

高等学校试用教材

分析化学

武汉大学等五校编

人民教育出版社

高等学校试用教材

分 析 化 学

武汉大学等五校编

人 民 教 育 出 版 社

分析化学

武汉大学等五校编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1978年9月第1版 1979年3月第1次印刷

书号 13012·0229 定价 1.60 元

前 言

本书是根据 1977 年 10 月高等学校理科化学类教材会议制订的《分析化学》教材编写大纲编写的，作为综合性大学和师范院校化学系分析化学课程的试用教材。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本理论，树立准确的量的概念，对近代仪器分析方法有所了解，并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学的内容非常广泛，但基础分析化学的内容主要是无机化学分析，故本书对“常见离子的基本性质和鉴定”、“酸碱滴定法”、“络合滴定法”、“氧化还原滴定法”、“重量分析和沉淀滴定法”等作了比较全面系统的阐述；在仪器分析方面，重点介绍了“吸光光度法”。以上这些内容是分析化学的基本的内容，在教学过程中应有所加强。在这些重点章节中，凡属次要的和用小字排印的内容，供学生参考，可不列为教学内容。此外，根据教材大纲的要求，考虑到教材的适应面要适当广一点，本书还编写了“发射光谱分析法和原子吸收分光光度法”、“电化学分析法”、“其他仪器分析法简介”、“分析化学中常用的分离方法”和“复杂物质分析”等章节。

由于编者水平有限，加以成稿时间仓促，本书还存在不少缺点和错误，希望读者批评指正。

本书由武汉大学主编，参加编写的有武汉大学赵藻藩、陆定安，吉林大学顾念承，中国科学技术大学张懋森，中山大学容庆新、朱锡海，南开大学李谦初、翁永和等同志。参加审稿的有北京大学、复旦大学、兰州大学、南京大学、厦门大学、四川大学、北京师范大学和上海师范大学等院校的同志。

本书最后由武汉大学赵藻藩、陆定安两同志通读整理，北京大学张锡瑜同志校阅。本书在最后整理过程中，还得到北京大学、复旦大学和武汉大学有关同志的具体协助，在此一并致谢。

编 者

目 录

绪论	1
§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 分析方法的分类	2
第一章 常见离子的基本性质和鉴定	5
§ 1-1 概述	5
§ 1-2 常见阳离子与常用试剂的反应	12
§ 1-3 常见阳离子的系统分析法	22
§ 1-4 常见阳离子的鉴定反应	36
§ 1-5 常见阴离子的基本性质和鉴定	50
习题	59
第二章 定量分析概论	62
§ 2-1 概述	62
§ 2-2 分析结果的准确度	65
§ 2-3 滴定分析法概述	84
习题	98
第三章 酸碱滴定法	101
§ 3-1 活度和活度系数	101
§ 3-2 水溶液中的酸碱平衡	106
§ 3-3 酸碱平衡中有关浓度的计算	112
§ 3-4 缓冲溶液	134
§ 3-5 酸碱指示剂	148
§ 3-6 酸碱滴定法的基本原理	153
§ 3-7 酸碱标准溶液的配制和标定	173
§ 3-8 酸碱滴定法的应用	178
§ 3-9 非水溶液中的酸碱滴定	183
习题	191
第四章 络合滴定法	195
§ 4-1 分析化学中的络合物	195

§ 4-2	络合物在溶液中的离解平衡	205
§ 4-3	络合滴定基本原理	215
§ 4-4	金属离子指示剂	226
§ 4-5	提高络合滴定选择性的途径	234
§ 4-6	络合滴定方式及应用	246
	习题	251
第五章	氧化还原滴定法	253
§ 5-1	氧化还原反应的方向和程度	253
§ 5-2	氧化还原反应的速度	264
§ 5-3	氧化还原当量	272
§ 5-4	氧化还原滴定曲线	274
§ 5-5	氧化还原指示剂	279
§ 5-6	预先氧化或还原处理	283
§ 5-7	高锰酸钾法	287
§ 5-8	重铬酸钾法	293
§ 5-9	碘量法	295
§ 5-10	其他的氧化还原滴定法	303
	习题	306
第六章	重量分析和沉淀滴定法	310
§ 6-1	重量分析法概述	310
§ 6-2	沉淀的溶解度及其影响因素	312
§ 6-3	沉淀的形成	327
§ 6-4	影响沉淀纯度的因素	333
§ 6-5	沉淀条件的选择	339
§ 6-6	有机沉淀剂	344
§ 6-7	重量分析结果的计算	350
§ 6-8	沉淀滴定法	353
	习题	363
第七章	吸光光度法	367
§ 7-1	概述	367
§ 7-2	光吸收基本定律	372

