

高等学校試用教科书



分析化学

FENXI HUAXUE

下 册

人民教育出版社高教
用书编辑部组织选编

人民教育出版社

高等学校試用教科書



分 析 化 学

FENXI HUAXUE

下 册

人民教育出版社高教
用書編輯部組織選編

人 民 教 育 出 版 社

本书是在1961年3月間,由天津大学、成都工學院、大連工學院、华东工學院、华南工學院、浙江大学和北京化工學院等校的有关教师以汪葆濬、程震西、高华寿編的分析化学及华东工學院1960年出版的分析化学为基础,并参考部分院校的分析化学讲义选編而成。

本书上册是定性分析部分,下册是仪器分析部分,与汪葆濬、程震西、高华寿編的分析化学中册(定量分析部分)相配合,可作为高等工业学校化工类专业分析化学課程的教材。也可供其他有关专业参考。

簡裝本說明

目前850×1168毫米規格紙張較少,本書暫以787×1092毫米規格紙張印刷,定价相应減少20%。希鑒諒。

分 析 化 学

下 册

人民教育出版社高教用書編輯部組織选編

人民教育出版社出版 高等學校教學用書編輯部
北京宣武門內大街27號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第2號)

五 三 五 印 刷 厂 印 裝
新华书店科技发行所发行
各地新华书店經售

統一書号 13010·870 开本787×1092 $\frac{1}{32}$ 印張7 $\frac{1}{4}$ 。
字數187000 印數00001—10,000 定价(6) 0.60
1961年2月第1版 1961年2月北京第1次印刷

下册目录

第一章 比色分析	1
§ 1 有色物质的吸收光谱	1
§ 2 朗白-比尔定律	3
§ 3 目视比色法	6
§ 4 光电比色法及光电比色计	9
§ 5 分光光度分析法	16
§ 6 比色溶液对比尔定律的偏离	19
§ 7 测定中所造成的误差	29
§ 8 比色法相对误差之估计	30
§ 9 微差比色法	32
第二章 电位滴定法及 pH 值测定	38
§ 10 电极电位及其测定	38
§ 11 古典的电位滴定法	45
§ 12 简单的电位滴定法	51
§ 13 pH 值的电位测定法	58
§ 14 电位滴定法的应用	71
第三章 电重量分析法及电解分离	73
§ 15 电重量法及电解分离概要	73
§ 16 电解电池和原电池	74
§ 17 分解电势及超电势	75
§ 18 氢的超电势及其在电解过程中的作用	77
§ 19 影响金属沉淀性质的因素	78
§ 20 电解分离	80
§ 21 控制电势电解法	83
§ 22 恒电流电解法	87
§ 23 汞阴电极分离法	88
§ 24 电解定律及库仑分析法概要	89
§ 25 控制电势库仑分析法	91
§ 26 恒电流库仑滴定法	92
§ 27 库仑滴定法的应用范围及特点	95
第四章 极谱分析	98

§ 28	极谱分析法概要	98
§ 29	极谱分析的基本原理	102
§ 30	半波电势与极谱定性分析原理	110
§ 31	氧波及其他干扰波的消除方法	114
§ 32	极谱定量分析方法	115
§ 33	极谱分析的仪器	119
§ 34	电流滴定的基本原理	122
§ 35	电流滴定的仪器装置	125
§ 36	电流滴定的特点	126
第五章	发射光谱分析法	127
§ 37	摄谱仪的基本构造和作用	127
§ 38	光源与电极	129
§ 39	摄谱仪的光学系统	131
§ 40	光谱分析用的其他仪器	134
§ 41	光谱分析试样的准备和处理	136
§ 42	光谱定性分析	137
§ 43	光谱定量分析	141
§ 44	看谱镜	143
§ 45	光谱分析的特点	148
§ 46	火焰光度分析一般原理和仪器构造	149
§ 47	火焰光度分析的定量方法	152
§ 48	影响测定误差的因素及抑制和消除的方法	153
§ 49	火焰光度法的应用范围	159
第六章	气体分析	160
§ 50	概论	160
§ 51	气体分析基本定律	160
§ 52	气体分析方法	161
§ 53	吸收法和常用的气体吸收剂	163
§ 54	气体分析仪器的基本部件	164
§ 55	常见的气体分析仪	166
§ 56	热传导分析	168
§ 57	热传导分析的应用范围和应用实例	171
实验部分		
(一) 比色分析		175
实验一 铁离子的比色测定		175
实验二 苯胺亚硝酸盐的快速比色测定		176

