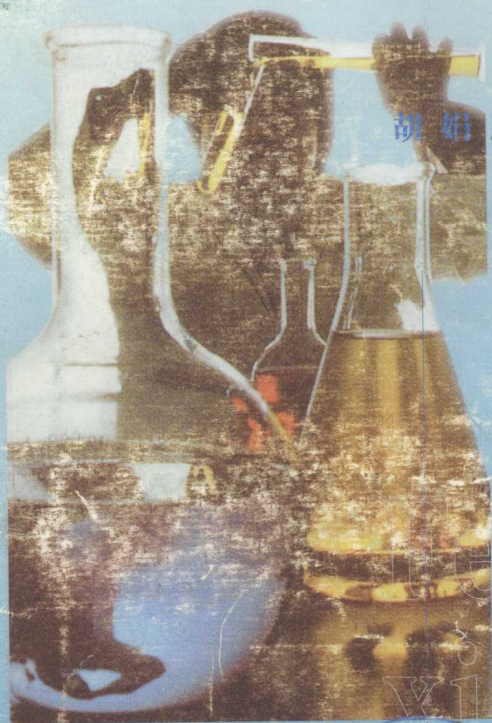


分析化学

胡 娟 唐江宏 程永华 主编



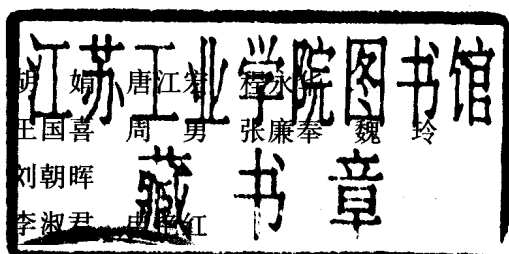
地质出版社

分 析 化 学

主 编

副主编

编 委



地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书是按照国家教委化学教学指导委员会 1998 年 8 月份颁布的《化学专业定量分析课教学大纲》要求编写的。本书与其他有关分析化学教材相比,增加了一些反映现代科技发展,具有一定实用价值的知识;为了方便学生阅读外文参考书,在章节关键词后面加注了英语。

全书共分十四章。章次为:绪论、定性分析概论、阳离子分析、阴离子分析、定性分析的一般步骤、误差和分析数据的处理、滴定分析法概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、分光光度法、分离方法、一般物质分析步和附录。

本书可作一般本科院校及高等专科学校化学、化工专业的分析化学教材,亦可作职业大学、高等工业专科学校各专业的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/胡娟等主编. -北京:地质出版社,1999.12

ISBN 7-116-02930-3

I. 分… II. 胡… III. 分析化学 高等学校教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 63535 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:王永奉

责任校对:田建茹

*

北京科技印刷厂印刷:新华书店总店科技发行所经销

开本:850×1168¹/₃₂ 印张:18.75 字数:500000

1999 年 12 月北京第一版·1999 年 12 月北京第一次印刷

印数:1—2200 册 定价:25.80 元

ISBN 7-116-02930-3

O·16

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

前 言

现代科学技术的发展,对分析化学提出了更高的要求,使分析化学在教学方面发生了许多变化。为了适应教学改革的需要,总结教师多年来积累的教学经验,我们特组织编写了《分析化学》教材。

本书运用平衡理论讨论分析化学的基本理论和计算,在讨论中既注意内容的科学性、系统性,又力求深入浅出,避免出现偏深偏难的理论阐述和公式推导;定量分析部分以 1998 年国家教委化学教学指导委员会颁布的《化学专业定量分析课教学大纲》为依据,补充了一些反映现代分析化学发展的新方法;本书一律采用现行的法定计量单位,并严格应用于计算中。

本书包括绪论、定性分析概论、阳离子分析、阴离子分析、误差及数据处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析、分光光度分析、常用分离方法、一般物质分析步骤等十四章内容,并对定性分析习题的解法进行了归类和总结。