§ 7-3	比色和分光光度法及其仪器	381
§ 7-4	显色反应及其影响因素	391
§ 7-5	光度测量误差和测量条件的选择	403
§ 7-6	吸光光度法的应用	406
	习题	413
第八章	发射光谱分析法和原子吸收分光光度法	414
§ 8-1	发射光谱分析法	414
§ 8-2	原子吸收分光光度法	429
第九章	电化学分析法	434
§ 9-1	电位分析法	434
§ 9-2	极谱分析法	448
§ 9-3	其他电化学分析法简介	463
第十章	其他仪器分析法简介	467
§ 10-1	气相色谱法	467
§ 10-2	红外光谱法	474
§ 10-3	荧光光度分析法	479
§ 10-4	原子荧光分析法	480
§ 10-5	α 射线荧光光谱分析法	481
§ 10-6	电子探针 α 射线显微分析法和离子探针微区分析法	483
§ 10-7	质谱分析法	485
第十一章	分析化学中常用的分离方法	489
§ 11-1	概述	489
§ 11-2	沉淀分离法	490
§ 11-3	液-液萃取分离法	503
§ 11-4	离子交换分离法	520
§ 11-5	液相色谱分离法	533
§ 11-6	挥发和蒸馏分离法	537
	习题	538
第十二章	复杂物质分析	539
§ 12-1	分析试样的准备和分解	539
§ 12-2	复杂物质分析	548

附录	557
表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数	557
表二 络合物的稳定常数	559
表三 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	563
表四 标准电极电位表	565
表五 某些氧化还原电对的克式量电位	569
表六 微溶化合物的溶度积	570
表七 化合物的式量表	572
表八 原子量表	575
表九 对数表和反对数表	576

绪 论

§ 1. 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支，它的任务是鉴定物质的化学结构和化学成分以及测定有关成分的含量。前者属于结构分析，后者分别属于定性分析和定量分析。

分析化学包括的范围是很广泛的，从分析对象来说，包括各种气态、固态或液态的无机物和有机物；从分析要求来说，包括各种元素、化合物、原子团和有机官能团等的定性和定量分析，它们的存在价态、存在形式和化学结构等方面的分析；从分析方法来说，包括各种化学方法、物理化学方法和物理方法等。但是，基础分析化学的内容主要是无机定性和定量化学分析。

分析化学在三大革命运动中应用广泛。例如，在农业生产方面，对于土壤的性质、灌溉用水、化肥、农药以及作物生长过程的研究等，都要用到分析化学。在工业生产方面，对于矿山的开发、工业原料的选择、工艺流程的控制、工业成品的检验、新产品的试制以及三废（废水、废气、废渣）的处理和利用等，都必须以分析结果为重要依据。在国防建设和对敌斗争方面，对于武器装备的生产和研制，侦察、破获敌特活动和刑事犯罪活动等，也经常需要分析化学的紧密配合。在科学实验方面，分析化学也具有重要的意义。化学学科的每一个分支——无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学和放射化学等，常常需要运用各种分析手段来解决科学研究工作中的问题。其他如生物学、物理学、医药学、考古学、海洋学、天文学等，也广泛应用到分析化学。

由此可见, 分析化学在为我国实现农业、工业、国防和科学技术现代化的伟大斗争中, 肩负着极其重要的任务。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习, 要求学生掌握基础分析化学的基本原理, 树立准确的量的概念, 正确地掌握基础分析化学的基本操作, 对近代仪器分析方法有所了解, 并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学是一门实践性强的学科。在学习过程中, 必须以马列主义毛泽东思想为指导, 努力运用辩证唯物主义的观点去阐明分析化学的基本原理。同时, 还必须重视实验课的教学, 树立实践第一的观点, 坚持理论联系实际的原则。在实验教学中, 对于分析化学的基本操作, 必须严格要求, 并注意培养严谨的科学态度。要把精力放在提高分析问题和解决问题的能力上, 以便在今后的工作中, 更好地为三大革命运动服务。

§ 2. 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、操作方法、测定原理和具体要求的不同, 分析方法可分为许多种类:

结构分析、定性分析和定量分析

结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构; 定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的; 定量分析的任务则是测定物质中有关组分的含量。

