

分 析 化 学

(72 级分析化学专业用)

1

中国科学技术大学

1974年9月

54.6
146
1:2

列宁语录

我们不需要死读硬
记，但是我们需要用基
本事实的知识来发展和
增进每个学习者的思考
力。

(21559/36)

21559/01

毛主席語錄

教材要徹底改革，有的首先
刪繁就簡。

要自學，靠自己學。

要把精力集中在培養分析問
題和解決問題的能力上。

二 目 录 二

第一章 绪论	1
§1-1 定性分析和定量分析	1
§1-2 定量分析的方法	2
§1-3 消除干扰和定量分离	5
第二章 分析天平与称量方法	6
§2-1 分析天平的构造	6
§2-2 砝码	10
§2-3 天平的零点及平衡点	11
§2-4 天平的灵敏度及其测定	12
§2-5 称量方法和规则	15
第三章 定量分析的误差	18
§3-1 误差的产生和减免	18
§3-2 误差的表示方法	20
§3-3 公差	22
§3-4 有效数字的应用	24

§3-5 分析结果的处理 ----- 27

第四章 容量分析 ----- 31

§4-1 容量分析及其特点 ----- 31

§4-2 容量分析法的分类 ----- 32

§4-3 容量分析对反应的要求和滴定方式 ----- 33

§4-4 溶液浓度的表示方法 ----- 35

§4-5 标准溶液的配制与标定 ----- 37

§4-6 容量分析的计称 ----- 39

§4-7 容量仪器及其校准 ----- 44

第五章 中和法 ----- 51

§5-1 概述 ----- 51

§5-2 酸碱指示剂 ----- 51

§5-3 滴定曲线及指示剂的选择 ----- 57

§5-4 中和法中的滴定误差 ----- 69

§5-5 中和法的应用 ----- 73

§5-6 非水溶液滴定 ----- 75

第六章 氧化还原法 ----- 87

§6-1 氧化还原法概述 ----- 87

§ 6-2	氧化还原反应的速度	88
§ 6-3	氧化还原反应进行的方向与程度	97
§ 6-4	氧化还原滴定曲线和氧化还原指示剂	108
§ 6-5	氧化还原滴定前的预处理	119
§ 6-6	氧化还原法的应用	122

第七章 络合滴定法 129

§ 7-1	概述	129
§ 7-2	氨羧络合剂	130
§ 7-3	EDTA 络合物的稳定性	134
§ 7-4	络合滴定曲线	142
§ 7-5	络合滴定的指示剂	145
§ 7-6	络合滴定法的滴定方式	157
§ 7-7	提高络合滴定选择性的方法	164
§ 7-8	络合滴定法的应用	172

第八章 重量分析 174

§ 8-1	概述	174
§ 8-2	重量分析中的沉淀	175
§ 8-3	沉淀条件的选择	183
§ 8-4	重量分析对称量的要求	191

§ 8-5	重量分析的基本操作	-----	192
§ 8-6	重量分析中误差的来源	-----	197
§ 8-7	重量分析的应用	-----	199

第九章 沉淀滴定法 ----- 200

§ 9-1	概述	-----	200
§ 9-2	银量法的滴定曲线	-----	201
§ 9-3	银量法终点的确定	-----	203
§ 9-4	沉淀滴定法的应用	-----	208

第十章 气体分析 ----- 211

§ 10-1	概论	-----	211
§ 10-2	气体方程式及气体含量的计算	-----	213
§ 10-3	气体分析中的误差	-----	219
§ 10-4	气体分析仪器	-----	221
§ 10-5	气体分析法的应用	-----	232

习 题 ----- 239

第一章 绪论

§1-1 定性分析和定量分析

伟大领袖毛主席教导我们：“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”

分析化学是研究自然界物质的化学组成的科学，根据工作目的的不同，又区分为定性分析和定量分析。

定性分析的任务是确定物质是由哪些元素或离子组成的，但是它不能解决物质中各组分的含量是多少的问题。

定量分析的任务则是准确测定物质中各组分的含量。

定性分析应先于定量分析，因为只有了解了试样中有哪些元素或离子存在以后，才能选择合适的方法进行定量分析。

分析化学，特别是定量分析，对科学研究和实际生产有很大的意义。

几乎任何科学研究只要涉及化学现象，就得运用定量分析方法。首先它对化学本身的发展起很大的作用，例如元素原子量的测定、化合物化学式的确定等。其次，定量分析法对与化学邻近或有关的其它各类学科也起着重大作用，例如物理学、地质学、生物学、农业及技术科学等涉及化学现象的问题，常用定量分析来解决。

