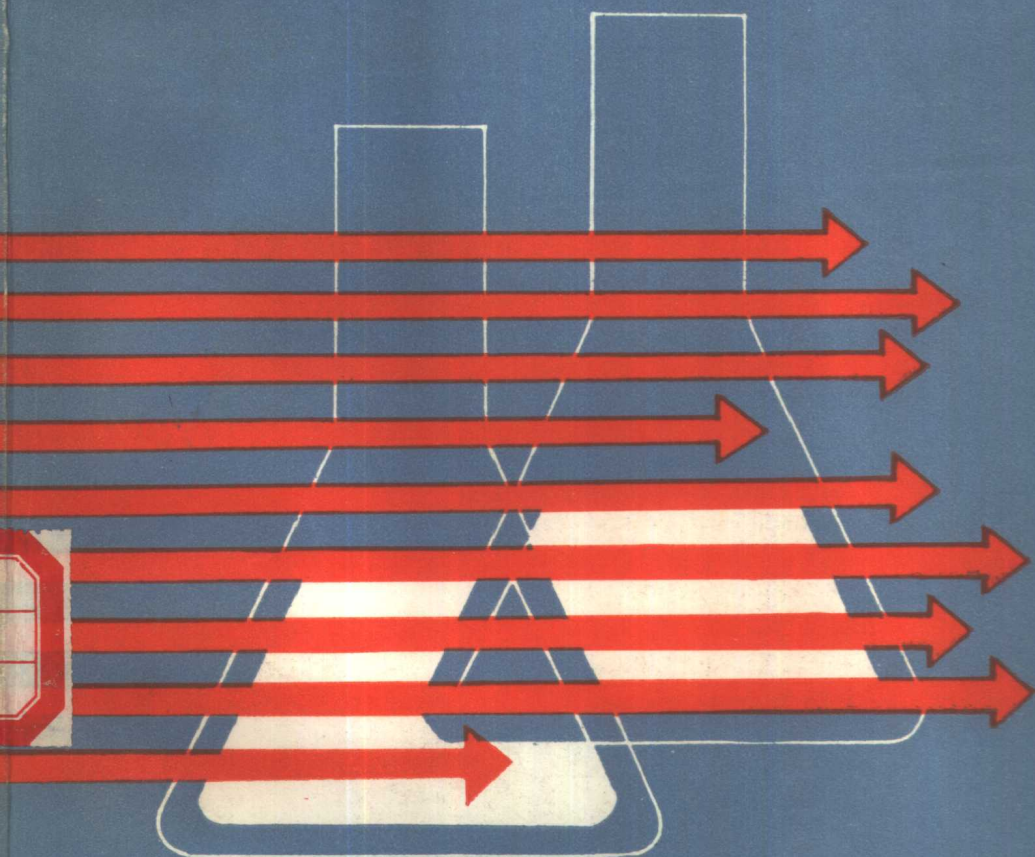


师范专科学校试用教材

分析化学

王明德(主编) 赵清泉 刘廉泉 编



高等教育出版社

师范专科学校试用教材

分 析 化 学

王明德(主编) 赵清泉 刘廉泉编

高等教育出版社

师范专科学校试用教材

分 析 化 学

王明德(主编) 赵清泉 刘廉泉编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

杭州新华印刷厂印装

*

开本 350×1168 1/32 印张 14.875 字数 356,000

1986年10月第1版 1986年10月第1次印刷

印数 00,001—13,200

书号 13010·01314 定价 2.45 元

前 言

本教材是根据原教育部于 1982 年审订的师范专科学校《分析化学》教学大纲的内容编写的,全书包括定性分析及定量分析两部分。定性分析结合硫化氢系统分析,介绍常见离子的个性、共性、分离与鉴定方法;定量分析以化学分析的基本方法为主,讨论各方法的理论依据、计算方法和应用。

此外,还编写了与本教材配套的实验教材。建议在学时允许的前提下,让学员多动手,多作实验。

本教材采用我国法定计量单位,涉及到物质的量时不再使用当量,全部改用摩尔。使用本教材时,建议适当精减讲授内容,给学员更多的自学时间,以培养学生独立思考,勇于创新的科学精神。