无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物, 有机分析的对象是有机物, 对象不同, 所以要求也往往有所不同。在无机分析中, 由于组成无机物的元素多种多样, 因此通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的, 各成分的百分含量是多少, 有时也要求测定它们的存在形式(物相分析); 在有机分析中, 情况就不大一样, 因

为组成有机物的元素虽为数不多,但结构却很复杂,所以不仅要求鉴定组成元素,更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同,可分为常量、半微量和微量分析,如表1所示。

表1 各种分析方法的试样用量

方 法	试 样 重 量	试 液 体 积
常 量 分 析	>0.1 克	>10 毫升
半 微 量 分 析	0.01~0.1 克	1~10 毫升
微 量 分 析	0.1~10 毫克	0.01~1 毫升
超 微 量 分 析	<0.1 毫克	<0.01 毫升

注意,这种分类方法不是绝对的。在无机定性化学分析中,一般采用半微量操作法,而在经典定量化学分析中,一般采用常量操作法。

必须指出,常量、半微量和微量分析并不表示被测组分的百分含量。通常根据被测组分的百分含量,又粗略地分为常量(>1%)、微量(0.01~1%)和痕量(<0.01%)成分的分析。

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。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称经典化学分析法,主要有重量分析法和滴定分析法(容量分析法)等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器,故一般又称为仪器分析法。仪器分析法有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

例行分析、快速分析和裁判分析

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析,又叫常规分析。

快速分析是例行分析的一种，主要用于生产过程的控制。例如炼钢厂的炉前快速分析，要求在尽量短的时间内报出结果，分析误差一般允许较大。

裁判分析是不同单位对分析结果有争论时，要求有关单位用指定的方法进行准确的分析，以判断原分析结果的准确性。这种分析又称“仲裁分析”。在裁判分析中，准确度是主要矛盾。

第一章 常见离子的基本性质和鉴定

§ 1-1 概 述

在分析化学中, 对于试样的分解、干扰组分的分离和掩蔽、被测组分的定性和定量分析等, 都涉及到许多化学反应。因此, 关于离子的性质, 尤其是常见离子的基本性质, 是分析化学的基本内容之一。

本章首先叙述常见离子和常用试剂的化学反应, 然后讨论无机定性分析化学中的系统分析方案和离子的鉴定反应, 其目的是使学生在掌握元素周期律的基础上, 进一步熟悉常见离子的共性和个性, 以便为选择和设计离子的定性和定量分析方法提供依据。

关于无机物的定性分析, 目前应用最多的是发射光谱分析法。但化学分析法也有它优越的地方, 如方法的灵活性大, 不需要特殊的仪器设备, 这对于那些无法或难以使用仪器的地方(如战场和地质队的野外工作等), 更具有特殊的意义。

本章讨论的阳离子有: Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 $\text{As}(\text{III}, \text{V})$ ①、 $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 等; 阴离子有: SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 CN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等。

鉴定反应进行的条件

鉴定反应大都是在水溶液中进行的离子反应。作为一种鉴定

① 括号中的罗马字只表示该元素的氧化数, 不表明它们在溶液中的存在形式。例如, 五价砷在溶液中主要是以 AsO_4^{3-} 形式存在, 以 $\text{As}(\text{V})$ 表示。

反应,必须具有明显的外观特征。例如,(1)溶液颜色的改变;(2)沉淀的生成或溶解;(3)有气体产生等。此外,鉴定反应还必须进行得迅速才有实用价值。

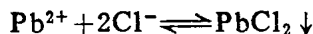
鉴定反应和其他化学反应一样,只有在一定条件下才能进行,否则反应不能发生,或者得不到预期的效果。最重要的反应条件是溶液的酸度、反应离子的浓度、溶液的温度、催化剂和溶剂的影响等。

(一) 溶液的酸度

许多鉴定反应只能在一定的酸度下进行。例如生成黄色 PbCrO_4 沉淀的反应,只能在中性或微酸性溶液中进行。在酸度高的情况下,由于 CrO_4^{2-} 大部分转化为 HCrO_4^- ,降低了溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度,以致得不到 PbCrO_4 沉淀。反之,如果溶液的碱性过强,则可能析出 Pb(OH)_2 沉淀,甚至转化为 PbO_3^{2-} ,所以也得不到 PbCrO_4 沉淀。