定量分析对于国民经济的各个部门，特别是化学工业、冶金工业、地质勘探以及医药、农业等部门起着巨大的作用。它直接服务于生产，是生产的“眼睛”。例如，在工业冶炼金属，首先要测定矿石中金属的成份及杂质的含量，以确定矿石的开采价值

及生产方法，从而更经济而合理地使用原料。生产中对成品的检验、操作过程的控制及技术条件的改进，都以定量分析的结果作为参考。特别是在我国社会主义建设飞速发展的今天，定量分析对及时解决生产中的问题和促进生产的迅速发展，都起着越来越大的作用。

关于定性分析，在无机化学的学习中已经涉及到，而且由于光谱分析的发展和普遍应用（它是现在最灵敏、快速的定性分析方法之一，能同时检定多种元素），化学定性分析方法已退居次要地位。因此，本课程主要是学习定量分析。在学习中，应把无机化学理论提高一步，并灵活运用到定量分析上。更重要的是掌握定量分析的基本操作技术，培养独立进行科学实验的能力，为学习其它专业课程打下良好的基础。

§1-2 定量分析的方法

为了进行定量分析，可以采用不同的方法。人们在长期从事的生产斗争和科学实验中积累了许多分析方法，这些方法大致可分为两大类，即化学分析法和物理及物理化学分析法。

1. 化学分析法：

它是以定量进行的化学反应为基础，根据测量反应中所消耗试剂的量或反应产物的量而求出被测组分的含量。



(组分) (试剂) (反应产物)

化学分析法通常适用于测定常量组分（含量在百分之几或百分之几十）；它可分为：

(1) 重量法：是根据反应产物P的重量来确定被测组分的含量。此时P往往是一种难溶的沉淀，经过过滤、洗涤、干燥或灼烧，最后得到纯的P。例如物质中硫的含量可以借硫酸钡($BaSO_4$)的重量来测定， $BaSO_4$ 是经过一连串反应和操作步骤而获得的。

重量法是最经典的分析方法。它的优点是准确度比较高，因此物质中组分的准确含量常以重量法测定的结果作为标准。“事物都是一分为二的”，重量法的缺点是手续繁杂，需经过沉淀、过滤、洗涤、灼烧和称量，恒重等步骤，耗费时间长，因此，当有其它方法代替时，一般就不用此种方法了。

(2) 容量法：与重量法不同，不是根据产物的重量，而是在被测溶液中加入已知浓度的、与欲测组分等当量进行反应的试剂，根据所消耗试剂的体积，就可以测定欲测组分的含量。

