

中等专业学校教学用书

分析化学

本溪钢铁学院等合编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



分析化学

本溪鋼鐵学院 鞍山鋼鐵学院 石景山冶金学院
湖南冶金学院 辽宁冶金学院合編

中国工业出版社

序 言

本书是中等专业学校炼钢、炼铁、电炉炼钢及铁合金、有色金属冶炼及选矿专业四年制（或三年制）“分析化学”课程的教学用书。

本书对于基本理论的阐述，力求做到系统清晰，重点突出，明白易懂，对于一些不太必要的定义或数学推导则从略，或用小字体作为补充知识附入。在每章后列入了必要数量的思考题与习题，以求理论讲授与作业紧密配合。

由于本书适用专业较多，一方面内容上涉及的面较广，另一方面某些部分也有照顾不足的地方，各专业可根据情况作适当取舍和补充。

本书分三篇：第一篇为定性分析，第二篇为定量分析，第三篇为仪器分析。在取材和编排方面，对有关几个问题作如下说明：

1. 定性分析理论部分的讲述是在普通化学的基础上，联系分析化学的应用作了必要的阐述和补充，尽量避免不必要的重复。

2. 根据冶金工业的特点，定量部分着重于容量分析，内容包括中和法、氧化一还原法和络合滴定法（氨羧络合法）三种方法。

3. 过去一般分析化学教学中，对于滴定曲线部分叙述较多，此次予以精简，免去了繁琐的计算，只采用定性的讲解方法。

4. 分离方法的知识是实际分析复杂物质时所必须的，在冶金工业中经常应用，因此本书在讲完定量分析后，增加

了“元素的分离方法”一章，簡要介紹了數種應用較普遍的分离方法。

5. 由于仪器分析符合生产发展的需要，所以近年来发展极快，在冶金工业中也是如此。为了满足这个需要，本书第三篇扼要介绍了比色分析、电解分析、极譜分析和光譜分析四种常用的仪器分析方法；但为适应学生的实际水平，所以理論上只作簡明讲解，着重于实际应用。

本书的编写是在本溪鋼鐵学院党委的直接领导下进行的，编写期间得到了許多兄弟院校的支援，并提出了不少的具体意見。在內容和題材上我們曾引用了杭州化工学校、东北工学院、北京鋼鐵学院、华东化工学院和北京农业大学的有关教材以及国内已出版的冶金實驗书籍中部分叙述和例題，在此我們深表感謝。

限于我們对党的教育方針体会不深，教学經驗及业务水平不足，再加上时间的限制，缺点錯誤在所难免，我們誠恳地希望采用本教材的老师提出意見，以便再版时修正。

編 者

一九六一年五月

目 录

序 言	1
緒 論	1
§ 1 分析化学的任务及內容	1
§ 2 分析化学的重要性	2
§ 3 分析化学的发展史	4
§ 4 我国分析化学的发展概况	7

第一篇 定性分析

第一章 緒論	10
§ 1 定性分析的方法	10
§ 2 定性分析的反应与对它的要求	13
§ 3 分別分析和系統分析	15
复习題	20
第二章 分析化学的理論基礎	20
§ 1 水的离解与 pH 值	20
§ 2 离子平衡的移动、同离子效应与緩冲溶液	24
§ 3 溶度积及其在分析上的应用	27
§ 4 絡合物及其在分析化学上的应用	33
§ 5 胶体溶液及其在分析化学上的应用	36
§ 6 氧化—还原电势	39
复习題	47

第二篇 定量分析

第三章 酸鹼	49
--------	----

§ 1. 定量分析的方法	49
§ 2 分析方法的統一和標準化	54
§ 3 定量分析的準確度和重現度	62
§ 4 定量分析中有效數字的運用及運算規則	66
复习題	68
第四章 分析天平	68
§ 1 分析天平的構造及砝碼	69
§ 2 分析天平的類型	73
§ 3 分析天平的維護及使用規則	77
§ 4 称量方法	79
复习題	82
第五章 重量分析	82
§ 1 重量分析概述	82
§ 2 重量分析對沉淀的要求	84
§ 3 影響沉淀完全與純淨的因素	85
§ 4 沉淀的條件	86
§ 5 重量分析的計算	89
§ 6 重量分析的特點	91
§ 7 重量法應用示例	92
复习題	93
第六章 容量分析	93
§ 1 容量分析概述	93
§ 2 容量分析方法的分類	95
§ 3 标準溶液的濃度	96
§ 4 标準溶液的配制和标定	98
§ 5 容量分析計算	100
复习題	104
第七章 中和法	105
§ 1 中和法的實質	105

