

# 卤水和盐的 分析方法

中国科学院青海盐湖研究所

科学出版社

# 卤水和盐的分析方法

中国科学院青海盐湖研究所

科学出版社

1973

## 内 容 简 介

本书由盐卤定量分析概论、重量分析法、容量分析法、分光光度法、火焰光度法和原子吸收分光光度法、原子发射光谱分析法、其他等七章以及附录共八个部分组成。

本书对卤水和盐类中锂、钠、钾、铷、铯、铜、铍、镁、钙、锶、钡、锌、硼、铝、碳、硅、铅、磷、砷、硫、硒、钼、氟、氯、溴、碘、锰、铁、钴、镍、钨、铀、银、金、铋、镉、铬、镓、铵、硝酸根、亚硝酸根、铂、锡、钛、钒、pH、比重和干基等共四十八种分析项目，五十八个分析方法作了介绍。

本书着重于分析实践，并提供了必要的理论知识，适于从事天然水、海水、卤水、油田水以及其他无机盐类分析工作人员应用参考。

## 卤水和盐的分析方法

中国科学院青海盐湖研究所

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1973 年 7 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1973 年 7 月第一次印刷 印张：9 7/8

印数：0001—9,100 字数：254,000

统一书号：13031·68

本社书号：151·13—4

定价：1.25 元

## 序 言

我国是一个盐类资源十分丰富的国家,但长期以来,卤水和盐的分析工作却处于落后的状态,对于资源的全面勘查和综合利用未能起到应有的推进作用。解放以后,随着社会主义建设事业的发展,特别是近几年随着无产阶级文化大革命斗、批、改群众运动的深入发展,我国广大工农兵群众和科学技术人员,在毛主席无产阶级革命路线的指引下,狠批反革命修正主义科技路线,运用毛主席的光辉哲学思想,指导科学实践,使我国盐类资源的勘查和综合利用工作,在短时间内得到了迅速发展。

为了适应这方面工作发展的需要,同时更好地向有关单位学习、交流经验,我们编写了这本书。其中主要是根据我所的研究工作报告整理而成,小部分则参照中国科学院化学研究所以前的工作编汇写成。本着理论与实践、普及与提高相结合的原则,书中按分析技术分章,章首冠以该技术的基本理论概述,借以帮助读者理解分析实践。在每一操作项目中,尽可能在讨论部分提供必要的实验数据,并指出在实践中应注意的要点,供读者在应用时参考。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够,科学知识水平不高,实践的经验不多,书中一定会有不少缺点,甚至错误。希望广大工农兵群众、革命干部和革命科技人员提出宝贵意见,使本书在实践中得到检验、充实、改进和提高。

中国科学院青海盐湖研究所

## 毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

中国应当对于人类有较大的贡献。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

# 目 录

<b>第一章 盐卤定量分析概论</b> .....	1
§ 1-1 盐湖卤水和地下卤水 .....	1
§ 1-2 卤水的化学分类 .....	3
§ 1-3 样品的采集和处理 .....	10
§ 1-4 卤水分析结果的表示 .....	16
§ 1-5 分析结果的计算和误差 .....	22
§ 1-6 溶液浓度的表示及混合、稀释的计算 .....	25
参考资料 .....	27
<b>第二章 重量分析法</b> .....	28
§ 2-1 概述 .....	28
§ 2-2 醋酸铀酰法测定钠 .....	32
§ 2-3 亚硝酸钴钠法测定钾 .....	34
§ 2-4 四苯硼化钠法测定钾 .....	36
§ 2-5 磷酸盐法测定镁 .....	38
§ 2-6 草酸盐法测定钙 .....	40
§ 2-7 硫酸钡法测定硫酸根 .....	42
参考资料 .....	44
<b>第三章 容量分析法</b> .....	45
§ 3-1 概述 .....	45
§ 3-2 EDTA 法测定钙、镁总量 .....	52
§ 3-3 EDTA 法测定钙 .....	56
§ 3-4 甘露醇法测定硼 .....	59

§ 3-5	甲醛法测定铵	61
§ 3-6	EDTA 法测定硫酸根	63
§ 3-7	铬酸钡碘量法测定硫酸根	65
§ 3-8	碱度——碳酸根和碳酸氢根的测定	67
§ 3-9	银量法测定氯	69
§ 3-10	汞量法测定氯	72
§ 3-11	次氯酸盐法测定溴、碘总量	74
§ 3-12	溴水法测定碘	77
§ 3-13	催化法测定微量碘	79
	参考资料	81