本书可用作高等师范院校、高等工科院校及职业技术大学的分析化学理论课程教材,也可供从事化学检验工作的科技人员学习、参考。

参加编写的人员有:河南省平顶山师范高等专科学校胡娟(绪论;第五章、第七章、附表 1~4),河南省平顶山师范高等专科学校唐江宏(第八章、第十二章、附表 5~12);河南省平顶山师范高等专科学校程永华(第九章、第十章、附表 13~14);河南省安阳大学王国喜(第十一章、第七章的第八节,附表 16~17);河南省平原大

学周勇(第三章、第六章、第十二章的第六~七节);河南南阳教育学院张廉奉(第二章),新疆昌吉师专魏玲(第十三章,定性分析习题解法归类);河南省安阳大学李淑君(第一章、附表 15);河南省安阳大学申艳红(第四章、第十四章)。本书由平顶山师范高等专科学校胡娟负责组织编写,河南郑州轻工学院刘朝晖进行了统稿工作。

目 录

绪 论	1
§ 0-1 分析化学的任务和作用	1
§ 0-2 分析方法的分类	2
§ 0-3 分析化学发展概况	4
§ 0-4 分析化学的学习方法和要求	6
第一章 定性分析概论	8
§ 1-1 定性分析的任务和方法	8
§ 1-2 反应进行的条件	9
§ 1-3 反应的灵敏性和选择性	14
§ 1-4 空白试验和对照试验	18
§ 1-5 分别分析法和系统分析法	19
思考题与习题	20
第二章 阳离子分析	21
§ 2-1 常见阳离子与常用试剂的反应	21
§ 2-2 常见阳离子的系统分析法	21
§ 2-3 第一组阳离子分析	26
§ 2-4 第二组阳离子分析	30
§ 2-5 第三组阳离子分析	43
§ 2-6 第四组阳离子分析	54
§ 2-7 第五组阳离子分析	60
思考题与习题	65
第三章 阴离子分析	70
§ 3-1 阴离子的分析特性	70
§ 3-2 阴离子的初步试验	72

§ 3-3 阴离子的分别鉴定	75
思考题与习题	83
第四章 定性分析的一般步骤	86
§ 4-1 概述	86
§ 4-2 试样的外表观察和准备	87
§ 4-3 初步试验	89
§ 4-4 阳离子分析	91
§ 4-5 阴离子分析	93
§ 4-6 分析结果的判断	95
思考题与习题	97
定性分析习题解法归类	99
第五章 误差和分析数据的处理	106
§ 5-1 误差的来源及产生原因	106
§ 5-2 误差的表示方法	108
§ 5-3 偶然误差的正态分布	116
§ 5-4 分析数据的处理	120
§ 5-5 误差的传递	130
§ 5-6 有效数字及其运算规则	132
§ 5-7 一元线性回归分析简介	136
思考题与习题	140
第六章 滴定分析法概论	143
§ 6-1 滴定分析的特点及方法分类	143
§ 6-2 滴定分析对化学反应的要求	144
§ 6-3 滴定方式	145
§ 6-4 标准溶液浓度表示法	147
§ 6-5 标准溶液的配制和浓度的标定	149
§ 6-6 滴定分析中的计算	154
§ 6-7 滴定分析法的误差	163

思考题与习题	165
第七章 酸碱滴定法	169
§ 7-1 酸碱质子理论	169
§ 7-2 酸碱溶液中各型体的分布	174
§ 7-3 酸碱溶液中酸碱度的计算	180
§ 7-4 酸碱缓冲溶液	196
§ 7-5 酸碱指示剂	208
§ 7-6 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	215
§ 7-7 终点误差	230
§ 7-8 酸碱滴定法的应用	241
思考题与习题	251
第八章 配位滴定法	257
§ 8-1 配位滴定法概述	257
§ 8-2 配合物在溶液中的离解平衡	263
§ 8-3 影响配位平衡的主要因素	269
§ 8-4 配合物的条件稳定常数	284
§ 8-5 EDTA 滴定基本原理	290
§ 8-6 提高配位滴定选择性的方法	318
§ 8-7 配位滴定的方式及应用	329
思考题与习题	334
第九章 氧化还原滴定法	341
§ 9-1 方法特点和分类	341
§ 9-2 氧化还原平衡	341
§ 9-3 氧化还原反应的速度及其影响因素	359
§ 9-4 氧化还原滴定曲线	365
§ 9-5 氧化还原滴定法的指示剂	371
§ 9-6 氧化还原滴定的主要方法及应用示例	376
思考题与习题	394

