可比较的结果。

2）水样的稀释倍数和所取水样的体积，要求在测定中用高锰酸钾溶液返滴定时所消耗的高锰酸钾量在4～6毫升之间，消耗量过大或过小，都应重新稀释或重新取样。稀释水和水样体积之和应保持为85毫升。

3）在加热过程中，溶液颜色应保持红色，如红色很浅或全部褪去，说明水样太浓，高锰酸钾量不够，应将水样重新稀释后再作测定。

2.碱性高锰酸钾法

（1）原理

在碱性溶液中，高锰酸钾的氧化作用按下式进行：

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

然后用酸化过的草酸钠把过量的高锰酸钾及生成的二氧化锰还原。

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{-2} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{+2} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

$$MnO_2 + C_2O_4^{-2} + 4H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

虽然在碱性溶液中，有机物的氧化较在酸性溶液中需要较多的高锰酸钾（因高锰酸钾只还原到二氧化锰），但两个方法的结果还是相同的。因为生成的二氧化锰在以后酸性溶液中与草酸钠反应，又还原到二价锰。

（2）试剂

1）、2）、3）试剂：同酸性高锰酸钾法

4）氢氧化钠溶液：溶解50克分析纯氢氧化钠于100毫升蒸馏水中。

（3）测定步骤

先将75毫升蒸馏水放于250毫升的锥形瓶中，然后再加入0.5毫升氢氧化钠溶液、10毫升高锰酸钾溶液及10毫升适当稀释的水样，将锥形瓶放于煮沸水浴上加热30分钟取下冷至

60°C，加5毫升硫酸及10毫升0.01000N草酸钠溶液，再用高锰酸钾溶液反滴至溶液呈浅红色为止。

分析结果计算方法与酸性高锰酸钾法相同。

注意事项同酸性高锰酸钾法。

（十九）化学需氧量的测定

在一定条件下，水中能被重铬酸钾氧化的污染质以氧的毫克/升表示，称为化学需氧量，简写为COD。

化学需氧量和高锰酸钾耗氧量都属于条件性的试验结果。在测定所采用的反应条件下，水中还原性无机物和低分子量的直链化合物大部分都能被重铬酸钾氧化。工业废水中如含有抑制生物活动的有毒物，在进行生化需氧量测定有困难时，常用化学需氧量评价水质的污染程度。

1.原理

水中化学需氧量的测定，是根据重铬酸钾法的氧化还原反应。用重铬酸钾作氧化剂。

在酸性溶液中，重铬酸钾的氧化作用按下列反应式进行：

$$Cr_2O_7^{-2}+14H^++6e\rightarrow 2Cr^{+3}+7H_2O$$

加硫酸银作为催化剂，促进不易氧化的直链烃被氧化。过量的重铬酸钾用试亚铁灵（Ferroin）作指示剂用标准硫酸亚铁铵或硫酸亚铁滴定。

$$Cr_2O_7^{-2}+14H^++6Fe^{+2}\rightarrow 6Fe^{+3}+2Cr^{+3}+7H_2O$$

2.试剂

（1）浓硫酸，分析纯。

（2）结晶硫酸银，分析纯，保存于暗处。

（3）试亚铁灵指示剂：溶解1.485克菲那索罗林（1，10-Phenanthroline）与0.695克硫酸亚铁（$FeSO_4\cdot 7H_2O$）

于蒸馏水中，并稀释到100毫升。

（4）标准重铬酸钾溶液，0.2500N：将预先在105～110°C下烘至恒重的分析纯重铬酸钾12.258克，溶解于蒸馏水中。然后移入一升的容量瓶中，并稀释到刻度。

（5）标准硫酸亚铁铵溶液0.2500N：溶解98克分析纯硫酸亚铁铵于蒸馏水中，加20毫升浓硫酸，待冷却后移入1升的容量瓶中，并稀释至刻度。再用标准重铬酸钾标定，并校正至0.2500N。标定手续如下：

加25毫升（0.2500N）标准重铬酸钾溶液于500毫升的锥形瓶中，用蒸馏水稀释至250毫升，再加20毫升浓硫酸，放冷后加2～3滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准液滴定至溶液颜色由蓝绿刚变到红蓝为止。记录所消耗的体积毫升数，用V表示。则，硫酸亚铁铵的当量浓度$=\frac{25\times0.2500}{V}$（N）



图 2-12 COD 装置

3.测定步骤

（1）准确量取50毫升水样（原水样太浓可用蒸馏水进行适当稀释）装于如图2-12的烧瓶中，再准确加入25毫升标准重铬酸钾溶液，和75毫升浓硫酸（缓慢地加，每次加少许后都要摇动混合），再加1克硫酸银，和几颗玻璃珠或几块浮石，以防加热时爆溅。

（2）接上回返冷凝管，加热煮沸2小时，冷却后将瓶中溶液倒入500毫升的锥形瓶中，用蒸馏水洗烧瓶和冷凝管4～5次，洗涤液并入锥形瓶中。

（3）将锥形瓶中的溶液用蒸馏水稀释至约350毫升，加2～3滴试亚铁灵作为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定过量的未起反应的重铬酸钾至溶液由蓝绿变到红蓝为止（水样经反应后的pH值，即使经稀释后也较滴定标准溶液的pH值为高，因此它的终点变化常不如滴定标准溶液时容易观察）。

（4）按照同一手续进行空白试验，即取蒸馏水代替水样，其它操作步骤均与测定水样相同。

4.计算

$$\text{化学需氧量(COD)(毫克/升)}=\frac{(a-b)\times N}{V}\times 8\times 1000$$

式中 a——硫酸亚铁铵标准溶液滴定空白试验时所用的毫升数；

b——硫酸亚铁铵标准溶液滴定水样时所用的毫升数；

N——硫酸亚铁铵标准溶液的当量浓度(0.2500N)；

V——水样体积毫升数；

8——氧的当量。

5.注意事项

（1）化学需氧量的测定与高锰酸钾耗氧量一样，也是在一定反应条件下的试验结果，所以向水样及空白试验中加各种试剂时，都应按照同样次序进行。

（2）用此法测定需氧量时，如有机物属于直链化合物，并用硫酸银作催化剂时，85～95%的直链化合物能被氧化。但苯环和杂环化合物如苯、甲苯、吡啶等，则不被氧化。

（3）在加热过程中，如溶液由黄色变为绿色，说明水

样太浓，需氧量太高，重铬酸钾量不够，应将水样重新稀释后再作测定。

（二十）生化需氧量的测定

生化需氧量是指水被有机物污染时，由于微生物的作用，有机物发生生物化学过程，在有溶氧情况下氧化一升污水中所含全部可生化的有机物所需要的氧量，称为生化需氧量，简称为 BOD。

在生化过程中，水中所含的溶解氧渐渐减少，当氧化作用进行得很快而水体从空气中吸收的氧（或称复氧）不能补充其消耗时，水体的溶解氧就不断减少，最后甚至完全消失，在这种情况下厌气菌开始繁殖并活跃，水中有机物发生腐败使水体恶化变质。

生化过程一般可分为两个阶段，第一阶段为碳化阶段，即含碳有机物（一般指碳水化合物）完成生化的阶段，在20°C下约需20天。第二阶段为硝化阶段，即含氮化合物（一般指蛋白质类化合物）完成生化的阶段。硝化作用较慢，复氧速度等于或大于耗氧速度。此阶段一般不予注意。但目前水体都受不同程度的工业废水污染，有些工业废水有毒，排入水体后在未稀释到一定程度时，对生物繁殖有抑制作用。这时在测定生化需氧量时，可以看出不同稀释倍数的生化需氧量值不同。稀释倍数越大，生化需氧量越高。所以测定含毒污水时，必须注意对毒物的稀释倍数。一般达到最大的生化需氧量时，可以认为水中毒物已被稀释到没有抑制生化过程的程度。如已知水中毒物的种类和数量，也可参考地面水有毒物允许含量标准进行稀释。

生化过程进行完全需要很长时间，目前都以五天的生化需氧量（BOD_5）作为检验指标。这是因为对于一般污水经

过五天生化过程，碳化已进行大半，硝化也已开始，大量吸氧阶段已经过去。用 BOD_5 作为评价水质的标准、长期以来为国内外一致采用。

1.原理

测定污水的五天生化需氧量（BOD_5）与溶解氧一样，都是应用碘量法的氧化还原作用。将污水样适当稀释，使其中含有足够的溶解氧，能满足五天生化需氧量的要求。先测定稀释污水的当天溶解氧量，将另一瓶同样稀释的污水，在20°C培养箱中培养五天，测定其五天后的溶解氧量，该两次溶解氧量之差，即等于五天的生化需氧量。反应过程与溶解氧完全相同。

在测当天溶解氧时，如发现锰酸锰沉淀，颜色呈浅黄甚至变白，说明溶解氧不够，稀释倍数太小，应重新加大稀释倍数。

2.试剂

（1）稀释水：作为生化需氧量的稀释水应具备以下条件：

1）含有微生物繁殖所需要的营养盐。

2）含有发生生化过程的微生物。一般受生活污水污染或未经高温过程及含毒量不高的工业废水中都含有此类微生物。否则应在稀释水中加一些生活污水，作为微生物的接种。

3）适当的 pH 值，使生化过程得以顺利进行。

4）稀释水五天生化需氧量不大于0.2毫克/升。稀释水的配制方法：在一升蒸馏水中加入下列盐类各 1 毫升，作为生物的营养盐和pH值调节剂，并利用水射器进行充分曝气，使水中溶解氧含量接近饱和。各种营养盐和缓冲剂的配制如下：

硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）溶液：称22.5克化学纯硫酸镁溶于蒸馏水中，移入容量瓶并稀释至1升。

氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液：称0.25克化学纯氯化铁溶于蒸馏水中，移入容量瓶并稀释至1升。

氯化钙（$CaCl_2$）溶液：称27.5克化学纯氯化钙溶于蒸馏水中，移入容量瓶并稀释至1升。

磷酸盐缓冲溶液：称8.5克磷酸二氢钾、21.75克磷酸氢二钾、33.4克磷酸氢二钠和1.7克氯化铵溶于蒸馏水，移入容量瓶并稀释至1升。此溶液的pH值约为7.2。

用蒸馏水配成的稀释水中，有时因为用了金属冷凝器而使水中含有铜和铅，稀释水中铜和铅的含量分别不能超过0.5毫克/升，否则会抑制微生物的生长。其pH值应在7.2～8.0之间。

（2）硫酸，硫酸锰或氯化锰溶液，碱性碘化钾溶液，重铬酸钾标准溶液，硫代硫酸钠标准溶液，淀粉溶液等的配制，都与溶解氧测定中所用的试剂相同。

3.污水瓶

专用于测生化需氧量的污水瓶，体积约300毫升，其形状如图2-13，磨口玻璃瓶塞必须严密，不能漏气。玻璃应为优质硬玻璃，污水瓶口上有一盛水的小皿，当塞上瓶塞后，小皿中盛水保持水封，使空气不致进入水中。



图 2-13　污水瓶

4.测定步骤

根据排放情况，取摇匀后的污水或摇匀静置1～2小时

的污水水样，用稀释水稀释。稀释的倍数根据几次试验后确定。但为了有个大概数字，可先假定生化需氧量是耗氧量的几倍，然后再求稀释倍数。例如耗氧量为200毫克/升，假定五天生化需氧量是耗氧量的0.8～1.2倍，则生化需氧量约在160～240毫克/升之间。稀释水中20°C饱和溶解氧含量约为9毫克/升，一般约在8毫克/升左右。经过五天培养后，为使测定结果比较正确，要求水中剩余的溶解氧还有约一半即4毫克/升左右，也就是经过稀释以后的污水，其五天生化需氧量约为4毫克/升。如上假定原污水的五天生化需氧量为160～240毫克/升，则稀释倍数应为$\frac{160}{4}$～$\frac{240}{4}$，即40～60倍。这个倍数还仅是初步估计，要掌握恰当的稀释倍数，还需对一种污水经过一段时期的试验才能确定。试验时一般作三个不同稀释倍数，取平均结果作为测定值。

稀释步骤：在一升容量瓶中，用虹吸管注入稀释水至半满，然后用移液管精确加入适量污水，移液管的尖端应插入稀释水液面下，再加稀释水至标线，塞紧瓶塞摇匀。如要求稀释几十至几百倍，则这样的稀释手续需要重复几次。按照估计污水的生化需氧程度，稀释三个不同倍数，如30、40、50倍。把稀释好的污水及未加污水的空白试验稀释水，用虹吸法注入污水瓶中直到瓶口。每种稀释倍数和空白稀释水各加两瓶。用虹吸法是为了减少空气泡进入水中。如已有气泡进入，可用瓶塞轻轻敲击瓶壁使气泡上升除去。每两瓶中，一瓶用来测定当天的溶解氧量，另一瓶放在20°C培养箱中培养五天，测定五天后的溶解氧量。

溶解氧的测定与前节溶解氧测定步骤相同。

5.计算

生化需氧量（O_2，毫克/升）

$$=\frac{[(V_0\times N-V_5\times N)-(V_0'\times N-V_5'\times N)]\times 8\times 1000}{100}\times a$$

式中 V_0——测定当天稀释污水溶解氧时，所消耗的标准硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V_5——测定五天后稀释污水溶解氧时，所消耗的标准硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V_0'——测定当天空白试验稀释水溶解氧时，所消耗的标准硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V_5'——测定五天后空白试验稀释水溶解氧时，所消耗的标准硫代硫酸钠溶液（毫升）；

N——为硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度，即0.02500N；

8——氧的当量；

a——为稀释倍数；

100——测定溶解氧时所取稀释水样（毫升）。

6.注意事项

（1）稀释水温度应在20°C，冬季低于20°C时应预热，夏季高于20°C时应冷却。

（2）水样培养时，应注意水封口经常保持有水，培养箱温度要求保持在20±1°C。

（3）水样中若含有游离酸或碱，应预先中和，再进行稀释培养。可用麝香草酚蓝作指示剂，预先用盐酸或碳酸钠中和。

（4）如水样中含有游离氯大于0.1毫克/升，应加亚硫酸钠或硫代硫酸钠还原除去。其用量可先取100毫升污水于碘瓶中，加入1毫升1%硫酸，1毫升10%碘化钾溶液，摇

动均匀，此时碘被游离，再用标准硫代硫酸钠溶液或亚硫酸钠溶液滴定。用淀粉溶液作指示剂。其反应如下：

$$Cl_2+2KI\rightarrow 2KCl+I_2$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\rightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

根据100毫升污水，所需要的硫代硫酸钠或亚硫酸钠溶液量，再在所需稀释用的污水中，计算并加入应该加入的硫代硫酸钠或亚硫酸钠溶液量。

（5）水样中含有亚硝酸盐（以NO_2^-计）大于0.1毫克/升时，将影响滴定结果，应予除去。除去方法与测定溶解氧时消除亚硝酸盐干扰的方法相同，即在用浓硫酸溶解沉淀之前，在水样瓶中加入数滴叠氮化钠溶液，也可在配制碱性碘化钾溶液时，加入1%叠氮化钠，与碱性碘化钾同时加入。

（6）如水样中含有亚铁盐，则每1毫克Fe^{+2}要降低0.14毫克溶解氧$\left(2FeO+\frac{1}{2}O_2\rightarrow Fe_2O_3,\ \frac{8}{55.8}=0.14\right)$应加高锰酸钾氧化除去干扰，多余的高锰酸钾加草酸除去。如含有多量Fe^{+2}时，高锰酸钾氧化不易完全，加草酸除去多余高锰酸钾时，由于铁盐存在，在光亮处作用很慢，有时需要数小时，宜在暗处。此时也可加入40%的氟化钾溶液2毫升与铁络合。$Fe^{+2}+6F^-\rightarrow[FeF_6]^{-4}$ $[FeF_6]^{-4}$是稳定络合物，可去除Fe^{+2}的干扰。

（二十一）挥发酚的测定

酚是芳香烃的衍生物。在芳香核上含有羟基（-OH）的化合物称为酚类化合物或酚。根据羟基数目多少可分为单元酚，二元酚，多元酚。芳香核上有一个羟基的称单元酚，如苯酚、甲酚（邻甲酚、对甲酚、间甲酚）二甲酚（2.4二甲酚、3.5二甲酚），α-萘酚，β-萘酚。芳香核上有二个羟基

称二元酚，如邻苯二酚，间苯二酚，对苯二酚。芳香核上有三个以上羟基的称多元酚。如：均苯三酚又名间苯三酚、连苯三酚等。

酚又分为挥发酚和不挥发酚两种。能与水蒸汽一起挥发的酚称挥发酚；不能与水蒸汽一起挥发的酚称不挥发酚。

水中的酚主要来自工业废水的污染，如煤气发生站、焦化厂、石油化工厂、炼油厂、化工厂、树脂厂等排出的废水中都含有酚。

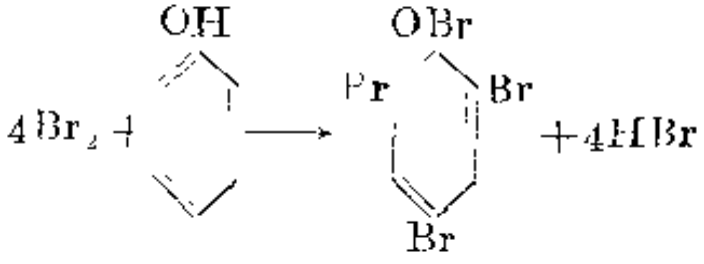
在各种酚中，挥发酚的毒性最大，并能与氯气生成氯酚。被挥发酚污染的水源，当用氯消毒时生成具有恶臭的氯酚，不宜饮用。我国生活饮用水卫生规程规定水中挥发酚的含量不得超过0.002毫克/升。地面水中挥发酚的最大允许浓度为0.01毫克/升。

1.原理

酚含量在10毫克/升以上时，采用溴化法。溴化法是根据溴酸盐在酸性溶液中与溴化钾反应析出溴，

$$KBrO_3+5KBr+6HCl=\!=\!=3Br_2+6KCl+3H_2O$$

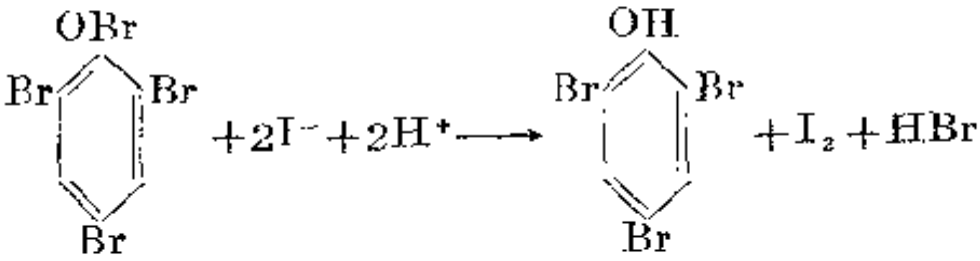
溴与酚能产生取代作用，生成溴代酚。如溴与苯酚作用生成溴代三溴酚：



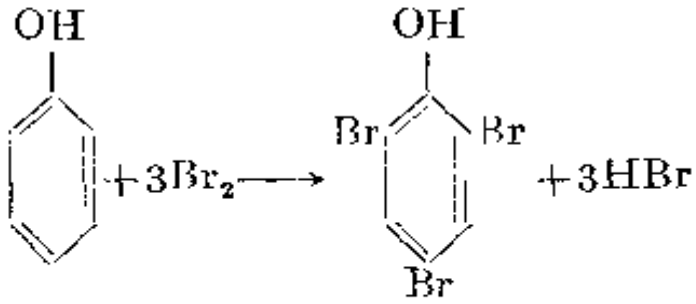
加入碘化钾（KI）一方面与多余的溴液起作用析出碘；

$$Br_2+2I^-+2H^+\longrightarrow I_2+2HBr$$

另一方面碘化钾与溴代三溴酚作用生成三溴酚也析出碘，



综合以上反应即得：

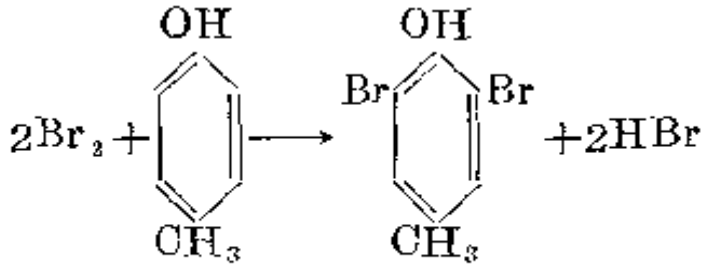


最后用标准硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘，

$$2Na_2S_2O_3+I_2\longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

在溴化反应中，每个苯酚与6个溴原子反应，故酚的当量应为其分子量的 $\frac{1}{6}$。

如对甲酚与溴作用时，生成二溴甲酚，



对甲酚与四个溴原子反应，故对甲酚的当量应为其分子量的 $\frac{1}{4}$。根据空白试验和水样试验滴定值之差，即可计算出酚的含量。

由于酚类化合物的不同，溴化程度不同，而水样中所含的酚类化合物，往往为各种酚的混合物。用溴化法测得结果，如以苯酚计算，只能得出酚类化合物的相对含量，而不

能测得其绝对含量。

2.试剂

（1）硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）溶液：10克分析纯硫酸铜溶解于蒸馏水中并稀释至100毫升。

（2）硫酸溶液：将10毫升浓硫酸加入90毫升的蒸馏水中。

（3）甲基橙溶液：将0.1克甲基橙溶解于100毫升蒸馏水中。

（4）淀粉溶液：1克淀粉（纯的马铃薯粉）用少量的冷水在烧杯中调和，调成浆糊状，然后用沸腾的蒸馏水稀释到100毫升。将制备好的淀粉溶液加入0.4克氯化锌或0.125克水杨酸保存之。

（5）盐酸（比重1.19）：分析纯。

（6）碘化钾溶液：将10克分析纯碘化钾溶解于蒸馏水中，并稀释到100毫升。

（7）硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）标准溶液0.1000N：将24.8克分析纯硫代硫酸钠溶解于煮沸后已冷却的蒸馏水中，并用同样的蒸馏水稀释至1升，用重铬酸酸钾标准溶液标定。

（8）重铬酸钾标准溶液0.02500N的配制：取分析纯重铬酸钾10克放在105°C烘箱内干燥后取出，置于干燥器内冷却。精确称取1.2258克重铬酸钾，溶于蒸馏水中，然后移入1升容量瓶，并稀释至刻度。

（9）硫代硫酸钠的标定：于250毫升锥形瓶内，加入1克左右碘化钾及50毫升蒸馏水，用滴定管加入15.00毫升0.02500N重铬酸钾标准溶液及5毫升6N硫酸，此时生成下列反应：

$$K_2Cr_2O_7+6KI+7H_2SO_4\longrightarrow 4K_2SO_4$$
$$+Cr(SO_4)_3+7H_2O+3I_2$$

置静5分钟，用滴定管滴入硫代硫酸钠标准溶液，至变成淡黄色，再加入1毫升淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚退去为止。记录用量（注意：终点到达后应带淡绿色，因为有三价铬离子），求出硫代硫酸钠溶液的准确浓度，并校正到0.02500N。

（10）溴化液0.1000N：称取2.784克干燥的分析纯、溴酸钾及10克分析纯溴化钾溶于少量蒸馏水中，然后移入1升的容量瓶中，加蒸馏水至刻度，用0.1000N的硫代硫酸钠标准溶液标定。标定方法：用滴定管取溴化液10毫升，加入碘瓶中，用蒸馏水稀释至100毫升，再加10毫升比重1.19浓盐酸在室温下静置30分钟。然后再加10%碘化钾溶液10毫升，静置5分钟后，用0.1000N的硫代硫酸钠滴定至淡黄色，再加淀粉指示剂滴至蓝色消失为止。记录用量，计算溴化液浓度，并校正至0.1000N。

3.测定步骤

（1）取适量水样于500毫升的蒸馏瓶中，加蒸馏水使溶液体积为100毫升～150毫升，加甲基橙指示剂2滴，加1:9硫酸使溶液呈酸性，再加5毫升硫酸铜溶液，然后在蒸馏酚的蒸馏器中进行蒸馏，蒸馏溶液接收于250毫升碘量瓶中。

（2）精确加入10～15毫升溴化液于蒸馏液中（根据含酚量多少而定），再加10毫升浓盐酸并迅速盖上瓶塞，放置30分钟使其进行溴化反应。

（3）加10毫升碘化钾溶液，于暗处放置10分钟使碘全部析出，然后用0.1000N硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，再加入1毫升淀粉指示剂，滴定至蓝色消失为止。

（4）取与水样蒸馏液同体积的蒸馏水于碘瓶中作空白试验，其操作步骤与水样完全相同。

4.计算

$$挥发酚(毫克/升)=\frac{(a-b)\times 15.67\times 0.1000\times 1000}{V}$$

式中 a——空白试验所消耗标准硫代硫酸钠溶液(毫升)；

b——水样所消耗标准硫代硫酸钠溶液（毫升）；

V——水样体积（毫升）；

15.67——苯酚的当量；

0.1000——硫代硫酸钠的当量浓度。

5.注意事项

（1）酚与溴作用时间的长短、过量溴的多少、以及溴化的温度对测定都有影响。溴化温度维持在室温或低于室温的条件时，测链的作用很慢，反应正常。如温度过高，将产生过分溴化使结果偏高。溴液量应较理论量多10～15%，不要过量太多，否则除产生不必要的过分溴化外而且溴液也易损失。

（2）任何不饱和化合物和胺基芳香族化合物都能与溴作用。因此，对本法有干扰，使其所测结果偏高。

第三章　比色分析法和分光光度法

一、比色分析法

（一）概述

许多化合物是有颜色的，例如高锰酸离子（MnO_4^-）是红紫色，硫氰化铁（$FeCNS^{+2}$）络合离子是血红色等等。当含有这种有色化合物的溶液浓度改变时，溶液颜色的深浅也就随着改变。溶液愈浓，颜色愈深，因此可以利用比较和测量溶液颜色的深浅来决定溶液中有色化合物的浓度。

这种利用被测定的组分，在一定条件下，与试剂作用产生有色化合物，然后测量有色溶液颜色的深浅并与标准溶液相比较，从而测定组分含量的分析方法，称为比色分析法。

比色分析法是一种广泛应用于测定微量及痕量组分的方法，具有较高的灵敏度。它测定的浓度下限可达每毫升10^{-7}克。如果被测定组分的含量更低（每毫升10^{-8}～10^{-9}克），可通过浓集（采用萃取、共沉淀等方法）后再用比色法来测定。测定低含量组分时，比色法的相对误差通常为1～5%。由于特效试剂的应用以及比色条件的选择，可以减少分离手续，因而加快了测定的速度。此外，测量仪器的不断改进，使测定的准确度也逐步提高。所以对于某些微量和痕量组分的测定，比色分析法是一种准确、灵敏、快速而又简便的方法。

在比色分析中，干扰离子的影响往往可以根据物质对光

吸收的差异性如选择适当的波长或加入掩蔽剂等方法来加以消除。

比色分析法根据的化学反应是显色（或褪色）反应。用于比色的发色反应，必须是生成的有色产物与被测组分之间具有某种定量关系。比色分析法作为一种分析方法，除了要求发色反应作为基础外，还需要有测量有色产物颜色深度的方法。因此掌握比色分析必须了解显色反应和测量方法两个方面。

（二）基本原理

1.有色化合物溶液显色的原理

各种溶液会显示各种不同的颜色，其原因是由于它们对光的吸收具有选择性。

具有同一波长的光线，称为单色光，包含有多种波长组合而成的光线称为混合色光。白光实际上是波长在400～750毫微米（$m\mu$）的电磁波，即由紫、蓝、青、绿、黄、橙、红等光按一定比例混合而成。例如黄色光与蓝色光可以混合为白光，此两种光色称为互补色。

当一束白光通过溶液时，如果溶液不吸收该波长范围内的任何光线，则溶液呈透明无色。如果溶液选择吸收了白光中某波段的光，则透射光中除白光外，还有白光中未被吸收的那一部分光，即被吸收的那个波段光的补色光，这就是溶液所呈现的颜色。例如黄绿色光与红紫色光互补，MnO_4^-具有选择吸收黄绿色光的特性，因此高锰酸钾溶液呈紫红色，浓度越大，吸收黄绿色愈多，即透射光中紫红色光部分被“补”掉的愈少，因而呈现的紫红颜色也就愈深。同理，黄色光与蓝色光互补，铬酸钾（K_2CrO_4）溶液对光中蓝紫色光大量的吸收，因而溶液呈黄色。

如果溶液对多种波段的光都有些吸收，那么溶液的颜色也将呈相应于几种被吸收光的补色光的混合色。

如果溶液对白光中各种波长的光，都是相当均匀地吸收，则溶液将呈暗灰色。

物质之所以能够选择性地吸收光波，是由其原子、离子或分子的电子结构决定。

元素的简单离子生成络合离子后常能吸收更多的光能，而使溶液呈现更深的颜色。例如镍离子（Ni^{+2}）溶液是绿色、三价铁离子（Fe^{+3}）溶液是黄色、二价铁离子（Fe^{+2}）溶液是淡绿色、二价锰离子（Mn^{+2}）溶液是桃红色、三价铬离子（Cr^{+3}）溶液是绿色、二价铜离子（Cu^{+2}）溶液是蓝色，而生成络合离子后溶液的颜色大大加深，如二价镍氨络合离子[$Ni(NH_3)_4^{+2}$]溶液是深绿色、二价铜氨络合离子[$Cu(NH_3)_4^{+2}$]溶液是深蓝色、高锰酸络合离子（MnO_4^-）溶液是深紫红色、铬酸根络合离子（CrO_4^{-2}）溶液是深黄色。因此可以大大提高反应的灵敏度。所以在比色测定中常常利用生成颜色较深的络合离子，而不利用颜色较浅的简单离子。

2.显色剂的选择和用量

1）显色剂的选择

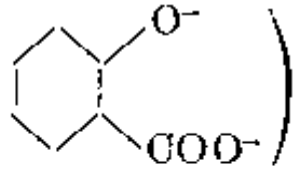
为了提高比色测定的灵敏度和准确度，必须选择合适的试剂。

在比色分析中生成有色化合物的化学反应主要有氧化还原反应、络合物形成反应以及其它反应，其中以络合物形成反应应用得最广。常用的试剂大多数是络合剂。

作比色测定的有色络合物，应尽可能具备下列三个条件：

Ⅰ、有色络合物的克分子消光系数要大。克分子消光系数愈大，比色测定的灵敏度就愈高。

Ⅱ、有色络合物的解离常数要小。有色络合物的解离常数愈小，络合物就愈稳定，络合物愈稳定，比色测定的准确度愈高，而且可以避免或减少试样中其它离子的干扰。

例如硫氰化铁络合离子 $[Fe(SCN)^{+2}]$ 和水杨酸铁络合离子 $[Fe(Sal.)^{+}]$（Sal. 代表水杨酸根 ）的解离常数为：

$$K_{Fe(SCN)^{+2}}=\frac{[Fe^{+3}][SCN^{-}]}{[Fe(SCN)^{+2}]}=5\times10^{-3}$$

$$K_{Fe(Sal.)^{+}}=\frac{[Fe^{+3}][Sal.^{-2}]}{[Fe(Sal.)^{+}]}=4\times10^{-17}$$

$Fe(Sal.)^{+}$要比 $Fe(SCN)^{+2}$稳定得多。氯离子 (Cl^{-}) 的存在能显著地降低三价铁离子(Fe^{+3})与硫氰根离子(SCN^{-})的络合作用，磷酸（H_3PO_4）可使$Fe(SCN)^{+2}$完全褪色，但Cl^{-}离子对$Fe(Sal.)^{+}$的影响就比较小。

Ⅲ、有色络合物的组成要恒定。

用于比色测定的络合物最好具有一定的组成。组成发生变化容易引起色调的改变，因为有些发色反应本身是分步反应，每一步生成一种有色化合物，这些化合物的色调不尽相同。例如当SCN^{-}离子的浓度增加时，Fe^{+3}离子与SCN^{-}离子生成的络合物的组成作如下的改变：

$$Fe^{+3}+SCN^{-}\rightarrow Fe(SCN)^{+2}\rightarrow Fe(SCN)_2^{+}\rightarrow$$

$$\rightarrow Fe(SCN)_3\rightarrow Fe(SCN)_4^{-}\rightarrow Fe(SCN)_5^{-2}$$

而这些络合离子的色调各不相同，例如 $Fe(SCN)^{+2}$的色调

较黄，$Fe(SCN)_2^+$则较红。因此，在这里有色化合物的组成和色调都决定于试剂的浓度；试剂的浓度改变就会引起色调的改变，这种情况就很不利于比色测定。

2）显色剂的用量

当有色络合物稳定度很大，溶液中没有能与被测组分或试剂起作用的干扰物质存在时，显色剂的浓度不必严格控制。

如果有色络合物的离解常数较大，则部分离解：

$$\underset{\text{有色络合物}}{RX} \rightleftharpoons \underset{\text{試剂}}{R} + \underset{\text{被测組分}}{X}$$

这时溶液中部分被测定的组分X未被络合，这样，有色络合物RX显示的颜色深度就不能代表真正被测定组分的含量。但在比色分析中未知溶液的颜色深度，通常是与标准溶液的颜色深度相比较而测得。如果两个溶液中有色络合物的离解度不同，就会造成误差。反之，如果在不同浓度的有色络合物RX溶液中，RX的离解度相同，则仍然可以得到正确的结果。

假设有色络合物RX在溶液中部分离解，

$$RX \rightleftharpoons R + X$$

$$c(1-\alpha) \quad [R] \quad \alpha c$$

式中 c——有色络合物的浓度；

α——有色络合物的离解度；

$[R]$——试剂的浓度；

αc——有色络合物的离解部分。

有色络合物的离解常数：

$$K = \frac{[X][R]}{[RX]} = \frac{\alpha c[R]}{c[1-\alpha]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}[R]$$

当 $\alpha \ll 1$ 时 $\quad 1 - \alpha \doteq 1$

则

$$K = \alpha [R]$$

$$\alpha = \frac{K}{[R]}$$

从上述关系可以看出，有色络合物离解度的大小决定于有色络合物的离解常数K以及试剂R的浓度，而与有色络合物RX的浓度无关。因此，对于有一定离解度的有色络合物，如能保持试剂在溶液中的浓度不变，测定结果就不会引起误差。所以为了要使不同浓度的有色络合物有相同的离解度，必须控制试剂R的用量，在稀释一个比色溶液时，常常不是用纯溶剂直接稀释，而是用一定浓度的显色剂溶液进行稀释。

3.朗白—比尔定律

当一束单色光通过有色溶液时，由于溶液中溶质的原子或分子吸收了一部分光能，光线的强度就要降低，这种现象就是溶液对光的吸收作用。溶液的颜色愈深，透过的液层厚度愈大，射入溶液的光线（即入射光）愈强，则溶液对光线的吸收愈多，光线强度的减弱也愈显著。

光线强度的变化与有色溶液的厚度的关系，根据朗白定律是：如果溶液的浓度一定，即溶液颜色的深浅一定时，溶液对光的吸收与液层的厚度及入射光的强度成正比。而光线强度的变化与有色溶液浓度的关系，根据比尔定律是：对于液层厚度一定而浓度不同的溶液，即颜色深浅不同的溶液来说，溶液对光线的吸收是与溶液的浓度以及入射光的强度成正比。

综合上述关系，推导得出朗白—比尔定律的数学表示式为：

$$\log\frac{I_0}{I}=K\times c\times l$$

或 $$\frac{I_0}{I}=10^{Kcl}$$

或 $$I=I_0\times 10^{Kcl}$$

式中 I_0——入射光（进入溶液前）的强度；

I ——透射光（透过溶液后）的强度；

l ——光线通过有色溶液的液层厚度（亦称光程或光径）；

c ——溶液里有色物质的浓度；

K——为一常数。对于某种有色物质在一定波长的入射光时，K为一定值，一般称为消光系数。K值大小随l及c的单位而改变，如果l以厘米，c以克分子浓度为单位，则此常数称为克分子消光系数。

$\log\frac{I_0}{I}$表示光线通过溶液时被吸收的程度，一般称为“消光度”或“光密度”，通常以E表示。

即 $$E=\log\frac{I_0}{I}=K\times c\times l$$

溶液的消光度是与溶液中有色物质的浓度（c）及液层的厚度（l）的乘积成正比例。

朗白—比尔定律仅适用于单色光。

（三）比色方法

比色分析的方法分为目视比色法和光电比色法。

1.目视比色法

目视比色法是用肉眼来观测溶液对光的吸收，即观测颜色的深浅，而不是测定其消光度或光密度。一般是以被测定

的溶液与已知浓度的溶液比较，来确定被测组分的含量。目视比色法在应用中可分为：

（1）标准系列法（亦称色阶法）

最常用的标准系列法，是利用纳氏比色管比色的方法。纳氏比色管是一套由同一种玻璃制造的，大小形状完全相同的玻璃管。最常用的比色管可盛溶液50或100毫升，并有刻度指示其容量。比色管通常置于特制的下面垫有白色瓷板的木架上。

用标准系列法进行比色测定时，首先准备一系列已知不同浓度的、组成相同的标准溶液。把这些溶液置于纳氏比色管中，装至刻度为止。然后将同体积的未知溶液置于另一比色管中。若未知溶液与标准系列中任何一溶液的颜色深度相同（由管口向下注视），则二管中的溶液浓度相等，亦即二管中所含有色物质的总量相等。如果试液颜色的深浅介于某二个标准溶液之间，则试液的浓度也必介于这二个标准溶液之间，可取两标准溶液浓度的算术平均值作为测定值。

为了减少误差，在制备标准溶液及未知溶液时，必须尽可能地在完全相同的情况下进行，不但方法、步骤相同，试剂的用量相同，而且最好使用同一试剂瓶中的试剂。

标准系列法的优点有：1）比色管很长，很浅的溶液也易于观察。2）一旦标准系列配好后，对分析多个同类样品时，甚为方便。3）使用的仪器简单经济。4）溶液即使不严格符合比尔定律，也影响不大。

主要缺点有：1）配制标准系列时，很费时间。2）许多有色物质常常不大稳定，标准系列溶液不能长时间保存。

为了弥补上述两种缺点，常用各种物质作成永久性的标准颜色以代替标准溶液。永久性标准颜色分为液体的和固体

的两种。

液体标准颜色，一般由混合不同量的、稳定的、两个或两个以上的有色无机盐溶液制成。这一套液体的颜色，完全模仿某一系列标准溶液的颜色，因而可以代替标准溶液作为比色的标准。必须注意标准颜色和它们所代替的那一系列的标准溶液，两者的颜色相同，但成分完全不同。由于二种物质的成分不同，对于不同光波的吸收性能就有差异。不同的照明情况，将产生不同的结果。因此，比色时照明的情况，必须予以试验，而且一经确定后则不宜变动。

