



华东师范大学
函授教材

分析化学讲义

分析化学教研组编

(第一册)

华东师范大学出版社

华东师范大学函授教材

分析化学讲义

(附学习指导书)

第一册

华东师范大学化学系
分析化学教研组 編

华东师范大学出版社

1958年

分析化学讲义

(附学习指导书)

(第一册)

华东师范大学化学系分析化学教研组编

(内部读物 限証發行)

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 088 号

上海市印刷四厂印刷 新华书店上海发行所發行

开本 787×1092 公厘 1/27 印张 8 6/27 字数 194,000

1958 年 11 月第一版

1959 年 2 月第二次印刷

印数 5,581—7,470

統一书号: 13135·12

定 价: $\left(\frac{1}{2}\right)$ 0.96 元

前 言

一、本讲义系根据 1958 年华东师范大学化学系分析化学教学大纲而编写的。

二、本科目的内容是以结合工农业实际的化学分析为纲，适当配以分析化学的基本理论。通过本科目的学习，可使学习者能初步掌握和解决工农业生产中有关分析的基本问题，并进一步在实际工作中培养学习者的技能技巧和独立工作能力。

本科目共分八章，包括绪论、锅炉用水分析、合金分析、矿物分析、钢铁分析、试剂规格检验、土壤分析和肥料分析。除第一章外，其它各章都配合了相当数量的实验；除第六、八两章外，其它各章都适当地配合了分析化学的基本理论；最后根据阳离子系统分析表（附录五）做一已知的阳离子的系统分析，在这基础上，再做一未知物的定性和定量分析，作为本科目的考试。

三、分析化学是一门实验性的科目。为了能以最高的效率来进行实验，学习者必须通晓分析过程的理论基础。若不彻底了解理论，又不善于把它应用到实践中去，就不可能有效地掌握分析化学，而且所有实验工作就可能变为机械地完成个别操作。在这种情况下，有科学根据的一门科目就无形地变成技术方法的堆集，这些方法虽然实际上有价值，但是毫无规律的统一性。只有很好地掌握分析化学理论，才能有意識地控制化学反应；才能为所有被测定物质的分析创造必要的条件。

四、根据教学大纲（附录一）和学习指导（每章后面）来学习各章教材内容，再通过各个实验的操作和习题的解答来进一步掌握和巩固。在自学时，分下列几点进行：

（一）按照讲义及参考书研究各章教材的内容，并做好学习笔记。

（二）按章完成实验和练习题，以检查和保证学习效果。

（三）認真做好书面测验作业和仔細地进行最后一次的未知物的定

性、定量分析,以应用自学的知識来解决工作中所遇見的实际問題。

五、教学大綱和学习指导是学习本科目的指导性文件,它們可以帮助学习者組織自学和掌握教材內容。

在学习指导中指出了每章的重点內容、章节的联系、应注意的問題及实验指导等,并附有主要参考書、复习題和練習題。

六、在学习每一章时,应先將学习指导閱讀一遍,明确整章的大概內容以及各节的敘述順序,然后再閱讀該章教材內容,就做到心中有数而不致茫无头緒。

在未做实验之前,必須先仔細閱讀学习指导中实验部分和所指定的講义上实验教材,并訂好实验計劃或簡略綱要,然后胸有成竹地、有計劃地、有步驟地作好实验,并随时將所观察到的現象和数据等記錄于实验报告簿上。

自学一章并作完实验后,再按学习指导进行檢查,哪些問題已經掌握,哪些問題还須复习。如果有不明白的地方,应再复习教材或查閱参考書;如仍不能解决,則函詢教师。

七、在学习第二章之前,应先学习附录二、三、四,因为必須先了解各种物質的平均試样的采取,才可知道以后各章中被測定物質的采样;同时必須掌握称量的方法、器皿的使用以及一般的操作和步驟,才可以进行被測定物質的定性和定量分析。在学完第八章之后,应按照阳离子系統分析表(附录五)做一已知的阳离子的系統分析,为以后进行未知物的系統的定性分析打下基础。

