

石油化工中等职业教育教材

化学分析

温铁坚 编



中国石化出版社

内 容 提 要

本书共分十一章。它包括定性分析、定量分析中的误差、滴定分析、重量分析、气体分析和物质分析的一般步骤等。各种分析方法都列举了应用实例,每章末都附有习题和答案。

本书内容实用,通俗易懂。可作为石油化工中等职业教育分析专业教材,也可作为化学分析工培训教材及从事化学分析工种人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析/温铁坚编.

—北京:中国石化出版社,1998 重印

石油化工技工学校统编教材

ISBN 7-80043-230-0

I. 化… II. 温… III. 化学分析-技工学校-教材
IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 06275 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 10.75 印张 240 千字

2004 年 3 月第 2 版第 6 次印刷

定价:18.00 元

前 言

本教材是在上海石化技校使用多年的基础上,并根据原中国石化总公司所制定的分析专业《分析化学教学大纲》的要求修改而成的。它适用于石油化工中等职业教育分析专业教学用书。

教材针对学生水平和生产实际,内容力求实用,语言力求简炼、通俗易懂。各章理论部分都配有一定数量和难易程度不同的例题、复习思考题、习题和答案,以便于读者学习和参考。对应用部分都配有联系生产实际的实验内容和基本操作方法等。为此,单独编写了《化学分析实验》教材以配套使用,使理论与实践紧密结合。

本书是在原中国石化总公司培训处的组织领导下编写的,由刘友卿同志主审。参加审稿的还有杜世芳、孟万良、周庆孝、孔祥生等同志。本书在编写过程中曾得到原上海石化总厂各单位的大力支持,在此一并致谢。

限于编者水平,对书中的缺点、错误,欢迎广大教师和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务与作用	(1)
第二节 分析方法的分类	(2)
第三节 怎样学习化学分析	(4)
复习思考题	(4)
第二章 定性分析	(5)
第一节 定性分析基本知识	(5)
第二节 常见阳离子的分析	(12)
第三节 常见阴离子的分析	(35)
第四节 物质定性分析的一般步骤	(44)
复习思考题	(48)
习题与答案	(49)
第三章 定量分析中的误差	(52)
第一节 准确度与精密度	(52)
第二节 误差的分类及其产生原因	(58)
第三节 提高分析结果准确度的方法	(61)
第四节 有效数字及其运算规则	(63)
复习思考题	(67)
习题与答案	(68)
第四章 滴定分析法概论	(70)
第一节 概述	(70)
第二节 溶液浓度的表示方法及其换算	(73)
第三节 溶液的配制与标定	(79)

第四节 分析结果的计算·····	(87)
复习思考题·····	(90)
习题与答案·····	(90)
第五章 酸碱滴定法 ·····	(93)
第一节 水溶液中的酸碱平衡·····	(93)
第二节 酸碱平衡中 pH 值的计算 ·····	(96)
第三节 酸碱缓冲溶液·····	(103)
第四节 酸碱指示剂·····	(109)
第五节 滴定曲线与指示剂的选择·····	(116)
第六节 酸碱标准溶液的配制与标定·····	(127)
第七节 酸碱滴定法的应用·····	(129)
第八节 非水溶液中的酸碱滴定·····	(134)
复习思考题·····	(140)
习题与答案·····	(141)
第六章 络合滴定法 ·····	(147)
第一节 概述·····	(147)
第二节 EDTA 与金属离子形成的络合物 ·····	(150)
第三节 滴定曲线·····	(159)
第四节 金属指示剂·····	(163)
第五节 提高络合滴定选择性的方法·····	(167)
第六节 络合滴定的方式和计算·····	(172)
第七节 络合滴定法的应用·····	(176)
复习思考题·····	(180)
习题与答案·····	(181)
第七章 氧化还原滴定法 ·····	(184)
第一节 概述·····	(184)
第二节 电极电位·····	(185)