固体的标准颜色，可利用各种颜色的玻璃片或颜色纸片等。用固体标准系列测定时准确度不高，因此只适用于准确度要求较低的工作中。

（2）滴定比色法

用滴定比色法比色时，被测定溶液仅与一个标准溶液相比较。

取两个大小相同的比色管，在管Ⅰ加入一定量被测溶液，稀释到适当的体积，再加入一定量的试剂显色。在管Ⅱ中放入等量的发色剂及其他必要的试剂（与管Ⅰ溶液含有相同的成分），稀释到近于（小于）管Ⅰ中溶液的体积，然后从微量滴定管中加入标准溶液到管Ⅱ中，不断摇动，并自上而下地观察比色，直到管Ⅱ中溶液的颜色与管Ⅰ相同为止。

这时管Ⅰ中被测定组分的含量，可从加入管Ⅱ中的标准溶液的体积和浓度计算出来。

采用滴定比色时，发色反应需要较快；生成的有色溶液颜色强度与各种试剂及被测组分混合顺序无关。

此法可用于水中含有微量 Cu^{+2}、Zn^{+2}、Pb^{+2} 的测定。

2.光电比色法

目视比色法的主要缺点是人的眼睛在观察颜色时，会产生很大的主观误差。因为人对颜色深浅的分辨力较差，而且眼睛在观察有色溶液时很容易疲劳，使观察颜色差别的准确度降低。近代的比色计，用光电管或光电池代替视觉器官观测溶液对光的吸收，这样就可以免除一些主观误差。因此，光电比色法又称为客观的比色方法。

用光电比色计测量光的强度，是以光电效应为基础。当光线通过吸收池的溶液后，使透射光照射在光电池上，产生光电流的大小与透射光的强度，在一定条件下成正比，因此通过测量光电流的强度，可以求得溶液的透光率和光密度。

光电比色计的类型很多，但任何光电比色计一般总是由以下五个部分组成：光源和聚光镜、滤光片、吸收池、光电池或光电管及电流计。

（1）光源和聚光镜

光电比色计中，所利用的光波位于可见区，因此光源一般应用白炽电灯，便可得到白光。最常用的光源是6～12伏特的汽车灯灯泡。由蓄电池或变压器供给电源。要得到准确的测定结果，要求光源的强度保持不变。光源的强度决定于加在灯丝上的电压，所以要求光源的强度稳定不变，电源的电压就必须稳定。

光电比色计都设有聚光镜，使从光源来的光线都成为平行光线，然后透过吸收池。为了调整光电池受光面积的大小，常使用光阑或光楔。

（2）滤光片

前已述及，朗白—比尔定律只适用于单色光的情况。最简单的获得近似于单色光的方法，是使用滤光片。滤光片放置在光源与吸收池之间。它的作用，是从含有各种波长的光

源中选择一近似单色光带，通过有色溶液，其余光线则被滤光片所吸收。滤光片所选择的单色光带愈狭窄，滤光片的质量愈好。

选择合适的滤光片的原则是：滤光片的最大透射光基本上是被测定溶液的最大吸收的波段，所以，滤光片的颜色应该是溶液颜色的补色。表(3-1)可供选择滤光片时参考使用。

滤光片的选择 **表 3-1**

溶液的颜色	滤光片的颜色或波长
綠色带黃	青　紫(400～435毫微米)
黃	藍　(435～480毫微米)
橙　紅	藍色带綠(480～490毫微米)
紅	綠色带藍(490～500毫微米)
紫	綠　(500～560毫微米)
青　紫	綠色带黃(560～580毫微米)
藍	黃　(580～595毫微米)
藍色带綠	橙　紅(595～610毫微米)
綠色带藍	紅　(610～750毫微米)

用滤光片选得被测溶液吸收最大的波段，可以使比色测定结果有较高的灵敏度和准确度。

因为被测物质只选择地吸收某波段的光，如果使白光通过溶液，则被吸收的部分对于总的入射光强来说，只是很小的一部分，这样，测定的灵敏度就会降低。

（３）吸收池

在光电比色中，用的是可见光，一般可使用优质无色玻璃制成的吸收池。放置比色溶液的吸收池，多采用长方形或试管形。在光电比色法中，溶液的厚度是固定的。因此，在测定中，标准溶液和样品的两个吸收池的大小必须相同，厚

度必须相同。

吸收池的厚度有多种，如0.5、1.0、5.0厘米等。其厚度应经过严格测定和校准，可用同一浓度的有色溶液，分别测定其光密度，如果相同，可说明吸收池的厚度相同。

（4）光电池及光电管

光伏电池（或称阻挡层式光电池）：

光伏电池不需要外加电压，而在照明下直接产生光电流。最常用的光伏电池是硒光电池（如图3-1）。

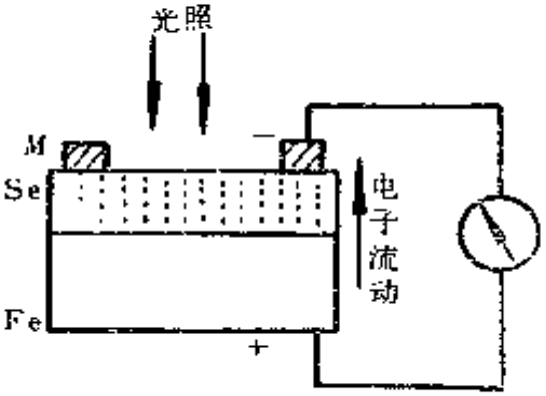


图 3-1 硒光电池

把一层半导体硒涂在铁或铜做的金属底板上，底板仅作导电之用。在半导体硒的表面上，涂上一薄层透明的金属膜（金、铂或其它金属），膜上有一金属环M。金属环收集电子作为光电池的负极，半导体和金属底板为光电池的正极。在半导体硒和金属膜的接触界面处，构成有单向导电性的薄层，即所谓“单流层”或“阻挡层”。当光照射到半导体硒的表面上时，半导体放出电子。由于“阻挡层”的存在，电子只能由半导体流向金属膜而不能由金属膜流向半导体。因此由于光照所产生的电子都聚集于金属环M上，在金属环M与金属底板之间就形成了电位差。如用导线将二者连接就有电流通过。因此，这一种光电池称为光伏电池或“阻挡层”光电池。

一个典型的光电池，在每一呎烛光的照射下，每平方吋

所产生的电流可达3微安。这样大的电流不必要经过放大即可用灵敏的电流计测量。若光电池外面线路中的电阻与光照强度不很大（＜100欧姆）时，其所产生的电流与照明强度成正比。

光电池有时显“疲劳效应”，即经强光照明以后，光电流很快升至一较高数值，然后逐渐下降。光的强度虽不变，但光电流会逐渐下降，灵敏度会降低。照明强度愈大时，“疲劳效应”愈为显著。所以使用比色计时，若比色计中无滤光片，不要开亮灯泡，以免强光照射光电池。若光电池显疲劳效应时，应将它置于黑暗处使其恢复原有的灵敏度。

硒光电池所能接受的波长范围为300～800毫微米，而以500～600毫微米区域为最灵敏。

光电管：

光电管或叫光电发射管。其阴极为一金属片，金属片上涂一层化学物质（例如氧化铯），此种物质经光照射后可放出电子。当光电管的阳极与直流电源的正极、阴极与直流电源的负极相连时，这些电子由阴极流到阳极，即有电流在线路上通过。但光电管内阻很大，所生电流较光电池要小，需用一套放大装置（如电子管放大器）将其电流放大后才能从电流计上读出。

因此可用来测量很微弱的光强。

通过光电管的电流强度与照射光电管的光强度成正比。因此光电管可以用来比较通过溶液后的光的强度。

（5）电流计

光电比色计的线路不同，光电比色计中电流计的作用也不同。有的光电比色计把吸收（消光）直接刻在电流计上，有的光电比色计把吸收（消光）刻在电位计上，电流计仅仅

用来指示平衡点。

电流计灵敏度一般为 10^{-8} 安/毫米。在单光电池比色计上，它的偏转刻度直接标为溶液透光度。在双光电池光电比色计中，有时它指示溶液透光度，但更多的情况下，仅起着指示平衡点的作用。溶液透光度由电位差计指示。

直接用来读数的电流计，一般除吸收（消光）刻度外还刻着另一种刻度——百分透光度（等于100T）。吸收和百分透光度两种刻度间的关系为：

$$T(\text{透光度})=\frac{I}{I_0}$$

$$E=\log\frac{I_0}{I}=-\log T=-\log\frac{100T}{100}=2-\log 100T$$

当$T=10\%$时，$E=2-\log 10=1$

当$T=100\%$时，$E=0$

式中 I——透射光的强度；

I_0——入射光的强度；

E——消光度或光密度。

在使用比色计时，应将电流计保持短路，以保护电流计。

光电比色计的类型，按光电比色计中装置的光电池是一个还是两个，而分为单光电池和双光电池光电比色计。下面仅介绍单光电池光电比色计的结构和原理。

把吸收（消光）刻在电流计上的单光电池光电比色计的原理，如图3-2所示。在光源灯泡开亮之前，先把电流计的指针调至相当于透光度为零的刻度上，再将装有空白溶液（溶液里有色物质的浓度$C=0$）的吸收池放在光路中，装上合适的滤光片，然后开亮光源电灯，调节可变电阻或光源

前的光阑，使电流计的指针移到透光度为100的刻度上。然后再把装有被分析溶液的吸收池，移进光路。这时电流计的指针偏转刻度数，即为被测定溶液的透光度。

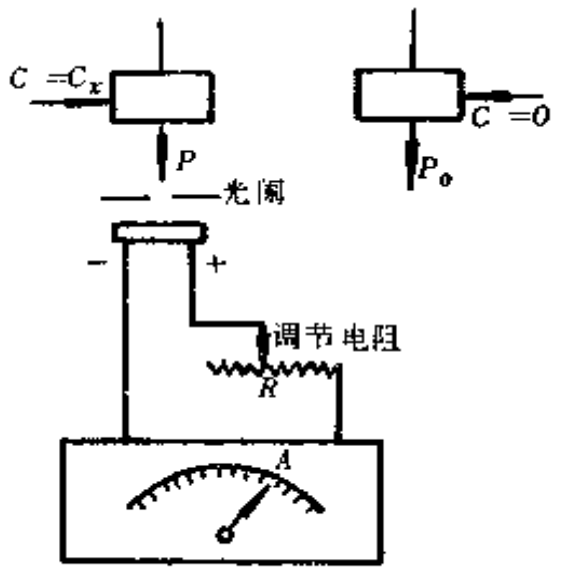


图 3-2　单光电池光电比色计的线路图

在用单光电池光电比色计的测定过程中，光源电压若发生改变，对溶液透光度的测定值有很大的影响。所以不稳定的光源电压，会导致不准确的测定结果，因此在测定过程中，应随时校正空白溶液的透光度刻度数。但这种仪器构造简单，操作简便，价格低廉。我国上海分析仪器厂生产的581型光电比色计即属此种类型。

（6）光电比色计的测定方法

1）等厚法

分别测量标准溶液和试样溶液的消光度E，把所得的消光度进行比较

$$\frac{E_{标}}{E_{试}}=\frac{K_1C_{标}l_{标}}{K_2C_{试}l_{试}}$$

由于标准溶液和试样溶液中是同一有色物质，吸收池的厚度（l）也相同，即$K_1=K_2$，$l_{标}=l_{试}$所以

$$\frac{E_{标}}{E_{试}}=\frac{C_{标}}{C_{试}}$$

根据以上关系则可求得试样溶液的浓度：

$$C_{试}=C_{标}\frac{E_{试}}{E_{标}}$$

2）比色系列法

如果同时要分析许多类似样品时，则每次都需配制标准溶液并测定它的消光度就比较麻烦。这时可以利用工作曲线。工作曲线的绘制方法是：准备一系列不同浓度的标准溶液、分别测定它的消光度，将消光度E与浓度C的关系绘成曲线如图3-3。这样在分析某个试样时，测得它的消光度后，就可以从图上求得溶液的浓度。

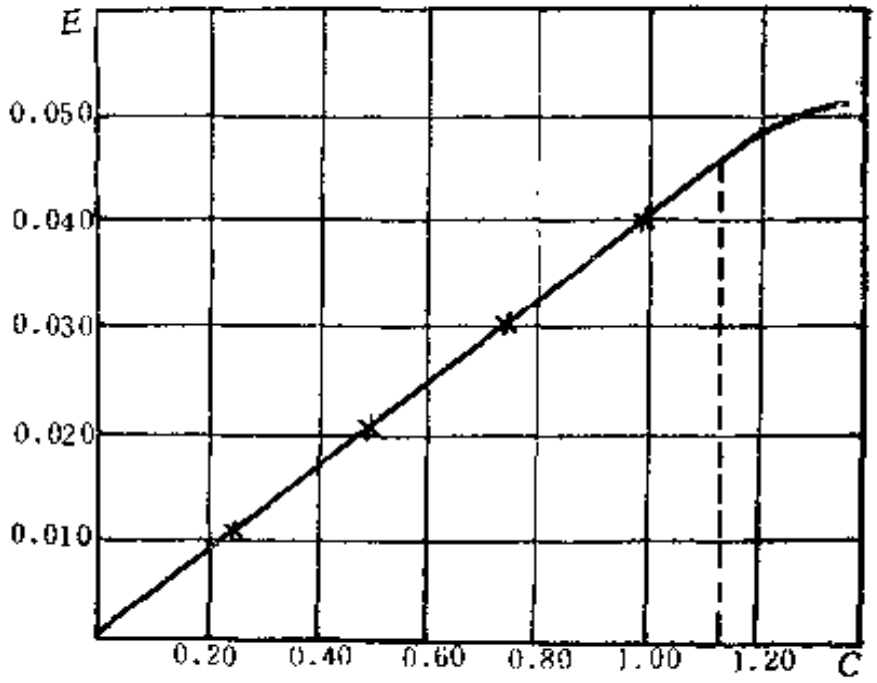


图 3-3　消光度与浓度的关系曲线

有色溶液在比色测定中，如果符合朗白—比尔定律，则制得的工作曲线是直线关系，即消光度E与浓度C成正比。否则将不成直线关系，这样就不能用比色法测定试样的含量。

3.比色分析的误差

光电比色法误差的主要来源有：方法的误差和仪器的误差。

（1）方法误差

方法误差是指比色方法本身所产生的误差。误差主要是由溶液偏离比尔定律和干扰物质的影响所引起的。

1）溶液偏离比尔定律引起误差的原因及消除方法

Ⅰ、比尔定律仅适用于低浓度的溶液，在浓度较高时，便产生误差。

Ⅱ、在推导比尔定律的过程中，如果忽略溶液对光的反射作用，如果溶液和溶剂对光的反射有较大的差异，也会引起对比尔定律的偏离。

若样品溶液的折射率和空白溶液的折射率实际上相等，则反射作用的影响即可消除。所以要尽可能使空白溶液与试样溶液的组成相接近。

Ⅲ、反应条件不同而引起的误差。

显色反应多是分步进行。溶液的酸度、试剂的浓度、温度、时间等反应条件的改变，都会引起有色络合物的组成和浓度发生变化。在比色法中，所用的有机络合剂大多数是弱酸型的化合物，如双硫腙、铝试剂等。溶液中氢离子浓度影响它的离解度，进而影响有色络合物的浓度和它的化学组成。因此，对溶液的颜色深度和色调就有影响；当有色络合物的组成不恒定时，或有色络合物的解离度较大时，试剂用量控制不好就会产生误差；有些有色络合物的颜色也很不稳定，发色反应的时间必须严格控制。此外，发色反应的速度以及溶液的消光系数常随温度而改变，在精密测量中温度更需严格控制。

综上所述，只要严格控制实验条件（如试剂的用量、溶液的pH、温度及发色时间等），样品的测定与标准溶液的测定也尽可能在完全相同或接近的条件下进行，即可消除反

应条件所造成的误差。

2）干扰物质的影响

试样中存在其它物质以及试剂中存在杂质就会干扰比色测定，而产生正的或负的误差。

干扰物质影响的原因很多，有些杂质本身有色而妨碍比色；有些杂质能与发色试剂反应生成有色络合物或沉淀；有些杂质能与被测定的离子或发色试剂作用，生成很稳定的无色络合物或发生氧化还原反应，使被测定离子或试剂的浓度降低，阻碍测定离子与发色试剂间的反应。

为了避免杂质引起的误差，应预先将被测定成分与试样中的其他成分分离。其办法：可使被测定成分沉淀或用有机溶剂萃取使杂质与被测成分分离；也可加入掩蔽剂，使干扰的杂质离子与掩蔽剂生成极稳定的无色络合物。

（2）仪器的误差

仪器的误差是指使用光电比色计时所引入的误差。它包括仪器不够精密和由光度计透光度读数不准所引起的浓度测定的误差。

1）仪器不够精密所引起的误差

这方面造成误差的原因是多种多样的，例如光电池和电位计的性能、杂散光的影响、滤光片的质量、入射光包含的波长范围等等。而且比尔定律只适用于单色光，如果入射光包含有几种波长，而溶液对不同波长光的消光系数不同时，亦会引入误差。

2）光度计透光度读数的误差所引起的浓度测定的误差。

由透光度读数误差而引起浓度测定的误差，还决定于浓度。因为被测溶液过浓吸收值过大，或溶液过稀吸收值过

小时，则测定的准确度就较差。为了提高过浓或过淡溶液比色测定的准确度，可采用示差比色法，即以标准溶液代替空白溶液来调节100%透光度或0%透光度。对过浓的溶液，可用浓度稍低的标准溶液代替空白溶液，然后调节透光度至100%。对于过淡的溶液，可先调节浓度较高的标准溶液使透光度为0，然后再测定试液的透光度。

二、分光光度法

（一）分光光度法的基本原理

建立在物质吸收光谱基础上的分析方法，称为吸收光谱分析法或分光光度分析法。

分光光度法，是使用分光能力很强的分光器。利用棱镜或光栅来代替光电比色计中的滤光器，可以连续地得到波长范围很窄或更近于单色光的各种波段的（某光谱区）光线。这样就可以连续地研究物质对各种波长的光的吸收性质。

在比色分析中，让一种单色光通过被测定的溶液，然后测定其吸收。在吸收光谱中，让一个光谱区域中的每一个单色光，分别依次序地通过溶液，来分别测定溶液对每一光波的吸收，然后绘制吸收（光密度）——波长曲线。这样的曲线称为吸收光谱。物质对光的吸收性质，可用吸收曲线来描写。在曲线中光密度最大时的波长（λ_m），称为最大吸收。可见及紫外光区的吸收光谱，称为可见及紫外吸收光谱。吸收光谱来源于物质对光的选择吸收。

利用分光光度计，可以使通过溶液的光束更加接近于单色光，而大大减少杂色光，增加溶液的总吸光率。溶液中其他颜色物质的干扰作用也可以大大减少或完全消除。因而分光光度法与比色分析法比较，准确度、灵敏度都有很大提

高；分析操作也可适当简化。在两种甚至两种以上的有色组分同时存在时，只要它们的吸收曲线不是十分重迭，就可以选用适当波长的光，对它们同时加以测定。

利用分光器，不仅能将可见区域的光分开，而且选用不同材料的棱镜，也可对紫外区域（200～400毫微米）的光进行分光。

（二）可见及紫外分光光度计

测量物质吸收光谱的仪器，称为吸收光谱仪。用于可见及紫外区域的吸收光谱仪，通常又叫做分光光度计。光电式分光光度计，分为手录式与笔录式两种。现介绍手录式分光光度计。

普通的光电比色计，是利用滤光片来选择合适的波长，因此称为滤光片光度计。利用一套性能良好的滤光片和一个光电比色计也可以测量可见区域的吸收光谱。这种滤光片光度计可以看作是一个初级的分光光度计。

手录式分光光度计的类型可以不同，但是不论那一种分光光度计，都是由光源、单色器及光度计组成。

光源：

包括光源入口狭缝、反射镜等。不同材料制成的灯可提供不同波长范围（从紫外、可见到红外）的光线。如白热钨丝灯可提供380～3000毫微米波长的光线，常用于可见区域和近红外区域。氢（弧）灯是常用于产生紫外区域连续光谱的光源，所发生的连续光谱波长范围为150～500毫微米。

单色器：

包括棱镜、出口狭缝及聚焦透镜等。单色器即分光器。它的作用是将光源的多色光分成波长范围很窄接近于单色光的各波段的光线。

目前主要应用棱镜。根据应用的波长，选用不同材料的棱镜。一般分光光度计采用石英棱镜，此外还有玻璃棱镜和岩盐棱镜。各种棱镜材料对光的透射范围不同。光学玻璃的透射范围较窄，在340～1000毫微米，只能应用于可见区。但在该波长范围内，光学玻璃的色散率比其他光学材料大。石英棱镜的透射范围较玻璃大，一般为185～3500毫微米，可用于可见区和紫外区。岩盐棱镜的透射范围为200～16000毫微米，适用的波长范围较广，从紫外、可见到红外范围，都能应用。

在某些高级的分光光度计上，用光栅做分光器。光栅的鉴别率比棱镜大，应用的波长范围广，谱线排列均匀，但价格昂贵，且不如棱镜坚固。

吸收池：用于紫外光的吸收池，通常用熔融石英制成；用于可见区时，用光学玻璃制成。

光度计：

包括光电管、光电池等及与之相关的测量设备。

阻挡层式光电池，如硒光电池等只能应用于测量可见区域的光，对紫外不适用。紫外分光光度计上常用的是光电管。

国产的72型分光光度计是一种手录式的分光光度计。它适用于可见光区，利用玻璃棱镜分光，采用硒光电池为测光仪器。光度计部分的结构和光电比色计相似。

（三）分光光度法的应用

可用于溶液中多组分的同时分光光度的测定。若溶液中两种组分的吸收曲线，彼此完全不相重迭，或具有较大吸收的部分彼此不相重迭，则可选择适当的两个波长，分别按单组分的情况加以测定。

三、水中各种污染质的比色及分光光度测定法

（一）浑浊度

地面水中因含有悬浮物和胶体物而产生浑浊现象。颗粒较大的悬浮物容易沉降，而颗粒分散得很细的胶体物则比较稳定。天然水中因含有泥砂、腐植质及浮游藻类等能使水体产生浑浊，这类浑浊对水的透光有影响，当浑浊度较高时，将引起水中生物生态发生变化。如浑浊来自生活污水或工业废水的排放，则往往是有害的。

1.原理

以1升水中含有1毫克二氧化硅，所产生的浑浊度作为一个浑浊度单位，用毫克/升表示。将水样与浑浊度标准液进行比较，以测定水样的浑浊度。

2.仪器

250毫升有塞无色玻璃瓶。

100毫升有塞比色管。

3.试剂

浑浊度标准原液：将漂白土在105℃下烘干2～3小时，冷却后通过200号筛，称取3克左右，置于玛瑙研钵中，加入少量蒸馏水，充分研磨成糊状，移入1升量筒中，加蒸馏水至刻度，充分搅拌后，静置24小时，用虹吸法弃去表面5厘米水层，收集中间层水液于瓶中。取此悬浊液50毫升，置于干燥并称至恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，放入105℃烘箱中烘至恒重，求出每毫升悬浊液中含有漂白土的重量（毫克）。

吸取含250毫克漂白土的悬浊液，置于1升容量瓶中，加蒸馏水至刻度，振摇混合均匀，即得浑浊度为250毫克/升的标准液。

4.操作步骤

浑浊度10毫克/升以上的水样：

（1）取浑浊度250毫克/升的标准液0，10.0，20.0，30.0，40.0，50.0、60.0，70.0、80.0，90.0，及100.0毫升，置于250毫升容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，摇动混合均匀后移入250毫升有塞玻璃瓶中，即得浑浊度为0，10，20、30，40，50，60，70，80，90及100毫克/升的标准液。每瓶中加入1克氯化汞以防止菌类生长。将瓶塞盖紧，以免水分蒸发。

（2）取250毫升水样，盛入同样大小、内径一致的玻璃瓶中。从瓶一侧通过水样与浑浊度标准液瓶同时观察同一目标（如报纸铅字或划有黑线的白纸等），根据目标清晰程度，选出与水样所产生的视觉效果相近的标准液，求得水样的浑浊度。

水样的浑浊度超过100毫克/升时，可用蒸馏水稀释后测定。

浑浊度10毫克/升以下的水样：

（1）取100毫升比色管11支，分别加入100毫克/升的浑浊度标准液0，1.0，2.0，3.0，4.0、5.0，6.0，7.0，8.0，9.0及10毫升，各加蒸馏水稀释至100毫升，摇动混合均匀，即得浑浊度为0，1，2，3，4，5，6，7，8、9、10毫克/升的标准液。

（2）取100毫升水样，置于同样规格的比色管中，与浑浊度标准液比较，比较时由上往下垂直观察。

5.浑浊度结果可在测定时直接读取，不同浑浊度范围的读数要求如下：

浑浊度范围(毫克/升)	容许读数误差(毫克/升)
1～10	1
11～100	5
101～400	10
401～700	50
701以上	100

6.注意事项

浑浊度与水中颗粒的光学性质有关，即颗粒浓度(毫克/升）相同的浑浊液，因颗粒的大小、形状不同，对光的散射也不同，测得的浑浊度也不同。所以水样的浑浊度当与标准液浑浊度相同时，其所表示的毫克/升浓度并不完全一致。当测定某一河流的浑浊度时，为使浑浊度与颗粒的毫克/升浓度近于一致，也可用该河流的泥沙，按与配制标准液步骤相同的方法配制标准比浊液。

（二）氨氮的测定

当水中氨氮含量小于1毫克/升时，用容量法测定，误差较大，需采用纳氏比色法测定。

1.原理

水中的游离氨或铵盐，与纳氏试剂作用，由于氨浓度不同，反应生成淡黄色到红棕色的氨基汞络合离子的碘衍生物$[Hg_2O\cdot NH_2]I$或$NH_2Hg\cdot IHgO$。如氨含量大时，则生成红褐色沉淀，故氨氮含量大于1毫克/升时，亦不能用比色测定。氨与纳氏试剂的反应如下：

$$2K_2[HgI_4]+NH_3+3KOH\longrightarrow 2H_2O+7KI+[Hg_2O\cdot NH_2]I$$

按颜色深浅的程度，与标准铵盐溶液在同一条件下制备的标准比色液，进行比较。

2.仪器

（1）分光光度计72型或其它型号，或光电比色计。

（2）50毫升的带塞纳氏比色管12支。

3.试剂

（1）纳氏试剂：称取50克分析纯碘化钾（KI）溶于35毫升不含氨的蒸馏水中，加入饱和分析纯氯化汞($HgCl_2$)溶液并不停搅拌，直到产生的朱红色沉淀不再溶解为止。另取140克分析纯氢氧化钠溶于不含氨蒸馏水中，稀释至约400毫升，加入上述溶液中，再用不含氨蒸馏水稀释至1升。静置24小时倾出上层澄清液于棕色瓶中，并用橡皮塞塞紧，将沉淀物弃去。

（2）氯化铵标准溶液：称取3.8190克干燥的保证试剂或分析纯氯化铵(NH_4Cl)，溶于不含氨蒸馏水中，移入1升容量瓶，稀释至刻度。混合均匀后，吸取10.0毫升上述溶液于1升容量瓶中，用不含氨蒸馏水稀释至刻度。此溶液1.00毫升含氨氮（以N表示）0.0100毫克，或含氨（以NH_4表示）0.0129毫克。

（3）酒石酸钾钠溶液：称取50克化学纯酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$)溶于100毫升蒸馏水中，煮沸，使体积减少约20毫升或至不含氨时为止。冷却后稀释至100毫升。

4.测定步骤

（1）取含氨的澄清水样50毫升于50毫升的纳氏比色管中（或取适量水样用不含氨蒸馏水稀释至刻度）。

（2）另取50毫升的纳氏比色管数支，分别加入氯化铵

标准溶液0，0.2，0.4，0.6，0.8，……10.0毫升，然后用不含氨蒸馏水稀释至50毫升。

（3）向所有各比色管中顺序加0.5毫升酒石酸钾钠溶液，混合均匀后，加入1毫升纳氏试剂，摇匀，放10分钟后与标准比色系列进行目视比色测定。如用光电比色计，则用蓝色滤光片；如用分光光度计，则用420毫微米波长测定光密度。

5.计算

$$\text{氨氮(以氮计，毫克/升)} = \frac{\text{氯化铵标准液用量(毫升)} \times 0.01 \times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

6.注意事项

（1）水样应为澄清溶液。如在测定过程中发现浑浊，可能由于S^{-2}、Ca^{+2}、Mg^{+2}、Fe^{+3}等离子的干扰。Ca^{+2}、Mg^{+2}、Fe^{+3}可用酒石酸钾钠络合隐蔽。S^{-2}可用10%硫酸锌和50%氢氧化钠沉淀去除。

（2）如水样中含有余氯，由于它能与氨结合生成氯胺，使测定结果偏低。应在测定前加等当量的亚硫酸钠去除。

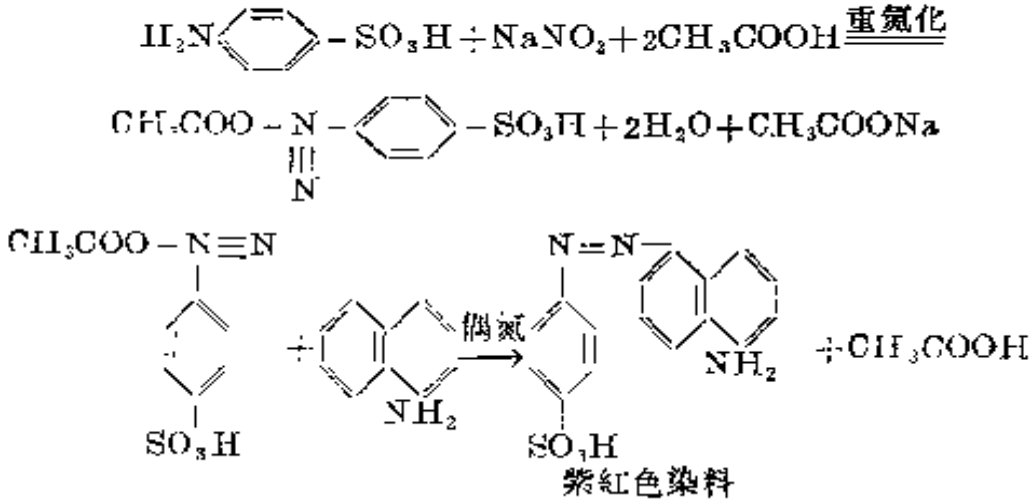
（3）如水样无色但浑浊，可在100毫升水样中加入1毫升2%硫酸铝溶液，混凝沉淀后，取上层清液进行比色测定。

（三）亚硝酸盐氮的测定

亚硝酸盐氮是含氮化合物分解过程中的中间产物。不稳定，易被氧化为硝酸盐氮；也易被还原为氨氮。亚硝酸盐氮与硝酸盐氮、氨氮等含量结合考虑，可推测出水体被污染和自净的程度。

1.原理

水中的亚硝酸盐与对氨基苯磺酸先发生重氮反应，再与α-萘胺起偶氮反应，生成紫红色偶氮染料。颜色的深浅与亚硝酸盐含量成正比，可进行比色测定。反应式为：



2.试剂

（1）亚硝酸钠标准溶液：溶解0.2460克干燥的保证试剂或分析纯亚硝酸钠（$NaNO_2$）于少量蒸馏水中，倒入1升容量瓶内，用蒸馏水稀释至刻度。取此溶液10.0毫升于1升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。此溶液1.00毫升含0.0005毫克亚硝酸盐氮（以N表示），或含0.00164毫克亚硝酸盐（以NO_2^-表示）。

（2）氢氧化铝悬浮液：称取125克硫酸铝溶于1升蒸馏水，徐徐加入浓氨水，使铝离子全部生成氢氧化铝沉淀为止。待沉淀下沉后倾泌出上层清液，加蒸馏水搅拌洗涤沉淀，如此反复洗涤数次，直至清液加氯化钡溶液后无浑浊现象；加硝酸银溶液后也无浑浊现象为止（即表示无硫酸根离子和氯离子存在）。最后，于氢氧化铝胶体沉淀中加入100毫升蒸馏水。使用时振荡摇匀，即为氢氧化铝悬浮液。

（3）α-萘胺溶液：溶解0.2克α-萘胺于数滴冰醋酸中，并加入150毫升12%醋酸溶液混合均匀。

（4）对氨基苯磺酸溶液：溶解0.5克对氨基苯磺酸于100毫升12%醋酸溶液中。此溶液保存于棕色瓶内。

3.测定步骤

（1）取50毫升透明水样于50毫升的纳氏比色管中（如水样亚硝酸盐太高时，则可取适量水样，用蒸馏水稀释至50毫升）。

（2）取50毫升纳氏比色管10支，分别加入0.0，0.1，0.3，0.5……2.5毫升亚硝酸钠标准溶液，并用蒸馏水稀释至刻度。

（3）于水样及标准比色管内，各加1毫升对氨基苯磺酸溶液和1毫升α-萘胺溶液混合均匀，放置10分钟后，进行目视比色测定。如用光电比色计，则用绿色滤光片；如用分光光度计，采用520毫微米波长，测定光密度。

4.计算

$$\text{亚硝酸盐氮（以N表示）（毫克/升）}=\frac{\text{相当标准液用量（毫升）}\times 0.0005\times 1000}{\text{水样体积（毫升）}}$$

或亚硝酸盐（以NO_2^-表示）（毫克/升）＝亚硝酸盐氮×3.285

5.注意事项

（1）采样后应先作此项目分析，以免放置过久，使亚硝酸盐氧化或还原而损失。

（2）如果水样浑浊并有颜色，可在250毫升水样中加入2毫升氢氧化铝胶体液充分振摇后，静置数分钟，过滤，使之脱色。

（四）硝酸盐氮的测定

水中硝酸盐氮来自硝酸盐矿物的溶解和有机含氮化合物受微生物硝化转变为硝酸盐。

水中硫酸盐、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和耗氧量的

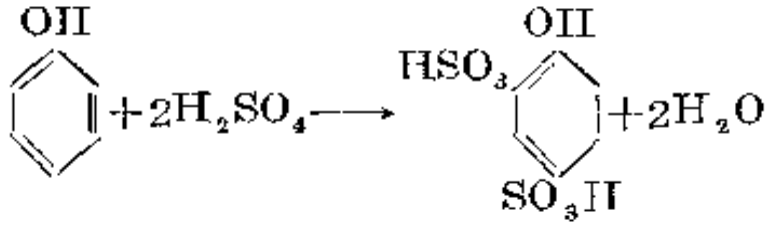
突然增高，可能来自生活污水或化学肥料的污染。因此用氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮作动态观察，来评价水质是否受污染，具有一定的意义。

饮用高浓度硝酸盐水，可使婴儿患变性血红蛋白症。但含量在10毫克/升以下时可不致病。又因变性血红蛋白症是硝酸盐在婴儿体内还原为亚硝酸盐所引起的，故饮用水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮总量不应超过10毫克/升。

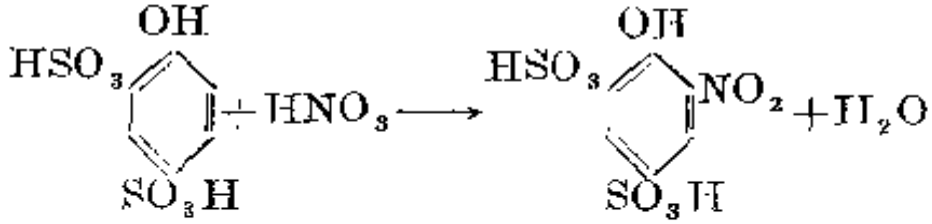
1.二磺酸酚比色法

（1）原理

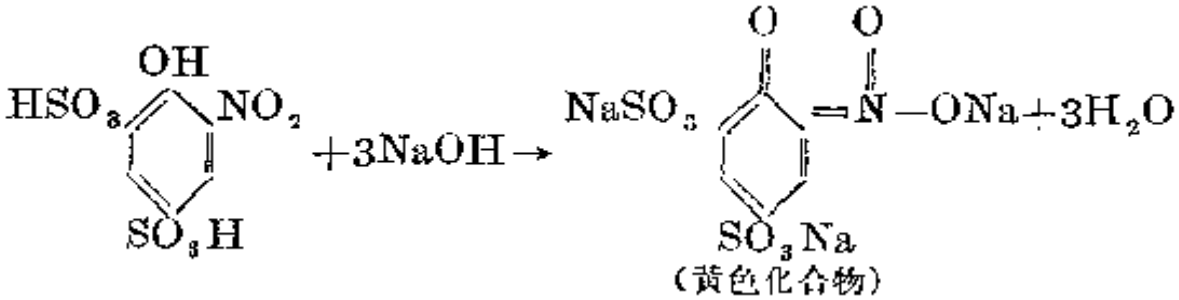
浓硫酸与酚作用生成二磺酸酚：



二磺酸酚在无水情况下与硝酸盐作用生成二磺酸硝基酚：



二磺酸硝基酚，在碱性溶液中产生分子重排生成黄色化合物：



用本法测定时氯化物干扰较大。水中氯离子在强酸条件下，与硝酸反应，生成一氧化氮或氯化亚硝酰损失硝酸盐氮，使溶液的黄色强度减低，因而使测定结果偏低。其反应式如下：

$$HNO_3+3HCl=NOCl+Cl_2+2H_2O$$

水中氯离子含量在30毫克/升以下，无影响，可不必除去。

亚硝酸盐氮含量超过0.2毫克/升时，将使结果偏高，可用过氧化氢使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，在测得结果中减去亚硝酸盐的含量（可由测得亚硝酸根含量换算为硝酸根）。

（2）试剂

1）酚的精制：普通的苯酚（C_6H_5OH），往往带有颜色，应加以精制。精制时先将苯酚在温热水浴中熔化，倒出适量于蒸馏瓶中，插一支250°C温度计，在电热板上加热蒸馏，用空气冷凝收集182～184°C蒸馏液于锥形瓶中，瓶外用冷水冷却，酚蒸馏液冷却后为无色结晶体。贮于暗处。

2）二磺酸酚试剂：将精制的酚用热水浴熔化，称取15克于300毫升锥形瓶中，加入105毫升分析纯浓硫酸，瓶口放一小漏斗，放在沸水浴上加热6小时。此试剂应储存在棕色瓶内。

