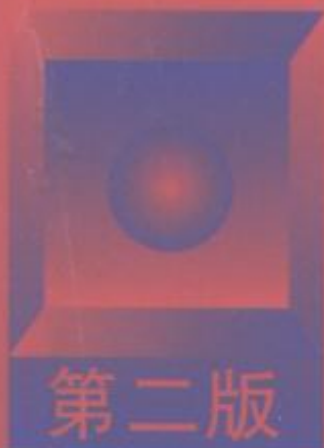


FENXIXUEHUAXUEXUEJIESHOUJIE

分析化学手册

第二分册

化学分析



化学工业出版社
CHEMICAL INDUSTRY PRESS

分析化学手册

(第二版)

第二分册

化学分析

杭州大学化学系分析化学教研室 编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学手册 第二分册:化学分析/杭州大学化学系
分析化学教研室编. —2版. —北京:化学工业出版社,
1997

ISBN 7-5025-1971-8

I. 分… I. 杭… III. ①分析化学-手册②分析(化学)-
分析方法 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 12875 号

分析化学手册

(第二版)

第二分册

杭州大学化学系分析化学教研室 编

责任编辑:任惠敏 田 桦 郎红旗

责任校对:洪雅姝

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 46½ 字数 1148 千字

1997 年 12 月 第 2 版 1997 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-1971-8/TQ·984

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

主任：周同惠

副主任：汪尔康 陆婉珍

委员：

周同惠 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

汪尔康 中国科学院院士

中国科学院长春应用化学研究所

陆婉珍 中国科学院院士

中国石油化工总公司石油化工科学研究院

高 鸿 中国科学院院士

西北大学

高小霞 中国科学院院士

北京大学

梁晓天 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

卢佩章 中国科学院院士

中国科学院大连化学物理研究所

陈耀祖 中国科学院院士

浙江大学 兰州大学

王 夔 中国科学院院士

北京医科大学

黄本立 中国科学院院士

厦门大学

俞汝勤 中国科学院院士

湖南大学

畠山立子(日) 日本国工业技术院物质工学工业技术研究所

孙亦樑 北京大学

慈云祥 北京大学

李浩春 中国科学院大连化学物理研究所

邓家祺 复旦大学

邓 勃 清华大学

王敬尊 北京微量化学所

程介克 武汉大学
陈洪渊 南京大学
于德泉 中国医学科学院药物研究所
张玉奎 中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮 杭州大学
刘振海 中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠 中国医学科学院药物研究所
彭图治 杭州大学
杨峻山 中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃 北京化工大学
王国顺 杭州大学
任惠敏 化学工业出版社

第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科的交叉渗透，现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系，建立起了比较成熟的多种分析方法，包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用，极大地推动着其他学科的发展；另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时，当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战，并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来，特别是改革开放以后，取得了长足的发展。到目前为止，在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍，和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍，共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中，无论是分析化学的基础理论，还是实际应用方面，都已形成了丰富的知识和经验的积累，需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自1979年出版以来，在读者中形成了一定的影响，已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限，加上近20年来是世界和我国的科学技术，包括分析化学学科飞速发展的时期，原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此，根据广大读者的要求，我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有6个分册的基础上，这次经扩充和修订为以下10个分册：

- 第一分册 基础知识与安全知识
- 第二分册 化学分析
- 第三分册 光谱分析
- 第四分册 电分析化学
- 第五分册 气相色谱分析
- 第六分册 液相色谱分析
- 第七分册 核磁共振波谱分析
- 第八分册 热分析
- 第九分册 质谱分析
- 第十分册 化学计量学

其中第一分册为基础内容，收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验室

的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支，与分析化学有着特殊密切的关系，它应用数学和统计学的方法，并引入计算机科学的发展成果，其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程，对于设计或选择最优的分析方法，解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义，因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分，大体包括两方面的内容：基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订，在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用，注意推陈出新，更新有关数据，增补各自领域近些年的新发展新成果，特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展，以及分析技术应用于生命科学等的内容。

在编排方式上，进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引，与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准，计量单位参照国家标准《GB 3100~3102—93·量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持，包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员，全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们，致以衷心的感谢。同时我们也真诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

