

实用分析化学

朱盈权 李俊义 等编著
张懋森 杨德恺 等审校

四川人民出版社

一九八一年·成都

责任编辑：崔泽海

封面设计：邹小工

实用分析化学

朱盈权 李俊义等编著

四川人民出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

渡口新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张25.25 插页5 字数671千

1981年10月第1版

1981年11月第1次印刷

印数：1—8,000册

书号：15118·45

定价：2.47元

序 言

分析化学，是一门直接为实现四个现代化服务的学科，它的深度和广度也随着四化建设的发展而不断发展。广大厂、矿、生产和科研单位的化验工作人员，迫切要求实用的学习参考资料，有关大专院校师生也希望有一本实用的书籍，这是提高全民族的科学文化水平的需要。

朱盈权、李俊义等同志编写的这本《实用分析化学》，从国内分析工作者的实际出发，选出了基础理论的主要观点，实际工作中的常用数据，内容丰富，文字简炼，有不少章节的材料新颖，富有特色，可供读者学习、参考之用。

一些常用数据、理论概念的提法，是应该随着科学发展而不断更新的。例如，国际原子量的不断更改，影响到分子量、当量、换算因数等一系列数据；国际单位制及其它国际会议的决定，以及一些学术讨论，都对编写书稿带来一些新的问题。本书编者注意了这些情况，尽量选用近期出版的资料，但有些地方仍难免跟不上形势的变化。尽管如此，我认为对于上述读者对象来说，这本《实用分析化学》仍然是一本好书。

我虽未参加书稿的编写工作，但在出版前通读过一遍，对于其中还存在的问题是有责任的，希望读者多提宝贵意见。

张霖森

一九八〇年三月于中国科技大学

目 录

第一章 绪 论	1
一、分析化学的任务与应用.....	1
二、分析方法的分类.....	1
三、某些分析方法的现状和简介.....	3
四、发展趋势.....	10
第二章 试样的制备	12
一、一般规定.....	12
二、金属及其制品试样的制备.....	13
三、矿物原料试样的制备.....	19
四、炉渣试样的制备.....	19
五、粉矿及熔剂的制备.....	20
六、耐火材料及其制品的制备.....	20
七、标准钢样的制备.....	20
八、土壤试样的采集和制备.....	21
第三章 试样的分解方法	24
一、酸分解法.....	24
二、碱分解法.....	40
三、熔融分解法.....	14
四、烧结分解法.....	45
五、铵盐分解法.....	47
六、其它分解方法.....	48

第四章 分析天平与称量	50
一、分析天平的原理及构造.....	50
二、分析天平主要部件的作用.....	54
三、天平的灵敏度.....	55
四、称量方法.....	58
五、分析天平的检定.....	59
六、常见故障的排除.....	60
第五章 重量分析	63
一、沉淀形式和称量形式.....	63
二、沉淀剂的选择和用量.....	64
三、沉淀反应的条件.....	66
四、共沉淀现象及其减免.....	66
五、过 滤.....	67
六、洗 涤.....	74
七、干燥与灼烧.....	77
八、重量分析的其它方法.....	79
九、重量分析中沉淀的烘干或灼烧温度及换算系数(F)表	81
第六章 滴定分析法	86
一、概 述.....	86
二、容量分析对化学反应的要求和滴定方式.....	104
三、容量分析方法的分类.....	105
四、滴定曲线.....	108
五、酸碱滴定法.....	111
六、常用氧化还原法简介.....	122
七、非水溶液中的酸碱滴定.....	129
八、酸碱滴定法的滴定误差.....	138
九、容量分析器皿及其校正.....	144
第七章 络合滴定法	154

