

第1章

绪论

1.1 环境分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成和结构信息的一门科学。环境分析化学是利用分析化学的基本理论和方法,研究环境中污染物的种类、成分,并对环境中化学污染物进行定性和定量分析的一门学科。环境分析化学是环境化学的一个重要分支,也是环境监测和环境保护的重要基础。

人们为了准确、及时、全面地认识环境质量现状,为环境管理、环境规划、污染源控制提供可靠的科学依据,就必须了解引起环境质量变化的原因,这就需要对环境的各组成部分,特别是对某些危害大的污染物的性质、来源、含量及其分布状态,进行细致的分析和测定。目前,环境分析化学已渗透到整个环境科学的各个领域,起着侦察兵的作用。在某种意义上讲,环境科学的发展依赖于环境分析化学的发展。

根据分析任务的不同,环境分析化学可分为定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定污染物由哪些元素或离子组成,其官能团和分子机构如何;定量分析的任务是测定各污染物的含量。例如,某一区域环境受到化学物质污染,首先要查明危害是由何种化学污染物引起的。为此就需要鉴别污染物的结构和性质,也就是进行定性分析;其次,为了说明污染的程度,还需要测定污染物的含量,即进行定量分析。

科学技术的飞速发展也随之带来了严重的环境污染问题。而大量局部和全球的环境问题都直接或间接与化学物质有关,因此认识和解决环境问题必须弄清环境中的化学问题,即必须对环境中化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的分析和监测。

1.2 分析方法的分类

分析方法一般可分为两大类,即化学分析方法和仪器分析方法。

1.2.1 化学分析方法

化学分析方法是以化学反应为基础的分析方法,主要包括重量分析法和滴定分析法。

重量分析法是将待测组分通过化学反应、过滤、气化等操作步骤转化为可称量的物质,通过称量确定待测组分含量的方法。

滴定分析法又称为容量法,是将已知准确浓度的溶液(即标准溶液),通过滴定管加入到待测液中,使其与待测液中的待测组分发生化学反应,待二者反应完全时停止滴定,利用消

耗的标准溶液的体积和浓度并根据发生反应的化学反应方程式,计算出待测组分含量的方法。根据标准溶液和待测组分发生的化学反应类型的不同,滴定分析法可分为酸碱滴定法、配位(络合)滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

化学分析法常用于常量组分的分析。常量组分分析是指试样质量大于 0.1g 或试液体积大于 10mL,或者待测组分的质量分数大于 1%(表 1-1)。重量分析法的准确度比较高,但其分析速度慢,比较耗时。在环境样品分析中,重量法主要用于污水中悬浮固体(SS)、残渣、油类、硫酸盐化速率、大气中 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、降尘等的测定。与重量分析法相比,滴定分析法操作简便,快速,所用仪器设备简单,测定结果的准确度也较高,因此应用较多。在环境样品分析中,滴定法可用于测定水中酸度、碱度、硬度、氨氮、硫化物、溶解氧、氰化物、COD、高锰酸盐指数,以及一些金属离子的含量。

表 1-1 常量、半微量、微量、超微量分析分类

名 称	试 样 质 量	试 液 体 积	待测成分含量
常量分析	>0.1g	>10mL	>1%
半微量分析	0.01~0.1g	1~10mL	
微量分析	0.1~10mg	0.01~1mL	0.01%~1%
痕量分析	<0.1mg	<0.01mL	<0.01%

1.2.2 仪器分析方法

仪器分析方法是以物质的物理和物理化学性质为基础,借助仪器测定物质的光学性质、电学性质及其他的物理化学性质以求出待测组分含量的方法。仪器分析方法可分为光学分析法、电化学分析法、色谱法及一些其他的方法。

光学分析法是基于物质对光的吸收或被激发后光的发射所建立起来的一类方法。主要包括紫外-可见分光光度法、红外光谱法、原子发射与原子吸收光谱法、原子和分子荧光光谱法、拉曼光谱法等。光学分析法是分析污染物常用的一类方法。

电化学分析法是利用物质的电学性质测定待测组分含量的方法。电化学分析法中通常将含有待测组分的溶液作为电解液,与电极及外电路构成电化学电池,通过测定电化学电池电信号的变化确定待测组分含量的方法。根据所测电信号的不同,电化学分析法可分为电导法、电位分析法、库仑分析法、伏安法、极谱法等多种分析方法。