目 录

前 言

第一章 緒論	1
一、分析化学的任务及其重要性	1
二、分析方法概論	2
(一)定性分析的方法	2
(二)定量分析的方法	6
三、分析反应的灵敏性和方法的准确度	8
(一)定性分析反应的灵敏性和特效性	8
(二)定量分析的准确度和精密度	12
四、分析化学发展簡史	17
第二章 鍋炉用水的分析	24
一、概論	24
二、水中各成分的鉴定	25
三、水中成分的定量測定	28
(一)悬浮物的測定	23
(二)溶解物的測定	29
(三)总固体物的測定	29
(四)游离二氧化碳的測定	29
(五)硷度的測定	31
(六)暂时硬度的測定	32
(七)总硬度的測定	33
(八)鈣的測定	35
(九)鎂的測定	36
(十)硫酸鹽的測定	37

(十一)氯化物的測定	38
(十二)溶解氧的測定	39
(十三)鍋爐用水軟化剂的計算	41
四、本章所做实验涉及的方法和原理	42
(一)容量分析概論	42
(二)中和法	51
(三)沉淀法	73
附录	84

第一章 緒 論

一 分析化学的任务及其重要性

分析化学是研究分析个别物質及其混合物的化学組成的方法和有关原理的一种学科。研究时首先判断物質是由哪些元素或离子所構成的,然后再确定被測定各元素或离子在这种物質中的含量比率。因此,分析化学分为定性分析和定量分析两部分,定性分析的任务是鉴定組成物質的各个元素或离子;定量分析的任务是測定物質中各組成部分的含量。

在实际分析工作中,必須先知道被測定物質中含有哪些元素或离子,然后才能选择适当方法去測定各組分的相对含量,所以定性分析应先于定量分析。甚至当已經明明知道某組成部分在被測定物質中存在,在測定它的含量百分数时,也必須做定性分析,因为只有在了解了被測定物質中还有哪些元素或离子存在以后,我們才可能选择对于这个組成部分的最为适当的定量方法。

按照被測定物質的組成的不同,分析化学也和普通化学一样,又可分为无机分析化学和有机分析化学。无机分析化学的研究对象为无机物質,有机分析化学的研究对象为有机物質。在本書中只研究无机物質的分析方法。

分析化学有巨大的科学和实际的意义,这是研究物質及其变化的最重要的方法之一。不仅化学研究的发展有賴于它,而且在和化学有关的各科学领域中——矿物学、地質学、生理学、微生物学以及医药、农业和技术科学——分析化学都起着重大的作用。

几乎任何科学研究,只要涉及化学現象,研究家就不得不运用分析化学的方法。分析化学在实际应用上也是同样重要。化学分析对于国

民經濟有巨大的意义,如工业生产中原料的选择、成品的鉴定、操作过程的改进等,都以分析化学为指南;地質勘探工作也需要分析化学,只有应用分析化学的方法,才能知道某地矿产的成分的含量,以便判断有无开采的价值;稀有元素的应用,愈来愈广泛,如何发现?这对分析化学提出了更大的任务。所以說如果没有化学分析,近代的生产的发展就不可能,更不可能尽量地利用祖国丰富的资源。其它如土壤、肥料和农产品的改善等,都需要分析化学的知識和技术。

在学校教育中分析化学也极重要。正如在解答数学学习题时可以对数学定理和法則得到最好的理解一样,学生把在无机化学課程中学过的化学基本定律及学說,应用到分析化学实验中时,可以得到特別明晰的理解及較为深入的巩固。此外,分析化学实验工作能够培养精密地进行科学实验的技能,发展观察能力等等。

二 分析方法概論

(一)定性分析的方法

現代研究物質組成的方法(在定性和定量分析两方面)是多种多样的,一般分为化学分析方法、物理分析方法和物理化学分析方法三类。

定性分析的化学分析法是將被測定物質所含的元素(或离子)轉变为具有某些特殊性質的新物質,根据这些特性,确定新物質的生成,从而推断某些元素(或离子)的存在。这时所发生的化学变化,叫做分析反应。为了发生分析反应,通常加入一种已知成分和性質的另一物質,这种加入的物質叫做試剂,被測定的物質叫做試样或試料。