§2 指示剂的选择	106
§3 中和法应用示例	113
复习题	114
第八章 氧化—还原法	115
§1 氧化—还原法概述	115
§2 氧化—还原指示剂的选择	117
§3 氧化—还原克当量	120
§4 氧化—还原法的分类	121
一、重铬酸钾法	121
二、高锰酸钾法	123
三、碘量法	124
§5 氧化—还原法的应用示例	125
复习题	126
第九章 組合滴定法	128
§1 常見的氮羧絡合劑	128
§2 氮羧絡合反应及金属絡合物	129
§3 金属指示剂	130
§4 組合滴定应用示例	132
复习题	132
第十章 元素的分离方法	133
§1 沉淀分离	133
§2 掩蔽作用	136
§3 离子交换分离	136
§4 萃取分离	140
§5 汞阴极分离	141
复习题	142
第三篇 仪器分析	
第十一章 比色分析	143

§ 1 比色分析概述	143
§ 2 比色分析的原理	144
§ 3 入射光的选择	146
§ 4 比色分析的方法	147
§ 5 比色法的誤差	157
复习題	159
第十二章 电解分析	160
§ 1 电解分析概述	160
§ 2 电解分析的主要原理及应用	161
§ 3 恒电流电解法	164
§ 4 内电解法	165
复习題	166
第十三章 极譜分析	167
§ 1 极譜分析概述	167
§ 2 极譜分析的几个理論問題	171
§ 3 干扰极譜分析的主要因素	172
§ 4 极譜定量分析的方法	178
§ 5 极譜分析的仪器	182
复习題	197
第十四章 光譜分析	198
§ 1 光譜分析概要	198
§ 2 激发光源及摄譜仪	200
§ 3 光譜定性分析	203
§ 4 光譜定量分析	204
§ 5 看譜鏡及其应用	210
复习題	211
附 录	212

緒論

§1. 分析化学的任务及内容

分析化学是研究测定物质（个别物质或混合物）的化学組成的方法的科学。按照任务的不同，分析化学可分为定性分析与定量分析两个部分：定性分析的任务是确定物质由那些元素（或离子）所組成；定量分析的任务则是准确测定物质各組成部分的含量。因为只有在知道了物质的定性組成以后，才能正确地进行定量分析，故一般在着手定量分析之前，必須先作定性分析。

按照被分析物质性质的不同，分析化学又可分为无机分析化学与有机分析化学。无机分析化学的研究对象为：矿石、金属、合金、天然的和人工制造的无机物。有机分析的研究对象則是各种有机物。在冶金工业生产中要分析的物质主要是无机物。

一般定量分析的内容均着重于通过典型的实验讲授各种分析方法的原理和进行基本操作的训练，而把用于工业生产中原料、半成品和产品的化学分析划为工业分析的范围。但是二者之間并沒有严格的界限，这不仅是由于工业分析中所用的方法基本上与定量分析的方法一样，而更重要的是因为定量分析是随着工业生产的发展而发展的，所以不能把它們截然分开。

在测定物质各組成部份的含量时，常常需要使被测定組分与其他組分分离，并将它們轉变成适当的形式，然后进行測定。在分离和测定过程中，不仅要利用物质的化学性质和

化学反应，而且也要利用物质的物理性质和物理的方法。所以，学习分析化学，不仅需要熟悉化学的基本原理和各种反应，而且也应当掌握有关的物理知識，并密切注意其新的成就，才可能运用各方面的成就不断改进現有的分析化学方法或創造新的方法。