第三节	氧化还原反应的方向和次序·····	(190)
第四节	氧化还原反应的程度和速度·····	(194)
第五节	氧化还原滴定曲线·····	(197)
第六节	氧化还原滴定指示剂·····	(201)
第七节	高锰酸钾法·····	(203)
第八节	重铬酸钾法·····	(208)
第九节	碘量法·····	(211)
第十节	溴酸钾法·····	(221)
	复习思考题·····	(223)
	习题与答案·····	(225)
第八章	沉淀滴定法 ·····	(230)
第一节	概述·····	(230)
第二节	溶度积原理及其应用·····	(230)
第三节	滴定曲线·····	(233)
第四节	银量法滴定终点的确定·····	(235)
第五节	标准溶液的配制与标定·····	(242)
第六节	应用与计算示例·····	(245)
	复习思考题·····	(248)
	习题与答案·····	(249)
第九章	重量分析法 ·····	(251)
第一节	概述·····	(251)
第二节	沉淀的溶解度及其影响因素·····	(253)
第三节	沉淀的形成·····	(258)
第四节	沉淀的纯度·····	(262)
第五节	有机沉淀剂·····	(266)
第六节	沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧·····	(268)
第七节	重量分析中的结果计算·····	(271)

第八节 应用	(274)
复习思考题	(275)
习题与答案	(276)
第十章 气体分析	(278)
第一节 概述	(278)
第二节 气体分析的方法	(278)
第三节 气体分析仪器	(283)
第四节 应用与结果计算	(286)
复习思考题	(290)
习题与答案	(290)
第十一章 物质分析的一般步骤	(292)
第一节 试样的采取和制备	(292)
第二节 试样的分解	(297)
第三节 定量分析中的分离	(299)
复习思考题	(310)
习题与答案	(311)
附录	(312)
表一 一些商品试剂的近似密度 d 、重量百分含量% 和物质的量浓度 C_B	(312)
表二 弱酸、弱碱在水中的离解常数	(312)
表三 络合物的稳定常数	(315)
表四 标准电极电位	(316)
表五 部分氧化还原电对的条件电位 $E^{0'}$ 值	(323)
表六 难溶化合物的溶度积	(324)
表七 化合物的分子量	(328)
表八 国际原子量表	(332)
主要参考书	(334)

第一章 绪 论

分析化学是化学领域中的一门学科。而化学分析是其重要组成部分，两者的任务与作用是一致的。

第一节 分析化学的任务与作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。根据分析任务的不同，可分为定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些组分(元素、离子、官能团或化合物)所组成；定量分析的任务是测定各组分的相对含量。当人们分析某一未知物质时，总是先作定性分析，后作定量分析。因为定性分析的结果可为定量分析方法的选择和制定提供依据。但在正常的化工生产中，因为原料、产品及其他物料的基本组分是已知的，所以，往往只作定量分析。

在生产中，分析化学起着“眼睛”的作用。例如，在石油化工生产中原油的检验，各类产品、副产品质量的分析，“三废”的处理和环境监测都需要根据准确、可靠的分析数据进行生产调控，才能做到低耗、优质、高产和安全地进行生产。

在教学中，通过本课程的学习，培养学生实事求是的科学态度、严肃认真的工作作风和独立工作的能力。使学生能够理论联系实际，掌握分析化学的基本知识、基本理论和基本操作技能，为今后从事化学分析工作打下扎实的基础。

第二节 分析方法的分类

分析方法可依据分析对象、试样用量和测定原理的不同进行分类。

一、无机分析和有机分析

依据分析对象的不同,可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,要分析试样是由哪些元素、离子、化合物所组成及其相对含量。有机分析的对象是有机物,要分析的不仅是物质的组成及含量,还有官能团及结构分析。

二、常量、半微量、微量和超微量分析

依据分析试样用量的不同,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各种分析方法的划分见表 1-1。

表 1-1 按试样用量划分的分析方法

用量 方法 物态	常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
试样质量/mg	> 100	10 ~ 100	1.1 ~ 10	< 0.1
试液体积/mL	> 10	1 ~ 10	0.01 ~ 1	< 0.01

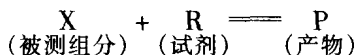
本教材在定性分析中是采用半微量分析法;在定量分析中是采用常量分析法。

上述的分类方法与被测组分百分含量无关。若按被测组分百分含量的不同,又可分为常量组分(> 1%)、微量组分(1% ~ 0.01%)和痕量组分(< 0.01%)分析。