一、概 述	154
二、可进行络合滴定的元素表	155
三、氨羧络合剂简介	156
四、络合物在溶液中的解离平衡	163
五、络合滴定的方式	178
六、络合滴定曲线	182
七、络合滴定所允许的最高酸度和酸效应曲线	185
八、提高络合滴定选择性的方法	187
九、络合滴定中常用的掩蔽剂简介	195
十、络合滴定用掩蔽剂表	201
十一、EDTA 滴定中应用掩蔽剂的实例表	206
第八章 指示剂	218
一、酸碱指示剂	218
二、混合酸碱指示剂	253
三、非水滴定用指示剂	257
四、氧化还原指示剂	258
五、络合滴定用金属指示剂	264
第九章 吸光光度法	287
一、吸收光谱的产生和有机化合物的光谱性能	287
二、光吸收的定律	295
三、光度分析中显色反应灵敏度的表示方法	300
四、显色反应及其影响因素	307
五、显色剂	312
六、光度测定的误差和测定条件的选择	342
七、吸光光度法的应用	345
八、三元混合配位络合物	378
九、催化比色法	391
十、常用光度计的组成、使用和维修	393
第十章 发射光谱分析法	401

一、概 述·····	401
二、谱线的激发·····	401
三、基本原理·····	403
四、仪 器·····	414
五、看谱镜·····	421
六、光电直读式光谱仪·····	422
七、火焰光度法·····	426
第十一章 原子吸收光谱分析法·····	430
一、原子吸收光谱分析的发展·····	430
二、原子吸收光谱分析的优缺点·····	431
三、基本原理·····	431
四、仪 器·····	434
五、原子吸收光谱分析的灵敏度和精密度·····	440
六、干扰及其抑制·····	444
七、测定条件的选择·····	451
八、原子吸收光谱分析的定量方法·····	464
第十二章 极谱分析法·····	467
一、概 述·····	467
二、基本原理·····	468
三、极谱分析所用的电极·····	479
四、电流电压曲线·····	483
五、波高的测量·····	486
六、溶液中除氧问题·····	490
七、汞的提纯·····	490
八、空气被汞玷污的检查·····	491
九、常用去汞剂的有效时间表·····	492
十、半波电位表·····	492
第十三章 离子选择性电极·····	501
一、概 述·····	501

二、离子选择性电极的构造和分类·····	501
三、离子选择性电极的测定原理、浓度范围、准确度 及选择性·····	513
四、离子选择性电极的使用方法·····	519
五、离子选择性电极的名词、术语·····	525
第十四章 氢离子浓度、pH 及缓冲溶液 ·····	527
一、pH 与 pOH ·····	527
二、pH~[H ⁺]换算表·····	527
三、缓冲溶液·····	528
四、某些金属氢氧化物沉淀的 pH范围·····	544
第十五章 化学分析计算 ·····	546
一、概 述·····	546
二、重量分析的计算·····	546
三、容量分析的计算·····	549
四、光度分析中的计算·····	556
五、极谱分析结果的计算·····	557
第十六章 溶液和标准溶液 ·····	559
一、溶液、溶液浓度及其表示方法·····	559
二、某些酸碱的近似浓度·····	561
三、酸、氨、碱在各种重量百分浓度(%)下的当量浓度 (N)、波美度(Be')及比重(d) ·····	561
四、标准溶液的配制与标定·····	572
五、基准物质及其干燥温度、时间·····	575
六、标液的配制、标定、补正的计算公式·····	577
七、容量分析标准溶液的配制与标定·····	585
八、光度分析、原子吸收、化学光谱分析和极谱分析用标 液的配制·····	596
第十七章 误差和数据处理 ·····	612
一、误差与准确度·····	612

二、偏差与精密度	612
三、允许公差及钢铁化学分析允许公差表	613
四、误差的分类	621
五、对测定结果准确度的检查	622
六、提高测定结果准确度的方法	623
七、精密度	625
八、可疑分析结果的处理	629
九、有效数字及其运算	631
第十八章 常用的分离方法	633
一、沉淀分离法及共沉淀分离法	633
二、溶剂萃取	654
三、离子交换	690
四、其它分离方法	706
第十九章 溶剂回收与试剂提纯	707
一、某些溶剂的回收方法	707
二、一些试剂的提纯	709
第二十章 化验室的设备与管理	712
一、器皿的洗涤	712
二、特殊用水的制备	713
三、常用器材和设备的使用与维修	714
四、安全常识	718
五、常用干燥剂	725
六、常用冷却剂	725
七、煤气灯火焰图	727
八、灼烧温度的目测估计	728
九、浴的加热温度	728
十、化验室的管理	728
十一、化验室的建筑要求	730
第二十一章 化学分析知识	732