容量分析比重量分析要简单得多，准确度又相当高，因此，目前应用相当广泛，是本课程学习的主要内容。

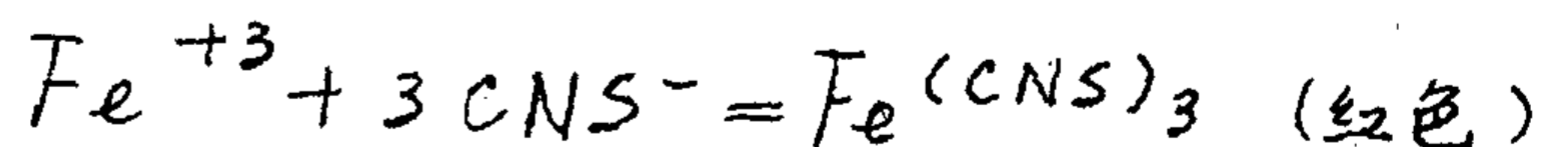
(3) 气体分析：根据反应前后气体体积的变化，来测定被测组分的含量。

2. 物理和物理化学分析方法

这是根据物质的物理性质，或者经化学反应后，物质物理性质的变化，来测定物质成分含量的方法。因为经常要用比较精密和复杂的仪器，所以又叫仪器分析法。常用的有：

(1) 光学分析法：根据被测物质的光学性质来确定含量的方法。

A. 比色法：是利用在一定条件下，有色物质溶液颜色的深浅与它的浓度成正比的关系来测定有色物质的含量。例如，测定水溶液中微量的铁，可以根据 Fe^{+3} 与 CNS^{-} 生成红色溶液这个特性来测定铁的含量。其反应为：



比色法可以直接用眼睛观察溶液颜色的深浅，叫做目视比色法；也能用专门的仪器来进行测定，这就是光电比色法和分光光度法。

B. 光谱分析法：是根据被测物因被激发发光所产生的光谱

谱线的深度确定被测组分的含量的方法。

除比色法和光谱法以外，光化学分析法尚有火焰光度法、火焰分光光度法、原子吸收光谱法，X射线光谱法等多种分析方法。

(2) 电化学分析法：根据被测组分的电化学性质来确定它的含量，重要的有电重量分析法（电解分析）、电容量分析法（电导分析法、电位分析法）和极谱分析法等。

此外，还有一些别的仪器分析方法，如质谱分析、色谱分析、活化分析等。

与化学分析法相反，仪器分析法通常适用于低含量组分的分析（百分之一以下）。仪器分析法不但灵敏度高，而且测定速度快，有时甚至可以免除繁杂的分离操作，如光谱分析就能同时测定几种元素。但仪器分析往往需要比较复杂的设备和价格较贵的仪器，对于普遍应用受到了一定的限制。因此化学分析法目前仍是很重要的分析手段。

3. 分析方法的选择：

毛主席教导我们：“不同质的矛盾，只有用不同质的方法才能解决。”选择分析方法，要根据分析的对象、项目和对分析的要求来定，要抓住主要矛盾。例如生产过程的控制，往往需要快速，而对准确度的要求不高。象金属冶炼中的炉前分析，要求二、三分钟甚至更短时间内给出几种元素的分析结果，只要其含量不超出允许范围就行，这时速度就成了主要矛盾，因此，在生产实践中常采用速度快的比色分析和光谱分析以及分析的自动化控制。

又如，确定原料的品位和产品的规格、制作标钢要求准确，这样，准确度成了主要矛盾，常用容量分析和其它准确度较高的仪器分析，有时甚至还采用经典的重量分析。而当分析一些高纯金属中杂质时，因为它们含量极低，分析的灵敏度就成了主要的矛盾，这时必须采用一些比较灵敏的光谱、极谱、分光光度等仪器分析方法。

§ 1-3 消除干扰和定量分离

在定量分析中，我们遇到的实际分析样品的组成经常是比较复杂的。在这种情况下，其它组分的存在往往会影晌定量测定结果的准确度，在严重的情况下，甚至使测定无法进行。因此，必须根据定性分析的结果和定量分析的任务采取一定措施消除干扰，借以提高测定方法的特效性和准确度。例如，利用生成络合物的掩蔽作用，或利用氧化还原反应预先改变共存离子的价态，或者严格控制特定的测定条件，如溶液的酸度等等方法。但是应该指出，并非在所有的分析测定中都能采用上述方法来解决，而往往需要预先定量地把欲测元素与干扰成分分离，然后才能进行定量测定。因此分离工作是分析工作的重要部分，在某些情况下，分离工作甚至比最后的测定工作更为繁重。常用的定量分离方法有沉淀分离、萃取分离、色层分离、离子交换分离等。本课程的第二部分（下册）将主要介绍各种消除干扰和定量分离的方法。