实验三 硝化废液中含硝总量的比色测定	177
实验四 磷灰石中磷的测定	179
实验五 烟道灰中锆的比色测定(溶液萃取分离)	181
(二)极谱分析	183
实验六 黄铜中铜与锌的极谱测定	183
实验七 敌百虫的极谱测定	185
(三)光谱分析	185
实验八 铁矿中微量铜的光谱定量分析	186
(四)火焰光度分析	188
实验九 光面石中钾的火焰光度法测定	188
(五)气体分析	188
实验十 煤气分析之一—— CO_2 , CO , O_2 含量的测定	188
实验十一 煤气分析之二—— H_2 和 CH_4 含量的测定	193
(六)玻璃全分析	195
(1) 二氧化硅“微差法”比色测定	195
(2) 混合氧化物的测定	196
(3) 氧化铁的比色测定	198
(4) 氧化钙, 氧化镁的络合滴定	199
(5) 氧化钾及氯化钠的火焰光度法测定	200
(6) 硼的测定	201
(7) 氧化锌的极谱测定	202
(8) 氧化铅的重量法测定	203
(七)黄铁矿分析	204
(1) 铁的测定	204
(2) 燃烧法测定黄铁矿中的硫	205
(3) 比色法测定黄铁矿中微量铜	207
(八)独居石分析	209
(1) 独居石中钍及稀土金属总氧化物的测定	209
(2) 独居石中铈的快速测定法	211
(3) 独居石中钍的测定	213
(4) 应用离子交换树脂分离法测定独居石中的铈	214

第一章 比色分析

許多物質是有色的，例如 KMnO_4 在水溶液中呈深紫色， $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的水溶液具有血紅色等，當這種有色物質溶液的濃度改變時，溶液顏色的深淺也就隨着改變，溶液愈濃顏色愈深。因此不難想象，可以借比較溶液顏色的深淺來測定溶液中該種有色物質的濃度。這種基於比較顏色深度的分析方法就是比色分析。

由於許多有色物質顏色很深，例如 $0.1N \text{ KMnO}_4$ 溶液的紫色深得幾乎不透光，當這種溶液稀釋到 $0.00001N$ 時，還有很明顯的紫色。這就是說，當有色化合物的含量很低時，依然可以用比色法測定。因此比色法對於微量成分的測定是十分重要和經常應用的。對於大量成分的測定，比色法的準確度常比重量法及容量法差些，但是隨着比色儀器靈敏度的提高，測定方法的改進，使比色法的準確度大為提高。同時又由於比色分析的測定手續簡便快速，所用的儀器一般並不複雜，因而在目前，比色分析已經發展成為一種應用十分廣泛的分析方法。尤其對於微量成份的測定，比色法與光譜分析，極譜分析同列為最常應用的分析方法。

理論基礎

§ 1 有色物質的吸收光譜

眾所周知，有色物質對於光線的吸收具有選擇性。當白色光（混合光）通過有色溶液時，光譜中某一波長範圍的光線被溶液吸收，光譜中的另一波長範圍的光線不被吸收而透過溶液。例如當光線（白光）透過

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液时, 光谱中紫蓝色的光(波长 $400\text{m}\mu$ 附近)部分被吸收, 橙红色的光不被吸收, 因而溶液带橙红色。各种浓度的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液对于不同波长光线的吸收情况可以参看图 1 的曲线。

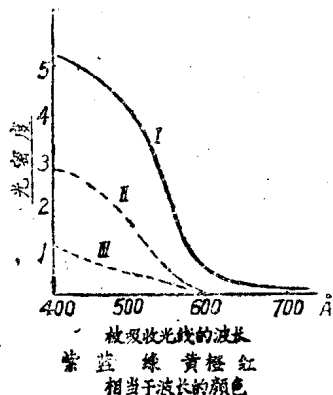


图 1 硫氰酸铁溶液的吸收曲线:

I— 1M ; II— 0.1M , III— 0.01M .