§2. 分析化学的重要性

分析化学是研究物质的化学組成及其变化的重要方法之一，是一門重要的工具学科，几乎任何科学的研究只要涉及化學現象，就往往离不开分析化学的方法。首先化学的发展就离不开分析化学，例如，原子量的测定、化合物化学式的确定和反应机构的研究等都要用到分析化学。此外，分析化学也广泛地用于与化学有关的各門科学中，例如：矿物学、地质学、冶金学、生物学、医药以及农林等技术科学，无一不需要用到分析化学。

分析化学在我国的社会主义經濟建設和工农业生产中也起着非常重要的作用。例如：地质勘探工作中即需要化驗大批的岩石和矿石样品；在农业生产中，土壤肥力的测定，肥料、农药和农牧产品的鉴定，肥料农药的制造、和农牧产品的加工等生产过程的控制都須借助于分析化学。特别是在国民经济以农业为基础的方针指导下，分析化学更好地为大办农业、大办粮食服务，是分析工作者重大而光荣的任务。

在工业生产中，如各个工厂，为控制生产过程和保证产品质量就必须对原材料、中間产品和成品經常进行分析，不仅在与化学有关的各种工厂如此，就是非化学工业的机械制造厂和发电厂也經常要分析金属材料、水和燃料等。下面我們以分析化学在冶金工业生产上的作用来进一步說明这点。

首先，冶金工业生产的原料（矿石、助熔剂和燃料等），必须事先经过分析检验才能投入生产，因为只有知道了原料的定性与定量组成才能正确的选定生产方法和进行生产过程的工艺计算。例如，冶炼的第一步就是配料，配料的目的就是使炉料中所含各种成分的数量适当，以便在熔炼时所有的废石成分，如二氧化硅、氧化钙和氧化铝等，能按一定比例组合，形成熔点不高、比重轻、粘度小而又能与金属很好分离的炉渣。为此，就必须知道原材料中这些成分的含量。所以，现代冶炼工业中的任何一种原料，如果没有说明其性质与适用范围的化学分析数据，就不能投入生产和在市场上出售。

其次，半成品与控制生产过程而取出的试样的分析也具有同样重要的意义。根据这些分析，生产人员才可以很好地控制生产过程、合理地使用原材料、消除废品和预防事故。例如，炉渣的数量、性质和化学成分对熔炼时间、金属的性质及金属在渣中的损失等都有很大关系。所以在炼钢过程中，必须按一定时间（加料后、出渣前、精炼和出钢前）取出渣样来进行分析。如果发现渣的成分不正常，就要加以调整。又如在炼钢中除了要分析炉渣外，还要分析中间产品冰铜，并根据冰铜的成分来调整配料。这种为控制生产过程而进行的分析称为炉前分析，一般由设在车间附近的车间化验室来进行。为了及时的向生产人员提出数据，炉前分析应使用特殊的快速方法。

最后，对冶金工业生产出来的各种产品也要进行严格的检验，以便确定产品质量是否合乎国家规定的质量标准。表1是生产一定量金属所需要的元素和次数的大约统计。

此外，在研究金属矿石精选的工艺流程中，要依靠分析

某些金属生产中的分析项目与次数

表 1

产品名称	产 量	分析项目	分析次数
生 铁	5,000万吨	C. Si. P. S. Mn	200万次
平 炉 钢	8,200万吨	C. Si. P. S. Mn	2,700万次
电 炉 钢	500万吨	10—20	3,500万次

检验提供的数据确定精矿金属的回收率和精矿质量，及尾矿中有用金属的残留量。从而根据技术与经济条件，选择最合理的工艺流程。

由此，不难看出正确地组织生产的化学检验对我国社会主义建设事业具有何等的重要意义。因此，几乎所有的工厂中均有自己的分析化验室。象冶金工厂这样的大型企业除了在中央试验室设有总分析室外，还在各个车间设有车间化验室。中央试验室的总分析室的任务是配合工厂的研究工作进行各项分析。化验工作与分析方法的研究；负责原材料与产品质量检查，以及对各个车间化验室的技术指导与监督。车间化验室的任务则是负责炉前分析。它们都是企业中不可缺少的重要部分。

