

天然水現代化学分析法

(文集)

科学出版社

天然水現代化学分析法

(文集)

刘 崇 志 譯

科学出版社

1962

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

1955

內容簡介

本文集分別敘述了以使用新試劑,指示劑,离子交換劑以及物理化学法为基础的天然水現代分析法,編入了水中主要离子(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-)的測定方法。在所述方法中最主要的是使用新有机試劑——特丽隆 B 的絡合滴定法。

天然水現代化学分析法

(文集)

刘崇志 譯

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 3 月第一版

1962 年 3 月第一次印刷

(京) 0001—6,000

书号: 2480 字数: 62,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 2 1/2

定价: 0.39 元

原書編者的話

近十年来,在分析化学領域中的特点是新的优越的物理化学法对于分析的意义与日俱增。色譜法、电位滴定法、光电比色法、光譜法的成就,新有机指示剂的应用及許多其他成就,为加快分析速度和提高化学分析准确度开辟了广泛的途径。

上述方法对于天然水的分析也具有愈来愈大的意义。除古典化学法外,开始有了基于快速而准确的現代方法的水的新分析法。水的古典分析法由于不可能避免“干殘渣”、“硅渣”、“倍半氧化物”的測定以及其他費事的重量測定而显得陈旧了。

水的化学分析(測定在自然界中溶解于水的全部离子絡合物和气体絡合物)原理的叙述不包括在本文集課題之內。本文集只讲述苏联科学院水化学研究所近二、三年内开始应用的一些新方法,但是这些新方法在水化学研究中其他研究所和試驗室大部分尚未广泛采用。因此,本文集的宗旨就是普及以使用新試剂、指示剂、离子交换剂以及物理化学法为基础的天然水現代分析法。

文集內主要編入水中主要离子(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-)的測定。

所述方法中最主要的是基于使用新有机試剂——特丽隆B——的絡合滴定法,特丽隆B和鈣、鎂离子形成极稳定的絡合物。本文集中測定水的硬度、測定鈣离子和硫酸根离子含量的文章便与此法有关。必須指出,測定鈣和鎂离子的新方法經多年研究后,才在分析实践中采用測定鈣和鈣鎂总量(硬度)的特丽隆滴定法。

制定硫酸根离子含量的測定法为分析水的困难問題之一,目前已有数十种改良方法。由于使用了特丽隆,本文集提出一种測定硫酸根离子的方法,此法比許多其他方法为优。

为了微量分析,文集中介紹測定鈣离子含量的草酸盐酸量滴

定法,此法尤适于测定微量钙离子。

在所列的测定钠(用乙酸双氧铈铈)和镁(用钛黄)的方法中检验并确定了测定条件,这些方法能成功地用于微量分析和半微量分析。

文集中提出两种测定氯离子的方法:电位滴定法和用均二苯基卡巴腈作指示剂的汞量滴定法,前法灵敏度极高,甚至能测定每升百分之几毫克的 Cl^- 。后法能成功地代替周知的银量滴定法,如果在乙醇介质中滴定,即便溶液中氯离子含量很小也能得出良好的结果。

显然,分析水时基于离子交换反应的方法用途很广,“测定水的总矿化离子交换剂的应用”一文中介绍了此法。和其他一般的容量法比较,使用离子交换剂能迅速完成分析(测定六种主要离子)。色谱分析这一专题若进一步加以研究会给水的分析开闢一条新的途径。

文集中编入水碱度的测定一方面是为了全面分析最主要的离子,另一方面是为了提出改良此法(在 pH 值 5.3 下测定碱度值)的问题。

氢离子浓度 (pH) 的测定一文详述测定技术和所需仪器的制法,这是一种最适用最准确测定水的 pH 方法。

除上述测定水组成中最主要离子的方法外,文集中还编入测定微量元素的现代方法,这些方法已为水化学研究所所赞同。它们是溴、碘、氟离子、溴和砷化合物含量的测定法,从而可以准确地定量测定天然水中所含的这些微量元素的最小浓度。测定砷的方法准确度稍小,但是所介绍的改良法为现有测定砷离子方法中最灵敏的方法。

上述测定主要离子的方法(钙离子和水碱度的测定除外)均在研究所方法试验室中在 П. А. Крюков 的领导和直接参加下加以改进和校验。其他方法,包括微量元素的测定法,在研究所其他试验室中进行了整理和校验。