色谱法是一类用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析法,是有机污染物分析的重要工具。具有高效、快速、灵敏、应用范围广等特点。色谱分析法可分为气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法等。

还有其他的一些仪器分析方法,如核磁共振波谱法、质谱分析法等。

仪器分析方法的主要特点为:①灵敏度高:大多数仪器分析法适用于微量、痕量分析。例如,原子吸收分光光度法测定某些元素的绝对灵敏度可达 10⁻²g。②取样量少:化学分析法的取样量一般大于 100mg,仪器分析的取样量为 10⁻²~10⁻⁸g。③操作简便、快速。④有些仪器设备价格较高,维修及维护费用昂贵。

目前,仪器分析方法已广泛应用于甄别和测定环境中的污染物。例如光学分析法常用于测定大部分金属、无机污染物及部分有机污染物;电化学分析法可用于测定水的纯度及

矿化度、水体的 pH 值、一些电活性污染物(主要包括铜、锌、镉、铅等重金属离子)的含量;色谱法是有机污染物分析的重要工具,可用于分析苯系化合物、农药、烃类污染物等。对于污染物形态和结构的分析常采用紫外光谱、红外光谱、质谱及核磁共振波谱等技术。

环境分析化学研究的领域非常宽广,对象也相当复杂。它包括大气、水体、土壤、底泥、矿物、废渣,以及植物、动物、食品、人体组织等。环境分析化学所测定的污染元素或化合物的含量很低,特别是在环境、野生动、植物和人体组织中的含量极微,其绝对含量往往在 10^{-6} g 水平以下。而较低含量组分的测定,常常要用到仪器分析方法。因此,本书主要内容以仪器分析方法为主,对于化学分析方法只做简要介绍。

1.3 环境分析化学的发展趋势

环境分析化学的研究对象广,污染物含量低,通常处于痕量级(ppm, ppb)甚至更低,并且其基体组成复杂,流动性变异性大,所以对分析的灵敏度、准确度、分辨率和分析速度等提出了很高的要求。环境分析化学已由元素和组分的定性定量分析,发展到对复杂对象的组分进行价态、状态和结构分析、系统分析,微区和薄层分析。环境分析化学未来将在分析方法标准化、分析技术自动化、多种方法和仪器的联合使用以及环境样品的预处理技术等方面进一步发展。

分析方法标准化是环境分析的基础和中心环节。环境质量评价和环境保护规划的制定和执行,都要以环境分析数据作为依据,因而需要研究制订一整套的标准分析方法,以保证分析数据的可靠性和准确性。我国国家环境保护总局主编的《水和废水监测分析方法》(第四版)和《空气和废气监测分析方法》(第四版)分别规定了测定水中和空气中多种污染物的标准方法。书中的监测分析方法分为三类:A类方法为国家或行业的标准方法;B类方法为经过国内较深入研究、多个实验室验证,较成熟的统一方法;C类方法为国内仅少数单位研究与应用过,或直接从发达国家引用的方法,尚未经国内多个实验室验证。A类和B类方法均可在环境监测与执法中使用。

仪器分析方法具有简便、快速、灵敏度高、适合低含量组分的分析等特点,已成为环境样品分析的主要技术手段。但每一类分析仪器都有自己的局限性,限制了其在环境样品分析中的进一步应用。而多种方法和仪器的联合使用可以有效地发挥各种技术的特长,解决一些复杂的难题。例如气相色谱法是一种很好的分离分析技术,但其定性能力较差,而多数污染物组成复杂,需要首先甄别组分的结构性质后再对其进行准确的测定;质谱法具有灵敏度高、定性能力强等特点,但其定量分析能力较差,另一方面,质谱法不能对混合污染物直接进行分析,所分析的物质必须是纯物质的特点也限制了其在环境样品分析中的应用。二者联用,将复杂混合物经色谱仪分离成单个组分后,再利用质谱仪进行定性鉴定,就可以使分离和鉴定同时进行,对于复杂污染物的分析测定是一种理想的仪器。利用气相色谱-质谱联用,能快速测定各种挥发性有机物。这种方法已应用于废水的分析,可检测 200 种以上的污染物。除气相色谱-质谱联用技术外,目前已出现多种联用技术,在环境污染分析中还常采用高效液相色谱-质谱联用、气相色谱-微波等离子体发射光谱联用、色谱-红外光谱联用、色谱-原子吸收光谱联用、电感耦合等离子体-质谱联用技术等。