图中的纵坐标是消光度, 即光线的吸收程度, 横坐标是波长。从图中可以看出对于波长较长的橙红色光, 不论 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液浓度如何, 几乎都是不吸收的。因此在进行比色测定时, 这一波长范围的光线与溶液浓度没有直接的关系, 所以不能应用。对于波长为 $400-500\text{m}\mu$ 之间的紫蓝色光, 吸收则很剧烈, 而且吸收程度随着溶液浓度的增加而增加, 即溶液对于紫蓝色光线的吸收和它的浓度有直接的关系, 因此可以根据这一部分光线被吸收的程度, 也就是可以根据这一部分光线通过有色溶液后的减弱程度来测定溶液的浓度。换句话说, 可以利用紫蓝色的光来进行 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的比色测定。

由于物质具有选择吸收的性质, 因此在进行比色测定时只能应用波长中能被有色溶液吸收的一部分光线, 至于不被溶液吸收的光, 则应设法在未透过溶液之前使其消除。通常的所谓滤光片就能达到此目的, 也即使混合光成为单色光的作用。最简单的滤光片是一种有色玻璃片。不同颜色的玻璃片, 滤光的波长范围也不同。对于 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液只吸收紫蓝色的光, 因此应该采用蓝色玻片作为滤光片, 因为蓝色玻片能够阻留除紫蓝色光以外的其他波长的光。不同颜色的溶液可以根据同样原则选择合适的滤光片。即滤光片应能阻留白光中不能被该种有色溶液吸收的部分, 仅让有色溶液最容易吸收的光线通过, 在实际应用中选择滤光片时, 在可见光的七色中, 一般应使有色溶液的颜色与

濾光片的顏色相隔三色，表 1 可供選擇濾光片時參考之用。

表 1 濾光片的選擇

溶 液 顏 色	濾 光 片			
	顏 色		波 長	
青 紫	綠 帶 黃	黃	540m μ	560m μ
			570m μ	600m μ
藍 帶 綠	橙 紅	紅	600m μ	630m μ
			630m μ	760m μ
綠 帶 藍	紫 紫	紫	400m μ	420m μ
			430m μ	440m μ
綠 帶 黃	青 藍	藍	440m μ	450m μ
			450m μ	480m μ
橙 紅	藍 帶 綠	綠	450m μ	480m μ
			490m μ	530m μ

§ 2 朗白-比耳定律

當一束單色光通過有色溶液時，由於溶液吸收了一部分光能，光線的強度就要降低。溶液的顏色愈深，透過的液層厚度愈大，照射在溶液上的光線（入射光）愈強，則光線的吸收愈多，光線強度的減弱也愈顯著。

如果溶液的濃度一定，即溶液顏色的深淺一定，那麼，光線的吸收是與液層的厚度及入射光的強度成正比。假使我們把溶液分成許多薄層，如圖 2 所示，各薄層的厚度為 dl ，照射在該薄層上的光線強度為 I ，當光線通過該薄層時，光線的減弱 $-dI$ 是與 dl 及 I 成正比，即

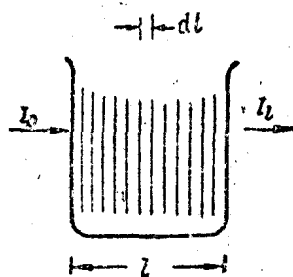


圖 2 光的吸收。

$$-dI = \mu I dl, \quad \mu \text{ 為比例常數,}$$

于是

$$\frac{dI}{I} = -\mu dl$$

若入射光强度为 I_0 , 透过溶液后光线的强度为 I_l , 液层总厚度为 l , 把上式积分可得:

$$\int_{I_0}^{I_l} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^l dl, \quad \ln \frac{I_l}{I_0} = -\mu l$$