一、化学元素及其分类、名称、读音、符号·····	732
二、国际原子量及国际原子量表·····	734
三、元素周期律、周期表·····	742
四、离子半径·····	743
五、离子的颜色·····	743
六、解离常数·····	748
七、标准氧化还原电位·····	752
八、络合物的不稳定常数·····	759
九、气体容量法定碳用表·····	768
十、分子量计算用表·····	780
十一、国内外分析化学期刊、文摘简介·····	782
十二、常见化合物的俗名·····	786
十三、筛号规格·····	790
十四、对数表、反对数表的用法·····	791

第一章 绪 论

一、分析化学的任务与应用

分析化学是一门实验科学，是化学学科的一个分支，其主要任务是研究物质的质和量的组成。例如，确定一种未知金属材料的化学成分，检查一种矿石中是否含有某些有价值的特殊元素等，属于定性分析的范围；而测定这些组分或元素的含量，则属于定量分析的范围。

分析化学渗透在许多科学领域里：生物学、物理学、地质学、冶金学、考古学、海洋学以及化学学科的其他分支，如无机化学、有机化学、物理化学和放射化学的发展，都离不开分析化学。而一些新兴的学科，如环境科学、宇宙科学中，也有大量的分析化学问题。

分析化学本身的性质，决定了它几乎与国民经济的一切部门都有着密切关系。因为一切产品，以及制造产品所必须的原材料，均应符合一定的质量要求，而原料的选择，生产过程的控制，产品质量的检验，都要靠分析化学提供数据，进行判断。

二、分析方法的分类

（一）根据取样的多少

根据取样的多少，把分析方法分为常量、半微量、微量、超微量分析。其取样的多少，可见表〈1—1〉。

近来，对试样中杂质相对含量小于 0.01 % 的分析，叫痕量分析。而绝对含量小于一定限度的分析，则叫微量分析。有人建议按

表(1—1) 各种分析方法的取样量

方 法	试 样 重 量	试样体积, 毫升
常量分析	0.1~1 克	10~100
半微量分析	0.01~0.1 克	1~10
微量分析	0.1~10 毫克	0.01~1
超微量分析	0.001~0.1 毫克	0.001~0.01

欲测组分绝对含量的多少, 将分析方法分为:

1. 常量组分分析方法

指适合于对毫克量的组分进行定量分析的方法。

2. 微量组分分析方法

指适合于对 0.05~1 毫克的组分进行定量分析的方法。

3. 痕量组分分析方法

指适合于对 50 微克以下的组分进行定量分析的方法。

(二) 根据分析方法所依据的原理

据根分析方法所依据的原理, 常将分析方法分为:

1. 化学分析法

指以化学反应为基础的各种分析方法。

2. 物理化学分析法

指以物质的物理化学性质(例如电化学性质)为基础的分析方法。

3. 物理分析法

它是以欲测物质的分子、原子或离子本身，在一定条件下，所产生的特征物理性质（如光谱性质）为基础的分析方法。

（三）根据生产上的不同要求

据根生产上的不同要求，可将分析方法分成：

1. 常规分析

常规分析，又叫例行分析，系指化验室在日常生产中的分析工作。而快速分析，是常规分析的一种，常用于生产流程的控制，要求在短时间内报出结果，如炼钢的炉前分析。

2. 工业分析

系指化工类的常规分析工作，有时金属、矿石等的分析也列入此类。

3. 裁判分析

系指不同的单位，对分析结果有争议时，要求有关单位，用指定的方法，进行准确的分析，故又称仲裁分析。

三、某些分析方法的现状和简介

随着电子工业和真空技术的发展，愈来愈多的仪器分析方法渗透到分析化学中。在光学方面，有光谱、原子吸收、原子荧光；属于电化学方面的有极谱、库仑、安培滴定和离子选择性电极等。属于 X 光方面的有 X 光光谱、X 光荧光和电子探针。核物理用于分析化学的有电子光谱；与核反应结合的有中子活化法、光子活化法和带电

