

高等学校教学用书

分析化学及地下水分析

北京地质学院化学教研室 等编



中国工业出版社

高等学校教学用书



分析化学及地下水分析

北京地質学院化学教研室

長春地質学院化学教研室

北京石油学院分析化学教研室

成都地質学院化学教研室

合編

中国工业出版社

本書是按高等学校石油地質、水文地質及工程地質等类型專業的要求編写的。可作为以上有关类型專業的分析化学教材，也可供各有关生产單位及科学研究單位的分析工作人員参考。

本書包括定性分析、定量分析及地下水分析兩部分，主要是在加强基础理論的原則上联系实际。在定性分析中主要采用分別分析进行矿物的化学鑑定，定量分析中則以地下水中化学成分的分析为主，并对地下水的化学成分、水分析結果的整理和审查，以及有关的水的化学分类法等作了一般的介紹。

分析化学及地下水分析

北京地質学院化学教研室
長春地質学院化学教研室
北京石油学院分析化学教研室
成都地質学院化学教研室

合編

中国工業出版社出版（北京修頓閣路10号）
（北京市書刊出版事業許可証出字第110号）

北京市印刷一厂印刷

新华書店科技發行所發行·各地新华書店經售

开本 850×1168 1/32 ·印張 8 1/2 ·字數 222,000

1961年8月北京第一版 1961年8月北京第一次印刷

印數 0001—883 定价 (10-6) 1.25 元

統一書号：15165·128 (石油·87)

前 言

本書是按照高等学校石油地質、水文地質及工程地質等專業对分析化学的基本要求由北京地質学院、長春地質学院、成都地質学院三校的化学教研室和北京石油学院分析化学教研室合編的教材。根据几年来教学实践的初步經驗并結合实际的要求，在原有講义的基础上进行了刪改补充。

本書內容主要分定性分析及定量分析（水分析）兩部分。在定性分析中，選擇了一般常見的或在地質專業生产实际中比較重要的28个离子进行鑑定，同时根据野外地質工作的特点，沒有采用硫化氫系統而采用了快速、簡便的分別分析方法，先學習試液中之离子鑑定，然后进行矿物鑑定。在鑑定中注意結合分离方法，巩固和运用無机化学中的基本理論，培养同学独立工作能力。在定量分析中，以分析方法为系統，結合地下水分析的要求，加强理論，將应用較少的重量分析法作了必要的刪減，对日益發展的比色分析及絡合滴定作了較詳細的講述。同时对应用日益广泛的光譜分析和極譜分析也作了必要的理論介紹。此外，对地下水的化学成份、取样、水分析結果的整理、水的化学分类等进行了簡單介紹，使同学对地下水分析的內容和意义有比較完全的了解，为學習專業知識打下必要的基础。

在水分析实验中安排了20个重要項目，除了水分析中主要的几項如：硷度、氯离子、硬度、鈣离子、鎂离子、硫酸根、pH值等的測定外，对石油地質專業也安排了可作为含油标志的硫化氫、碘离子、溴离子、硼酸根离子、环烷酸等的測定，对水文地質及工程地質專業則安排了銨离子、鉄离子、銅离子、耗氧量、硫化氫、侵蝕性二氧化碳、游离二氧化碳、溶解氧等的測定，此外，有一部分比較次要的实验，則用小字印出，各校可結合具体情况对以上内容进行选择。

本書是按90学时进行安排的，我們建議按定性30学时，定量60学时的比例分配；其中可用 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{2}{3}$ 的时间作为課堂講授时数。本教材中附有習題，可按講課内容及所选实验挑选，附录中并列出了主要参考書。