第十章 沉淀滴定法	398
§ 10-1 概述	398
§ 10-2 沉淀滴定曲线	399
§ 10-3 确定滴定终点的方法	401
§ 10-4 沉淀滴定法应用实例	408
§ 10-5 沉淀滴定法的计算示例	409
思考题与习题	410
第十一章 重量分析法	412
§ 11-1 重量分析法概述	412
§ 11-2 沉淀的溶解度及其影响因素	415
§ 11-3 沉淀的类型和形成	425
§ 11-4 影响沉淀纯度的因素	433
§ 11-5 沉淀条件的选择	437
§ 11-6 重量分析结果的计算	441
思考题与习题	444
第十二章 分光光度法	447
§ 12-1 概述	447
§ 12-2 光吸收的基本定律	451
§ 12-3 目视比色法及分光光度计的基本构造	461
§ 12-4 显色反应及其影响因素	466
§ 12-5 光度测量误差及测量条件的选择	478
§ 12-6 分光光度法的应用	482
§ 12-7 几种分光光度法简介	493
思考题与习题	499
第十三章 分离方法	504
§ 13-1 概述	504
§ 13-2 沉淀分离法	506
§ 13-3 溶剂萃取分离法	511

§ 13-4 离子交换分离法	515
§ 13-5 液相色谱分离法	520
思考题与习题	525
第十四章 一般物质分析步骤	528
§ 14-1 试样的采集	528
§ 14-2 试样的制备	528
§ 14-3 试样的分解	529
§ 14-4 分析方法的选择原则	532
§ 14-5 多组分试样分析示例——硅酸盐的系统分析	533
思考题与习题	536
附录	538

绪 论

§ 0-1 分析化学的任务和作用

一、分析化学的任务

分析化学(analytical chemistry)是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科,它是化学学科的一个重要分支。实际上,分析化学是一门信息科学,也可以说它是研究关于获取物质系统化学信息的方法及理论的学科。

分析化学主要包括结构分析(structural analysis)和成分分析(compositive analysis)两个方面。目前,成分分析仍然是它的基本内容。成分分析又分为定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)两部分。分析化学的任务就是获取关于物质化学结构、化学成分与成分含量等方面的信息。

二、分析化学的作用

分析化学又是一门工具科学,在科学研究上可以帮助我们扩大和加深对于自然界的认识,起着“眼睛”的作用。在化学学科本身的发展上,分析化学曾经起过而且将继续起着重要的作用。历史上一些化学基本定律,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,相对原子质量的测定以及周期律的建立等等,都与分析化学的卓越贡献分不开。在现代的化学研究中,离不开分析化学,而且对分析化学的要求也越来越高。在其它许多科学领域中,例如在矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、农业科学、天文学,甚至考古学中,也都要用到分析化学。因此,不

妨说,在涉及到化学现象的任何一种科学研究中,分析化学往往都是它们不可缺少的研究手段。

在国民经济的许多部门中,分析化学具有很大的实用意义。例如,在工业部门,资源的勘探、生产的控制、产品的检验、三废(废水、废气、废渣)的处理和环境的监测;在农业部门,土壤的普查、作物营养诊断、农产品质量检验等等,都需要应用分析化学的手段。

§ 0-2 分析方法的分类

分析化学的内容十分丰富,除按任务分为结构分析、定性分析与定量分析外,还可根据分析对象、测定原理和样品用量及被测成分多少,分为许多不同的类别。

一、无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)