环境科学研究向纵深发展,对环境分析提出的新要求之一就是经常需要检测含量低达

$10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$ (痕量级)和 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ (超痕量级)的污染物。对于试样中微量或痕量组分的测定,由于组分的含量常常低于方法的检测限,因此,多数需要经过富集等预处理后才能利用仪器分析法进行测定。一些经典的前处理方法,如沉淀、络合、衍生、萃取、蒸馏等,工作强度大,处理周期长,又要使用大量有机溶剂等。因此样品预处理是环境分析中较为薄弱的环节,是目前环境分析化学乃至分析化学中一个重要的关键环节和前沿研究课题。因此,今后环境分析化学的主要发展方向之一就是加强对新的灵敏度高、选择性好而又快速的痕量和超痕量预处理方法的研究,以解决更多、更新和更为复杂的环境问题。

第 1 篇

化学分析方法



第2章

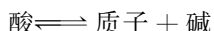
滴定分析方法

2.1 酸碱滴定法及其在环境样品分析中的应用

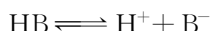
2.1.1 酸碱平衡的理论基础

1. 酸碱质子理论(proton theory)

根据质子理论,凡能给出质子(H^+)的物质是酸,凡能接受质子(H^+)的物质是碱。酸和碱的关系可用下式表示:



或者



酸(HB)给出一个质子而形成碱(B^-),碱(B^-)接受一个质子生成酸(HB)。这种组成上相差一个质子的两种物质称为共轭酸碱对($\text{HB}-\text{B}^-$)。共轭酸碱对具有互相依存的关系,彼此不能分开。共轭酸碱对之间得失一个质子的反应称为酸碱半反应,如:

共轭酸		质子		共轭碱	共轭酸碱对
HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Cl^-	$\text{HCl}-\text{Cl}^-$
H_2CO_3	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CO_3^{2-}	$\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	H^+	+	NH_3	$\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
HAc	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Ac^-	$\text{HAc}-\text{Ac}^-$

由此可见,根据酸碱质子理论,酸、碱既可以是中性分子,也可以是正离子或负离子。有些物质既可以给出质子作为酸,也可以接受质子作为碱,这种物质称为两性物质(如 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 HS^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^- 等)。 H_2O 是一种良好的两性溶剂。

2. 酸碱离解平衡

酸或碱的强弱取决于酸或碱给出质子的能力或接受质子能力的强弱。酸给出质子的能力越强,酸的酸性就越强;碱接受质子的能力越强,碱的碱性就越强。在共轭酸碱对中,酸的酸性越强,其共轭碱的碱性越弱;反之,碱的碱性越强,其共轭酸的酸性越弱。例如, HClO_4 、HCl是强酸,它们的共轭碱 ClO_4^- 、 Cl^- 都是弱碱。反之, NH_4^+ 、 HS^- 等是弱酸,而其共轭碱 NH_3 是较强碱、 S^{2-} 是强碱。

酸或碱的强弱可以用离解常数 K_a 和 K_b 定量地说明。酸的 K_a 越大,酸的酸性越强;碱的 K_b 越大,碱的碱性越强。互为共轭酸碱的两种物质,其解离常数的乘积为水的离子积常

数。即共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 有下列关系:

$$K_a \cdot K_b = [H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14} (25^\circ C) \quad (2-1)$$

多元酸(例如三元酸 H_3B)共轭酸碱对之间的关系为

$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_{a2} \cdot K_{b2} = K_{a3} \cdot K_{b1} = [H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14} \quad (2-2)$$