为了能够赶上下学期使用，在兩周之內匆忙中完成这本书的編写，更限于我們的思想水平和業務水平，缺点和錯誤在所难免，因此迫切希望讀者提出宝贵的意見并指正。

本書是由北京地質学院化学教研室江得爱、庄文华，長春地質学院化学教研室張良彩，北京石油学院分析化学教研室張履芳、万蘊英、董松琦，成都地質学院化学教研室樊邦棠等同志編写，并由北京石油学院分析化学教研室唐偉英、孙怀琳，政治理論教研室李茂芸，北京地質学院化学教研室李鵬九、張永巽等同志作了审閱。

北京地質学院化学教研室
長春地質学院化学教研室
北京石油学院分析化学教研室
成都地質学院化学教研室

1961年4月28日

目 录

前言

緒 論

第1节	分析化学的任务及其重要性	9
第2节	分析化学的方法	10
第3节	我国分析化学發展的情况	11

第一篇 定性分析

第一章	定性分析概論	13
第1节	定性分析的方法	13
第2节	分析反应的特征和进行的条件	14
第3节	反应的灵敏度和特效性	16
第4节	分別分析和系統分析	19
第5节	定性分析常用仪器和操作技术	20
第6节	試剂	25
第二章	定性分析的有关理論及其应用	27
第1节	弱电解質的电离平衡及其应用	27
第2节	难溶电解質的电离平衡及其应用	29
第3节	絡合物及其应用	35
第4节	有机試剂及其应用	37
第5节	氧化还原反应及其应用	40
第6节	氯化物、碳酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、硫化物	44
第7节	阳离子混合物的分离	54
第8节	矿样的分解	56
第三章	离子的鑑定反应和几种矿石的定性分析	60
第1节	离子的鑑定反应	61
3-1	鈉	61
3-2	鉀	62
3-3	銨	64

3-4 鎂	65
3-5 鈣	67
3-6 錫	70
3-7 銅	71
3-8 鋁	73
3-9 鉛	75
3-10 錳	76
3-11 銀	78
3-12 鋅	80
3-13 錳	82
3-14 鐵	84
3-15 鈷	86
3-16 鎳	89
3-17 鈳	90
3-18 硼	92
3-19 碳酸根	95
3-20 硅	95
3-21 硝酸根	96
3-22 磷	97
3-23 硫	99
3-24 硫酸根	101
3-25 氟	102
3-26 氯	104
3-27 溴	105
3-28 碘	106
第2节 几种矿石的定性分析	107
定性分析习题	

第二篇 定量分析及地下水分析

第四章 定量分析概論	112
第1节 定量分析的目的和任务	112
第2节 重量分析法概述	112

第3节 容量分析	114
第4节 定量分析常用的仪器	122
第5节 定量分析的准确度和精密度	128
第五章 地下水分析概論	131
第1节 地下水分析的意义	131
第2节 地下水的物理性質和化学成分概述	132
实验一 物理性質的描述	133
第3节 水的分析形式及分析結果的表示方法	140
第4节 水样的采取和保存	142
第六章 地下水中化学成份的测定方法	143
第1节 中和法	143
实验二 碱度的测定	153
实验三 游离二氧化碳的测定	159
实验四 侵蚀性二氧化碳的测定	163
实验五 硫酸根的测定	165
实验六 硼的测定	166
第2节 沉淀法	168
实验七 氟离子的测定	170
第3节 络合滴定法	171
实验八 总硬度的测定	177
实验九 钙离子和镁离子的分别测定	181
第4节 氧化还原法	183
实验十 耗氧量的测定	186
实验十一 硫化氢的测定	192
实验十二 碘离子的测定	195
实验十三 溶解氧的测定	196
第5节 比色法	198
实验十四 pH值的测定	208
实验十五 铵离子的测定	210
实验十六 溴离子的测定	211
实验十七 铜离子的测定	215
实验十八 铁离子的测定	217
第6节 比濁法	219