本分册修订说明

本分册第一版出版至今已有 10 多年,在这一期间,随着科学技术与生产实践的发展,分析化学学科及测试技术都上了一个新台阶。本次修订对书的内容进行了较大幅度的调整与更新。原第一版中有关分析化学试验的试剂、试样的准备与处理、缓冲溶液等内容,已移至第一分册中;有关色谱分析(包括柱色谱、纸色谱、电泳、薄层色谱等)的内容将在相关的色谱分析分册中出现。调整以后,本分册内容主要为分离与富集、定性分析、定量分析,共三篇十六章。在分离与富集部分,补充了沉淀分离法的应用,收录了最新的有机沉淀富集剂、萃取剂和萃取体系;无机定性分析部分作了较大删减,保留了元素和离子的化学鉴定方法,并按元素周期表的新的分族方法列出了各元素及离子与常用试剂的反应;在有机定量分析部分,增加了衍生物的制备方法及其熔、沸点等物性参数;在重量分析法部分增加了重量分析标准方法;在滴定分析各章,补充了新的指示剂及应用,特别是在络合滴定法部分收集了近几年在应用方面的文献 100 多篇;在非水滴定法中增加了非水滴定的溶剂、滴定剂及在药物分析中的应用;在有机定量分析部分,增加了官能团的分析;在气体分析部分,增加了国际与国内有关气体的排放标准。此外书中还新增加了表面活性剂在分析化学中的应用和示波滴定法两章内容。全书贯彻《中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102-93·量和单位》的有关规定,所有物理量和数据全部以法定计量单位表示,必要时,为方便读者列出新旧两种单位制的数据。

本分册由杭州大学化学系分析化学教研室编写。参加第一版书编写工作的有:戚文彬、吕荣山、傅克廷、杨国梁、何圣凤、汤福隆、张孙玮、施清照、王国顺。参加本次编写工作的有:郭伟强和戚文彬(第一~四章和第十五章)、张嘉捷和戚文彬(第五章、第七章的部分)、王国顺(第六、十一、十三章及第七章的部分)、傅克廷(第八、十六章)、施清照(第九章)、陈秀华(第十、十二章)及西北大学化学系的宋俊峰和赵瑞(第十四章)。王国顺负责通阅和整理全稿。

北京大学化学系慈云祥教授担任本书稿主审,李克安、刘峰、庄乾坤、姚光庆、裴伟伟等教授分别承担了不同章节的审稿工作。本书修订过程中得到了我国著名分析化学专家本手册编委会委员:高鸿教授、高小霞教授、周同惠教授、陆婉珍教授、汪尔康教授、王夔教授、陈耀祖教授、孙亦梁教授、王敬尊教授等诸多专家的指导和帮助,在此一并致以衷心感谢。

在这次修订中我们认真听取了各方面的意见,力求新版手册既保持原有的特色,又反映化学分析方面的最新发展,以适应读者的需要。但是由于时间较紧,加之我们的知识面及水平有限,在书中可能存在许多缺点、不足乃至错误之处,热忱期待广大读者予以批评指正。

编者

1997 年 4 月于杭州

内 容 提 要

第二版《分析化学手册》在第一版的基础上做了较大幅度的调整、增删和补充。全套书由10个分册构成：基础知识与安全知识、化学分析、光谱分析、电分析化学、气相色谱、液相色谱、热分析、核磁共振波谱、质谱、化学计量学。

在第二版《分析化学手册》中注意贯彻了国家法定计量单位制关于量和单位的基本原则，在取材上突出了基本、实用、关键和发展方向的内容，编排上注重实用性、系统性，在内容上注重科学性与准确性。

第二分册由三篇(16章)构成，主要包括分离与富集、定性分析、定量分析三方面的内容。所包括的分析方法有：沉淀分离法、溶剂萃取分离法、离子交换分离法及蒸馏、蒸发等分离法；无机定性分析与有机定性分析；重量分析法、滴定分析法(酸碱、沉淀、氧化还原、络合、非水、示波等滴定方法)、有机化合物定量分析和气体分析等定量分析方法。所收录的数据以基础数据和常用数据为主。

