

中等水产学校交流讲义

分析化学与水化学

大连水产专科学校主编

养殖专业用

农业出版社

中等水产学校交流讲义

分析化学与水化学

大连水产专科学校主编

养殖专业用

农业出版社

主 編 大連水产专科学校 陈覺民
协 編 集美水产专科学校 李愛英 罗加强
編审单位 水产部中等专业学校教材編审工作組

中等水产学校交流讲义
分析化学与水化学
大連水产专科学校主編

农 业 出 版 社 出 版
北京老錢局一 号
(北京市书刊出版业营业許可証出字第 106 号)
新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售
中华书局上海印刷厂印刷裝訂
统一书号 13144.98

1961 年 9 月上海制型	开本 787×1092 毫米
1961 年 9 月初版	三十二分之一
	字数 248 千字
1962 年 1 月上海第二次印刷	印張 十又十六分之七
印數 3,691—5,690 册	定价 (7) 八角八分

目 录

第一章 緒論	1
第一节 分析化学与水化学的任务及其重要性	1
第二节 分析方法概論	2
第三节 我国分析化学与水化学的发展	7
第二章 重量分析	9
第一节 重量分析的理论基础	9
第二节 定量分析的誤差	21
第三节 分析天平的构造	23
第四节 重量分析的技术操作	37
第五节 重量分析实例	63
第三章 容量分析概論	69
第一节 容量分析的实质与分类	69
第二节 量器的准备和使用	71
第三节 标准溶液的濃度	78
第四节 容量分析計算	82
第五节 标准溶液的制备	86
第四章 中和法	90
第一节 中和法的理论基础	90
第二节 中和法的概述	103
第三节 中和法的实验实例	120
第五章 氧化还原法	128
第一节 氧化还原反应的理论基础	128
第二节 高锰酸盐法	139

第三节 重铬酸钾法	146
第四节 碘量法	150
第六章 沉淀滴定法	162
第一节 沉淀滴定法的理论基础	162
第二节 银定量法	166
第三节 实验示例——水中氯化物的测定	172
第七章 比色分析	175
第一节 比色分析的基本原理	175
第二节 视式比色计比色法的概念	179
第三节 光电比色计比色法的概念	183
第四节 比色分析的误差及其防止	190
第五节 比色分析示例——铍盐的测定	200
第八章 水化学概论	205
第一节 水样的采取	205
第二节 水质分析项目的决定	210
第九章 氯度与盐度	213
第一节 海水组成的恒定性	213
第二节 氯度与盐度的概念	214
第三节 海水氯度的测定	217
第十章 水中的溶解气体	226
第一节 水中溶解氧的测定	226
第二节 水中硫化氢的测定	236
第三节 水中游离二氧化碳的测定	241
第十一章 水中 pH 值、硷度、硬度及钙、镁、铁的测定	248
第一节 pH 值、硷度、硬度及钙、镁、铁对水产养殖的关系	248
第二节 水中 pH 值的测定	252
第三节 水中硷度的测定	258
第四节 总硬度、钙及镁的测定	266
第五节 水中铁的测定	272
第十二章 淡水中有有机物耗氧量的测定	276

第十三章 水中营养盐的测定	281
第一节 营养盐分对水产养殖的关系	281
第二节 水中磷酸盐的测定	282
第三节 水中硝酸盐的测定	291
第四节 水中硅酸盐的测定	304
附录	311

第一章 緒 論

第一节 分析化学与水化学的任务及其重要性

分析化学与水化学是自然科学中研究某种物质的化学組成的一門科学。研究时,首先要判断物质是由那些元素或离子所組成,然后才能确定被測定元素或离子在該物质中的含量。分析化学分定性分析与定量分析两部分。定性分析是鉴定物质由那些元素組成;定量分析是測定物质中某种成分的含量。因而定量分析是建立在定性分析的基础上。

分析化学是探討物质在自然界存在的情况,及指导工农业生产的有效工具之一。分析化学是基础理論課程,水化学就是在此基础上建立起来的。

水化学,严格地說,是地球化学的一部分,它主要是用于研究溶于水中物质的性质和数量。由于溶液內的化学作用比固体状态的矿物质的化学作用要快的多,所以水化学主要是通过分析的方法,研究天然水体内随時間、温度等的不同而发生化学成分变化的規律性,以及随水质成分改变所引起的水生生物在数量上与质量上变化的規律性。