此外,文集中还叙述两个方法——“测定水总矿化电导测量法

的应用”和“使用离子交换反应溴和碘离子浓度的测定”，这两个方法在研究所内尚未使用，是研究所請其他部門的专家介紹出来的。第一篇文章为 Н. И. Воробьев (Саратов) 多年工作的成果，指出使用电导法为达到水分析最大准确度的途径。这篇著作对于多次試图确定水的电导率和矿化值之間为直綫关系的一些作者是一个警告，正象 Воробьев 所指出的，水的电导率和矿化值之間的关系极为复杂。第二篇著作对于改进用交换反应富集天然水中溴碘（这两种离子和吸附在硅藻土上的相应銀化合物进行交换反应）的方法很有裨益。作者指出的灵敏度还不够高，显然，还有希望提高灵敏度。

按文章的性質来看，本文集适于熟悉基本分析操作的見习分析人員閱讀。

如以后所計劃的那樣，本文集为准备出版含各种杂质的天然水全分析大型綜合材料的先声，綜合材料打算在广大水化学研究团体参加下編輯出版。

О. А. Алекин

目 录

原书編者的話.....	(iv)
pH 值的測定(用玻璃电极).....	П. А. Крюков (1)
鈉的乙酸双氧鉍鋅法測定.....	
..... П. А. Крюков 和 В. Э. Горемыкин (6)	
鈣和鎂总量的特丽隆滴定法測定.....	
..... П. А. Крюков 和 Н. П. Цыба (10)	
鈣的特丽隆滴定法測定.....	Н. Г. Фесенко (14)
測定鈣的草酸盐釆量滴定法.....	П. А. Крюков (18)
用鈦黃測定鎂的比色法.....	
..... П. А. Крюков 和 Л. И. Номикос (20)	
氯离子的电位滴定測定.....	П. А. Крюков (24)
測定氯离子浓度的汞量滴定法.....	
..... П. А. Крюков 和 Л. И. Номикос (27)	
SO ₄ ²⁻ 离子浓度的特丽隆滴定法測定.....	
..... П. А. Крюков 和 Л. И. Номикос (29)	
碱度的測定.....	О. А. Алекин (32)
測定水的总矿化离子交换剂的应用.....	
..... П. А. Крюков 和 Г. П. Проценко (35)	
測定水的总矿化电导测量法的应用.....	Н. И. Воробьев (40)
天然水中硼的測定法.....	Г. С. Коновалов (47)
天然水中溴和碘离子的測定.....	И. А. Гончарова (53)
基于离子交换法溴和碘离子浓度的測定.....	В. Л. Хухия (59)
測定氟离子的鈦茜素比色法.....	А. А. Зенин (68)
測定水中砷的色斑过滤法.....	В. Я. Еременко (71)

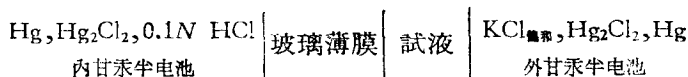
pH 值的測定(用玻璃电极)

П. А. Крюков

測量天然水的 pH 值最准确最通用的方法为基于使用玻璃电极的方法。

玻璃电极為特制的电极玻璃薄膜 (72% SiO_2 , 22% Na_2O , 6% CaO), 薄膜的一面接触一定氫离子浓度的溶液, 另一面接触試液。薄膜和两种溶液的相界上产生电位差, 电位差取决于相应溶液中氫离子活度。

为了測量, 制备下列電池:



電池電動勢與試液的 pH 值呈直線关系, 因为接触薄膜的一面的溶液保持不變。

緩 冲 溶 液

測量試液的 pH 之前, 必須根据緩冲溶液校准玻璃电极。推荐下列溶液作校准溶液:

1) pH = 4.01 的 0.05M 邻苯二酸鉀溶液 (10.13 克 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 溶于 1 升水)。再結晶市售邻苯二酸鉀, 在 105°C 下干燥 1 小时。

2) pH = 6.86 的 0.025M 磷酸二氫鉀溶液和 0.025M 磷酸氫二鈉溶液 (3.404 克 KH_2PO_4 和 3.549 克 Na_2HPO_4 溶于 1 升水)。再結晶两种盐, 并在 130°C 下干燥 2 小时。

3) pH = 9.18 的 0.01M 硼砂溶液 (3.84 克 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 升水)。两次結晶的盐在保干器 (在散状溴化鈉上面) 中干燥

至恆重。

上述 pH 值为 25°C 时的。其他温度下的 pH 值列于表 1。

表 1 某些缓冲溶液的 pH 值与温度的关系

温 度, °C	0.05MKHC ₈ H ₄ O ₄	0.025MKH ₂ PO ₄ 0.025MNa ₂ HPO ₄	0.01MNa ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
5	4.01	6.95	9.38
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.27
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10

