

高等学校教材

# 分析 化学

(化学分析部分)

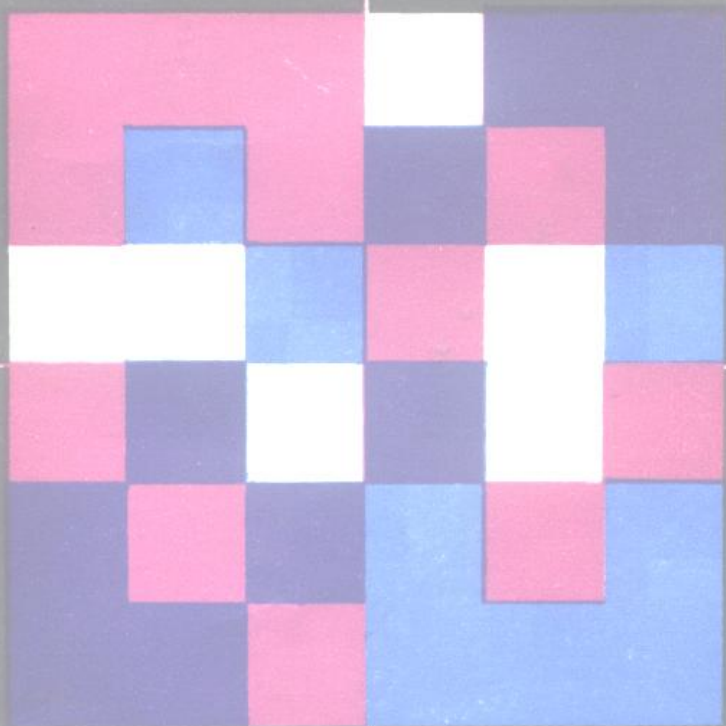
林树昌 胡乃非 编

HUAXUE

FENXI

HUAXUE

FENXI



高等教育出版社

065

L60

368580

高等学校教材

# 分析化学

(化学分析部分)

林树昌 胡乃非 编



高等教育出版社

(京) 112 号

2058/3/17  
内 容 提 要

本书是参照国家教委师范教育司组编的高等师范学校本科化学专业化学学科分析化学教学基本要求编写的。

全书分为两册,本册包括定性分析、误差及数据的处理、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀重量法、分光光度法和常见的分离方法等内容。仪器分析法另成一册。

本书注重基本理论、基础知识和基本技能的培养,并根据学科的发展,精选内容,适当提高教材水平。本书力求以思路清晰、推理严谨、概念准确为特点。

本书可用作高等师范学校本科化学系分析化学教材,也可供综合性大学、高等师范专科学校的有关系科参考使用。



高等教育出版社出版  
新华书店总店科技发行所发行  
河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 19.75 字数 470 000

1992 年 5 月第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷

印数 0001—3 562

ISBN 7-04-004166-9/O·1209

定价 7.25 元

# 前 言

本书是参照国家教育委员会师范教育司组编的高等师范学校本科化学专业化学学科分析化学教学基本要求编写的。全部教材包括定性分析、定量分析和仪器分析三方面的内容。为适应当前各类高等师范学校的设课实际情况,将定性分析、定量分析和可见光区分光分析编为一册,名曰《分析化学(化学分析部分)》;仪器分析则另成一册,叫做《分析化学(仪器分析部分)》。

本书在编写中,着重注意了以下几个问题。

一、努力以辩证唯物主义思想为指导,阐述本学科有关知识的内在联系,以利于学生树立科学的世界观。

二、立足于基本理论、基础知识和基本技能的培养与训练,同时考虑到现实和未来,精选内容,适当提高水平。

三、力求思路清晰,推理严谨,概念确切,以便培养学生的科学思维能力。

四、注意理论联系实际和便于自学;重视引导学生独立接受知识和分析解决实际问题。

本书化学分析部分是由林树昌(第一~六、八、九、十四章)和胡乃非(第七、十~十三章)编写的。书稿经作者共同反复研究和修改,最后由林树昌通读定稿。

于1990年12月在北京召开了审稿会,会议由陕西师范大学张渔夫教授主持,参加审稿会的还有高等教育出版社文方编审、华东师范大学陶德祥副教授、东北师范大学王富权副教授和华中师范大学杜运清副教授,他们对书稿的修改和完善提出了宝贵意见。本书在编写和出版中还得到许多朋友和同志的鼓励和支持。在此