3）氢氧化钠溶液(12N)：称取240克分析纯氢氧化钠溶于500毫升蒸馏水中。

4）硝酸钾标准溶液：准确称取0.7216克（在100～105°C烘干）保证试剂或分析纯硝酸钾(KNO_3)，溶于适量蒸馏水中，移入1升容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度。用移液管准确量取此溶液50.0毫升置于瓷蒸发皿内，在水浴上加热蒸干．然后加入2毫升二磺酸酚，用玻璃棒充分磨擦蒸发皿内壁，使与二磺酸酚接触，静置30分钟，加入少量蒸馏

水稀释，倒入500毫升容量瓶内，再用蒸馏水冲洗蒸发皿，洗涤水亦倒入容量瓶中，最后用蒸馏水稀释至刻度。此溶液1.00毫升相当于0.01毫克硝酸盐氮（N）或相当于0.04427毫克硝酸根(NO_3^-)。

5）硫酸银标准溶液：称取4.397克不含硝酸根的分析纯硫酸银(Ag_2SO_4)，溶于蒸馏水，移入1升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。然后放入干的棕色瓶中。此溶液1.00毫升相当于1毫克氯化物以Cl^-计。

6）氢氧化铝悬浮液：同“亚硝酸盐氮的测定”中的配制。

7）硫酸溶液1N：取28毫升分析纯浓硫酸，加至适量蒸馏水中，并稀释至1升。

8）高锰酸钾溶液0.1N：称取0.3160克分析纯高锰酸钾溶于蒸馏水，并稀释至100毫升。

9）碳酸钠溶液0.1N：取5.3克碳酸钠溶于1升蒸馏水中。

10）乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）溶液0.1N：称取10克化学纯乙二胺四乙酸二钠盐溶于500毫升蒸馏水中。

（3）测定步骤

1）水样的初步处理：

Ⅰ、去除颜色：如水样有颜色，可以在100毫升水样中加入2毫升氢氧化铝悬浮液，充分振摇后静置数分钟，过滤。取滤液进行测定。

Ⅱ、除去氯化物：如果水样含氯化物超过30毫克/升时，取100毫升水样置于250毫升的锥形瓶中，根据已测出氯化物的含量，加入等当量的硫酸银溶液（为了防止硫酸银过量，溶液中可保留1毫克/升氯离子(Cl^-)，将锥形瓶放在80°C左右的水浴上加热，并注意用力振摇，使生成的氯化银

沉淀凝聚，冷却后过滤，取滤液进行测定。

Ⅲ、除去亚硝酸盐氮的影响：如水样中亚硝酸盐氮含量超过0.2毫克/升时，在取水样后，加入30%过氧化氢0.5毫升，煮沸10分钟，使NO_2^-氧化成NO_3^-。经此处理后，在测得NO_3^-含量中减去由NO_2^-生成NO_3^-含量（可由测得NO_2^-含量换算为NO_3^-），则得硝酸根的真正含量。

2）将经过初步处理的澄清水样放于蒸发皿内，加0.1N碳酸钠溶液至呈弱碱性为止（pH值7～8），然后置于水浴上蒸干。

3）取下蒸发皿，冷却后，加入2.0毫升二磺酸酚溶液，用玻璃棒研磨，使与蒸发皿内壁残渣充分接触，将皿内混合物研磨均匀，使之作用完全，静置10分钟。

4）于蒸发皿内加入10毫升蒸馏水及与水样总硬度相当量的乙二胺四乙酸二钠盐溶液，搅拌后，再滴加12N氢氧化钠溶液至黄色最深为止。

5）将溶液移入50毫升比色管中，用蒸馏水洗涤蒸发皿，注入比色管中，然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，与标准系列溶液比较。

6）另取50毫升比色管数支，分别加入硝酸钾标准溶液0.0，0.1，0.3，0.5，0.7……2.0毫升，各加入12N氢氧化钠溶液2.0毫升，用蒸馏水稀释至刻度。最后与水样进行比色测定。如用光电比色计测定，可用蓝色滤光片，如用分光光度计，则采用410毫微米波长测定光密度。

（4）计算

$$\text{硝酸盐氮(N，毫克/升)} = \frac{\text{相当于标准硝酸钾溶液的毫升数} \times 0.01 \times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

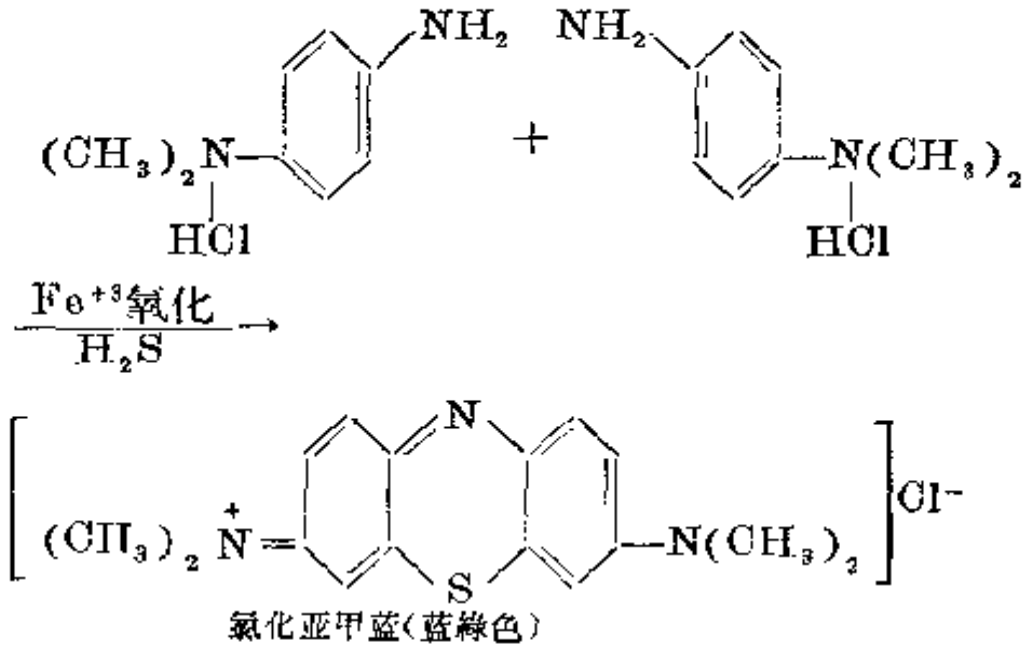
（5）注意事项

水样蒸发浓缩时，溶液一定要呈弱碱性，否则硝酸根离子会成硝酸分子在加热时挥发，使结果偏低。

（五）硫化物的测定

1.原理

对二甲氨基苯胺盐酸盐、三氯化铁与硫离子，在酸性溶液中作用，产生亚甲蓝，然后可进行比色测定。



氯化亚甲蓝(蓝绿色)

2.试剂

（1）对二甲氨基苯胺盐酸盐溶液：称取15.7克对二甲氨基苯胺盐酸盐或27.2克对二甲氨基苯胺硫酸盐，溶于已冷至室温的硫酸溶液(50毫升浓硫酸加到30毫升蒸馏水)中，然后用蒸馏水稀释至100毫升，取此溶液10毫升，用1+1硫酸稀释到1000毫升。

（2）硫酸溶液（1+1）：将500毫升分析纯浓硫酸小心地倒入500毫升蒸馏水中，并搅拌均匀。

（3）三氯化铁溶液：称取100克化学纯三氯化铁

（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于蒸馏水中，稀释至100毫升。

（4）磷酸氢二铵溶液：称取40克分析纯磷酸氢二铵[$(NH_4)_2HPO_4$]，溶于蒸馏水中，稀释至100毫升。

（5）硫化钠标准溶液：称取0.75克保证试剂或分析纯硫化钠（$Na_2S \cdot 9H_2O$），溶于新煮沸放冷的蒸馏水中，并稀释至1000毫升。用碘量法标定其准确浓度：取此液20毫升放于250毫升的碘瓶中，加100毫升蒸馏水，20.00毫升0.01000N碘液，10毫升1:9盐酸，用0.01000N硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘，以淀粉作指示剂。1毫升0.01000N碘液相当于0.16毫克硫离子，计算出相当于10毫克硫离子的硫化钠溶液的体积。将此体积的硫化钠溶液用新煮沸放冷的蒸馏水稀释至1000毫升，即得1.00毫升＝0.01毫克硫离子的标准溶液。

3.测定步骤

（1）标准曲线的绘制：取硫化钠标准液（1毫升＝0.01毫克硫离子)0，0.2，0.5，1.0，3.0，5.0，7.0及10.0毫升，分别置于25毫升的比色管中，加蒸馏水至25毫升。向各管加入1.5毫升对二甲氨基苯胺盐酸盐溶液，0.2毫升三氯化铁溶液，盖上管塞混合均匀，5分钟后再加2毫升磷酸氢二铵溶液，再盖上管塞混合均匀。10分钟后用分光光度计（或光电比色计用红色滤光片）在650毫微米波长下测定光密度，绘出标准曲线。

（2）取适量水样（含硫化物0.002～0.1毫克）按照制备标准曲线时同一次序，加入同量的各种试剂，10分钟后进行比色。

4.计算

总硫化物(S^{-2}，毫克/升)

$$= \frac{\text{相当于硫化钠标准液(毫升)} \times 0.01 \times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

5.注意事项

（1）水样中含亚硫酸盐或硫代硫酸盐多于10毫克/升时，将减低色度。遇此情况，将三氯化铁溶液由0.2毫升改为0.9毫升，即可消除浓度达40毫克/升的亚硫酸盐及硫代硫酸盐（分别以SO_2及$S_2O_3^{2-}$表示）的干扰作用。

（2）多硫化物、连二硫酸盐在水样酸化时分解成硫化物，致使结果偏高。

（3）水样中氰化物（以CN^-计）达500毫克/升即有干扰。氰离子浓度大于500毫克/升时，将抑制颜色的生成。

（4）比色前加入磷酸氢二铵可除去三价铁的颜色。

（六）氰化物的测定

水中氰离子小于1毫克/升时，用容量法测定，误差较大，可用吡啶联苯胺比色法进行测定。

1.原理

氰化物与溴生成溴化氰。

$$CN^- + Br_2 = BrCN + Br^-$$

在用还原剂（如硫酸肼）除去多余的溴后，加入吡啶及盐酸联苯胺，这时吡啶，溴化氰和联苯胺作用生成α-苯胺基代苯二氢吡啶溴盐的桔红色染料。



$$+ BrCN + 2RNH_2 \rightarrow NH_2CN + R-NH-CH$$

$$= CH-CH=CH-CH=CH-CH=NR \cdot HBr$$

桔红色染料

所显颜色当氰化物含量在0.025～3毫克/升时成正比。可用

比色法测定其含量。

2.试剂

（1）硝酸锌溶液10%：10克分析纯硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]溶于蒸馏水并稀释至100毫升。

（2）浓醋酸（36%）。

（3）饱和溴水。

（4）硫酸肼溶液0.5%：0.5克分析纯硫酸肼[$(NH_2)_2H_2SO_4$]溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（5）吡啶溶液60%：60毫升化学纯吡啶（沸点114°C）与40毫升蒸馏水及10毫升比重为1.19的盐酸相混合。

（6）盐酸溶液2%：加2毫升比重1.18的盐酸于适量蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（7）吡啶盐酸联苯胺溶液：称0.5克盐酸联苯胺溶于10毫升2%盐酸中，加50毫升60%吡啶，用时配制。

（8）氰化钾标准溶液：称取0.2508克保证试剂或分析纯试剂氰化钾(KCN)溶于100毫升蒸馏水中。此溶液1.00毫升＝1毫克氰离子(CN^-)。其准确浓度用0.01920N硝酸银溶液标定：取氰化钾溶液10.0毫升于锥形瓶中，加1毫升2%氢氧化钠溶液使pH值在11以上，加几滴试银灵指示剂，再用0.01920N标准硝酸银溶液（1.00毫升＝1毫克CN^-）滴定至由黄变橙红，最后用标定好的氰化钾溶液适当稀释配成1.00毫升＝0.001毫克CN^-的标准溶液。

（9）氢氧化钠溶液2%。

（10）试银灵指示剂：溶解0.02克试银灵于100毫升丙酮中。

（11）标准硝酸银溶液（0.01920N）：溶解3.270克保证试剂或分析纯硝酸银于蒸馏水中，并稀释至1升，此溶液

再用标准氯化钠溶液标定，以铬酸钾为指示剂。

0.01920N硝酸银溶液1毫升＝1毫克CN^-

3.测定步骤

（1）取适量水样其中含氰化物（以CN^-计）不超过0.5毫克，然后加无氰蒸馏水至200～250毫升进行蒸馏。蒸馏方法见容量法氰化物测定中的酒石酸蒸馏法。水样中如含硫化物，蒸馏前应先加5毫升硝酸锌，使硫化物生成硫化锌沉淀除去。

（2）根据水样中氰化物含量的大小取部分（不超过5毫升）蒸馏液于10毫升带塞并有刻度的比色管中，用水稀释至5毫升。

配制标准系列，取0，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0，1.5，2.0……毫升标准溶液，分别加水至5毫升，于样品管及标准管中各加入36%醋酸二滴将溶液酸化。

（3）于各管中加溴水1～2滴至溶液呈现浅黄色不退，放置10分钟，加数滴硫酸肼溶液至黄色退去后再多加一滴。

（4）将各管加入4毫升吡啶联苯胺混合溶液发色，摇匀，15分钟后比色。如用光电比色计，用绿色滤光片；如用分光光度计，用530毫微米波长，测定光密度。

4.计算

$$\text{氰化物}(CN^-,\text{毫克/升})=\frac{A\times 0.001\times \frac{V_2}{V_3}\times 1000}{V_1}$$

式中 A——与样品相当的标准液（毫升）；

V_1——取水样体积（毫升）；

V_2——蒸馏液稀释总体积（毫升）；

V_3——比色时所需稀释液（毫升）。

5.注意事项

（1）酸化后，应迅速加溴液并立即把塞子塞好，否则氰氢酸易挥发损失。

（2）溴一定要除净，否则加入吡啶联苯胺后形成蓝色化合物。

（3）样品与标准管应同时加入吡啶盐酸联苯胺试剂，否则颜色不一致，影响比色。

（4）pH值大于6.5时，不发色；而pH值在4～6之间则发色反应正常。因此发色时，pH值必需在4～6之间。

（5）在取水样时，应在每升水样中加1毫升50% NaOH溶液，以免氰化物生成HCN逸出，影响结果。氰化物的水溶液，特别是稀溶液极易分解，因此水样应在当天测定。

（七）氟化物的测定

氟在自然界广泛存在。人体各组织中都含有氟。过量氟对人的身体有害，能引起牙斑釉和骨硬化症等。适量氟对预防龋齿有益。生活饮用水中含氟的适宜浓度为0.5～1.0毫克/升。当氟含量超过1.0毫克/升时，不宜饮用，应采取除氟措施。

1.原理

茜素氨羧络合剂（缩写为ALC，简称氟试剂）和铈（Ⅲ）或镧（Ⅲ）与氟离子形成蓝色络合物，用5%（体积比）N，N—二乙胺—异戊醇萃取比色以直接测定水中的微量氟。

2.试剂

（1）氟化钠标准贮备溶液，100微克/毫升：称取

0.2211 克已在110℃ 干燥过的保证试剂或分析纯试剂氟化钠(NaF)溶于适量蒸馏水，然后移入 1 升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，贮于聚乙烯瓶中。

（ 2 ）氟化钠标准实验溶液， 1 微克/毫升：取 上 述氟化钠标准溶液10.0毫升于 1 升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，即得每毫升含氟离子为 1 微克的标准溶液。贮于聚乙烯瓶中。此溶液应在每次使用前制备。

（ 3 ）氟试剂溶液 0.001M：称取0.1925 克分析纯氟试剂，悬浮于少量蒸馏水中，加入少量 1N氢氧化钠溶液溶解，然后加0.125克三水合醋酸钠，再用1N盐酸调节pH值到 5，继续用蒸馏水稀释到500毫升。

（ 4 ）硝酸镧溶液（ 0.001M ）：称 取 0.4330 克分析纯硝酸镧[$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]用少量1N盐酸溶解，用醋酸钠和醋酸溶液调节pH值到 5，再用蒸馏水稀释到 1 升。

（ 5 ）缓冲溶液甲（ pH值4.1 ）：称取60克分析纯无水醋酸钠溶解于800毫升蒸馏水中，加入醋酸125毫升，然后用水稀释到 1 升。再用 pH 计校正。

（ 6 ）缓冲溶液乙（ pH值4.1 ）：称取 35 克分析 纯 无水醋酸钠溶解于800毫升蒸馏水中，加入醋酸 75 毫升，然后用蒸馏水稀释至 1 升。再用pH计校正。

（ 7 ）N,N—二乙苯胺—异戊醇溶液（ 5 %，体积比），取25毫升分析纯N,N—二乙苯胺溶解于 500 毫升分析纯异戊醇。

3.测定步骤

准确量取 1 ～10 毫 升（ 含氟量不超过 10 微克 ）水样于100毫升分液漏斗中，加 3 毫升0.001M氟试剂溶液． 3 毫升缓冲溶液甲． 8 毫升丙酮，摇匀，加 3 毫升0.001M 硝 酸 镧

溶液，加水至总容积为50毫升．摇匀，此时呈现ALC-La-F络合物之蓝紫色。放置约 10 分钟后，加入 10 毫升 5 %（体积比）N,N—二乙苯胺—异戊醇萃取剂，摇萃 3 分钟，弃去水相。为除去有机相的浑浊，再加入50毫升缓冲液乙，并摇萃30分钟，静置约10分钟，待分层后，弃去水相。将有机萃取液经脱脂棉滤入10毫米玻璃比色杯中，以不加氟的试剂作空白试验，进行比色测定。如用光电比色计，用黄色滤光片；如用分光光度计用 580 毫微米波长测量光密度值，然后由标准曲线求得氟含量。

标准曲线的绘制：分别取0.0，0.2，0.4……1.0微克氟或0.0，0.5，1.0，2.0……10.0微克氟于 100 毫升的分液漏斗中，其余操作如上所述，唯前一系列所加之各种试剂均减半量。所用之比色杯均为30毫米光程。

4.计算

氟(F^-,毫克/升)=

$$\frac{\text{相当于氟的标准液(毫升)}\times 0.001\times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

5.注意事项

（1）ALC-La-F络合物的颜色在pH值为3.7～4.4时颜色最深，故测定中用pH值4.1的缓冲溶液。

（2）在温度为12～35°C时，光密度值无显著变化，故测定氟的试验可在室温下进行。

（3）将ALC-La-F萃取分层后，含有机络合物的有机层放置一昼夜并无变化，故萃取后可放置10分钟，待分层后测量。

（4）在pH值为4.1的醋酸盐缓冲介质中，每毫升萃取剂中含0.02～0.2微克氟和 0 ～1.0微克氟都遵守朗白—比尔

定律。

（5）铝(Ⅲ)、铁(Ⅲ)离子当其含量分别在0.5毫克/升及2.5毫克/升以上时，对本法有干扰。应先将氟离子蒸馏分离，再进行比色。

（八）砷的测定

砷有剧毒。饮用含微量砷的水，能引起慢性中毒，使食道发生故障，粘膜损伤，并会在体内积累。天然水中的砷，来自地层砷矿物的溶解，或受农药厂（砷的杀虫剂），硫酸厂，氮肥厂，锰铁合金冶炼厂等工业废水的污染。

生活饮用水中砷的最大允许浓度为0.02毫克/升。

关于微量砷的测定，目前一般采用古蔡氏斑点法和二乙基氨基硫代甲酸银比色法。

1.古蔡氏斑点法

（1）原理

将五价砷在碘化钾和氯化亚锡作用下先还原成三价砷，然后由硫酸和锌粒作用生成的氢气与砷酸作用生成砷化氢（AsH_3）气体逸出，与水中大部分杂质分离。

$$AsO_4^{-3}+2H^++2I^-=AsO_3^{-3}+I_2+H_2O$$

$$Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2\uparrow$$

$$H_3AsO_3+3H_2=3H_2O+AsH_3\uparrow$$

砷化氢气体与溴化汞试纸片（条）生成由黄色至黄褐色的砷化汞（As_2Hg_3）斑点，其反应为：

$$AsH_3+3HgBr_2=3HBr+As(HgBr)_3$$

$$As(HgBr)_3+AsH_3=3HBr+As_2Hg_3$$

根据斑点颜色的深浅，与标准斑点颜色进行比较，即可测得水中砷的含量。

（2）试剂

1）氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）浓盐酸溶液：溶解4克分析纯氯化亚锡于10毫升浓盐酸中。

2）溴化汞（$HgBr_2$）试纸片：将色层滤纸或定量滤纸剪成直径为4毫米的圆片，浸于5%溴化汞酒精溶液中一小时，取出于暗处晾干，或做成2.5×120毫米滤纸条。

3）碘化钾溶液：溶解15克分析纯碘化钾（KI），于蒸馏水中并稀释至100毫升。

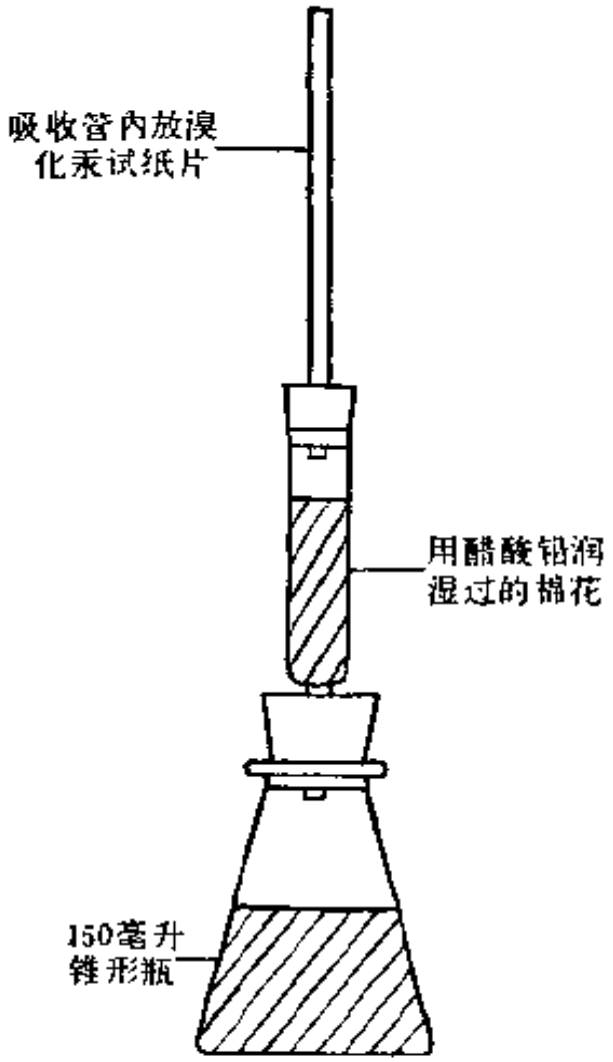


图 3-4　砷化氢发生器

4）硫酸1:1：1体积分析纯浓硫酸缓慢地加入1体积蒸馏水中。

5）醋酸铅溶液：溶解10克分析纯醋酸铅［$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$］于蒸馏水中并稀释至100毫升。

6）亚砷酸钠标准液：精确称取1.3200克保证试剂或分析纯试剂三氧化二砷(As_2O_3)，溶于20毫升2%氢氧化钠溶液中，移入1升的容量瓶中，并稀释至刻度。此溶液1.00毫升=1.00毫克砷（As）。使用时，再稀释100倍使之成为1.00毫升=0.01毫克砷（As）。

7 ）无砷锌粒：15～40目。

（ 3 ）测定步骤

1 ）取25毫升水样于砷化氢发生器中。发生器如图3-4所示。

2 ）将溴化汞试纸片及用醋酸铅溶液润湿并阴干的棉花，放于发生器上部的吸收管中。

3 ）加5毫升碘化钾溶液和0.4～0.5毫升氯化亚锡溶液放置10分钟。加7毫升1:1浓硫酸及无砷锌3～4克，迅速盖上，反应2小时后取出溴化汞试纸片。

4 ）另取数套发生器，分别加0，0.1，0.2，0.3……毫升砷标准液，加蒸馏水到25毫升，按上法操作，2小时后，取出溴化汞试纸片与水样试纸片进行比较。

（ 4 ）计算

$$\text{砷(As，毫克/升)}=\frac{\text{相当砷标准液(毫升)}\times 0.01\times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

（ 5 ）注意事项

1 ）如果醋酸铅棉花全部变黑，则说明水样中硫化物太多，应重做，并多加一些醋酸铅润湿棉花，以保证完全去除硫化物的干扰。

2 ）溴化汞试纸如保存好，可用一年。

3 ）当水中含锑时，锑化氢也能与溴化汞试纸生成黄棕色斑点，对本法有干扰。

2.二乙基二硫代氨基甲酸银（SDDC）法

（ 1 ）原理

在酸性溶液中，砷酸盐被锌粒还原生成的砷化氢与二乙基二硫代氨基甲酸银［$AgSCSN(C_2H_5)_2$］反应生成红色复合物，其颜色的深浅与砷的含量成正比，可在分光光度计上

用510毫微米波长进行测定。

钴、镍、汞、银、铂、铜、铬、铝等对本法有干扰，但可通过还原成砷化氢气体后与这些离子分离。锑盐所生成的锑化氢也能与二乙基二硫代氨基甲酸银生成红色化合物，对比色也有干扰，水中锑含量不得超过0.1毫克/升。

（2）试剂

1）氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）的浓盐酸溶液：溶解40克分析纯氯化亚锡于100毫升浓盐酸中。

2）碘化钾溶液：溶解15克分析纯碘化钾于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

3）醋酸铅溶液：溶解10克分析纯醋酸铅于蒸馏水中并稀释至100毫升。

4）用醋酸铅溶液润湿并阴干的棉花。

5）二乙基二硫代氨基甲酸银试剂：称分析纯二乙基二硫代氨基甲酸银[$AgSCSN(C_2H_5)_2$]1克溶于200毫升吡啶中。

6）锌粒：15～40目无砷锌。

7）砷标准液：同砷斑法。用时稀释100倍使之成为1.00毫升＝0.01毫克砷（As），再取此液10.00毫升稀释至100毫升，则1.00毫升＝1.0微克砷(As)。

（3）测定步骤

1）取35毫升水样于发生器中，发生器及吸收管装置如图3-5所示。

2）加5毫升浓盐酸，2毫升碘化钾，8滴氯化亚锡，静置15分钟。

3）放醋酸铅棉花于过滤管中，并用移液管加入4毫升二乙基二硫代氨基甲酸银试剂。

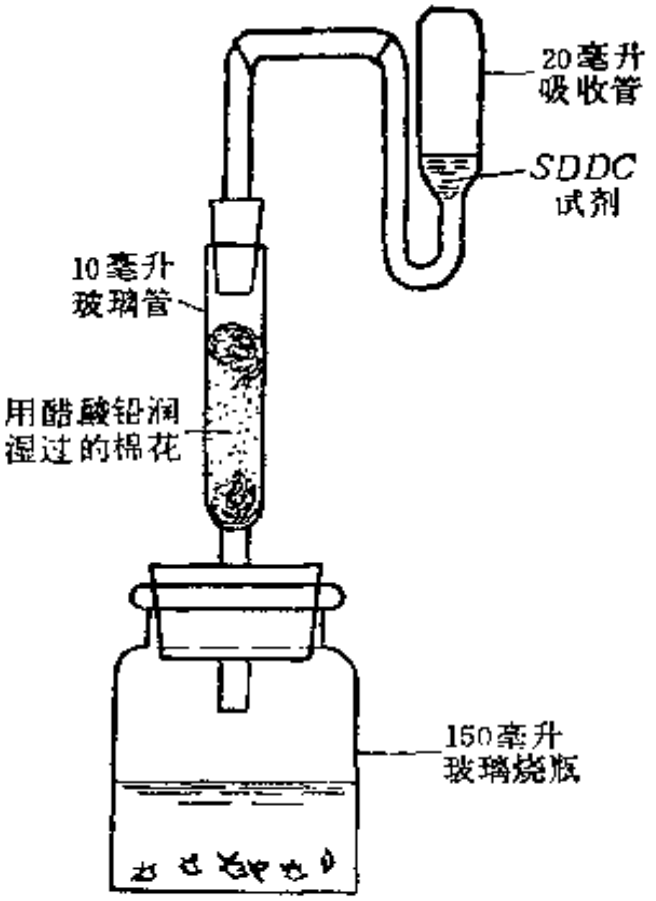


图 3-5　砷化氢发生器及吸收管装置

4 ）加入 3 克无砷锌粒，迅速盖好。

5 ）约在 30 分钟内，砷化氢（AsH_3）可完全挥发，微微加热促使全部砷化氢逸尽。将吸收管中溶液取出直接注入 1 ～ 2 厘米比色杯中，如用光电比色计，用绿色滤光片；如用分光光度计，用535毫微米波长测定光密度。

6 ）标准系列：取 0，1.0，2.0，3.0……15.0微克标准溶液分别放入发生器，加蒸馏水到35毫升，其操作同水样。

（ 4 ）计算

$$\text{砷(As，毫克/升)} = \frac{\text{相当于标准溶液毫升数} \times 0.001 \times 1000}{\text{水样体积(毫升)}}$$

（ 5 ）注意事项

1 ）反应温度以40°C为宜。

2 ）发色后， 1 小时内颜色不变。

3 ）二乙基二硫代氨基甲酸银试剂贮于棕色瓶中，保存于暗处，可用10天。

（九）铬的测定

1.原理

当水样中含微量铬时，应用比色法测定。

水样经用硝酸、硫酸湿灼除去有机物后，再用铜铁试剂和氯仿萃取除去水样中的铜和铁；用高锰酸钾在碱性条件下，将水样中的铬离子全部氧化为六价铬，然后与二苯偕肼作用生成紫红色的络合物；便可根据颜色的深浅进行比色测定水样中的总铬。

2.试剂

（ 1 ）高锰酸钾溶液 3 %：溶解 3 克分析纯高锰酸钾（ $KMnO_4$ ）于蒸馏水中并稀释至100毫升。

（ 2 ）氢氧化钠1N：溶解40克分析纯氢氧化钠(NaOH)于少量新鲜蒸馏水中，然后移入 1 升容量瓶中，用同样的蒸馏水稀释至 1 升。

（ 3 ）硫酸溶液1N：26 毫升分析纯浓硫酸，徐徐倒入500毫升蒸馏水中，放冷后移入 1 升容量瓶中并稀释至刻度。

（ 4 ）铜铁试剂[$C_6H_5N(NO)ONH_4$]：将 5 克铜铁试剂溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（ 5 ）氯仿，分析纯。

（ 6 ）二苯偕肼溶液：取0.1克二苯偕肼，加入 50 毫升95%乙醇使之溶解，再加入1:9硫酸200毫升。此试剂应为无色液体，贮于冰箱中，变色后不应使用。

（ 7 ）铬标准溶液：

1 ）贮备液：称取0.2828克在105～110°C烘箱中干燥的

保证试剂或分析纯重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）溶于蒸馏水中并稀释至1升，此溶液1.00毫升含铬为0.10毫克。

2）试验用标准液：准确移取以上溶液100毫升于1升的容量瓶中，加水稀释至刻度。此溶液1.00毫升含铬为0.010毫克。也可配成每1.00毫升标准溶液含铬为0.0010毫克（视样品所含铬量的大小不同而定）。

（8）无水乙醇，化学纯。

（9）氧化镁粉末，化学纯。

（10）浓硝酸，比重1.4。

（11）浓硫酸，比重1.84。

3.测定步骤

（1）取水样100毫升，加5毫升比重为1.4的硝酸及5毫升比重为1.84的硫酸，加热蒸发，直至大量冒出三氧化硫白烟。如水样颜色仍未消除，应再加10毫升硝酸，继续加热蒸发，至冒白烟为止。

（2）冷却后用蒸馏水稀释至50毫升左右，加5毫升铜铁试剂充分摇动，并放置冰浴1分钟，将溶液倒入分液漏斗中，加5毫升氯仿萃取。此时铜铁试剂与铜铁生成的络合物和过量游离的铜铁试剂转入氯仿层中，如此用氯仿连续萃取三次，每次用5毫升。水样最后移入烧杯中。

（3）在被氯仿萃取后的水溶液中，加玻璃珠数粒，用1N氢氧化钠约1毫升调至碱性，加0.1毫升3%高锰酸钾溶液，煮沸5～10分钟（如高锰酸钾颜色退尽，继续加至有明显紫色为止）。

（4）沿烧杯壁迅速加入2毫升乙醇，继续加热煮沸，至溶液变成棕色。

（5）取下烧杯加入牛角匙一小勺量的氧化镁（约0.05

克）摇匀，待完全冷却后滴加1 N硫酸1毫升左右至呈中性，摇匀过滤，并用热蒸馏水洗涤数次，合并滤液与洗涤液，倒入50毫升比色管中，并用蒸馏水稀释至刻度。

（6）另取50毫升比色管若干支，分别加入铬标准液（1.00毫升含铬0.0010毫克或0.010毫克，视样品所含铬量的大小不同而定）0.1，0.3，0.7，1.0毫升，加蒸馏水至刻度。

（7）于样品及标准管中加入2.5毫升二苯偕肼溶液，10分钟后进行比色。如用光电比色计，用绿色滤光片；如用分光光度计，用540毫微米波长测定光密度。

4.计算

$$\text{总铬（毫克/升）}=\frac{\text{相当铬标准液（毫升）}\times K\times 1000}{\text{水样体积（毫升）}}$$

式中 K——每毫升标准液所含铬量的毫升数。

5.注意事项

（1）如水样中不含有机物和其他还原物时，可直接加入高锰酸钾，氧化三价铬，不必先加硝酸，硫酸湿灼进行预处理。

（2）当水样中的铁小于1毫克/升时，可以省去铜铁试剂抽取步骤，直接用高锰酸钾氧化后调整pH值至中性，进行比色。

（3）加入氧化镁可使高锰酸钾被还原生成的二氧化锰棕色沉淀凝聚，而易过滤，但不宜多加，过多则吸附铬离子，使结果偏低。

（十）铜的测定

电解铜、电镀、化工、印染等工业废水中大多含铜。此外，硫酸铜用作防止蓄水池藻类生长的杀藻剂，在农业上所使

用的防治害虫和种子消毒等药剂中也都含铜。当水源被此类废水污染时，水中可能含有微量铜。水中含铜量超过1.5毫克/升有明显的金属味，超过1毫克/升时，可使织物染色。

水中含有微量铜，可采用二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法进行测定。

1.原理

在氨性溶液中（pH值9～11）铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成黄棕色胶态络合物，其反应式如下：

$$2(C_2H_5)_2N-C\begin{matrix}S\\ \diagup\\ \diagdown\\ S-Na\end{matrix}+Cu^{+2}\rightarrow$$

$$(C_2H_5)_2N-C\begin{matrix}S\\ \diagup\\ \diagdown\\ S\end{matrix}Cu\begin{matrix}S\\ \diagdown\\ \diagup\\ S\end{matrix}C-N(C_2H_5)_2+2Na^+$$

铅＞8毫克/升，锌＞16毫克/升时才会使水样产生白色浑浊而略有干扰。铁含量超过铜含量的50倍时，铁络合物的棕色可将铜络合物的颜色完全掩盖。本法最低检出量为1.2微克。用25毫升水样测定时，最低检出浓度为0.05毫克/升。

2.试剂

配制试剂和稀释水样均需使用不含铜的蒸馏水或用离子交换树脂除去离子的无离子水。

（1）过硫酸铵溶液5%：称取5克分析纯过硫酸铵[$(NH_4)_2S_2O_8$]，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（2）酒石酸钾钠溶液50%：称取50克分析纯酒石酸钾钠，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（3）氢氧化铵溶液1:5：将100毫升分析纯浓氢氧化铵加至500毫升蒸馏水中。

（4）淀粉溶液0.25%：将0.25克可溶性淀粉用少量蒸

馏水调成糊状，再加刚煮沸的蒸馏水至100毫升。

（5）二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液：称取0.1克分析纯二乙基二硫代氨基甲酸钠[$N(C_2H_5)_2 \cdot CS_2Na$]，溶于100毫升蒸馏水中，存放于棕色试剂瓶中，并放在黑暗地方，避免光线照射。

（6）硫酸铜标准溶液：称取0.3929克保证试剂或分析纯试剂硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），溶于蒸馏水中，并稀释至1000毫升。吸取10毫升，再用蒸馏水稀释至200毫升，则此溶液1.00毫升含5.00微克铜。

3.测定步骤

（1）将25毫升色度低于20度的水样置于50毫升比色管中。如水样色度超过20度，可先取25毫升水样，加入1毫升5%过硫酸铵溶液，用蒸馏水稀释至30～40毫升，煮沸浓缩到25毫升以下，冷却后再用蒸馏水调节至25毫升。

（2）另取50毫升比色管8支，分别加入硫酸铜标准溶液0，0.25，0.50，1.0，2.0，3.0，4.0及5.0毫升，然后用蒸馏水稀释至25毫升左右。

（3）在所有各比色管中按顺序加入0.5毫升50%酒石酸钾钠、2.5毫升1:5氢氧化铵溶液，0.5毫升0.25%淀粉溶液及2.5毫升二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液，再加蒸馏水至50毫升。每加入一种试剂后均需混合均匀，5～60分钟内进行比色。如用光电比色计，用紫色滤光片；如用分光光度计，用420毫微米波长，测定光密度。

4.计算

$$\text{铜(毫克/升)} = \frac{\text{相当于铜标准液用量(毫升)} \times 5}{\text{水样体积(毫升)}}$$

式中5为铜标准液的浓度1.00毫升含5.00微克铜。

5.注意事项

（1）为防止铜离子吸附于玻璃瓶壁上，采集水样后应尽速分析。水样如需保存，可于每100毫升水样中加入0.5毫升1:1盐酸，并于测定时用碱将水样调至中性。

（2）所有玻璃仪器均需先用1:1硝酸洗涤，然后再用不含铜的蒸馏水或无离子水冲洗。

（十一）锌的测定

选矿场、电镀厂、矿物质颜料及其它许多工业废水中都含有锌。

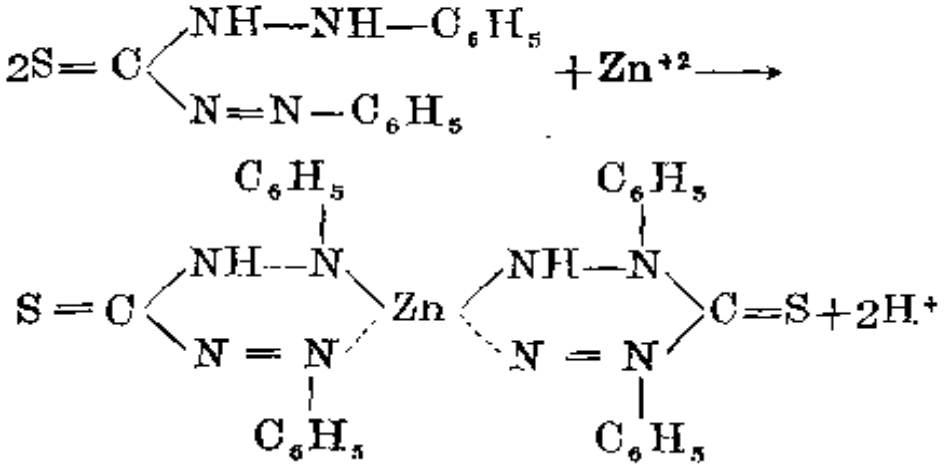
一般含铁的天然水中，有时也夹杂着微量锌。镀锌金属水管或盛水容器，在软水存在的情况下，或pH值低时，锌往往被溶解进入水中。