实验十九 硫酸根的测定	220
实验二十 环烷酸的测定	221
第七章 地下水分析结果的整理及化学分类	224
第1节 水分析结果的审查	225
第2节 水的化学分类	226
第八章 光谱分析与极谱分析	233
第1节 光谱分析	233
第2节 火焰光度分析	239
第3节 极谱分析	240
定量分析及水分析习题	
附录一 国际原子量表	253
附录二 不同温度下某些无机物在水中的溶解度	254
附录三 在室温下难溶物质的溶解度和溶度积	256
附录四 标准氧化还原电极电位	258
附录五 强酸、强碱及氨的溶液在15°C时的比重	259
附录六 试剂的配制	263
1. 酸溶液	263
2. 碱溶液	264
3. 特殊试剂的配制	264
附录七 对数表	267
逆对数表	270
主要参考书及参考文献	

緒 論

第 1 节 分析化学的任务及其重要性

分析化学是研究物質化学組成的鑑定和測定方法的学科。它可分为定性分析和定量分析兩部門。定性分析的任务是鑑定物質由那些組分（元素或离子）所組成，定量分析的任务是測定各組分的含量。只有在确定了物質的組分后，才能選擇适当的方法来測定各組分的含量，所以在工作和學習程序上，定性分析常先于定量分析。

分析化学又可分为無机分析化学和有机分析化学，本書所研究的是無机分析化学。

分析化学在科学研究工作和国民經济建設中都有重大的意义。任何科学研究，只要涉及化学現象，就常常要用到分析化学的方法。首先，分析化学对化学本身的發展起了很大的作用，例如元素原子量的測定，化学当量的測定，各种化合物化学式的确定等，都要应用分析化学的方法。在鄰近化学的其它各科学領域中，分析化学也起着重大的作用。例如矿物学、地質学、生理學、微生物学、農業化学及医药学等全要接触到分析化学。

分析化学在实际应用上也極重要。在工業生产中，原料的選擇、成品質量的檢驗，操作过程的控制；農業生产中土壤的利用和改良，灌溉水質的鑑別，肥料、农葯的制造和农副产品的加工等生产过程的控制，都要用到分析化学。

特別需要提出的是，分析化学在矿产地質勘探事業中起着非常重要的作用。在勘探地下資源时，鑑定矿石的組分，确定矿床的品位和工業价值，都要进行大量矿石的分析。在水文地質和工程地質調查工作中，也要进行地下水的化学分析。在石油地質工作中，常利用水化学方法来勘探油、气田，而水样的化学分析是水

化学研究工作的重要步骤之一。由于上述原因，固定的或野外的化学分析室，是任何地质勘探队不可缺少的重要部门。

因为分析化学与地质勘探事业关系非常密切，所以它对地质专业的学生是一门重要的技术基础课程。学习这门课程的目的是熟悉矿物和矿石分析的基本方法和技术，巩固和提高普通化学中所学过的有关理论知识，并通过实际的操作训练，培养学生细心钻研和独立工作的能力。

分析化学是一门以实验为主的课程。它是在学习过普通化学的基础上进行的。在学习理论部分时，联系分析实验，要将过去学习过的知识，加以巩固和提高，在学习离子性质和各种分析方法时，在实验过程中，都要注意运用所学过的理论来解释实际现象，预测可能发生的现象，指导进一步实践。这样，通过实践、认识、再实践、再认识不断充实提高的过程，把实践和理论密切结合起来，才能达到本课程的学习目的。