粒子活化法。利用原子质量的有质谱和离子探针。激光引入分析化学的有激光光谱、激光质谱、激光原子荧光和激光色谱等。

1. 原子荧光光谱

1912年, Wood提及了原子的荧光现象, 但到1964年才由 Winefordner 等人用于化学分析。此法是利用火焰中的原子吸收光以后, 重新发出的共振光进行分析。原子荧光保留了原子吸收的优点, 且在一定程度上, 克服了原子吸收的一些缺点。由于原子荧光比原子吸收线更少, 因而对仪器的要求更低, 以至基本上不用分光光度计部分, 符合厂矿、野外和战备工作的要求。1971年, Larkins 设计了第一台不用分光光度计单色器部分的原子荧光仪。Walsh, Johansson 等还指出: 原子荧光法可引入光量计中, 使光量计设备简化。这不但保留了光量计快速、精确的优点, 且选择性好, 不受基体成分变化的影响。原子荧光法只需将原子吸收法中的灯位沿水平方向旋转 90° , 即能在检出系统中测量荧光的强度。

此外, 原子荧光法的灵敏度较原子吸收法高 $1\sim 3$ 个数量级。原子荧光碳槽法的绝对灵敏度达 10^{-14} 克。此方法的缺点是荧光强度受气氛影响大, 荧光强度弱, 用照相记录困难。

2. X 光荧光光谱与电子探针

昔日的 X 射线分析, 采用照相记录, 灵敏度低, 操作不便, 只用于测定晶体结构。近十年来, 由于原子核实验技术不断提高, 用计数管作为 X 射线的检测器, 设计成功了 X 光荧光光谱仪。其原理为当一束较高能量的 X 射线, 通过欲测物质时, 此物质按波格—朗伯公式吸收入射的特征 X 射线的能量, 同时放出能级较低的 X 射线—X 射线荧光辐射或二次 X 射线。这种辐射被计数管变成脉冲检测后, 就得到此元素的特征 X 光光谱图。

X 光荧光光谱的特点为可分析原子序数 $12\sim 92$ 的任一元素。谱线较简单, 选择性好, 受试样成分变化和其它元素存在的影响小,

可测定主成分和测定元素的含量范围，也比较不受限制，准确度达 0.2%。分析时间 1~10 分钟。适宜于分析锆、钨、铌、钽、和稀土等元素，相对灵敏度为 $10^{-2} \sim 10^{-4}\%$ 。在钢铁工业中，X 光荧光光谱仪与光量计、电子计算机联用，可实现炼钢炉前生产控制分析快速自动化。

电子探针实质上是 X 光荧光光谱法用于微区分析。聚焦成直径 1~3 微米的电子束轰击磨光的试样表面，即产生特征的 X 射线辐射，经过分光系统进到测量系统。这样便能逐点地分析 1~3 立方微米体积内的化学成分。此方法可以分析固体样品的表面层。随着时间的增加，分析微区不会扩大，故分析结果可以复核；灵敏度高，可检出试样体积小至 10^{-12} 毫升中的 10^{-15} 克的元素；不损坏试样，可分析原子序数 3~92 的任一元素。

电子探针主要用于矿物鉴定。几个微米大小又紧密交生的矿物，用化学分析法是无法解决的。电子探针也用于生物学、考古及刑事检验中的无损分析。用带有扫描装置的电子探针，可测定金属中的非金属夹杂物，研究金属的偏析及微观偏析现象，观察金属在气相或液相介质中的腐蚀及氧化机理，表面镀层分析，测定纯物质中杂质的分布情况。

如电子探针与电子显微镜联用，灵敏度可进一步提高到 10^{-16} 克，可分析直径为 0.1 微米、厚度为 0.1~0.25 微米的试样。

3. 电子光谱

1967 年，Siegbahn 等首先将电子光谱用于化学分析。其原理为用 X 光、远紫外光或电子枪轰击试样，产生电子，进行能谱分析。此法的优点是测定元素多，原子序数 3 以上的元素都可测定。在一次分析中，能同时取得定性、定量、价态和结构的数据。适于半导体的状态分析，也可作价态分析。绝对灵敏度高达 10^{-18} 克。有机和无机试样均能分析，这些优点除质谱外，其它方法都达不到。缺点是相对灵敏度不高（0.1%），不能作材料总体的痕量分析，只能作