三、化学分析和仪器分析

依据测定原理的不同，分析方法可分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。此法历史悠久，是分析化学的基础。在定性分析中，可根据化学反应所产生的外部特征(如沉淀的生成与溶解、气体的放出或溶液颜色的变化等)来进行离子的鉴定或分离。在定量分析中，可根据化学反应中某一试剂的用量或反应产物的质量以求得被测组分的含量。它主要有滴定分析法和重量分析法。例如，有一定量完成的化学反应为：



滴定分析法就是将已知浓度的试剂溶液(常称标准溶液或滴定剂)用滴定管滴加到被测组分 X 的溶液中，直到试剂 R 与 X 定量反应时，根据滴加标准溶液的体积和浓度求得被测组分的含量。重量分析法是根据称量产物 P 的质量，以求被测组分的含量。如果被测组分为气体，则可根据化学反应前后气体体积的改变量，求得被测组分的含量，这称为气体容量分析法，或简称气体分析法。

这些方法适用于常量组分(>1%)的测定。重量分析法准确度高，但操作麻烦，耗时长，应用较少。滴定分析法操作简便快速，准确度也较高，在生产中应用较广，是本书的主要内容。

仪器分析法是以物质的物理性质或化学性质为基础的分析方法。它主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、放射分析法等，种类很多，而且新的方法正在不断出现。

第三节 怎样学习化学分析

化学分析是一门实践性很强的课程。因此，在学习基本理论的同时，必须重视实验基本操作的训练，从而把理论与实践紧密地结合起来，这是学好化学分析的有效方法。

想学好化学分析，上课时要专心听讲，做好笔记，课后及时复习，认真思考，善于总结，独立完成作业。实验前要做好预习，搞清实验的原理、方法和步骤等。在实验过程中要认真进行操作，细心观察实验现象，并及时记录，发现问题要用学过的理论知识加以解释。每解决一个问题，就能得到一次提高，从中培养学习化学分析的兴趣，增强学好化学分析的信心和决心。

在定量分析中，对原始实验数据要如实地填写在记录本上。因为在学习和工作中，原始实验数据往往是发现问题和解决问题的科学依据。所以，对实验数据不得随意涂改或弄虚作假，以养成实事求是的科学态度和高尚的职业道德，为今后从事分析化验工作奠定良好的基础。

复习思考题

1. 分析化学的任务是什么？它在生产和教育中有何作用？
2. 何谓化学分析法？常见的有哪些方法？
3. 怎样学习化学分析？分析工作者应具备什么样的素质？

第二章 定性分析

第一节 定性分析基本知识

一、定性分析的方法

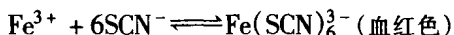
依据不同,定性分析虽有各种不同的分析方法,但本书只介绍半微量无机化学定性分析法。它是以化学反应所产生的外部现象(或特征)来鉴定物质的分析方法。凡能用来分析或鉴定某一组分是否存在的化学反应,就称为分析反应或鉴定反应。因为这种分析方法通常是在水溶液中进行,所以,要分析某一固体试样时,首先要将固体试样制备成溶液,此溶液就称为试液。对于无机定性分析来说,在水溶液中鉴定的是离子,而不是化合物。例如,在某一试液中检出了 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , 这就说明了该试液中含有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

对定性分析反应的要求不仅是要完成快速,且要有外部特征,否则就无法判断某离子是否存在。

(一) 鉴定反应的外部特征

1. 溶液颜色的变化

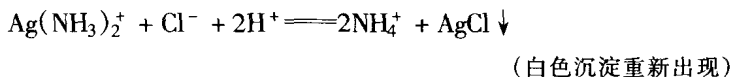
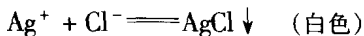
例如,在某一试液中加入 NH_4SCN 溶液,若试液立即呈血红色,则表示有 Fe^{3+} 存在。



2. 沉淀的生成或溶解

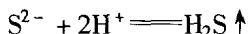
例如,在试液中加入 AgNO_3 溶液时,生成白色乳状沉淀,再加入过量的氨水,沉淀溶解,若用 HNO_3 酸化后,溶