在学校中学习分析化学，除了使学生学得一门有用科学知识和为将来进行科学的研究和掌握生产准备必要的知识与技能外，还要通过分析化学的学习，培养学生独立进行精密实验的工作能力。通过在实验室中，观察物质内在规律及其联系和不断运用理论联系实际的科学方法，培养学生的辩证唯物主义的世界观和科学的思想方法。

§ 3. 分析化学的发源地

分析化学是化学中历史最悠久的部门之一。和其他科学

在战国时代（公元前400年）我国就能制造和使用原始的天平。

近代分析化学是在19世纪的中叶才被介绍到我国来的。当时江南制造局和同文馆等处翻译了不少化学书籍，其中有徐寿（1818—1884年）所译的“化学考质”及“化学求数”，前者是定性分析，后者是定量分析。1882年同文馆出版的“化学鉴原”一书，其内容主要讲述一些分析的方法。此后，我国分析化学工作者在分析方法的改进，分析系统的改善，有机试剂的发现和应用，碱和碱的分离等方面还作出了一些成绩。但是在旧中国，人民受着帝国主义、官僚买办和封建势力三座大山的压迫，工农业生产饱受摧残，自然科学得不到生产力的推动，因而也就没有什么进展。分析化学的一些研究工作也大半是脱离实际，脱离生产和只从科学家个人兴趣出发的，因而是停滞不前的。

解放后，在党的英明领导下，在优越的社会主义制度下，随着工农业生产的跃进，我国科学事业得到了飞跃的发展，分析化学也获得了很大成就，特别是自1958年大跃进以来，全国各省市自治区和人民公社，数以万计的分析工作者与广大群众密切结合，活跃在各个生产战线上，在普及和提高两方面都获得很大的发展。过去我们不能制备和生产的某些试剂，现在不仅已能成批生产，而且在质量上也有很大提高，有的已赶上并超过国际水平；多种光谱纯的分析试剂我国已自己生产了。一般的玻璃仪器我国都已全部大批地生产，质量也愈来愈高；精密仪器，如分析天平，PH计，光电比色计，光谱分析仪，极谱分析仪等，也都成批生产。

在1958年以来工农业生产的的大跃进高潮中，在生产过程中广大群众与分析工作者一起，根据土洋并举的方针建立了

力的駁斥了唯心主義觀點，于1748年提出了自然科學方面兩條最基本的定律——質量守恆和能量守恆定律。質量守恆定律為分析化學進入定量階段，奠定了理論基礎。

到了十九世紀，資本主義處於發展時期（電氣和蒸氣時代），由於分析工作者，進行了礦石的分析，為冶金工業進入現代大規模的生產創造了條件。為了解決生產實踐中提出的問題，科學技術研究活動進入了新的階段。

在1810年，俄國化學家謝維爾金發表了一本有關金屬和礦物分析方面的書籍，蓋·呂薩克整理出了容量分析和氣體分析的方法。

十九世紀後半期，門捷列夫周期律的創立，以及許多有關分析化學書籍的問世，大大促進了分析化學的進一步發展。藉助於周期律使每一元素的性和測定方法，就顯得不是偶然的或孤立的，而是和其它元素的性和測定方法相互關聯著。分析化學不再是分析方法的零星的偶然的湊集，而是由各種不同分析方法，彼此有機的聯繫起來的整体。

十九世紀末葉，由於各種學說，如電離，溶液水合等的創立，使得分析化學上各種現象有了很好的理論解釋。並在理論指導下，推動了分析化學的更大的發展。測定各種物质的物理和物理化學的新方法也逐漸出現。

廿世紀隨着十月革命的勝利，人類進入了新的歷史時期，在以蘇聯為首的社會主義國家中，尤其蘇聯由於生產力得到了空前的發展，促進了近代物理學、物理化學、有機化學的進展，因而有力的加速了分析化學的發展，因此出現了廣泛被採用的光譜分析，極譜分析，色層分析等等。同時隨著有機化學的發展，許多靈敏度高，特效性好的有機試劑被運用到分析化學中，提取稀有元素，測定微量元素及對高純度試