饮用水中有锌盐时，可产生不愉快的涩味，并在碱性水中呈乳白色。

水中含有微量锌，可采用双硫腙比色法进行测定。

1.原理

在pH值为4.0～5.5的溶液中，锌离子可与双硫腙氯仿溶液生成红色络合物。其反应式如下：



水中存在少量铅，铜，汞，镉，钴，铋，镍，金，钯，

银，亚锡等金属离子时，对此法均有干扰，但可用硫代硫酸钠作隐蔽剂和仔细控制 pH 值而予以消除。高铁，氯气及其它氧化剂可分解双硫腙形成黄棕色产物，可加入还原剂消除。本法最低检出量为 1 微克锌。如取10毫升水样测定，则最低检出浓度为0.1毫克/升。

2.试剂

所有试剂均需用不含锌的蒸馏水（将普通蒸馏水在石英蒸馏器中再蒸馏一次）或应用无离子水配制。

（1）醋酸钠溶液2N：称取68克分析纯醋酸钠（$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$），溶于蒸馏水中，并稀释至250毫升。

（2）醋酸溶液 2N：将 1 份分析纯冰醋酸与 7 份蒸馏水混合。

（3）醋酸盐缓冲液：将上述两种溶液按等体积加以混合。

（4）硫代硫酸钠溶液：称取 25 克分析纯硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$），溶于 100 毫升蒸馏水中，每次用 10 毫升0.01%双硫腙氯仿溶液萃取，直至双硫腙溶液保持绿色为止。然后再用氯仿萃取，以除去多余的双硫腙。

（5）双硫腙氯仿溶液 0.1%：市售的双硫腙，在贮放过程中，由于双硫腙易被氧化成氧化物，因此都含有不同程度的杂质，应预先纯化，双硫腙的纯化方法如下，

称取0.1克双硫腙溶于100毫升氯仿中，滤去不溶物，放于分液漏斗中，用1:100的稀氨水每次 20 毫升萃取三次，此时双硫腙进入水层中，合并氨水层，用 3N 盐酸中和并酸化，此时双硫腙因不溶于酸性溶液而被析出，用 100 毫升氯仿保证试剂或化学纯试剂分四次萃取，每次25毫升，合并双硫腙氯仿溶液，放于棕色瓶中，保存在冰箱中。

（6）双硫腙氯仿溶液0.001%：临用前取0.1%双硫腙氯仿溶液，稀释20倍进行标定。标定方法如下：

在250毫升的分液漏斗中，准确加入0.001000M锌标准溶液5毫升，再加2毫升醋酸铵溶液和50毫升蒸馏水，最后加稀释20倍的双硫腙氯仿溶液20.0毫升，剧烈振摇3分钟使其混合，静置分层后弃去氯仿层。

水层加10毫升氯仿剧烈混合振摇1分钟，静置分层后，弃去氯仿层，然后以0.1%二甲酚橙溶液作指示剂，用0.001000M EDTA标准溶液滴定至溶液颜色变到黄色，记录EDTA用量。

计算：

$$\text{双硫腙}\ W/V\ \% = \frac{(V_1 \times M_1 - V_2 \times M_2)}{V \times 1000} \times 257 \times 2 \times 20 \times 100\%$$

式中 V_1——加入标准锌溶液的毫升数；

V_2——用EDTA滴定时，消耗EDTA的毫升数；

M_1——标准锌溶液的克分子浓度；

M_2——EDTA标准溶液的克分子浓度；

V——稀释20倍的双硫腙氯仿溶液体积毫升数；

257——双硫腙的分子量。

根据标定的双硫腙—氯仿溶液浓度，再用氯仿稀释至0.001%。

0.001000M锌标准溶液的配制：精确称取0.0654克纯金属锌粉放于250毫升锥形瓶中，加入1～2毫升1:1盐酸使其完全溶解，再用无离子水稀释至1升。或精确称取分析纯的硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）0.2876克溶于无离子水中，并稀释至1升。

0.001000M EDTA标准溶液：称取0.4克 EDTA 放于锥形瓶内，加少量无离子水溶解后，再用无离子水稀释至 1 升。

取20～25毫升标准锌溶液于锥形瓶中，加无离子水至体积为50毫升，加稀氨水使溶液呈中性，再加 2 毫升醋酸铵缓冲液、3～4滴0.1%二甲酚橙指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定，至溶液颜色由红变到黄，即达终点。按下式计算EDTA的克分子浓度。

$$\text{EDTA}(M)=\frac{V_1\times M_1}{V_2}$$

式中 V_1——标准锌溶液的毫升数；

M_1——标准锌溶液的克分子浓度；

V_2——EDTA消耗的毫升数。

根据计算所得的浓度，校正至0.001000M。

醋酸铵缓冲液：25 克醋酸铵溶解于 100 毫升 无离子水中，用醋酸和氢氧化铵调节 pH 值为 5.5 后，移入分液漏斗中，用双硫腙—氯仿溶液萃取几次。每次 5 毫升，至双硫腙—氯仿溶液保持绿色不变为止。弃去氯仿层，再用氯仿10毫升洗醋酸铵溶液一次，弃去氯仿层，将醋酸铵溶液移入试剂瓶中。

二甲酚橙指示剂：溶解 0.1 克二甲酚橙于 100 毫升无离子水中。

（ 7 ）氯仿保证试剂或分析纯试剂：为检查氯仿质量，可取数毫升氯仿于带塞比色管中，加入少量双硫腙，使其产生浅绿色，如颜色在一天内稳定，此氯仿即为合格。

（ 8 ）硫酸锌标准溶液：称取0.4399克保证试剂或分析纯试剂硫酸锌（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）溶于蒸馏水中，并稀释至1000毫升。取出10毫升，再稀释至1000 毫升，此溶液1.00 毫

升＝1.00微克锌。

3.测定步骤

（1）吸取10毫升水样，置于125毫升的分液漏斗中。如水样含锌较高，可取少量水样，用蒸馏水稀释至10毫升。

（2）另取125毫升分液漏斗6个，分别加入硫酸锌标准溶液0，1.0，2.0，3.0，4.0及5.0毫升，各加蒸馏水至10毫升。

（3）向各分液漏斗内加入5毫升醋酸盐缓冲液及1毫升硫代硫酸钠溶液，混合均匀后再各加10毫升0.001%双硫腙氯仿溶液，振荡4分钟，静置分层，在分液漏斗的茎管中塞入滤纸，用以除去水珠收集氯仿层于10毫升的比色管中，进行比色。如用分光光度计，用535毫微米波长；光电比色计用深绿色滤光片测定光密度。

4.计算

$$\text{锌（毫克/升）}=\frac{\text{相当于硫酸锌标准溶液用量（毫升）}}{\text{水样体积（毫升）}}$$

5.注意事项

（1）所用玻璃仪器均需先用1:1硝酸洗涤，然后再用不含锌的蒸馏水或无离子水冲洗干净。

（2）水样最好在采集后六小时内分析完毕。

（十二）铅的测定

选矿场、某些军火工厂、冶炼工厂、印刷工厂等废水中，都含有铅。

汽车的排气中含有四乙基铅，污染大气和地面，当被雨水冲淋时，即进入水中，污染水体。

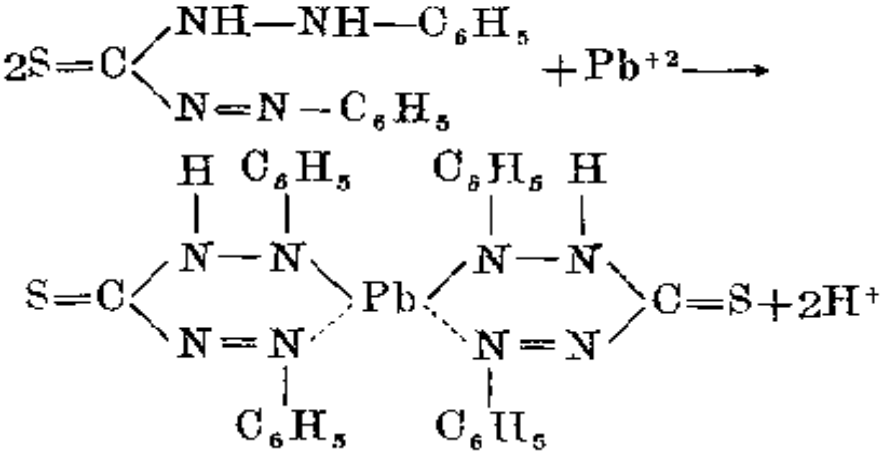
有些天然水经过含有铅的矿床或地层时，往往也会含有微量的铅。

一般的饮用水是不应该含铅的，如果水源受铅污染或水管及其它饮水器具中含铅，铅就可能进入水中，经常饮用了含铅的水，由于铅在人体中的积累，会造成慢性中毒，而引起智力衰退，神经症状和其它症状。为了防止由于饮用水而发生铅中毒，不要采用铅管和以铅盐为稳定剂的塑料管材或容器。

铅的测定用双硫腙比色法。

1.原理

在 pH 值为8～9时，双硫腙与铅生成红色络合物，其反应式如下：



大多数金属离子的干扰，都能用控制 pH 值、加入隐蔽剂柠檬酸铵及氰化物的方法去除。三价铁会氧化双硫腙，可加入盐酸羟胺使其还原。

2.试剂

配制试剂和稀释水样，均需使用不含铅的蒸馏水或无离子水。

（1）双硫腙氯仿溶液0.001%：配制方法见锌的测定。

（2）麝香草酚蓝指示剂：称取 100 毫克麝香草酚蓝，溶于 100 毫升95%乙醇中。

（3）柠檬酸铵溶液50%：称取50克分析纯柠檬酸铵，溶于 100 毫升蒸馏水中，加入 5 滴麝香草酚蓝指示剂，滴加

浓氨水至溶液呈蓝绿色，移入250毫升分液漏斗内，每次用10毫升0.004%双硫腙氯仿溶液提取，以除去试剂中的铅，直至双硫腙溶液不变色为止。再重复用10毫升氯仿洗除残余的双硫腙，直至氯仿层不显绿色为止。最后用蒸馏水稀释至100毫升。

（4）盐酸羟胺溶液10%：称取10克分析纯盐酸羟胺，溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。如盐酸羟胺不纯，需按上法除铅。

（5）氰化钾溶液10%：称取10克分析纯氰化钾，溶于100毫升蒸馏水中，用钠型强酸性阳离子交换树脂交换，除去金属杂质。

（6）氨水：重蒸馏或用扩散吸收法精制：将500毫升浓氨水倒入洗净的干燥器中，取一大蒸发皿，装入500毫升蒸馏水，置于干燥器的隔板上，盖严，放置两昼夜，取出蒸发皿，皿中为纯净的氨水。其浓度可用比重计测定或用标准酸滴定。

（7）铅标准溶液：称取0.1598克硝酸铅保证试剂或分析纯试剂，溶于含有1毫升浓硝酸的蒸馏水中，再用蒸馏水稀释至1000毫升，临用时再用蒸馏水稀释100倍。则此溶液1.00毫升＝1.00微克铅。

3.测定步骤

（1）用移液管吸取50毫升水样（含铅量不超过20微克），置于125毫升分液漏斗中。

（2）另取125毫升分液漏斗8个，分别加入铅标准溶液0，0.5，1.0，2.5，5.0，10.0，15.0及20.0毫升，并各再加蒸馏水至50毫升。

（3）向所有分液漏斗中各加1毫升50%柠檬酸铵溶

液、1毫升10%盐酸羟胺溶液及3滴麝香草酚蓝指示剂，混合均匀后，滴加氨水至溶液呈绿色，再各加2毫升10%氰化钾溶液，摇匀。

（4）向各分液漏斗中加5毫升0.001%双硫腙氯仿溶液，振摇1分钟，静置至分层。

（5）在分液漏斗的茎管中塞入滤纸，用以除去水珠。将氯仿提取液放入10毫升比色管中，进行比色。如用分光光度计，则用510毫微米波长；光电比色计用绿色滤光片测定光密度。

4.计算

$$\text{铅(Pb,毫克/升)}=\frac{\text{相当于铅标准溶液用量(毫升)}}{\text{水样体积(毫升)}}$$

5.注意事项

（1）因双硫腙法极灵敏，全部试剂和仪器不应受铅和其它金属所污染。因此，所用的玻璃器均须经过5%硝酸浸泡，然后再用不含铅的蒸馏水冲洗洁净。

（2）采集水样如需保存，可于每100毫升水样中加入0.5毫升1:1盐酸。

（十三）镉的测定

镉存在于某些冶金工厂和电镀厂的废水中。自然界中，镉大多以硫化镉和碳酸镉的形式存在于锌矿中，因此矿场废水中含有镉。排放含镉废水会污染水体。

镉及其化合物均有毒，能蓄积于动物和人体内的软组织中，使肾脏器官等发生病变，并影响酶的正常活动。国外有因摄取过量的镉和锌而患“骨痛病”的事例。

饮用水水中含镉量不得超过0.01毫克/升。

1.原理

镉和双硫腙产生红色络合物，可用氯仿或四氯化炭萃取比色。多种金属离子的干扰均可用控制 pH 值和加入络合剂的方法去除。水中存在下列浓度的金属离子不干扰测定：铅，240毫克/升；锌，120 毫克/升；铜，40 毫克/升；锰，4 毫克/升；铁，4 毫克/升。锰离子浓度过高时有严重干扰。镁离子浓度达40毫克/升时需多加酒石酸钾钠。

2.试剂

配制试剂和稀释水样，均用不含镉的蒸馏水或无离子水。

（1）镉标准溶液：称取0.1000克纯金属镉，加入30毫升1:10硝酸，使金属镉溶解，然后加热煮沸赶除硝酸，最后用蒸馏水稀释至1000毫升。取10毫升上述溶液，加入10毫升浓盐酸，用蒸馏水稀释至1000毫升。此溶液1.00毫升=1.00微克镉。

（2）氢氧化钠-氰化钾溶液甲：称取400克分析纯氢氧化钠和 10 克分析纯氰化钾，溶于蒸馏水中，稀释至 1000 毫升，贮存于聚乙烯瓶中，可稳定 1～2 个月。

（3）氢氧化钠-氰化钾溶液乙：称取400克分析纯氢氧化钠和0.5克分析纯氰化钾，溶于蒸馏水中，并稀释至 1000 毫升，贮存于聚乙烯瓶中，可稳定 1～2 个月。

（4）双硫腙溶液 0.01%：使用前取 0.1%精制双硫腙氯仿溶液，用纯净氯仿稀释10倍，其配制见锌的测定。

以下三种试剂需用双硫腙溶液萃取，直至双硫腙不变色为止，再用氯仿洗去残余的双硫腙。

（5）酒石酸钾钠溶液：称取 250 克分析纯酒石酸钾钠（$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$），溶于蒸馏水中，稀释至 1000 毫升。

（ 6 ）盐酸羟胺溶液：称取20克分析纯盐酸羟胺，溶于蒸馏水中，稀释至100毫升。

（ 7 ）酒石酸溶液：称取20克分析纯酒石酸，溶于蒸馏水中，稀释至1000毫升，储于冰箱中。

3.测定步骤

（ 1 ）取25毫升水样，置于125毫升分液漏斗中。若其中镉的含量少于0.5微克，则取适量水样，加几滴盐酸酸化，将水样蒸发浓缩，最后调节体积至25毫升。

（ 2 ）取第一套125毫升的分液漏斗，分别加入镉标准溶液0，0.5，1.0，3.0，5.0，7.0，10.0毫升，再各加蒸馏水至25毫升。

（ 3 ）在水样和标准系列中顺序加入1毫升酒石酸钾钠溶液、5毫升氢氧化钠-氰化钾溶液甲及1毫升盐酸羟胺溶液。每加入一种试剂后，均须摇匀。然后各分液漏斗中再加入15毫升双硫腙溶液甲，振摇1分钟。此步骤应迅速进行。

（ 4 ）取第二套125毫升的分液漏斗，各加25毫升酒石酸溶液，将第一套分液漏斗内的双硫腙氯仿溶液甲放入其中，用10毫升氯仿洗涤第一套分液漏斗，将氯仿也放入第二套分液漏斗中。注意勿使水溶液进入第二套分液漏斗中。

（ 5 ）将第二套分液漏斗振摇2分钟，弃去双硫腙氯仿溶液，再各加5毫升氯仿，振摇后弃去氯仿层。

（ 6 ）向分液漏斗内的水溶液中加入0.25毫升盐酸羟胺溶液、5毫升双硫腙溶液及5毫升氢氧化钠-氰化钾溶液乙，立即振摇1分钟。

（ 7 ）擦干分液漏斗茎管内壁，在茎管内塞入洁净的滤纸用以滤除水珠。将双硫腙标准溶液放入干的10毫升带塞比色管中，进行比色。如用分光光度计，则用氯仿校正仪器零

点，用3厘米比色杯、518毫微米波长；光电比色计用红色滤光片测定光密度。

4.计算

$$\text{镉(Cd,毫克/升)}=\frac{\text{相当于镉标准溶液用量(毫升)}}{\text{水样体积(毫升)}}$$

5.注意事项

（1）用双硫腙溶液萃取水中镉时，必须严格控制条件，严格要求pH值，但过分的萃取会使其他金属离子混入，使结果偏高。

（2）水样中含有大量有机物杂质时，应先用硫酸、硝酸进行加热处理，以分解有机物。

（十四）汞的测定

天然水中含汞极少。水中所含的汞大多来自受工业废水的污染，如食盐电解厂、军火厂、农药厂、仪表厂、制药厂等排出的工业废水中，都含有各种汞的化合物，包括无机汞、有机汞以及金属汞等。

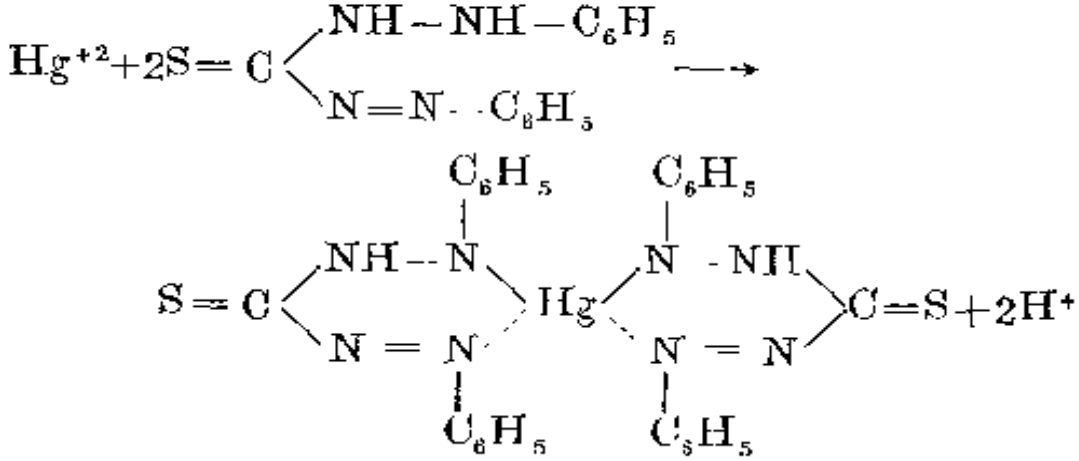
汞和汞的化合物都有毒。但汞的无机化合物和汞的苯基化合物毒性较小，而汞的烷基化合物则有剧毒。无机汞在水中也能受厌气细菌、好气细菌的活动而转化成剧毒的甲基汞。汞和汞的化合物，对于人体和动物，具有强烈的原生质毒性，能凝固蛋白质。甲基汞并能积累于红血球和脑中。长期摄食被甲基汞污染的鱼、贝类以及饮用被甲基汞污染的水，会影响中枢及末梢神经。严重的甲基汞中毒者，常出现精神混乱进而疯狂痉挛致死。

生活饮用水中汞含量的最大允许浓度为0.005毫克/升。

1.原理

汞盐和双硫腙（二苯基硫卡巴腙）在酸性溶液中生成橙

色络合物，可用氯仿或四氯化炭萃取进行比色测定。萃取液中尚含有未反应的游离双硫腙呈绿色，如不予分离，直接在分光光度计上以490毫微米波长进行比色测定，则称为混色法。如用1:1氨水将过量的双硫腙从氯仿或四氯化炭萃取液中洗去，再在分光光度计上以505毫微米波长进行比色测定，则称为单色法。当水中含铜量小于5微克/升时，混色法和单色法可以得到相同的结果。当含铜量大于5微克/升时，混色法结果偏高，此时应除去铜的干扰。汞盐和双硫腙的反应式如下：



汞双硫腙螯合物

2.试剂

配制试剂和稀释水样，均用不含汞的蒸馏水或无离子水。

（1）汞标准液：称保证试剂或分析纯试剂硝酸汞0.1618克或氯化汞0.1354克，用2毫升1:1硫酸湿润，加蒸馏水(不含汞和铜)10毫升溶解，然后移入100毫升的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。此溶液1.00毫升含1.0毫克汞。使用前稀释为1.00毫升含0.0010毫克汞。

（2）双硫腙—四氯化碳溶液0.001%：称取0.1克分析纯双硫腙，溶于100毫升氯仿中，按锌的测定节中双硫腙的

纯化法进行提纯，最后用100毫升分析纯四氯化炭代替氯仿萃取析出的双硫腙，贮于棕色试剂瓶中，存放在冰箱内。使用前按该节中同样方法，对双硫腙-四氯化炭溶液的浓度进行标定，再用分析纯四氯化炭进行适当稀释，使双硫腙浓度为0.001%。

（3）高锰酸钾饱和溶液

（4）乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）溶液：溶解2克分析纯乙二胺四乙酸二钠盐于100毫升蒸馏水中。

（5）硫氰酸铵溶液：溶解2克分析纯硫氰酸铵于100毫升蒸馏水中。

（6）盐酸羟胺溶液：溶解10克盐酸羟胺于100毫升蒸馏水中。

3.测定步骤

（1）取100毫升水样，其中含汞量不超过10微克于250毫升开氏烧瓶中，加5毫升1:1硫酸，2毫升高锰酸钾饱和溶液，接上回返冷凝器、回流10分钟（如水中的汞以金属汞形式存在水中，则不必回流，以免金属汞有损失，可在室温放置30～60分钟）。

（2）冷却后，将水样移入250毫升的分液漏斗中，加1.5毫升盐酸羟胺溶液，还原5～10分钟，然后加3毫升乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）溶液和1毫升硫氰酸铵溶液。

（3）加4毫升0.001%双硫腙-四氯化碳溶液，摇萃1分钟（约60次）。

（4）如进行混色法测定，则在漏斗茎管中塞入少许滤纸，吸去水分，将四氯化碳萃取液移入1厘米光径的比色杯中，在波长490毫微米处，进行比色测定。

（5）如进行单色法测定，则将四氯化碳萃取液移入另

-125毫升分液漏斗中，用2毫升1:1氨水萃取一次，洗去四氯化碳萃取液中过量的双硫腙，在分液漏斗茎管中塞入滤纸，放出汞、双硫腙络合物、四氯化碳溶液进行比色。比色测定时，如用光电比色计，用绿色滤光片；如用分光光度计，用505毫微米波长测定光密度。

（6）标准系列：取汞标准液（1.00毫升含0.0010毫克汞）0.0，0.25，0.5，0.75，1.00毫升于回流瓶中，加蒸馏水100毫升，然后再加入5毫升1:1硫酸和2.0毫升高锰酸钾饱和溶液，并加热回流10分钟。冷却后，移入250毫升的分液漏斗中，加入1.5毫升盐酸羟胺溶液褪色，并再加3毫升EDTA溶液和1.0毫升硫氰酸铵溶液。其它操作同水样。

4.计算

$$\text{汞(Hg，毫克/升)}=\frac{\text{相当汞标准液用量(毫升)}}{\text{水样体积(毫升)}}$$

5.注意事项

（1）加硫氰酸铵是为了去除银等金属离子的干扰，但硫氰酸铵的量不可超过3毫升，否则结果偏低（除非水中银含量相当高）。

（2）若水样含铜量超过5微克，对混色法测定有干扰，应用单色法测定。

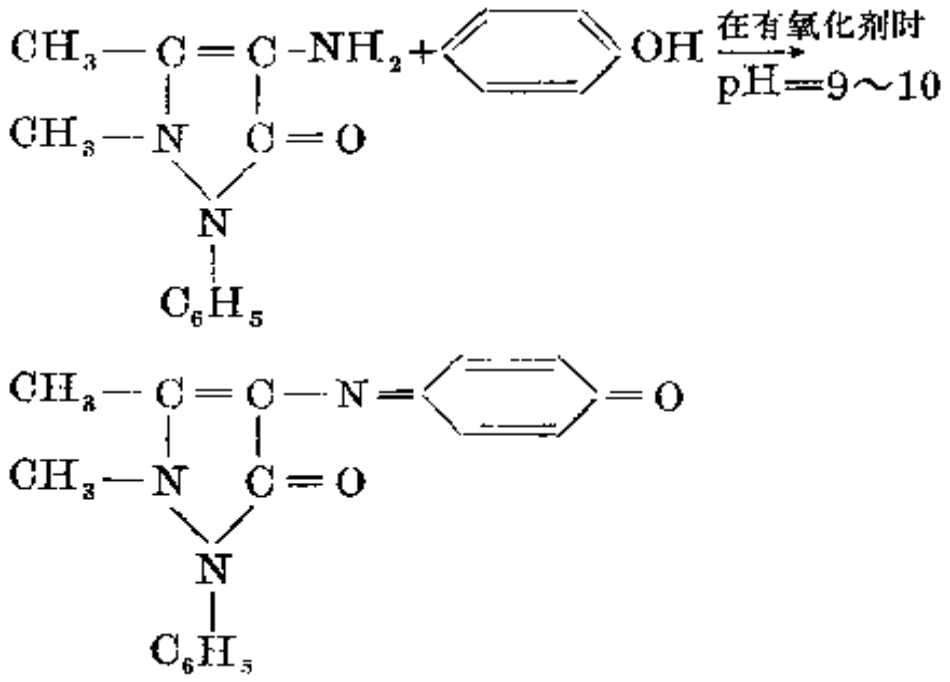
（3）混色法和单色法的灵敏度高，干扰的因素比较多，因此，器皿应保持干分清洁。

（十五）挥发酚的测定

1.原理

在有氧化剂存在的情况下，4-氨基安替比林与酚作用生成红色染料。4-氨基安替比林本身亦能氧化成红色化合物，但当pH值＞8时，此红色化合物即转变为黄色，而4-氨基

安替比林与酚的化合物仍为红色。其反应式如下：



在0.1～2毫克/升范围内，溶液呈红色，并在30分钟内保持稳定。小于0.1毫克/升时，需用氯仿提取，所得提取液呈橙黄色或黄色，并在3小时内保持稳定。可以用比色测定。

2.试剂

（1）4-氨基安替比林溶液：称取2克4-氨基安替比林溶于蒸馏水中并稀释至100毫升。装入棕色瓶中，放在阴暗处保存，可用两星期。

（2）标准酚溶液：精确称取1克精制苯酚（精制法见“硝酸盐的测定”中酚的精制）溶解于蒸馏水中，然后倒入1升的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。然后用移液管取此溶液10毫升移入另一升的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液1.00毫升含酚0.010毫克。用时将此溶液稀释为1.00毫升含1微克酚（标定酚的方法见挥发酚的容量测定）。

（3）铁氰化钾溶液8%：称取8克纯铁氰化钾，溶于

100毫升蒸馏水中（临用时配制）。

（4）缓冲溶液：称取20克分析纯氯化铵溶于100毫升浓氨水中，此溶液pH值为9.8。

（5）氯仿：分析纯。

（6）硫酸铜溶液：称取100克化学纯的硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）溶于1升蒸馏水中。

3.测定步骤

（1）根据水样中含酚量，取200毫升水样于蒸馏器中（如水样污染严重含酚量高时，可适当少取水样，并加蒸馏水至200毫升进行蒸馏）加1:3硫酸5毫升，硫酸铜溶液5毫升进行蒸馏。收集蒸馏液于200毫升的容量瓶中加蒸馏水至刻度。

（2）将全部蒸馏液倒入250毫升的分液漏斗中，加入1.00毫升缓冲液，0.5毫升4-氨基安替比林和1.00毫升铁氰化钾溶液，摇匀。10分钟后，加入10毫升氯仿振摇3分钟，分层后，在分液漏斗茎管中塞入滤纸，以便吸去水分，放出氯仿层于10毫升的比色管中。

（3）标准系列操作相同。取每毫升含0.0010毫克的酚标准溶液0.0，0.2，0.5，1.0，3.0，5.0，7.0，10.0毫升分别装在250毫升的分液漏斗中，并各加入200毫升蒸馏水、1.0毫升缓冲液、0.5毫升4-氨基安替比林溶液和1毫升铁氰化钾溶液，摇匀。10分钟后，加入10毫升氯仿，振摇3分钟，分层后放出氯仿层经漏斗茎管中的滤纸把水分吸收后，收集于10毫升干的比色管内，作比色测定。如用光电比色计，用蓝色滤光片；如用分光光度计，用490毫微米波长测定光密度。

（4）酚含量超过0.1毫克/升时，蒸馏液可直接进行比色测定。取25毫升蒸馏液于25毫升比色管中加入0.5毫升缓

冲溶液，1.0毫升4-氨基安替比林溶液和1.0毫升铁氰化钾溶液摇匀。10分钟后作比色测定。

4.计算

$$\text{酚（毫克/升）} = \frac{\text{相当酚标准液（毫升）}}{\text{水样体积（毫升）}}$$

5.注意事项

（1）本法所用蒸馏水均不得含酚及游离氯。

（2）酚应在取样后4小时内进行测定，否则需于每升水样中加0.5克氢氧化钠或5毫升10%硫酸铜溶液，防止分解。

（3）各种挥发酚与4-氨基安替比林发色强度不同，本法以苯酚为标准，所测得的酚含量是以苯酚计的相对含量。

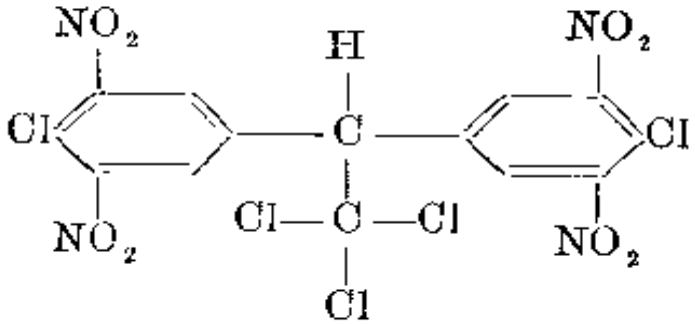
（十六）DDT的测定

测定微量DDT时，可用比色法。一般采取的比色法有两种，即硝化比色法和吡吨酚比色法。

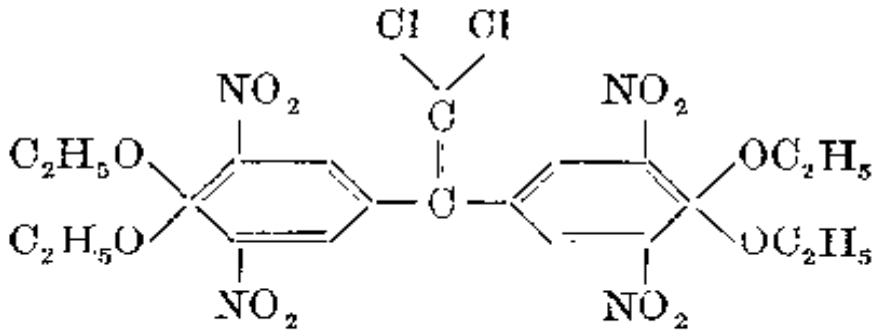
1.硝化比色法：

（1）原理

本法基于DDT在强烈硝化剂作用下生成多硝基DDT，其中PP′-DDT，OP-DDT的硝化产物主要为四硝基化合物。



此四硝基化合物以苯作溶剂，与乙醇氢氧化钠作用，生成蓝色化合物，其组成大致为：



硝化比色法测定水中少量 DDT 具有较高精确度，废水中所含杂质经硝化剂强烈硝化后可被氧化，经洗涤后均能除去，不影响比色。但所用试剂都需要十分干燥和纯净，否则发色后，将很快褪色，不能进行比色。盛DDT 的玻璃容器，都需用玻璃磨口塞，不能用橡皮塞，否则在萃取过程中，因橡皮塞中的硫被苯溶解进入 DDT 中，发色后就会立刻出现褪色现象，不能进行比色。

（ 2 ）试剂

1 ）DDT标准液：称取一定量纯的DDT，放于100毫升锥形瓶中，加入 5 毫升冷硝化液，待小块DDT溶解后，将锥形瓶放入盛浓硫酸的烧杯中，加热至 120°C，硝化 5 分钟。冷却后，加50毫升蒸馏水，移入分液漏斗中，用乙醚萃取三次，逐次用 25、15、15 毫升，合并乙醚萃取液，用2%氢氧化钠溶液洗三次，每次 25 毫升；再用蒸馏水洗乙醚萃取液 3～4次，每次用蒸馏水约25毫升，将乙醚挥发除去，在90°C下蒸干。用苯溶解残渣，并稀释至一定体积，使每 1 毫升含 0.10毫克DDT。

2 ）氢氧化钠溶液2%：取 2 克氢氧化钠分析纯溶于蒸馏水，并稀释至100毫升。

3 ）乙醇氢氧化钠溶液5%：称取 5 克氢氧化钠分析纯，放在干燥的锥形瓶中，加入无水乙醇至 100 毫升，在回返冷凝下加热，至氢氧化钠完全溶解为止。

4 ）硝化液：用等体积的发烟硝酸及浓硫酸混合。

（ 3 ）测定步骤

1 ）取水样25毫升，曝气半小时除去挥发性有机物。

2 ）将曝气后的水样放入分液漏斗中，用苯萃取三次，逐次用25、15、15毫升。将苯液合并，在90°C以下蒸干，不许留有水分。

3 ）将无水残渣加入 5 毫升硝化液，在 120°C 温度下硝化 5 分钟，放冷，加50毫升蒸馏水。

4 ）用乙醚萃取三次，逐次用25、15、15毫升，合并乙醚萃取液，用 2%氢氧化钠溶液洗到无色（ 约三次 ），每次用25毫升，再用蒸馏水洗三至四次，每次用25毫升。

5 ）蒸去乙醚后，将残渣放在90°C烘箱内，烘至无水，放冷后，用苯溶解在50毫升容量瓶中。

6 ）取 1 毫升苯溶液放入干燥比色管中，加 5%氢氧化钠乙醇溶液 5 毫升，将发生的蓝色与标准系列比色(取不同量标准液，用苯稀释到 1 毫升，按本步骤配制成标准系列 ）。

（ 4 ）计算

DDT（ 毫克/升 ）

$$= \frac{\text{相当于标准溶液体积(毫升)} \times \text{标准溶液浓度} \times 1000}{\text{水样体积（毫升）}}$$

2.吡吨酚比色法

（ 1 ）原理

当DDT与无水吡啶，吡吨酚（ Xanthydrol ），氢氧化钾溶液一起在120°C加热时，能生成红色化合物，其色调的深浅与 DDT 含量多少成比例，因此利用本法能测定水样中 DDT 的含量。

水样中除 DDT外，尚含有其他有机杂质，经用苯萃取

和用水洗涤再蒸去苯后，残渣中往往含有少许黄色有机杂质。

加入活性白土或活性白土与活性炭混合物，可除去此影响。

（2）试剂

1）无水吡啶：于700毫升市售吡啶中，加50克氢氧化钾，在回返冷凝下加热1小时，冷却后，将吡啶倒入另一干燥玻璃瓶中，再加入50克氢氧化钾，在回返冷凝下再加热1小时，冷却后移入烘干的蒸馏烧瓶中，在直接加热下蒸馏，蒸馏液应接收在干燥玻璃瓶中。吡啶会溶解橡皮，因此接口处所用橡皮塞均需包以金属纸，或用玻璃接口的蒸馏器蒸馏。

2）吡啶、吡吨酚、氢氧化钾溶液：于100毫升无水吡啶中，加入200毫克吡吨酚，在回返冷凝下煮沸，于冷凝管上端加入4.5克氢氧化钾，继续加热并不时摇动烧瓶。此时瓶中溶液先转变为红色，又转变为蓝绿色，当到达一定深度之蓝绿色时（可与配好的固定色比较），即移去热源，将瓶取下，将上部吡啶吡吨酚氢氧化钾溶液，倒入已烘干的玻璃瓶中，此时溶液颜色因温度降低又转回黄色。将盛此溶液的玻璃瓶塞塞紧，并需在15分钟内应用。

3）标准液：准确称取0.1000克纯净DDT，于1升容量瓶中，用苯稀释至刻度。此溶液1毫升含DDT0.10毫克。

（3）测定步骤

1）取水样25～50毫升（视水中DDT含量而定）于分液漏斗中，加25毫升苯猛烈振摇，静置分层后，将水溶液放干分液漏斗中，再以10毫升苯萃取，如此连续二次，最后将苯液合并，弃去被萃取过的水样，合并后的苯液用蒸馏水洗三次，每次用25毫升。

2）将用蒸馏水洗过的DDT苯萃取液，用苯稀释至50

毫升，加入活性白土2克及活性炭0.5克，振摇30分钟后，用干滤纸和干漏斗过滤于已烘干的有塞玻璃瓶中。

3）取DDT标准液0.25，0.5，1.0，1.5，2.0，2.5，3.0毫升于比色管中，放入80°C水浴内，用抽气或缓和吹气将苯挥发掉，管内仅留DDT干渣。

4）取DDT苯萃取液5毫升（根据水样内含DDT量的多少，可适当增减）与标准液同样方法将苯挥发。

5）在各比色管中，加入吡啶吡吨酚氢氧化钾溶液10毫升（5毫升也可），立即移于已加热至120°C的硫酸水溶液中，在120°C下准确加热8分钟。

6）将此比色管从硫酸水溶液中取出，在冷水中冷却1分钟后，立即比色。

（4）计算

DDT（毫克/升）=

$$\frac{\text{相当于标准溶液体积(毫升)} \times \text{标准溶液浓度} \times 1000}{\text{水样体积（毫升）}}$$