本手册是分析化学工作者的案头工具书，可供各行业中从事化学分析工作的专业人员查阅。

目 录

第一篇 分离与富集

第一章 沉淀分离法	1
第一节 沉淀分离法	1
一、无机沉淀剂	1
二、有机沉淀剂	3
三、均相沉淀法 (均匀沉淀法)	9
四、元素和离子的沉淀分离法	14
第二节 共沉淀分离法	19
一、无机共沉淀	20
二、有机共沉淀	23
参考文献	25
第二章 溶剂萃取分离法	26
第一节 概述	26
一、分配系数	26
二、分配比	26
三、分离系数 (分离因数)	26
四、萃取率 (E)	27
五、萃取常数 (K_{ex})	27
六、 $pH_{1/2}$	28
第二节 常用萃取方法和装置	28
一、单级萃取的常用装置	28
二、连续萃取的常用装置	29
三、逆流萃取法及克雷格萃取装置	30
第三节 萃取体系、萃取剂和可萃取化合物	31
一、萃取体系类型	31
二、主要萃取剂	32
三、螯合剂的离解常数	44
四、金属螯合物的萃取常数	50
五、有机化合物的萃取常数	55
第四节 萃取溶剂	59
一、萃取溶剂的分类	59
二、各类萃取溶剂的互溶性规律	59
三、溶剂的选用	62
四、萃取用有机溶剂的物理常数	62
第五节 各种萃取体系	65
一、螯合物萃取体系	65
二、利用高分子胺的萃取体系	97

三、形成离子缔合物的萃取体系	106
四、协同萃取体系	114
五、冠状化合物萃取体系	115
第六节 元素和离子的溶剂萃取分离法	117
第七节 固相萃取法	155
第八节 新型萃取方法	157
一、超临界流体萃取	157
二、双水相萃取	158
三、反微团	158
参考文献	158
第三章 离子交换分离法	159
第一节 名词与术语	159
一、交换容量	159
二、交联度	159
三、选择性、选择系数(分离因数)	160
四、始漏点和始漏量	161
五、离子对树脂的亲水性	161
第二节 离子交换剂	161
一、天然阳离子交换剂	161
二、重要的离子交换树脂	162
三、无机离子交换剂	174
四、其他类型离子交换剂	174
第三节 分配系数、分离因数及其他	179
一、分配系数	179
二、分离因数	193
三、洗脱序	194
四、再生剂	195
第四节 离子交换分离法的应用	195
一、元素和离子的离子交换分离法	195
二、有机物的离子交换分离法	211
参考文献	217
第四章 蒸馏、气化、升华和其他分离法	218
第一节 概论	218
一、可利用的挥发性元素的基本情况	218
二、术语与概念	218
第二节 无机物的蒸馏分离法	220
第三节 有关蒸馏分离的某些数据	222
第四节 理论板值	230
一、理论板值的测定	230
二、理论板值与理论板高度的关系	233
三、分馏柱选择示例	233
第五节 氢化物分离法	234
第六节 升华分离法	236
第七节 其他分离方法	236

一、液膜分离法	236
二、浮选分离法	237
三、热色谱分离法	239
四、分离方法的选择	241
参考文献	241
第五章 分离富集中表面活性剂的应用	242
第一节 概述	242
一、表面活性剂的分类	242
二、表面活性剂的亲憎平衡值 (<i>HLB</i>)	243
三、表面活性剂的临界胶束浓度 (C_{mc}) 和聚集数 (N)	244
第二节 有机溶剂中用于分离富集的表面活性剂	252
一、常用的表面活性剂有机溶剂体系	252
二、有机溶剂萃取中表面活性剂的应用	254
第三节 用于水溶液中分离富集的表面活性剂	259
一、析相液-液萃取法 (浊点析相法)	259
二、形成凝聚体的析相法	260
三、胶束增效的超滤法 (MEUF)	260
参考文献	261

第二篇 定性分析

第六章 无机定性分析	262
第一节 常用试剂与离子的反应	262
第二节 初步试验	267
一、灼烧试验	267
二、焰色反应	268
三、溶解度试验	268
四、氧化性物质和还原性物质的试验	269
第三节 元素和离子的化学鉴定法	271
参考文献	303
第七章 有机定性分析	304
第一节 概述	304
第二节 初步试验	304
一、初步审查	304
二、灼烧和热解试验	305
三、高锰酸钾、溴、三氯化铁及碘仿试验	307
第三节 元素定性分析	314
一、有机化合物中元素的鉴定法	315
二、根据元素鉴定结果进行初步试验	316
第四节 官能团检验	321
第五节 衍生物的制备	325
一、醛、酮和醌	327
二、酯和内酯	331
三、碳水化合物	333
四、醇	334