本教材的编写分工是:刘廉泉 1—4 章及定性分析实验,王明德 5,6,7 及 12 章,赵清泉 8,9,10,11,13 章及定量分析实验,最后由王明德通读全文并整理定稿。

本教材初稿,经 1984 年 6 月在济南召开的审稿会审定。参加审稿会的有:北京师范大学,华东师范大学,东北师范大学,陕西师范大学,华中师范大学,北京师范学院分院,烟台师范学院,宜昌师范专科学校,绵阳师范专科学校,晋东南师范专科学校,温州师范专科学校,滁州师范专科学校,沧州师范专科学校,抚顺师范专科学校,固原师范专科学校,许昌师范专科学校,泰安师范专科学校,济宁师范专科学校,临沂师范专科学校,菏泽师范专科学校,滨州师范专科学校,淄博师范专科学校,枣庄师范专科学校,济南师范专科学校,青岛师范专科学校,聊城师范专科学校,德州师范专

科学学校，济南教师进修学院及高等教育出版社等单位的代表。会议期间代表们对初稿提出了很多宝贵意见，对我们帮助很大，特向各位代表表示衷心感谢。

由于编者的水平有限，本书中缺点和错误在所难免，我们衷心希望读者把使用过程中发现的问题和改进意见及时写信告诉我们，以使本教材的质量逐步提高。

山东师范大学 王明德

山东昌潍师范专科学校 赵清泉

湖南常德师范专科学校 刘廉泉

1985年7月

目 录

绪论	1
§1. 分析化学的任务和作用	1
§2. 怎样学习分析化学	2
§3. 分析方法的分类	2
第一章 定性分析概论	5
§1-1 定性分析的任务和方法	5
§1-2 对分析反应的要求	6
§1-3 反应进行的条件	12
§1-4 分别分析和系统分析	14
第二章 阳离子分析	16
§2-1 常见阳离子的分组	16
§2-2 第一组阳离子分析	18
§2-3 第二组阳离子分析	26
§2-4 第三组阳离子分析	47
§2-5 第四组阳离子分析	65
第三章 阴离子分析	82
§3-1 阴离子分析概述	82
§3-2 阴离子混合液分析	85
第四章 一般物质的定性分析	100
§4-1 了解情况和初步观察	100
§4-2 试样的准备	102
§4-3 初步试验	103
§4-4 阳离子分析	106
§4-5 阴离子分析	108
§4-6 分析结果的判断	111
第五章 误差与数据处理	114
§5-1 定量分析的误差	114

§5-2 分析数据的处理	124
第六章 滴定分析法概论	132
§6-1 滴定分析法概论	132
§6-2 滴定分析方法	133
§6-3 表示溶液浓度的方法	135
§6-4 滴定分析的计算方法	136
§6-5 标准溶液的配制与标定	140
第七章 酸碱滴定法	144
§7-1 酸碱平衡	144
§7-2 酸碱平衡体系中各型体的分布分数及其浓度计算	149
§7-3 酸碱溶液中酸碱度的计算	154
§7-4 酸碱平衡中有关浓度的计算	158
§7-5 缓冲溶液	167
§7-6 酸碱指示剂	172
§7-7 酸碱滴定法概论	177
§7-8 多元酸及多元碱的滴定	188
§7-9 酸碱滴定法应用示例	195
§7-10 滴定误差	201
第八章 络合滴定法	207
§8-1 络合滴定法概述	207
§8-2 络合物在水溶液中的离解平衡	212
§8-3 络合滴定基本原理	226
§8-4 金属指示剂	236
§8-5 络合滴定的选择性	241
§8-6 络合滴定的方式及计算	251
第九章 氧化还原滴定法	256
§9-1 电池的电动势和电极电位	256
§9-2 氧化还原反应的方向	262
§9-3 氧化还原滴定法	270
§9-4 氧化还原滴定法指示剂	277
§9-5 高锰酸钾法	280