表层分析；且仪器要求高真空，对静电场或磁场屏蔽要求高，仪器的价格昂贵等。

4. 质谱分析和离子探针

质谱分析已有近 50 年历史，近年发展更快，已广泛用于各个分析领域。质谱法是一种按照各种离子的、不同的质量和电荷比 m/e 将离子分离并收集。离子先后用静电场和磁场分离二次。从离子源射出的离子束，先通过一对弯曲的直流电压电极板，让电场力使离子偏转。离子偏转的程度与电压和离子带电成正比，和离子动能成反比。各种离子偏转程度与离子本身的质量、速度和带电有关。各种离子将因本身质荷比和运动速度的不同，而得到第一次分离，然后进到磁场中，使离子运动方向偏转。就是说，如改变加速电压和磁场强度，则原来能到达收集器的离子，则偏离轨道而被真空泵抽走；其它不能到达收集器的离子中的一部分，则到达收集器。显然，如连续改变加速电压和磁场强度，就能使不同质荷比的离子顺序地到达收集器，并不断发出信号，经放大后，输送给自动记录器，即可得到质谱图。

如上所述，试样进行质谱分析的第一步，是使其离子化，用火花使固体试样离子化的方法早有报导。用火花离子源质谱法测定半导体材料中的痕量杂质，绝对灵敏度可达 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ 克，相对灵敏度为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \%$ 。质谱法可分析周期表内的所有元素。非金属元素和性质近似的元素，如铅、铪、铌、钽及稀土的测定，一直是化学法和光谱法的难题，若用质谱法，则可得到可靠的数据。此外，质谱分析只需极少试样，1 微克的固体样品，就可得出分析数据。但因目前仪器昂贵，此法尚未普遍应用。

质谱分析也可用于微区。除火花离子源质谱、激光离子源质谱外，尚有离子探针。此仪器是在电子探针仪创始人的指导下，于 1962 年设计出来的。离子探针与电子探针的区别在于电子探针是用电子轰击样品，利用产生的 X 光进行分析，对原子序数在 6 以下的

元素分析有困难。同时受X光连续背景的影响，相对灵敏度不高。而离子探针是用离子流轰击样品，产生二次离子进入质谱仪，因而克服了电子探针的缺点，可以测定周期表中所有元素，包括同位素分析，且相对灵敏度超过电子探针。

目前，已能做到用 $0.5 \text{ \AA}/\text{秒}$ 速度的离子流扫描样品，分析样品厚度 $20 \text{ \AA}$ ，比火花离子源质谱 ($10^4 \text{ \AA}$)、激光离子源质谱 ($10^3 \text{ \AA}$) 缩小了 $50 \sim 500$ 倍。此外，离子探针还能研究不同深度的成分改变情况，是薄膜、微区分析中最有前途的方法。缺点是离子源不如电子源稳定，离子束没有电子束细，并伴随着火花现象，从微观来看，属于有损分析。

5. 气体色谱分析

气体色谱分析的简单过程是试样，即气体，在一定流速的载气（惰性气体）带动下进入色谱柱。在色谱柱中，试样分离为单个组份，并先后循序进入鉴定器，且以一定信号用记录器加以记录，得到一组色谱曲线图。

色谱仪主要包括四部分：流动相，即载气，其作用是把样品输送到色谱柱和鉴定器；固定相，即色谱柱中所填充的吸附剂，如三氧化二铝、二氧化硅、分子筛等，或涂有一层高沸点液体（固定液）的担体，它的作用是把混合物分离成单组分；进样器，即把样品送进色谱柱的设备；鉴定器，用以检出柱后流出的组分，并以电压讯号显示出来。

在金属分析方面，气体色谱法用于测定钢铁及其它金属中的微量气体。如测定钢中氧、氮、一氧化碳等。在测定金属元素方面，近年发展也较快。在测定金属元素时，首先应解决将金属元素转化成可挥发的气体。经过转化的、金属化合物的沸点，虽比金属本身低得多，但与一般有机物相比，还是相当高的。现采用的有机固定液，最高使用温度很少超过 350°C ，故应发展新型的高温固定液。至今已有采用无机熔盐作固定液的。