液又重新出现白色沉淀，根据这些现象，可判断试液中有 Cl^- 存在。其有关反应式如下：



3. 气体的放出

根据反应中产生的气体颜色、气味或放出的气体与某一试剂的反应，可判断某离子的存在与否。例如，在试液中加入稀 HCl 溶液，若立即放出一种无色、具有腐臭蛋味的气体，它能使被 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试剂湿润的试纸变黑色，则表示有 S^{2-} 存在。其有关反应式如下：

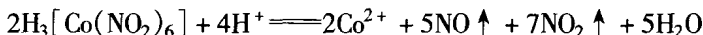
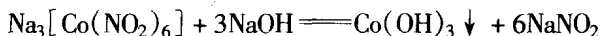


化学反应必须在一定条件下才能按预期的方向进行。如果条件不当，反应可能不发生或部分发生，就得出正确的结论。

(二) 鉴定反应进行的条件

1. 溶液的酸度

许多鉴定反应要求在一定的酸度下进行。例如，在生成黄色的 PbCrO_4 沉淀反应中， PbCrO_4 可溶于强酸、强碱溶液中，故此沉淀反应只能在中性或弱酸性溶液中进行。又如，用 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ 时，强酸、强碱都能破坏试剂，所以此鉴定反应必须在中性或弱酸性介质中进行。



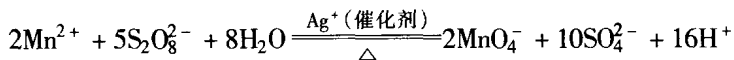
2. 反应离子的浓度

增大反应离子的浓度，有利于鉴定反应的进行。对沉淀反应来说，不仅要求试液中反应离子浓度的乘积超过该温度下沉淀的溶度积，才能析出沉淀，而且要求析出足够量的沉淀，以便观察。这点对生成溶解度较大的沉淀尤其重要。例如， PbCl_2 沉淀的溶解度较大（20℃ 时，100g 水中可溶解 0.99g）。所以，只有当溶液中 Pb^{2+} 的浓度足够大时，才能观察到 PbCl_2 沉淀析出。

3. 溶液的温度

溶液的温度有时对鉴定反应有较大的影响。例如， PbCl_2 沉淀就是如此。100℃ 时，100g 水中可溶解 3.34g PbCl_2 ，它比室温的溶解度大得多。因此，用稀 HCl 沉淀 Pb^{2+} 就不能在热溶液中进行。

温度还可影响某些氧化还原反应的速度。例如，用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应，就需要加热才能加快反应的进行：



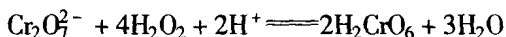
4. 催化剂的影响

某些氧化还原反应需要在催化剂存在下才能进行。例如，上述 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应，在加热的同时，还需加入 Ag^+ 作催化剂，否则 Mn^{2+} 只能被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化成四价锰，形成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀。

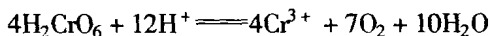
5. 溶剂的影响

鉴定反应常在水溶液中进行，但有时还需加入适当的有机溶剂以降低生成物的溶解度或增加生成物的稳定性，以便进行分离或鉴定。例如， CaSO_4 在水中的溶解度较大，若以生成 CaSO_4 沉淀的形式分离或鉴定 Ca^{2+} 时，就需加入乙醇

以降低其溶解度。又如，在 H_2SO_4 介质中， H_2O_2 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应生成蓝色的 H_2CrO_6 ：