一并致以衷心的感谢！

限于编者水平，书中会有缺点和错误，欢迎读者批评指正。

林树昌 胡乃非

一九九一年十二月

于北京师范大学化学系

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
§ 1-1 分析化学的任务和作用.....	1
§ 1-2 分析化学的分类.....	3
§ 1-3 分析化学课程的内容和要求.....	5
§ 1-4 分析化学发展概况.....	5
<b>第二章 定性分析概论</b> .....	11
§ 2-1 定性分析的任务及其在学习分析化学中的作用.....	12
§ 2-2 鉴定反应的特点和反应进行的条件.....	13
§ 2-3 定性分析方法的灵敏度和鉴定反应的选择性.....	20
§ 2-4 系统分析和分别分析.....	31
§ 2-5 空白试验和对照试验.....	35
习题.....	38
<b>第三章 阳离子的分析</b> .....	40
§ 3-1 常见阳离子的分析分组.....	41
§ 3-2 阳离子第一组的分析.....	43
§ 3-3 阳离子第二组的分析.....	53
§ 3-4 阳离子第三组的分析.....	78
§ 3-5 阳离子第四组的分析.....	99
§ 3-6 阳离子第五组的分析.....	108
习题.....	113
<b>第四章 阴离子的分析</b> .....	117
§ 4-1 阴离子的分析特性.....	118
§ 4-2 阴离子的分析.....	122
习题.....	135
<b>第五章 固体物质的分析</b> .....	137
§ 5-1 一般分析步骤.....	137
§ 5-2 单盐、混合盐的分析.....	147

§ 5-3 定性分析化学其他应用简介	149
习题	150
<b>第六章 定量分析概论</b>	152
§ 6-1 定量分析过程概述	152
§ 6-2 定量分析结果的表示方法	155
§ 6-3 滴定分析法概述	157
习题	170
<b>第七章 误差及分析数据的处理</b>	172
§ 7-1 实验误差	172
§ 7-2 提高分析准确度的方法	179
§ 7-3 有效数字及其计算规则	182
§ 7-4 随机误差的分布规律	186
§ 7-5 有限次测量数据的统计处理	198
习题	213
<b>第八章 酸碱平衡和酸碱滴定法</b>	216
§ 8-1 水溶液中的酸碱平衡	216
§ 8-2 酸度对弱酸(碱)溶液中溶质各种型体分布系数的影响	227
§ 8-3 应用质子转移关系表征酸碱平衡的方法	234
§ 8-4 酸、碱溶液中酸、碱度的计算	241
§ 8-5 酸碱缓冲溶液	257
§ 8-6 酸碱指示剂	271
§ 8-7 水溶液酸碱滴定法的基本原理	279
§ 8-8 酸碱滴定的应用	311
§ 8-9 非水溶液酸碱滴定	320
习题	329
<b>第九章 络合平衡和络合滴定法</b>	335
§ 9-1 概述	335
§ 9-2 络合平衡	340
§ 9-3 络合滴定基本原理	358
§ 9-4 混合金属离子的选择性滴定	386
§ 9-5 络合滴定的应用	393

习题	397
<b>第十章 氧化还原滴定法</b>	400
§ 10-1 克式量电位	401
§ 10-2 氧化还原反应进行的完全程度	409
§ 10-3 影响氧化还原反应速度的因素	411
§ 10-4 氧化还原滴定曲线	413
§ 10-5 氧化还原滴定的指示剂	423
§ 10-6 氧化还原滴定前的预处理	425
§ 10-7 常用的氧化还原滴定方法	428
习题	437
<b>第十一章 沉淀重量法和沉淀滴定法</b>	440
§ 11-1 沉淀重量法概述	440
§ 11-2 沉淀溶解平衡与影响溶解度的因素	444
§ 11-3 沉淀的形成	454
§ 11-4 影响沉淀纯度的因素	460
§ 11-5 沉淀条件的选择	466
§ 11-6 有机沉淀剂	471
§ 11-7 沉淀滴定法	472
习题	483
<b>第十二章 比色法与分光光度法</b>	486
§ 12-1 概述	486
§ 12-2 物质对光的选择性吸收	487
§ 12-3 朗伯-比耳定律	491
§ 12-4 光度法的仪器	501
§ 12-5 显色反应和显色剂	516
§ 12-6 光度法的应用	524
习题	529
<b>第十三章 常用的分离方法</b>	531
§ 13-1 概述	531
§ 13-2 沉淀分离法和共沉淀分离法	533
§ 13-3 液-液萃取分离法	536