实践証明,影响水质的因素很多。例如位于河口附近的沿海,由于大量淡水流入,从而使海水的盐度降低,这就将造成某些水生生物生理上的不平衡,影响它的正常生长。又如沿海地区的池塘,就含有較多的腐植质,这就可能使水呈酸性反应……等。因此說,

水化学既有它的独特性,又有与其他科学的联系性。

人民的科学是为发展生产、提高人民生活服务的。因此,学习水化学的目的,也应为:从实际上掌握水质分析的性能,通过数据分析,能够从理論上判断水的成分对鱼类及貝藻类养殖的影响,摸清鱼类及貝藻类对化学因子的需要情况,就可因地制宜地、科学地创造适合于它們生长、发育、繁殖的生活环境,为不断提高水产品质量和数量,为满足人民生活日益增长的需要而服务。

水化学在水产养殖上起着非常重要的作用。首先在淡水养殖上,如欲在某一池塘、湖泊放养鱼类,那么在放养前就必须对池塘水质进行一系列的化学分析与某地的坝測工作,然后根据分析出水的性质,判断营养成分的多少及其他水文地质条件等,才能更好的决定放养魚的种类与数量。在放养过程中,也要經常分析水质中的营养盐分变化情况,水中溶解氧的多少,有机物的多少……等。只有掌握了这些数据,才能正确地指导生产,发展生产。

在海水养殖方面,水质分析工作也是很重要的。例如在养殖海带时,如果海水中含氮量少于一定限度,則会影响海带的生长,甚至会死亡。只有經常分析海水中的肥沃度,才能决定在什么情况下进行人工施肥。

水化学不仅对鱼类及貝藻类养殖起着非常重要的指导作用,而且在水产資源調查上、在科学研究上都是不可缺少的。水化学对水产养殖工作者来说,是非常重要的一門課程。

第二节 分析方法概論

如前所述,分析化学可分为定性分析与定量分析两部分,現分別概括地介紹如下:

一、定性分析的分类

(一) 化学分析、物理分析和物理化学分析 研究物质成分的方法, 是多种多样的, 大致可分为化学方法、物理方法和物理化学方法三类。

化学分析方法, 是将被分析物质所含的元素(或离子) 轉变为具有某些特殊性质的新物质, 根据这些特性确定新物质的生成, 从而推断某些元素(或离子) 的存在的方法。

但是, 化学分析方法的应用范围有一定的限制。例如对于試样中“痕迹”量的杂质, 若用化学分析法来做定性或定量分析, 往往不够灵敏; 而在另一方面, 对生产部門快速分析的要求, 单靠化学分析也常不能满足。为了满足灵敏和迅速的分析要求, 近代在物理和物理化学分析方法上有极大的发展。

物理分析法是利用物质的組成和某些物理性質間的相互关系, 来进行分析的。其中最重要的是光学方法。例如, 光譜分析和发光分析等。

物理化学分析方法, 是使試样进行某个适当的反应, 記錄它的某种物理特征的改变, 借此确定其物质組成成分的方法。目前在定性分析中最常应用的物理化学分析法, 有色层分析和极譜分析; 尤其是后者, 在鉴定金属、合金及其他物质中的痕迹量杂质时, 非常适合, 所以应用很广。

虽然物理和物理化学分析法有許多优点, 而且在迅速发展; 但是, 在目前占主导地位的还是化学分析法, 而且这种方法也在不断地改进和发展中。这不仅是因为它的设备比較經濟易得及能够获得比較准确的结果, 而且也因为在制定或校正物理分析法和物理化学分析法时, 通常也須应用化学分析法。

(二) 常量分析、微量分析和半微量分析 定性分析的化学方法, 按照被分析物质和試剂用量的不同, 通常分为常量法、半微量、

法和微量法三種(參見表 1)。

表 1. 按所用試樣量多寡而分類分析方法

方 法		常 量 分 析	微 量 分 析	半 微 量 分 析
固體試料用量		100—1000 毫克	1—5 毫克 (約常量的 $\frac{1}{100}$)	10—50 毫克 (約常量的 $\frac{1}{20}$)
試 液 體 積		10—100 毫升	0.01—0.1 毫升	0.1—5 毫升
被鑑定 元素 的 最 低 量	直接鑑定	100 γ	1 γ	10 γ
	間接鑑定	10 γ	10 ⁻³ γ	1 γ
分析反應時常用 的儀器		一般儀器、普通試管 (故叫“試管分析”)	顯微鏡、点滴板、玻 片、反應紙	離心管、小試管、点 滴板、玻片、反應紙