第二章 分析天平与称量方法

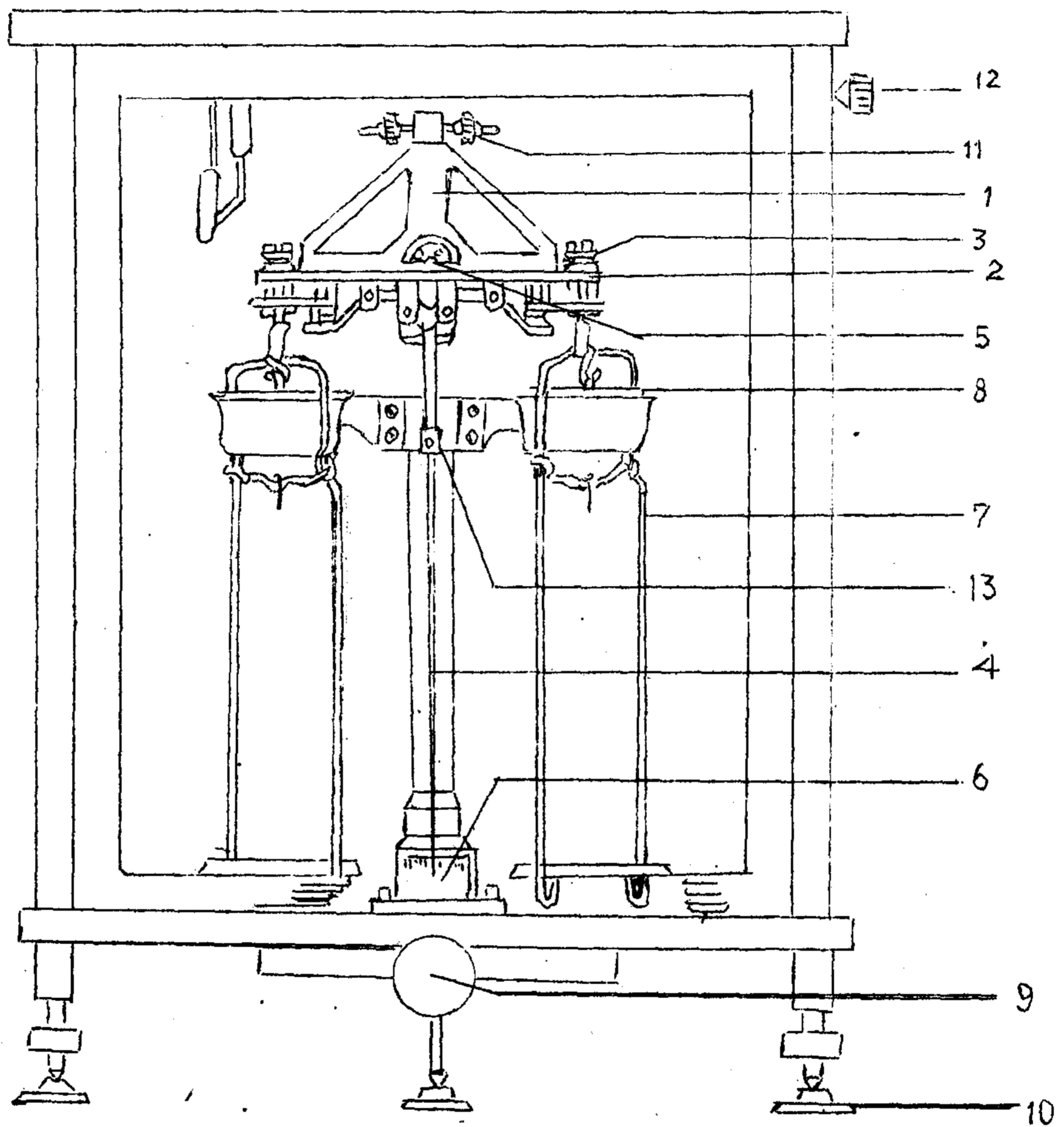
分析天平是定量分析中最主要而又常用的仪器之一，它是根据杠杆原理制成的一种称量用的精密仪器。

§ 2-1 分析天平的构造

分析天平的种类很多，根据称量的灵敏度和准确度，分成不同的等级和型号，本课程实验主要使用空气阻尼分析天平（图2-1）。它具有短而两臂等长的梁，梁的中间固定着一个玛瑙刀口，刀锋朝下，安放于固定在天平支柱顶端的一个玛瑙平板上，作为梁的支点。梁上装着一个长而垂直的指针，用来观察称量时梁的倾斜情况。为了便于观察，在天平下部近指针尖端处有一个标尺，标尺上刻着二十个小格。梁的重心应当稍微在支点的下面，否则梁就不稳定。梁的重心和支点之间的距离对天平的灵敏度有很大的影响。