3. 几种酸溶液、两性物质溶液和缓冲溶液的 $[H^+]$ 计算公式及使用条件

几种酸溶液、两性物质溶液和缓冲溶液的 $[H^+]$ 计算公式及使用条件见表 2-1。

表 2-1 几种酸溶液、两性物质溶液和缓冲溶液的 $[H^+]$ 计算公式及使用条件

	计 算 公 式	使 用 条 件
一元弱酸	(a) $[H^+] = \sqrt{cK_a + K_w}$	$c/K_a \geq 10^5$
	(b) $[H^+] = \frac{1}{2}(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a})$	$cK_a \geq 10K_w$
	(c) $[H^+] = \sqrt{cK_a}$	$c/K_a \geq 10^5$, 且 $cK_a \geq 10K_w$
两性物质	(b) $[H^+] = \sqrt{cK_{a1}K_{a2}/(K_{a1} + c)}$	$cK_{a2} \geq 10K_w$
	(c) $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$	$cK_{a2} \geq 10K_w$, 且 $c/K_{a1} \geq 10$
二元弱酸	(c) $[H^+] = \sqrt{cK_{a1}}$	$c/K_{a1} \geq 10^5$, $cK_{a1} \geq 10K_w$, 且 $2K_{a2}/[H^+] \ll 1$
缓冲溶液	(c) $[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b}$	$c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [H^+] - [OH^-]$

说明: 在多数近似计算中, 可近似使用最简式(c)式计算。当需要计算一元弱碱等碱性物质溶液的 pH 时, 只需将计算式及使用条件中的 $[H^+]$ 和 K_a 相应地换成 $[OH^-]$ 和 K_b 即可。

2.1.2 酸碱指示剂

酸碱滴定中常用酸碱指示剂(acid base indicator)指示滴定终点。酸碱指示剂是有机弱酸或弱碱, 当溶液的 pH 改变时, 指示剂由于结构的改变而发生颜色的改变。例如酚酞为无色的二元有机弱酸(H_2In), 当溶液的 pH 升高时, 酚酞先给出一个 H^+ 生成无色离子 HIn^- , 当溶液的 pH 继续升高到大于等于 9.1 时, 酚酞的 HIn^- 形式继续解离, 给出第二个 H^+ 生成 In^{2-} , 同时发生结构的改变, 成为具有共轭体系醌式结构的红色离子。当溶液成强碱性时, 又进一步变为无色离子而使溶液褪色。

根据实际测定, 酚酞在 pH 小于 8 的溶液中呈无色, 当溶液的 pH 大于 10 时酚酞呈红色, pH 由 8 到 10 是酚酞逐渐由无色变为红色的过程, 称为酚酞的“变色范围”。甲基橙也是一种常用的指示剂。它本身是一种有机弱碱。经测定, 当溶液 pH 小于 3.1 时, 甲基橙呈红色, 大于 4.4 时呈黄色, pH 从 3.1 到 4.4 是甲基橙的变色范围。

指示剂发生颜色改变的 pH 范围称为指示剂的变色范围。若指示剂的离解平衡常数的负对数为 pK_a , 则指示剂的理论变色范围为 $pK_a \pm 1$ 。由于不同指示剂的离解平衡常数不同, 因此各种指示剂的变色范围也不同。表 2-2 中列出了几种常用指示剂的变色范围。表中给出的变色范围是用目视判断得出的, 称为实际变色范围。实际变色范围与理论变色范围($pK_a \pm 1$)之间有一定的差距, 是由于人眼对于颜色的敏感程度不同。例如甲基橙的 pK_a

为 3.4, 因此其理论变色范围($pK_a \pm 1$)为 2.4~4.4, 颜色变化为红色~黄色; 但由于浅黄色在红色中不明显, 因此只有当黄色所占比重较大时才能观察到, 因此甲基橙的实际变色范围为 3.1~4.4。

表 2-2 几种常用酸碱指示剂的变色范围(室温)

指 示 剂	pK_a	变色范围 pH	颜色变化
百里酚蓝	1.7	1.2~2.8	红~黄
甲基黄	3.3	2.9~4.0	红~黄
溴酚蓝	4.1	3.0~4.6	黄~紫
甲基橙	3.4	3.1~4.4	红~黄
溴甲酚绿	4.9	4.0~5.6	黄~蓝
甲基红	5.0	4.4~6.2	红~黄
溴百里酚蓝	7.3	6.2~7.6	黄~蓝
中性红	7.4	6.8~8.0	红~黄橙
苯酚红	8.0	6.8~8.4	黄~红
百里酚蓝	8.9	8.0~9.6	黄~蓝
酚酞	9.1	8.0~10.0	无~红
百里酚酞	10.0	9.4~10.6	无~蓝