§9-6 重铬酸钾法	284
§9-7 碘量法	286
第十章 沉淀滴定法	295
§10-1 摩尔法	295
§10-2 佛尔哈德法	298
§10-3 法扬司法	301
第十一章 重量分析法	305
§11-1 重量分析法概述	305
§11-2 沉淀的溶解度	307
§11-3 沉淀的形成	319
§11-4 沉淀的污染和纯化	322
§11-5 重量分析结果计算	328
第十二章 吸光光度法	333
§12-1 光与吸收光谱	333
§12-2 光度分析法的特点和基本原理	337
§12-3 比色分析法和分光光度分析法	344
§12-4 显色反应及其影响因素	350
§12-5 光度测量误差和应用示例	358
§12-6 分光光度法的其他用途	369
第十三章 分析过程	388
§13-1 试样的制备和分解	388
§13-2 被测成分或干扰组分的分离	393
§13-3 分析方法的选择	412
§13-4 分析化学的发展趋势	413
主要参考书	417
附录	
表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数(25°C)	418
表二 重要酸的百分浓度和比重表(20°C)	422
表三 苛性碱和氨溶液的百分浓度和比重表(20°C)	426
表四 络合物的形成常数(18—25°C)	427
表五 EDTA 在不同 pH 值的 α_Y 和 $p\alpha_Y$ 值	431

表六	羧络合剂类络合物的形成常数(18—25°C)	433
表七	EDTA 螯合物的 $\log K_{\text{形}}$ (25°C, $I=0.1$)	435
表八	一些金属指示剂络合物的表观形成常数(对数值)	436
表九	用邻苯二酚紫(PV)作指示剂可测定的金属离子	439
表十	标准电极电位表	440
表十一	部分氧化还原电对的克式量电位	445
表十二	难溶化合物的溶度积(18~25°C)	449
表十三	化合物的摩尔质量表	451
表十四	金属氢氧化物沉淀的 pH 值	455
表十五	基准物质及其干燥温度	456
表十六	离子的 α 值	458
表十七	离子的活度系数	459
表十八	指数加减法	460
表十九	国际原子量表(1979 年)	462

绪 论

§1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组分^①的测定方法、步骤及有关原理的一门学科。它是化学科学的一个重要分支。

分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分；定量分析的任务是测定各组分的相对含量。在实际分析工作中，由于选择什么方法来测定各组分的相对含量，与物质中所含的组分有密切关系，因此定性分析应先于定量分析。在学习分析化学的程序上也是这样，只有在掌握定性分析的知识以后，才能较好地理解和掌握定量分析的方法和要求。

分析化学是一门重要的学科。例如，在科学研究上，分析化学可以帮助人们扩大和加深对自然界的认识，促进科学本身的发展。从化学科学本身来看，正是由于分析化学的重大贡献，才使得某些化学基本定律和理论得以发现和建立，从而确立了近代化学科学的体系。分析化学在其他许多科学领域中也起着重大作用。例如在地质学、海洋学、矿物学、生物学、医药学、考古学、农业科学、材料科学、环境科学等学科中无一不需要分析化学作为它们的研究手段。当然，随着生产的发展和现代科学技术的进步，也向分析化学提出了更高的要求，从而大大促进了分析化学的发展。

在国民经济中，分析化学具有重大的实用意义。例如资源勘探、原料配比、生产控制、产品检验、环境监测、土壤普查及农作物

^① 这里讲的组分，可以是元素、离子、官能团或化合物，也可以是某个单独的相。

营养诊断等,都要应用分析化学。

在学校教育中,分析化学也占有一定的地位。不少高等学校和中等专业学校的有关专业,都要或多或少地学习分析化学。在高等师范院校的化学专业中,分析化学则是一门重要的基础课。通过分析化学的教学,不仅可以使学生进一步巩固化学平衡理论的有关知识,而且还可使学生掌握常见离子的性质和它们彼此分离及测定的知识。此外,通过分析化学实验教学,还可培养学生的有关实验技能及观察、思考和分析问题的能力。总之,它不仅为学习好后续课程打下良好的基础,而且还为今后搞好化学教育工作提供了必备的条件。

§2 怎样学习分析化学

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,重视实验操作技能的训练,否则,是不能完成分析化学的学习任务的。

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,只有在理论和实验的学习过程中,具有严谨的科学态度,时刻重视反应条件和树立“量”的观念,才能学好分析化学。