§ 13-4 离子交换分离法	546
§ 13-5 液相色谱分离法	555
习题	559
<b>第十四章 一般物质的分析</b>	<b>561</b>
§ 14-1 分析试液的制备	561
§ 14-2 实物全分析示例	569
<b>主要参考书</b>	<b>576</b>
<b>附录</b>	<b>578</b>
表一 常见阳离子与常用试剂反应总表	578
表二 常见阳离子与常用试剂反应方程式	588
表三 弱酸、弱碱在水中的离解常数	592
表四 金属络合物的形成常数	595
表五 金属离子-羧络合剂络合物的形成常数	598
表六 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	599
表七 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	600
表八 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值 (即 $pM_t$ 值)	601
表九 标准电极电位	602
表十 一些氧化还原电对的克式量电位	611
表十一 难溶化合物的活度积和溶度积	615
表十二 化合物的摩尔质量表	618
表十三 原子量表	621

# 第一章 绪 论

## § 1-1 分析化学的任务和作用

科学技术是第一生产力。自然科学是人类向自然作斗争的工具；它是人们在生产斗争和科学实验中，认识和运用自然变化规律的总结。科学家们根据这些经验总结所涉及的对象和任务的不同而把它分为各种学科。研究和总结有关物质发生化学变化规律的就是化学学科，简称之为化学。在化学这个学科领域里，又根据研究的对象，任务和方法的不同，分成各种学科分支。分析化学是研究物质化学组成的表征和测量的科学。它的主要任务是鉴定物质的组分(元素、离子、基团或化合物)和结构以及测定有关组分的含量。它是化学学科的一个重要分支学科。

例如，从月球上取回一些岩石样品，想要了解月球和地球的岩石组成有何异同，从而推断月球和地球的形成过程有无联系。这首先要应用分析化学的知识，对月球的岩石样品进行分析，了解它含有哪些元素，以及各种元素的含量，然后才能进行比较和推证。

又如，在人工合成胰岛素的研究中，首先就要了解胰岛素是由哪些元素组成的？这些元素在胰岛素中的含量比是多少？这些元素形成什么官能团？这些官能团在胰岛素分子中又是怎样结合排布的？只有了解到这些情况之后，才能进行人工合成。而上述这一系列问题的解决都离不开分析化学。在科学实验领域里，凡是研究具体物质变化规律的问题，都需借助分析化学的手段，了解该物质在特定的条件下所发生的质和量的变化，从而总结出有规律性的新发现。所以在自然科学领域，有关基础学科或应用学科的

研究单位,都配备有一个相应水平的中心分析室,否则他们工作的进展就要受到牵制。

此外,在工、农业生产实践中,分析化学也有广泛的应用。例如,在农业生产上,土壤是最重要的生产资料。庄稼主要是从土壤里吸取各种养分。土壤能供给哪些营养元素?它们的含量是多少?这些营养元素都以什么形态存在?当各种自然条件改变时,以不同形态存在的营养元素又是如何转化的?这些问题都需要有分析化学手段的配合,才能得到解决。只有解决了上述问题,人们才能通过施肥等措施,控制生物圈小循环,从而达到提高农业生产的目的。因此,农业科学研究所,农业生产技术推广站,以及有条件的农场和专业队,都要做些分析化验工作。

在工业生产上,分析化学应用得更广泛。例如,开发矿山和开采石油时,矿石和原油的品位高低,品质的优劣,都要靠分析化验工作作出判断。新产品的试制,以及废水、废渣、废气的处理和利用,都必须以分析结果为重要依据。所以许多具有一定生产规模的工厂都配备有化验室。

当然,与国防有关的工业和科研单位,也和其他部门一样是离不开分析化验工作的。就是公安部门为侦察破案,也时常需要分析化验工作的配合。所以这些部门也设有从事分析化验工作的专门机构和有关专业干部。

保障人类健康和发展的医药卫生工作和环境保护工作,分析化学在其中也起着重要的作用。例如,病理诊断的化验;药品规格的检定;环境的监测;环境质量的评价;以及在医学、药学、环境科学方面,许多基础理论的研究,都须有分析化学工作的配合。

在有关生命科学的研究工作中,许多也脱离不开分析化学。

综上所述,分析化学在解决各种理论和实际问题上起着巨大的作用。它在我国社会主义“四个现代化”的建设中有着广泛的应

用。因此，各类高等院校与化学有关的专业都设有适当课时的分析化学基础课。

对于师范院校化学专业的学生，学好分析化学至关重要。作为一名中学化学教师，如果对在化学学科的发展中起着重要作用和具有广泛应用的分析化学不够了解，就难以成为掌握较全面化学专业知识的教师，就难以引导学生深入理解化学知识。

## § 1-2 分析化学的分类

分析化学不仅应用的领域非常广，它所采用的方法也多种多样。多年来人们从各种不同角度，如根据分析工作的目的、任务、对象、方法和原理的不同，对分析化学进行了多方面的研究和总结。为便于从不同侧面对某一类问题进行研究和探讨，对分析化学作了各种各样的分类。