根据分析对象的不同,分析化学可以分为无机分析和有机分析。前者分析的是无机物,后者分析的是有机物。由于无机物和有机物在其组成和结构上有所差异,因此它们在分析上的要求和分析的手段也不尽相同。无机物所含元素的种类较多,通常要求鉴定被测物质是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,各种组分的相对含量是多少。有机物则不同,组成它们的元素虽然不多,但由于结构复杂,所以对有机物不仅要作元素分析,更重要的是要作结构分析。

无机分析和有机分析广泛应用于国民经济各部门中,形成了许多特定对象的分析。例如金属与合金分析、硅酸盐分析、药物分析、农药分析、土壤分析等。

本书主要讨论无机分析。

二、化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)

根据分析方法所依据的原理不同,分析方法可分为化学分析

法和仪器分析法。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。这类方法历史悠久,是经典的分析方法,也是分析化学的基础。直到目前为止,对常量组分的测定仍然采用这类方法。化学分析法在定量分析中主要有重量分析法和滴定分析法。

以测定物质的物理性质或物理化学性质为依据的分析方法,分别称为物理分析法或物理化学分析法。由于它们都需要借助光、电等方面的仪器进行测量,所以又称为仪器分析法。仪器分析法包括光学分析法、电化学分析法及色谱分析法等。

本书主要讨论化学分析法。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量不同,分析方法可分为常量分析、半微量分析和微量分析,如表 1 所示。

表 1 按试样用量不同而分类的分析方法

固体试样用量/mg	试液用量/mL	分析方法
>100	>10	常量分析(macro-analysis)
10~100	1~10	半微量分析(semimicro-analysis)
0.1~0	0.01~1	微量分析(micro-analysis)
<0.1	<0.01	超微量分析(ultramicro-analysis)

由于试样用量不同,上述各种方法所使用的仪器及操作也各不相同。本书介绍的定性分析采用半微量分析法,定量分析采用常量分析法。

此外,按试样中被测组分的含量,又可粗略地分为常量成分分析($>1\%$)、微量成分分析($0.01\% \sim 1\%$)和痕量成分分析($<0.01\%$)。

四、例行分析、快速分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室对日常生产中的原材料或产品所进

行的分析,又叫“常规分析”。快速分析是例行分析中的一种,主要为控制生产过程提供信息。例如炼钢厂的炉前分析,要求在尽可能短的时间内报出分析结果。这种分析一般允许有较大的分析误差。

仲裁分析是不同部门或厂方对同一分析对象得出不同的分析结果,并由此发生争议时,要求有关部门用指定的方法进行准确的分析,以裁判原分析结果的准确性。显然,仲裁分析对具体分析方法和分析结果要求更高。

§ 0-3 分析化学发展概况

分析化学具有悠久的历史。早在古代,人们在实践中摸索出了 Au、Ag 等元素的鉴定方法,已经零星地知道了一些物质鉴定的知识,这是分析化学的起源。以后这方面的知识虽不断积累,但由于生产和科学的发展极为缓慢,分析化学难以成为一门科学。

到了 16 世纪,天平的问世,奠定了重量分析的基础。“化学元素”、“原子论”等概念的提出,“质量守恒”定律的建立,主要得益于重量分析方法,它为化学学科的确立,作出了卓越的贡献。然而,在以后大约一个世纪时间内,分析化学仍停留在经验的积累阶段,基本上由鉴定物质组成的定性手段和经典定量技术所构成,没有系统的理论。

直到 20 世纪,分析化学经历了三次巨大的变革。第一次是在本世纪初的 30 年间,物理化学取得巨大的成就,建立了溶液平衡理论。溶液四大平衡理论应用于分析化学,奠定了容量分析的基础,使分析化学从一门技术发展成为一门具有系统理论的科学。第二次变革发生在 40 年代之后,由于现代科学技术的发展,对分析化学提出了快速、灵敏、准确等更高的要求。物理学和电子技术的发展,使各种仪器分析方法和分离技术应运而生,仪器分析成为分析化学的重要内容,经典分析化学发展为现代分析化学。第三

