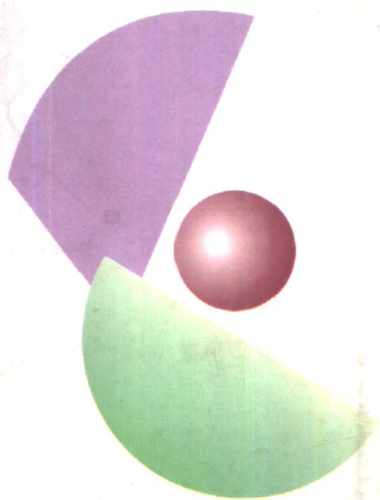


FENXI HUAXUE

分析化学

(专科教材)

阮湘元 主编



广东高等教育出版社

分析化学

阮湘元 主编

广东高等教育出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/阮湘元主编. —广州: 广东高等教育出版社, 1998. 2
ISBN 7-5361-2010-9

I. 分… II. 阮… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据 (97) 核字第 01103 号

广东高等教育出版社出版发行

地址: 广州市广州大道北广州体育学院内 20 栋

邮政编码: 510076 电话: 87553782

广东省茂名广发印刷有限公司印装

开本: 850×1168 1/32 12.625 印张 317 千字

1998 年 2 月第 1 版 1998 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1~5000 册

定价: 16.00 元

编写说明

1994年10月,广东省教育厅在中山市召开广东省地方院校化学、化工、应化等专业的教学与教材研讨会,会议提议编写一套更适合地方高校专科层次教学需要的专业基础课教材,拟定了专业基础课的教学大纲,并成立了分别编写无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、化工原理等专业基础课的理论教科书及相应实验指导书的五个编写组。本书是这套系列教材之一。

本着基础理论以系统、够用、适用为度,基础知识力求扎实的原则,本书在基础理论,如误差与数据处理、酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡、滴定终点误差等理论的讨论方面,略去了许多数学推导和复杂体系的讨论以及实际中极少用到的一些理论公式;而在基础知识方面,与工科的本科教材相当或相对略强些。本书以定量分析的基础知识、滴定分析、重量分析为主要内容,化学分离和吸光光度分析也占有相当分量。为兼顾知识的系统性和实际需要,对化学定性分析作了十分扼要的介绍,这部分内容可安排学生自学并辅以适当的辅导。编者力求本书内容系统而重点突出,精炼而适用,把书变薄。全书约32万字,是目前国内同类教材中字数最少者之一。

本书将副反应系数处理方法贯穿于定量分析有关平衡处理中,以使理论处理简化;对概念、原理的阐述,在准确的前提下,力求简单明了,好读易懂。这些努力有些是融合了编者的教学心得,有些是吸取了参考文献中的精华。希望这些努力能使本书更适合于大专层次的分析化学教学,并对自学者学习有所裨益。阳

离子定性分析的介绍以硫代乙酰胺系统分析法为主线，这是定性分析内容编写的首次尝试，应当有利于简化内容，且更贴近实际。至于“硫代乙酰胺系统分析法”这一冠名是否恰当，尚有待同行专家们赐教。

本书以最新国家标准规范有关量和单位的表示方法，有些表示方法可能尚不为人们所熟悉，如质量分数(w)、体积分数(φ)、质量浓度(ρ)等，读者可能感到不习惯，编者也在边学习边使用。为便于读者的对照学习，并与习惯用法相衔接，本书同时使用标准溶液滴定度等表示方法。

本书由阮湘元主编，多位作者合编。具体分工是：第1章和第2章，阮湘元；第3章，程发良；第4章，陈小康；第5章和第8章，吴铨；第6章，曹小安、周小勇；第7章，李念章、苏亚玲；第9章，曹小安；第10章，唐顺铁；第11章，梁巧荣；第12章，洗远方；附录，苏亚玲。阮湘元拟定本书编写提要，并负责全书的修改和统稿。

本书承蒙暨南大学冯德雄教授审稿，提出了许多宝贵意见；五邑大学雷巧珍老师在本书送呈出版社之前做了一些工作；本书的责任编辑提出了修改意见并做了许多很好的润色。编者在此一并衷心致谢。