（5）注意事项

1）如有吡吨酚试剂时，低含量DDT应用吡吨酚比色法，能加快测定速度，并且也能保证一定的准确度。

在吡吨酚试剂供应有困难时，而废水中DDT含量又很低的情况下，采用硝化比色法较为合适。

2）DDT在90°C以上时，易于分解，因此在除去溶剂时，温度不要超过90°C。

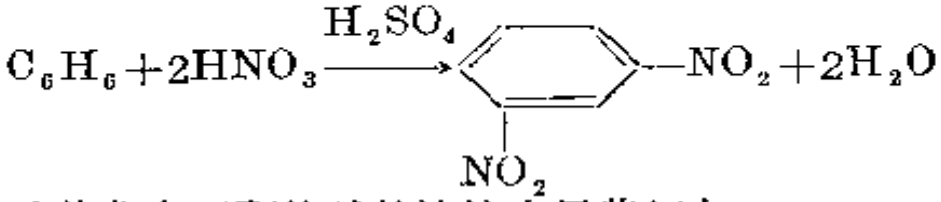
（十七）苯和氯苯的测定

农药厂和有机合成化工厂排出的工业废水中含有苯和氯苯。苯和氯苯都是有毒物质。在水中含有少量的苯和氯苯，能使水带异嗅并将危害水生物和人体健康。苯和氯苯常同时

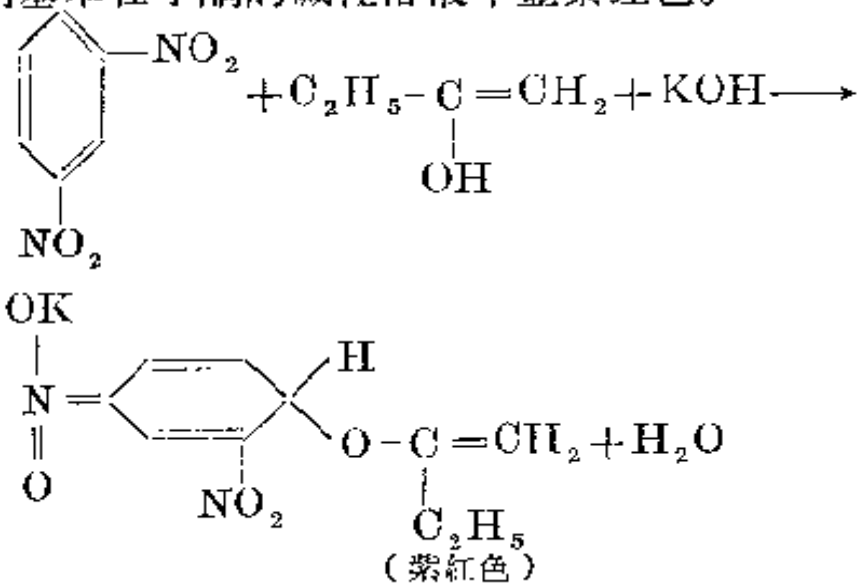
存在于工业废水中，因此可同时用比色法测定。

1.原理

苯经硝化后成二硝基苯。

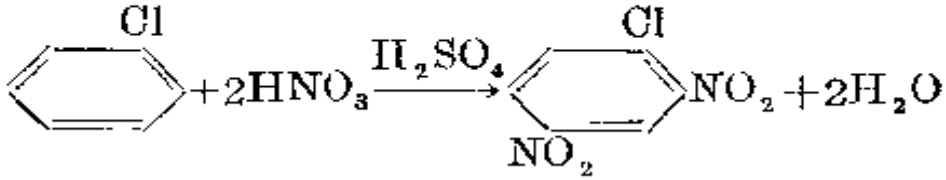


二硝基苯在丁酮的碱性溶液中显紫红色。

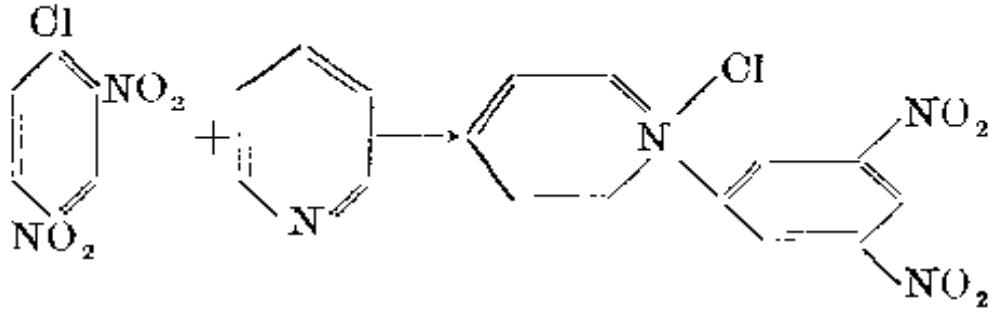


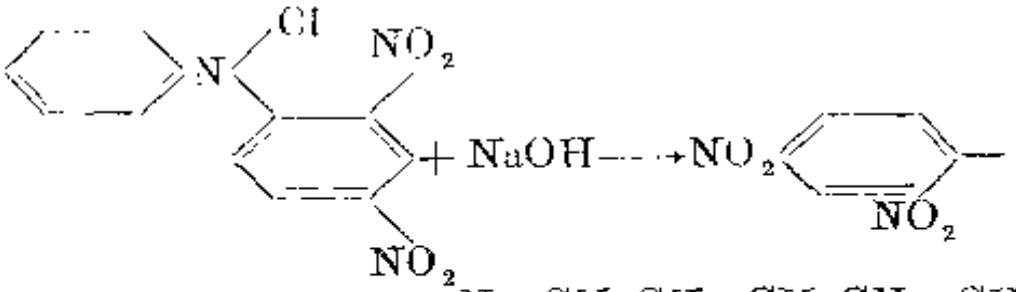
根据紫红色的深浅，可进行比色测定。

氯苯经硝化成二硝基氯苯。

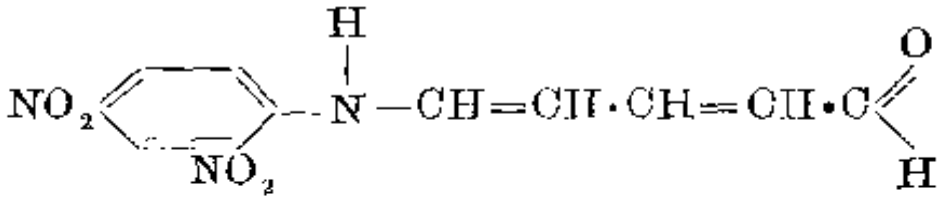


二硝基氯苯在吡啶氢氧化钠溶液中显出紫红色。





或



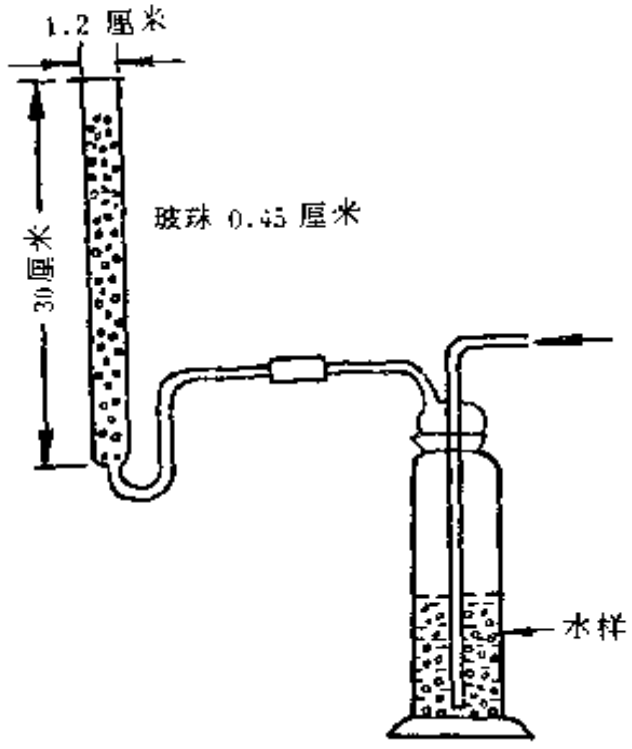


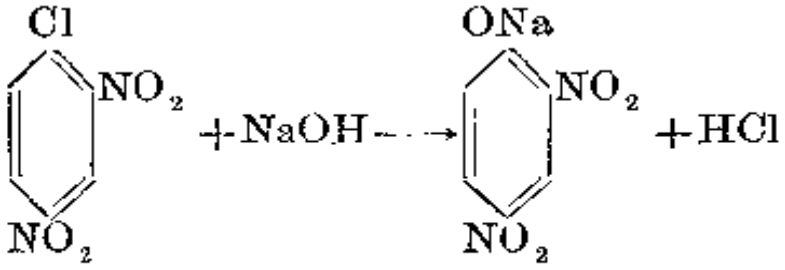
图 3-6　硝化吸收装置

比色法准确度较高，发色后数小时内不易褪色，有苯存在时不影响测定，因此也可与苯经硝化后同时测定。

在测定时可先用曝气方法，使易挥发的苯和氯苯气化，通过有硝化液存在并具有玻璃珠（使接触面增大）的吸收管（如图3-6）内进行硝化。

二硝基氯苯与吡啶的反应是特有的，苯，甲苯，二氯苯等都不受干扰。但二硝基苯在用丁酮氢氧化钠发色时，二硝基氯苯对苯有干扰，因此必须使二者事先分离。二硝基苯能溶于乙醚，而二硝基酚钠不溶于乙醚。二硝基氯苯与氢氧化钠溶液作用，生成二硝

基酚钠。



再用乙醚萃取可将二者分离。

2.试剂

（1）硝化混合液：分析纯发烟硝酸100毫升与分析纯浓硫酸100毫升混合后贮于棕色瓶中。

（2）丁酮（分析纯）。

（3）乙醇氢氧化钠溶液4%：4克分析纯氢氧化钠，溶于分析纯无水乙醇中，并用此乙醇稀释至100毫升。

（4）浓氨水，分析纯。

（5）氢氧化钠溶液20%：20克分析纯氢氧化钠溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（6）氢氧化钠溶液40%：40克分析纯氢氧化钠溶于蒸馏水中，并稀释至100毫升。

（7）吡啶（分析纯）。

（8）氯苯标准液：在干燥带磨口玻璃塞锥形瓶中，加入5毫升硝化混合液，把瓶塞盖好后放在分析天平上称量；然后用毛细管加几滴保证试剂或化学纯试剂氯苯，把塞盖好后再称量。二次重量差即为氯苯重。半小时后加入蒸馏水50毫升，并用氨水中和至中性，移入1升的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。计算出此标准液1毫升所含氯苯毫克数（最好配制1毫升含0.5毫克左右的氯苯）。

（9）苯标准液：在干燥带磨口玻璃塞锥形瓶中，加入

5毫升硝化混合液后称重，用毛细管加入二滴保证试剂或化学纯试剂苯后再称重，二次重量差即为苯重。半小时后加蒸馏水50毫升，用20%氢氧化钠中和至碱性，冷却后在分液漏斗中用乙醚萃取三次，逐次用乙醚为25，15，15毫升，将乙醚萃取液合并，移入100毫升的容量瓶中，以乙醇稀释至刻度。计算此标准液每毫升所含苯的毫克数（最好配制成1毫升含0.05毫克左右的苯）。

3.测定步骤

水样处理：

（1）取适量水样，使含苯及氯苯量各在1毫克至20毫克范围内，置于具有磨口塞的洗气瓶中。

（2）在吸收管中，加5毫升硝化混合液及直径为0.45厘米的玻珠到管长的2/3。

（3）曝气一小时使气量维持在1秒钟内有2～3个气泡，静置半小时

（4）将吸收管内硝化液洗入锥形瓶中，并移入100毫升的容量瓶里，用蒸馏水稀释至刻度。供以下分析用。

氯苯测定：

（1）取硝化后溶液50毫升，在锥形瓶中用氨水中和至中性，冷却后移入100毫升容量瓶中，并稀释至刻度。

（2）取上述中和稀释液1毫升，用蒸馏水稀释至10毫升，在25毫升比色管中，加5毫升吡啶，在80°C水浴上加热10分钟，取下放冷。

（3）加入40%氢氧化钠3毫升，摇匀后与标准溶液比色。

（4）取0.5，1.0，2.0……10毫升氯苯标准溶液，放入25毫升比色管中用蒸馏水稀释至10毫升，加入同样试剂进

行发色，并与水样比色。

苯的测定

（1）取硝化后溶液50毫升，在150毫升锥形瓶中用20%氢氧化钠中和至中性后再多加5毫升。

（2）在70°C水浴上加热10分钟，水解后取下冷却。

（3）移入250毫升分液漏斗，加乙醚25毫升萃取，将乙醚萃取液放入50毫升容量瓶中，再继续用乙醚15毫升，10毫升连续萃取二次，合并乙醚液于50毫升的容量瓶中，并用乙醇稀释至刻度。

（4）取1毫升上述稀释液于25毫升比色管中，用乙醇稀释至10毫升。

（5）加丁酮1毫升，4%乙醇氢氧化钠溶液0.5毫升，10分钟内与标准液比色。

（6）取0.5，1.0，2.0……10.0毫升苯标准溶液，放于25毫升比色管中用乙醇稀释至10毫升，加入同样试剂进行发色，并与水样比色。

4.计算

$$\text{氯苯（毫克/升）}=\frac{A\times B\times 1000}{\text{水样体积}\times\frac{50}{100}\times\frac{1}{100}\text{（毫升）}}$$

$$\text{苯（毫克/升）}=\frac{A\times B\times 1000}{\text{水样体积}\times\frac{50}{100}\times\frac{1}{50}\text{（毫升）}}$$

式中 A——比色时相当标准溶液的毫升数；

B——标准溶液的浓度（毫克/毫升）。

5.注意事项

如所取水样体积中含苯和氯苯在1～20毫克范围内，误差均在10%以内；如含量超出此范围，应予适当稀释。

第四章　气相色谱分析

色谱分析是一类专门的分离分析技术，主要依靠被分析物质在不同的两相（“相”就是指一个物质体系中的某一均匀部分）之间具有不同的分配系数（或溶解度），当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配过程反复进行多次，以使那些分配系数只有微小差异的组分产生相当大的分离效率，从而使不同组分得到完全的分离。实用上往往其中的一个相固定不动，称为固定相，另一个则作均匀的移动，称为移动相。气相色谱是泛指采用气体作移动相的一类色谱分离技术。

色谱法最早是用装在竖直玻璃柱管中的吸附剂（固定相）来分析植物色素，把经过萃取的样品加在柱管顶端，以有机溶剂（移动相）冲洗，样品即在柱管中移动而展开成为一个具有几种颜色的色带，最后分成几种单个颜色的组分流出柱管，色谱分析一词即由此而来。色谱法后来应用到不呈颜色的物质分析上，而仍旧沿用着这一历史的名称。后来发展了气液分配色谱。由于它具有更高的分离效率，更灵敏的检出能力和更快速的分析速度，而获得了极为迅速的发展。目前，气相色谱分析已成为分析工作、特别是在有机物分析中最常用的有效方法之一。

一、气相色谱谱图的术语

为了便于叙述，首先介绍有关气相色谱谱图的一些术

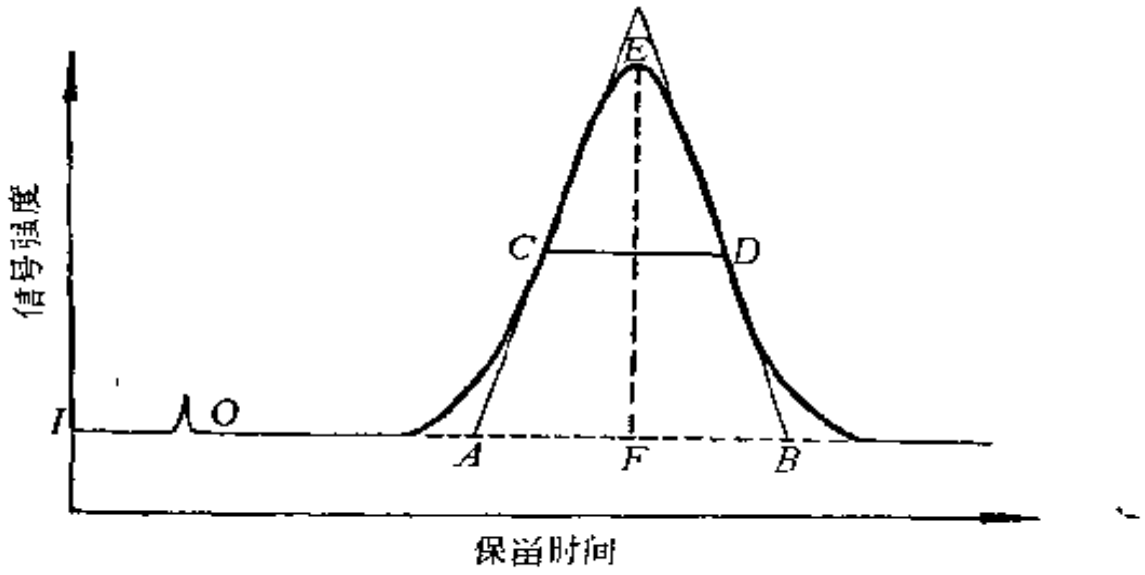


图 4-1　色谱图

语。图 4-1 所示为一个典型的色谱图。纵轴代表信号强度，横轴代表保留时间。当没有被分析物质流出时，检定信号呈直线形，称为基线（图中和横轴平行的 OB 线）。从进样开始到空气峰的出现（图中 IO），称为死时间（t_r^0），IF 的距离称为组分的保留时间（t_r）。三角形 AEB 称为流出峰，AB 为峰底宽度（ΔV），EF 代表峰高度（h），CD 代表半峰高处的峰宽度（$\Delta V_{\frac{1}{2}}$）。其中 $OF=IF-IO$，即 $t_r-t_r^0=t_r'$ 称为校正保留时间。以 F_c 代表载气流速，则 $t_r'\times F_c=V_r'$ 称为校正保留体积，$t_r^0\times F_c=V_r^0$ 即为死体积。

二、仪器设备及使用技术

气相色谱仪的分析对象，是在一定温度下能转化成气态的物质。其基本流程如图 4-2 所示。就其功能而言，整个仪器可分为四个主要部分：

（1）载气（包括流量控制及测量）；

（2）色谱柱（本文中的色谱柱均指填充柱）；

（3）进样装置；

（4）检出及记录设备。

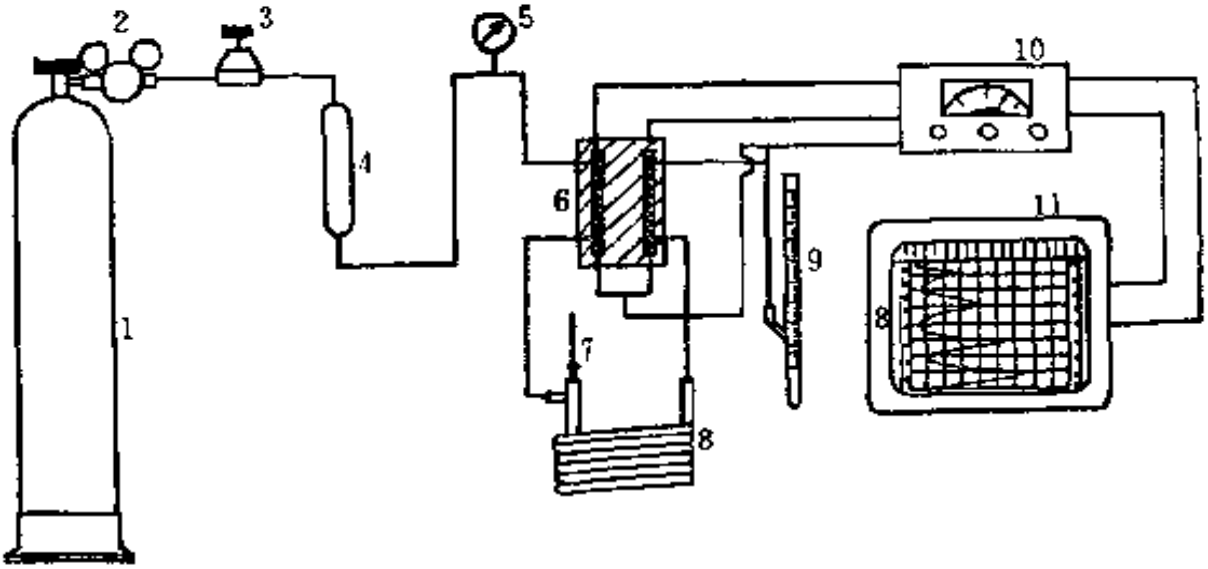


图 4-2　气相色谱流程示意图

（一）载气

作为流动相的载气是惰性气体，最常用的有氮、氢、氦、氩、二氧化碳等。选择载气的原则是考虑它对色谱柱分离效率（特殊情况下如测定水中物质时，为了防止拖尾可选用水蒸汽作载气等）和检定器灵敏度的影响。气源可用盛于钢瓶中的高压气体，并应经过适当的纯化，一般可用分子筛、活性炭、硅胶等除去载气中的水分和杂质。

载气要求流量恒定，否则分析结果无法重现，这在对流速敏感的检定器更加重要。流量可用针形阀控制，以流量计指示。气相色谱分析常用流量为10～100毫升/分钟。

（二）色谱柱

色谱柱是整个气相色谱仪器的核心部分，它的作用是使

样品经过层析后分离成单个组分。填充型色谱柱中，填充了载附有固定液的惰性担体。担体要求化学惰性高，有相当的比表面积，有均匀而适当的粒径，并有较好的机械强度。担体的粒度范围，常用的有40～60，60～80，80～100，100～120筛目。

用得最广泛的担体是硅藻土担体，由于制造加工方法不同，可以分为白色和红色担体。国产的白色硅藻土担体有上试101，102等，红色硅藻土担体则有大连红光化工厂的6201和上试201担体等。硅藻土的主要成分是二氧化硅（SiO_2），尚含少量金属氧化物，实际上往往不是完全惰性，对极性物质有吸附作用，可引起流出峰的后缘散漫（拖尾现象），因此必要时应进行“去活化”处理。如酸、碱处理，硅烷化等。

近来又发展了多种非硅藻土型担体，如聚四氟乙烯，玻璃球，多孔性高分子微球担体等，可供在各种不同使用目的时选用。

在担体上涂敷固定液是很重要的技术，要求完全和均匀。模式制备方法为将一定量的固定液溶于适当的有机溶剂，加入一定量的预先处理过的担体，轻轻搅匀，然后在热空气下，或微热减压下蒸发除去溶剂，直到呈干粒状。固定液和担体的配比取决于实验需要及担体的表面性质，分析用的色谱柱上固定液的比例通常为5～30%。

色谱柱管常用不锈钢或玻璃管，国产气相色谱仪的柱管内径为4～6毫米，长度为2～6米，已能满足分析上的需要。色谱柱应作成U形或螺旋形，并要求填充均匀，否则将降低色谱柱效率。

色谱柱在运转时要求温度恒定，目前成套仪器上常用强

迫流动的热空气浴加热。空气恒温器的优点是升温快，易于改变温度，和获得高温如400～500°C。

（三）进样装置

试样进入色谱柱的方式对分离效率有重大的影响。从理论上说，样品在载气中的流动有两种极端的形式，①塞形流动，即样品不被载气稀释，以“蒸汽塞子”的形式一次直接进入色谱柱，此时流出峰锐利而对称；②指数流动，即样品在被载气不断地冲释情况下进入色谱柱，此时流出峰漫散而不对称。理想情况下要求瞬间进样，越快速越好。

目前成套仪器的进样方式均采用微量注射器。液体样品一般进样在1～10微升，气体样品多采用定体积进样阀，也可用注射器进样，每次进样量为1～20毫升。

进样装置应有单独的加热设备，其温度应高出样品沸点20°C左右，以保证进入的液体样品瞬间汽化。

（四）检定器

如果说色谱柱是气相色谱仪的核心部分，则用来检知及测定流出气体中的已分离组分的检定器，就可称为是仪器的大脑。因为常常需要检出很微量的、迅速变化的浓度或含量，所以它的主要性能和特点，应具有迅速的响应和高的灵敏度，并有较好的稳定性。

检定器的种类很多，使用最广泛的有热导池检定器、氢火焰离子化检定器及电子俘获检定器等三种。

1.热导池检定器（TCD）

当其他条件恒定时，一个热物体在气体中的热量损失与气体的导热性质（热传导率）有关。热导池检定器的原理即基于此，其结构如图4-3。

热导池检定器，由一根用恒定电源加热的热丝通过一个

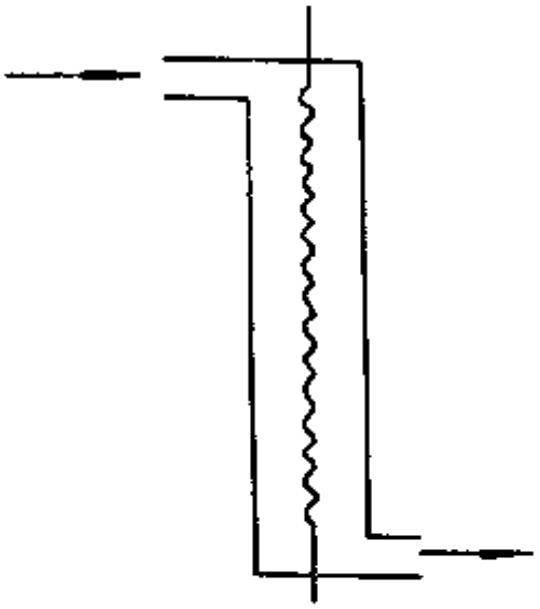


图 4-3　热导池检定器结构示意图

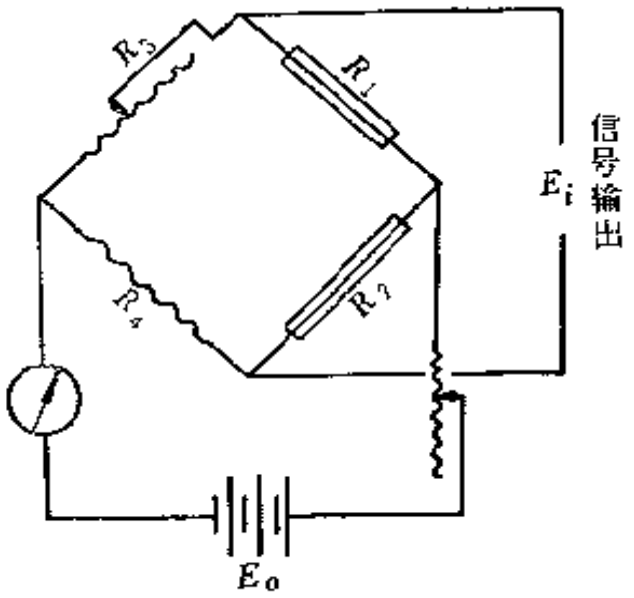


图 4-4　惠斯登电桥

金属管（或玻璃管）的中心组成。当气体以恒定速度通过时，主要由热传导引起的热能损失是一定的。当气体的成分改变时，由于热传导率的变化而引起的热能损失也随之改变，致使热丝的温度发生变化，从而引起电阻值的变化。

通常将热导池组入惠斯登电桥（如图 4-4），从电桥的不平衡，作为热丝失去热量速率的一种测量。这样就把色谱柱出口气流中所包含的各种已经分离的样品组分，转变成一个电的信号，然后就可以用检流计读出，或用自动记录仪记录。

实用时通常采用一对热导池，一个接在色谱柱之前，称为参比池，一个接在色谱柱之后即为测量池。使用两个热导池可以避免由于辐射、对流、环境温度以及电桥上两端电不稳定而引起的误差，也就是提高了检定器工作的稳定性。

影响热导池灵敏度的主要因素，可考虑下列两点：

（1）根据考勒曼公式

$$I^2R=a\lambda\,(t_w-t_c)$$

式中 I——热丝上的电流，即桥电流（毫安）；

R——平衡温度时热丝的电阻（欧姆）；

a——仪器常数；

λ——气体热导系数；

t_w——热丝温度（℃）；

t_c——热导池壁温度（℃）。

根据公式$I^2R=a\lambda(t_w-t_c)$

得：

$$t_w-t_c=\frac{I^2R}{a\lambda}$$

因为t_w-t_c与输出信号成正比，从上式可知，较高的电流和电阻，大大增高灵敏度，然而，基线的稳定性将相应地降低，因此实用时，由增加t_w所能达到的灵敏度当有一实际限度。

（2）当其他条件相同时选用载气的热传导系数与样品组分的热传导系数相差愈大，所给出的信号也愈大。

一些物质的相对热传导系数见表4-1。

2.氢火焰离子化检定器（FID）

本法的原理是使被测物在氢焰中电离释出电子，而被测物则形成为离子，在极化电位的作用下，集电极捕集电子或离子电流，经放大后进行测量。其原理如图4-5。

有机物在氢火焰中形成离子的过程，目前主要有两种解释。一种为热致电离理论。认为在火焰高温作用下，一些电离势低于氢电离势（15.6电子伏特）的有机物（通常为9～11电子伏）发生电离产生信号。另一种是化学电离理论。认为起决定作用的不是火焰的温度，而是在火焰中的自由基反

一些物质的相对热传导系数　　表 4-1

物　　质	λ×10⁵卡/公升/秒/°C	相对热导系数
H_2	41.60	100
He	34.80	83
CH_4	2.21	18
NH_3	5.22	15
N_2	5.81	13
$CH{\equiv}CH$	4.53	13
$CH_2{=}CH_2$	4.19	11
$CH_3{\cdot}CH_3$	4.36	12
CO_2	3.52	10
CH_3OH	3.54	10
$CHCl_3$	1.58	3
n—乙烷	2.96	8
乙酸甲酯	1.61	4
氟里昂(Freon)	1.96	4

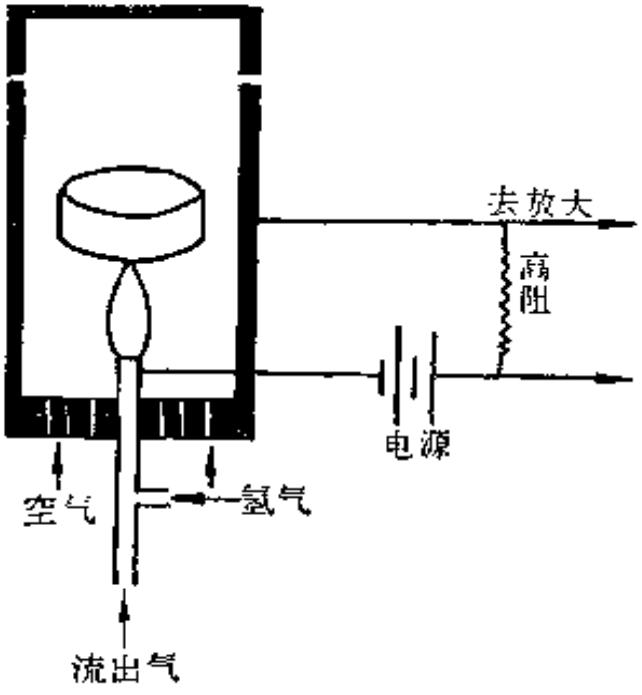


图 4-5　氢火焰离子化检定器的工作示意图

应，有机物通过高温裂解，参与自由基反应，最后被电离，因而在电场作用下产生电流。在氢火焰中分子被电离的几率通常在10^{-5}以下。

图4-5所示为一金属制的氢火焰离子化检定器。外罩圆筒的作用是防止外界气流对火焰的扰动，阻挡尘埃，作为电的屏蔽。通常采用氮作载气，从另一管通入氢气，混合以后，从金属毛细喷嘴喷出燃烧，空气从另一管成层流状进入助燃。喷嘴作为一个电极，也可以安装两个电极，一个环状极化电极，同心等高地包围在喷嘴顶端，一个圆筒状集电极，置于火焰的正上方。

氢火焰检定器中氢氮的比例决定了火焰的温度，即决定了离子化效率，对获得最高灵敏度极有关系。但过分提高氢焰温度（如提高氢的比例)将使阴极过热，发射热电子而增加了噪声水平。一般认为最佳的配比为1:1，空气与载气之比为10:1。两电极间距离与灵敏度也很有关系，所施电压与极间距离的配合也有一最佳值，即获得最大的输出信号而又不使电极过热。

氢火焰离子化检定器是高灵敏度的检定器，它所检知的信号直接与被测物质的数量成正比，而不是浓度的函数。并且由于死体积小，响应甚快，线性范围宽广，较少受载气流速、柱温变化等的影响，所以可用于微量分析。特别是由于水和空气等在氢焰中不发生电离，所以用来测定水体污染及直接采集空气样品测定大气污染方面，有其独特的优越性。

3.电子俘获检定器（ECD）

电子俘获检定器属于一系列被称为辐射电离检定器之中的一个。气体分子遇到$\alpha-\beta-\gamma$-等射线的辐射，分子就可能电离化，

$$M + 辐射能 \longrightarrow M^+ + e$$

电离的气体分子产生一个正离子和一个电子，在电离室两端电极间施加一定的电压，就可捕集电离电流，供放大和测定。

卤素和氧原子等对自由电子有很强的亲和力，它们会俘获电子而形成负离子，而负离子的漂移速度比电子要低得多，这些负离子比电子快得很多地与正离子相结合。利用这一特性制成的电子俘获检定器，它在工作时把检定器的电离室维持在恰好能完全收集自由电子的电压下，即达到饱和电流的状态。当亲电子的样品组分蒸汽一进入电离室，就发生了电子俘获和正负离子的复合反应，从而使电流减小。电流的减小值就是测得的信号，它与蒸汽浓度的关系类似比尔定律：

$$I = I_s e^{-k c x}$$

式中 I——载气中含浓度为 C 的蒸汽时的电流（毫安）；

I_s——纯载气时的饱和电流（毫安）；

k——与电场强度和蒸汽分子的电子亲和力有关的因子；

x——与电离室大小有关的常数。

检定器的结构如图4-6。气体流向是与电子运动相反的，因为电子的迁移速率极高，其收集不受气流影响，但负离子向阳极的迁移甚慢，反向气流更使它穿过电离室的时间加长因而增加了复合几率。由于分子所能俘获的是低能量的自由电子，因此极间所施电压不大，约为 1～50伏。其响应值与所施电压有一关系，一般有一最佳值。

这种检定器的灵敏度极高，线性范围虽较窄，但在较高浓度下的响应可按比尔公式校正。它专门适合于分析有机及

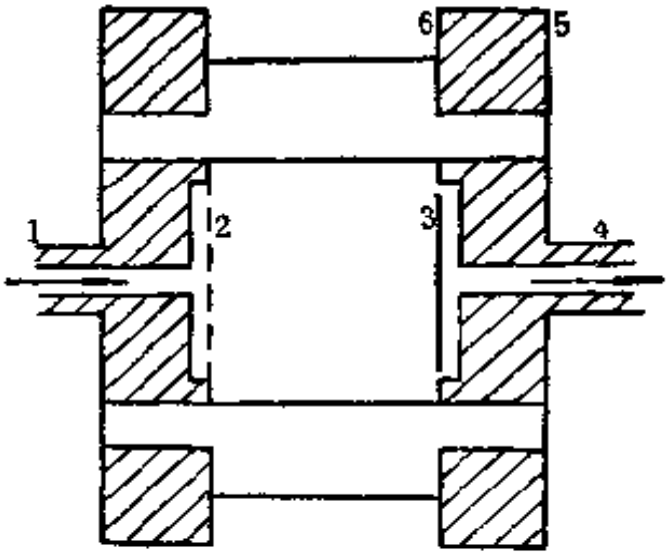


图 4-6　电子俘获检定器

1—阳极气体入口；2—100目的铜网；3—氚源；4—阴极气体出口；
5—聚四氟乙烯；6—黄铜

无机卤化物，某些含氧化合物（包括挥发性硝酸盐），碳氢化合物及卤素、氧、臭氧等。目前电子俘获检定器已被广泛地用于甾族化合物，金属有机化合物，金属螯合物，多环芳烃、多卤或多硫化物、共轭羰基化合物等分析测定，在医学、农药、环境污染等领域得到广泛的应用。它是一个有选择性的高灵敏度的检定器，所以还经常被用在痕量的含特种官能团的一些组分分析，如血液中痕量毒物，食品中腐败成分，蔬菜上残留药物，水中污染物，油品中添加剂等等。为了确定混合物中有无特种官能团的组分，它常和氢火焰（FID）作为单柱双检定器或双柱双检定器配合使用。例如图4-7为双检定器对汽油中抗爆剂四乙基铅的分析结果，通过两张色谱图的对比，即可初步确定油品中四乙基铅的含量。