但是,化学分析法的应用范围有一定的限制。例如对于試样中极小量(“痕跡量”)的杂质,若用化学分析法来作定性檢出或定量測定,往往不够灵敏;而在另一方面,对于生产部門快速分析的要求,單靠化学分析法也常不能滿足。为了滿足灵敏和迅速的分析要求,近代在物理和物理化学分析方法上有极大的发展。

物理分析法是利用物質的組成和某些物理性質間的相互关系来进行分析,其中最重要的是光学方法,例如光譜分析和发光分析。

物理化学分析法是使試样进行某个适当的反应,根据某种物理特征的改变来判断反应进行的情况,目前在定性分析中常用的有色层分析和极譜分析。

在定性分析方面,目前主要的还是应用化学分析法(在定量分析方面也是一样的)。茲將定性分析的一般化学分析方法叙述于下:

1. 干法和湿法

根据分析反应条件的不同,定性分析的方法可以分为干法和湿法两种:

(1) 干法

將固体試样和适当的固体試剂混合均匀,然后加热至高温(500° — 1200°C)进行分析。通常应用干法分析有:

i. 焰色反应

將試样蘸在洁淨的白金絲上,放入无色火焰中灼燒。由火焰顏色鉴定試样中某种元素的存在。

ii. 熔球試驗

將固体試样和适当的熔剂,例如硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或磷酸氫鉍鈉 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等共同熔化,由熔珠的顏色判断某种元素的存在。

iii. 吹管分析

將固体試样放在木炭上,用吹管火焰灼燒使試样还原,由发生的現象判断某种元素的存在。

(2) 湿法

將試样制成溶液,在溶液中进行各种反应,这是定性分析中最主要的方法。通常將試样溶于水或酸或其它溶剂中制成溶液,再加入試剂使溶液的顏色改变,或产生沉淀,或产生气体,借以判断某种元素的存在。在这方法中,反应通常是在游离离子間发生,因此我們直接檢出的不是元素而是离子(当然,由离子的存在可以断定試样中对应元素的存在)。

2. 常量、微量和半微量分析法

依照进行分析反应操作时各种物質用量的多寡,定性分析的方法

又可分为下列三种:

(1) 常量分析

试样用量较多,通常为 0.5—1 克,或者当物质为溶液的情形,则为 20—30 毫升。其中的反应大多在试管中进行,因此这种分析方法有时称为试管分析。

(2) 微量分析

试样用量仅为常量的百分之一,例如用几毫克的固体,或用几滴试液(除微量分析外,近来又有超微量分析发展,其中所处理物质的量少于 1 毫克)。其中常用高度灵敏的试剂,以便即使某些组成部分在试样中含量很少,也能够被鉴定出来。进行反应时,常用显微结晶方法或点滴方法。

显微结晶方法通常在载片上进行反应,在显微镜下观察形成的结晶,由结晶的形状来判断离子(元素)的存在。

点滴分析主要地是应用那些同时发生溶液变色或生成显色沉淀的反应。最常用的是在小块滤纸上依照一定顺序滴加试液及试剂。反应的结果在纸上得到了显色的斑点,由斑点的生成就可以判断溶液中某离子的存在。此外,点滴反应也可以在特制的带凹槽的点滴板上、在表玻璃上或在瓷坩埚内进行等等。

(3) 半微量分析

半微量分析介于常量分析和微量分析之间。此法所用试样量约为常量分析用量的 $\frac{1}{20} - \frac{1}{25}$,相当于 50 毫克固体物质或 1 毫升溶液。此法基本上保持了常量分析的分析系统,但其中的一切操作都是运用特殊的方法和仪器来处理小量的物质。

半微量分析比较常量分析有许多优点,如果适当地小心工作就可以得到和常量分析同样可靠的结果,因此它得到了日益增大的应用。将半微量分析介绍到我国定性分析教育实践的功绩,属于丁绪贤教授,他首先在 1937 年“科学”杂志上介绍提倡。此法的优点有 i. 节省药品,可以减少实验的费用; ii. 操作迅速,可以减少时间; iii. 常量法不能分析小量的试样,用半微量分析可以达到目的; iv. 损害身体健康的气体