五、醚和炔	336
六、羧酸	339
七、酸酐	341
八、酚和烯醇	342
九、胺	344
十、胍和氨基脒	347
十一、亚胺、席夫碱和醛-氨	348
十二、伯酰胺	348
十三、 <i>N</i> -取代酰胺	348
十四、羧酸铵盐和氨基酚	349
十五、氨基酸	350
十六、腈	351
十七、偶氮化合物	351
十八、亚硝基化合物	352
十九、硝基芳烃和醚	352
二十、酰亚胺 (包括环状脒衍生物)	352
二十一、酰卤	353
二十二、卤代烃和芳侧链卤化物	353
二十三、芳卤	354
二十四、硫醇、硫醚、二硫化物和硫代羧酸	355
二十五、磺酸	355
二十六、磺酸酯	356
二十七、硫酸酯	357
二十八、卤素取代的硝基烃和醚	357
二十九、硫脒和硫代酰胺	357
三十、磺酰胺和 <i>N</i> -取代磺酰胺	357
三十一、氨基磺酸	358
参考文献	358

第三篇 定量分析

第八章 重量分析法	359
第一节 重量分析中使用的一般沉淀剂	359
第二节 元素和离子的重量分析方法	361
第三节 重量分析沉淀的热稳定性及换算因数	371
第四节 重量分析标准方法	376
参考文献	377
第九章 酸碱滴定法	378
第一节 指示剂	378
一、酸碱指示剂	378
二、酸碱指示剂的离解常数	393
三、混合指示剂	394
第二节 酸碱滴定的 pH 突跃范围	395
第三节 某些离子及化合物的酸碱滴定测定法	396
参考文献	397

第十章 沉淀滴定法	398
第一节 沉淀滴定法终点的判断方法	398
一、某些特殊指示剂	398
二、吸附指示剂	398
第二节 元素及离子的沉淀滴定测定法	410
参考文献	413
第十一章 氧化还原滴定法	414
第一节 物质的预氧化和预还原	414
一、物质的预氧化方法	414
二、物质的预还原方法	414
第二节 氧化还原指示剂	415
一、 $E_{ind} \geq 0.75V$ 的指示剂	415
二、 $E_{ind} < 0.75V$ 的指示剂	421
三、氧化还原法中的特殊指示剂	431
第三节 元素及离子的氧化还原测定	433
参考文献	444
第十二章 络合滴定法	445
第一节 螯合滴定剂	445
一、螯合滴定剂及其质子化常数	445
二、螯合剂的副反应系数	450
三、在不同 pH 值时 EDTA 各种离解形式的质量分数	457
四、EDTA 在水中的溶解度	457
第二节 络合滴定指示剂	457
一、指示剂	457
二、指示剂的酸效应系数	497
三、指示剂变色点的 pM_{trans} 值	498
第三节 EDTA 滴定法中常用的掩蔽剂	502
一、常用的掩蔽剂	502
二、常用的混合掩蔽剂	510
三、阳离子常用掩蔽剂	513
第四节 金属螯合物的形成常数	514
一、螯合滴定剂与金属离子形成螯合物的形成常数	514
二、EDTA 与金属离子在不同 pH 值的稳定常数	539
三、金属指示剂的质子化常数	539
第五节 元素及离子的络合滴定测定法	554
一、EDTA 络合滴定法	554
二、其他几种氨羧络合剂的络合滴定法	563
三、其他络合滴定测定法	565
四、络合滴定法的应用	567
参考文献	571
第十三章 非水滴定法	574
第一节 非水滴定的溶剂及参比电极	574
第二节 滴定剂	579

一、酸滴定剂	579
二、碱滴定剂	579
三、氧化还原滴定剂	580
第三节 非水滴定中的指示剂	580
一、非水滴定中应用的酸碱指示剂	580
二、非水滴定中的氧化还原指示剂	586
第四节 非水滴定法的应用	586
一、无机物的非水滴定法	586
二、有机化合物的非水滴定法	589
三、药物的非水滴定法	596
参考文献	607
第十四章 示波滴定法	608
第一节 示波分析的分类	608
第二节 示波沉淀滴定法	609
一、示波沉淀滴定法常用沉淀剂	610
二、示波沉淀滴定法的应用	611
第三节 示波酸碱滴定法	617
一、示波酸碱滴定指示剂	617
二、示波酸碱滴定法的应用	620
第四节 示波络合滴定法	622
一、示波络合滴定法常用滴定剂	622
二、示波络合滴定法的应用	623
第五节 示波氧化还原滴定法	627
一、示波氧化还原滴定法常用滴定剂	627
二、示波氧化还原滴定法的应用	628
参考文献	631
第十五章 有机化合物定量分析	632
第一节 试样的分解	632
第二节 碳和氢的测定	633
一、测定方法	634
二、燃烧法常用的催化氧化剂	635
三、除去干扰元素的吸收剂	636
第三节 氧的测定	638
第四节 氮的测定	640
第五节 卤素的测定	642
第六节 硫的测定	645
第七节 磷和砷的测定	647
第八节 汞、硅和硼的测定	648
第九节 有机官能团定量分析	650
一、有机官能团	650
二、官能团的分析方法	655
参考文献	663
第十六章 气体分析	664
第一节 气体和蒸气的物理化学常数	664