第 2 节 分析化学的方法

鉴定和测定物质的化学组成，可以应用不同的方法。按照分析方法所根据的原理和具体操作方式的不同，可分为三大类：化学方法，物理方法和物理化学方法。

1. 化学分析法：

化学分析法是应用化学反应，根据化学反应的结果来判断被分析物质（称为试样）中含有哪些组分（定性），和测定这些组分的含量（定量）。

定性分析的化学方法，可分为干法和湿法两类（见“定性分析概论”）。定量分析的化学方法，主要分为重量分析法和容量分析法两类（见“定量分析概论”）。

2. 物理分析法

物理分析法是利用试样的组成、结构和某些物理性质之间的相互关系来进行分析的，例如光谱分析，荧光分析等。

3. 物理化学分析法

在物理化学分析法中，將試样进行某种适当的化学反应，引起某种物理性質的变化，借此記錄反应的进行情况，用来鑑別和測定試样的化学組成，例如，極譜分析，色層分析等。

按照进行分析操作时試样用量的多少，又可分为常量、半微量、微量和超微量等方法。各种方法中試样的一般用量如下表所示。

表 1

方 法	定 性 分 析 試 样 用 量		定 量 分 析 試 样 用 量
	固 体	溶 液	
常量分析	0.5~1 克	20~30 毫升	>0.1 克
半微量分析	50 毫克	約 1 毫升	10~100 毫克
微量分析	1~10 毫克	0.01~0.1 毫升	0.01~10 毫克
超微量分析	<1 毫克	<0.01 毫升	<0.01 毫克

以上四种方法由于試样用量不同，所用的仪器和操作技术也不同。在微量分析和超微量分析方法中，所用的試剂灵敏度很高，所用的仪器極小，有时要用特殊的仪器，而且操作技术都很精細。

第 3 节 我国分析化学發展的情况

分析化学和其他科学一样，起源于人类的生产活动。我国劳动人民很早就在实践中应用分析化学的技术来解决实际问题，并且积累了丰富的經驗。例如本草綱目中記有“胡粉（鉛矿粉）得雌黃（主要成份为硫化砷）而色黑”。这个作为鉛和砷矿的相互鑑定的方法，在現在的矿物研磨分析中仍然采用。又如近代的焰色反应，我們的祖先也早就用来鑑別硝石（主要成份是 KNO_3 ）了。本草綱目記載：“以火燒之，紫青烟起”，这和現代以紫色火焰来鑑定鉀离子的反应是一样的。仅就上述个别例子来看，就足以說

明我国劳动人民在近代分析化学創立前几千年，已經应用了分析的反应和方法去鑑別矿物和金屬了。但是由于長期的封建統治，劳动人民累积的丰富經驗和創造的果实，得不到进一步的發展。所以近代分析化学是在十九世紀后半期介紹到中国来的，当时也陸續翻譯出版了一些分析化学書籍。此后几十年中，我国分析化学工作者也做出了一些成績，例如，在某些分析方法的改进，某些有机試剂的發現和应用等方面做了一些工作。但是旧中国乃是一个半封建半殖民地的国家，当时工農業生产極其落后。分析化学和其他自然科学一样，解放前不可能得到迅速發展。

解放后，在党的正确领导下，随着国民經济的飞躍前进，我国科学事業出現了全面开花的嶄新时代；分析化学的發展也特別迅速。解放后短短十一年間，就建立了許多科学研究机构，許多高等学校成立了分析化学教研室，綜合大学建立了分析化学專業，許多生产單位建立了分析實驗室。不少實驗室已用現代的仪器装备起来了。

由于工農業生产的蓬勃發展，各部門分析實驗室担负的分析任务大大增加，这就对分析化学的方法提出了新的要求。在大搞技术革新，技术革命的羣众运动推动下，由于广大的劳动羣众和分析工作者的積極努力，許多新的現代化的分析方法，特别是各种快速、灵敏的方法，不断被創造出来，并且得到推广。例如，矿物矿石分析的研究有不少成果，并且已用于实际工作中。又如，在冶金工業部門中創造了仅仅 7 分 49 秒的时间就能完成鋼中 Si, Mn, S, P, C, Cr, Mo 等七种元素的特快分析。較新的技术，如色層分析、光譜分析，極譜分析等应用日益广泛。尖端的現代科学方法也逐漸增多。所有这些成就，標誌着我国分析化学的發展正在高速度地前进。我們完全有理由相信，在党的正确领导和总路綫的光輝照耀下，在高速度發展的工農業的推动和广大化学及有关科学工作者的積極努力下，分析化学將在更多，更快，更好，更省地为社会主义建設服务的过程中，得到更加迅速的發展。