(1) 根据分析的目的和任务分为：

定性分析(qualitative analysis)，鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。

定量分析(quantitative analysis)，测定物质中有关组分的含量。

结构分析(structural analysis)，了解化合物的分子结构和晶体结构。

(2) 从分析对象的化学属性分为：

无机分析(inorganic analysis)，分析的对象是无机物。

有机分析(organic analysis)，分析的对象是有机物。

(3) 按分析时所依据的物质的性质分为：

化学分析(chemical analysis)，以物质所发生的化学反应为依据的分析方法。

仪器分析(instrumental analysis)，以物质的物理或物理化

学性质为依据的分析方法。因为这类方法都需要较特殊的仪器，故统称之为仪器分析。

(4) 按分析时所需试样的量分为：

分类名称	所需试样质量/mg	所需试液体积/mL
常量分析 (macro analysis)	100~1000	10~100
半微量分析 (semi-micro analysis)	10~100	1~10
微量分析 (micro analysis)	0.1~10	0.01~1

(5) 依据所分析的组分在试样中的相对含量分为：

分类名称	相对含量/%
常量组分分析 (macro component analysis)	>1
微量组分分析 (micor component analysis)	0.01~1
痕量组分分析 (trace component analysis)	<0.01

此外，人们在生产或其他社会实践中，还根据分析工作所起的作用或其所进行的方式，而将某一类特定的分析工作冠之以专有的名称。例如，生产中所进行的各种日常分析工作，统称之为例行分析或常规分析；又如，当不同单位间对同一样品的分析结果产生争议时，为裁决是非所进行的分析工作，则称之为仲裁分析或裁判分析；另如，将在各种生产线上所进行的自动连续取样分析，称为在线分析；等等。这类名称并无系统对应分类规则，本书也不一一介绍。

### § 1-3 分析化学课程的内容和要求

目前国内高等师范院校化学专业所开设的分析化学基础课大致有三门。

**定性分析化学** 分析的对象是无机物,采用半微量的实验方法,也可称为半微量无机定性分析化学 (semi-micro inorganic qualitative analytical chemistry)。

**定量分析化学** 主要内容是学习化学定量分析。实验主要是采用常量分析方法,测定常量组分。

**基础仪器分析** 主要内容为电化学分析法、光学分析法和色谱分析法。实验方法属于微量分析,所测组分为微量或痕量。色谱分析的对象主要是有机物。

这三门课在内容上互有联系,是初步掌握分析化学理论知识和实验技能的三个环节。通过这三门课的学习,要求掌握分析化学的有关基本原理,树立正确的“量”的概念,正确地掌握分析化学的基本实验操作,并初步具有分析和解决有关分析化学问题的能力。分析化学是一门实践性非常强的学科,学习分析化学时必须重视实验课,对实验的各项操作必须严格遵守规程,并要养成从事实验室工作的良好习惯。

本书将定性分析化学、定量分析化学合编为一册,名之为《分析化学(化学分析部分)》,基础仪器分析则另成一册,取名为《分析化学(仪器分析部分)》。

### § 1-4 分析化学发展概况

科学的发展与生产的发展是密切相关的。各学科之间在发展的上也是互相促进的。分析化学这门学科就是沿着这个科学发展的总规律成长起来的。

我国是最早出现制陶、冶炼、制药等工艺和炼丹术的国家之一。战国末期,由于冶炼、陶瓷等技术的发展,以及对炼丹术的研究,在实践中积累了丰富的识别原料和鉴别产品的经验。例如,利用“丹砂烧之成水银”以鉴定硫汞矿石;为了区别芒硝和硝石,“以火烧之,紫青烟起”,则断定为硝石;黄金入火,若“生五色气”,则说明含有铜,是为“药金”。这些便是定性分析的起源。

进入 18 世纪,由于冶金、机械工业的迅速发展,要求提供数量更大、品种更多的矿石,因而极大地推动了地质学、地球化学的发展,而这些学科的发展又往往以分析化学的发展为前提。同时,在这些工业部门中,为了降低生产成本,合理使用原材料及提高产品质量,也对分析检验工作提出了更高的要求。18 世纪前积累下来的零散的分析检验知识,远远不能适应新形势的要求。所以 18 世纪初,分析化学的研究从定性检验逐步发展到定量分析。此外,由于分析检验的项目范围大为扩充了,所遇到的分析课题情况复杂得多了,这就促使化学家更广泛地更系统地研究各种元素的各种化学反应,以了解和消除在分析检验过程中它们互相间可能发生的干扰。因此,定性分析也以更快的速度发展了起来,并逐步走向系统化。

