

分析化学

谢运芳 潘银山 编
胡明方 朱云鹏

西南师范大学出版社

分 析 化 学

謝 运芳 潘 銀 山 编
胡 明 方 朱 云 鵬

西南师范大学出版社

1987 重 庆

责任编辑：曹克复

封面设计：吴敬甫

分析化学(上)

谢运芳等 编

西南师范大学出版社出版
(重庆 北碚)

新华书店重庆发行所发行
西南师范大学出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：13 字数：280千

1988年2月第一版

1988年2月第一次印刷

印数：1—2,000

*

ISBN 7-5621-0099-3/O·6

定价：2.72元

前 言

分析化学是理科化学专业基础课程之一。本书是根据高等师范院校化学专业分析化学教学大纲，为高师化学专业本科函授生编写的教材；也可作为高师化学专业本科、专科、职大，夜大的教材；还可供其它有关专业人员和自学青年学习参考。

本书主要内容是无机分析，分上下两册出版，供两学期使用。上册包括定性分析基本概念、阳离子分析、阴离子分析、一般物质的分析步骤、定量分析概论、误差及分析数据的处理、酸碱平衡及酸碱滴定法等章。下册包括络合平衡及络合滴定法、氧化还原平衡及氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、吸光光度法、物质的分离与富集、试样的制备与分解等内容。

作者在总结多年教学实践经验的基础上，根据函授教学的需要，曾编写成本书初稿。在初稿试用期间，又曾征求有关教师和学生的意见，对初稿进行了多次修改，始定稿成书。

为了便于自学，书中力求做到文字叙述简明扼要，通俗易懂；引入概念具体准确，各章内容脉络清楚，重点突出，难点讲透；还注意了理论联系实际，启发学生思考问题和培养学生解决问题的能力。为了加深对教材内容的理解和应

用，每节后都有“思考与练习”，每章后有小结和习题，并附有答案以供核对，对一些较难的题目作了提示。

书中有关物质量的计算，采用国务院1984年2月颁布的《中华人民共和国法定计量单位》

本书系由西南师范大学化学系谢运芳、潘银山、胡明方、朱云鹏合编。谢运芳编写第七、八、十二、十三章，潘银山编写第一、二、三、五章，胡明方编写绪论、第四、六章，朱云鹏编写第九、十、十一章。全书由谢运芳通阅定稿。

由于我们水平有限，书中不妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1987年3月

目 录

緒 论

§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 分析方法的分类	2
§ 2 分析化学的发展概况	4

第一章 定性分析的基本概念

§ 1—1 定性分析的任务和方法	7
§ 1—2 鉴定反应的要求和反应进行的条件	9
§ 1—3 鉴定反应的灵敏度和选择性	14
§ 1—4 分别分析和系统分析	25
习题	26

第二章 阳离子的分析

§ 2—1 常见阳离子与常用试剂的反应	28
§ 2—2 常见阳离子的分组	40
§ 2—3 阳离子第一组	52
§ 2—4 阳离子第二组	60
§ 2—5 阳离子第三组	84
§ 2—6 阳离子第四组	107
§ 2—7 阳离子第五组	118
§ 2—8 五组阳离子同时存在时的分析	126
小结	128
习题	129

第三章 阴离子的分析	135
§ 3—1 阴离子的分析特性	135
§ 3—2 阴离子的分组	138
§ 3—3 阴离子的初步试验	140
§ 3—4 阴离子的分别鉴定	145
§ 3—5 定性分析的一般程序	164
小节	187
习题	187
第四章 定量分析概论	190
§ 4—1 定量分析概述	190
§ 4—2 滴定分析概述	197
§ 4—3 滴定分析计算	207
习题	218
第五章 误差与分析数据的处理	220
§ 5—1 误差的分类	220
§ 5—2 偏差及其表示方法	224
§ 5—3 偶然误差的分布	232
§ 5—4 少量实验数据的统计处理	244
§ 5—5 误差的传递	252
§ 5—6 可疑值的取舍	260
§ 5—7 显著性检验	267
§ 5—8 提高分析结果准确度的方法	272
§ 5—9 有效数字及其计算规则	277
小结	285
习题	286

第六章 酸碱滴定法	289
§ 6—1 酸碱质子理论.....	289
§ 6—2 不同酸度下弱酸的各种存在型体浓度的计算.....	300
§ 6—3 应用质子转移关系处理酸碱平衡的方法.....	308
§ 6—4 酸碱溶液中 PH值的计算.....	318
§ 6—5 缓冲溶液.....	339
§ 6—6 酸碱指示剂.....	353
§ 6—7 滴定曲线和指示剂的选择.....	365
§ 6—8 终点误差.....	385
§ 5—9 酸碱标准溶液的配制与标定.....	391
§ 6—10 酸碱滴定法的应用.....	396
小结.....	407
习题.....	410

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成的测定方法及有关理论的一门学科。它分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是确定物质由哪些组分（元素、离子、基团或化合物）所组成；定量分析的任务是测定各组分的相对含量。在进行分析工作时，首先须确定物质含有哪些组分，然后选择适当的方法，测定其含量。