梁上有一个零点在中间的刻度标尺，靠一个可以移动的游码钩来移动游码在标尺上的位置，以称量千分之几与万分之几克的重量。

梁的两端距梁的支点等远处各有一个刀锋朝上的玛瑙刀口和玛瑙平板，在这两个玛瑙刀口上各悬挂着一个环钩（ Σ ），天平的盘就挂在这两个环钩上。这三个刀口的刀锋都应该互相平行并且在同一水平面上。为了加快称量工作，使梁能很快地停止摆动，在天平盘的上面、横梁的下端，装有空气阻尼器。阻尼器由两个圆筒构成，外阻尼筒牢固地固定在天平支架上，内阻尼筒装在天平盘的环钩上，当梁摆动时，内阻尼筒能自由地在外阻尼筒内上下移动而不碰到外阻尼筒的内壁。当横梁摆动时，圆筒内的空气受到压缩和膨胀，圆筒内的空气被迫向外排出或外面空气进入圆



1. 横梁 2. 游码标尺 3. 吊耳 4. 指针 5. 支点刀
 6. 标盘 7. 称盘 8. 阻尼器 9. 旋钮 10. 垫脚
 11. 平衡调节螺丝 12. 游码操纵器 13. 感量调节圈

图 2-1 空气阻尼分析天平

筒内，由于这些流动的空气都必须经过两筒壁之间长而曲折的途径，因而使梁的摆动受到阻力，就很快地制止摆动，这样就能迅速读取指针停点的位置。

为了减少刀口刀锋的磨损，天平上装有升降枢。当天平不用时，升高升降枢，把天平梁托住并稍微抬起，这样，每一个刀口都碰不到玛瑙平板，同时盘子也不再挂在梁上而是架在盘托上。如果使用天平时，降低升降枢，则梁下落，使刀口与玛瑙平板接触，天平摆动。只有天平梁被托住时，才可以在天平盘上放置或取出称量物和砝码。

分析天平应该放在水平而且坚固的台子上。在天平底座下有两个可调的支脚螺丝，转动螺丝并观察水平器可以把天平调整在水平位置上。

为防止灰尘、湿气、温度变化和空气流动对称量的影响，把天平装在镶有玻璃的木匣中。木匣有两个小旁门，用来取放称量物和砝码；前面还有一个可以升降的门，只有在装置和调整天平时才允许打开。