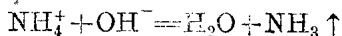
用量可以减少;v. 試法灵敏,結果比較精确。

3. 分別分析和系統分析

根据进行分析反应方式的不同, 定性分析的方法更可分为下列两种:

(1) 分別分析

特效反应对于分析非常簡便, 就取試液的一部分, 直接应用特效反应来檢查某种离子, 可以不必考虑溶液中有哪些其它离子存在, 更不必按照分析手續的順序, 这就是所謂分別分析。例如, 銨鹽和硷作用的反应是檢出 NH_4^+ 的特效反应。当这反应进行时, 再加热則放出氨气, 很容易由臭味和其它性質認出:



当試样的組成基本上已經知道清楚, 而仅需要确定其中的某些杂质是否存在时, 应用分別分析方法特別合适。

(2) 系統分析

由于我們所知道的特效反应还不很多, 我們所用的試剂常常能够和几种甚至多种离子发生相同或相类似的作用, 因之在应用这样非特效性反应来檢出离子时, 一定要將其它有妨碍的离子按照一定的順序分离。通常將多种离子, 按某些性質的异同进行分組, 再分族, 以及个别分离, 最后应用試剂分別鉴定和确証个别离子 (在鉴定反应不可靠时, 可进一步进行确証)。象这样按照一定順序进行分析的步驟, 就叫做系統分析。我們在定性分析实验中, 主要的是应用系統分析的方法 (見附录五“阳离子系統分析表”)。

鉴定和确証时所采用的反应大都是很灵敏的。但必須指出, 反应愈灵敏, 則愈有这样的可能, 那就是, 待檢出离子在試样中虽然实际并不存在, 但是由于試剂或器皿中存有微量 (痕跡量) 的同种离子, 也会得出錯誤的正結果。因此, 为了保証不发生这类錯誤, 在这种情形必須做适当的空白的試驗 [只用試剂而无試样 (用蒸餾水代替) 存在时所做平行的实验], 来証明試剂或器皿是否純淨。

在系統分析中, 如对某离子的鉴定有怀疑时, 可取該离子的練習試液, 用同样鉴定的方法来做所謂对照試驗, 以免发生錯誤的判斷。

(二) 定量分析的方法

定量分析有各种不同的方法,茲簡單地分述于下:

1. 容量分析法(根据容积的测定)

这是一种老的經典方法。用一种已知濃度的試剂(标准溶液)和被測定物質的組分(已制成溶液)起作用,根据試剂的已知濃度,作用完成时所消耗試剂的体积和試样的重量,就可以算出試样中該組分的百分含量。依被測定物質的性質的不同(酸、鹼、鹽、氧化剂、还原剂等),这个方法又分成两类:一类是根据离子的結合而在各組成元素中没有价的改变,如中和法、絡合物形成法和沉淀法;另一类是氧化还原法,即在反应时各組成元素中有价的改变,如高錳酸定量法、重鉻酸定量法和碘定量法等。

2. 重量分析法(根据重量的测定)

这种最老的經典方法是根据从称出的一定量的物質里,利用适应的化学反应使被測定的組分析出,或者轉化成为有一定組成的难溶化合物而析出;随后將沉淀濾出,洗滌并在灼燒或干燥以后称其重量。由試样的重量和最后称得的重量可以算出試样中該組分的百分含量。

3. 电化学分析法(根据物質的电学性質)

(1) 电重量分析法(电介分析法)

这个方法是利用电能將被測定的組分在已称量过的电极上析出来,然后称量。它和重量分析法不同之处是在不用化学沉淀剂而用电流做沉淀剂。这个方法用在分析各种有色金屬及其合金和化合物时特別方便。

(2) 电容量分析法

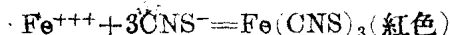
这个方法是利用电能来确定被測組分的溶液和一定濃度的已知物質的溶液間反应的完成,如用电位計测量电位的变化,称为电位分析法;如用电阻裝置测量溶液的导电度的改变,称为电导分析法。