2.1.3 酸碱滴定法的基本原理

酸碱滴定法(acid-base titration)是以酸碱中和反应为基础的滴定分析法。在酸碱滴定中, 酸碱滴定剂一般都是强酸或强碱, 如 HCl、 H_2SO_4 、NaOH 和 KOH 等, 被滴定的是各种具有碱性或酸性的物质。本书主要通过讨论强碱滴定强酸、强碱滴定弱酸、多元酸、多元碱的分步滴定介绍酸碱滴定中指示剂的选择原则、能够准确进行酸碱滴定的条件和多元酸碱的分步滴定等原理。

1. 强碱滴定强酸

在酸碱滴定过程中, 随着滴定剂的逐渐加入, 溶液中的 H^+ 浓度不断变化, 因此, 为了正确地运用酸碱滴定法进行分析滴定, 必须了解酸碱滴定过程中 H^+ 的浓度变化规律, 以便选择合适的指示剂进行滴定分析。

以 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl 溶液为例, 讨论强碱滴定强酸的滴定曲线和指示剂的选择。

为讨论滴定过程中溶液中 H^+ 的浓度变化规律, 可以把整个滴定过程分为滴定前、滴定开始到计量点前、计量点时和计量点后四个阶段, 分别计算每个阶段溶液的 pH。

(1) 滴定开始前, 溶液中仅有 HCl 存在, 所以溶液的 pH 取决于 HCl 溶液的原始浓度, 即

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1.00 \\ [H^+] &= 0.1000\text{mol/L} \end{aligned}$$

(2) 滴定开始至化学计量点前, 由于加入了 NaOH, 部分 HCl 被中和, 组成 HCl+NaCl 溶液, NaCl 为中性物质, 因此溶液的 pH 取决于剩余的 HCl 的浓度, 因此这个阶段溶液的 pH 可根据剩余的 HCl 的浓度进行计算。例如, 加入 19.98mL NaOH 时, 还剩余 0.02mL

HCl 溶液未被中和,这时溶液中的 HCl 浓度及溶液的 pH 为

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{0.1000 \times 0.02 \times 10^{-3}}{(20.00 + 19.98) \times 10^{-3}} \text{mol/L} = 5.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4.30$$

(3) 计量点时,即滴入 20.00mL NaOH,此时 HCl 被完全中和,生成 NaCl 溶液,因此溶液的 pH=7。

(4) 计量点后,加入过量的 NaOH 溶液,溶液的构成为 NaOH+NaCl,其 pH 取决于过量的 NaOH。例如加入 20.02mL NaOH 时,溶液的 pH 为

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = \frac{0.1000 \times 0.02 \times 10^{-3}}{(20.00 + 20.02) \times 10^{-3}} \text{mol/L} = 5.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 4.30$$

$$\text{pH} = 14 - 4.30 = 9.70$$

如此逐一计算,并把结果列于表 2-3 中,以 NaOH 溶液的加入量为横坐标,以对应的溶液 pH 为纵坐标,绘制关系曲线,则得到图 2-1 的滴定曲线。

表 2-3 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl 溶液时的 pH 变化

加入 NaOH 溶液的体积/mL	滴定分数/%	剩余 HCl 溶液的体积/mL	过量 NaOH 溶液的体积/mL	pH
0	0	20		1.00
18.00	90.0	2.00		2.28
19.80	99.0	0.20		3.30
19.98	99.9	0.02		4.31(A)
20.00	100.0	0.00		7.00
20.02	100.1		0.02	9.70(B)
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

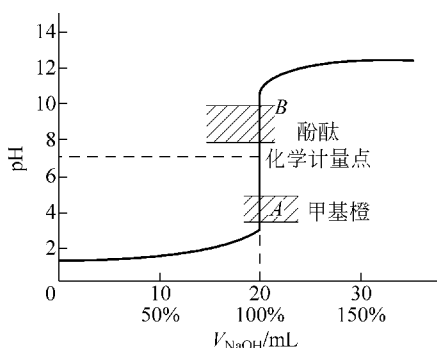


图 2-1 强碱滴定强酸的滴定曲线(0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl)

从表 2-3 和图 2-1 可以看出,用 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl 时,当加入的滴定剂 NaOH 的量从 19.98mL 增加到 20.02mL,此时从剩余 HCl 0.02mL 到 NaOH 过量 0.02mL,总共滴入 NaOH 约 1 滴,溶液的 pH 从 4.30 增加到 9.70,改变了 5.40 个 pH 单位,形成滴定曲线中的突跃部分。