一、某些气体和蒸气的密度、熔点和沸点	664
二、气体的蒸气压	666
三、气体的临界常数	674
四、气体的膨胀系数	676
第二节 气体分析中的基本计算	676
一、气体浓度的表示方法及其换算	676
二、气体分析中的计算	677
三、气体容量分析中的计算	685
第三节 分析气体的纯化	686
一、气体分析中使用的封闭液及有关数据	686
二、微尘及除尘法	688
三、除湿	688
四、抽引泵	689
五、气体的纯化及某些吸收剂	689
第四节 气体的检测方法	692
一、气体检测试纸	692
二、检气管	692
三、气体容量法 (奥氏分析)	697
四、气体分析器	699
五、某些气体的分析方法	701
六、空气中有害物质的检测方法	703
参考文献	706
索引	707
本册符号表	715

表 目 录

第一章 沉淀分离法	1
表 1-1 金属氢氧化物沉淀的 pH 值.....	2
表 1-2 从酸性溶液和碱性溶液中析出氢氧化物的 pH 顺序.....	2
表 1-3 镧系元素氢氧化物沉淀的 pH 值.....	2
表 1-4 用以产生氢氧化物沉淀的试剂.....	3
表 1-5 用氨水 (在铵盐存在下)、氢氧化钠及氧化锌悬浊液沉淀金属离子.....	3
表 1-6 某些有机沉淀剂.....	4
表 1-7 8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH 值.....	7
表 1-8 2-甲基-8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH 值.....	7
表 1-9 8-巯基喹啉络合物的某些性质.....	7
表 1-10 铜铁试剂对金属离子的沉淀作用.....	8
表 1-11 <i>N</i> -苯甲酰- <i>N</i> -苯胍沉淀金属离子的最佳 pH 值.....	8
表 1-12 一些元素的二乙基二硫代氨基甲酸盐的沉淀条件.....	8
表 1-13 1-亚硝基-2-萘酚螯合物沉淀的 pH 范围.....	9
表 1-14 邻氨基苯甲酸沉淀金属离子的 pH 范围.....	9
表 1-15 某些均相沉淀类型.....	10
表 1-16 元素和离子的均相沉淀法.....	10
表 1-17 无机离子的沉淀分离法.....	14
表 1-18 常用的无机共沉淀剂.....	20
表 1-19 元素和离子的共沉淀分离法 (用无机共沉淀剂).....	21
表 1-20 元素的共沉淀化合物及共沉淀剂的类型.....	24
表 1-21 成络阴离子的共沉淀 (I 型).....	24
表 1-22 成络阳离子的共沉淀 (II 型).....	25
表 1-23 络合剂阴离子和有机阳离子所成沉淀对螯合物的共沉淀 (III 型).....	25
表 1-24 螯合物与惰性共沉淀剂的共沉淀 (IV 型).....	25
表 1-25 成胶态化合物的共沉淀 (V 型).....	25
第二章 溶剂萃取分离法	26
表 2-1 分析化学中萃取体系的主要类型.....	31
表 2-2 主要萃取剂及其可萃取离子.....	32
表 2-3 螯合萃取剂的离解常数 (K_{H_2A} 、 K_{HA})、分配系数 $K_{D(HA)}$ 和溶解度 S	44
表 2-4 某些金属螯合物的萃取常数和 $pH_{1/2}$ 值.....	50
表 2-5 稀土元素在某些体系中的分配比 D	51
表 2-6 各种金属离子与一元二烷基磷酸 (HX) 的萃取常数 K_{ex}	54
表 2-7 某些二价金属离子混合螯合物的萃取常数 K_{ex}	55
表 2-8 某些有机化合物在异丁醇-水、乙醚-水体系中的萃取常数 K_{ex}	55
表 2-9 某些羧酸的萃取常数 K_{ex}	57
表 2-10 某些酚在环己烷-水体系中的萃取常数 K_{ex}	57
表 2-11 苯及其单取代衍生物在己烷和水间的分配常数 K_D 及水中溶解度 S	58