属于电化学分析的还有所謂极譜分析,系根据在特制仪器(极譜仪)中,电介試液所得特征的伏特-安培曲綫(或称极譜)来判断試液中被測定元素(离子)的含量。

4. 光学分析法(根据物質的光学性質)

(1) 比色法

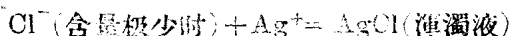
由于有色物質溶液的顏色的深淺和它的濃度之間存在着一个簡單的数学关系,因此可以用很簡單的方法,將有色物質的分析溶液的顏色和同一物質的已知濃度的(标准)溶液的顏色比較深淺,这样就可以測定分析溶液里这一物質的濃度。例如,



根据所生成紅色的深度,和同一物質的已知濃度的(标准)溶液比較,来判断鉄的含量。这个方法对稀溶液比較顏色更准确些,所以它是測定濃度很小的物質的主要方法。近年来,溶液的顏色不但可以用肉眼觀察,也可以利用光電池。

(2) 濁度測定法

如被測定物質的組分和相应的試剂作用可以生成難溶的沉淀,則在組分含量很少时可以发生渾濁,然后將該溶液的渾濁程度和对应的标准溶液的渾濁度相比較,根据該溶液的渾濁程度来判断其中被測定組分的含量。例如,



(3) 光譜分析法

在光譜中,每一元素有它一些特殊的綫条,而且綫条的深淺是和这种元素的含量有关系的,因此可以根据光譜中特殊綫条的深度来測定它的含量。

5. 气体分析

(1) 气体吸收定量法

測定混合气体中某种組分,用适当的吸收剂吸收之,然后根据混合气体体积的减少来判断被吸收組分的量。例如,測定混合气体中二氧化碳,可用氫氧化鉀或其它吸收剂来吸收,再測量混合气体体积的减少。

(2) 气体容量分析法

在一定的温度和压力下,測量被測定物質的某种組分在某一个反应中所产生气体的体积,以求得被測定物質中該組分的含量。例如,用碳酸鹽与酸作用置換出二氧化碳气来測定碳酸鹽中的二氧化碳的方

法。又如在金属汞等存在下,用浓硫酸与硝酸盐的称出样作用,借产生的一氧化氮来测定硝酸盐中的硝酸根的方法。

6. 其它

根据某物质的密度、粘滞度、放射性、转变的温度等物理和化学性质来测定它的组成。

定量分析按被测定物质所用量的不同又可分为下列各测定法:

1. 常量化学测定,用 100 毫克以上物质进行。
2. 半微量化学测定,用 10—100 毫克物质进行。
3. 微量化学测定,用 0.01—10 毫克物质进行。
4. 超微量化学测定,用少于 0.01 毫克物质进行。

因为在这些方法中被测定物质的量有区别,所以分析的操作法和仪器也就不一样。一般分析常用常量化学测定法,较少用半微量化学测定法。只有在特殊情况下,可用来分析的物质很少时,才采用微量和超微量分析。这类分析的实行需要特别的操作技术。

在上述的各种分析方法中,重量分析法、容量分析法和气体分析都是纯粹的化学分析法,而光学分析法和电化学分析法是物理分析法和物理化学分析法。

重量分析法和容量分析法应用得最普遍,也是最基本的方法。容量分析法较重量分析法手续简便、省时间,对于测定多次的同一物质是特别方便的,但进行含有多种组分的试样的完全分析时,一般还是要用重量分析法,因可能用适当的沉淀剂将被测定的组分个别地分离出来而测定,所以重量分析法还是很重要的。

光学分析法和电化学分析法对于测定很多同类的试样特别节省时间,并且适用于微量物质的分析,但时常需要校准过的精密仪器或数据。

气体分析虽然也是一种容量分析(有时也用重量法),但是因为需要特殊仪器装置,而且和上述的容量分析法的性质不同,所以另列为一类。

三 分析反应的灵敏性和方法的准确度

(一)定性分析反应的灵敏性和特效性

1. 反应进行的条件

在进行某个分析反应时，我們必須創造能适合于反应产物的性質的固定条件，否則反应的結果就会不可靠。因此我們首先應該研究反应进行的条件：

(1) 溶液的酸硷性

溶于酸的沉淀显然不能从含有过量游离酸的溶液中生成。同样，溶于硷的沉淀在硷性溶液中也不可能生成。如果这种沉淀既溶于酸，也溶于硷，則仅当溶液为中性时才可能得到沉淀等等。由此可知，最重要的条件之一是适当的酸硷环境，必要时應該在溶液中加入酸或硷来創造这个条件。