把自然对数化为常用对数, 则得:

$$\lg \frac{I_l}{I_0} = -\mu' l, \quad \text{或} \quad \lg \frac{I_0}{I_l} = \mu' l \quad (1)$$

这个关系式是定律的第一部分, 称为朗白定律。对于一切有色溶液这个关系式都适用。

如溶液层的厚度一定, 而浓度 C 改变, 则当单色光通过这些有色溶液时, 溶液浓度愈大, 入射光愈强, 光线的吸收愈多, 即:

$$-dI = \mu'' I dc$$

同样可以得到:

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \mu'' C \quad (2)$$

这个关系式称为比尔定律, 所有有色溶液均能符合朗白定律, 可是并非所有有色溶液都符合比尔定律。因为当溶液浓度改变时, 有色溶质的电离或聚合的程度也随着改变, 因而影响溶液颜色的改变, 也就影响光线的吸收。关于这个问题, 将在比色分析误差中详细讨论之。将 (1)、(2) 两式合并则得:

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \epsilon Cl \quad (3)$$

上式为朗白-比尔定律的数学形式。现在进一步研究这一公式的物理意义。首先看 $\lg \frac{I_0}{I_l}$ 这一项, 如果光线通过溶液完全不被吸收, 则

$I_0 = I_l$, $\lg \frac{I_0}{I_l} = 0$; 光线的吸收程度愈大, I_l 比 I_0 愈小, 则 $\lg \frac{I_0}{I_l}$ 的数值愈

大,因此这一项是表示光线通过溶液时被吸收的程度,一般就将这一项称为消光度或光密度,通常以 E 表示之。即

$$E = \epsilon Cl \quad (4)$$

式中 ϵ 为一常数,称为消光系数。如果溶液的浓度 C 以克分子/升表示,液层厚度 l 以厘米表示,则此常数称为克分子消光系数,也即溶液浓度为 $1M$,在厚度为 1 厘米的比色槽中的消光度。克分子消光系数对某种有色物质及一定波长的入射光时为一固定的常数,它是有色物质的重要特性。

据此,朗白-比尔定律可叙述如下:溶液的消光度,即对于光线的吸收程度,是与溶液中有色物质的浓度及液层厚度的乘积成正比。

式(3)亦可改写为另一种形式:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \quad (5)$$

由上式可见如果光线通过溶液时完全不被吸收,则 $I_0 = I_t$,此时 $\frac{I_t}{I_0} = 1$;

I_t 比 I_0 愈小,则 $\frac{I_t}{I_0}$ 的数值愈小,亦即表示光线透过液层愈少,因此根据

$\frac{I_t}{I_0}$ 的数值可以表示光线透过液层的强度,故可将此数值称为透射率,通常

以 T 表示之,即

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \quad (6)$$

显然,透射率愈小即示光线透过愈少。

根据式(4)及(6)得:

$$-\lg T = E = \epsilon Cl \quad (7)$$

由此可知,消光度与有色物质的浓度成正比;而透射率的负对数才与有色物质的浓度成正比。

溶液消光度与透射率的关系可以图3表示之。由于消光度与溶液浓度成正比,因此图3中横坐标亦可换以浓度,此时即为透射率与溶液浓度的关系,由此可见透射率并不与浓度成正比关系。因此在进行比