(二) 反应离子的浓度

增大反应离子的浓度有利于鉴定反应的进行。在定性鉴定中,通常要求溶液中反应离子的浓度足够大,以保证发生显著的反应。例如对于沉淀反应,不仅要求溶液中反应离子浓度的乘积超过该温度下沉淀的溶度积,析出沉淀,而且要求析出足够量的沉淀,以便于观察。对于生成溶解度比较大的沉淀,这一点尤其重要。例如:



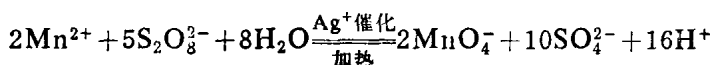
由于 PbCl_2 在水中的溶解度较大(20°C 时 100 克水中可溶解 0.99 克),所以,只有当溶液中 Pb^{2+} 的浓度足够大时,才能观察到有沉淀析出。

(三) 溶液的温度

溶液的温度有时对鉴定反应有较大的影响。例如有少数几种

沉淀,它们的溶解度随温度的升高而迅速增大,上面所述的 PbCl_2 沉淀就是如此。100°C 时 100 克水中可溶解 PbCl_2 3.34 克,其溶解度比室温下的溶解度大 2 倍多,因此用 HCl 沉淀 Pb^{2+} 时,不能在热溶液中进行。

另一方面,在室温下,有些鉴定反应特别是某些氧化还原反应的反应速度很慢,通常须将溶液加热以加快反应速度。例如 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应就是如此:

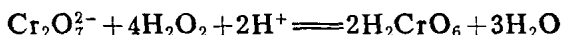


(四) 催化剂

某些氧化还原反应需要在催化剂的存在下才能进行。例如上述 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应,除了需要加热外,还需要加入 Ag^+ 作催化剂。否则, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 只能把 Mn^{2+} 氧化到正四价锰,形成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

(五) 溶剂

大部分无机微溶化合物在有机溶剂中的溶解度比在水中为小,所以向水溶液中加入适当的有机溶剂,可降低其溶解度。例如向水溶液中加入乙醇, CaSO_4 的溶解度就显著降低。又如 H_2O_2 氧化 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成蓝色的 H_2CrO_6 的反应:



生成物 H_2CrO_6 在水溶液中很不稳定,很快褪色。但是,它很容易溶于戊醇中,在戊醇中很稳定,可以用戊醇将它萃取出来。

鉴定反应的灵敏度和选择性

(一) 鉴定反应的灵敏度

鉴定反应的灵敏度一般同时用“检出限量”和“最低浓度”来表示。“检出限量”是指在一定条件下,利用某反应能检出某离子的最小量,用微克(μg)表示。“最低浓度”是指在一定条件下,被检

出离子能得到肯定结果的最低浓度,用 ppm 表示。

例如用 CrO_4^{2-} 鉴定 Pb^{2+} 时,将含有 Pb^{2+} 的试液稀释到 Pb^{2+} 与水的重量比为 1:200,000,至少要取此试液 0.03 毫升才能观察到黄色的 PbCrO_4 沉淀析出,试液少于 0.03 毫升,或者稀于 1:200,000,就观察不到 PbCrO_4 沉淀析出,那么这个鉴定反应的灵敏度可表示如下(由于溶液很稀,1 毫升溶液按 1 克计):

1. 检出限量:

$$1:200,000 = m:0.03$$

$$m = 1.5 \times 10^{-7} \text{ 克} = 0.15 \text{ 微克 (即 } 0.15 \mu\text{g)}$$

2. 最低浓度:

$$1:200,000 = x:10^6$$

$$x = 5 \text{ ppm}$$

检出限量愈低,最低浓度愈小,则此鉴定反应的灵敏度愈高。

对于同一离子,不同鉴定反应具有不同的灵敏度。表 1-1 列出某些鉴定 Cu^{2+} 的反应的灵敏度。

表 1-1 某些鉴定 Cu^{2+} 的反应的灵敏度

试 剂	反应产物及其颜色	检出限量 μg	最低浓度 ppm
HCl	HCuCl_2 绿色	1	20
NH_3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 蓝色	0.2	4
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 红褐色	0.02	0.4

(取 Cu^{2+} 溶液均为 0.05 毫升)

每一鉴定反应所能检出的离子都是有一定的量的限度。利用某一反应检定某一离子,若得到否定的结果,只能说明此离子的存在量小于该反应所示的灵敏度,不能说明此离子不存在。所以,每一个鉴定反应都包涵有量的含义。

在一般文献上通常是用“检出限量”(绝对量)和“最低浓度”(相对量)两种方式表明一个鉴定反应的灵敏度,而不用指明试