常量分析為最老的經典方法。分析時，常需用 100 到 1000 毫克的固體試樣或採用 10 至 100 毫升的試液。各種離子從比較大的體積的試液中檢出，在反應時得到大量的沉淀，用普通的漏斗過濾，然後在漏斗上洗滌沉淀。

微量分析 所用固體試樣在 1 毫克到 5 毫克之間，而試液的體積從 0.01 毫升到 0.1 毫升。所用的儀器極小巧，在許多情況下，並有特殊的構造。各個操作技術的進行(如沉淀的溶解和沉淀的分离等等)也和常量分析不同，通常用顯微結晶和点滴分析兩法進行反應和觀察反應的結果。

顯微結晶法 通常在載玻片上進行反應。在顯微鏡(放大 50—200 倍)下觀察所形成結晶的形狀，由結晶的形狀來判斷某種元素(離子)的存在。

点滴分析法 主要應用使溶液變色或生成顯色沉淀的反應，所用試液和試劑的體積都以滴計。反應通常在反應紙、或点滴板(磁板)或玻片上進行，其中以在反應紙上進行為最好。進行時，在小塊反應紙(或濾紙)上依照一定順序滴加試液和試劑，反應結果

在紙上生成显色斑点,借以判断某元素(离子)的存在。

半微量分析 所用試料的重量約为常量的 $\frac{1}{10} - \frac{1}{20}$, 它基本上保持常量分析的分析系統。但用微量分析的点滴分析法(有时也用显微結晶反应)以及其他特殊方法和仪器,沉淀多在3—5毫升的离心玻管中进行,使沉淀和溶液分开时則多用离心沉降法。半微量分析的优点是:虽然在分析順序上与常量法相同,但由于使用的試样少,节省時間,同时又很灵敏,也不必用貴重的仪器。因此这是一种被人們經常使用的方法。

二、定性分析反应的方法——干法和湿法 干法反应,一般是取用固体試样和适当的固体試剂,使它們在高温(500—1200°C)下作用而发生反应。所以这种試驗有时称为高温化学分析。例如焰色反应和显色熔珠試驗等。

上述仅只一般地介紹定性分析方法的分类。它对于水质分析的用途不大,因此本书不研究定性分析的具体方法。

三、定量分析的分类

(一)化学的分析方法 这一类方法都是根据已知的、能定量地完成的化学反应进行的。由于采取的測定方法不同,又可以分为下列三种方法。

1. **重量分析法** 被測定成分与过量的試剂作用,生成一种难溶的沉淀,經過过滤、洗滌、干燥或灼燒、冷却、称量,根据称量所得沉淀的重量,求出被測定成分的含量。这是一种最准确的分析方法,常用以校准其他方法的准确度;但因操作較为繁长,大多已被容量分析法所代替。

2. **容量分析法** 用一种已知准确濃度的溶液(标准溶液)和被測定成分起反应,根据反应完全时所消耗的标准溶液的体积,計算出被測定成分的含量。容量分析又可以按所用反应的类型不同而分为两类。一类是离子結合的反应(包括中和法、沉淀滴定法);

另一类是离子間电子轉移的反应(氧化-还原法)。容量法最大的优点,是简单、迅速,而且能达到一定的准确度(0.1%),因此在常量成分的分析中应用最广。

3. 气体分析法 如果分析的試样是混和气体,則可用适当的試剂(吸收剂)来吸收其中的被測成分,从气体体积的变化来确定被測成分的含量。有时是用另一种气体(試剂)与被測成分作用(常須有催化剂存在),从反应前后气体体积的变化来計算被測成分的含量。

如果样品是固体或液体,而生成物是气体,則可以测量气体的体积而計算結果。

(二)物理的和物理化学的分析方法 这一类定量分析方法是根据物质的物理性质,特别是光学的和电学的性质而进行的。很多物理性质(例如顏色、密度、粘度、折射率、沸点、导电度、光譜、放射性等)与物质的濃度成简单的数学关系。因此可以用簡捷的方法測定被測成分的含量。这类方法往往須借特种仪器之助,所以也总称为仪器分析。其中最重要的是光学分析法和电化学分析法。

1. 比色法 比較溶液顏色深淺的方法。这类方法操作迅速而又易为群众所掌握。这是最常用的一种物理化学分析方法。

2. 比浊法 比較浊液渾浊程度的方法。

3. 光譜法 根据物质被激发而发光时所生成的光譜,从譜綫的强度确定被測成分的含量。光譜法可以在几分钟內完成,并且具有极高的灵敏度,对于大多数元素可以达到 10^{-5} — $10^{-4}\%$ 。近年来,尤其在冶金工业中,光譜分析已获得广泛的应用。