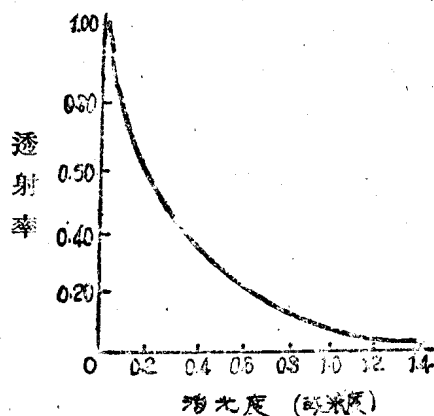


图3 消光度与透射率的关系。

色时，一般都测定溶液的消光度，根据测得的消光度即可计算其浓度。为了测定有色溶液的消光度，可按下节所述的方法进行。

仪器和方法

§3 目视比色法

目视比色法是用肉眼观察比较样品溶液及标准溶液颜色深度的比色法，由于眼睛不能直接测量消光度，只能比较溶液颜色的深度，当光线通过二种溶液被吸收后强度相等时，即为二者的消光度相等。换句话说当试样与标准溶液颜色深浅一样时则它们的消光度相等。

常用的目视比色法有下列二种：

1. 标准系列法 最常用的标准系列法是利用奈氏比色管的比色法。这些比色管是一套由同一种玻璃制成的大小形状完全相同的玻璃管，容积为 50 或 100 毫升等，管上具有刻度以指示其容量，比色管放在特制的，下面垫有白色瓷板的架中。

将一系列已知浓度的标准溶液置于比色管中，加入显色剂，稀释至刻度，配成标准色列。同时将未知试液放置在另一比色管中，加入同样

数量的显色剂，稀释到刻度，然后将未知溶液的颜色与标准色列进行比较。此时应将试液与标准色列并列于木架中的白色瓷板上，眼睛则由上向下观察。若未知液与标准色列中某一溶液颜色深浅相等，即表示它们的浓度相等。于是根据标准溶液的浓度就可以决定未知试液的浓度。如果试液的颜色深度介于某二个标准溶液之间，则试液的浓度也必定介于这二个标准溶液之间，而取其平均值。

标准系列法的优点为仪器简单方便，标准色列配好后，分析许多个类似的样品时就很容易；比色管相当长，观察很浅的颜色比较合适。缺点是：准确度不高；配制标准色列很费时间；而且有色物质通常是不稳定的，标准色列需要时时重配，十分麻烦；且对于稳定性更差的有色物质则无法应用标准系列法测定之。

为了避免上列缺点，也可以应用稳定的有色物质来配制永久性的标准色列。例如可以用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (红色)， CuSO_4 (蓝色)，及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (橙黄色) 溶液按不同比例混和，配成各种颜色的标准色列。

永久性的标准色列有时也可以用固体的，例如有色玻璃，颜色纸等。用固体的标准色列测定时准确度不高，因此，只适用于准确度要求较低的分析工作中。

这类永久性的液体的或固体的标准色列，都需仔细校正后方能使用。

2. 浦氏光度计比色法 浦氏光度计(见图4)，是目视比色计中较为精密的一种仪器。其构造如图4所示。图中1是光源，由光源出来的光线，经过反射镜的反射分成二路，通过凸透镜聚集而成为平行光，光线经过比色槽2，可变光栏3，再经过棱镜的二次反射，通过滤光片5，而后照射在目镜6上。在目镜中观察到的是一圆形视场，视场分成二个半圆，分别为二路光线所照射。

在进行比色测定时，先在二比色槽中放置蒸馏水(或空白溶液)，利用转盘4把二个光栏都开到最大，此时视场两半圆中颜色深度应该完

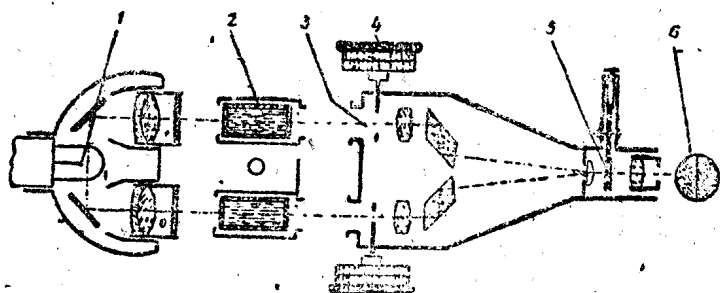


图4 浦氏光度计。

全相等。然后将一槽中的蒸馏水换成标准溶液，由于标准溶液是有色的，通过这个比色槽的光线将要比通过另一个比色槽的光线弱些，这时目镜中观察到视场二半圆的颜色深浅将不相等。此时可将另一比色槽后面的光栏关小些，以减弱通过该光栏光线的强度，使观察到的视场两半圆中颜色的深浅重新相等。