(2) 溶液的温度

如果沉淀的溶解度随温度的上升而劇烈地增加，則不可能从热溶液中得到；对应的反应應該在低温进行，也就是在室温下进行，有时甚至更需要將溶液冷却。反之，有些反应仅在加热时才能进行。

(3) 待檢出离子的濃度

溶液中所含待檢出离子的濃度必須足够大；濃度很小时，不能发生显著的反应。这是因为每一种物質只有当它在反应中所生成的量超过在当时条件下它的溶解度时，才能开始沉淀。如果这物質极难溶解，在待檢出离子的濃度很低时就能生成沉淀；对应的反应就是所謂灵敏的反应。反之，如果生成的化合物溶解度很大，就是不灵敏的反应，仅当待檢出的离子的濃度較大时才能成功。

2. 灵敏度的表示法

分析反应的灵敏性的大小，叫做灵敏度，通常可用檢出限量和限界濃度来表示。

(1) 檢出限量

所謂檢出限量就是待檢出离子在某种檢出反应中呈現正反应的最小量或最低限量。因为这个数值通常很小，所以用微克（符号是 γ 或 μg ）来表示， $1\gamma = 0.000001 \text{ 克} = 10^{-6} \text{ 克}$ 。

如以 $K_4Fe(CN)_6$ 来檢查 Fe^{+++} 为例。在一定条件下，加 1 滴 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液于 1 滴含有 $0.05\gamma Fe^{+++}$ 的試液后，溶液呈現微藍色，

产生正反应：如 Fe^{+++} 的含量少于 0.05γ 时，则不能检出，因此用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 鉴定 Fe^{+++} 的反应的检出限量是 0.05γ 。

检出限量愈小，则这个反应的灵敏度愈大。

(2) 限界浓度

由上节可知，1滴水溶液含有 0.05γ 的 Fe^{+++} 是可以检出的，但在 10 毫升水溶液中仍含有 0.05γ 的 Fe^{+++} 时，用此反应则不能检出，这是因为 Fe^{+++} 的重量虽然和前面相同，但浓度已大大地降低，所以我们必须注意溶液的体积，因此我们更常用限界浓度来表示反应的灵敏度。所谓限界浓度就是溶液稀释到如何程度，待检出离子在某种检出反应中仍能呈现正反应的最低浓度，通常以 $1:G$ 表示， G 是相当于 1 分重量的待检出离子所存在的溶剂的重量分数（因为一般所用的溶剂是水，所以可近似地认为是水的体积分数）。如仍以 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 来检查 Fe^{+++} 为例。这反应的检出限量(m)为 0.05γ （也就是 $\frac{0.05}{10^6}$ 克），而是在 1 滴（0.05 毫升）试样中的情况，则

$$\frac{0.05}{10^6} \text{克} : 1 \text{克} = 0.05 \text{毫升} : G \text{毫升}$$

$$\therefore G = 0.05 \times \frac{10^6}{0.05} = 10^6 \text{毫升} \approx 10^6 \text{克}$$

这个反应的限界浓度为 $1:1000000$ ，也就是说，仅当在 10^6 毫升（1000 升）水中含有不少于 1 克的 Fe^{+++} 时，才能检出。 G 值愈大，则反应的灵敏度也愈大。

检出限量和限界浓度的关系可推导如下：

设 m = 检出限量（以 γ 表示）

G = 相当于 1 分重量待检出离子的溶剂的重量分数 [此数值应为溶液的重量分数，因为溶质的量忽略，即以表示溶剂的重量分数]（如溶剂为水，则可近似地认为是水的体积分数）

V = 进行反应时试液的体积（以毫升表示）

则 $\frac{m}{10^6}$ = 检出限量的克数