4. 电重量分析法(电解分析法) 被測成分借电解作用以单质或氧化物形式在电极上析出,根据其重量来确定被測成分的含量。

5. 电容量分析法(电导法和电势法) 原理与容量分析相同,但它的滴定終点是借溶液的电导度的改变或借两电极間电动势的

改变而确定的。

6. 极谱分析法 試液在电解池内电解时,利用滴汞电极测定的电流-电压的变化(繪成伏特-安培曲綫,即极譜)来确定被测元素或离子的含量。凡是能在滴汞电极上起还原(或氧化)反应的物质,大都可以用极譜法作定量測定。极譜法具有很高的灵敏度和相当高的准确度,所需的时间很少,所以对于測定金属、食品、药物等样品中为量甚微(甚至痕迹量)的杂质是很适合的。现在极譜法已成为科学研究和生产部門中的重要分析工具之一。

一般地說,仪器分析的操作簡單,速度和灵敏度很高,也有一定的准确度,很适用于生产过程中的控制分析,因此近年来的发展很快。然而,几乎所有的物理和物理化学分析法,都必須把未知物的分析結果与已知的标准作比較,而所用的标准則常需用化学分析方法測定。因此化学分析仍然是最基本、最重要和应用最广泛的方法,它是各种分析方法的基础。本书中主要討論的是常量的重量分析和容量分析方法。

第三节 我国分析化学与水化学的发展

分析化学与水化学和其他科学一样,起源于人类的生产活动。人类在謀求生活資料的过程中,漸漸地認識了化学中量的概念,并把它应用于实践。我国古代劳动人民很早就創造了試金条紋法。例如“本草綱目”有下列記載:“金有水金、沙金二种,其色七青、八黃、九紫、十赤,以赤为足色”。这是用顏色来区别金的含量和純粹程度的一种方法。这說明我国古代人民就知道用比色的道理来測定样品的純度。根据出土文物的記載,在战国时代(公元前400年)我国就能制造和使用原始的天平。

解放前的几十年中,由于劳动人民和科学家的辛勤劳动,定量

分析工作在我国也有一定的成就。例如,关于血中的鉄和血紅朊的測定,硒和碲的分离,中国古錢的定量分析等方面都作了不少工作。但是,在半封建半殖民地的旧中国,由于帝国主义和国内反动派长期对科学的重重束縛和摧殘,工农业生产得不到发展,几乎没有自己国家的工业,因而分析化学与水化学也得不到发展。

解放后,在党的英明领导下,全国工农业生产获得飞速的发展,因而大大地促进了科学的跃进。分析化学与水化学再也不是少数专家、知識分子关起門来研究的对象,而变成群众所普遍掌握和用来解决生产问题的工具了。

在1953年中国科学院和中央农业部水产实验所等单位联合組成了海洋資源調查委员会,在1958年开始进行空前的全国海洋普查工作。这种大規模的科学研究工作,只有在党的领导下,才能成为可能。

我国在分析化学与水化学研究工作上的成就,充分說明了共产党和毛主席的英明领导,以及社会主义制度的优越性。同时,这些成就是和我国劳动人民的努力以及和苏联与其他社会主义国家的友好援助分不开的。我們确信在党的正确领导下,认真学习毛澤东思想,以毛澤东思想作为一切行动的指南,大搞群众运动,則分析化学与水化学和其他科学一样,一定能更快地攀登上世界科学的高峰!

习 題

1. 試述分析化学与水化学的任务。
2. 定量分析和定性分析的任务是什么?
3. 定性分析分那几項?
4. 什么叫极譜分析? 色层分析?
5. 定量分析分那几項?