#### 第四章 分光光度分析法 ..... 83

§ 4-1	概述	83
§ 4-2	双硫脲法测定微量铜	93
§ 4-3	铍试剂 II 法测定微量铍	96
§ 4-4	双硫脲法测定微量锌	100
§ 4-5	胭脂红光度法测定微量硼	103
§ 4-6	二甲酚橙法测定微量铝	106
§ 4-7	硅钼蓝法测定微量硅	110
§ 4-8	双硫脲法测定微量铅	114
§ 4-9	奈氏试剂法测定铵	118
§ 4-10	$\alpha$ -糠偶酰二肼法测定微量硝酸根	121
§ 4-11	对氨基苯磺酸, $\alpha$ -萘胺法测定微量亚硝酸根	125
§ 4-12	磷钼蓝法测定微量磷酸根	129
§ 4-13	砷钼蓝法测定微量砷	131
§ 4-14	硫酸钡浊度法测定硫酸根	134
§ 4-15	邻苯二胺法测定微量硒	136
§ 4-16	结晶紫法测定微量钼	139
§ 4-17	蒸馏分离-茜素红 S 法测定微量氟	142

§ 4-18	吸附分离-茜素红 S 法测定微量氟	146
§ 4-19	萤光素法测定微量溴	149
§ 4-20	淀粉法测定微量碘	152
§ 4-21	催化法测定微量碘	154
§ 4-22	过硫酸盐氧化法测定微量锰	158
§ 4-23	硫氰酸盐法测定铁	161
§ 4-24	邻-啡绕啉法测定铁	163
§ 4-25	亚硝基-R 盐法测定微量钴	166
§ 4-26	丁二脲法测定微量镍	170
§ 4-27	偶氮胂 III 法测定微量钍	172
§ 4-28	偶氮胂 III 法测定微量铀	177
	参考资料	182

## 第五章 火焰光度法和原子吸收分光光度法 184

§ 5-1	概述	184
§ 5-2	火焰分光光度增量法测定锂	198
§ 5-3	离子交换分离, 火焰光度法测定锂	203
§ 5-4	火焰分光光度法测定钾	208
§ 5-5	四苯硼化物富集, 火焰分光光度法测定铷和铯	212
§ 5-6	磷钼酸铵柱上分离, 火焰分光光度法测定铷和铯	217
§ 5-7	原子吸收分光光度法测定镁	226
§ 5-8	原子吸收分光光度法测定钙	232
§ 5-9	原子吸收分光光度法测定锶	239
§ 5-10	铬酸盐共沉淀, 火焰分光光度法测定钡	249
	参考资料	253

## 第六章 原子发射光谱分析法 254

§ 6-1	概述	254
-------	----	-----



§ 6-2 卤水中微量元素的化学光谱测定法·····	263
参考资料·····	272
<b>第七章 其他</b> ·····	<b>273</b>
§ 7-1 pH 值的测定·····	273
§ 7-2 比重的测定·····	276
§ 7-3 干基(总矿化度)的测定·····	279
§ 7-4 差减法计算钠·····	281
<b>附 录:</b> ·····	<b>283</b>
1. 化学元素原子量表·····	283
2. 不同温度下水的密度·····	284
3. 某些酸、碱的浓度·····	285
4. 某些酸、碱的重量百分数与比重关系·····	285
5. 基准物质及其干燥温度·····	286
6. 难溶化合物的溶度积(18—25℃)·····	287
7. 重量分析中的换算因素·····	289
8. 火焰的温度及燃烧速度·····	291
9. 元素的电离电位、分析线波长、激发能和灵敏度·····	292
10. 盐卤分析中常用的有机试剂·····	296