分析化学是化学学科的一个重要分支，是一门以实验为基础的学科，它不仅对化学学科的发展起重要作用，而且对国民经济建设，国防、科学研究有很大的实用意义。例如，在开发矿山或开采石油时，矿石或原油的品位高低、品质优劣要靠化学分析的结果作出判断。在工业生产中，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（废气、废水、废渣）的处理和利用、环境的监测等；都必须以分析结果为重要依据，所以可以说分析化学是工业生产的“眼睛”。在农业方面，土壤、肥料、农药、灌溉用水、植物生长过程的研究等也要用到分析化学。在科学研究中，只要涉及化学现象，几乎都要分析测试。许多化学定律和理论是用分析方法加以确证的。许多新物质的合成是从分析入手的，没有分析就没有合成。在科学实验领域里，凡涉及研究具体物质变化规律的问题，都要用

分析方法了解该物质在特定条件下所发生的质和量的变化，从而总结出规律性的新发现。除此之外，公安侦破、考古学、宇宙科学等许多方面也都要用到分析化学。总之，分析化学已渗透到生物学、物理学、医药学、考古学、天文学、地质学、海洋学等各个学科领域，它在解决各种理论与实际问题时，起着重要的作用。同时，各有关科学和技术的发展又为解决分析问题提供了有利条件。

在高等学校，分析化学是化学专业的基础课程之一，是一门实践性很强的学科，学生在学习过程中，一定要理论联系实际，重视实验环节。通过本课程的学习，应使学生掌握分析化学的基本原理和测定方法，树立“量”的概念，培养学生严格、认真、实事求是的科学作风，培养学生观察、判断问题的能力和精密地进行科学实验的技能，为今后的工作和深造打下良好的基础。

§2 分析方法的分类

分析化学按其任务、对象、测定原理、样品用量以及被测组分含量多少不同有以下几种分类方法

一 按分析目的和任务不同，分析化学分为：

结构分析：了解化合物的分子结构或晶体结构。

定性分析：鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物组成。

定量分析：测定物质中有关组分的含量。

二 按分析对象的化学属性分为：

无机分析：测定对象是无机物。由于组成无机物的元素

很多，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，各组分的百分含量是多少，有时还要求测定它们的存在形式（物相分析）。

有机分析：测定对象是有机物，虽然组成有机物的元素不多，但结构却十分复杂，所以有机分析不仅要求确定物质的元素组成，更重要的是进行官能团分析和结构分析。

三 按分析时所依据的物质的性质不同又分为：

化学分析：以物质所发生的化学反应为依据的分析方法。它是分析化学的基础，又称为经典分析法，主要有重量分析法、滴定分析法和气体分析法等。

仪器分析：以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类方法要使用到较特殊的仪器，所以又称仪器分析法，它主要包括光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析和放射化学分析等。

四 按分析时所需试样的量，可按下表区分：

法 方	试 样 重 量	试 液 体 积
	>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

五 按被测组分在试样中的相对含量可按下表区分:

方 法	相 对 含 量 (%)
常 量 组 分 分 析	> 1
微 量 组 分 分 析	$0.01-1$
痕 量 组 分 分 析	< 0.01

六 按生产要求分为:

常规分析: 一般化验室日常生产中的分析工作, 又叫例行分析。

仲裁分析: 指不同单位对某一产品的分析结果有争论时, 要求某单位用指定方法进行准确的分析, 以判断原分析结果是否可靠。

本书作为分析化学的基础教材, 在定性分析部分, 分析对象仅限于无机物, 实验采用半微量分析, 故也可称为半微量无机定性分析。在定量分析部分, 主要学习化学定量分析, 实验采用常量分析法, 测定常量组分。

§3 分析化学的发展概况

科学的发生和发展从一开始就是由生产决定的。分析化学同其它学科一样, 它的发展也取决于实践的需要。例如, 在 19 世纪, 随着矿物的开采, 促进了定性分析的发展; 20 世纪初的二、三十年间, 随着工业的发展, 人们借助于溶液平衡理论, 发展了滴定分析和重量分析法, 使分析化学向前

迈进了一大步：40年代由于石油工业的发展，促进了气相色谱分析的发展；50年代由于原子能科学的需要，建立了放射化学分析方法；60年代随着半导体材料的兴起，导致超纯物质分析方法的发展；70年代由于环境科学、宇宙科学、材料科学的发展，导致痕量、超痕量，和遥测分析方法的建立。目前，分析化学正处在一个新的历史发展时期，它面临着新技术革命和各种学科发展所提出的更新、更高的要求，例如，工业生产中快速工艺流程的控制，需要快速、自动化分析；在环境科学中，人们不仅要求了解试样中各组分的含量，还要了解各组分的价态和存在形式，即要求进行化学状态分析；在材料科学中，人们不仅要求了解材料的组成，还要了解材料的结构，特别是微区结构和表面结构，即进行微区分析和表面分析等。总之，分析化学的任务是十分艰巨的，要完成这些任务，必须进一步提高分析方法的灵敏度、准确度和选择性、发展快速，自动化和遥测分析；采用激光等新技术研究新的分析方法和手段，广泛应用数学和数理统计、信息论和各种微处理机等计算技术与原有的仪器分析手段相结合，改变分析化学的面貌，使分析化学工作者能从处理所测得的数据中获得最大限度的信息，从过去的单纯数据的提供者变成现实有用问题的解决者，这是一个历史性的转变。可以预料在这一个转变中，分析化学将有一个大的发展。