编 者
1997年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析化学方法的分类	1
1.3 分析化学发展概况	3
习题	4
2 定性分析	5
2.1 定性分析概述	5
2.2 常见阳离子与常用试剂的反应	9
2.3 常见阳离子的硫代乙酰胺系统分析法	16
2.4 常见阴离子分析	35
2.5 定性分析过程	41
习题	46
3 误差与实验数据处理	48
3.1 误差、偏差及其表示方法	48
3.2 准确度与精密度	53
3.3 偶然误差的分布	54
3.4 有限次实验数据的处理	58
3.5 提高分析结果准确度的方法	67
3.6 有效数字及其计算规则	68
3.7 日常分析工作的质量管理	71
习题	73
4 定量分析概论	76
4.1 定量分析的一般要求	76
4.2 滴定分析法概述	78

4.3	溶液浓度的表示方法	81
4.4	基准物质与标准溶液	83
4.5	滴定分析结果的表示和计算	86
	习题	96
5	酸碱滴定法	98
5.1	酸碱平衡	98
5.2	酸碱的强度	103
5.3	平衡浓度、分析浓度、物料平衡、电荷平衡及质子条件	107
5.4	酸(或碱)在溶液中各型体的分布	111
5.5	酸(碱)溶液酸碱度的计算	114
5.6	缓冲溶液	123
5.7	酸碱指示剂	128
5.8	酸碱滴定的基本理论	132
5.9	酸碱滴定法的应用	150
	习题	155
6	配位滴定法	160
6.1	概述	160
6.2	配合物在溶液中的离解平衡	165
6.3	配位反应的副反应、副反应系数和条件稳定常数	167
6.4	配位滴定基本原理	179
6.5	金属离子指示剂	193
6.6	配位滴定应用基础	203
	习题	216
7	氧化还原滴定法	219
7.1	概述	219
7.2	氧化还原平衡	220
7.3	氧化还原反应速度	227
7.4	氧化还原滴定的基本理论	229
7.5	高锰酸钾法	233
7.6	重铬酸钾法	239

7.7	碘量法	243
7.8	其他氧化还原滴定法	250
	习题	253
8	沉淀滴定法	258
8.1	概述	258
8.2	摩尔 (Mohr) 法	259
8.3	佛尔哈德 (Volhard) 法	261
8.4	法扬司 (Fajans) 法	263
	习题	266
9	重量分析法	268
9.1	概述	268
9.2	沉淀的形成	270
9.3	沉淀的溶解平衡与影响溶解度的因素	275
9.4	影响沉淀纯度的因素	283
9.5	进行沉淀的条件	286
9.6	重量分析法的计算方法	288
9.7	重量分析法应用实例	291
	习题	292
10	吸光光度法	294
10.1	概述	294
10.2	吸光光度法的基本原理	295
10.3	目视比色法和可见分光光度计	304
10.4	显色反应及显色条件的选择	307
10.5	吸光度测定条件的选择	316
10.6	可见吸光光度法的应用	318
	习题	326
11	分析化学中常用的分离方法	328
11.1	概述	328
11.2	沉淀分离法	328
11.3	液-液萃取分离法	333

11.4	离子交换分离法	339
11.5	挥发和蒸馏分离法	345
11.6	液相色谱分离法	346
	习题	351
12	一般化学分析过程	352
12.1	试样的采集	352
12.2	试样的制备和分解	354
12.3	分离与测定	356
12.4	试样测定实例	358
	习题	360
附录 I		361
附表 1	相对原子质量	361
附表 2	化合物的相对分子质量	362
附表 3	离子的 α 值	367
附表 4	离子的活度系数	368
附表 5	常用酸不同质量分数时的相对密度 (d_4^{20})	368
附表 6	苛性碱和氨溶液不同质量分数时的密度 和相对密度 (d_4^{20})	372
附表 7	弱酸、弱碱在水中的离解常数	373
附表 8	配合物的稳定常数	376
附表 9	羧酸配位剂配合物的稳定常数	382
附表 10	标准电极电位	384
附表 11	某些氧化还原电对的条件电极电位	388
附表 12	微溶化合物的溶度积	390
附录 II	习题参考答案	392
	参考文献	395

绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的重要分支之一,是研究物质的化学组成及其含量测定方法和相关理论的一门学科。它包括定性分析、定量分析和结构分析。

分析化学是在化学学科基础上吸收物理学、数学、计算机科学及生物化学等学科的相关成果而发展起来的,同时对化学本身的发展起着重大作用。一些化学的基本定律,如气体定律、倍比定律等是通过分析化学测定大量数据而建立的。化学学科发展离不开分析化学,医药学、生物学、环境科学、农学、地质学和其他许多技术科学,都需要分析化学。通过学习分析化学,不仅可以掌握分析化学的基本理论和基本操作技能,而且对训练学生严谨的科学态度,培养分析问题和解决问题的能力,具有特别重要的意义。

在国民经济建设的许多领域中,分析化学起着重要的作用,例如:进出口商品的检验需要分析化学;新产品的试制、新技术和新工艺的探索和推广,也常以分析结果作为重要的依据;甚至现代体育竞赛和刑事侦查中也有分析化学的密切参与。

1.2 分析化学方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求不

同,分析方法可有下列多种分类法。

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务的不同,分析化学可分为:①定性分析,其任务是鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成;②定量分析,其任务是测定物质中有关组分的含量;③结构分析,研究的是物质的分子结构、晶体结构或形态。

1.2.2 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析中,既要进行无机组分的定性分析,又要进行它们的定量分析。组成有机物的种类很多,有机分析除了要求进行元素分析外,官能团分析和结构分析也常是必要的分析内容。本课程学习无机分析。

1.2.3 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据分析时取样量的不同,分析化学可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析,见表 1.1。以上划分有一定的随意性,各方法间没有明显的界线。

表 1.1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\text{ g}\sim 0.1\text{ g}$	$1\text{ mL}\sim 10\text{ mL}$
微量分析	$0.1\text{ mg}\sim 10\text{ mg}$	$0.01\text{ mL}\sim 1\text{ mL}$
超微量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

试样中的被测组分可分为常量组分(含量 $>10\%$)、半微量组分(含量为 $1\%\sim 10\%$)、微量组分(含量为 $0.1\%\sim 1\%$)和痕量组

分(含量 $\leq 0.01\%$)等,百万分之几的组分称为超痕量组分。因此,根据被测组分的含量,分析化学可分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析和超痕量组分分析等。但应指出的是,有些文献将根据取样量分类与根据被测组分含量分类混为一谈。

1.2.4 化学分析法和仪器分析法

以物质的物理性质或物理化学性质及其变化为基础,用各种仪器获取有关被测组分信息的分析方法称为仪器分析法。仪器分析法的种类很多,如光学分析法、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。仪器分析法具有灵敏度高等优点,所以仪器分析已成为当代分析化学的研究重点。虽然如此,化学分析法依然重要,因为用仪器测量之前,还要进行一系列的化学步骤,如试样的分解、掩蔽、富集、分离等。此外,对常量组分的测定,化学分析法的测定结果更为准确。可见,化学分析是仪器分析的基础,仪器分析与化学分析各有特点,测定常量组分通常采用化学分析法,测定微量或痕量组分通常采用仪器分析法。故解决分析问题时,两者相互补充,不可偏废。

1.2.5 例行分析和仲裁分析

例行分析是指化验室对生产中的样品,按确定的分析方法进行的日常分析。仲裁分析通常指对某一样品分析结果有争议时,要求权威单位用指定的方法进行准确的分析。

1.3 分析化学发展概况

在科学发展史上,无机定性分析曾一度是化学科学的前沿,早期的化学主要属分析化学。18世纪兴起的熔珠试验、重量分析和原始滴定分析为近代分析化学的产生作了准备。

分析化学作为一门相对独立的学科,发展的第一个重要阶段,大约是在本世纪的二三十年代。这一阶段建立了化学分析法的基础理论和基本方法。

分析化学发展的第二个重要阶段,大约是在本世纪 40 年代以后的几十年间。由于生产和科学的发展要求测定试样中的微量、痕量组分,生命科学的发展要求测定蛋白质、核苷酸等大分子中的氨基酸、碱基的组成及顺序等,促使这一阶段发展、建立了各种仪器分析方法及其基础理论,并进一步发展了分离技术及其理论。