缓冲溶液应贮存在密闭的涂有石蜡的暗色瓶中, 因为溶液中微生物的滋长使溶液逐渐腐坏。加入一滴汞能延长缓冲溶液的贮存期限, 但是在这种情况下建议每三个月更换溶液一次。

仪 器

1) 玻璃电极。玻璃电极一般为在非电极玻璃管(颈口)端吹出的特殊电极玻璃球。

玻璃电极制作操作如图 1 所示。拉长并截断直径 5—6 毫米的 БД-1 (“Светлан” 厂的重晶石玻璃) 玻璃管。从电极玻璃拔出直径 1—2 毫米的小棒, 将一滴玻璃熔合到颈口拉长的一端, 从这

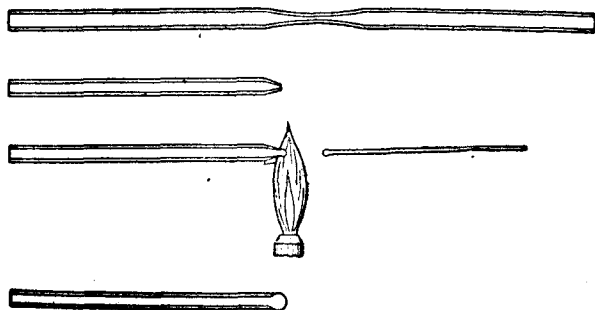


图 1 玻璃电极制做示意图

一滴中吹出直径約 6 毫米的球。頸口玻璃和球玻璃之間应当保持鮮明的界限。电极的頸口涂上一层石蜡或蜡,最好涂用把 10% 蓖麻油加到熔化的虫胶中制出的涂料。

往玻璃电极中注入 0.1N 盐酸,往盐酸中沉入內甘汞半电池。装好的玻璃电极如图 2 所示。

內甘汞半电池是一个小管(图2),管的狹窄部分焊有鉑絲。按翻置状态装填甘汞半电池。先往管中放入一滴汞使汞包上鉑絲,然后用长玻璃管注入甘汞的 0.1N 盐酸悬浮液,汞和汞上面甘汞层的空間塞滿脫脂棉塞(用同样的甘汞 0.1N 盐酸悬浮液湿润)。

2) 外甘汞半电池。

在外甘汞半电池(图 3)中用飽和氯化鉀溶液(与甘汞相等)作电解液。如上述装填甘汞半电池的內管,装入汞、甘汞的飽和氯化鉀溶液悬浮液和浸以此悬浮液的棉花。装有飽和氯化鉀溶液的半电池插入外管内,外管下端焊有細石棉絲,經石棉絲进行电解連接。

玻璃电极和甘汞电极装在架上或盛試液容器的

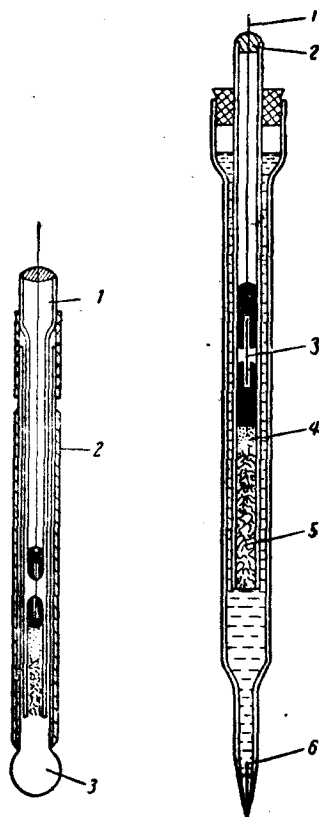


图 2 玻璃电极
1——內甘汞半电池
(見图3); 2——涂
料; 3——电极玻
璃球。

图 3 外甘汞半电池
1——鋼絲; 2——涂
料; 3——鉑絲; 4——
含氯化鉀的甘汞膏;
5——用飽和氯化鉀
溶液浸湿的棉花;
6——石棉絲。

塞中。

玻璃电极浸在蒸馏水中保存，甘汞半电池浸在氯化钾饱和溶液内保存。

3) 电位计。用玻璃电极测量 pH 时需要带电子管放大器的电位计。可以使用 ЛП-5 型“Москип”电子管式电位计或 П-4、ППТВ-1 及其他带辅助放大器的电位计。