当电子俘获检定器中所用放射源是氚钛靶时，因为氚在200°C以上开始解吸附，所以检定器烘箱的温度不应该超过

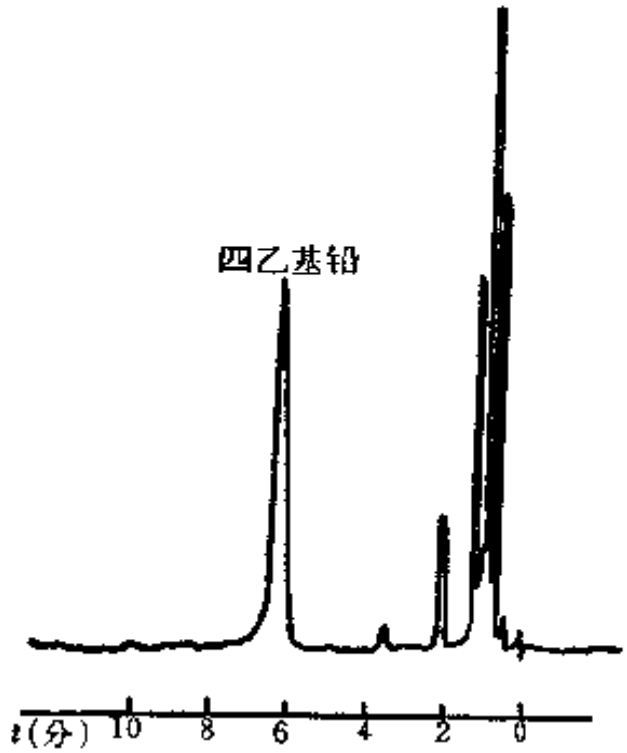


图 4-7(1) 用电子俘获检定器分析某油样的色谱图

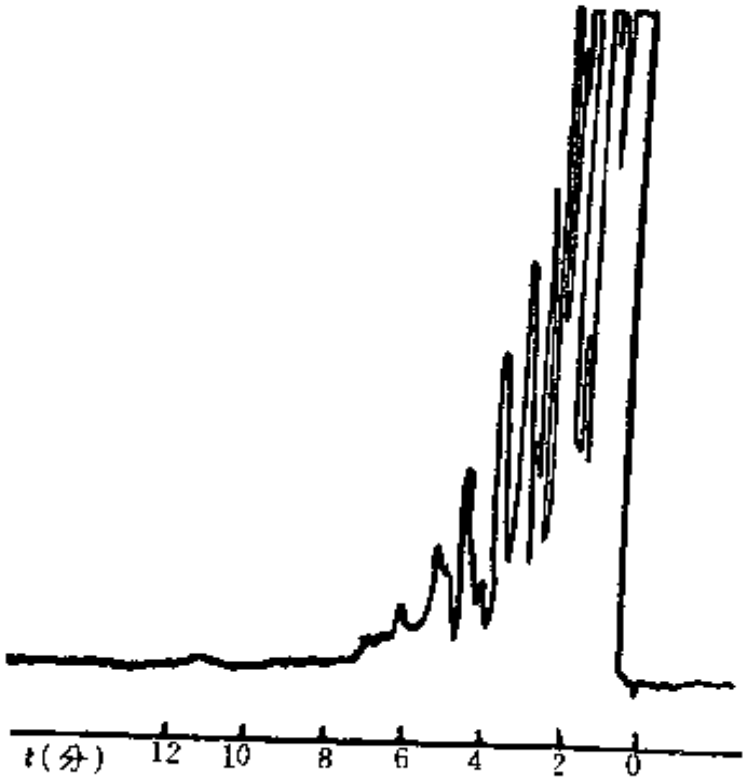


图 4-7(2) 用氢火焰离子化检定器分析某油样的色谱图

200°C，并尽可能地低于这个数值，以确保安全地使用和延长使用期限。

4.检定器的灵敏度

热导池的灵敏度常以$\frac{\text{毫伏}-\text{毫升}}{\text{毫克}}$表示，其物理意义为进入检定器的载气中含1毫克/毫升的被分析物质时，检定器所给出的信号毫伏数。国产气相色谱仪的热导池以氢为载气时，其灵敏度为1,000$\frac{\text{毫伏}-\text{毫升}}{\text{毫克}}$左右，最低检出量约为$2\times10^{-5}$毫克/毫升。

氢火焰离子化检定器的灵敏度以$\frac{\text{毫安}-\text{秒}}{\text{毫克}}$计，即表示进入样品为1毫克/秒时，给出的信号毫安数，与在载气中的浓度无关。目前FID灵敏度的参考数字为0.01$\frac{\text{毫安}-\text{秒}}{\text{毫克}}$左右，最低检出量约为$2\times10^{-12}$克/秒。

电子俘获检定器的灵敏度以$\frac{\text{毫安}-\text{毫升}}{\text{毫克}}$表示；即被分析物的浓度为1毫克/毫升时电子俘获检定器给出的信号毫安数。其灵敏度约为800$\frac{\text{毫安}-\text{毫升}}{\text{毫克}}$，最低检出量以四氯化碳计可达$3\times10^{-14}$克/升。

（五）记录器

从检定器输出的信号（电压或电流的变化）可用检流计或电子电位差计自动记录。在记录之前，信号太大的可经信号衰减部分予以成倍数的衰减，信号太微小的可用电子放大器加以放大。为配合仪器的自动化，目前多用电子电位差计自动记录。

在自动记录器上还可附有自动积分装置，从而测得流出峰的面积或其他有关的函数，可直接用于定量分析，并可提高精确程度。

三、色谱分离的基本过程及分离效率

（一）色谱分离过程

如前所述，色谱分离过程就是溶质（被分析物质）在气液两相（载气和固定液）之间连续地再分配的过程。由于在实际处理问题时无法达到“理想”的地步，所以自然而然地提出了分配效率的问题。一个物质在两相间的分配比例，可以分配系数来表示，分配系数可由下式表示：

$$k=\frac{\text{单位体积固定相中的溶质分子数}}{\text{单位体积流动相中的溶质分子数}}$$

在对色谱分离过程进行解释时，马丁和辛格（1941年）引进了蒸馏过程中理论塔板的概念。其主要内容是把整个色谱过程看作无数不连续的小段，相当于一个分馏塔，在一个理论塔板里的所有气相物质被移到下一个塔板中，在该处建立起新的平衡，这一过程的不断重复，就是色谱分离过程。定性地来看，理论塔板数越多，就表示柱的分离效率越好。

理论塔板是分离效率的一种很好的表示方法，但是从这种处理中看不出理论塔板数和操作条件的关系。范弟姆特等人考虑了扩散和质量传递的因素及物体平衡的要求，提出了范弟姆特方程式

$$HETP=2\lambda d_p+\frac{2\gamma D_g}{u}+\frac{8}{\pi^2}\times\frac{k}{(1+k')^2}\times\frac{d_l^2}{D_l}u\ （毫米）$$

式中 $HETP$——理论塔板的相当高度（毫米）；

$$HETP=\frac{L}{n}\quad（L柱长\ n理论塔板数）$$

λ ——填充情况常数；

d_p——担体平均粒径（毫米）；

r ——柱空间内径（毫米）；

D_g——气相扩散系数；

D_l——液相扩散系数；

d_l——固定液膜的平均厚度（毫米）；

$k'=k\frac{F_{液}}{F_{气}}$，k 分配系数，$\frac{F_{液}}{F_{气}}$柱管中液体和气体的体积分数；

u——载气线速度（毫米/分）。

范弟姆特方程式中第一项代表 A 涡流扩散；第二项是 B 分子扩散；第三项是 C 传质阻力。如果将 $HETP$ 对 u 作图，则得一双曲线（图 4-8），并可将范弟姆特方程式简写成以下

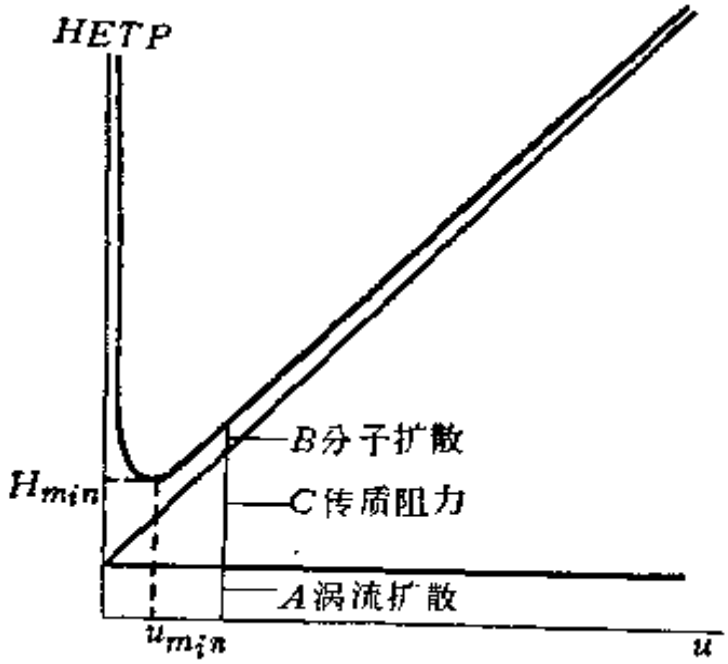


图 4-8 $HETP$ 与 u 的关系图

形式：

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

在此可求得 HETP 最小点的 u 值（理论塔板相当高度越小，即表示单位长度的理论塔板数越多），以供实际操作中选择操作条件时参考。

（二）分离效率

进行气相色谱分析时，常常需要解决两个极为重要的问题，一个是决定操作条件，另一个是选择固定液。前者是指载气的性质、流速，担体的情况，柱的长度、内径、填充均匀性、固定液用量，操作温度，柱压力，样品用量，进样方式等，这些因素影响的总和，称为柱的操作效能或柱效率。后者取决于样品性质，固定液的性质（即决定了分配系数）及操作温度，有时还要考虑担体的活性，这些因素影响的总和称为柱的选择性或溶剂效率。柱效率和溶剂效率是互相影响、互相制约的。我们所说的分离效率，实际上就是这两部分影响的综合表现。

目前普遍接受的一个总分离效率的概念，可由下式表达。

$$R = \frac{2(V_{r2} - V_{r1})}{\Delta V_1 + \Delta V_2}$$

式中 符号的意义如图4-9所示。

如果两峰高度相近，当 $R \leqslant 1$ 时，两峰尚未全部分离，当 $R \geqslant 1.5$时，则两峰已定量分离。

从总分离效率可计算分离所需的理论塔板数，理论塔板数按下式计算：

$$n = \left[2R \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right]^2$$

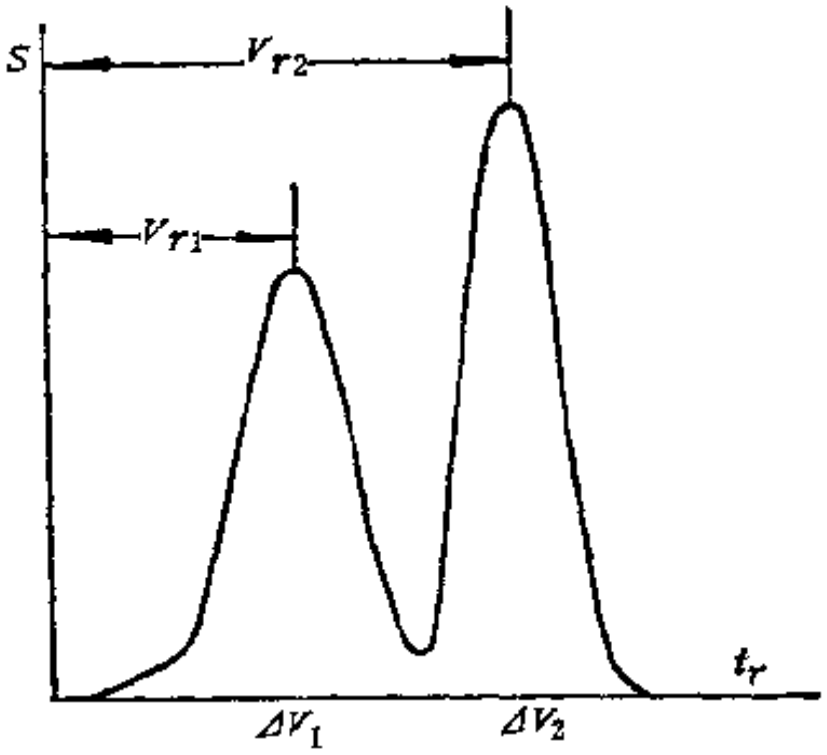


图 4-9　总分离效率R的表示图

其中　$\alpha=\frac{V_{r_1}}{V_{r_2}}$称为分配因子，$V_{r_1}$，$V_{r_2}$分别为物质1、2的保留体积

（三）柱效率

如上可见，柱效率是流出峰峰宽的函数，也就是某溶质在色谱柱上行进时，由于分溶过程的非理想性而引起的轴向扩散。我们对操作条件选择的要求是ΔV越小越好，亦即n越大或$HETP$愈小愈好。

以下从几个最主要的方面，进行简单的讨论。

1.载气流速

从范弟姆特方程式，可得载气流速u与$HETP$的关系是一双曲线，$HETP$与u应有最佳值（参见图4-8）。

$$u_{最小}=\sqrt{\frac{B}{C}}\text{（毫米/分）}$$

$$HETP_{最小} = 2\sqrt{BC} + A\text{（毫米）}$$

以上关系已由实验证实，但由于气体的可压缩性，在整个色谱过程中不能得到均一的流速，因此，色谱柱不可能全部处于最佳情况。由于曲线左面较陡（参见图 4-8），所以一般选择稍大于最佳流速点时的流速。

2.担体的粒径与填充情况

担体的粒径是影响涡流扩散的因素，显然，颗粒小者对操作条件有利。填充越不均匀，则愈不利于分离。

3.担体性质

为了除去担体的活性，改善分离情况，根据经验，当分离胺类物质时，担体可用碱预处理；分离酸类物质时，可用酸预处理；分离醇类等氢键型物质时，可用硅烷化试剂使担体表面硅烷化，同时配合少量极性固定液，减尾剂用来掩盖担体的吸附效应；或者在担体表面涂上氟塑料或涂银等使成惰性。

4.固定液用量

溶质在液相中扩散所需的统计距离就是有效液膜厚度，它和固定液的用量成正比。液膜厚度过大，对柱效率不利。用低固定液量（<5%）可增加柱效率，已由实验证实。但此时进样量必须相应减少，这对分离高沸点和复杂组分的分析极为有利。

5.柱温

一般讲来，采用较低的柱温可以提高分离效率。但适当加高温度，则可缩短分析时间，并可除去或部分除去由于担体活性而引起的不对称现象。

6.柱长、柱径和柱形

增加柱长，可加大$V_{r_2}-V_{r_1}$（参见图4-9）的距离，对总分离效率是有利的。但同时也延长了分析时间。一般认为总分离效率与柱长的平方成正比。

载气沿柱壁的流速较中心为快，柱径加大时，纵向扩散会增加，对柱效率不利。当柱径超过15毫米时，柱效率将明显降低。分析用填充柱的柱径以3～10毫米为宜。

柱形主要影响充填的均匀度，从而影响到分离效率。螺旋形柱充填较困难，柱效率较直形者为低。

7.进样量

样品量不超过柱的负荷（柱的负荷能力与固定液的用量成正比，也与操作温度有关）时不影响柱效率。但超过负荷时，则柱效率随进样量的增加而降低。当柱上样品超负荷或柱温过低时，使气相中样品浓度过大，会导致流出峰前缘平坦，色谱术语称为领先现象。

进样必须瞬时，并快速汽化。汽化温度直接影响进样速度，因而直接影响到柱效率。过高的汽化温度有时会破坏试样，应加注意。

（四）溶剂效率——固定液的选择

在气液色谱分析中，由于样品组分的量很小，所以可近似地按稀溶液处理，即溶质分子之间没有相互作用，而只需观察溶质（样品）与溶剂（固定液）之间的关系，也即考察范德华力的作用。

1.溶质与固定液的作用

溶质与固定液之间的作用，包括下面三种类型：（1）溶质与固定液间永久偶极矩所形成的作用力（定向力）；（2）溶质与固定液间的任一永久偶极，对其余部分所引起的动态偶极之间的作用力（诱导力）；（3）溶质与固定液

间的非极性吸引力（色散力）。

第一类作用力中特别明显的是氢键。一些具有强负电性基团的分子，极易形成氢键，如H-F，H-N，H-O，这种作用力很强，仅次于共价键。属于这类的如极性固定液与极性溶质之间的关系（甘油——醇类，磷酸酯——醇类，羰基化合物）。

属于第二类作用力的例，如极性固定液与芳香烃或不饱和化合物的关系（聚酯——芳香烃）。

属于第三类型的例，如非极性固定液与非极性溶质之间的关系（石蜡油——饱和烃类）。

2.固定液的分类

常用的几种固定液，按照不同极性及不同的最高使用温度的分类，见表4-2和表4-3。

3.固定液的选择

根据被分离组分和固定液分子间的相互作用关系，固定液的选择一般根据所谓的“相似性原则”，即固定液的性质

固定液的临界温度（°C）　　表4-2

固定液名称	临界温度	固定液名称	临界温度
二甲基替甲酰胺	20	甘露糖醇	190
二甲基二氧化四氢噻吩	25	硅油D、C-700	250
		阿匹重-L	260
双甘油	100	阿匹重-K	300
聚乙二醇	100	Reoplex-400	225
碳蜡—1000	180	Resoflex-400	225
邻苯二甲酸二壬酯	140	Craig聚酯	225
鲨鱼烷	140	硅脂	350
磷酸三甲苯酯	150	腈青绒	320

固 定 液 的 极 性 率　　表 4-3

固　定　液	极性率①（%）	固　定　液	极性率①（%）
β,β′—氧二丙腈	100	亚硫酸丙二酯	60
N—甲酰吗啉	86	亚硫酸1,3—丁二酯	54
碳酸丙烯	83	N—β-羟丙基吗啉	50
二甲替甲酰胺	80	二 苄 醚	44
聚乙二醇—600	78	二丁基酰胺	43
亚硫酸乙二酯	76	十二烷醇（70%醚化）	36
己二酮—[2.5]	73		
苄 基 腈	64	不饱和环状烃	14
二乙胺基腈	62	硅　　油	7
环氧丙基吗啉	56	鲨 鱼 烷	0

① 设β，β′—氧二丙腈＝100%和鲨鱼烷＝0%时，求得的正丁烷与1—丁烯的分离度。

与被分离组分之间有某些相似性，如官能团、化学键、极性、某些化学性质等。性质相似时，两种分子间的作用力就强，被分离组分在固定液中的溶解度就大，分配系数大，因而在柱内保留时间长；反之，溶解度就小，分配系数小，因而很快流出色谱柱。

一般可根据经验，参考下列几点：

（1）若分离对象是属于同一类型，则选择同一类型的固定液，其流出顺序按沸点顺序由低到高地排列。例如正构烷烃混合物的分离，采用非极性的鲨鱼烷或弱极性的邻苯二甲酸酯类，流出物按碳原子数目由小到大的顺序排列。

（2）若分离对象不属于同一类型，则可按下法处理。

1、对于难分离的物质对，选择能显示其性质的某一差异方面的固定液。例如苯和环己烷的沸点相差还不到1°C(苯

为80.1℃，环己烷为80.7℃），在非极性固定液色谱柱上很难彼此分离，但在中等极性的邻苯二甲酸二辛酯作固定液的柱子上，苯的保留时间是环己烷的 1.5 倍；而在强极性的聚乙二醇—400柱上，苯的保留时间是环己烷的3.9倍；若用极性更强的 β，β'—氧二丙腈柱子，这个比值是6.3。

Ⅱ、如果要把其中一个组分分开，则选用与此组分性质相近的固定液。例如为了分析含水或醇类的物质时，选用甘油，二甘油作固定液，可使结构与之相近的水和醇类保留到最后，以免干扰其他物质的分离。

（ 3 ）选择能使溶质和固定液起特殊作用的条件，如生成不稳定化合物，螯合物，络合物等。例如硝酸银混合物保留烯烃，在分子中含有不饱和双键的极性和氢键型固定液（乙二醇、甘油、三聚乙二醇、苯乙腈和四氢化萘等）中加入一定量的硝酸银等无机银盐，这样的色谱柱可以保留烯烃，而使烷烃类很快流出色谱柱。这是因为固定液中的银离子能与样品分子中的不饱和键生成松散的加合物，而使烯烃在柱内保留的缘故。此外如重金属脂肪酸酯因能生成螯合物而选择性地保留胺类，例如 2 —甲基吡啶和 2.6—二甲基吡啶在硅油柱上需 250,000 理论塔片才能分离，但在硬脂酸锌柱上只需 4 个理论塔片（约相当于 1 厘米柱长）就可以分离开。又如苦味酸芴、三硝基芴酮等可以与芳香烃生成 π —络合物，因而对芳烃产生选择性保留。

（ 4 ）选择有空间专一性要求的条件。

（ 5 ）有时为了获得满意的分离效率，可以采用混合固定液。混合办法一般有三种，一种是先将两种固定液按一定的比例混合，然后在担体上涂渍。第二种是先分别涂渍、再将两种担体按一定比例混合，装入同一根柱中。第三种是分

别涂渍，并分装两根具有一定长度的色谱柱中串连使用。三者各有优缺点，第一种方法简单，但因两种固定液性质互不相同，在混合涂渍时会出现所谓的“竞争吸附”，影响其涂渍的均匀性；第二种方法涂渍可较均匀，但装柱时可能混合不均匀分离效果不易重复；第三种便于必要时改变混合比例，但两柱连接处易造成较大的死体积，且两柱连接顺序不同，被分离各组分流出次序有时会不一样。从分离效果上看，宜选用前两种方法较好。

4.固定液的温度限止

为了延长色谱柱的使用寿命，对于每一种固定液都有一个最高使用温度极限（参见表 4-2），一般认为这个极限值应比相应固定液的沸点低大约 150～200°C。总之在操作温度下，若固定液只有 0.1 毫米汞柱蒸汽压力时，则色谱柱可以较长期的连续使用；若蒸汽压超过 0.5 毫米汞柱时，则因其流失显著不能长期使用。尤其在配合氢火焰等高灵敏度检定器使用时，其使用温度，应低于最高使用温度约 50°C 左右，否则将因噪音水平的增大，而影响所分析的灵敏度。

四、定性和定量分析

气相色谱法发展的主要内容是分析技术，也就是定性和定量的分析方法。大量实践经验指出，色谱峰与被分析物质的性质之间有着内在的联系，可以简单归纳为三个方面：

1.色谱峰的保留时间或保留体积，主要取决于样品组分在固定液和载气中的分配系数。当色谱柱确定后，它就由样品组分的热力学性质所决定。

2.就确定的色谱分析设备条件和样品来看，进样量越大，色谱峰越高，峰面积也就越大。

3.进入柱系统的样品浓度不超过一定范围时，色谱峰宽度是个常数，其大小与柱的性能及操作条件有关。

（一）定性分析

在气相色谱中进行定性分析，就是确定色谱流分的性质，也即鉴别每个色谱峰究竟代表什么组分。现将几种基本的方法列举如下。

1.直接用保留值定性

利用保留体积定性是色谱分析中最普遍最方便的一种方法。理论分析和实验结果都表明，在一定的固定相和一定的操作条件下，任何物质都有一确定的保留值（t_r或V_r），因而在一定条件下测定各色谱峰出现的时间或相应的保留体积，然后与文献值或已知标准物质作比较，便可能判定某一色谱峰代表哪种物质。

由于保留时间（t_r）或保留体积（V_r）受柱长、固定液含量、载气流速等操作条件影响很大，因而比较准确的方法是采用比保留体积（V_g）作为定性指标。V_g为0°C时每克固定液的校正保留体积，计算式为

$$V_g=\frac{273}{T}\times\frac{V_r'}{g}\text{（毫升/克）}$$

式中 T——色谱柱的绝对温度（°K）；

g——固定液的重量（克）；

V_r'——校正保留体积（$V_r-V_r^0$）（毫升）。

为了准确测定比保留体积V_g值，对操作条件要求较严，从而给实际工作和计算带来很多麻烦，因此往往采用对于某一标准物质的相对保留值$\gamma_{i,s}$作为定性指标，此时只要柱温和固定相性质不变，即使其他条件有所变化，均不影响相对保留值$\gamma_{i,s}$。因为

$$\gamma_{is}=\frac{V_{gi}}{V_{gs}}=\frac{t'_{ri}}{t'_{rs}}=\frac{V'_{ri}}{V'_{rs}}=\frac{k_i}{k_s}$$

式中 i 和 s 分别表示被研究组分和标准物质，后者可根据具体情况选定。由上式可知，相对保留值r_{is}即为两种物质的分配系数之比，它完全由组分的热力学性质所决定。

在实际定性时，还常常用纯物质进行核对，方法为在样品中加入纯物质，观察色谱图上待定性的峰是否增高，若完全重合并显著增高，即可能与纯物质为同一化合物。

然而在一根色谱柱上无论用保留值或纯物质定性有时仍然不太可靠，因为不同物质有可能在同一色谱柱上具有相同的保留值。此时可用双柱或多柱进行定性。但要注意选择不同性能的柱子，例如丁烯-1与异丁烯这对组分在多种非极性固定液上具有相同的保留值，但在丁酮酸乙酯、己二腈等极性固定液上，保留值就有所不同。

2.利用保留值的经验规律定性

如果要分析的未知物既没有纯物质，又没有保留值的数据时，可利用下列经验规律来求得保留值，从而对未知物进行定性。

（1）碳数规律：一定温度下，同系物的比保留体积V_g的对数和分子中的碳原子数成线性关系（$n=1$或2时有偏差）。

（2）沸点规律：同族具有相同碳原子数目的碳链异构体的比保留体积V_g的对数与其沸点成线性关系。

利用上列两种规律去定性都有局限性，在此不作详细介绍。

3.利用保留指数定性

保留指数又称 Kovàts 指数，是以两个相邻正构烷烃的

保留值（时间、体积或直接以记录纸的距离表示）的对数之间的差值等分为100分。某一组分的保留指数 I 就可按下式计算得到。

$$I=100\times\frac{\log x(i)-\log x(n_z)}{\log x(n_{z+1})-\log x(n_z)}+100z$$

式中 x ——校正保留值（用体积、时间或相应的记录纸距离表示。x_i 为测定组分的 x 值）；

n_z——具有 z 碳原子数的正构烷烃；

n_{z+1}——具有 $z+1$ 碳原子数的正构烷烃；

z ——炭原子数。

在此，组分 i 的 x 值应在 n_z 和 n_{z+1} 的 x 值之间。正构烷烃的保留指数始终为100乘碳原子数，例如乙烷、丙烷、正丁烷的指数分别为200、300、400等。因此，欲求某一物质的保留指数时，只要与相邻两正构烷烃混合在一起，也可分别地在给定条件下进行色谱试验，按公式计算其保留指数，与文献数据对照即可定性。

这一方法用得较多，举乙酸正丁酯为例加以说明。

设相当于校正保留时间的记录纸距离为：

乙酸正丁酯　310.0毫米，log310.0=2.4914

正庚烷　　174.0毫米，log174.0=2.2406

正辛烷　　373.4毫米，log373.4=2.5722

在此 $z=7$，所以

$$I_{(乙酸正丁酯)}=100\times\frac{2.4914-2.2406}{2.5722-2.2406}+700=775.6$$

4.利用与其他测定仪器结合定性

质谱、光谱方法虽然不宜于分析组分复杂的样品，但如首先用气相色谱法将复杂混合物进行分离，再用质谱、光谱

检定，则有助于解决许多分析问题。早期用质谱或光谱定性都是把色谱分离后的有关馏分分别收集，再用质谱仪或光谱仪逐个检定。近年来发展了气相色谱与质谱或红外光谱在系统上直接相连的色谱-质谱仪（GC-MS）和色谱-红外光谱仪（GC-IR），分离和定性工作同时进行。当色谱分析完毕时，质谱或光谱的图谱也就全部得到了。这些联用设备目前还不很普遍，但发展很快，是值得重视的一个发展方向。

5.利用化学反应或物理吸附原理定性

某些官能团与试剂起化学反应而自样品中除去，比较处理前后的色谱图，就可以认出哪些组分属于某族化合物。例如酮、醛、醇等含氧化合物在碱性溶液中用氧化银氧化则醛被除去，羟基与溴酸酯化也可被除去。

不活泼的烷烃可用选择吸附法类似处理。

如把化学试剂涂敷于担体上，装于色谱柱之前，就简化了预处理的操作。此时应有切换装置，样品可直通或旁通预处理柱，以便进行对比。

柱后流出物通入有选择性的化学试剂中，利用显色、沉淀等现象，也可对未知物进行定性。只要在柱后更换装有不同试剂的试管，就有可能对混合样品中各组分进行检定。

6.利用检定器的选择性定性

一个检定器可能对某类化合物敏感而对其他物质不敏感，甚至没有信号。例如氢火焰对有机物，电子俘获检定器对含卤素、硫、氮及金属等化合物均有较高的灵敏度；火焰光度检定器可以测定很微量的氯、溴、碘以及微量硫、磷化合物等等。为了更有效的利用检定器的特征信号进行定性，近来发展了双柱双检定器双笔记录系统及多柱多检定器多笔记录系统，使同一组分同时在两种或两种以上的检定器上检

定，利用响应值之比进行定性。

（二）定量分析

如前所述，就确定的色谱分析设备条件和样品而言，色谱峰的高度或面积与进样量成正比，定量分析工作，就以这点为根据。

色谱峰面积代表各组分的含量，因此必须正确测量峰面积，在操作条件控制较严格的情况下，也可以用峰高来衡量组分的含量。但对于保留值大的物质不适用。

1.峰面积的测量

（1）积分仪测量法

自动测量某一曲线所围成的面积，有机械积分、电子模拟积分和数字积分等方法

（2）面积仪测量法

手动的，可准到0.1平方厘米。

以上两种方法，应该注意，在测量小面积时，相对误差都会增大。

（3）剪纸称重

当峰面积较大时，剪纸称量还较准确，其数值可代替面积，直接代入各计算公式。

（4）峰高乘半峰宽度

这是实际工作中用得较多的方法。色谱峰对称时，即在数学上认为流出曲线为高斯分布时，如峰高为h，半峰宽度为$\Delta V_{\frac{1}{2}}$，则可以证明流出峰的面积为

$$A = 1.065 \times h \times \Delta V_{\frac{1}{2}}$$

因而实际工作中可用峰高乘半峰宽度表示峰面积。

2.在多成分分析中可采用下列方法进行定量分析

（1）工作曲线法（外标法）

配制已知浓度的标准样，进行色谱试验，测量各组分的峰面积（或峰高），求出单位峰面积（或峰高）的组分含量或作出峰面积对浓度的标准曲线。然后在与标准样试验时同样的操作条件下，进入同样体积的被分析样，根据上述校正值或标准曲线计算被分析样品的浓度。常规分析大都采用此法，其优点为操作简单、计算方便。其分析结果的准确性主要取决于进样量的重复性及操作条件的稳定程度。

校正值或标准曲线的求法：

当样品中各组分浓度的变化范围不大时，一般可采用单点校正法，即先求出校正值K_i，然后按下式计算组分i的浓度。

$$P_i\% = A_i \times K_i \times 100\%$$

式中 $P_i\%$——样品中组分i的百分含量；

A_i——组分i的峰面积；

K_i——组分i的单位峰面积百分含量校正值。

如果浓度变化很大，则需预先用标准样求出一条如图4-10所示的标准曲线，验证此线如系通过坐标原点的直线，以后也可以改为单点校正。

（2）面积归一化法

当进样量很少，而样品中所有组分又都能在色谱图显示流出峰时，可以考虑使用面积归一化法进行定量。计算公式如下。

$$P_i\% = \frac{A_i/S_i'}{A_1/S_1' + A_2/S_2' + \cdots\cdots + A_n/S_n'} \times 100$$

$$= \frac{A_i/S_i'}{\sum_{i=1}^{n} A_i/S_i'} \times 100$$

式中 $P_i\%$——样品中组分i的百分含量；

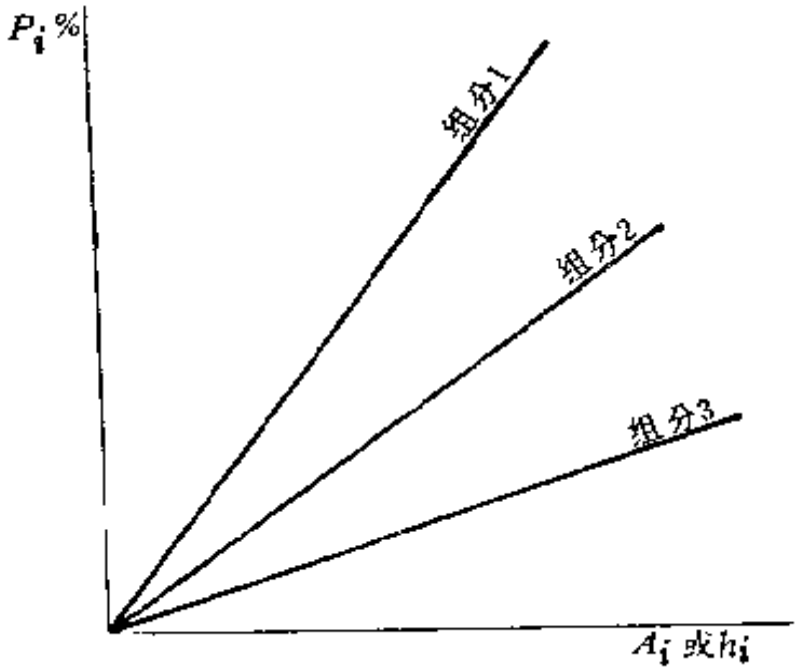


图 4-10　标准曲线

A_i——组分 i 的峰面积；

S_i'——相对响应值。组分 i 单位重量的峰面积同标准物单位重量的峰面积的比值。

本法的优点是操作简单方便，结果比较准确，不受进样量与操作条件变动的影响。但如样品中某些组分在试验条件下不能出峰，或某些色谱峰未能定性，以及重叠在一起无法求得其面积及校正值时，则不能应用本法进行定量。

（3）内部标准法

将样品中所没有的一定已知量的纯物质，作为内标物加入样品中，测定内标物和某几个组分的峰面积和相对响应值，即可求出组分的含量。内标物一般要求既能和样品互溶，又能同各组分在色谱图上分开，而且此峰又位于欲测定组分的中间。具体做法如下。

如测定组分 i（重量为 m_i）的百分含量 P_i%，则于混

合样中加入重量为m_s的内标物，内标物与混合样的重量比为K，由比例关系即可求得组分i的百分含量：

$$m_i/m_s=P_i\%/K \quad 即 \frac{A_i/S_i'}{A_s/S_s'}=P_i\%/K$$

$$P_i\%=\frac{A_i/S_i'}{A_s/S_s'}\times K\times 100\%$$

其中S_i'为相对响应值。

（4）外加纯样法

当欲测定某一已知流出成分时，可加入一定量的相同纯物质，从峰面积之增大比例计算其原有含量。

$$w_{甲}\%=\frac{A_{甲}}{A_{甲加}}\times w_{甲加}\times 100/w_{总样}$$

式中 $w_{甲}$——测定组分甲的百分含量；

$A_{甲}$——测定组分甲的峰面积；

$w_{甲加}$——外加纯样品甲的重量；

$A_{甲加}$——加纯样品后的峰面积；

$w_{总样}$——加纯样品后的总重量。

五、气相色谱法分析水中物质

应用气相色谱法进行水中物质分析时，首先需要解决大量极性溶剂（水分）的干扰及稀释度大被测物浓度极微小的问题。为此，常常需要采取一定的技术措施，根据目前的经验，可以从以下几方面着手。

（一）消除或减弱水峰的干扰

为了使水峰的保留时间适当，并且峰形窄小不拖尾，以避免它对邻近组分的掩蔽，除了通常选用对水分不灵敏的氢火焰离子化检定器外，还常常需要单独地或同时地采取下列

各种处理方法。

1.固定液的选择

水是强极性的物质，易于形成氢键，因此分析水中物质时，小心地选择固定液，可使水峰的保留时间有很大的可变性。非极性固定液不保留水峰而极性固定液则可以强烈保留水峰。为此，选择好适宜的固定液就可使水峰出现在目标组分之前或之后的适当位置上。

强烈保留水分的固定液是二甘油、甘油和三乙醇胺。由于它们对醇类的分离效率较差，并且水峰有拖尾，所以通常不是单独使用，而是和别的分离柱联合使用，当作一个保留水分的前置柱。当样品通过前置柱进入其后的分离柱时，前置柱中载气经切换开关而进行反向冲洗，当样品被分析时，水分也被消除了。这时柱就准备好了可进行第二次的分析。

非极性固定液常使水分出现在目标组分之前。对于这种使用目的，所有硅酮类固定液（通式为$RR'SiO$）都可应用，同时当目标组分的性质及设备条件允许时，也可以采用反向冲洗的技术。

2.对担体的选择和处理

消除或减弱水峰干扰的关键因素，往往在于担体的性质及其去除活化的程度。

一般硅藻土担体是混有少量矿质杂质的含硅材料（矿质杂质的正确形态尚不完全清楚），已经可以肯定的资料表明，在它们的表面上有硅醇（Si-OH）基及硅醚（Si-O-Si）基，这两种基团就是主要的氢键作用点。其中硅醇基属于氢键的质子授体性质，硅醚基则属于氢键的质子受体性质，而且前者的酸性羟基据认为在形成氢键中比后者的氧具有更大的活性。溶质在担体上的被吸附程度，取决于溶质与表面羟

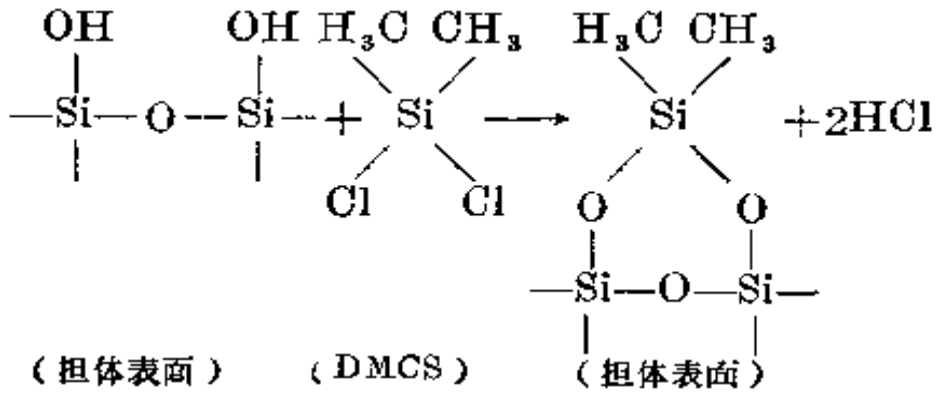
基间形成氢键的强度。由于这些作用点的存在，可引起氢键型化合物在色谱分离过程中产生显著的吸附作用，因此使水分及醇类、胺类等的流出峰严重拖尾，致使定性和定量分析在实际上无法进行。为此，在对水中物质进行气相色谱分析时，必须首先对于上述作用点进行去除活化处理，或选用非硅藻土型担体。

（1）用固定液来饱和作用点

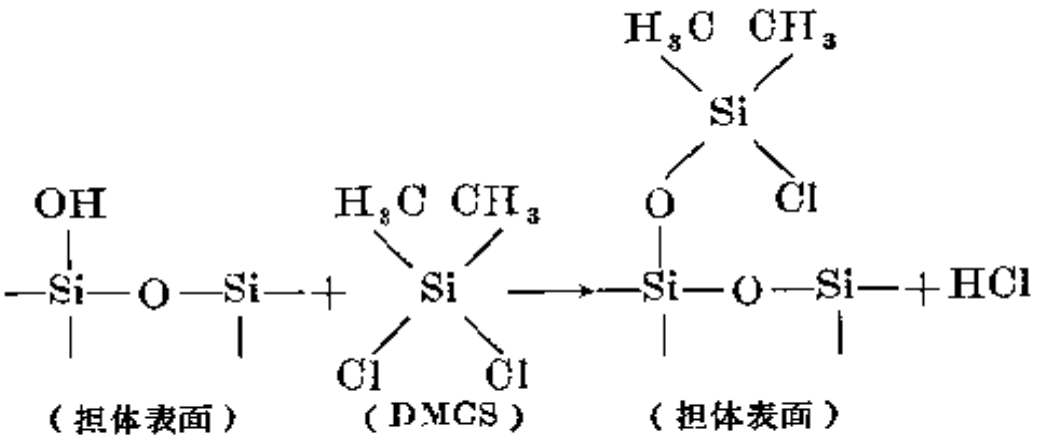
一般常用含有能与担体的硅醇基生成氢键的官能团的固定液来饱和硅醇基，其饱和的效力取决于它们能形成氢键的程度。含有羟基或伯胺基的液相最有效，羰基或醚基虽较弱但也有效。例如0.1～0.3%聚乙二醇—600，0.1～0.2%的Alkaterage T,Span-80等作为采用非极性固定液时的减拖尾剂，可以消除水分、醇类和酮类的拖尾。