H_2CrO_6 很不稳定，迅速分解为 Cr^{3+} 而使蓝色消失：



但 H_2CrO_6 溶于乙醚或戊醇中则稳定得多。所以应用乙醚或戊醇将它萃取在有机溶剂中，便于观察。

由上可知，为了使鉴定反应朝着预期的方向进行，以获得可靠的结果，必须创造合适的反应条件。除此之外，反应的灵敏度和选择性也是一个值得注意的问题。

二、反应的灵敏度和选择性

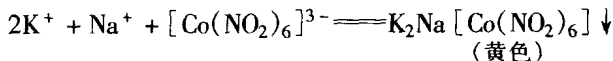
(一) 反应的灵敏度

凡能检出极低浓度或极少量离子的鉴定反应，就称灵敏反应。

反应的灵敏度常用最低浓度和检出限量表示。

最低浓度是指在一定条件下，利用某反应被检离子还能得到肯定结果时该离子的最低浓度，一般以 $1:G$ 或 ppm^① 表示。 $1:G$ 是指 1g 被鉴定离子与 G g 溶剂的重量比。因为溶液很稀时，1mL 溶液的重量接近于 1mL 水的重量。所以把 G 当作溶液的克数或溶剂的毫升数都没有多大的关系。显然， G 值越大，说明溶液越稀，该鉴定反应越灵敏。

反应的灵敏度不是从理论上求出的，而是通过实验得来的。例如，在中性或弱酸性介质中，用 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ ：



① ppm 表示百万份溶液中所含被检物质的份数。

当 K^+ 浓度稀释到 1:12500 时(即在 12500g 水中含 $1gK^+$), 还能看到黄色浑浊, 证实 K^+ 存在。如果再稀释就观察不到可靠的反应现象, 因此, 1:12500 就是这个鉴定反应的最低浓度。

若用 ppm 表示, 则 $1:G = X:10^6$, 即:

$$1:12500 = X:10^6$$

$$X = \frac{10^6}{12500} = 80\text{ppm}$$

但是, 最低浓度反映不出某鉴定反应所能检出的离子的绝对量, 因为离子的绝对量与其浓度和所取体积有关。为此, 就提出了检出限量这一概念。

检出限量是指在一定条件下, 利用某反应能检出某离子的最小量, 通常用微克(μg)表示。

例如, 在上述鉴定 K^+ 的反应中, 至少要取 0.05mL 试液才能观察出黄色的 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 沉淀, 那么这个反应的检出限量(m)为:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{G} \times V \times 10^6 \\ &= \frac{1}{12500} \times 0.05 \times 10^6 \\ &= 4\mu g \end{aligned}$$

显然, 检出限量越小, 反应就越灵敏。在定性分析中, 若反应的最低浓度大于 1000ppm(或 1:1000), 检出限量大于 $50\mu g$, 则该反应就不宜作为鉴定反应。常见离子鉴定反应的灵敏度见《化学分析实验》附表二。

对于同一离子的不同鉴定反应其灵敏度也不同, 所以用某一反应鉴定某一离子, 若得到否定的结果, 我们不能说某一离子一定不存在, 而只能说明某离子即使存在, 它的浓度或量小于该反应的灵敏度, 所以, 定性分析反应也包括含量

的意义。

应该指出,反应的灵敏度虽主要取决于离子的特性和试剂的种类,但反应的条件、试剂加入的次序、观察反应现象的方法以及实验者个人的特性(如视力的敏锐程度等),对反应的灵敏度都有影响。

(二) 反应的选择性

在多数情况下,一种试剂往往能与多种离子起反应。例如,在含有 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 的溶液中,加入 K_2CrO_4 ,都能生成黄色沉淀,这样就无法断定黄色沉淀是不是 PbCrO_4 。

如果一种试剂只与为数不多的几种离子发生反应,则这一试剂就称为选择性试剂,这一反应就称为选择性反应。若与试剂起反应的离子种类越少,则该反应的选择性就越高。如果一种试剂能在其他离子共存情况下,单独地检出其中某一种离子,则这种试剂就称为该离子的特效试剂。此反应就称为特效反应。例如,在阳离子中,只有 NH_4^+ 与 NaOH 作用生成具有特殊臭味的 NH_3 ,它能使湿润的红色石蕊试纸变蓝,所以这一反应常被认为是鉴定 NH_4^+ 的特效反应。 NaOH 则被认为是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

在实际工作中,特效反应是不多的,但是我们可以控制适当条件来提高反应的选择性,使某一选择反应变为特效反应。

提高反应选择性的方法有:

1. 控制溶液的酸度

例如,在中性或弱碱性溶液中, Ba^{2+} 能与 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 作用生成白色沉淀。但是在 HNO_3 介质中只有 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 生成白色 BaSO_4 沉淀,因而,在此反应条件下, Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 的反应就成为鉴定 Ba^{2+} 的特效反应。