剂的分析等。

在分析化学的发展中，苏联科学家有着杰出的貢獻；苏联的分析化学在世界上占有領先地位。

从过去的事實看來，今后分析化学将朝着更迅速，更准确，更灵敏的方向前进。預料在强大的工农业和各門科学技术的支援和推動下，分析化学的方法技术将进入自动控制的新时代。

§ 4. 我國分析化学的发展概況

我們的祖國是历史悠久的国家，我国的劳动人民很早就在生产实践过程中应用着分析化学的概念，来解决实际問題，在認識和改造自然的过程中积累了丰富的分析化学方面的經驗。例如，本草綱目中載有鉴别金子中杂质的方法：“和銀者性柔，試石則色青；和銅者性硬，試石則有声”。这是从硬度，粉色和声音来进行鉴别的方法。值得我們注意的是一些和現代研磨分析法原理极为类似的方法，也早就为我国劳动人民用来鉴别矿物。例如，“胡粉（鉛矿粉）得雌黃（主要成分为硫化鉛）而色黑”。这是鉛和砷矿的互相鉴别的方法。在本草綱目中記載了：“硫能干汞，見五金而黑，得水銀則色赤也”。这是对硫的性质的描述，和現代借硫化物的不同顏色来鉴定金属的概念极为相似的。焰色反应，我們的祖先也很早就用来鉴别硝石（主要成分 KNO_3 ）。梁陶宏景曰：

“……以火烧之，紫青烟起”。这和現代以紫色火焰来判定 K^+ 的反应是一致的。我国古代劳动人民很早就知道用比色的道理来测定样品的純度。如：“金有水金、沙金二种，其色七青、八黃、九紫、十赤，以赤為足色”。这是用顏色来区别金的含量和純粹程度的一种方法！根据出土文物的記載，

一样，它的发展总是直接与当时生产力的发展水平紧密的联系着，是由简单到复杂，由低級发展到高級水平。

在古代化学的初期发展阶段，劳动人民已經由劳动实践中总结获得了某些物质的定性方法；我們的祖先很早就知道检验金銀制品和其它一些制品的方法。例如，我国古代用銀条检验砷和硫、用試金石条紋法和汞齐的作用法来鉴定金銀的成分，都很准确而簡便。

远在公元前的炼金术时期，人們为了寻找点金石进行了大量的化学試驗，为分析化学积累了极为宝贵的操作技术方面的經驗。最初还只是用經驗的方法来鑑別物质，解决生活和生产活动中所提出的問題，这些鑑別方法便是分析化学的萌芽。正是由于劳动人民在长期生产实践中积累了大量的經驗，使人类对自然界的認識逐渐由简单到复杂，由感性到理性，逐步深入就为以后分析化学理論的形成奠定了基础。

十七世紀，在欧洲，由于生产力的发展，突破封建制度的束縛，1648年英国爆发了資产阶级革命，新的工业部門如采矿、冶金、造船、紡織等工业，都迅速成长起来了。工业的发展对科学技术的发展起了有力的推动作用，于是出現了成批的科学家，把历代劳动人民創造的丰富經驗加以归纳系統化，总结出一系列的科学的基本定律。

波义尔（1627—1691年）提出了分析的一般概念及一些新的反应，如检验氯、硫酸盐、氨，以及用指示剂检验酸、碱。此时化学分析日益成熟了。

十八世紀俄国彼得大帝时代，西歐的資本主义制度也刺激了俄国工业的发展，定性的概念不能满足生产的需要，生产中提出了很多問題，人們迫切要求了解：化学反应中的量的关系。罗蒙諾索夫（1711—1765年）用唯物主义的观点有

各种分析实验室，創立了許多簡易快速的分析方法和利用較簡單的設備進行生产上的多項測定分析。

在新技术方面，例如光譜分析、極譜分析、放射性同位素以及各種先进的光学、电学的仪器分析等也得到了广泛的应用。

随着我国社会主义建設事业的持续跃进，分析化学必将得到更广泛的更大的发展。