

高等学校教材

分析化学

容庆新 陈淑群 编著



FEN XI HUA XUE FEN XI HUA XUE FEN XI HUA XUE

中山大学出版社

高等学校教材

分析化学

容庆新 新淑群 编著

FEN XI HUA XUE FEN XI HUA XUE

中山大学出版社

· 广州 ·

版权所有 翻印必究

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/容庆新, 陈淑群编著. —广州: 中山大学出版社, 1997. 2

ISBN 7-306-01276-2

I. 分… II. ①容… ②陈… III. ①化学 ②分析化学 IV. O65

中山大学出版社发行

(广州市新港西路 135 号)

番禺市桥印刷厂印刷 广东省新华书店经销

787×1092 毫米 16 开本 26 印张 61 万字

1997 年 2 月第 1 版 2002 年 10 月第 3 次印刷

印数: 2101-3200 册 定价: 29.00 元

内 容 提 要

本书是参照分析化学课程的教学大纲要求和编著者多年教学经验编写而成。全书共十一章，包括定性分析、定量分析的误差与数据处理、滴定分析法（包括酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定）、重量分析法、吸光光度法、分离方法、取样与试样分解、复杂物质分析等内容。本书从加强基础理论和培养学生自学能力出发，对各章内容进行了较为详尽的叙述，力求做到重点鲜明，突出基本概念的阐述，把理论与分析实际紧密联系，注意启发学生多加思考，以培养学生独立解决问题的能力。对一些非必要的內容则不列入；对一些还不成熟的问题只作简单介绍或介绍参考书，以适应目前情况和作为化学系、生物系、地理系、地质系学生通用的教材，为了提高读者分析问题和解决问题的能力，每章末附有思考题及习题。全书采用国家法定计量单位。

本书也可作其他各类院校的教学用书或教学参考书。

前 言

分析化学是化学系的基础课程之一，通过理论和实验课程的教学，要求学生掌握分析化学的基本理论、基本知识和基本操作技能，培养严谨的科学态度，着重建立起严格的“量”的概念，并使他们初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学课程内容广泛，包括定性分析、定量分析和仪器分析。仪器分析已另立一门课程，定性分析则各校处理方法不同，有的包括在无机化学中，而有的则把这部分内容放在分析化学实验教材中。鉴于教学需要以及根据国家教委 1992 年的《高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求》，化学专业和应用化学专业都包含定性分析的内容，故本教材包含定性和定量分析，但可根据具体情况决定是否讲授定性分析。

1994 年美国国家标准局 Charles M. Beck II 在美国分析化学杂志 (Anal. Chem.) 第 66 卷第 4 期中撰文阐述经典化学分析方法的重要性，谈到美国目前化学分析人才缺乏，分析科学工作者的理论很好，但经典分析（定性和定量化学分析）的实际经验太少，这样发展下去将产生严重的影响。因此，学习定性和定量化学分析是十分必要的。化学分析是分析化学的基础，经典的化学分析方法及其基础理论在教学上和实用上都是不可忽视的。

鉴于目前我国分析化学基础课亟待加强理论与实践的紧密联系，培养学生自学能力和精简现有教材篇幅，我们尝试从这些要求出发编写这本教材。本书除化学系学生适用外，生物系和地理系亦可采用，可由教师说明哪些部分是不作要求的内容。

在编写中，我们力求做到重点鲜明，特别突出基本概念的阐述。对一些公式的推导和一些问题的阐述则力求清楚扼要，以适合基础课的教学和学生自学；注意把理论与分析实际联系起来，启发学生多加思考以培养他们独立解决问题的能力；有些内容不作基本要求的则排印成小号字体，或只提供参考资料。

由于本书是二年级的基础课教材，对于目前一些尚有争议或还不够成熟的问题，如氧化还原反应机理、沉淀形成的理论等都只作简要介绍。在“误差与数据处理”这一章中，对分析数据的统计处理虽觉得很重要，但由于教学时数的限制，并且这部分对非化学专业的学生来说并非基本要求的内容（如第三章第五节），故只以小号字体作简要叙述，其他各章中一些非主要要求内容，亦以小号字体排印。在“酸碱滴定法”中，关于多元酸的滴定误差计算和非水滴定，以及“氧化还原滴定法”中滴定误差的计算，因非必要的教学内容，故本书不作介绍。

本书使用我国规定的法定计量单位。

本书的第二（第三节）、四、五、六、七、八章为陈淑群编写，其余各章由容庆新执笔。

由于我们知识水平有限，书中的错误与不妥之处一定不少，恳请各位学者与读者批评指正。

编 者

1995 年于中山大学

目 录

绪 论	(1)
第一节 分析化学的任务	(1)
第二节 分析化学的方法	(1)
第三节 分析化学的发展	(2)
第一章 定性分析	(4)
第一节 定性分析概论	(4)
第二节 阳离子分析	(6)
第三节 阴离子分析	(39)
第四节 试样的系统分析	(46)
第二章 定量分析概论	(50)
第一节 无机定量分析的方法	(50)
第二节 定量分析的一般步骤	(51)
第三节 滴定分析法概述	(52)
思考题及习题	(69)
第三章 误差与数据处理	(71)
第一节 准确度与精密度 误差与偏差	(71)
第二节 产生误差的原因	(75)
第三节 偶然误差的正态分布	(77)
第四节 提高分析结果准确度的方法	(83)
第五节 定量分析中测定数据的评价——少量实验数据的统计处理	(85)
第六节 有效数字及计算规则	(90)
思考题及习题	(95)
第四章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(97)
第一节 酸碱质子理论	(97)
第二节 共轭酸碱对中 K_a 和 K_b 的关系	(98)

第三节	酸度对弱酸（弱碱）溶液中各种型体分布的影响	(99)
第四节	酸碱溶液中 $[H^+]$ 的计算	(104)
第五节	酸碱缓冲溶液	(119)
第六节	活度与活度系数	(126)
第七节	酸碱指示剂	(131)
第八节	酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(136)
第九节	酸碱滴定误差	(151)
第十节	酸碱滴定法的应用	(154)
思考题及习题		(161)
第五章 络合滴定法		(165)
第一节	概述	(165)
第二节	EDTA 的性质及其络合物	(167)
第三节	络合物在溶液中的离解平衡	(171)
第四节	络合反应中的副反应系数和条件稳定常数	(175)
第五节	络合滴定曲线	(184)
第六节	络合滴定中的指示剂	(188)
第七节	络合滴定的终点误差及准确滴定金属离子的条件	(195)
第八节	单一金属离子滴定的最高酸度和最低酸度	(199)
第九节	混合离子的选择性滴定	(201)
第十节	络合滴定的方式及其应用	(210)
思考题及习题		(213)
第六章 氧化还原滴定法		(216)
第一节	能斯特 (Nernst) 公式, 条件电极电位及影响条件电极 电位的因素	(216)
第二节	氧化还原反应的完全程度	(223)
第三节	氧化还原反应的速度及其影响因素	(225)
第四节	氧化还原滴定曲线	(228)
第五节	氧化还原滴定中的指示剂	(234)
第六节	氧化还原滴定前的预处理	(236)
第七节	常用的氧化还原滴定法	(240)
思考题及习题		(253)
第七章 沉淀滴定法		(255)
第一节	概述	(255)

第二节	银量法的滴定曲线	(255)
第三节	银量法确定终点的方法	(258)
第四节	银量法中标准溶液的配制及银量法的应用示例	(264)
	思考题及习题	(266)
第八章	重量分析法	(267)
第一节	概述	(267)
第二节	沉淀的溶解度及其影响因素	(268)
第三节	沉淀的形成	(280)
第四节	影响沉淀纯度的因素	(285)
第五节	沉淀条件的选择	(288)
第六节	有机沉淀剂	(291)
第七节	重量分析结果的计算	(293)
	思考题及习题	(295)
第九章	吸光光度法	(298)
第一节	概述	(298)
第二节	朗伯 - 比耳定律	(303)
第三节	比色法和分光光度法及其仪器	(305)
第四节	光度分析的步骤	(311)
第五节	朗伯 - 比耳定律的偏离	(315)
第六节	光度测量的误差	(317)
第七节	光度分析中的显色反应及显色剂	(319)
第八节	吸光光度法的应用	(322)
第九节	差示分光光度法	(325)
第十节	双波长分光光度法	(327)
	思考题及习题	(332)
第十章	分离方法	(334)
第一节	概述	(334)
第二节	沉淀分离法	(334)
第三节	共沉淀分离法	(338)
第四节	液 - 液萃取分离法	(339)
第五节	离子交换分离法	(347)
第六节	色谱分离法	(357)
第七节	气浮分离法	(363)

第八节 挥发和蒸馏分离法.....	(366)
思考题及习题.....	(369)
第十一章 分析试样的制备、分解与复杂物质的分析.....	(370)
第一节 试样的采取与制备.....	(370)
第二节 固体试样的分解.....	(372)
第三节 复杂物质的分析示例.....	(377)
附 录.....	(380)

绪 论

第一节 分析化学的任务

分析化学是化学学科的一个重要分支，研究的对象是物质的化学组成。

按照任务的不同，分析化学分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是确定试样是由哪些组分（元素、离子或化合物）组成的；定量分析的任务则是测定各组分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构。

如果所要分析的物质组成是未知的，则在进行定量分析之前往往先作定性分析，因为定量分析方法的选择和制定，在很大程度上依赖于物质的组成。

在化学研究中总离不开分析工作。历史上的化学反应质量关系定律（如质量守恒定律、定比定律、倍比定律）的发现，原子论、分子论的创立，原子量的测定等，都有分析化学的贡献。化合物（天然的和人工合成的）组成的测定都与分析化学分不开。

分析化学在工业生产上起着重要的作用，如资源的勘探、原料的选择、工艺流程的控制、成品的检验等，地质、矿冶、工业生产部门都离不开分析化学，其它部门如航天、农业、医药、食品、海洋、环境甚至在考古学中，只要牵涉到确定物质的组成和含量，就要用到分析化学。

第二节 分析化学的方法

分析化学内容十分丰富，除按任务分为定性分析、定量分析和结构分析外，还可根据分析对象、操作方法、测定原理和具体要求的不同来分类。

一、无机分析与有机分析

对象是无机物的属无机分析，包括无机定性和无机定量分析；对象是有机物的属有机分析，也包括有机定性和有机定量分析。在无机分析中，由于组成无机物的元素多种多样，因此通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的，并确定各成分的含量是多少，有时还要确定它们的存在形式（如现代环境分析提出的新要求）。在有机分析中，情况不大一样，由于组成有机物的元素不多，但结构却很复杂，所以不仅要求鉴定组成的是什么元素，更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

二、化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础。在无机分析及有机分析中都用到化学分析法，如有机物中元素的含量、官能团的定量测定等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器，故一般又合称为仪器分析法。无机物分析和有机物分析现在都广泛应用仪器分析法。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同，可分为常量、半微量、微量和超微量分析。

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量/mg ^①	试液体积/mL
常 量 分 析	> 100	> 10
半微量分析	10 ~ 100	1 ~ 10
微 量 分 析	0.1 ~ 10	0.01 ~ 1
超微量分析	< 0.1	< 0.01

在无机定性分析中普遍采用半微量分析方法，无机定量分析则采用常量分析方法。有机定性和有机定量分析则视具体情况（如试样量多寡）采用常量分析、半微量分析或微量分析法。

四、例行分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析，又叫常规分析。仲裁分析则是指不同单位对某一产品的分析结果有争议时，要求某一较具权威性的单位用标准的方法进行准确的分析，以判断原分析结果是否准确。我国与外国的商品往来，常会遇到需做仲裁分析的，如一些进口的钢材发现组分不符合合同定单上的要求，就要提出用仲裁分析解决。

第三节 分析化学的发展

当前，分析化学正处在一个新的历史发展阶段，它面临着环境科学、材料科学、宇

① 质量和重量是两个不同的概念，但在日常生活中，二者并无严格区分。

宙科学、生命科学和其它科学提出的许多新的、更为复杂的任务。例如，在环境科学的研究中，人们不仅要求了解试样中各组分的含量，而且要求了解试样中各组分的价态和存在形式，即要求进行化学形态分析。在材料科学的研究中，人们不仅要求了解材料的化学成分，还要求了解材料的结构状态，即要求进行微区分析和表面分析等。生命科学也向分析化学提出不少新课题。而要完成好这些任务，必须进一步提高分析方法的灵敏度和选择性，研究发展新的分析方法和分离富集方法。可以预料，分析化学在完成这些新任务的过程中将得到进一步的发展。

第一章 定性分析

第一节 定性分析概论

一、无机定性分析的方法

(一) 物理分析法

物理分析法是利用物质的物理性质进行定性分析的方法。例如发射光谱法就是利用各种元素经激发后会分别产生一系列独特的、一定波长的谱线，利用这些谱线即可判断待测元素是否存在。

这种方法的特点是可在一个试样中同时检定许多种元素，因为不同元素中电子的激发能不同，谱线不同。这种方法的灵敏度比化学分析法高。但这种方法只能检定金属元素，不能检定非金属元素。

(二) 化学分析法

化学分析法是利用物质的化学性质（如生成沉淀、产生气体或发生颜色变化）来进行定性分析的方法。反应是在水溶液中进行的，称为湿法定性化学分析。反应发生于固体之间的（将试样粉末与试剂粉末研磨或灼烧使之发生反应），叫干法定性分析。由于干法定性分析方法不够完善，现在已很少应用。

湿法定性化学分析的操作是半微量技术，这种操作比较简单、易掌握。有个别检定反应要用到一些微量分析技术，如显微结晶分析和点滴分析。显微结晶分析是利用一些可以形成特殊结晶的反应来进行定性分析的方法，反应在玻璃片上进行，在显微镜下观察，由结晶形状判断待测组分是否存在。点滴分析则是利用产生有色物质的反应来进行定性分析的方法，点滴反应通常是在点滴板上进行，将试液（1~2滴）滴在点滴板上，再滴入1~2滴试剂，观察反应后的颜色变化或是否有沉淀生成；或者将液滴和试剂滴在滤纸上，后者叫纸上点滴分析法。

二、定性检定反应的灵敏度与选择性

定性检定反应只有在一定条件下才能进行。如条件不合适，反应根本不发生或反应的灵敏度下降。反应的条件是：溶液的酸度、反应物的浓度、温度或催化剂的存在。这些在学习无机化学时都已有了认识，此处不再赘述。总之，在进行定性检定反应时，一

定要遵守反应条件.

(一) 定性检定反应的灵敏度

一般同时用限界稀度 (亦叫最低浓度) 和检出限量表示.

例如用 $K_4[Fe(CN)_6]$ 检定 Fe^{3+} 离子, 将浓度为 1:1000 的 Fe^{3+} 的试液 (1000g 水中含 1g Fe^{3+}) 逐步稀释至 1:1000000, 取 1 滴 (0.05mL) 此溶液, 加入 $K_4[Fe(CN)_6]$ 仍能观察到蓝色沉淀. 溶液再进一步稀释时或试液少于 0.05mL 时, 就观察不到蓝色沉淀或浑浊, 则这个检定反应的灵敏度可表示如下:

①限界稀度 (最低浓度) 为 1:1000000. 用 1:G 表示, G 是指含有 1g 待检出离子的溶剂 (水) 的质量. 因为溶液很稀, 把 G 算作是溶液的质量.

②检出限量 (以 m 表示):

$$1:1000000 = m: 0.05$$

$$m = 5 \times 10^{-8} g = 0.05 \mu g$$

如果试液浓度太稀或取试样量太少, 就检不到 Fe^{3+} . 但要弄清楚一点, 试验得到否定结果, 不能说明某一组分一点儿也没有, 只是说明这种组分即使存在, 其浓度或量小于灵敏度以下.

检出某一离子时所用试剂不同, 反应的灵敏度也不同. 用不同试剂检定 Fe^{3+} 的反应灵敏度如表 1-1 所示.

表 1-1 铁离子的一些定性检定反应的灵敏度

试 剂	反应产物及其颜色	限界稀度 (1:G)	检出限量 (m) μg
$K_4[Fe(CN)_6]$	普鲁士蓝沉淀	1:1000000	0.05
NH_4SCN	红色硫氰酸铁络合物	1:200000	0.25
铁试剂 (Ferron)	红色络合物	1:100000	0.5

限界稀度越大, 检出限量越小, 则反应越灵敏. 限界稀度为 1:1000000 的反应则是很灵敏的反应.

(二) 定性检定反应的选择性

定性分析对检定反应不仅要求灵敏, 而且希望能在其它离子共存时不干扰该离子的检定.

如果一个反应 (试剂) 只对一种离子有特殊现象, 其它离子没有类似现象, 它们的存在不妨碍该离子的检出, 则这个反应称为特效反应, 如果一个试剂能与数种, 但为数不多的离子起作用产生类似现象, 则这个反应称为选择性反应.

检定一个离子的定性反应最好用特效反应. 但目前只知道用 $NaOH$ 与 NH_4^+ 作用产生 NH_3 的检定反应是特效反应. 因此, 只能用选择性反应, 选择性越高越好. 遇有干扰离子时, 通常将干扰离子先行分离, 或者加入络合剂将干扰离子掩蔽, 如用 NH_4SCN 检定 Co^{2+} 时 (生成蓝色 $Co(CNS)_4^{2-}$ 络离子), Fe^{3+} 生成红色 $Fe(CNS)_3$ 而干扰, 若加

入氟化物，因 F^- 与 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} (F^- 不与 Co^{2+} 反应)，就不能与 NH_4SCN 作用，这样就提高了反应的选择性。

(三) 空白试验与对照试验

当应用灵敏度高的检定反应去检定某离子，若反应后外部效果不够明显，因而怀疑所得结果是否可靠。这时可作空白试验，即用蒸馏水代替试液，加入相同的试剂，在相同条件下进行试验，观察比较所得的结果。

若用检定反应没有检出待测离子，怀疑所用试剂是否失效，或反应条件是否控制得正确时，可作对照试验，即用待检离子的已知液代替试液，然后在相同条件下加入试剂，根据结果判断试剂是否失效。

三、系统分析与分别分析

由于阳离子的定性检定反应都属选择性反应，因此有多种金属离子共存时就要将干扰离子分开。用得最多和较方便的分离方法是生成沉淀和沉淀选择性溶解的方法。

将干扰离子按顺序分离，最后能分别检出全部离子的方法称为系统分析。通常按一定的步骤和顺序将阳离子先行分组分离，即先用几种试剂将溶液中性质相近的离子分成若干组，然后在每一组中用选择性反应检定各种离子，或在各组内进一步分离后再检定。

至于阴离子的分析，则不需用系统分析。因为许多阴离子的检定反应是高选择性的，可以在其它离子共存的条件下，以任一次序去检定某种离子，这叫分别分析法。

分别分析当然比系统分析简单得多，它最适用于指定范围内离子的检定。如试样中阳离子数目不多，而且也已大致了解，仅需确定其中一二种或二三种离子是否存在的话，也可采用分别分析法。这需要对金属离子的性质、性质的异同有较好的了解。学懂了系统分析之后，读者便可根据具体情况自己设计分别分析的方法（或参考有关著作）去检定某几个金属离子了。

第二节 阳离子分析

一、常见阳离子分组

本教材介绍的阳离子有 24 个：碱金属的 Na^+ ， K^+ （包括 NH_4^+ ）；碱土金属的 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} ；周期表主族元素的 Al^{3+} ， $Sn(II, IV)$ ， Pb^{2+} ， $As(III)$ ， $Sb(III, V)$ ； Bi^{3+} ，副族元素的 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Ag^+ ， Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} ， Cr^{3+} ， Mn^{2+} 等。

在未介绍分析方案前先复习一下常见阳离子与常用试剂的沉淀反应（表 1-2）：

看过这个简表就能理解阳离子如何进行分组了。

表 1-2 常见阳离子与常用试剂的反应

试 剂 离 子	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ S 0.3mol/L HCl	硫化物 加 Na ₂ S	(NH ₄) ₂ S	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaOH 过量	NH ₃ 水 过量
Ag ⁺	↓	↓	↓	不溶	↓	↓	Ag ₂ O ↓	Ag(NH ₃) ₂ ⁺
Hg ₂ ²⁺	↓	↓	HgS + Hg ↓	HgS ₂ ²⁻ + Hg ↓	HgS + Hg ↓	HgCO ₃ + Hg ↓	Hg ₂ O ↓	↓
Pb ²⁺	↓	↓	↓	不溶	↓	碱式盐 ↓	PbO ₂ ²⁻	↓
Bi ³⁺			↓	不溶	↓	碱式盐 ↓	↓	↓
Cu ²⁺			↓	不溶	↓	碱式盐 ↓	部分 CuO ₂ ²⁻	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺
Cd ²⁺			↓	不溶	↓	碱式盐 ↓	↓	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺
Hg ²⁺			↓	HgS ₂ ²⁻	↓	碱式盐 ↓	↓	↓
As(Ⅲ)			↓	AsS ₃ ³⁻	AsS ₃ ³⁻	AsO ₃ ³⁻	AsO ₃ ³⁻	AsO ₃ ³⁻
Sb(Ⅲ)			↓	SbS ₃ ³⁻	↓	↓	SbO ₂ ⁻	↓
Sn(Ⅱ)			↓	不溶	↓	↓	SnO ₂ ²⁻	↓
Sn(Ⅳ)			↓	SnS ₃ ²⁻	↓	↓	SnO ₃ ²⁻	↓
Al ³⁺					Al(OH) ₃ ↓	Al(OH) ₃ ↓	AlO ₂ ⁻	↓
Cr ³⁺					Cr(OH) ₃ ↓	Cr(OH) ₃ ↓	CrO ₂ ⁻	↓
Fe ³⁺					↓	碱式盐 ↓	↓	↓
Fe ²⁺					↓	碱式盐 ↓	↓	↓
Co ²⁺					↓	碱式盐 ↓	↓	Co(NH ₃) ₆ ²⁺
Ni ²⁺					↓	碱式盐 ↓	↓	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺
Zn ²⁺					↓	碱式盐 ↓	ZnO ₂ ²⁻	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺
Mn ²⁺					↓	碱式盐 ↓	↓	↓
Ba ²⁺		↓				↓		
Sr ²⁺		↓				↓		
Ca ²⁺		↓				↓	少量 ↓	
Mg ²⁺						碱式盐 ↓	↓	↓

阳离子分析有几个分组方案：H₂S 系统、两酸两碱系统等。本章只介绍 H₂S 系统，此系统以 HCl, H₂S, (NH₄)₂S 和 (NH₄)₂CO₃ 为组试剂，将这些阳离子分成五个组。为简单起见，用表 1-3 表示。