标准溶液愈浓，对于光线的吸收愈多，即消光度愈大，则盛蒸馏水比色槽后面的光栏需要关得愈小。因此光栏隙缝的大小，直接与溶液的消光度有关。于是根据光栏隙缝的大小可以决定溶液的消光度。光栏隙缝的大小可从转盘4的刻度上读出来，通常转盘上的刻度就直接以消光度(转盘上有二种刻度，红色的是消光度，黑色的是透光度)来表示，这样就可以读得标准溶液的消光度。根据朗白-比尔定律：

$$E_{\text{标}} = s C_{\text{标}} l_{\text{标}}$$

然后将比色槽中的标准溶液换成试液，以同样方法测得其消光度 $E_{\text{试}}$ ，则可以得到：

$$E_{\text{试}} = s C_{\text{试}} l_{\text{试}}$$

由于标准溶液和试液是放置在同一比色槽中的， $l_{\text{试}} = l_{\text{标}}$ 。常数 s 又是相同的。

$$\text{则 } \frac{E_{\text{试}}}{E_{\text{标}}} = \frac{C_{\text{试}}}{C_{\text{标}}}, \text{ 于是 } C_{\text{试}} = C_{\text{标}} \times \frac{E_{\text{试}}}{E_{\text{标}}}$$

如果同时要分析許多个类似样品时，每次准备标准溶液并测定其消光度，相当麻烦。因此，在实际分析工作中，总是预先利用标准溶液制备工作曲线。工作曲线可以绘制如下。

准备一系列各种不同浓度的标准溶液，显色后分别测定它们的消光度，将消光度 E 与浓度 C 的关系绘成工作曲线，如图 5 所示。当有色物质符合朗白-比尔定律时，工作曲线应为一一直线，这样在分析某个试样时，测得它的消光度后，就可以从图上直接找出这种溶液的浓度。

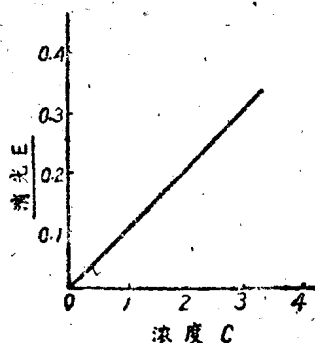


图 5

浦氏光度计是目视比色法中较精密的一种仪器，在这种光度计中备有各种大小不等的比色槽。大比色槽，由于光线透过的液层厚度大，适用于颜色较浅的有色溶液的比色；小比色槽则适用于深色溶液的比色。

由于人的眼睛在观察颜色时，不可避免地会产生主观误差。患色盲症者更不必说了。就是视力正常的人，在观察有色溶液时，也容易疲劳而发生一定的错误。对于没有经验的工作者由于不善于分辨颜色的深浅而使误差增大。因此近代的比色计中常常采用光电池或光电管以代替人的视觉器官。这类比色分析法称为光电比色法。

§4 光电比色法及光电比色计

利用光电池或光电管代替人的视觉器官，可以消除主观误差，使测量的准确度提高。现将光电池和光电管的主要构造和作用原理说明如下：

1. 光电池 常用的是硒光电池，是由三层物质组成的圆形薄片，

如图 6 装在塑料匣子里，上面敞开以便光线照射在它的表面。薄片的第一层是由导电性优良的金属(如金、铂)做成可以透光的薄膜，这是光电池的负极；第二层是半导体物质硒；第三层是薄铁片，作为光电池的正极。当光电池受光线照射时，半导体表面逸出的电子向负极方向移动，于是在上下两层金属片之间产生电位差，线路接通时，即产生光电流。如果光电池外面线路中的电阻较小时(小于 100 欧姆时)，其所产生的光电流的大小与照明的强度成正比例。于是可以根据光电流的大小，测量透过有色溶液照射在光电池上光线的强度，即测量 I_t 的强度；由于 I_0 (入射光强度) 是已知的，即固定的，因此可以间接测定溶液的消光度。