当前,分析化学正处在一个新的发展阶段中。它的任务不仅要测定物质的组成及含量,而且要对物质的形态(如氧化态与还原态、配位态、晶态等)、结构(空间分布)、微区、薄层及活性等作出瞬时追踪、在线监测等分析及过程控制。本阶段的基本特点是,在分析化学自身现有成就基础上,利用光、电、磁、热、声等物理现象,采用数学、计算机科学及生物学等学科的新成就对物质作全面的纵深分析,本阶段的主要成就将是产生解决本阶段面临的任务的新的分析方法及其基础理论。

习 题

1. 试述分析化学的分类方法。
2. 常量分析、微量分析、痕量分析与常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析有什么区别?
3. 试述分析化学的任务与作用。

定性分析

2.1 定性分析概述

2.1.1 定性分析的方法

定性分析可分为化学分析法和仪器分析法:依据组分所发生的化学反应和现象进行鉴定的方法是化学分析法;依据组分的某种物理性质或物理化学性质,在一定的仪器上进行检出的方法为仪器分析法。本书仅讨论化学分析法。

化学分析法有湿法和干法之分:鉴定时化学反应在溶液中进行的为湿法,这是定性分析中最常用的方法;若化学反应在固体物质间进行,则称为干法,如熔珠试验、焰色反应等。

定性分析的仪器分析法主要有光谱分析、质谱分析和色谱分析等。仪器分析法检出的灵敏度较高,可同时检出多种物质。但它的缺点是操作较复杂,往往需经化学预处理等。

纸上层析、薄层层析、树脂反应则介于传统分类的化学分析和仪器分析之间,已日益成为定性分析的重要手段。

2.1.2 定性分析的化学反应特征条件

定性分析中所应用的化学反应,称为定性反应,它包括两大类,一类用来鉴定离子的存在,另一类用来分离或掩蔽离子。对分离或掩蔽反应,要求反应进行得完全、快速;对鉴定反应,不仅要求

反应进行得完全、快速,而且要求具有明显的外部特征,如溶液颜色的改变、沉淀的产生或溶解、气体的生成等。

定性反应同其他化学反应一样,需要在一定的条件下才能按预期的方向进行。

2.1.2.1 溶液的酸度

许多鉴定要求在一定酸度下进行。例如用 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} , 要求在中性或微酸性溶液中进行,若溶液酸度过高, CrO_4^{2-} 大部分转化为 HCrO_4^- , 降低了 CrO_4^{2-} 的浓度,可能得不到 PbCrO_4 沉淀;若溶液碱性过高,则因生成 PbO_2^{2-} ,可能也得不到 PbCrO_4 沉淀。

2.1.2.2 反应物的浓度

根据化学平衡的规律,增大反应物的浓度,平衡向生成物方向进行。因此,反应物的浓度应足够大,才能保证发生显著的特征反应,如产生较深的颜色或生成较多的沉淀。

2.1.2.3 溶液的温度

温度影响定性反应的速度和进行的程度。例如:热溶液中 Pb^{2+} 不能在稀 HCl 中沉淀完全;而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应,需加热才能快速进行。

2.1.2.4 催化剂

有些定性反应需在催化剂存在下才能按预期的方向进行,如 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 的反应,需以 Ag^+ 作催化剂,否则只能得到 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀。