4) 放大器。最简单电子管式放大器的电路图绘于图 4，这种放大器可以由任何无线电技师或无线电爱好者制做。放大器使用 6Ж1Ж 花生管。

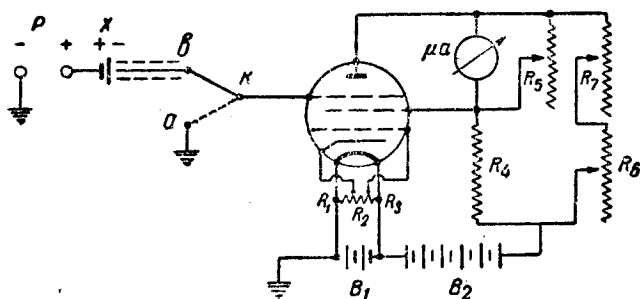


图 4 放大器电路图

$R_1 = 250$ 欧姆； $R_2 = 100$ 欧姆； $R_3 = 50$ 欧姆； $R_4 = 1000$ 欧姆；
 $R_5 = 5000$ 欧姆； $R_6 = 500$ 欧姆； $R_7 = 10000$ 欧姆； B_1 ——4.5 伏；
 B_2 ——9 伏； P ——电位计接线柱； a 和 e ——放大器接线柱；
 μA ——毫安计(检流计)，灵敏度 0.1——0.5 微安； K ——转换开关；
 X ——试验电池。

制做放大器的基本要求是绝缘良好，玻璃电极和电子管控制栅极之间的电路屏蔽良好。借助自制的卡箍或塞孔将电子管固定在高频绝缘瓷料底盘上，勿使电子管接头和任何地方接触。用瓷波段开关或“Джека”型转换开关作转换开关 K 。使用后者应当改进一下接触板之间的绝缘；将固定接触板（有撑松的固定螺钉）的地方浸到熔化的石蜡中即可。转换开关至玻璃电极的导线应当仔细绝缘和屏蔽。为此目的最好使用高频电缆（一般用电视接收机天线）。仪器装在金属底盘上。相当地的各点应当用一根铜导线彼此连接。

- 5) 蓄電池或干電池。
- 6) 標準電池(惠斯頓電池)。
- 7) 零點檢流計。

測 定 程 序

玻璃電極連上放大器(經轉換開關加到電子管的控制柵極)的輸入接綫柱。甘汞半電池接電位計接綫柱 $+X$,電位計接綫柱 $-X$ 和放大器地綫連接。地綫可以和自來水管連接,但是在大多數情況下裝置不需要地綫。

先用一般方法補償標準電池和電位計。按接入電位計電路中的檢流計確定補償位置。相應地換接檢流計時,在電位計電路(補償標準電池時)和放大器電路(補償試驗電池時)中可以使用一架檢流計。在這種情況下檢流計換接為放大器時如不註電位計電路斷路,則要和檢流計接綫柱並聯接上一個固定電阻(約100000歐)。

補償標準電池後電位計換接至相當於測量試驗電池的位置;按壓接通電位計傍路的按鈕並固定在接通位置。

測量前放大器應調至“零位”。接通放大器電源前,開關 K 應放在位置“a”(柵極接地),使檢流計分路的電阻 R_5 應當引出。然後接通放大器電源,經數分鐘燈被燒熱後逐漸引入分路的電阻,同時用變阻器 R_6 和 R_7 使檢流計指針至零位。每次測量都要檢查零位,必要時重新調整。

為了測量玻璃電極電池的電動勢,根據緩沖溶液校準或試驗試液時開關 K 均定在位置“b”,在電位計上選擇檢流計指針定在零時的電動勢。

根據緩沖溶液校準玻璃電極時,玻璃電極球和甘汞半電池端放入緩沖溶液(注在容積50毫升的燒杯內)。測量新溶液的pH時,電極和甘汞半電池每次都用蒸餾水沖洗並用濾紙擦干。

根據三種緩沖溶液校準玻璃電極的結果繪在坐標紙上。最方便的比例尺:1毫伏 = 1毫米及 $0.02\text{pH} = 1$ 毫米。直綫關係的偏差不應超過1毫伏,而且校準曲綫的斜度每單位pH應當為54—

60 毫伏。

如果未得出这种关系,那么就应当更换电极。必須在同于測量試液的溫度下在測量的当天校准玻璃电极。

盛有試水的电池电动势的測量同于校准玻璃电极时的操作。借助校准曲綫根据測出的电动势值求出未知的 pH 值。

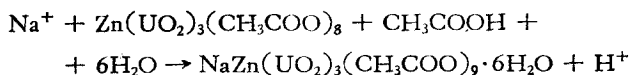
参 考 文 献

- [1] В. А. Пчелин. Измерение активности водородных ионов стеклянным электродом, Гизлегпром, М.—Л., 1941.
- [2] П. А. Крюков. Сб. Современные методы исследования физико-химических свойств почв, 4, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1947.
- [3] П. А. Крюков и В. Г. Сочеванов. Гидрохимические материалы, 22, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 96.