次变革是在 70 年代以后,以计算机应用为主要标志的信息时代的挑战。生命科学、环境科学、材料科学和宇宙科学等向分析化学提出了许多新问题。对分析化学的要求不再局限于“有什么”和“有多少”,而是要求提供更多的、更全面的信息。分析化学发展为从常量到微量及微粒分析;从组成到形态分析;从宏观到微观结构分析;从总体到微区分析;从静态到动态分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等等。分析化学吸取了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、数学、生物学、医学等)。利用物质一切可以利用的性质,建立表征测量的新方法、新技术,开拓了新领域。分析化学正处于蓬勃发展的新生过程,因此它是最有活力的学科之一。^①

21 世纪重大科技突破热点包括可控热核反应、信息高速公路、生命科学方面的人类基因、生物技术征服癌症及爱滋病、纳米材料与技术、智能材料以及环境问题,都对分析化学提出了更高的要求。

科技生产和经济的不断发展使分析化学成为分析科学。它与社会和其它科技有着紧密而不可缺少的联系。现代分析化学的目标是要求获得更多、更好的化学信息,但希望消耗更少的材料、时间、精力、风险和经费。

分析化学的发展方向是高灵敏度(达分子、原子级水平)、高选择性、高准确度、快速、多信息仪器自动化、数字化和计算机化,并向智能化、仿生化纵深发展。分析仪器的发展历程与分析化学的发展紧密相关,可概括为 50 年代仪器化、60 年代电子化、70 年代计算机化、80 年代智能化、90 年代信息化,而 21 世纪必将是仿生化和进一步信息智能化的时代!

尽管如此,化学分析目前仍然是分析化学的基础,经典的分析

① 高鸿主编,《分析化学前沿》,北京,科学技术出版社,1991 年,2 页。

方法无论在教育价值上和实用价值上都是不容忽视的。当前许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用。一个缺乏分析化学基础理论和基本知识的分析工作者,不可能仅仅依靠现代分析仪器就能正确解决日益复杂的分析课题。因此,分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,并以化学分析为本课程教学的基础。

§ 0-4 分析化学的学习方法和要求

在高等学校的许多专业,特别是高等师范院校的化学专业中,分析化学是一门重要的基础课。通过分析化学的学习,学生不仅可以掌握一些基本的分析方法,而且可以把理论知识同实践紧密结合起来,获得分析问题和解决问题能力的训练,培养严肃认真、实事求是的科学态度,掌握精密细致地进行科学实验的技能技巧,为将来从事教学工作、各项专业工作和科学研究工作打下良好的基础。

在进行分析化学学习时,应注意以下几点:

(1)通过分析化学的学习,要求掌握本课程各种主要分析方法的原理和应用,树立正确的“量”的概念;

(2)分析化学是一门实践性很强的学科,它的实验教学占有很大的比重,这就要求必须理论联系实际,重视实验课的学习,掌握基本实验技能,严格遵守操作规程,培养严肃、认真的科学态度,养成从事实验室工作的良好习惯;

(3)分析化学的另一个特点是对分析反应的反应条件有严格的要求,例如对反应物的浓度、溶液的酸度、反应时的温度以及共存组分的相对含量等条件均应严格控制,因此在学习过程中,必须引起高度重视;

(4)在掌握各种主要分析方法的原理和应用的同时,还应该初步具有查阅一般分析化学书刊,选择适当的分析方法,拟定分析方

案,来解决生产和科学研究上的实际问题的能力。

此外,除了学习本教材,还可以参阅其它有关的书刊文献,来扩充所学的知识,加强自学能力的培养。如果有条件的话,最好同时看些外文教材,以提高阅读外文书刊的能力、增长专业知识。