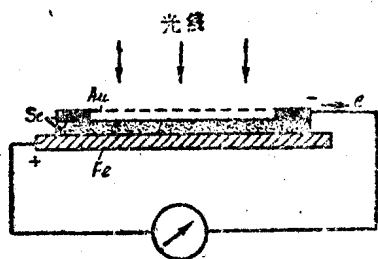


图 6 硒光电池。

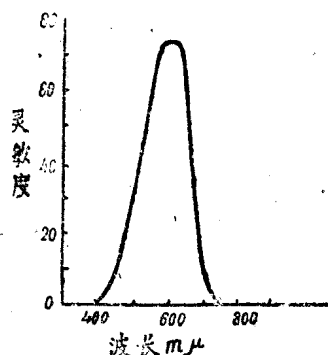


图 7 硒光电池的灵敏度曲线。

一般光电池所产生的光电流是比较大的，可以直接用电流计来测量。光电池当受强光照射或长久连续使用时，光电流很快升至一较高数值后会逐渐下降，产生所谓“疲劳现象”。因此在使用比色计时，应注意勿使强光照射光电池；例如当未放入滤光片时，是不允许开亮灯泡的。如果发现光电池显疲劳现象，可放置暗处，使之恢复原有灵敏度。硒光电池容易受潮，当半导体硒质量较差时，受潮后就会使光电流的大小不正常。因此要注意防潮，为了防潮可以使用硅胶为干燥剂。

硒光电池和眼睛相似，对于各种不同波长的光线灵敏度是不同的。它的灵敏度曲线如图 7，可见它对于波长约为 $600m\mu$ 的光线特别灵敏，

而紫外綫，紅外綫却完全不能应用。

光電池比色計电路簡單，一般在測定精密度要求不很高的情況下都可采用。目前一般的光電比色計中都用光電池。

2. 光電管 又称发射光電管，是一个两极真空管，其阴极为一金属片，上面涂一层氧化鋇。当光綫照射在阴极上时，氧化鋇就发射出电子。如果光電管的两极与一電池相連，由阴极发射出来的电子就流向阳极，于是在綫路中产生电流，通常这个电流是很小的，需要放大后始能用电流計測量。由于同时应用了放大裝置，利用光電管可以測量很微弱的光綫，灵敏度較高。如果改变光電管的阴极，不但可用于可見光的比色測定，亦可用于紫外綫及近紅外綫的比色測定，一般氧化鋇光電管适用于可見光及近紅外光，銻-鋇光電管适用于紫外綫。

这种利用光電池或光電管的光電比色計的形式是多种多样的，但归納起来可分为两大类。一为单池式光電比色計，一为双池式光電比色計，茲各举例說明之。

1. 单池式光電比色計 在这种比色計中只用一个光電池。它的基本構造可以圖8表示。由光源1发出的光，經凸透鏡2聚集而为平行光，通过滤光片3，成为单色光后进入比色槽4，被吸收后的光綫照射在光電池5上，产生的光电流由檢流計6測量之。

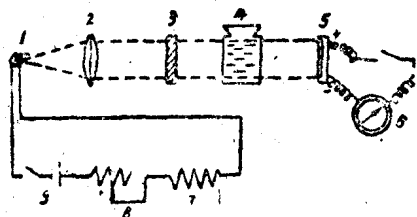


圖8 单池式光電比色計。

目前应用較广的是科偉 581 型光電比色計，見圖9。使用这种比色計时，先接通电源(220 伏交流电)，打开电源开关2，轉动仪器箱頂的零点調节器1，使檢流計的光点恰巧指示在消光度讀数为无穷大或透射