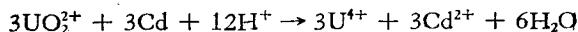
鈉的乙酸双氧鈾鋅法測定

П. А. Крюков 和 В. Э. Горемыкин

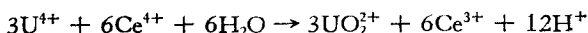
此法原理为以三元盐——乙酸双氧鈾鋅鈉——形式沉淀鈉:



随后用金属鋇將双氧鈾还原成四价状态:



然后用四价鈾的硫酸盐滴定溶液將四价鈾氧化成六价:



在氧化还原指示剂——苯基氨基-对苯甲酸钠——存在下进行氧化。

叙述的改良方法可以用于測定 1—100 毫克当量/升溶液中的鈉,誤差不超过 1%。水中有鈣、鎂和氨存在不干扰測定。当鈉含量超过鈉含量 9 倍时便有干扰。

試 剂

1. 沉淀剂——乙酸双氧铀锌溶液.

溶液A: 75克乙酸双氧铀—— $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于400毫升水,加入13毫升冰乙酸. 溶液B: 350克乙酸锌—— $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于400毫升水,加入10毫升冰乙酸. 加热两溶液至盐溶解,然后在热时混合.

试剂应被乙酸双氧铀锌饱和. 制好经数日后再使用. 直接使用试剂前摇荡,并经密滤纸过滤.

2. 冰乙酸. 酸用三盐——乙酸双氧铀锌钠——饱和. 直接使用. 使用前摇荡,并经密滤纸过滤.

3. 5%硫酸铁 2N H_2SO_4 溶液. 往溶液中加入 KMnO_4 溶液使保持玫瑰色. 然后煮沸破坏过量的 KMnO_4 .

4. 0.01N 硫酸铈 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液(4.04克 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于1升酸). 硫酸铈的滴定度用 Mohr 盐(六水合硫酸亚铁铵)滴定标定.

5. 2N 硫酸溶液.

6. 金属镉, 细粒状, 用铂阴极和镉阳极电解饱和硫酸镉溶液制取. 往200毫升饱和 CdSO_4 溶液中加入2—3毫升浓 H_2SO_4 . 在电流密度1, 平方厘米阳极表面约100毫安下进行电解. 用四伏蓄电池作电源. 电解时金属镉呈针状结晶在阴极上沉积, 结晶向阳极方向生长, 能导致短路. 因此经一定时间便从电解槽中去掉镉. 用倾析法洗涤制出的镉, 保存在水的下面.

7. 苯基氨基-对苯甲酸钠. 0.2克苯基氨基-对苯甲酸和0.06克苏打溶于200毫升蒸馏水.

仪 器

1. 沉淀皿——容积15—30毫升的瓷皿或化学稳定玻璃皿.

2. 带4号过滤玻璃板的漏斗(“友好山”厂)——直径2.5厘米, 上面宽部达4厘米. 漏斗插在容积100—150毫升的吸滤瓶中

(图 1)。

3. 錳还原器——带 2 号过滤板 (图 2) 或玻璃棉塞的玻璃管, 管中装入电解錳至膨大处, 用玻璃棒稍捣实。錳还原器象过滤漏斗那样也在吸滤瓶上。还原器不工作时装满水保存。