（2）利用与硅醇基的反应以去除作用点

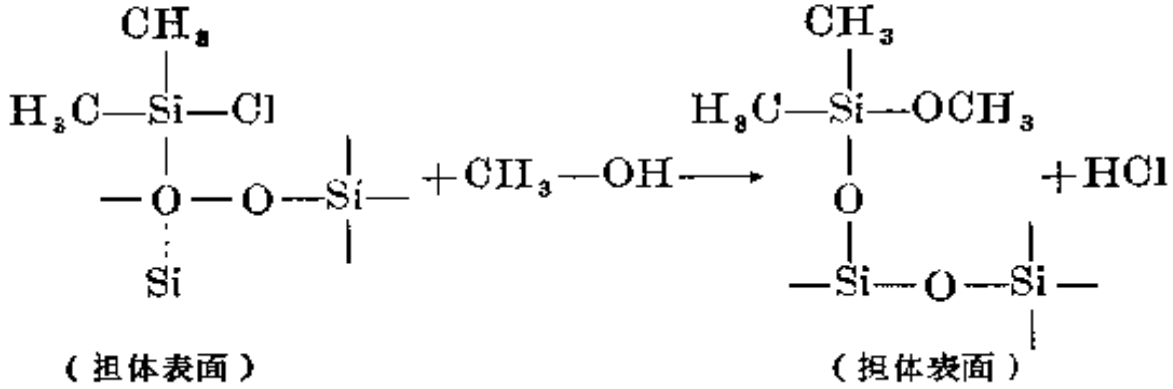
采用能生成甲硅醚的一些化合物与硅醇基团进行反应，已证明可以成功地用于改变硅藻土担体的表面特性。例如将白色担体暴露在二甲基二氯硅烷（DMCS）的蒸汽中，然后用甲醇洗到中性以除去生成的盐酸。也可将担体浸泡于二甲基二氯硅烷（DMCS）的甲苯溶液中让其反应，然后用甲醇洗涤。这样都可以获得有效的疏水担体。其反应式如下：



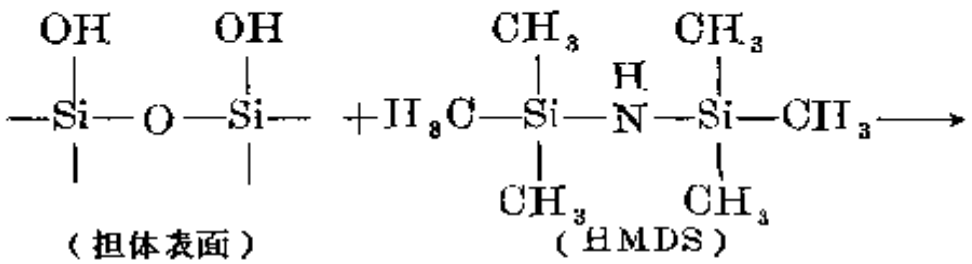
为了反应完全，必须是两个羟基占着相邻的位置。如果只有单个羟基存在，其反应式如下：

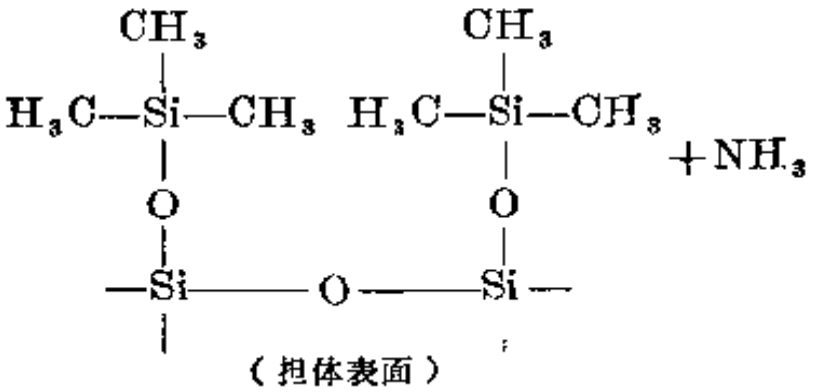


在这种情况下，硅氯键（Si—Cl）的存在仍有可能形成氢键，例如Si—Cl水解形成Si—OH，使担体表面上仍有羟基。在DMCS处理获得成功的例子中，DMCS处理后都曾用甲醇洗涤以除去HCl的。此时，Si—Cl可能与甲醇反应生成甲氧基衍生物，其反应式如下：



有的分析工作者用六甲基二硅胺（HMDS）来处理担体表面，其反应式如下：





（担体表面）

有时经六甲基二硅胺（HMDS）处理后仍留有一些残余的吸附作用，但当加入0.1%聚乙二醇—400后，这种吸附性就大大减少。这两种方法单独使用时都有效，当二者合用时的去拖尾效果比单独采用时效果更佳。

以上操作方法称为静态法，它适用于处理一般填充柱用的硅烷化担体。而充填毛细管柱时，还常常采用另一种称为动态法的操作。方法为先将担体装入色谱柱，然后再用硅烷化试剂溶液淋洗柱内担体。固定液的涂渍可以和硅烷化处理同时进行，或在硅烷化后单独进行。动态法的关键在于保证硅烷化和固定液涂渍的均匀。

（3）用一固体物质涂盖担体

使用这种技术，让硅藻土成为某一固体的担体，只提供其结构而不提供其表面。硅藻土的表面被固体物质遮蔽起来。方法的有效性，决定于它是否涂盖得完善与周密。

例如在红色担体上涂银可以得到均匀的涂盖，此时涂敷阿匹重脂作为固定液，即可使水分、醇类等获得对称的流出峰。涂银担体的缺点是能与含硫化合物和胺类发生反应。

又如在红色和白色担体上涂上聚四氟乙烯等疏水的、吸附性很小的材料，可用来分离强极性的物质和获得对称的水峰。

担体上涂盖固体物质的另一种方法为釉化。本法为将欲

处理的担体在2.3%的$Na_2CO_3-K_2CO_3$（1:1）水溶液中浸泡一天，烘干后先在870°C煅烧3.5小时，然后升温到980°C煅烧约40分钟。这时担体表面形成一层玻璃化的釉质，故称“釉化担体”。这种担体吸附性能小，强度大，当固定液中加入少量的去尾剂后，能分析强极性的物质。但对于非极性物质的柱效能，则稍有下降。

（4）选用疏水性非硅藻土型担体

采用多孔性芳香族聚合物微球和聚四氟乙烯等疏水担体，前者如GDX、Porapak、Polysorb等型担体，后者如Teflon-6、Fluoropak等型担体，据认为这些担体涂上适当的固定液后可以适用于水中物质的分析，尤其是聚四氟乙烯担体可基本不显示吸附性。但其主要缺点是固定液的涂敷及装柱等操作较为困难，在冰箱内冷藏一段时间使温度达到0°C左右后，对涂布、过筛、装柱等操作可有所改善。另外在柱的最低理论塔片高度时，要求载气流速很低，因此需要较长的分析时间。聚四氟乙烯柱的分离效率降低的原因，可能部分是由于固定液的涂敷及装柱不易均匀，和担体具有较大的表面积，在一定流速下有较高的理论塔片高度所致。

3.样品的预先处理

在进行色谱分离之前，采取一定的方法，使水分转化成易于色谱分离的物质，或从样品中除去水分，此时水被吸附或与各种化合物起反应。但应注意到别的化合物也常易发生反应或被吸附，所以在预先处理时，必须很小心。

（1）以惰性溶剂稀释水样至好几倍体积，于是水分就成为一种次要的组分，经硫酸钠干燥而从样品中被除去。本方法简单易行，但必须注意到主要的组分是否也被吸附了。低浓度的样品显然不宜采用。

（2）样品在进入色谱柱前，先经一装有干净的粒径适当的碳化钙前置柱，使水分与碳化钙起作用而生成乙炔，反应可以定量完成。但此时不宜使用金属柱管，尤其是铜管，以避免它催化有机物与乙炔间爆发反应。另外甲醇可能被碳化钙全部吸附而从色谱图上消失。

（3）为使水分转化成易于色谱分离的物质，有人推荐在水样中加入乙酸酐，使水分转化成乙酸，其反应式为。

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot OC\cdot CH_3+H_2O\longrightarrow 2CH_3COOH$$

此时需加入0.01毫升的过氯酸来催化反应，必要时可稍微加热，以加速溶解。

当加入的是DMP（2,2′-二甲氧基丙烷）当作干燥剂时，其反应式为。

$$CH_3\cdot C\cdot(CH_3O)_2\cdot CH_3+H_2O\longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_3+2CH_3OH$$

可逐滴加入稀盐酸振摇至反应完成为止。

（4）有机溶剂的萃取

使用的溶剂，最好对检定器是最不灵敏的。例如对氢火焰检定器，可选用二硫化碳，有时也用四氯化碳、氯仿等。对电子俘获检定器，常用正己烷、苯等。此时应作一回收率试验，确定萃取的效率，以便计算结果时予以补偿。

（5）其他

有人提出一个减拖尾的方法，即利用水及胺使红色担体去活化。这些物质被载气连续带过色谱柱。当载气中存在水分时，水和醇类的拖尾将显著地减少。样品中如含有胺则需在载气中混以正己胺，方可减少拖尾。

（二）测定水中微量物质

当水样中所含组分量很微时，目标组分往往成为其中的

痕量物质，这时就要采用一般痕量分析的手段。例如采用主组分作为载气，及对主组分不灵敏的检定器，使主峰从色谱图上消失或减至最小。在一系列情况下，样品对柱的超负荷可以提高测定的灵敏度，因此很多分析工作者直接向色谱柱引入大量的样品并在等温的情况下进行洗提。在目标组分和主组分部分分离的情况下，于测定峰面积时人为地以主组分空白峰曲线的延续作为基线（图4-11）。如果水样中的目标组分含量远远低于仪器检出极限，就要采取下列各种浓集方法，才能解决分析的问题。



图 4-11　不完全分离时测定痕量目标组分的峰面积
1—空气；2—主组分；3—痕量目标组分

1.有机溶剂的萃取浓集法

对于沸点较高的物质是最常用的浓集法。用10～20%的有机溶剂分数次萃取水样中的欲测定组分，合并溶剂层，常温下挥发至干，用适宜的溶剂洗溶，正确调节至一定体积，进行测定。这样可浓缩10～1000倍。

2.冷冻浓集法

在浓集易挥发有机物时，发展了一种冰冻浓集法。将水

样置于一定的致冷溶液中，小心控制冷却速度，一面搅拌水样，转速最大不超过90转/分钟使水样由外向内逐层地结冰，最后剩下在柱心的一部分液体就是浓集了的样品。这是因为水溶液在缓慢冻结过程中，都是纯水先结晶出来的缘故。微量溶质向中心浓集过程中，溶液的冰点逐渐降低，最后剩下的冰点最低的液态部分，也是最浓集的部分。据认为在条件控制适当时，本法可获得很好的效果。

3.活性炭吸附溶剂洗脱法

这是一种可以处理大量样品的方法。将水样通过预先用氯仿抽取过并经干燥的30目颗粒活性炭，氯仿应预先蒸馏。活性炭置于玻璃滤管中，滤板上铺放玻璃棉，水样于滤管上端加入，缓慢通过活性炭层以保证水中全部有机物为活性炭所吸附，根据水中所含有机物的数量和要求的浓缩倍数，滤过一定的水量。然后取出活性炭，在洁净的通风柜中晾干。将全部活性炭置于索氏抽出器中，用一定量的蒸馏过的氯仿，进行回流抽取，将抽取液进行测定。

本方法浓缩倍数不受限制，可按要求任意选择，但应进行脱附空白试验，确定回收效率。根据待测组分，可选用其它有机溶剂脱附如乙醇、乙醚、苯等。

六、水样分析举例

（一）含酚废水中简单酚类的测定

工业废水中的简单酚类浓度在几十毫克/升时，经调整pH值至酸性及去掉悬游颗粒后，水样可直接注入色谱分析。

固定液：20～30% PEG-20M（ApiezonI，SE-30等也可使用）

担体：60～80目白色硅藻土担体（酸洗、硅烷化处理）

氢火焰离子化检定器（以下各例同）

色谱柱：2米×4毫米（以下各例同）

柱温：200°C

柱入口：270°C

检定器：280°C

载气：N_2 流速25～35毫升/分钟

氢气：H_2 流速25～35毫升/分钟

空气：流速300～350毫升/分钟

记录器纸速：6.4毫米/分钟（以下各例同），可以分离愈创木酚，邻氯酚，苯酚(邻甲酚)，间、对甲酚，二甲酚，二氯酚，对氯酚等。

（二）乙腈、丙烯腈和丙烯醛的测定

固定液：（1）10%有机皂土—34＋10% PEG200

（2）10%β,β'—氧二丙腈 ＋10% PEG4000 (3:1)

担体：①60/80目 Chromosorb P②60/80 161白色担体

柱温：45°C

注入口：110°C

检定器：110°C

载气：N_2流速25～35毫升/分钟

氢气：H_2流速25～35毫升/分钟

空气：流速300～350毫升/分钟

定量测定时可采用内标物甲乙酮。存在大量氯化物有干扰，可用一短柱（ChromosorbW上涂敷30%的 THEED）预先除去之。

（三）合成橡胶废水中氯丁二烯的测定

固定液：7%PEG-20M＋5%Reoplex-400（1:1）

担　体：上试102白色硅烷化担体

柱　温：85°C（等温操作）

40～90°C（程序升温）

注入口：180°C

检定器：190°C

可以分离乙醛，氯丁二烯，苯，二甲苯和二氯丁烯等组分。

（四）煤焦油废水中苯胺同系物的测定

样品先经冷却的二甲基氟苯（DMF）饱和萃取，注样量为5～15微升。热导池检定器。

固定液：5％Versamid-900

担　体：60/80 Chromosorb G

热导池桥电流：130毫安

柱　温：程序升温40～280°C

注入口：300°C

检定器：300°C

载　气：H_2流速30～40毫升/分钟

可以分离得蒽、菲、苯胺、苯酚、萘胺等化合物。

附　录

一、工业废水排放试行标准

摘自国家计划委员会、国家基本建设委员会、卫生部一九七三年十一月十七日颁发，一九七四年一月一日试行的《工业“三废”排放试行标准》第三章“废水”。

第一类，能在环境或动植物体内蓄积，对人体健康产生长远影响的有害物质。含此类有害物质的“废水”，在车间或车间处理设备排出口，应符合表2规定的标准，但不得用稀释方法代替必要的处理。

工业“废水”最高容许排放浓度　　表2

序　号	有害物质名称	最高容許排放浓度（毫克/升）
1	汞及其无机化合物	0.05(按Hg計)
2	鎘及其无机化合物	0.1（按Cd計）
3	六价鉻化合物	0.5（按Cr^{+6}計）
4	砷及其无机化合物	0.5（按As計）
5	鉛及其无机化合物	1.0（按Pb計）

第二类，其长远影响小于第一类的有害物质，在工厂排出口的水质应符合表3规定。

U88-60Y

工业“废水”最高容许排放浓度　　表 3

序　号	有害物质或项目名称	最高容許排放浓度
1	pH　值	6～9
2	悬浮物(水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水)	500毫克/升
3	生化需氧量(5天20°C)	60毫克/升
4	化学耗氧量(重鉻酸鉀法)	100毫克/升①
5	硫 化 物	1毫克/升
6	揮发性酚	0.5毫克/升
7	氰化物(以游离氰根計)	0.5毫克/升
8	有 机 磷	0.5毫克/升
9	石 油 类	10毫克/升
10	銅及其化合物	1毫克/升(按Cu計)
11	鋅及其化合物	5毫克/升(按Zn計)
12	氟的无机化合物	10毫克/升(按F計)
13	硝基苯类	5毫克/升
14	苯 胺 类	3毫克/升

① 造紙、制革、脫脂棉<300毫克/升。

二、地面水中有害物质最高容许浓度（毫克/升）

編号	有害物质名称	分　子　式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
1	1059		0.01	0.01	感官性状
2	甲基1059		0.01	0.01	感官性状
3	1605		0.003	0.003	感官性状
4	二硝基苯	$C_6H_4(NO_2)_2$	0.5	0.5	感官性状
5	二硝基萘		1	1	感官性状
6	二硝基氯苯	$C_6H_3Cl(NO_2)_2$	0.5	0.5	感官性状
7	二 氯 苯	$C_6H_4Cl_2$	0.03	0.03	感官性状
8	二硫化碳	CS_2	1	1	感官性状

续表

編号	有害物质名称	分子式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
9	二乙基二硫代磷酸		0.2	0.2	感官性状
10	二甲基二硫代磷酸		0.1	0.1	感官性状
11	二甲二硫代磷酸鉀			0.5	感官性状
12	二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	0.08	0.05	感官性状
13	二氯乙烷	CH_2ClCH_2Cl	2	2	感官性状
14	二氯丁烯		0.1	0.05	感官性状
15	二甲基亚硫酸盐			0.03	感官性状
16	二苯丙烷			0.01	感官性状
17	二硝基甲烷		0.01	0.01	感官性状
18	三氯苯	$C_6H_3Cl_3$	0.03	0.03	感官性状
19	二異丙二硫代磷酸鉀			0.02	感官性状
20	三氯乙烯	$CHCCl_3$	0.5	0.5	感官性状
21	223(DDT)		0.2	0.2	感官性状
22	666(六氯环已烷)		0.02	0.02	感官性状
23	六氯乙烷			0.01	感官性状
24	三氯环已烷			0.02	感官性状
25	4049(馬拉硫磷)		0.05	0.05	感官性状
26	四氯化碳		5	5	感官性状*
27	四硝基甲烷	$C(NO_2)_4$	0.5	0.5	感官性状
28	四氯乙烷	$C_2H_2Cl_4$	0.2	0.2	感官性状
29	石油及石油产品多硫的		0.1	0.1	感官性状
30	石油及石油产品其他的		0.3	0.3	感官性状
31	甲基1605		0.02	0.02	感官性状
32	环烷酸		0.3	0.3	感官性状
33	甲苯	$C_6H_5CH_3$	0.5	0.5	感官性状
34	汽油		0.1	0.1	感官性状
35	苯乙烯	$C_6H_5C_2H_3$	0.1	0.1	感官性状

* 苏联1968年建議认为0.3。

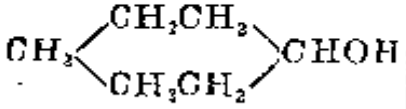
续表

编号	有害物质名称	分子式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
36	苦味酸	$[C_6H_2OH(NO_2)]_3$	0.5	0.5	感官性状
37	敌百虫		0.04	0.05	感官性状
38	松节油	$C_{10}H_{16}$	0.2	0.2	感官性状
39	酚类化合物		0.01	0.01	感官性状
40	铁	Fe	0.5	0.5	感官性状
41	氯苯	C_6H_5Cl	0.1	0.1	感官性状
42	钡	Ba	4	4	感官性状
43	铬 三价铬	Cr_2O_3	0.5	0.5	感官性状
44	六价铬	CrO_3	0.1	0.1	感官性状
45	丁基醇			1	感官性状
46	异戊二烯	$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}-CH_2=(CH_3)_2$		0.005	感官性状
47	煤油			0.3	感官性状
48	丁酮	$CH_3COC_2H_5$		1	感官性状
49	2，4—二氯苯氧基乙酸钠盐			1.0	感官性状
50	OП—7（洗涤剂中的湿润剂）			0.4	感官性状
51	OП—10（洗涤剂中的湿润剂、均染剂）			1.5	感官性状
52	皂角			0.2	感官性状
53	甲苯	$C_6H_5CH_3$		0.5	感官性状
54	氯丁二烯	$CH_2CHCClCH_2$		0.1	感官性状
55	氯亚硝基环乙烷			0.005	感官性状
56	环己酮	$CH_2\begin{cases}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{cases}CO$		1	感官性状
57	乙基苯	$C_6H_5C_2H_5$		0.01	感官性状
58	醚碳酸盐			0.2	感官性状
59	樟脑	$C_6H_{16}O$		1.8	感官性状
60	丁醇	$CH_3(CH_2)_3OH$		1	感官性状

续表

編号	有害物质名称	分　子　式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
61	对醌二肟			0.1	感官性状
62	浮选剂AH17			0.05	感官性状
63	浮选剂NM--11			0.1	感官性状
64	六氯环戊二烯			0.007	感官性状
65	2甲基苯乙烯			0.1	感官性状
66	2、4D鈉丁酯			3	感官性状
67	2、4—二氯苯r丁醇			1	感官性状
68	苯　　肼			0.02	感官性状
69	α 萘 酚			0.1	感官性状
70	β 萘 酚			0.4	感官性状
71	乙 酰 磷			0.03	感官性状
72	甲基乙酰磷			0.03	感官性状
73	对硝基苯氯甲基甲醇			0.2	感官性状
74	β羥基β对硝基苯乙胺			0.5	感官性状
75	N乙醯基β对硝基苯乙胺			1.0	感官性状
76	原苄基氯			0.002	感官性状
77	醋酸丁酯			0.3	感官性状
78	硝基石蜡			0.005	感官性状
79	糠　　醛			1	感官性状
80	苯磷二甲醇			0.5	感官性状
81	苯磷二甲醇酐			0.5	感官性状
82	二氯二甲基六氯二环庚烯			2.0	感官性状
83	氯甲代氧丙烷			0.01	感官性状
84	六 氯 苯	$C_6H_6Cl_6$	0.05	0.05	卫生毒理
85	四 乙 鉛	$Pb(C_2H_5)_4$	0.0001		卫生毒理
86	丙 烯 腈	CH_2CHCN	20	20	卫生毒理
87	甲　　醛	$HCHO$	0.5	0.5	卫生毒理
88	汞(无机化合物)	Hg	0.005	0.005	卫生毒理

续表

編号	有害物质名称	分子式	G·B J·64年修改	苏联	制定依据
89	吡啶	C_5H_5N	0.2	0.2	卫生毒理
90	鉛	Pb	0.1	0.1	卫生毒理
91	汞	Hg	0.005		卫生毒理
92	苯	C_6H_6	0.5	0.5	卫生毒理
93	氟	F	1.5	1.5	卫生毒理
94	砷	As	0.05	0.03	卫生毒理
95	硒	Se	0.01	0.01	卫生毒理
96	矾	V	0.1	0.1	卫生毒理
97	鈹	Be	0.0002	0.0002	卫生毒理
98	三价銻	Sb	0.05	0.05	卫生毒理
99	五价銻	Sb	0.05	0.05	卫生毒理
100	氰化物	CN	0.1	0.1	卫生毒理
101	硝基氯苯		0.05	0.05	卫生毒理
102	二次甲基三硝基胺	$(CH_2)_3N—(NO_2)_3$		0.1	卫生毒理
103	二甲基二恶烷			0.005	卫生毒理
104	一甲基胺	$C_6H_5NHCH_2$		1	卫生毒理
105	硝基环已烷			0.1	卫生毒理
106	多氯萘烯			0.2	卫生毒理
107	苯对二胺			0.1	卫生毒理
108	环已酮			0.5	卫生毒理
109	鉕	Pm		1	卫生毒理
110	二乙醇胺			1	卫生毒理
111	四氯苯	$C_6H_6Cl_4$		0.02	卫生毒理
112	三乙醇胺			5	卫生毒理
113	三氯氢丙烷			0.1	卫生毒理
114	高氯化異丁烯乙基酯			0.3	卫生毒理
115	鉬	Mo		0.5	卫生毒理
116	高氯酸銨			5	卫生毒理

续表

编号	有害物质名称	分子式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
117	一烃乙基胺	$NH_2CH_2CH_2OH$		0.5	卫生毒理
118	水合肼	NH_2NH_2		0.01	卫生毒理
119	二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$		2	卫生毒理
120	1,2-二氯六氟环戊烯			0.4	卫生毒理
121	三乙胺	$(CH_2CH_3)N$		2	卫生毒理
122	碲	Te		0.01	卫生毒理
123	四乙基锡	$Sn(C_2H_5)_4$		0.0002	卫生毒理
124	二甲胺	$(CH_3)_2NH$		0.1	卫生毒理
125	AMNHA C_7—C_9			0.07	卫生毒理
126	对位氯苯胺			0.2	卫生毒理
127	甲基氯苯胺			0.2	卫生毒理
128	氟化铝			2.2	卫生毒理
129	己内酰胺			1	一般卫生
130	三硝基甲苯	$[CH_3C_6H_2(NO_2)_3]$		0.5	一般卫生
131	丙酮	CH_3COCH_3			一般卫生
132	甲醇	CH_3OH			一般卫生
133	苯甲酸				一般卫生
134	合成脂肪酸				一般卫生
135	硫化物				一般卫生
136	乙二醇				一般卫生
137	丙二醇				一般卫生
138	三甘醇				一般卫生
139	甲酸				一般卫生
140	醋酸				一般卫生
141	丁酸				一般卫生
142	乳酸				一般卫生
143	苯酸				按地面水中的需氧量（接触5分钟）计算

续表

編号	有害物质名称	分子式	G·B·J·64年修改	苏联	制定依据
144	游离氯	Cl_2			一般卫生
145	鈷	Co	1	1	一般卫生
146	銅	Cu	0.1	0.1	一般卫生
147	鎳	Ni	0.1	0.1	一般卫生
148	鎘	Cd	0.01	0.01	一般卫生
149	鋅	Zn	1	1	一般卫生
150	甲酰替二甲胺			10	一般卫生
151	異丁醇			1	一般卫生
152	双甘醇			1	一般卫生
153	鏈霉素			0.1	一般卫生
154	硼			2	一般卫生
155	2、5二氯苯胺			0.05	一般卫生
156	3、4二氯苯胺			0.05	一般卫生
157	四氯化氮			0.05	一般卫生

三、重要元素的原子量表（1971年）

名称	符号	原子序	原子量
鋁	Al	13	26.98154
鋇	Ba	56	137.34
溴	Br	35	79.904
鈣	Ca	20	40.08
碳	C	6	12.011
氯	Cl	17	35.453
鉻	Cr	24	51.996
銅	Cu	29	63.546
氢	H	1	1.0079
碘	I	53	126.9045
鉄	Fe	26	55.847
鎂	Mg	12	24.305

续表

名　　称	符　　号	原 子 序	原 子 量
錳	Mn	25	54.9380
鉬	Mo	42	95.94
氮	N	7	14.0067
氧	O	8	15.9994
磷	P	15	30.97376
鉑	Pt	78	195.09
鉀	K	19	39.098
硅	Si	14	28.086
銀	Ag	47	107.868
鈉	Na	11	22.98977
硫	S	16	32.06
鉍	Bi	83	208.9804
鎘	Cd	48	112.40
鈷	Co	27	58.9332
氟	F	9	18.99840
鍺	Ge	32	72.59
汞	Hg	80	200.59
鎳	Ni	28	58.71
鉛	Pb	82	207.2
銻	Sb	51	121.75
硒	Se	34	78.96
錫	Sn	50	118.69
鍶	Sr	38	87.62
碲	Te	52	127.60
鈾	U	92	238.029
鎢	W	74	183.85
鋅	Zn	30	65.28
砷	As	33	74.9216
金	Au	79	196.9665
硼	B	5	10.81

四、常用试剂的分子量及当量表

物质	分子式	分子量	当量
醋酸	CH_3COOH	60.05	60.05
鋁銨矾	$Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	906.66	151.11
明矾(晶体)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.42	111.07
鉀矾	$Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	948.78	158.13
氢氧化鋁	$Al(OH)_3$	78.00	26.00
氧化鋁	Al_2O_3	101.96	16.99
硫酸鋁	$Al_2(SO_4)_3$	342.15	57.03
氨	NH_3	17.03	17.03
氯化銨	NH_4Cl	53.49	53.49
氢氧化銨	NH_4OH	35.05	35.05
硝酸銨	NH_4NO_3	80.04	80.04
草酸銨	$(NH_4)_2C_2O_4$	124.10	62.05
草酸銨(晶体)	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.11	71.06
硫酸銨	$(NH_4)_2SO_4$	132.14	66.07
碳酸鋇	$BaCO_3$	197.35	98.68
氯化鋇	$BaCl_2$	208.25	104.12
氯化鋇(晶体)	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.28	122.14
硫酸鋇	$BaSO_4$	233.40	116.70
酸性碳酸鈣	$Ca(HCO_3)_2$	162.12	81.06
碳酸鈣	$CaCO_3$	100.09	50.04
氯化鈣	$CaCl_2$	110.99	55.49
氢氧化鈣	$Ca(OH)_2$	74.10	37.05
草酸鈣	CaC_2O_4	128.10	64.05
氧化鈣	CaO	56.08	28.04
硫酸鈣	$CaSO_4$	136.14	68.07
氯	Cl_2	70.91	35.45
硫酸銅	$CuSO_4$	159.60	79.80

续表

物　　质	分　子　式	分子量	当　量
氯化铁	$FeCl_3$	162.21	54.07
氯化铁(晶体)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.30	90.10
氢氧化铁	$Fe(OH)_3$	106.87	35.62
氧化铁	Fe_2O_3	159.69	26.62
硫酸铁	$Fe_2(SO_4)_3$	399.88	66.65
硫酸铁(晶体)	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562.02	93.67
硫氰化铁	$Fe(CNS)_3$	230.09	76.70
硫酸亚铁铵	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.14	196.07
碳酸亚铁	$FeCO_3$	115.86	57.93
氢氧化亚铁	$Fe(OH)_2$	89.86	44.93
硫酸亚铁	$FeSO_4$	151.91	75.96
硫酸亚铁(晶体)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.02	139.01
盐　　酸	HCl	36.46	36.46
氢	H_2	2.016	1.008
硫化氢	H_2S	34.08	17.04
碘	I_2	253.81	126.90
酸性碳酸镁	$Mg(HCO_3)_2$	146.35	73.17
碳酸镁	$MgCO_3$	84.32	42.16
氯化镁	$MgCl_2$	95.22	47.61
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	58.33	29.16
硝酸镁	$Mg(NO_3)_2$	148.32	74.16
氧化镁	MgO	40.31	20.16
硫酸镁	$MgSO_4$	120.37	60.19
硫酸镁(晶体)	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.48	123.24
硝　　酸	HNO_3	63.01	63.01
草　　酸	$H_2C_2O_4$	90.04	45.02
草酸(晶体)	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126.05	63.02
氧	O_2	32.00	8.00
磷　　酸	H_3PO_4	98.00	32.67

续表

物　　质	分　子　式	分子量	当　量
氯化鉑	$PeCl_4$	336.90	84.23
溴酸鉀	$KBrO_5$	167.01	167.01
碳酸鉀	K_2CO_3	138.21	69.11
氯化鉀	KCl	74.56	74.56
氰化鉀	KCN	65.12	65.12
重鉻酸鉀	$K_2Cr_2O_7$	294.19	49.03 在酸性中氧化还原
氢氧化鉀	KOH	56.11	56.11
碘化鉀	KI	166.01	166.01
高錳酸鉀	$KMnO_4$	158.04	31.61 在酸性中氧化还原
硝酸鉀	KNO_3	101.11	101.11
草酸鉀	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	184.24	92.12
硫酸鉀	K_2SO_4	174.27	87.13
硫氰化鉀	KCNS	97.18	97.18
氯化銀	AgCl	143.32	143.32
硝酸銀	$AgNO_3$	169.88	169.88
亚硝酸銀	$AgNO_2$	153.88	153.88
硫酸根	Ag_2SO_4	311.80	155.90
重碳酸鈉	$NaHCO_3$	84.01	84.01
碳酸鈉	Na_2CO_3	105.99	53.00
氯化鈉	NaCl	58.44	58.44
氢氧化鈉	NaOH	40.00	40.00
硝酸鈉	$NaNO_3$	85.00	85.00
草酸鈉	$Na_2C_2O_4$	134.00	67.00
硫酸鈉	Na_2SO_4	142.04	71.02
硫代硫酸鈉	$Na_2S_2O_3$	158.11	158.11
硫代硫酸鈉(晶体)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.18	248.18
硫　　酸	H_2SO_4	98.08	49.04

五、实验用酸碱溶液的比重及溶质百分数表

名　　称	分　子　式	比　　重	溶质百分数（%）
冰　醋　酸	$HC_2H_3O_4$	1.05	99.5
浓　盐　酸	HCl	1.18	36
浓　硝　酸	HNO_3	1.42	70
浓　硫　酸	H_2SO_4	1.84	96
浓氢氧化铵	NH_4OH	0.90	28

六、将Ca^{+2}和Mg^{+2}（或HCO_3^-）的毫克当量换算成德国硬度用表

毫克当量	德国硬度	毫克当量	德国硬度	毫克当量	德国硬度	毫克当量	德国硬度
0.1	0.28	2.6	7.29	5.1	14.30	7.6	21.31
0.2	0.56	2.7	7.57	5.2	14.58	7.7	21.59
0.3	0.84	2.8	7.85	5.3	14.86	7.8	21.87
0.4	1.12	2.9	8.13	5.4	15.14	7.9	22.15
0.5	1.40	3.0	8.41	5.5	15.42	8.0	22.43
0.6	1.68	3.1	8.69	5.6	15.70	8.1	22.71
0.7	1.96	3.2	8.97	5.7	15.98	8.2	22.99
0.8	2.24	3.3	9.25	5.8	16.26	8.3	23.27
0.9	2.52	3.4	9.53	5.9	16.54	8.4	23.55
1.0	2.80	3.5	9.81	6.0	16.82	8.5	23.88
1.1	3.08	3.6	10.09	6.1	17.10	8.6	24.11
1.2	3.36	3.7	10.37	6.2	17.38	8.7	24.39
1.3	3.64	3.8	10.65	6.3	17.66	8.8	24.67
1.4	3.92	3.9	10.93	6.4	17.94	8.9	24.95
1.5	4.21	4.0	11.21	6.5	18.22	9.0	25.23
1.6	4.49	4.1	11.49	6.6	18.50	9.1	25.51
1.7	4.77	4.2	11.77	6.7	18.78	9.2	25.79
1.8	5.05	4.3	12.06	6.8	19.07	9.3	26.07
1.9	5.33	4.4	12.34	6.9	19.34	9.4	26.35
2.0	5.61	4.5	12.62	7.0	19.62	9.5	26.63
2.1	5.89	4.6	12.90	7.1	19.90	9.6	26.91
2.2	6.17	4.7	13.18	7.2	20.19	9.7	27.19
2.3	6.45	4.8	13.46	7.3	20.47	9.8	27.47
2.4	6.73	4.9	13.72	7.4	20.75	9.9	27.75
2.5	7.01	5.0	14.02	7.5	21.03	10.0	28.04

七、常用pH值指示剂表

名称	性质	顏色 在酸性溶液中	顏色 在碱性溶液中	pH值 轉变間隔	指示剂溶液的配制法
酚酞	酸	无色	紅	8.0～10.0	0.1%的60%乙醇溶液
甲基橙	碱	紅	橙黃	3.1～4.4	0.1%水溶液
甲基紅	碱	紅	黃	4.4～6.2	0.1%的90%乙醇溶液
酚紅	酸	黃	紅	6.8～8.0	0.1%的20%乙醇溶液
石蕊	酸	紅	藍	5.0～8.0	0.5～1克溶于100毫升水中
甲基黃	碱	紅	黃	2.9～4.0	0.1%的90%乙醇溶液
溴酚藍	酸	黃	藍紫	3.0～4.6	0.1%的20%乙醇溶液
茜素磺酸鈉	酸	黃	紫	3.7～5.2	0.1%水溶液
溴甲酚綠	酸	黃	藍	4.0～5.6	0.1%的20%乙醇溶液
溴甲酚紫	酸	黃	紫紅	5.2～6.8	0.1%的20%乙醇溶液
溴麝香草酚藍	酸	黃	藍	6.2～7.6	0.1%的20%乙醇溶液
甲酚紅	酸	黃	紅	7.2～8.8	0.1%的20%乙醇溶液
麝香草酚藍	酸	黃	藍	8.0～9.6	0.1%的乙醇溶液
		紅	黃	1.2～2.8	

八、溶 度 积 表

分子式	溶度积	分子式	溶度积	分子式	溶度积
$AgBr$	7.7×10^{-13}	$Cr(OH)_3$	1×10^{-30}	$NiCO_3$	1.4×10^{-7}
$AgCN$	2.0×10^{-12}	$CuBr$	5.3×10^{-9}	$Ni(OH)_2$	2×10^{-16}
$AgCNS$	1.2×10^{-12}	$CuCO_3$	1.4×10^{-10}	NiS*	1.4×10^{-24}
Ag_2CO_3	6.2×10^{-12}	$CuCl$	1.8×10^{-7}	$PbBr_2$	7.4×10^{-6}
$AgCl$	1.6×10^{-10}	CuI	1.1×10^{-12}	$PbCO_3$	1.5×10^{-13}
AgI	1.5×10^{-16}	$Cu(OH)_2$	5.6×10^{-20}	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
$AgOH$	2.0×10^{-8}	Cu_2S	2.5×10^{-50}	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}
Ag_3PO_4*	1.8×10^{-18}	CuS	4×10^{-38}	PbF_2	3.7×10^{-8}
Ag_2S	1.0×10^{-51}	$FeCO_3$*	2.5×10^{-11}	PbI_2	8.7×10^{-9}
Ag_2SO_4	7.7×10^{-5}	$Fe(OH)_2$	4.8×10^{-16}	$Pb(OH)_2$	2×10^{-16}
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	PbS	1×10^{-29}
$BaCO_3$	8.0×10^{-9}	FeS	4×10^{-19}	$PbSO_4$	2×10^{-8}
BaC_2O_4*	1.7×10^{-7}	Hg_2Br_2	5×10^{-23}	$Pd(OH)_2$	1×10^{-24}
$BaCrO_4$	2.3×10^{-10}	Hg_2CO_3	9×10^{-17}	$Sb(OH)_3$	4×10^{-42}
BaF_2	1.7×10^{-6}	Hg_2Cl_2	2×10^{-18}	$Sn(OH)_2$	5×10^{-26}
$BaSO_4$	1.7×10^{-10}	Hg_2I_2	4×10^{-29}	$Sn(OH)_4$	1×10^{-56}
$Bi(OH)_3$*	4.3×10^{-31}	Hg_2S	1×10^{-45}	SnS	1×10^{-28}
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}	HgS*	4×10^{-53}	$SrCO_3$	1×10^{-9}
$CaCO_3$	4.8×10^{-9}	K_2PtCl_6*	5×10^{-5}	SrC_2O_4*	5.6×10^{-8}
CaC_2O_4	2.6×10^{-9}	$La(OH)_3$	1×10^{-20}	SrF_2	3.4×10^{-9}
CaF_2	4×10^{-11}	Li_2CO_3	1.7×10^{-3}	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
$Ca(OH)_2$	3.1×10^{-5}	$MgCO_3$	1×10^{-5}	$Th(OH)_4$	1×10^{-50}
$CaSO_4$	6.1×10^{-5}	MgF_2	6×10^{-9}	$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}
$CdCO_3$	2.5×10^{-14}	MgC_2O_4*	8.6×10^{-5}	$TlBr$	4×10^{-6}
$Cd(OH)_2$	1.2×10^{-14}	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}	$TlCl$	2×10^{-4}
CdS	1×10^{-29}	$Mg(OH)_2$	5×10^{-12}	$Tl(OH)_3$	1×10^{-44}
$CoCO_3$	1×10^{-12}	$MnCO_3$	1×10^{-10}	$ZnCO_3$	6×10^{-11}
$Co(OH)_2$	2×10^{-16}	$Mn(OH)_2$*	4×10^{-14}	$Zn(OH)_2$	5×10^{-17}
CoS*	2×10^{-27}	MnS*	1.4×10^{-15}	ZnS*	8×10^{-26}