18 世纪末期,确立了使用天平的定量分析,促进了人们研究化合物的组成,以及在化合物形成过程中反应物之间和反应物与生成物之间的量的关系,使人们对化学反应从定性的了解向定量的认识迈进。于是,相继建立了各种化学基本定律。此时,化学学科的发展与分析化学是密不可分的。

从 18 世纪末到 20 世纪初的一百多年间,工业革命席卷欧洲,各国先后发生了资产阶级民主革命,政治变革又为生产力的更大发展开辟了道路。纺织、机械、冶金、造船、采矿、地质、制药、化工等各工业部门迅猛发展,推动了化学学科的发展和成长。那时,硫

酸、盐酸、苏打和氯水是化学工业的中心产品。当时使用这些化工产品的部门,例如纺织、制碱、肥皂、玻璃、食品等等行业,都是向别的专门工厂购买,这些化工产品和质量上如不符合要求,都会给使用部门造成生产上的损失。因此,各用户工厂必须自己对这些买来的化工产品进行质量检验。不久,化验室就成了这些工厂的一个重要部门。从此,分析化学便从化学家和学院的实验室中被扩展了出来,这对分析化学的发展是一个极大的推动。

工业生产不能容忍等上几个星期才报告出分析结果,它所需要的是快速简易的方法。但当时流行的重量分析法与这种要求有着尖锐的矛盾。因此,滴定分析的方法便迅速地发展了起来。19世纪的30~50年代是滴定分析法发展的极盛时期,它的准确性也不断提高,逐步达到了重量分析法所具有的水平。

分析化学作为一个独立的专门学科出现,是在20世纪20年代之后。这时由于物理化学的发展,溶液平衡的理论逐渐成熟,使分析化学不仅在实验方法和技术上有了完整的体系,而且在理论上也有了系统的说明和讨论。

20世纪30年代以来,分析化学在工业生产和科学技术高速度发展的推动下,继续向前迈进。原有的各种经典方法继续不断充实完善,同时生产和科学研究的发展又不断提出对物质中微量及痕量组分的测定要求,即对分析灵敏度的要求越来越高。起初是由于工业和科学技术应用了各种具有特殊性能的稀有元素,而这些元素在矿石或工业产品中的含量往往在万分之一以下,经典的重量分析和滴定分析方法不能适应这种要求。特别是20世纪40年代以后,原子能工业、航天技术和电子工业的发展,要求很高纯度的超纯材料。例如,反应堆材料对中子截面大的有害杂质的含量要求不得超过 $10^{-4}\sim 10^{-6}\%$ ;喷气技术用的耐高温材料对纯金属的要求也很严格,对有害杂质的含量也必须限于 $10^{-4}\%$ 以下;



特别是半导体材料，提出了对杂质分析的灵敏度要达到在  $10^{-6} \sim 10^{-8}\%$ 。

分析化学为了解决以上一系列新课题，广泛地吸取了化学及其它学科所取得的各种成就，形成了许多新的分析化学分支。如光学分析法，电化学分析法和色谱分析法等。由于这些新的分析方法都是采用了电学、电子学和光学的仪器，故统称之为仪器分析。

对一些物质中的微量或痕量组分，为了达到测定的目的也往往需要进行分离和富集。这就兴起和促进了一系列分离技术的发展。例如萃取、蒸馏、离子交换、色层、共沉淀和浮选分离等技术，在 20 世纪 30 年代以来也都取得了很大成就，这也是分析化学发展中不可分割的一部分。

分析化学经历了本世纪初第一次巨大变革，使之从一种技术转变成一门学科。自 40 年代以来，又发生了第二次巨大变革，多种仪器分析方法的蓬勃发展，冲破了只限于化学分析的局面。到了 70 年代以后，由于环境科学、材料科学、宇宙科学、生命科学和化学科学等的突飞猛进，以及“新产业革命”的兴起，对分析化学又提出了许多新的要求。主要表现在：

(1) 只作元素分析不够了，有时还要作价态、形态、状态、结构、甚至能态的分析测定。例如，六价铬对人体是剧毒的，甲基汞的毒性比金属汞和无机盐中的汞大得多。所以对天然水中铬和汞的测定，只了解其总含量是不够的，还要了解其各种价态和化学形态的含量。

(2) 只作微量分析不够了，越来越多地要求作痕量、超痕量分析；要求作微量样品的剖析，甚至单原子、分子的检测也提到了日程上。例如，对高纯稀土及半导体材料的分析，要求能检定每立方厘米中含有极痕量杂质的原子数。