## 元素分析方法目录

### 锂:

1. 火焰分光光度增量法测定锂····· 198
2. 离子交换分离, 火焰光度法测定锂····· 203

### 钠:

1. 醋酸铀酰法测定钠····· 32
2. 差减法计算钠····· 281

### 钾:

1. 亚硝酸钴钠法测定钾····· 34
2. 四苯硼化钠法测定钾····· 36
3. 火焰分光光度法测定钾····· 208

### 铷和铯:

1. 四苯硼化物富集, 火焰分光光度法测定铷和铯·· 212
2. 磷钼酸铵柱上分离, 火焰分光光度法测定铷和铯····· 217

### 铜:

1. 双硫脲法测定微量铜····· 93

### 铍:

1. 铍试剂II法测定微量铍····· 96

### 镁:

1. 磷酸盐法测定镁····· 38
2. EDTA法测定钙、镁总量····· 52
3. 原子吸收分光光度法测定镁····· 226

### 钙:

1. 草酸盐法测定钙····· 40
2. EDTA法测定钙····· 56

3. 原子吸收分光光度法测定钙·····	232
<b>铈:</b>	
1. 原子吸收分光光度法测定铈·····	239
<b>钡:</b>	
1. 铬酸盐共沉淀, 火焰分光光度法测定钡·····	249
<b>锌:</b>	
1. 双硫脲法测定微量锌·····	100
<b>硼:</b>	
1. 甘露醇法测定硼·····	59
2. 胭脂红光度法测定微量硼·····	103
<b>铝:</b>	
1. 二甲酚橙法测定微量铝·····	106
<b>碳:</b>	
1. 碱度——碳酸根和碳酸氢根的测定·····	67
<b>硅:</b>	
1. 硅钼蓝法测定微量硅·····	110
<b>铅:</b>	
1. 双硫脲法测定微量铅·····	114
<b>氮:</b>	
1. 甲醛法测定铵·····	61
2. 奈氏试剂法测定铵·····	118
3. $\alpha$ -糠偶酰二肟法测定微量硝酸根·····	121
4. 对氨基苯磺酸, $\alpha$ -萘胺法测定微量亚硝酸根·····	125
<b>磷:</b>	
1. 磷钼蓝法测定微量磷酸根·····	129
<b>砷:</b>	
1. 砷钼蓝法测定微量砷·····	131
<b>硫:</b>	
1. 硫酸钡法测定硫酸根·····	42
2. EDTA 法测定硫酸根·····	63

3. 铬酸钡碘量法测定硫酸根·····	65
4. 硫酸钡浊度法测定硫酸根·····	134
<b>硒:</b>	
1. 邻苯二胺法测定微量硒·····	136
<b>钼:</b>	
1. 结晶紫法测定微量钼·····	139
<b>氟:</b>	
1. 蒸馏分离-茜素红 S 法测定微量氟·····	142
2. 吸附分离-茜素红 S 法测定微量氟·····	146
<b>氯:</b>	
1. 银量法测定氯·····	69
2. 汞量法测定氯·····	72
<b>溴:</b>	
1. 次氯酸盐法测定溴、碘总量·····	74
2. 萤光素法测定微量溴·····	149
<b>碘:</b>	
1. 溴水法测定碘·····	77
2. 催化法测定微量碘·····	79
3. 淀粉法测定微量碘·····	152
4. 催化法测定微量碘·····	154
<b>锰:</b>	
1. 过硫酸盐氧化法测定微量锰·····	158
<b>铁:</b>	
1. 硫氰酸盐法测定铁·····	161
2. 邻-啡绕咪法测定铁·····	163
<b>钴:</b>	
1. 亚硝基-R 盐法测定微量钴·····	166
<b>镍:</b>	
1. 丁二肟法测定微量镍·····	170

**钍:**

1. 偶氮胂 III 法测定微量钍 ..... 172

**铀:**

1. 偶氮胂 III 法测定微量铀 ..... 177

**其他:**

1. 卤水中微量元素的化学光谱测定法 ..... 263

# 第一章 盐卤定量分析概论

## § 1-1 盐湖卤水和地下卤水<sup>[1-3]</sup>

水是地球上分布最广泛的物质之一，地球表面约三分之二以上的面积被水所覆盖。

水是一种很好的溶剂，它总是在其运动的过程中，溶解着这样和那样的物质，因此，在天然状态下，纯水 ( $H_2O$ ) 是不存在的。

除地球表面大面积被水所覆盖外，地球内部也处处埋藏着水，所有这些通称为天然水。

随着科学研究工作的发展，化学工作者在天然水中发现有六十种以上的化学元素。因此，天然水是一种十分复杂的溶液。

### I. 天然水的分类:

由于天然水的运动过程及其存在的自然环境的差异，溶解于天然水中物质的种类和数量也有很大的不同。为了研究工作的需要，人们依据天然水溶解的各种物质的总量(矿化度)的大小，概括地将其分成三个大类:

(1) 淡水类: 溶解物质的总量小于或等于 0.1%。

(2) 半咸水类: 溶解物质的总量在 0.1—3.5% 之间。

(3) 咸水类: 溶解物质的总量大于 3.5%。

咸水和卤水属于天然水分类中的咸水类，它包括那些矿化度大于 3.5% 的海洋海湾水，盐湖表面、晶间和淤泥水，以及埋藏于地球深部的地下卤水和含油地质构造中高矿化度的油田水。这些卤水的矿化度有的高达 30% 以上，实际上构成了天然盐矿。

### II. 地表卤水:

地表卤水，即处于地球表面或离表面不深的晶间和淤泥中的

水。地表卤水的形成主要决定于自然地理条件和气候特点。在气候干燥的闭塞湖盆环境中,随着湖水的不断蒸发浓缩,各种盐类的结晶和沉积,往往形成盐湖并伴随着极其大量的含盐饱和卤水。