2.1.2.5 溶剂

有些定性反应的产物在水溶液中不稳定,不利于观察,而在有机溶剂中较为稳定,因此需要加入适当的有机溶剂。

2.1.3 鉴定反应的灵敏度

鉴定反应的灵敏度是指可观察到反应特征时被检离子对该反应的敏感性,通常同时用“检出限量”和“最低质量浓度”(或“最低

质量分数”)表示。

检出限量是指在一定条件下,某鉴定反应能检出某离子的最小质量,常以符号 m 表示,单位为 μg 。检出限量小,则鉴定反应的灵敏度高。

最低质量浓度(或最低质量分数)是指在一定条件下,被检出离子能得到肯定结果的最低的质量浓度(或质量分数),用符号 ρ (或 w) 表示,单位为 $\mu\text{g/mL}$ (或 $\mu\text{g/g}$)。最低质量浓度小,则灵敏度高。

检出限量 m 和最低质量浓度 ρ 可以通过下式相互换算:

$$m = \rho V$$

式中, V 为所取试液的体积。

例 2.1 以 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 溶液稀释至 $5 \mu\text{g/mL}$,取此溶液 0.05 mL ,加入 K_2CrO_4 试剂,还能观察到黄色浑浊,示 Pb^{2+} 的存在。若进一步稀释,则同样取 0.05 mL 溶液,加入 K_2CrO_4 试剂,观察不到黄色浑浊,不能确定 Pb^{2+} 的存在。求此鉴定反应的检出限量。

解:已知 $\rho = 5 \mu\text{g/mL}$, $V = 0.05 \text{ mL}$,则

$$m = \rho V = 5 \times 0.05 \mu\text{g} = 0.25 \mu\text{g}$$

定性分析要求鉴定反应的检出限量小于 $50 \mu\text{g}$,最低质量浓度小于 $1000 \mu\text{g/mL}$ 。应注意,仅用检出限量或最低质量浓度表示鉴定反应的灵敏度是不全面的。因为当溶液太稀时,尽管可取较多溶液使被检离子的存在量足够多,但仍观察不到反应现象;另一方面,试液质量浓度虽达到最低质量浓度,但若试液取样量太少,被检离子的总量达不到检出限量,也不能观察到反应的外观特征。

2.1.4 鉴定反应的选择性

鉴定反应中,用能与鉴定试剂发生反应的离子种类数来反映该鉴定反应的选择性,与试剂起反应的离子愈少,反应的选择性愈

高。如果试剂只与一种离子起反应,则反应的选择性最高,称为专属反应。例如,只有 NH_4^+ 能与 OH^- 在室温下反应生成具有特殊性质的 NH_3 ,即产物 NH_3 有气味,能使湿润的红色石蕊试纸变蓝。通常认为这是 NH_4^+ 的专属反应。

但许多鉴定反应的试剂能与几种离子起反应。为提高鉴定反应的选择性,需要控制反应条件,对于干扰离子进行掩蔽或分离等。

2.1.5 空白试验和对照试验

由于鉴定反应的灵敏度一般都比较高的,有时试液中虽不存在被检离子,但试剂和蒸馏水中含有或器皿玷污有微量被检离子,导致出现鉴定反应特征(可称阳性反应),这种情况称为“过度检出”,需用空白试验确证。空白试验是以蒸馏水代替试液,采用相同条件和方法进行试验。故空白试验可用以检查所用试剂、蒸馏水及器皿中是否含有被检离子。

另外,若所用鉴定反应的反应条件控制不当,或试剂变质失效,本来应该发生的反应未能发生,这时应采用对照试验进行确证。对照试验是以已知离子溶液代替试液,在相同条件下进行鉴定反应。对照试验用于检查试剂是否失效,反应条件是否正确。

2.1.6 分别分析和系统分析

在其他离子共存的情况下,不经分离,分别地取出试液鉴定指定离子的分析方法称为分别分析。当试样组成简单,或有专属反应,或可用掩蔽等手段排除共存离子干扰时,可用分别分析。

多种离子共存时,先以几种试剂依次将性质相近的离子分成若干组,然后再将各组离子进行分离鉴定的方法称为系统分析。系统分析中能将离子分成若干组的试剂,称为组试剂。系统分析适用于组成复杂的试样的分析。

系统分析和分别分析各有优缺点。系统分析法的结果较全面、