§3 分析方法的分类

分析方法的种类较多,除按任务分为定性分析和定量分析外,还可根据分析对象、方法原理、试样用量、被测组分的多少和在生产部门所起的作用分为许多不同的类别。

一、无机分析和有机分析

根据分析对象不同,分析化学可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，它们的组成元素虽然不多，但由于结构复杂，所以对有机物不仅要作元素分析，更重要的是要作官能团分析和结构分析。本教材主要讨论无机分析。

二、化学分析和仪器分析

根据分析方法所依据的原理不同，可分为化学分析和仪器分析。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。这一方法历史悠久，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此法。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（或容量分析法）。

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、电学分析法及色谱分析法等。

本教材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，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
10—100	1—10	半微量分析
0.1—10	0.01—1	微 量 分 析
<0.1	<0.01	超微量分析

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。本教材的定性分析采用半微量分析法，定量分析采用常量分析法。

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

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的一种，主要用于为控制生产过程提供信息。例如炼钢厂的炉前分析，要求在尽量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。

仲裁分析是不同单位对同一分析对象得出不同的分析结果，并由此发生争议时，要求有关单位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，在仲裁分析中，对具体分析方法和分析结果要求有较高的准确度。

第一章 定性分析概论

§1-1 定性分析的任务和方法

如前所述,定性分析的任务是鉴定物质中所含的组分。对于无机定性分析来说,这些组分通常是指元素或离子。

定性分析方法的分类同分析化学总的方法分类是一致的,但有其具体的内容。

前面已述,本教材采用的是半微量化学分析法,而化学分析法所依据的是物质的化学反应。如果反应是在固体之间进行的,这种方法称为干法。如果反应是在溶液中进行的,这种方法称为湿法。干法分析通常有焰色反应、熔珠试验、粉末研磨法等。干法分析只用少量试剂和简单仪器,操作简便,适用于野外的矿物鉴定,有时也用作湿法分析的初步试验。但由于这类方法本身不够完善,在定性分析中一般很少使用。湿法分析主要有试管试验、点滴分析、显微结晶分析等。由于湿法分析所涉及的化学反应实质上是离子反应,它检出的不是元素而是离子,这就为我们确定某离子的价态和确定单一未知物的化学式,以及简化分析手续,提供了极大的方便。因此,本教材主要讨论湿法分析。

在湿法定性分析中,根据试样用量的多少可分为常量法、半微量法和微量法,见表 1-1。

微量法必须使用小巧而特殊的仪器和相应的操作技术,初学者不易掌握,因而在教学上仅部分采用。

常量法使用试剂量较多,操作也很麻烦,目前已很少使用。

半微量法介于常量法与微量法之间,它基本上保留了常量法的分析系统性和准确性,但所用试样和试剂的量都很少,操作简

表 1-1 定性分析的常量法、半微量法和微量法

方 法	常 量 法	半 微 量 法	微 量 法
固体试样用量 /mg	100—1000	10—50	1—5
试液用量 /ml	10—100	0.1—5	0.01—0.1
所 用 仪 器 及 主 要 操 作	普通试管,烧杯, 漏斗;沉淀在漏 斗中过滤。	离心管,点滴板,反 应纸,玻片;沉淀离 心分离。	点滴板,反应纸,玻 片,显微镜;点滴反 应,显微结晶。

便,效果也较明显。因此,目前各高等院校主要采用半微量法。

§1-2 对分析反应的要求

为了鉴定试样中是否有某种离子存在所使用的化学反应,称为分析反应。其中直接用来鉴定离子的化学反应称为鉴定反应(或检出反应)。如果与被鉴定的离子共存的其他离子影响这个鉴定反应的可靠性,这些离子则称为干扰离子。显然,只有事先分离或掩蔽干扰离子,然后才能进行鉴定反应。这种用来分离或掩蔽的化学反应,分别称为分离反应或掩蔽反应。

在定性分析中,只有符合下面要求的化学反应,才能用作分析反应。

一、对鉴定反应的要求

鉴定反应是定性分析中的重要分析反应,它关系到分析结果的可靠性和分析步骤的制订。因此,对于鉴定反应,不仅要求反应可靠和迅速,而且还应具备下列三个特殊要求:

(一) 反应要有明显的外观变化

化学分析法主要是借助化学反应前后的外观变化来实现的,如果反应前后没有明显的外观变化,我们就无法判断某离子是否存在。这里所指的外观变化,主要是沉淀的生成或溶解,溶液或沉

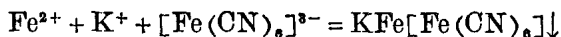
淀颜色的改变,以及是否有特殊颜色或特殊气味的气体放出来。

(二) 反应要有一定的灵敏度

1. 灵敏反应和灵敏度 对于同一离子,可能有几种不同的鉴定反应。在试液体积相同时,若某一鉴定反应能检出最低浓度的被检离子,则该反应称为灵敏反应。反应中所用的主要试剂称为灵敏试剂。

为了便于比较不同鉴定反应的灵敏性,最好用某种数值的形式来表示,这些数值则称为灵敏度。在定性分析中,通常用最低浓度和检出限量来表示某鉴定反应的灵敏度。

最低浓度是能得到检出效果时试液的最小浓度。例如,以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为试剂鉴定 Fe^{2+} ,在酸性溶液中得到蓝色沉淀^①,表示有 Fe^{2+} 存在。



为了测定这个反应的灵敏度,我们先把所用的 Fe^{2+} 试液的浓度(10mg/ml)换算成比例浓度。在换算时先作近似考虑,即在溶液较稀的情况下,忽略溶液中溶质的质量,而把溶液当作纯溶剂来看待,其密度为 1g/ml。因此,

$$10\text{mg/ml} \approx 10\text{mg/g} = 1\text{g}/100\text{g}$$

这样算出的比例浓度为 1:100(相当于 1g Fe^{2+} 溶在 100g 水中)。然后,把这种 Fe^{2+} 试液不断稀释,而每稀释一次,都取 1 滴(0.05ml)相应的稀释液进行鉴定反应。经试验发现, Fe^{2+} 浓度稀释至 1:500000(相当于 1g Fe^{2+} 溶在 500000g 水中)时,还可看到溶液呈浅蓝色,证实 Fe^{2+} 存在。但进一步稀释后的鉴定反应就不可靠了。因此,1:500000 就是该鉴定反应的最低浓度。通常用 1:G 表示,G 是含 1g 被鉴定离子的溶剂的质量(g)。显然,G 值

^① Fe^{2+} 浓度极小时,仅呈现蓝色溶液。

越大,表明溶液越稀,该鉴定反应越灵敏。

最低浓度有时也用 ppm 来表示^①。1:G 变为用 ppm 表示时的换算式是:

$$1:G = x:10^6$$
$$x = \frac{10^6}{G} \quad (\text{ppm}) \quad (1-1)$$

上例中的 1:500000 变为用 ppm 表示时:

$$x = \frac{10^6}{500000} = 2 \quad (\text{ppm})$$

但是,最低浓度反映不出鉴定反应所能检出离子的绝对量大小。例如,取某试液 1 滴或 2 滴进行鉴定,虽然试液的浓度是相同的,但所含离子的绝对质量是不同的。

在上述鉴定 Fe^{2+} 的实例中,我们每次取的稀释试液都是 1 滴,体积 0.05ml,近似认为 0.05g,其中所含 Fe^{2+} 的绝对质量 m 为:

$$1:500000 = m:0.05$$
$$m = \frac{1 \times 0.05}{500000} = 0.1 \times 10^{-6} (\text{g}) = 0.1 (\mu\text{g})$$

上述 0.1 μg 就是在一定条件下用该方法所能检出 Fe^{2+} 的最小质量,就是此鉴定反应的检出限量。所以,检出限量是在一定条件下,被鉴定离子在某鉴定反应中尚能得到检出效果的最小质量。通常用 m 表示,单位是微克(μg)。显然,检出限量越小,鉴定反应越灵敏。

由上可知,检出限量和最低浓度是相互联系的两个量,并可由下式表示这两个量之间的关系(式中 V 是每次鉴定时所取试液的体积 ml,因作近似处理,在数值上可当作纯溶剂的质量 g):

① 10^6 分之一,即百万分之一,记为 1ppm,百万分之 x 则记为 $x\text{ppm}$ 。