注：表中所列盐类和碱类在25℃时(有*者系在18-20℃时)的溶度积数值。

九、氧化还原系的标准氧化势表

电极反应	E_0（伏特）
$O_2+H_2O\rightarrow O_3+2H^++2e$	+2.07
$S_2O_8^{-2}+2e\rightleftarrows 2SO_4^{-2}$	+2.05
$Co^{+3}+e\rightleftarrows Co^{+2}$	+1.84
$H_2O_2+2e+2H^+\rightleftarrows 2H_2O$	+1.77
$MnO_4^-+3e+4H^+\rightleftarrows MnO_2$(固)$+2H_2O$	+1.67
$MnO_4^-+5e+8H^+\rightleftarrows Mn^{+2}+4H_2O$	+1.52
PbO_2(固)$+2e+4H^+\rightleftarrows Pb^{+2}+2H_2O$	+1.46
$Ce^{+4}+e\rightleftarrows Ce^{+3}$	+1.44
$ClO_3^-+6e+6H^+\rightleftarrows Cl^-+3H_2O$	+1.45
$BrO_3^-+6e+6H^+\rightleftarrows Br^-+3H_2O$	+1.44
$Cr_2O_7^{-2}+6e+14H^+\rightleftarrows 2Cr^{+3}+7H_2O$	+1.36
Cl_2(气)$+2e\rightleftarrows 2Cl^-$	+1.358
MnO_2(固)$+2e+4H^+\rightleftarrows Mn^{+2}+2H_2O$	+1.28
$Tl^{+3}+2e\rightleftarrows Tl^+$	+1.25
O_2(气)$+4e-4H^+\rightleftarrows 2H_2O$	+1.229
$2IO_3^-+10e-12H^+\rightleftarrows I_2$(固)$6H_2O$	+1.195
Br_2(液)$+2e\rightleftarrows 2Br^-$	+1.066
$VO_2^++e+2H^+\rightleftarrows VO^{+2}+H_2O$	+1.00
$NO_2^-+e+2H^+\rightleftarrows NO$(气)$+H_2O$	+0.99
$NO_3^-+3e+4H^+\rightleftarrows NO$(气)$+2H_2O$	+0.96
$2Hg^{++}+2e\rightleftarrows Hg_2^{+2}$	+0.91
$NO_3^-+8e+10H^+\rightleftarrows NH_4^++3H_2O$	+0.87
$NO_3^-+e+2H^+\rightleftarrows NO_2$(气)$+H_2O$	+0.81
$Ag^++e\rightleftarrows Ag$(固)	+0.799
$Hg_2^{+2}+2e\rightleftarrows 2Hg$(液)	+0.796
$Fe^{+3}+e\rightleftarrows Fe^{+2}$	+0.771
O_2(气)$+2e+2H^+\rightleftarrows H_2O_2$	+0.682

续表

电　　极　　反　　应	E_0（伏特）
$VO_2^+ + 2e + 4H^+ \rightleftarrows V^{+3} + 2H_2O$	+0.66
I_2(液)$+ 2e \rightleftarrows 2I^-$	+0.62
$BrO_3^- + 6e + 3H_2O \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$	+0.61
$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftarrows MnO_2$(固)$+ 4OH^-$	+0.57
$AsO_4^{-3} + 2e + 4H^+ \rightleftarrows AsO_2^- + 2H_2O$	+0.56
$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{-2}$	+0.54
$BrO_3^- + 4e + 2H_2O \rightleftarrows BrO^- + 4OH^-$	+0.54
I_2(固)$+ 2e \rightleftarrows 2I^-$	+0.536
$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$	+0.536
$UO_2^{+2} + 2e + 4H^+ \rightleftarrows U^{+4} + 2H_2O$	+0.42
O_2(气)$+ 4e + 2H_2O \rightleftarrows 4OH^-$	+0.40
$VO_2^+ + 3e + 4H^+ \rightleftarrows V^{+2} + 2H_2O$	+0.37
$Fe(CN)_6^{-3} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{-4}$	+0.36
$VO^{+2} + e + 2H^+ \rightleftarrows V^{+3} + H_2O$	+0.314
$WO_3 + e + 4H^+ \rightleftarrows WO^{+3} + 2H_2O$	+0.26
$2IO_3^- + 10e + 6H_2O \rightleftarrows I_2$(固)$+ 12OH^-$	+0.21
$SO_4^{-2} + 2e + 2H^+ \rightleftarrows SO_3^{-2} + H_2O$	+0.20
$S_4O_6^{-2} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{-2}$	+0.17
$Cu^{+2} + e \rightleftarrows Cu^+$	+0.167
$Sn^{+4} + 2e \rightleftarrows Sn^{+2}$	+0.15
$Ti^{+3} + e \rightleftarrows Ti^{+2}$	+0.37
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$(气)	±0.00
$CrO_4^{-2} + 3e + H_2O \rightleftarrows CrO_3^{-3} + 2OH^-$	−0.12
$V^{+3} + e \rightleftarrows V^{+2}$	−0.20
$Cr^{+3} + e \rightleftarrows Cr^{+2}$	−0.41

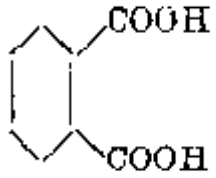
注：表中所示，是在离子浓度C(克离子/升)=1和离子活度$a=1$时，氧化还原在水溶液中的标准电极势。氧化势的数值(在25°C时)，系对标准氢电极氧化势而言，后者之值假定等于零。

十、螯合物的稳定常数表

（摘自Martell and Calvin Chemistry of the Metal Chelate Compounds 1953）

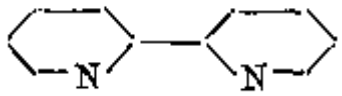
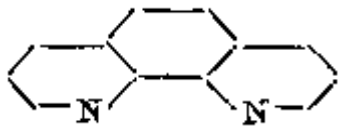
螯合剂	金属离子	logK[a]	温度(°C)	条件[b]
1.草酸	H^+	1.24(pk_1)	25	0
HOOC—COOH		4.14(pk_2)	25	—
	Mg^{+2}	3.43	18	0
		2.55	—	0.2
		2.65		0.07
	Ca^{+2}	3.00	18	0
	Sr^{+2}	2.54	18	0
	Ba^{+2}	2.31	18	0
	Al^{+3}	13(k_1k_2)	—	0.01M $AlCl_3$
		16.8($k_1k_2k_3$)	0	0.01M $AlCl_3$
	Mn^{+2}	3.89	18	0
	Fe^{+2}	4.7	18	0
		4.5(k_1k_2)	—	—
		5.2($k_1k_2k_3$)	—	—
	Fe^{+3}	10	25	0

续表

螯合剂	金属离子	logK[a]	温度(°C)	条件[b]
		$18(k_1k_2k_3)$	—	—
	Co^{+2}	4.7	18	0
		$6.70(k_1k_2)$	25	~0.002
	Ni^{+2}	5.3	18	0
		$6.51(k_1k_2)$	25	~0.002
	Cu^{+2}	$8.29(k_1k_2)$	18	0.01M过剩的$Na_2C_2O_4$
	Zn^{+2}	4.68	25	0
		4.89	18	0
		$7.04(k_1k_2)$	25	0
	Cd^{+2}	3.89	18	0
		3.52	25	0
2.磷苯二甲酸	H^+	$3.00(pk_1)$	25	~0.013M酸
		$5.29(pk_2)$	25	~0.013M酸
	Cd^{+2}	1.07	25	0.15
	Ba^{+2}	0.92	25	0.15
3.乙二胺	H^+	$7.23(pk_1)$	30	0.5
$H_2NCH_2CH_2NH_2$		$9.87(pk_2)$	30	0.5
	Mn^{+2}	2.73	30	1.0

	4.79(k_1k_2)	30	1.0
	5.66($k_1k_2k_3$)	30	1.0
Fe^{+2}	4.28	30	1.0
	7.53(k_1k_2)	30	1.0
Co^{+2}	5.89	30	1.0
	10.72(k_1k_2)	30	1.0
	13.82($k_1k_2k_3$)	30	1.0
Co^{+3}	48.69($k_1k_2k_3$)	30	1.0
Ni^{+2}	7.66	30	1.0
	14.06(k_1k_2)	30	1.0
	18.61($k_1k_2k_3$)	30	1.0
Cu^{+2}	10.72	25	1.0
	20.1(k_1k_2)	25	1.0
	19.0($k_1k_2k_3$)	—	—
Zn^{+2}	5.92	25	1.0
	11.06(k_1k_2)	25	1.0
	12.9($k_1k_2k_3$)	25	1.0
Cd^{+2}	5.47	30	0.5
	10.02(k_1k_2)	30	0.5
	12.18($k_1k_2k_3$)	25	>0.1
Hg^{+2}	12.09($k_1k_2k_3$)	30	0.5
	23.42(k_1k_2)	—	—

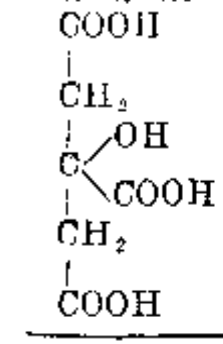
续表

螯合剂	金属离子	logK[a]	温度(℃)	条件[b]
4.联吡啶 	H^+	4.4	—	—
		4.43	25	0.33
	Fe^{+2}	4.2	17	0.025
		9.2(k_1k_2)	17	0.025
		15($k_1k_2k_3$)	25	—
	Cu^+	14.2(k_1k_2)	25	0.1
	Cu^{+2}	17.85($k_1k_2k_3$)	25	0.1
	Cd^{+2}	10.47($k_1k_2k_3$)	25	~0.1
5.邻一二氮菲 	H^+	4.94	25	0
		4.81	25	0.011
		4.91	25	0.11
	Fe^{+2}	21.5($k_1k_2k_3$)	—	—
	Fe^{+3}	14.1($k_1k_2k_3$)	25	0
	Zn^{+2}	6.43	25	0.1
		~12.2(k_1k_2)	25	0.1
		~17.0($k_1k_2k_3$)	25	0.1
	Cd^{+2}	15.20($k_1k_2k_3$)	25	~0.1
		13.2(k_1k_2)	25	~0.1
6.氨三乙酸	H^+	3.03(pk_1)	20	0

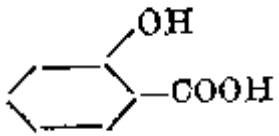
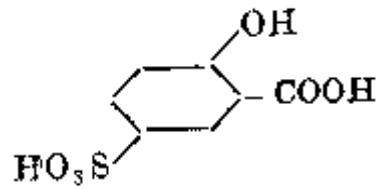
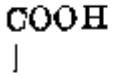
$N(CH_2COOH)_3$		3.07(pk_2)	20	0
		10.70(pk_3)	20	0
	Li^+	3.28	20	0
	Na^+	2.15	20	0
	Mg^{+2}	7.0	20	0
	Ca^{+2}	8.18	20	0
		6.41	20	0.1
		3.43(k_2)	20	0
	Sr^{+2}	6.73	20	0
		4.98	20	0.1
	Ba^{+2}	6.41	20	0
	Al^{+3}	>10	—	$\sim10^{-3}$M
	Cr^{+3}	>10	—	$\sim10^{-3}$M
	Mn^{+2}	7.4	20	0.1
		3.7(k_2)	—	$\sim10^{-3}$M
	Fe^{+2}	8.9	20	0.1
	Fe^{+3}	8.2(k_2)	~20	0.1
	Co^{+2}	10.6	20	0.1
		3.9(k_2)	—	$\sim10^{-3}$M
	Ni^{+2}	11.3	20	0.1
		4.7(k_2)	—	$\sim10^{-3}$M
	Cu^{+2}	12.7	20	0.1

续表

螯合剂	金属离子	logK [a]	温度(℃)	条件 [b]
	Zn^{+2}	10.4	20	0.1
		10.35	20	0.2
		3.0(k_2)	—	~10^{-3}M
	Cd^{+2}	9.5	20	0.1
		9.66	20	0.2
	Pb^{+2}	11.8	20	0.1
		11.06	20	0.2
7.乙二胺四乙酸	H^+	1.996(pk_1)	20	0.1
$HOOCCH_2$		2.672(pk_3)	20	0.1
$HOOCCH_2$ NCH_2CH_2N CH_2COOH		6.161(pk_2)	20	0.1
CH_2COOH		10.262(pk_4)	20	0.1
	Li^+	2.79	20	0.1
	Na^+	1.66	20	0.1
	Mg^{+2}	8.69	20	0.1
	Ca^{+2}	10.59	20	0.1
		10.77	25	0
	Sr^{+2}	8.63	20	0.1
	Ba^{+2}	7.76	20	0.1
	Mg^{+2}	2.28	20	0.1

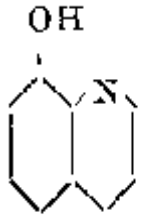
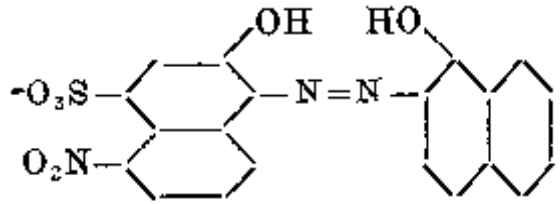
	Ca^{+2}	$3.51\ \frac{(MHKe)}{(M)(HKe)}$	20	0.1
	Sr^{+2}	2.30	20	0.1
	Ba^{+2}	2.07	20	0.1
	Mn^{+2}	13.4	20	0.1
	Fe^{+2}	14.45	20	0.1
	Fe^{+3}	25.1	20	0.1
		24	25	~1
	Co^{+2}	16.1	20	0.1
	Ni^{+2}	18.4	20	0.1
		19.0	20	0.1
	Cu^{+2}	18.3	20	0.1
	Zn^{+2}	16.1	20	0.1
	Cd^{+2}	16.4	20	0.1
	Pb^{+2}	18.2	20	0.1
8.檸檬酸 	H^{+}	3.08(pk_1)	20	~0.1
		4.39(pk_2)	20	~0.1
		5.49(pk_3)	20	~0.1
	Mg^{+2}	3.2	25	0.16
	Ca^{+2}	3.2	25	0.15
	Sr^{+2}	2.7	25	0.16
	Ba^{+2}	2.98	25	0.15

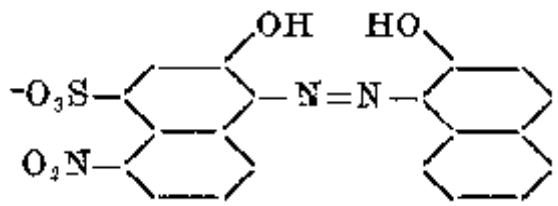
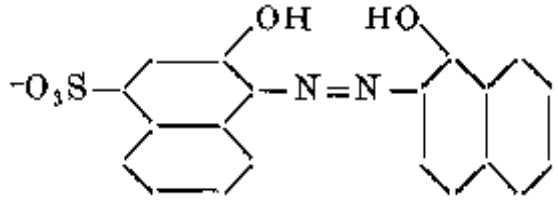
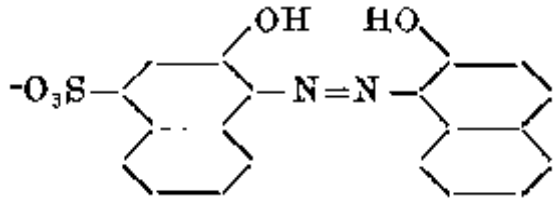
续表

螯合剂	金属离子	logK[a]	温度(°C)	条件[b]
		1.8	25	~1
	Pb^{+2}	5.74	25	0.160
	Cu^{+2}	14.21	25	0.57
				檸檬酸鉀
	Cd^{+2}	4.22	25	0
9.水楊酸	H^+	2.97(pk_1)(COOH)	25	0
	Cu^{+2}	10.64	—	—
	Cu^{+2}	16.94	—	—
	Fe^{+3}	17.4	—	—
		28.8(k_1k_2)	—	—
		34.5($k_1k_2k_3$)	—	—
10.5—磺基水楊酸	H^+	3.51(pk_2)(COOH)	25	0.1
	Fe^{+3}	4.89	—	0.061
		~42($k_1k_2k_3$)	25	1
11.酒石酸	H^+	2.52(pk_1)	—	—
		4.16(pk_2)	—	—
	Mg^{+2}	1.36	—	0.2

CHOH | CHOH | COOH	Ca^{+2}	1.80	—	0.2
	Sr^{+2}	1.94	25	0.15
	Ba^{+2}	1.95	25	0.15
		1.62	—	0.2
	Zn^{+2}	2.68	—	0.2
12.乙酰丙酮	H^{+}	8.94	25	0
$CH_3COCH_2COCH_3$	Be^{+2}	10.16[d]	—	—
		18.94(k_1k_2)[d]	—	—
	Mg^{+2}	5.29[d]	—	—
		9.12(k_1k_2)[d]	—	—
	Mn^{+2}	5.51[d]	—	—
		9.96(k_1k_2)[d]	—	—
	Mn^{+3}	4.15(k_3)	25	0
	Fe^{+2}	10.3	25	0.6
		13.0(k_1k_2)[d]	—	—
	Co^{+2}	7.02[d]	—	—
		11.2	—	—
	Ni^{+2}	6.82	20	0.1
	Ni^{+2}	12.1(k_1k_2)	20	0.1
	Cu^{+2}	9.73[d]	20	0.1
	Zn^{+2}	5.59[d]	—	—
	Cd^{+2}	5.44[d]	—	—

续表

螯合剂	金属离子	logK[a]	温度(°C)	条件[b]
		$9.76(k_1k_2)$[d]	—	—
13. 8—羟基喹啉	H^+	$5.02(pk_1)(\equiv^+NH)$	25	—
		$9.81(pk_2)(OH)$	25	
	Fe^{+2}	9.83	—	—
		$18.8(k_1k_2)$	—	—
	Co^{+2}	10.91	—	—
		$20.8(k_1k_2)$	—	—
	Ni^{+2}	11.65	—	—
		$22.0(k_1k_2)$	—	—
	Cu^{+2}	15.0	—	—
		$29.0(k_1k_2)$	—	—
	Zn^{+2}	10.91	—	—
		$20.8(k_1k_2)$	—	—
14. 铬黑—T	H^+	$6.3(pk_1)$	室温	0.008
		$11.55(pk_2)$	室温	0.08
	Mg^{+2}	7.0	室温	0.08
	Ca^{+2}	5.4	室温	0.02

15.鉻黑—A 	H^+	6.2(pk_1)	室內	0.008
		13.0(pk_2)	室內	0.08
	Mg^{+2}	7.2	室內	0.08
	Ca^{+2}	5.25	室內	0.02
16.鉻藍黑—B 	H^+	6.2(pk_1)	室內	0.008
		12.5(pk_2)	室內	0.08
	Mg^{+2}	7.4	室內	0.08
	Ca^{+2}	5.7	室內	0.08
17.鉻藍黑—R 	H^+	7.0(pk_1)	室內	0.008
		13.5(pk_2)	室內	0.08
	Mg^{+2}	7.56	室內	0.02
	Ca^{+2}	5.25	室內	0.02

a 除特殊注明者外，所列logK值，都是1:1螯合物(即1克分子的金属离子和1克分子螯合剂)的形成平衡常数的对数。螯合剂则取所有能离解的H^+都已除去的形式(亦即碱性最强的形式)。所列pK值系指氢离子平衡；pk_1则代表最强的酸式的pk值。

b 除另有注明外，其余数值都指离子强度。

d 校正至純水溶液的数值。

十一、国产气相色谱仪的型号与性能表

型　　号	技　术　特　性	仪 器 特 点
1.SP-1型 毛細管填充柱两用色譜仪（天津北海仪器厂）	可測定350°C以下的气体、液体及溶于溶剂中固体的有机化合物 鉴定器敏感度优于10^{-10}克/秒（苯）（氢火焰离子） 恒温炉測量点溫度波动±0.6°C 毛細管柱柱效能：理論塔片数不低于1000片/米，有效塔片数不低于500片/米 放大器噪声不大于0.25×10^{-13}安漂移1×10^{-13}安/30分钟	本仪器可装100米的毛細管柱，4米的填充柱 机体較大，便于維修 只有一个氢火焰离子化鉴定器
2.SP-01 毛細管，填充柱两用气相色譜仪（大連第二仪表厂）	可測定沸点为350°C以下的气体、液体及溶于液体中的固体有机化合物 氢焰离子室，敏感度优于10^{-10}克/秒(苯) 放大器噪声≯0.25×10^{-13}安漂移≯1×10^{-13}安/30分钟	本仪器为单元組合式結构。各有30米0.05～0.25毫米的毛細管色譜柱及填充柱。各有一个氢火焰离子化鉴定器，机管較大便于維修
3.SP-02 氢焰离子化填充柱气相色譜仪（大連第二仪表厂）	可測定沸点在300°C以下的有机化合物 适用于一般常量及浓量分析 氢焰离子室，鉴定器灵敏度优于10^{-9}克/秒（苯） 恒温炉溫度控制精度±0.5°C 整机漂移≯/毫伏/小时	本仪器装有气火焰离子化鉴定器，机体体积較小，結构簡单，便于搬动，但維修不便
4.100型气相色譜仪（上海分析仪器厂）	可測定沸点500°C以下的气体及液体样品，进行常量及微量有机物质分析 敏感度： 热导池优于50毫伏·毫升/毫克 氢焰离子室优于1×10^{-10}克/秒（苯） 热导池稳定性≤0.1毫伏/小时 氢焰离子室稳定性≤0.1毫伏/小时	本仪器装备有热导及氢火焰两种鉴定器具U型管色譜柱可装15米长，每节1米串連，便于装柱，使用方便，备有推拉式的气体分析六通閥

续表

型　　号	技　术　特　性	仪器特点
5.102型气相层析仪（上海分析仪器厂）	敏感度： 热导池≥50毫伏·毫升/毫克(苯) 氢焰离子室 优于 1×10^{-10} 克/秒(苯) 稳定性≤0.1毫伏/小时 恒温室最高300°C精度±0.1°C，有效区域温差 1 °C	本仪器备热导及氢焰二种鉴定器 具5×1米螺旋形色譜柱，有推拉式气体分析六通阀总机体积较100型为小
6.SP-2302型气相色譜仪（北京分析仪器厂）	适用于分析气体及沸点低于250°C的有机物质 氢气做载气时S值不低于200毫伏·毫升/毫克 恒温箱溫度室溫至180°C，精度为±0.5°C	本仪器是一种单装有热导池鉴定器的气相色譜仪，热导池为一对匹配良好的鉑絲灵敏元件，池体用黃銅制成，备有分析气体用的气体进样六通阀
7.SP-2304型（北京分析仪器厂）	适用于分析各种气体和沸点低于180°C的液体样品，一般性能同SP 2302已停止生产	本仪器机体結构簡便，体型較2302型較小 只有一个热导池鉴定器
8.SP-2305型气相色譜仪（北京分析仪器厂）	适用于各种气体和沸点低于400°C的液体样品常量和微量分析 鉴定器敏感度 热导池优于100毫伏·毫升/毫克 氢焰优于 1×10^{-10} 克/秒 稳定性热导池 <±0.1毫伏/30分钟 氢火焰 <±0.1毫伏/30分钟 柱恒溫箱室溫到350°C±0.3°C，10分钟升到350°C高度稳定	本仪器为积木式組合，为双鉴定器双色譜柱带有程序升溫，保証了仪器的高度稳定性备有热导及氢焰二种鉴定器备有分析气体的六通气体进样阀
9.SP-2306型气相色譜仪（北京分析仪器厂） SP-2307型气相色譜仪（北京分析仪器厂）	比2305多两个鉴定器电子俘获及截面积鉴定性其仪器性能結构均与2305相同 专用作分析CO和CO_2之用	

十二、 气 相 色 谱

序号	名 称	英 文 名 称
1	β，β′-氧二丙腈	β，β′-oxydipropionitrile
2	β，β′-硫二丙腈	β，β′-thiodipropionitrile
3	β，β-亚氨二丙腈	β，β′-iminodipropionitrile
4	1,2,3,4-四氰乙氧基甲基甲烷	1,2,3,4-tetracyanoetylated pentaerythritol
5	1,2-双(氰乙氧基)乙烷	1,2-bis(cyanoethoxy)ethane
6	1,2,3,4-四(2-氰乙氧基)丁烷	1,2,3,4-tetrakis-(2-cyanoethoxy) butane
7	1,2,3-三 (2-氰乙氧基)丙烷	1,2,3-tris-(2-cyanoethoxy)propane
8	苯 乙 腈	benzyl cyanide
9	聚乙二醇-300	polyethylene glycol-300
10	聚乙二醇1500	polyethylene glycol-1500
11	聚乙二醇4000	polyethylene glycol-4000
12	氟 橡 胶 (Ⅰ)	fluoro gum (Ⅰ)
13	氟 橡 胶 (Ⅱ)	fluoro gum (Ⅱ)
14	氟 橡 胶 (Ⅲ)	fluoro gum (Ⅲ)

固 定 液 担 体 表

上海化学试剂厂

最高使用温度(℃)	相对极性	相对保留体积 V_T/V_T	比保留体积 ml/g (Vg值)	参 考 用 途
100	+++++	0.09	152	常用的极性液相，适用于烃类混合物中分离芳香烃及低级含氧化合物等
100	+++++	0.09	123	用途相似于氰二丙腈，热稳定性稍佳
120	+++++	0.09	200	与硫二丙腈相似，尚适用于分离硫醇、硫醚、噻吩等
150	+++++	0.09	144	分离烃族化合物及含氧化合物衍生物等
80	+++++	0.09	130	分离烃族化合物及含氧化合物衍生物等
180	+++++	—	—	分离烃族化合物及含氧化合物衍生物等，热稳定性稍佳
100	+++++	0.09	110	分离烃族化合物及含氧化合物衍生物等
50	++++	0.19	745	适用于分离气体烃及代烃类等
60	++++	0.22	137	相当于carbowax 300适于分离醇、醛等含氧化合物及一般应用
120	++++	0.19	138	相当于carbowax1500适于分离醇、酸等含氧化合物及一般应用
120	++++	0.19	143	相当于carbowax4000适于分离醇、醛等含氧化合物及一般应用
200	++++	0.18	31	类似于OF-5500，适用于分离卤族烃类化合物及其它极性化合物
180	++++	0.16	9	类似于kel-F-3700，适用于分离卤族烃类化合物及其它极性化合物
250	++	0.55	33	类似于viton，适用于分离卤族烃类化合物及其它极性化合物

序号	名　　称	英　文　名　称
15	硅　　油（Ⅰ）	silicone oil（Ⅰ）
16	硅　　油（Ⅱ）	silicone oil（Ⅱ）
17	硅　　油（Ⅲ）	silicone oil（Ⅲ）
18	硅　　油（Ⅳ）	silicone oil（Ⅳ）
19	硅　　油	silicone oil
20	硅酮弹性体（Ⅰ）	silicone elastomer
21	角 鯊 烯	squalene
22	角 鯊 烷	squalane
23	正十六烷	n-hexadecane
24	正 癸 烷	n-decane
25	正三十六烷	n-hexatriacontane
26	三苯基甲烷	triphenyl methane
27	真空油脂（1）	vacuum grease
28	羊 毛 脂	lanolin
29	石 油 脂（1）	vaseline
30	硝 基 苯	nitrobenzene
31	氯代十八烷	octadecyl chloride
32	4一氯联苯	ρ-chlorodiphenyl
33	α一氯代萘	α-chloronaphthalene
34	有机皂土一34	Bentone-34

续表

最高使用温度（℃）	相对极性	相对保留体积 Vr/Vr	比保留体积 ml/g（Vg值）	参考用途
200	+	0.32	186	相当于DC—550，热稳定性较高，适于高温一般应用
200	+	0.86	147	相当于DC—510，热稳定性较高，适于高温一般应用
200	++	0.62	270	相当于DC—704，热稳定性较高，适于高温一般应用
200	++	0.55	186	相当于DC—705，热稳定性较高，适于高温一般应用
250	++	0.64	133	相当于DC—710，热稳定性较高，适于高温一般应用
200	+	1.09	120	热稳定性较高，适于高温一般应用，类似于SF-301
150	+	1.28	199	为非极性的基准固定液，适用于分离一般烃类及非极性化合物等
140	+	0.74		适用于分离一般烃类及非极性化合物等
80	-	1.25	247	分离一般低级烃类
30	-	1.00	—	用于一般气体烃类或作为气固体色谱吸附剂的改性剂
100	-	1.00	—	一般烃类及非极性混合物的分离
150	+	0.80	216	用于芳香烃衍生物及一般烃类分离
150	-	1.07	119	相当于 Apiezon 类，一般应用
150	+	0.72	202	用于分离一般非极性化合物
80	-	1.00	180	用于分离一般非极性化合物
50	+++	0.24	319	用于分离气体烃类
100	+	0.93	290	用于卤族烃类及其衍生物分离等
80	++	0.45	—	用于卤族烃类及其衍生物分离等
75	+++	0.49	730	用于轻质烃类及烃类分离等
100	++++	0.23	191	用于分离芳香烃，特别是间位及对位的二甲基分离

序号	名　　称	英　　文　　名　　称
35	異 喹 啉	isoquinoline
36	7.8-苯駢喹啉	7.8-benzoquinoline
37	丁二酸二正丁酯	di-n-butyls uccinate
38	丁二酸二異辛酯	di-iso-octyl succinate
39	癸二酸二正辛酯	di-n-octyl sebacate
40	癸二酸二異辛酯	di-iso-octyl sebacate
41	季戊四醇棕榈酸酯	pentaerythritol tetrapalmitate
42	磷酸三甲酚酯	tricresyl phosphate
43	邻苯二甲酸二正丁酯	di-n-butyl phosphate
44	磷酸三正丁酯	tri-n-butyl phosphate
45	柠檬酸三丁酯	tri-butyl citrate
46	聚乙二醇琥珀酸酯	polyethylene glycol succinate
47	聚乙二醇己二酸酯	polyethylene glycol adipate
48	聚乙二醇(400)单月桂酸酯	polyethylene(400)glycol monolaurate
49	吐　　溫 80	Tween 80
50	碳酸丙烯酯	propylene carbonate
51	十 六 醇	n-cetyl alcohol
52	三乙醇胺	triethanolamine
53	六甲基磷酰三胺	hexamethyl phosphoramide
54	二甲基甲酰胺	dimethyl formamide

续表

最高使用温度（℃）	相对极性	相对保留体积 V_r/V_r	比保留体积 ml/g（Vg值）	参考用途
50	+++	0.33	27	用于轻质烃类分离等
80	+++	0.38	230	适用于分离轻质烃等及芳香烃同系物
120	++	0.45	299	一般应用
120	++	0.54	378	一般应用
150	++	0.63	298	一般应用
150	++	0.65	289	一般应用
200	++	0.67	—	一般应用
125	+++	0.37	208	适用于烃类及芳香烃类异构体，以及卤素化合物等
100	++	0.43	279	一般应用
120	++	0.45	350	一般应用
150	++	0.44	281	一般应用
180	+	1.00	—	相当于LAC—3R—728，适用于分离醇、酮、酯类及饱和脂肪酸及烃类等
200	++++	0.16	173	相当于LAC—446，适用于分离醇、酮、酯类及饱和脂肪酸及烃类等
100	+++	0.35	2.31	适用于分离醇、酮、酯类及饱和脂肪酸及烃类等
180	+++	0.31	195	适用于分离醇、酮、酯类及饱和脂肪酸及烃类等
70	+++++	0.31	163	适用于含碳氢化合物及烃类的分离
100	+	0.94	226	适用于一般含氧化合物分离
75	+++++	0.14	52	适用于分离醇类，吡啶类及其衍生物
30	+++	0.19	103	适用于分离饱和及不饱和气体烃类等
30	++	—	—	用于分离气体烃类等

序号	名　　称	英　文　名　称
55	二苯基甲酰胺※	diphenyl formamide
56	α-(苄氧基)乙醇	α-(benzyloxy) ethanol
57	α-萘胺	α-naphthyl amine
58	二 苄 醚	dibenzyl ether
59	二甲基亚	dimethyl sulfoxide
60	α-萘酚磷酸酯※	α-naphthal phosphate
61	β-萘酚磷酸酯※	β-naphthal phosphate
62	α-山梨醇※	α-sorbitol
63	邻苯二甲酸二壬酯	dinonyl phthalate
64	新戊二醇丁二酸聚酯	polyneopentyl glycol succinate
65	硅酮弹性体（Ⅱ）	silicone elastomer（Ⅱ）

注：（1）最高使用温度是指该固定液经流失试验测定合格的温度。流失试填成4毫米直径1.5米长的色谱柱，在该最高使用温度下，以40以压晶体用红外光谱以氯氟化钠镜在650—2000波数间测定其流符合于较高灵敏度的鉴定器使用要求，不致形成明显的本底讯号，

（2）相对极性值的测定是选定角鲨烷极性值为0，以β，β′氧二丙为试样），在该固定液上测定的结果，相对极性 $= 100 - 100 \cdot q_1$ ββ′氧二丙腈柱上相对滞留容积的对数值log（V_r^0环乙烷/V_r^0苯对保留体积的数值。q_x：自甲烷峯起环乙烷和苯（或正丁醇和对级（以+表示），共分五级（＋＋＋＋＋），非极性者以－表示。

（3）以保留体积（Vg值）按通常方法校正至标准状态进行测定，测定

（4）以上各项参数仅供使用者参考。

十三、气液色

序　号	名　　称	英　文　名　称
1	二甲基二氯硅烷	Dimethyl dichloro silane
2	六甲基二硅氮	Hexamethyl disilazane

续表

最高使用温度（℃）	相对极性	相对保留体积 V_R/V_I	比保留体积 ml/g（Vg值）	参考用途
100	++++	0.57	340	适用于分离低沸点烷烃，环烷烃及烯烃等
80	+++	0.31	191	一般含氧化合物分离
75	+++	0.24	167	分离烷烃及芳香烃类
30	+++	0.35	907	用于气体烃类分离
30	—	—	107	用于气体烃类分离
—	—	—		用于分离一般烃类及芳香烃等
—	—	—		用于分离一般烃类及芳香烃等
150	—	—		适用于分离含氧化合物等
150	++	—		一般应用
180	—	0.123	104	适用于分离氨基酸，高沸点酯类，及饱和脂肪酸烃类等
180	—			相当于SE—30热稳定较高，适于高温一般应用

验测定是将该固定液与40/60目101白色担体按25:100(重量)配制成固定相，装毫升/分钟流量通氮气五小时。在色谱柱出口常温下用氯化钾速续吸收，然后失物的特征吸收峰，测定结果无明显吸收率者为合格。该最高使用温度通常能在实际使用中视鉴定器类型不同，可适当的提高或下降。

腈的极性值为100，以苯及环乙烷为试样（有※号者是以正丁醇及对二甲苯 $-q_x/q_1-q_2$ 式中q_1：自甲烷峯起环乙烷和苯（或正丁醇和对二甲苯）在）。q_2：自甲烷峯起环乙烷和苯（或正丁醇和对二甲苯）在角鲨烷柱上的相二甲苯）在所测定的固定液上的相对滞留容积的对数值。测定結果以每20为一

中以苯为試样。

谱减尾剂

分子式	用途
$(CH_3)_2SiCl_2$	用于消灭色譜担体表面的吸附活性
$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	用于消灭色譜担体表面的吸附活性

十四、 各 种 担 体

序号	名 称	规格				
1	(上试)101白色担体	40～60目	60～80目	80～100目	100～120目	120 目以上
2	101硅烷化白色担体	40～60目	60～80目	80～100目	100～120目	120 目以上
3	102白色担体	40～60目	60～80目	80～100目	100～120目	120 目以上
4	102硅烷化白色担体	40～60目	60～80目	80～100目	100～120目	120 目以上
5	301釉化担体	40～60目	60～80目	80～100目	100～120目	120 目以上
6	玻璃微珠担体	各种颗粒度皆全				
7	硅烷化玻璃微珠担体	各种颗粒度皆全				

主 要 参 考 书

[1] 汪葆泼等编《分析化学》，人民教育出版社，1961年。

[2] G.许伐辰巴赫著《络合滴定法》，科学出版社，1965年。

[3] 建筑工程部建筑科学研究院市政工程研究所编《给水排水水质物理化学分析方法》，中国工业出版社，1962年。

[4] 中国医学科学院卫生研究所编《水质分析法》，人民卫生出版社，1972年。

[5] APHA·AWWA.WPCF《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》American Public Health Association Inc. 1965.

[6] 中国科学院大连化学物理研究所编《气相色谱法》，科学出版社，1972年。

[7] 舟阪·渡，池川信夫编《最新ガスクロマトグラフィー》广川书店Ⅰ，Ⅱ，1965年3月，Ⅲ，1971年5月。

[8] E.S.Perry《Gas Chromatography》John wiley Interscience publishers 1968.

[9] L.S.Ettre & A.zlatkis《The practice of Gas Chromatography》John wiley & Son Inc.1967.