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概論

第 1 节 定性分析的方法

地質工作者在生产和科学研究实践中，常常需要鑑定矿石、岩石或地下水等的成分。为了达到上述目的，可以用各种不同的方法。在定性分析中主要是設法把物質中欲鑑定的元素(或离子)与某已知物質作用，使生成具有特殊性質的新的化合物。然后根据这种化合物的化学性質来确定被分析物質中存在哪些元素。此时所發生的化学变化称为分析反应，而用来引起这种化学变化的物質称为試剂。被分析的物質称为試样或試料。

在微量定性分析中，进行反应时，常利用显微結晶法和点滴分析法。

显微結晶法通常在載片上进行反应，在显微鏡下观察形成特殊形狀的結晶，由結晶的形狀判断某元素(离子)的存在。

点滴分析法主要是应用那些發生溶液变色或生成有色沉淀的反应。这类反应多半是在小塊滤紙上依照一定順序滴加試液和試剂。反应的结果在紙上得到了有色的斑点，由斑点的生成就可以判断溶液中某离子是否存在。点滴反应也可以在点滴板上、表面皿上、或磁坩堝中进行。

在半微量定性分析中，基本上采用常量分析的系统，但其中的操作却运用特殊的仪器和方法来进行。同时又适当的应用微量分析中的点滴分析和显微結晶分析等操作。

半微量分析和微量分析的优点：

(1) 灵敏。因为采用点滴分析和显微結晶反应，这些方法都

比較灵敏，常量分析不能檢出的，用微量和半微量法仍能达到目的。

(2) 經濟 用極少量的試樣、試劑就可完成鑑定反应，所以省料又省藥品。同时所用仪器也比較小巧，工作面积小，操作時間省。

(3) 卫生 因所用試液和試劑的量減少，因此在實驗室中受有損身体健康的气体或蒸气污染空气的程度減少。同时也減少工作中的危險性。

(4) 工作人員可以借此得到更加小心和耐心精細的科学訓練。

(5) 可靠性至少和常量分析一样。更重要的是分析样品太少或含量太少时，势必采用半微量或微量的分析方法。

定性分析反应可以用“干法”和“湿法”两种方法进行。

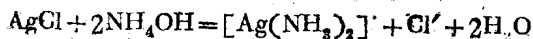
1. “干法”分析是用固体試样与适当的固体試剂在干燥状态下进行反应（通常要加热到高温）。属于干法反应的主要有焰色反应、熔珠試驗和吹管分析。此外，适合于野外工作条件的粉末研磨分析，也属于干法分析。干法分析广泛应用于矿物鑑定。

2. “湿法”分析是在溶液中进行分析反应。定性分析中主要是应用湿法分析。因为無机化合物中酸、硷、鹽占大多数，它們都是電解質，在水溶液中電离成离子，所以分析反应通常是在离子間發生的，因此物質是以离子的形式被檢出。

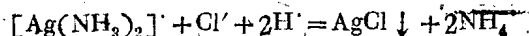
第 2 节 分析反应的特征和进行的条件

定性分析中所使用的反应必須能产生容易辨識的現象，借此来判断反应的發生，这些現象常見的是：

(1) 沉淀的生成（或溶解） 例如要檢驗 Ag^+ 离子，可在含 Ag^+ 的溶液中加入 NaCl （或 HCl ）溶液，这时生成白色凝乳狀的 AgCl 沉淀，而 AgCl 能溶于 NH_4OH 中，



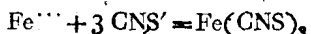
若在此溶液中加入 HNO_3 ，則沉淀重新生成，



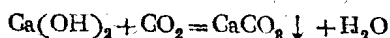
这时就可以判断 Ag^+ 离子的存在。

沉淀生成后，通常根据它的特殊的颜色和形状来判断某种离子的存在。

(2) 溶液颜色的改变 例如在三价铁盐溶液中，加入硫氰化钾(KCNs)溶液，则因 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的生成而使溶液显血红色：