地表卤水一般含有高浓度的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  和  $\text{Cl}^-$  等离子,同时有相当浓度的  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^-$  和  $\text{Br}^-$  等离子。在干燥的气候条件下,卤水的蒸发浓缩,可能结晶析出的盐类有:

- 石膏—— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 天然碱—— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 水碱—— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- 食盐—— $\text{NaCl}$ ,
- 芒硝—— $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,
- 无水芒硝—— $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
- 泻痢盐—— $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- 六水泻盐—— $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 光卤石—— $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 钾食盐—— $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ ,
- 钾盐镁矾—— $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- 水氯镁石—— $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,……等。

随着蒸发浓缩和析出盐类,卤水的化学成分亦发生剧烈的变化。在通常情况下,卤水水化学类型顺次由碳酸盐类型逐步向硫酸盐类型和氯化物类型演变。

### III. 地下卤水:

地下卤水,即处于地层深部包括那些与古生盐矿有关的卤水和晶间卤水,以及和含油地质构造有关的高矿化度的油田水。这些卤水由于埋藏较深,具有高度封闭性特点,其形成主要决定于自身的运动过程和四周围岩石的特性。

地下卤水的化学成分和地表卤水有共性的一面,即一般也含有高浓度的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  和  $\text{Cl}^-$  等离子,但也有其明显的内在特征:

(1) 脱硫作用引起卤水化学成分的变化。

(2) 某些稀散元素和有机物质的富集。

脱硫作用发生于地下卤水化学成分与四周围岩石成分之间的离子交代作用,使卤水中  $\text{SO}_4^-$  离子浓度显著减少,卤水一般则由硫酸盐类型演变为碳酸盐或氯化物类型。随着脱硫作用的发生,卤水中碱土金属离子如  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  等含量可能增高。

稀散元素富集主要表现为硼,溴,碘,铷,铯等元素在地下卤水中一般比地表卤水具有更高的浓度。如油田水中一般含有较高量的碘、溴和硼,这种特点不仅被作为石油勘探中构成岩层含油的重要标志,同时也是制碘,溴,硼工业的重要原料。

有机物质在地下卤水中的分布和含量很复杂,这种特点在油田水中最明显。

## § 1-2 卤水的化学分类<sup>[4]</sup>

同地球上所有的天然矿化水一样,按照化学成分可将卤水分为三类:碳酸盐类型,硫酸盐类型,氯化物类型。这种分类方法取决于卤水中主要阴离子  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  和主要阳离子  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  和  $\text{Na}^+$  的相互组合以及所组合的盐的溶解度。

定性试验很容易粗略地确定卤水所属的类型。例如:碳酸盐类型的卤水,仅可能含有小量,甚至是痕量的  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{Mg}^{++}$ ,而且应该有高浓度的  $\text{CO}_3^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子,同时也可能有  $\text{SO}_4^-$  和  $\text{Cl}^-$  离子,多半含有较高量的硼。硫酸盐类型的卤水不仅应含有高浓度的  $\text{SO}_4^-$ ,而且只含有小量的  $\text{Ca}^{++}$  离子等。

卤水化学类型的从属主要决定于卤水本身的化学平衡体系和特征系数。

### I. 碳酸盐类型卤水:

卤水含盐的化学成分:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和痕量的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ 。

卤水的化学平衡体系:





特征系数:

$$K_I = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

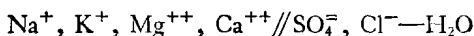
定性反应:

- (1) 卤水具有明显的碱性反应,
- (2) 卤水加入盐酸时剧烈起泡,
- (3) 加入氯化镁或硫酸镁时生成白色凝胶状沉淀,
- (4) 加入氯化钡时,析出白色沉淀,沉淀用盐酸处理时剧烈起泡。

## II. 硫酸盐类型卤水:

卤水含盐的化学成分:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  和  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。

卤水的化学平衡体系:



特征系数:

$$K'_{II} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}, \quad K''_{II} = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$$

定性反应:

- (1) 卤水仅在用蒸馏水稀释后,加入酚酞才呈红色。
- (2) 卤水加入盐酸时不起泡。
- (3) 加硫酸镁后不发生(或微弱)反应生成凝胶。
- (4) 卤水用盐酸酸化后,加氯化钡时生成极多的白色沉淀。

硫酸盐类型卤水按其化学成分的变化又可分为两个亚类:硫酸钠型亚类和硫酸镁型亚类。

1. 硫酸钠型亚类: 卤水含盐的化学成分:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  和  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。

特征系数:

$$K'_{II} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}$$