第二章 重量分析

第一节 重量分析的理論基础

一、化学反应速度 研究关于反应进行速度和各种因素对速度的影响的一般規律是化学中的一个部門。大家知道不同的反应能以完全不同的速度进行。例如,在水溶液中进行的酸、碱和盐之間的反应,以及爆炸一类的分解反应,常常在一瞬間就完成了;又如有机物质受到空气中氧的作用所引起的分解过程,也常常完成得相当快;但是在常温下氢和氧化合成水的反应,其速度之慢甚至观察不出来。从以上所举的例子,我們就不难理解,化学反应的速度有快有慢,可是到底用什么单位来表示呢?为了說明这一点,列举如下:如某一反应物质的濃度在一升中是2克分子,經過一分钟后其濃度变为在一升中是1.8克分子,这样在一分钟內濃度就减少了0.2克分子,濃度的减少也就証明在一分钟內一升中所含有某物质的数量里有0.2克分子发生了作用,所以濃度变化的大小可以作为单位時間里物质經過变化的量的尺度,即反应速度的尺度,因此反应速度以单位時間內一升中作用物质的克分子数变化来表示,上例的反应速度可表示为0.2克分子/升·分。化学反应应用单位時間內反应物质濃度的变化来表示的,叫做反应速度,濃度一般是以一升中物质的克分子数来表示,時間以秒、分、小时或年来表示,濃度的变化是标志着速度的变化。

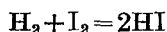
化学反应速度受反应物质的性质而定,同时又受着反应进行

的条件的影响,这些条件中最主要的是浓度、温度和催化剂。

二、影响反应速度的主要因素

(一)浓度对于反应速度的影响 物质在空气中(约含氧 20%)与在纯氧中燃烧的剧烈程度显然是不同的,这可以作为说明浓度影响的一个例子。现在再举一个在一定温度,一定容器中(即一定体积的容器中)互相混合的两种气态物质间的反应为例来研究它。

例如在较高温度时,当氢和碘蒸气混和,能发生反应生成碘化氢气体:



实验结果表明:在一定温度时,反应速度与碘蒸气和氢的浓度的乘积成正比。

又如,在某一温度时,在密闭的容器中,氢和碘蒸气的浓度都是 0.01 克分子/升,反应开始时速度是在一分钟内 H_2 及 I_2 各有 0.00001 克分子变化生成 HI, 即反应速度等于 0.00001 克分子/升·分。如果氢的浓度增加到原来的 2 倍时,那末反应速度就增加到原来的 2 倍,即 $0.00001 \times 2 = 0.00002$ 克分子/升·分。如果氢的浓度增加到原来的 4 倍,碘蒸气的浓度增加到原来的 2 倍,那末反应速度就增加到原来的 8 倍,而成为 $0.00001 \times 2 \times 4 = 0.00008$ 克分子/升·分。

1865 年俄国科学家 H. H. 别凯托夫首先得出有关浓度对于化学反应速度的影响的结论:在一定温度下,化学反应的速度与各反应物质浓度的相乘积成正比。这个结论就称为质量作用定律。

对上述反应来说,如以 $[\text{H}_2]$ 和 $[\text{I}_2]$ 分别表示氢和碘蒸气的浓度,单位为克分子/升,以 V 表示在该浓度时的反应速度,根据质量作用定律得出:

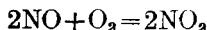
$$V \propto [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

即

$$V = K [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad (2-1)$$

式(1)是质量作用定律的数学解析式,对每一种反应来说,当温度不变时,比例系数(K)是一个常数。值得注意的是:反应物浓度的改变不会影响 K 的值。但是除浓度以外的其他条件改变时都会使 K 值发生相应的改变。

假如参加相互作用的不只是某物质 1 个分子,而是几个分子,例如:



根据实验结果,反应速度 V 和 $[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ 成正比,即:

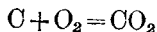
$$V = K [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

在一般情况下,假如有 m 个 A 分子和 n 个 B 分子同时发生作用,那末在质量作用定律公式中反应物浓度的方次数,就是化学方程式中该物质的系数。

$$V = K [A]^m \cdot [B]^n \quad (2-2)$$

从化学反应速度和反应物浓度间的依赖关系可以知道,反应物在反应过程中逐渐消耗,浓度逐渐减小,化学反应的速度都是逐渐减小的。所以当谈到反应速度时,总是指某一瞬间的速度,也就是假定在这一瞬间反应物的浓度可以保持不变。

关于反应速度与反应浓度之间的关系,确不能应用到参加反应的固体物质上。因为固体物质只有在其表面发生反应,反应的速度不依赖于浓度大小而依赖于固体表面面积的大小,所以固体物质的浓度就其整个而言,并不影响反应速度。因此在反应中,除气体及溶解物质外,如有固体物质同时参加时,反应速度只依气体及溶解物质的浓度而变化。例如炭燃烧的反应:



$$V = K [\text{O}_2] \quad (2-3)$$

又如锌粉和盐酸作用比锌粒和盐酸作用要快得多,刨花比木柴易