4. 带活塞的滴定管——容积 10—25 毫升的滴定管和容积 2 毫升的微量滴定管。带风动调节器 (由玻璃注射器做成) 的微量滴定管图绘于图 3。

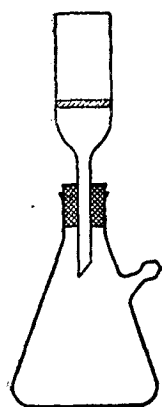


图 1 过滤漏斗和过滤瓶



图 2 錳还原器

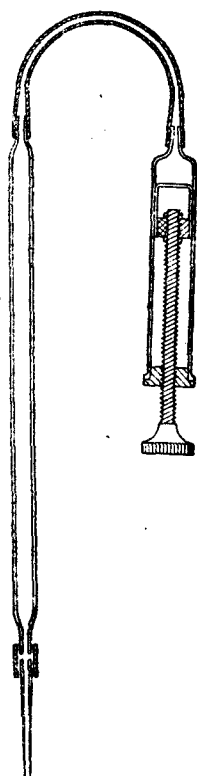


图 3 带风动调节器的微量滴定管

测 定 程 序

分析水时建議最后测定鈉, 以便按阴离子总量和 Ca^{2+} , Mg^{2+}

总量之差预先估计溶液中 Na^+ 含量。

可以按照表 1 选择分析所需的水量。

钠离子浓度大时可以取用蒸馏水稀释的试样的整分部分进行分析。如果用容积 2 毫升的微量滴定管，那么所要分析的量可以减少到试样中含 0.1 毫克 Na^+ 。

放入沉淀皿中的试样在水浴或空气浴中蒸发干。为了以后加入沉淀试剂时沉淀试剂不被测定取用的

表 1 推荐的分析用试样的体积与水中钠离子浓度的关系

Na^+ 离子的浓度 毫克当量/升	试样体积 毫升
1—3	10
3—5	5
5—15	2
15—30	1
30—60	0.5

水稀释才进行蒸发。然后往器皿中加入 5 毫升沉淀试剂，用小玻璃棒轻擦皿壁，以便结晶，盖上表玻璃，在盖严的干燥器内或钟形玻璃罩下静置 1 小时。此后用带玻璃过滤板的漏斗（装在吸滤瓶上）过滤母液。用被乙酸双氧钍铈钠饱和的冰乙酸洗涤沉淀和器皿 5—6 次（每次用 2 毫升），勿使全部沉淀移入漏斗。由于乙酸双氧钍铈钠在冰乙酸中的溶解度很小，留在皿中和滤纸上的乙酸双氧钍铈钠的量及残留的洗液实际上没有影响。然后将漏斗连上还原器，在还原器下面放有接收容器，将器皿中和漏斗中的沉淀溶于 10 毫升 $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ ，在慢慢吸滤下分份加入 H_2SO_4 。

为了使双氧钍完全还原，必须使溶液以每分钟 15—20 滴的速度流经还原器。此后用 10 毫升蒸馏水同法洗涤器皿、漏斗和还原器。

往还原的溶液中加入 2 毫升 5% 硫酸铁溶液，经溶液通入空气 15 分钟以氧化于还原时可能形成的三价钍。在苯基氨基-对苯甲酸钠指示剂存在下一面不停地吹洗一面用硫酸铈溶液滴定至浅玫瑰色。

结果的计算

钠含量按下式计算：

$$x = 1/6a \cdot N \cdot \frac{1000}{v}$$

式中 x —— Na^+ 含量,毫克当量/升;

N 和 a ——滴定所用的硫酸铈溶液的当量浓度和毫升数;

v ——分析取用的水的体积,毫升。

参 考 文 献

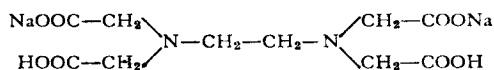
[1] П. А. Крюков и Е. Д. Коларова. Почвоведение, № 12, 1933.

[2] П. Кирк. Количественный ультрамикрoанализ. ИЛ, М., 1952.

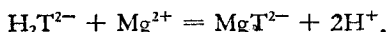
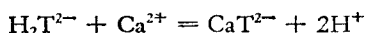
鈣和鎂总量的特丽隆滴定測定

П. А. Крюков 和 Н. П. Цыба

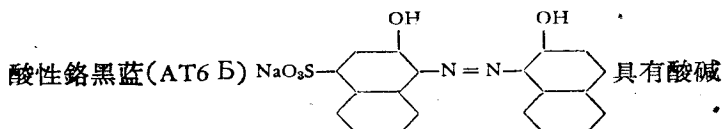
鈣和鎂总含量(硬度)的測定基于使用特丽隆 B——乙二胺四乙酸二鈉盐



(縮写 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$), 特丽隆 B 在碱性介质中和 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子按下列方程式形成絡合物



在酸性铬黑蓝指示剂存在下用特丽隆 B 溶液滴定待测溶液进行测定, 酸性铬黑蓝和 Mg^{2+} 离子形成有色化合物, 在絡合物中先化合 Ca^{2+} 离子, 再化合 Mg^{2+} 离子。



指示剂特性:

