



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

无机物定量分析基础

第二版

● 凌昌都 顾明华 主编



化学工业出版社

中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

无机物定量分析基础

第二版

主 编 凌昌都 顾明华
责任主审 戴猷元
审 稿 张 瑾 戴猷元



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据全国中等职业教育教材审定委员会审定的工业分析与检验专业 CBE 模式教学计划和无机物定量分析课程教学大纲所规定的内容编写的。全书对常用的各种化学分析方法的基本原理及应用技术作了简明扼要的阐述,基础知识部分设有学习指南、本章小结和复习思考题,技能训练部分选编了 27 个训练项目,涵盖了 37 个专项能力模块,充分体现了以能力为本的教学模式特点。

本书是中等职业教育工业分析与检验专业的专业必修课教材,也可作为工矿企业职业培训教材,还可作为初中以上文化水平的分析检验人员自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机物定量分析基础/凌昌都,顾明华主编. —北京:
化学工业出版社, 2010. 8
中等职业教育国家规划教材. 全国中等职业教育教材审
定委员会审定
ISBN 978-7-122-09087-4

I. 无… II. ①凌…②顾… III. 无机分析: 定量分析-
专业学校-教材 IV. 0655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 130622 号

责任编辑: 王文峡

文字编辑: 向 东

责任校对: 边 涛

装帧设计: 于 兵

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 337 千字 2011 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《无机物定量分析基础》(第一版)于2002年发行,作为中职化工类学校化学分析课程的教材,在教学过程中发挥了较好的作用,受到了大家的好评。若干年过去了,随着新技术、新方法的出现,第一版教材中的某些内容已经显得陈旧,不能适应新形势的要求了,因此,我们对《无机物定量分析基础》第一版进行了适当修订。这次修订工作本着“立足实用、强化能力、注重实践”的职教特点,在第一版的基础上进行了适当的调整和修改,主要更新了以下内容:

一、增加了分析测试过程中有关试样的采取和制备,试样的分解、分离及测定等实用性较强的内容。

二、实验室基本常识方面也作了适度的增减,使内容更加实用。

三、使用了最新的分析化学术语和国家标准方法。

四、对知识窗的内容进行了调整,删掉了部分不适合的内容,使本书在内容上更简明、更清晰。

五、增加了部分实验项目。本次修订增加了部分比较常见的源于生产、生活实践的实验项目,使学生能充分应用所学知识分析解决实际问题。

书中用“*”标出的为深入提高的内容,可供选学或选做。

本书由顾明华、凌昌都和张小康编写。本次修订由徐州工业职业技术学院凌昌都执笔完成。于淑萍、黄一石、袁红兰、盛晓东、章世祎、刘德生对本书修订提出了宝贵意见和建议。

由于编者水平所限,时间也较仓促,修订工作中难免存在疏漏和不足之处,恳请专家和读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2010年6月

第一版前言

本书是根据中等职业教育教材审定委员会审定的《工业分析与检验》专业 CBE 模式教学计划和《无机物定量分析基础》课程教学大纲所规定的内容编写的。适用于具有初中以上文化程度、掌握了该专业的文化基础课的中等职业学校学生使用，也可供从事分析检验工作的有关人员参考。

该课程是学生学完无机化学，又经两周化学分析基本操作实习之后开设的一门专业必修课。本教材包括了基础知识和技能训练。基础知识涉及无机物定量分析所需的基础知识，技能训练涵盖了教学计划中的 37 个模块（包括溶液的配制、无机物测量技术基础及无机物含量的测定等）各章均有“学习指南”，以引导学生有目的地进入新知识的学习；章末有“本章小结”，简要地指出了重点、难点问题及规律性的结论；“复习思考”及“练习”则便于学生消化理解和融会贯通所学知识。附录中的数据供大家查阅。全书内容分为三个层次：第一层次是教学的基本内容；第二层次是深入提高的内容，书中用“*”号标出；第三层次是拓宽知识的内容，书中用小号字排印，供读者阅读参考。总教学时数为 140 学时。

本教材是在面向 21 世纪教学改革的进程中诞生的，编者力求使它既有较高的科学性、系统性，又能适合学生的知识、能力水平。在内容的编排上做到简明扼要、深入浅出，注意知识的准确性、实践性和应用性，使学生学完本课程后，了解和掌握无机物定量分析的基础知识，并有较强的独立工作能力，能从事生产第一线的分析检验工作，最终在理论和操作技能方面达到化学分析中级工水平。

本书由徐州化工学校顾明华（第 0、5、6、7、8 章）、凌昌都（第 1、2、3、4、9 章）和张小康（第 10 章）编写。全书由顾明华统稿，由清华大学戴猷元教授主审，参加审稿的还有清华工业开发研究院张瑾教授、天津渤海职业技术学院于淑萍等。在编写过程中得到了本单位领导和老师们的大力支持，徐州师范大学邹毓良教授为本书的编写做了大量的工作，在此谨向所有关心支持本书的朋友致以衷心感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指出。

编 者
2002 年 2 月

目 录

0 绪论	1	知识窗 标准物质概况	17
0.1 无机物定量分析的任务和作用	1	1.4.2 标准溶液	17
0.1.1 无机物定量分析的任务	1	* 1.5 分析人员的环境意识	18
0.1.2 无机物定量分析的作用	1	1.5.1 有毒化学品及危害	18
0.1.3 分析化学的发展概况	2	1.5.2 正确使用和贮存有毒化学品	19
0.2 定量分析方法	2	知识窗 怎样对实验室三废进行简单的无害化处理?	20
0.2.1 化学分析法	2	本章小结	21
0.2.2 仪器分析法	2	复习思考题	22
0.2.3 化学分析和仪器分析的关系	4	2 定量分析中的误差及结果处理	23
0.2.4 例行分析和仲裁分析	4	2.1 准确度和精密度	23
0.3 分析测试过程	4	2.1.1 准确度和误差	23
0.3.1 分析测试任务的建立	4	2.1.2 精密度和偏差	24
0.3.2 试样的采取和制备	4	2.1.3 标准偏差	25
0.3.3 试样的分解	6	2.1.4 极差	26
0.3.4 分离与测定	7	* 2.1.5 公差	26
0.3.5 分析结果的计算及对结果的评价	7	2.1.6 准确度和精密度的关系	26
0.4 无机物定量分析学习指南	8	2.2 误差及其产生的原因	26
0.4.1 本教材特点	8	2.2.1 系统误差	27
0.4.2 基本要求	8	2.2.2 随机误差	27
0.4.3 学习方法	8	2.2.3 提高分析结果准确度的方法	27
本章小结	8	2.3 有效数字及运算规则	29
复习思考题	9	2.3.1 有效数字	29
1 实验室基本常识	10	2.3.2 数字修约规则	29
1.1 分析实验室用水	10	2.3.3 有效数字的运算规则	30
1.1.1 外观	10	2.4 分析结果的处理	31
1.1.2 级别	10	2.4.1 原始数据的处理	31
1.1.3 规格	11	2.4.2 分析结果的判断	32
1.1.4 蒸馏水与去离子水的比较	11	* 2.4.3 平均值的置信区间	33
1.2 化学试剂	11	2.4.4 书写实验报告和开具分析报告单	34
1.2.1 化学试剂的分类和规格	11	本章小结	35
1.2.2 试剂的选用和注意事项	12	复习思考题	36
1.2.3 化学试剂效能的简易判断	14	练习题	37
知识窗 化学试剂概况	14	3 滴定分析	39
1.3 实验室常用的洗涤液(剂)	15	3.1 滴定分析概述	39
1.3.1 实验室常用洗涤液(剂)的种类	15	3.1.1 滴定分析中的基本术语	39
1.3.2 实验室常用洗涤液(剂)的使用	16	3.1.2 滴定分析方法的分类	39
1.4 标准物质和标准溶液	16	3.1.3 滴定分析对化学反应的要求	40
1.4.1 标准物质	16		

3.1.4 滴定分析常用的滴定方式	40	5.2.3 混合指示剂	70
3.2 分析化学中的计量单位	40	知识窗 溶液的 pH 值是怎样测定的?	70
* 3.2.1 法定计量单位	40	知识窗 酸碱指示剂是怎样发现的?	71
3.2.2 分析化学中常用法定计量单位	41	5.3 酸碱滴定法的基本原理	71
3.3 滴定分析中的计算	42	5.3.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	72
3.3.1 基本单元	43	5.3.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	74
3.3.2 滴定分析计算的基本公式	43	5.3.3 多元酸(碱)的滴定	76
3.3.3 计算示例	45	* 5.3.4 酸碱滴定可行性的判断	77
本章小结	49	知识窗 酸碱滴定无适当的指示剂, 怎么办?	77
复习思考题	50	5.4 酸碱标准滴定溶液的制备	78
练习题	51	5.4.1 NaOH 标准滴定溶液的配制和 标定	78
4 溶液的配制	53	5.4.2 HCl 标准滴定溶液的配制和标定	78
4.1 溶液浓度的表示方法	53	5.5 酸碱滴定法在无机物定量分析中的 应用	79
4.1.1 物质的量浓度	53	5.5.1 工业硫酸纯度的测定	79
4.1.2 质量浓度	53	5.5.2 混合碱的分析	80
4.1.3 质量分数	54	知识窗 你能判断这四瓶碱溶液吗?	81
4.1.4 体积分数	54	5.5.3 铵盐中氮含量的测定	81
4.1.5 体积比浓度	54	5.6 酸碱滴定法计算示例	82
4.1.6 滴定度	54	本章小结	84
4.2 一般溶液的配制	54	复习思考题	86
4.2.1 质量浓度溶液的配制	54	练习题	88
4.2.2 物质的量浓度溶液的配制	55	6 络合滴定法	90
4.3 滴定分析用标准滴定溶液的制备	55	6.1 EDTA 及其络合物	90
4.3.1 直接法	55	6.1.1 EDTA 的性质	90
4.3.2 间接法	56	6.1.2 EDTA 与金属离子形成的络合物	91
4.3.3 配制溶液时的注意事项	57	6.2 络合物在水溶液中的离解平衡	92
* 4.3.4 溶液浓度的调整	58	6.2.1 络合物的稳定常数	92
* 4.4 杂质测定用标准溶液的制备 (GB/T 602—2002)	58	6.2.2 影响络合平衡的主要因素	92
本章小结	59	6.2.3 EDTA 络合物的条件稳定常数	93
复习思考题	60	6.3 络合滴定的基本原理	94
练习题	61	6.3.1 络合滴定曲线	94
5 酸碱滴定法	62	6.3.2 影响滴定突跃范围大小的因素	95
5.1 酸碱平衡及水溶液中氢离子浓度的 计算	62	6.3.3 单一金属离子滴定可行性的判断 和酸度的选择	95
5.1.1 酸碱质子理论	62	知识窗 从酸效应曲线可以得到什么 结论呢?	97
5.1.2 强酸或强碱溶液	63	6.4 金属指示剂	97
5.1.3 一元弱酸(碱)溶液	64	6.4.1 金属指示剂的变色原理	97
5.1.4 多元弱酸(碱)溶液	64	6.4.2 金属指示剂应具备的条件	98
* 5.1.5 两性物质溶液	65	知识窗 MIn 的稳定性对滴定终点的影响	98
5.1.6 酸碱缓冲溶液	65	* 6.4.3 金属指示剂的选择	98
5.2 酸碱指示剂	68		
5.2.1 酸碱指示剂的变色原理及变色域	68		
5.2.2 常用的酸碱指示剂及其配制	69		

6.4.4 常用金属指示剂及其配制方法	98	知识窗 Cu^{2+} 能氧化 I^- 吗?	128
6.5 提高络合滴定选择性的方法	99	* 7.4.4 铈量法和溴酸钾法简介	129
6.5.1 控制溶液的酸度	99	本章小结	130
6.5.2 掩蔽和解蔽	100	复习思考题	132
6.5.3 预先分离	101	练习题	133
6.6 EDTA 标准滴定溶液的制备	101	8 沉淀滴定法	135
6.6.1 EDTA 标准滴定溶液的配制	101	8.1 沉淀滴定法对反应的要求	135
6.6.2 EDTA 标准滴定溶液的标定	102	8.2 银量法确定终点的方法	135
知识窗 EDTA 标准滴定溶液贮存在普通玻璃试剂瓶中, 合适吗?	103	8.2.1 莫尔法—— K_2CrO_4 指示剂法	135
6.7 络合滴定在无机物定量分析中的应用	103	8.2.2 佛尔哈德法—— $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 指示剂法	137
6.7.1 水的硬度测定	103	知识窗 能否用返滴定法测定 Cl^- ?	137
6.7.2 铝盐中铝含量的测定	104	8.2.3 法扬司法——吸附指示剂法	138
知识窗 其它离子存在时应如何测定铝离子?	105	8.3 沉淀滴定法标准滴定溶液的制备	139
6.7.3 铜合金中锌含量的测定	105	8.3.1 AgNO_3 标准滴定溶液的配制和标定	139
6.7.4 铅、铋含量的连续测定	106	8.3.2 NH_4SCN 标准滴定溶液的配制和标定	140
6.8 络合滴定的方式和计算示例	106	8.4 沉淀滴定法应用实例	140
6.8.1 直接滴定	107	8.4.1 生理盐水中氯化钠含量的测定——莫尔法	140
6.8.2 返滴定	107	8.4.2 溴化钾含量的测定——法扬司法	140
6.8.3 置换滴定	107	本章小结	141
本章小结	108	复习思考题	141
复习思考题	110	练习题	142
练习题	112	9 重量分析法	144
7 氧化还原滴定法	113	9.1 重量分析法概述	144
7.1 氧化还原滴定法的特点	113	9.1.1 重量分析法分类	144
7.2 氧化还原平衡	113	知识窗 重量分析法概况	144
7.2.1 氧化还原电对	113	9.1.2 重量分析法对沉淀的要求	145
7.2.2 电极电位	113	* 9.1.3 沉淀形成的影响因素	146
知识窗 诺贝尔奖获得者——能斯特	115	9.2 沉淀条件和沉淀剂的选择	147
7.2.3 条件电极电位	115	9.2.1 沉淀条件	148
7.3 氧化还原滴定的基本原理	116	9.2.2 沉淀剂的选择	148
7.3.1 滴定曲线	116	9.3 沉淀的纯净	149
7.3.2 氧化还原滴定法终点的确定	118	9.3.1 影响沉淀纯净的因素	149
知识窗 氧化还原滴定前的预处理	119	9.3.2 沉淀纯净的方法	150
7.4 常用的氧化还原滴定法	119	9.4 重量分析基本操作	150
7.4.1 高锰酸钾法	120	9.4.1 沉淀的过滤和洗涤	150
7.4.2 重铬酸钾法	122	9.4.2 沉淀的烘干和灼烧	150
知识窗 无汞测铁法 ($\text{SnCl}_2\text{-TiCl}_3$ 法)	123	9.5 重量分析计算	150
7.4.3 碘量法	124	9.5.1 化学因数 (换算系数)	150
知识窗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 I_2 的终点颜色变化	126	9.5.2 分析结果的计算	151
		9.5.3 试样量的计算	151

9.6 重量分析法应用实例	152	知识窗 无汞测铁法	177
9.6.1 氯化钡含量的测定	152	* 10.17 水中化学耗氧量的测定	
9.6.2 结晶水的测定	152	($K_2Cr_2O_7$ 法)	177
9.6.3 水不溶物的测定	153	10.18 硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制和	
本章小结	153	标定	179
复习思考题	155	10.19 I_2 标准滴定溶液的配制和标定	181
练习题	155	10.20 硫酸铜含量的测定	182
10 无机物定量分析实验	156	知识窗 加入足量碘化钾和硫氰酸钾的	
10.1 实验准备工作	156	作用	183
10.2 盐酸标准滴定溶液的配制和标定	157	10.21 维生素 C 含量的测定	184
知识窗 基准物和终点指示剂的选择	159	10.22 硝酸银标准滴定溶液的配制和标定	184
10.3 氢氧化钠标准滴定溶液的配制和		10.23 水中氯含量的测定	186
标定	160	10.24 硫氰酸铵标准滴定溶液的配制和	
10.4 工业硫酸含量的测定	161	标定	186
知识窗 液体样品如何称量?	162	10.25 烧碱中氯化物含量的测定	188
10.5 酸碱滴定法测定混合碱(双指示		* 10.26 溴化钾含量的测定	189
剂法)	163	10.27 氯化钡中钡含量的测定	190
知识窗 混合碱的测定,除了双指示剂法,		附录	193
还有别的测定方法吗?	164	附录一 实验记录表	193
10.6 铵盐中氮含量的测定(甲醛法)	165	附录二 弱酸弱碱的电离平衡常数 K	194
10.7 硼酸纯度的测定	166	附录三 常用酸碱溶液的相对密度和	
10.8 EDTA 标准滴定溶液的配制和标定	166	浓度	196
知识窗 在实验中如何处理称样量过小的		附录四 常见配离子的稳定常数 $K_{稳}$	
问题?	168	(298K)	197
10.9 EDTA 滴定法测定自来水总硬度	168	附录五 常见难溶电解质的溶度积	
10.10 铝盐中铝含量的测定	169	K_{sp} (298K)	198
10.11 铅、铋混合液中铅、铋的连续		附录六 标准电极电位 $\varphi^\ominus$ (298K)	200
滴定	170	附录七 氧化还原电对的条件电极电位	
10.12 高锰酸钾标准滴定溶液的配制和		φ' (298K)	201
标定	171	附录八 化合物的相对分子质量	203
知识窗 选择基准物、确定终点及洗涤滴		附录九 元素相对原子质量	206
定管	172	附录十 不同标准溶液浓度的温度补正值	
10.13 过氧化氢含量的测定	173	(以 $mL \cdot L^{-1}$ 计)	207
10.14 绿矾中 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 含量的		附录十一 化学分析中中级工操作技能考核评分	
测定	174	细则	208
10.15 重铬酸钾标准滴定溶液的配制	175	参考文献	211
10.16 铁矿石中铁含量的测定	176		

0 绪 论



学习指南 无机物定量分析是研究无机化合物（如酸、碱、盐、金属、非金属等物质）中有关组分相对含量的测定方法及相关理论的一门学科，是分析化学的重要组成部分，因此，同学们在学习本课程时，应对分析化学有一个全面系统的了解，同时对分析化学在国民经济各个领域的重要作用有足够的认识，从而激发同学们学好本课程的积极性。在学习方法上应重视基本知识和技能训练的紧密结合，在学习过程中培养严谨、求实的工作作风，提高分析问题和解决问题的能力，为使自己成为高素质的分析检验专业人才打下良好的基础。

0.1 无机物定量分析的任务和作用

0.1.1 无机物定量分析的任务

随着时代的变迁、社会的进步、科学的发展，在不同时期人们对于分析化学所下的定义有所不同。根据分析化学的现状，可以这样定义：分析化学是研究物质的化学组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及有关理论的一门科学，是一门独立的化学信息科学。

从分析化学的任务看，分析化学可以分为定性分析、定量分析和结构分析：定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成；定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

按测定的对象不同，分析方法又可分为无机分析和有机分析：无机分析的对象是无机物，通常要求鉴定物质的组成和测定各组分的含量；在有机分析中，分析的重点是官能团分析和结构分析。

按分析原理和操作方法不同，又可分为化学分析和仪器分析。

由此可见，无机物定量分析是分析化学中的一部分，它的任务是研究无机化合物（如酸、碱、盐、金属和非金属等物质）中有关组分的相对含量测定方法及其相关理论，所用方法属于化学分析法。

0.1.2 无机物定量分析的作用

分析检验是人们获得各种物质的化学组成和结构信息的必要手段。它就像人的眼睛一样，人们用分析手段去观察物质世界的存在和变化。它渗透到化学的各个学科，并对环境科学、材料科学、生命科学、能源、医疗卫生的发展具有十分重要的作用。可以毫不夸张地说，几乎任何科学研究，只要涉及化学现象，分析检验就要作为一种手段而被运用到研究工作中去。

分析化学在国民经济的各个部门及各行各业的生产中都发挥着重要作用，所有工业生产中资源的勘探、原材料的选择、工艺流程的控制、成品的检验，新技术、新工艺、新方法的探索和推广以及新产品的开发研究都需要分析检验。

实践证明，科学理论和生产技术的进步与分析化学的发展是紧密相关、相互促进的。分析化学的理论已渗透到各个科学技术领域，它的水平已成为衡量一个国家科学技术水平的重

要标志之一。在人们日常生活的各个方面也都离不开分析检验，分析化学的发展，给人们的生活质量提高所做的贡献和实用意义是非常明显的。

0.1.3 分析化学的发展概况

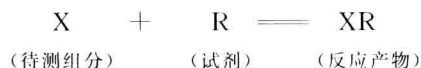
分析化学有着悠久的历史，它是研究化学的开路先锋，它对元素的发现、原子量的测定、许多化学基本定律的确立以及矿产资源的勘测利用等都做出过重要贡献。20 世纪分析化学的发展，经历了三次巨大的变革。第一次是在世纪初，物理化学基本概念的发展（如溶液理论）为分析方法提供了理论基础，使分析化学从一种技术变成一门科学。第二次是第二次世界大战之后，由于物理学和电子学的发展，仪器分析（光谱、质谱、核磁共振等）改变了经典化学分析为主的局面，使分析化学有了一个飞跃。目前分析化学正处于第三次变革，生命科学、信息科学和计算机技术的发展，使分析化学进入了一个崭新的阶段，它不只限于测定物质的组成和含量，还要对物质的状态（氧化-还原态、各种结合态、结晶态）、结构（一维、二维、三维空间分布）、微区、薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等作出瞬时追踪，无损失和在线监测等分析及过程控制，甚至要求直接观察到原子和分子的形态与排列。在科学技术飞跃发展的 21 世纪，分析化学将会更广泛地吸取当代科技的最新成就，在国民经济的各个领域发挥越来越大的作用，成为当代富有活力的学科之一。

0.2 定量分析方法

根据测定原理、分析对象、待测组分含量、试样用量的不同，定量分析方法有如图 0-1 所示的不同分类方法。

0.2.1 化学分析法

化学分析法是对物质的化学组成进行以化学反应为基础的定量（或定性）的分析方法。它是使待测组分 X 在溶液中与试剂 R 反应



由反应产物 XR 的质量或消耗试剂 R 的量来确定待测组分的含量。

化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，又称经典分析法。根据具体测定方法的不同，化学分析法又可分为以下两类。

(1) 重量分析法 重量分析是将待测组分转变为一定形式的难溶化合物，通过称量该化合物的质量来计算待测组分的相对含量的方法。例如要测定 BaCl_2 的含量，就可以将其中的 Ba^{2+} 用 H_2SO_4 沉淀为 BaSO_4 ，并通过一定的方法称出 BaSO_4 的质量，最后换算出 BaCl_2 的含量。

(2) 滴定分析法 滴定分析是通过滴定操作，根据所需滴定剂的体积和浓度，以确定试样中待测组分含量的一种分析方法。按滴定反应的类型可分为：酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法和沉淀滴定法等。

0.2.2 仪器分析法

仪器分析法是使用光、电、电磁、热、放射能等测量仪器进行的分析方法，是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析都要使用特殊的仪器设备，所以一般称为仪器分析法。常用的仪器分析方法有以下几类。

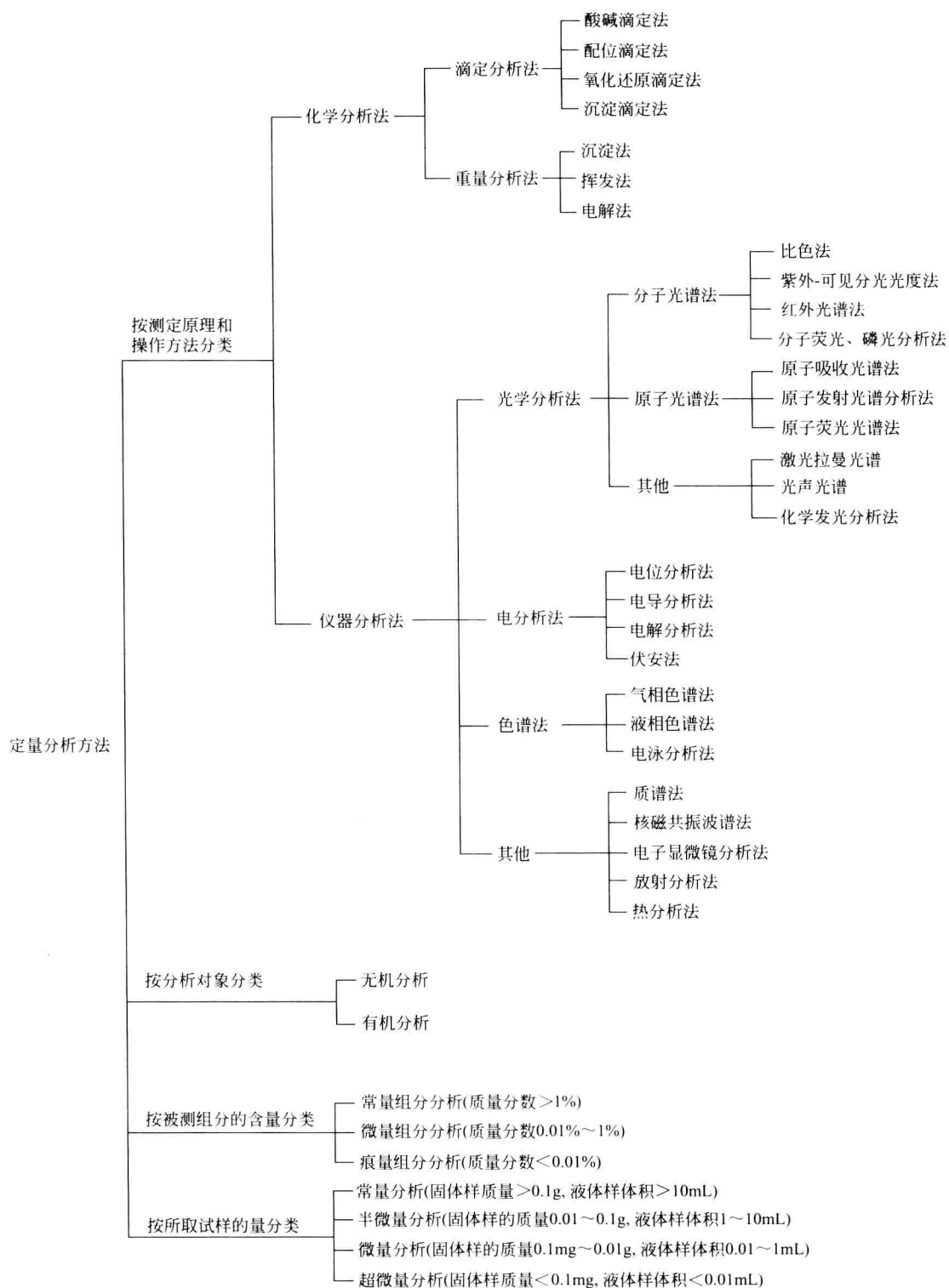


图 0-1 定量分析方法分类

(1) 光学分析法 它是根据物质的光学性质建立起来的一种分析方法。主要有分子光谱法、原子光谱法、激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

(2) 电化学分析法 它是根据被分析物质溶液的电化学性质建立起来的一种分析方法。主要有电位分析法、电导分析法、电解分析法、极谱法和库仑分析法等。

(3) 色谱分析法 它是一种分离与分析相结合的方法。主要有气相色谱法，液相色谱法（包括柱色谱、纸色谱、薄层色谱及高效液相色谱），离子色谱法。

随着科学技术的发展，近年来，质谱法、核磁共振波谱法、X 射线分析、电子显微镜分析以及毛细管电泳等大型仪器分析法已成为强大的分析手段。

0.2.3 化学分析和仪器分析的关系

化学分析的特点是准确度高、仪器设备简单，但灵敏度低，适合于常量分析；仪器分析的特点是灵敏度高、分析速度快、自动化程度高，通常需要较复杂的精密仪器，适合于微量组分的分析。

随着科学技术的发展，许多经典的化学分析方法，已逐渐被仪器分析法所取代，分析方法正朝着仪器化、自动化、智能化的方向发展。尽管如此，仪器分析法仍不可能完全取代化学分析，如试样处理、实验方法的精密度校验等很多问题都需要化学分析来解决，化学分析法仍然是其他分析方法的基础。所以实际工作中化学分析法和仪器分析法必须相互配合、相互补充，从而达到灵敏、准确、简便快捷的分析目的。

0.2.4 例行分析和仲裁分析

例行分析是指一般实验室在日常生产或工作中的分析，又称常规分析。例如，工厂质量检验室的日常分析工作即是例行分析。

由于两个实验室分析同一样品的结果有显著差别并超出两个实验室的允许分析误差，或者生产企业与使用部门、需方与供方对同一样品或同一批样品分析有分歧意见时，可由第三方具有丰富分析经验的权威单位（比如较高级别的检验所或具有商检资格的质检部门等）用指定的方法进行准确的分析，即称之为仲裁分析。仲裁分析结果即为最终判定依据。

0.3 分析测试过程

定量分析的任务是确定样品中有关组分的含量。完成一项分析任务，一般要经过以下步骤。

0.3.1 分析测试任务的建立

进行样品分析必须有明确的目的，不同性状的样品、不同的分析目的，所采用的分析方法也不相同。所以，在进行分析测试之前，必须进行深入细致的了解，搞清分析任务的目的、要求，选择适当的分析方法，建立分析测试的任务。

0.3.2 试样的采取和制备

要求分析试样的组成必须能代表全部物料的平均组成，即试样应具有高度的代表性。否则分析结果再准确也是毫无意义的。

(1) 气体试样的采取 对于气体试样的采取，亦需按具体情况，采用相应的方法。例如大气样品的采取，通常选择距地面 50~180cm 的高度采样、使与人的呼吸空气相同。对于烟道气、废气中某些有毒污染物的分析，可将气体样品采入空瓶或大型注射器中。

大气污染物的测定是使空气通过适当吸收剂，由吸收剂吸收浓缩之后再进行分析。

在采取液体或气体试样时，必须先把容器及通路洗涤，再用要采取的液体或气体冲洗数次或使之干燥，然后取样以免混入杂质。

(2) 液体试样的采取 装在大容器里的物料,只要在贮槽的不同深度取样后混合均匀即可作为分析试样。对于分装在小容器里的液体物料,应从每个容器里取样,然后混匀作为分析试样。

如采取水样时,应根据具体情况,采用不同的方法。当采取水管中或有泵水井中的水样时取样前需将水龙头或泵打开,先放水 10~15min,然后再用干净瓶子收集水样至满瓶即可。采取池、江、河中的水样时,可将干净的空瓶盖上塞子,塞上系一根绳,瓶底系一铁铤或石头,沉入离水面一定深处,然后拉绳拔塞,让水流满瓶后取出,如此方法在不同深度取几份水样混合后,作为分析试样。

(3) 固体试样的采取和制备 固体试样种类繁多,经常遇到的有矿石、合金和盐类等,它们的采样方法如下。

① 矿石试样 在取样时要根据堆放情况,从不同的部位和深度选取多个取样点。采取的份数越多越有代表性。但是,取量过大处理就会麻烦。一般而言应取试样的量与矿石的均匀程度、颗粒大小等因素有关。通常试样的采取可按下面的经验公式(亦称采样公式)计算:

$$m = Kd^a$$

式中, m 为采取试样的最低质量, kg; d 为试样中最大颗粒的直径, mm; K 和 a 为经验常数,可由实验求得,通常 K 值在 0.02~1, a 值在 1.8~2.5。地质部门规定 a 值为 2,则上式为: $m = Kd^2$ 。

制备试样分为破碎、过筛、混匀和缩分四个步骤。

大块矿样先用压碎机破碎成小的颗粒,再进行缩分。常用的缩分方法为“四分法”,将试样粉碎之后混合均匀,堆成锥形,然后略微压平,通过中心分为四等份把任何相对的两份弃去,其余相对的两份收集在一起混匀,这样试样便缩减了一半,称为缩分一次。每次缩分后的最低质量也应符合采样公式的要求。如果缩分后试样的质量大于按计算公式算得的质量较多,则可连续进行缩分直至所剩试样稍大于或等于最低质量为止。然后再进行粉碎、缩分,最后制成 100~300g 左右的分析试样,装入瓶中,贴上标签供分析之用。

② 金属或金属制品 由于金属经过高温熔炼,组成比较均匀,因此,对于片状或丝状试样,剪取一部分即可进行分析。但对于钢锭和铸铁,由于表面和内部的凝固时间不同,铁和杂质的凝固温度也不一样,因此,表面和内部的组成是不很均匀的。取样时应先将表面清理,然后用钢钻在不同部位、不同深度钻取碎屑混合均匀,作为分析试样。

对于那些极硬的样品如白口铁、硅钢等,无法钻取,可用铜锤砸碎,再放入钢钵内捣碎,然后再取其一部分作为分析试样。

③ 粉状或松散物料试样 常见的粉状或松散物料如盐类、化肥、农药和精矿等,其组成比较均匀,因此取样点可少一些,每点所取之量也不必太多。各点所取试样混匀即可作为分析样品。

(4) 湿存水的处理 一般样品往往含有湿存水(亦称吸湿水),即样品表面及孔隙中吸附了空气中的水分。其含量多少随着样品的粉碎程度和放置时间的长短而改变。试样中各组分的相对含量也必然随着湿存水的多少而改变。例如,含 SiO_2 60% 的潮湿样品 100g,由于湿度的降低质量减至 95g,则 SiO_2 的含量增至 $60/95=63.2\%$ 。所以在进行分析之前,必须先将分析试样放在烘箱里,在 100~105℃ 烘干(温度和时间可根据试样的性质而定,对于受热易分解的物质可采用风干的办法)。用烘干样品进行分析,则测得的结果是恒定的。对

于水分的测定，可另取烘干前的试样进行测定。

0.3.3 试样的分解

在一般分析工作中，通常先要将试样分解，制成溶液。试样的分解工作是分析工作的重要步骤之一。由于试样的性质不同，分解的方法也有所不同。

(1) 无机试样的分解 采用适当的溶剂将试样溶解制成溶液，这种方法比较简单、快速。常用的溶剂有水、酸和碱等。溶于水的试样一般称为可溶性盐类，如硝酸盐、醋酸盐、铵盐、绝大部分的碱金属化合物和大部分的氯化物、硫酸盐等。对于不溶于水的试样，则采用酸或碱作溶剂的酸溶法或碱溶法进行溶解，以制备分析试液。

① 溶解法 溶解法的特点是简单、快速。常用的溶剂有水、酸和碱等。硝酸盐、铵盐、绝大部分的碱金属化合物和大部分的氯化物及硫酸盐等能溶于水。

钢铁、合金、部分氧化物、硫化物、硫酸盐矿物和磷酸盐矿物等，常采用酸溶解。常用的酸溶剂有盐酸（ HCl ）、硝酸（ HNO_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、磷酸（ H_3PO_4 ）、高氯酸（ HClO_4 ）和氢氟酸（ HF ）。实际工作中还使用混合酸，它具有比单一酸更强的溶解能力。例如，由 3 份 HCl 和 1 份 HNO_3 组成的王水就是常用的混合酸溶剂。

碱溶法的溶剂主要有氢氧化钠和氢氧化钾。它常用于溶解两性物质，如铝、锌及其合金，以及它们的氧化物和氢氧化物等。

② 熔融法 当用溶解法不能将试样完全分解时，可采用熔融法分解试样。熔融法是将试样与固体熔剂混合，在高温下加热，进行复分解反应，使试样转化为易溶于水或酸的化合物。根据熔剂的性质，熔融法分为酸熔法和碱熔法。

酸熔法常用的熔剂有焦硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ）和硫酸氢钾（ KHSO_4 ），后者加热后脱水也生成焦硫酸钾，两者是同一作用物。这类熔剂在 300°C 以上可与碱性或中性氧化物作用，生成可溶性的硫酸盐。 Fe_3O_4 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 以及钛铁矿、铬矿、中性和碱性耐火材料等，都可以用这种方法分解。

酸性试样则采用碱熔法。如土壤、酸性矿渣、酸性炉渣和酸不溶试样，可用此法转化成易溶于酸的氧化物或碳酸盐。常用的熔剂有碳酸钠（ Na_2CO_3 ）、碳酸钾（ K_2CO_3 ）、氢氧化钠（ NaOH ）、过氧化钠（ Na_2O_2 ）和它们的混合物等。

熔融时，为了使分解反应完全，常加入 6~12 倍试样量的过量的熔剂并在高温下进行。因熔剂具有极大的化学活性，所以在选择坩埚时，要考虑坩埚不受损坏并避免试样中引入坩埚物质。

(2) 有机试样的分解

① 干式灰化法 将试样置于马弗炉中加热（ $400\sim 1200^\circ\text{C}$ ），以大气中的氧作为氧化剂使之分解，然后加入少量浓盐酸或浓硝酸浸取燃烧后的无机残余物。

② 湿式消化法 用硝酸和硫酸的混合物与试样一起置于烧瓶内，在一定温度下进行煮解，其中硝酸能破坏大部分有机物。在煮解的过程中，硝酸逐渐挥发，最后剩余硫酸。继续加热使产生浓厚的 SO_3 白烟，并在烧瓶内回流，直到溶液变得透明为止。

(3) 注意事项 在分解试样时，应注意以下几点：

- ① 待测组分不应该有任何损失；
- ② 不应引入待测组分和干扰物质；
- ③ 分解方法的选择顺序一般为水→酸→混合酸→碱→熔融；
- ④ 分解试样最好与分离干扰物质相结合；

⑤ 试样的溶解必须完全。

0.3.4 分离与测定

经过采集、制备和分解等步骤后,原始试样变成了试样溶液。一般来说,试样溶液不大可能只含有被测的几种组分,它还会存在多种杂质。如果不消除杂质的影响而直接进行分析,则可能得到错误的分析结果。所以在分析之前要选择适当的方法来消除杂质的影响。

控制分析条件或采用适当的掩蔽剂,是消除干扰的比较简单而有效的方法,但在很多情况下,这两种方法还不能解决问题,这就需把干扰组分分离出来。

分离方法有许多种,如沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法、挥发性和蒸馏分离法以及液相色谱分离法。

在选择分离方法前,应了解试样的各种组分中哪些是干扰组分,哪些组分不干扰测定,以便选择与分析方法相配合的适当的分离方法。

选择分析方法可从下面各方面考虑。

(1) 测定的具体要求 如测定的目的、组分、准确度和时间上的要求等。例如,对于相对原子质量的测定、标样分析或成分分析,准确度是主要的;而对于生产过程中的控制分析,则应选择快速分析方法。所以测定的具体要求不同,采用的方法就不一样。

(2) 被测组分的含量范围 适于测定常量组分的方法,一般不适于微量组分的测定,反之亦然。重量法和容量法的相对误差为 0.1% 左右,适于常量组分的测定;而对微量组分的测定,应选用灵敏度较高的仪器分析法,允许有 1%~5% 的相对误差。

(3) 被测组分的性质 各种分析方法,都是根据被测组分的性质而定的。如对于碱金属,它们的大部分盐类的溶解度较大,不具有氧化还原性质,它们的配合物一般都很不稳定,但能发射或吸收一定波长的特征谱线,因此火焰光度法及原子吸收光谱法是较好的测定方法。又如农药残留量的测定,由于待测物组分较多、性质又相近,应采用选择性好、灵敏度高的色谱分析法。

(4) 共存组分的影响 在选择分析方法时,必须考虑其他组分对测定的影响,尽可能采用选择性较好的分析方法,以提高测定的准确度和速度。如果没有适当的方法,则应改变测定条件以避免干扰,需要时应分离共存的干扰组分。

综上所述,分析方法很多,各种方法均有其特点和不足之处,一个完整无缺适宜于任何试样、任何组分的方法是不存在的。因此,必须根据试样的组成、组分的性质和含量、测定的要求、存在的干扰组分和实验室实际情况出发,选用合适的测定方法。

0.3.5 分析结果的计算及对结果的评价

整个分析过程的最后一个环节是计算待测组分的含量,并同时与分析结果进行评价,判断分析结果的准确度、灵敏度、选择性等是否达到要求。

随着科学技术的快速发展,分析化学在各方面的作用越来越凸显,应用也越来越广泛。作为一门重要的基础课程,不仅要使学生学习分析化学的基本理论基础和分析测试技术,还要培养学生实事求是、一丝不苟、严肃认真的科学态度,提高自我分析问题、解决问题的能力。分析化学是一门实践性很强的学科,因此在学习过程中,必须注意理论与实践的结合,在注重理论课学习的同时,加强基本操作技术的培养和锻炼。只重视理论,忽视实验,是学不好分析化学的。通过实验课的实际动手实践,提高操作技能,并加深对理论知识的理解和掌握,准确地树立“量”的概念。为后续课程的学习和将来的工作及科学研究奠定基础。

0.4 无机物定量分析学习指南

0.4.1 本教材特点

本教材内容安排上采用理论与实践紧密结合的方式,将有关理论和技能训练融为一体。力求做到深入浅出、通俗易懂,便于学生的个体学习。

在编排顺序上,分基础知识和技能训练两部分。教材中每一章都设有学习指南、本章小结、复习思考和练习,帮助同学及时巩固所学知识。

0.4.2 基本要求

基本知识部分要求掌握滴定分析和重量分析的方法及其基本原理;理解无机物定量分析中的基本概念;了解定量分析中的误差及数据处理方面的基础知识;牢固树立量的概念,学会无机物定量分析中的有关计算方法。

技能训练部分要求能熟练使用和规范操作定量分析仪器;能熟练掌握滴定分析和重量分析操作技能,并能按国家技术标准准确地测定无机化合物的含量。

0.4.3 学习方法

无机物定量分析是一门实践性很强的课程,它的基础是实践,但是对实践中出现的问题又要从理论上得到解决。所以在学习过程中必须弄清楚各种方法的基本原理,要求能在理论的指导下完成每一个技能训练项目。

① 无机化学中学习过的四大平衡(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡和沉淀平衡)是无机物定量分析的理论基础,应不断复习和巩固所学过的知识,善于思考并灵活地加以运用。

② 实验室是本课程重要的教学场所,技能训练前一定要认真阅读基本原理和操作步骤;技能训练时要独立操作,仔细观察、积极思考,及时记录数据,实事求是地做好每一个实验,培养严谨求实的科学态度和良好的职业道德;技能训练结束后,要及时写出完整规范的实验报告。

③ 要重视每一章后面的复习思考和练习题。它不仅能培养独立思考能力,还能巩固消化理论知识,而且能够提高分析问题和解决问题的能力。

④ 每项技能训练结束后,要正确应用能力考核表进行自测,检查自己的学习效果和衡量掌握操作技能的程度。

本章小结

无机物定量分析是研究无机物中有关组分相对含量的测定方法及相关理论的一门学科。主要任务是定量分析。定量分析方法又分化学分析法和仪器分析法两类。本课程讨论的是化学分析法,它是以物质的化学反应为基础的一类分析方法。

化学分析法根据操作方式的不同可分为滴定分析法和重量分析法。滴定分析法根据反应的类型不同又可分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法和沉淀滴定法等。

无机物定量分析的步骤为:

任务的建立→取样→试样的分解→测定→结果计算及评价

无机物定量分析是理论与实践紧密结合、实践性很强的一门课程,希望同学们通过基础知识的学习及技能训练,能按国家标准得心应手地独立完成无机物定量分析的任务。