(3) 特殊气体的逸出 由逸出的气体的颜色和嗅味来辨别某元素(离子)的存在，或再以其他试剂来验证。例如我们在鉴定石灰石或碳酸盐矿物时，常加入盐酸，如确为碳酸盐矿物，则会放出 CO_2 的气泡而发出嘶嘶声，如果将逸出的气体通入澄清的石灰水中，则有白色的 CaCO_3 沉淀生成：



(4) 特殊的焰色 将挥发性的盐类沾在白金或镍铬丝上，放进煤气灯的无色火焰中，就使火焰染成鲜明的颜色，在适当的条件下，由这个颜色我们能够鉴定试样中某种元素的存在。例如，将 NaCl 沾在白金丝上，放进煤气灯的无色火焰中，就使火焰染成鲜明的黄色。

(5) 特殊的结晶 利用能够形成易于在显微镜下观察的具有特殊形态的结晶。例如：锌盐与硫氰化汞铵 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 作用，在显微镜下观察生成的 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 结晶。结晶呈特殊十字形状及树状突起形状。(见锌的鉴定图)。

最常用的是生成有色沉淀和溶液颜色改变的反应。

在进行反应时，必须根据反应产物的性质创造一定的条件，使反应能顺利进行，否则就不会得到预期的结果。这些条件中最主要的是：

(1) 适当的酸硷环境 例如溶于酸的沉淀，不能在酸性溶液中生成；能溶于碱的沉淀，就不能在硷性溶液中生成；如果沉淀既溶于酸，又溶于碱，就必须在中性溶液中才能得到沉淀。

(2) 适当的溫度 如果沉淀的溶解度随溫度的上升而劇烈的增加, 那末反应須在低溫下进行。反之, 有些反应需要在較高的溫度下才能进行。

(3) 溶液中待鑑定离子的濃度 濃度太小时, 就不能發生反应, 或者反应不明显, 無法作肯定的結論。

(4) 研磨程度 如反应物是固体, 則研磨程度愈大, 固体的粒子就愈小, 反应物的接触面就愈大, 这就有利于反应的發生。

(5) 适量的試剂 在某些反应中, 加入过多試剂时, 則形成其它的副反应。如形成絡合物、酸式鹽、硷式鹽等等, 影响反应不能向正常方向进行。

第 3 节 反应的灵敏度和特效性

一、反应的灵敏度

在檢出某一离子时, 可以应用不同的試剂。如应用某种試剂时, 待测离子的濃度很低也能發生显著的反应而被檢出, 則这反应称为“灵敏”反应; 反之, 則称为“不灵敏”反应。在微量和半微量分析中所应用的反应大多数是灵敏的。

灵敏性的大小, 称为灵敏度, 通常可用鑑定限度(檢出限量)和稀釋界限(限界稀度)来表示。

鑑定限度 是在实验的情况下, 待檢出离子在某种檢出反应中尚能得出正结果的最小量, 因为这个数值通常極为微小, 所以用微克(符号 γ)表示。 $1\gamma = 10^{-5}$ 毫克 $= 10^{-6}$ 克。

鑑定限度越小, 則这个反应的灵敏度越大。

鑑定限度不能充分表示反应的灵敏度, 因为并未考虑到同时存在的溶剂的量。很显然, 当測定溶液中用某一反应还能檢出某元素的最低量时, 如果溶剂的量不同, 例如 1 毫克被檢出元素存在于 10 毫升溶剂或 1000 毫升溶剂中, 其結果是一定不会相同的。因此提出稀釋界限来表示待檢出离子的最低量和溶剂之間的关系。就是溶液稀釋到如何程度, 某一待檢出离子仍能得出正結果的最低濃度, 称为稀釋界限, 以 $1:G$ 表示, G 是相当于 1 份