思考与练习

1. 分析化学的任务是什么？从你的生活实践中举一实例说明分析化学在某一领域中所起的重要作用。

2. “分析化学”与“化学分析”两个概念有何差异?
3. “化学分析”, “仪器分析”, “无机分析”, “有机分析”, “常量”, “微量”, “半微量”分析, 各自的含意是什么?
4. 本课程的学习要求是什么? 你打算如何学好它?

第一章 定性分析基本概念

§1—1 定性分析的任务和方法

一、 定性分析的任务

定性分析的任务是确定物质由哪些组分（元素、离子、基团或化合物）所组成。由于物质的性质不是决定于元素或原子团性质的简单总和，而是由这些成份所组成的物相^①的性质、各物相的相对含量以及各物相的分布情况所决定的。因此，定性分析有时不仅要求确定物质的化学组分，而还要确定各组分的存在形式^②，这即属于物相分析的任务。

对于有机定性分析，由于组成有机物的元素虽不多但结构却很复杂，所以不仅要求确定组成元素，更重要的是要求

① 将由各种无机化合物所组成的物质作为一个多相体系，而将其中的每一种化合物（或元素相同但内部结构不同的化合物）都视为独立的物相（简称“相”）。用一定的方法确定某物质是由哪些相组成的分析方法称为物相分析法。例如做铅矿的物相分析，通常需要分别测定铅矿中铅矾（ PbSO_4 ）、白铅矿（ PbCO_3 ）、方铅矿（ PbS ）、砷铅矿（ $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ）和铅铁矾〔 $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ 〕等含量。

② 物质中各组分的存在形式与该物质的使用价值是有着密关系的。例如，一个矿床的工业价值，不仅与其有用元素的价值有关，而且更与该有用元素的存在状态有关。如象一个含镍矿床的工业价值，在很大程度上取决于矿石中的镍是呈硫化物状态还是呈硅酸盐状态。

进行官能团分析和结构分析。

无机定性分析课是无机化学的后继课程，通过对各离子的分离鉴定的学习，可以巩固和加深对常见离子及其有关化合物的性质和反应条件的理解，并从运用溶液中各种平衡间的相互联系相互制约关系，控制离子的分离和鉴定条件，进一步深化无机化学中的溶液平衡理论。定性分析是理论和实践结合得相当紧密的课程，通过对已知和未知物的分析，尤其是通过对实验中异常现象的分析、解释和解决，能更好地培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力。而定性分析的实验方法又是一个化学工作者所不可缺少的知识和技能。采用半微量的分析操作技术，更有助于培养学生细致、认真和严谨的科学态度，并为进行定量分析及其他精密实验打下坚实的基础。

二、 定性分析的方法

定性分析的方法在本课程中是以化学分析法为主。在化学分析法中，根据反应时试样状态的不同，可分为湿法分析和干法分析两类。

(一) 湿法分析

将固体试样制成溶液后加入试剂，使分析反应在溶液中进行的方法称为湿法分析法。无机定性分析中的化学分析法主要是湿法分析法。

由于无机物在溶液中的反应主要是离子间的反应，因此，鉴定的结果是确定某离子的存在与否而不是确定某元素的存在与否。

(二) 干法分析

用固体试样直接进行反应的分析方法称为干法分析法，例如焰色反应、熔珠试验以及研磨分析等。所谓研磨分析，是将固体试样与固体试剂在研磨情况下进行反应，故又称为粉末研磨分析。例如，用 NH_4SCN 鉴定 Co^{2+} ，若采用湿法分析，由于产物 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 不稳定，在水中易离解，致使蓝色不明显，即要求反应必须在很浓的水溶液或丙酮溶液中进行，或者萃取到戊醇层内以提高蓝色络合物的稳定性。如果采用粉末研磨法，虽仅取少量固体物质进行反应，亦能得到明显的蓝色产物。

此外，如果根据主要操作技术的不同，定性分析的方法尚可分为点滴分析法、显微结晶分析法、色层分析法等；若根据进行分析时步骤的不同，又可分为系统分析法和分别分析法。

§1—2 鉴定反应的要求和反应进行的条件

一、对鉴定反应的要求

化学定性分析是根据发生化学反应的现象来判断某种组分是否存在。因此，要求鉴定反应必须具有明显的外观特征、迅速和灵敏等特点。在定性鉴定中所要求的反应的外观特征，通常为下述几个方面：

1. 沉淀的生成或溶解