分析天平应放在干燥的房间里，为了使天平内部经常保持干燥，匣内可放置干燥剂，如硅胶等。

除空气阻尼天平外，在分析实验室经常使用的还有下列几种天平：

摇摆天平：它的构造和空气阻尼天平大致相同，但没有空气阻尼器，所以天平摆动停止得很慢，零点和平衡点的测定复杂，称量费时，因此，在实际工作中已较少使用。

电光天平：这种天平是在阻尼天平的基础上改进而成的，它的基本构造和空气阻尼天平相同，但增加两个装置。

(1) 机械加码装置：10毫克到500毫克的砝码是环状的，称为圈码。转动加圈码指数盘(图2-2)。

可往天平梁上加10毫克——

990毫克的砝码重量。

1克以上的砝码仍然
是用砝码夹把砝码送

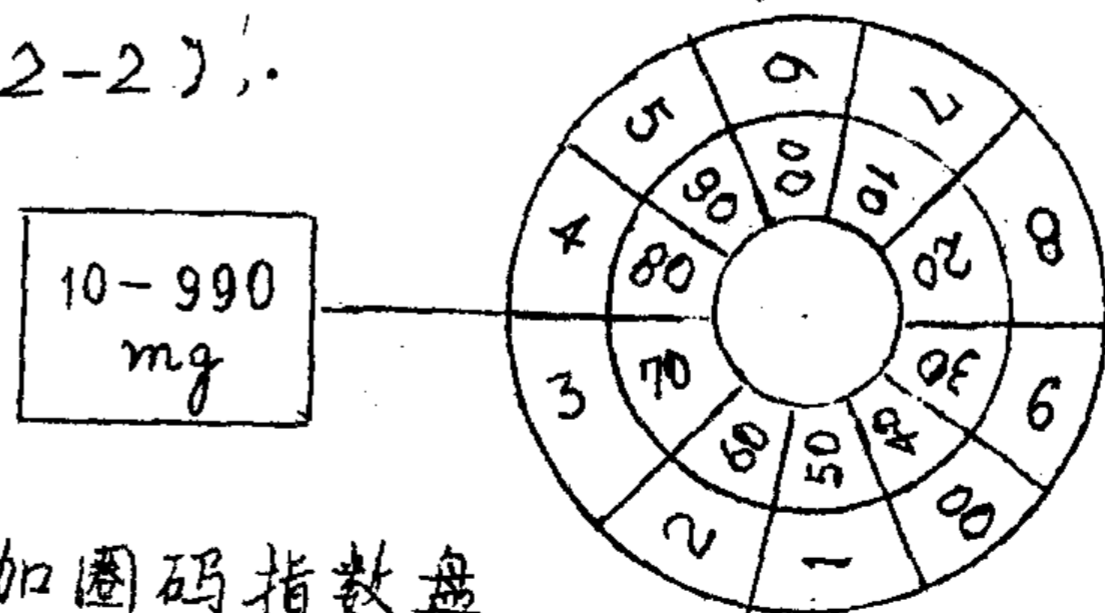
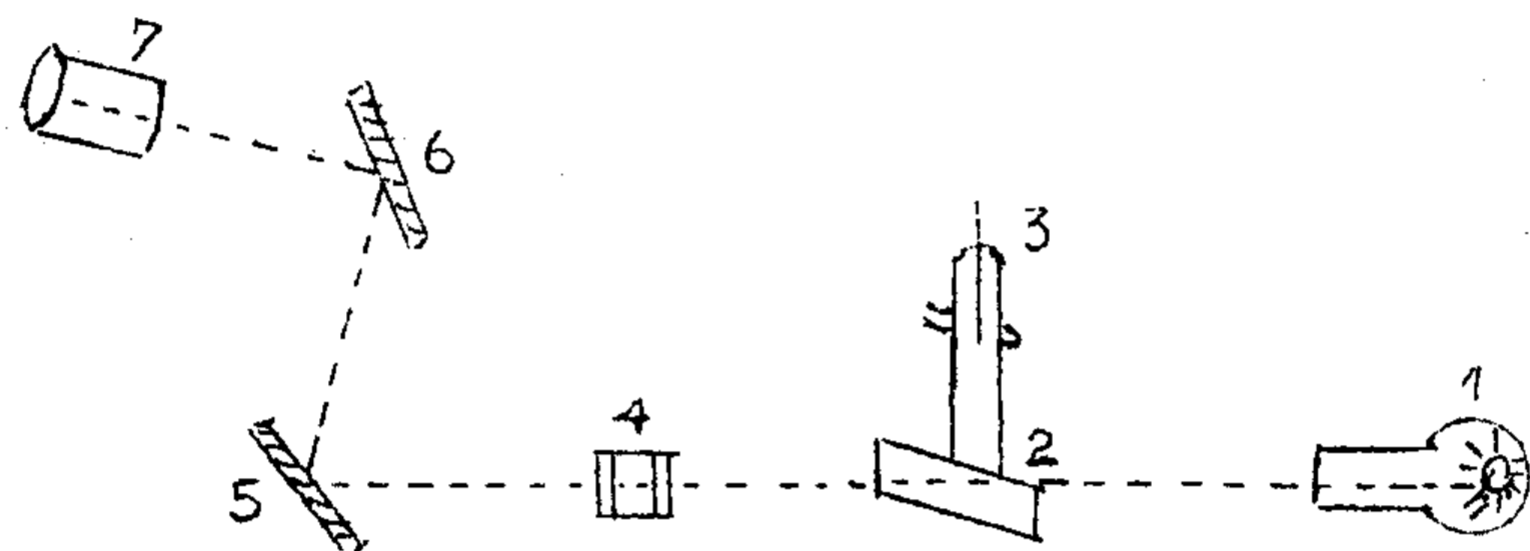


图2-2 加圈码指数盘

到天平盘上，这种天平称为半自动电光天平。大小砝码全部由指数盘操纵的，称为全自动电光天平。

(2) 光学读数装置 (图 2-3)：在指针 3 的下端装有一个透明的刻度标尺 2，后面用小灯泡 1 照射，标尺经透镜 4 放大，由反射镜 5 和 6 反射到光屏 7 上，然后在光屏上直接读出 10 毫克以下的重量。



1. 小灯泡 2. 刻度标尺 3. 指针
4. 透镜 5、6 反射镜 7. 光屏

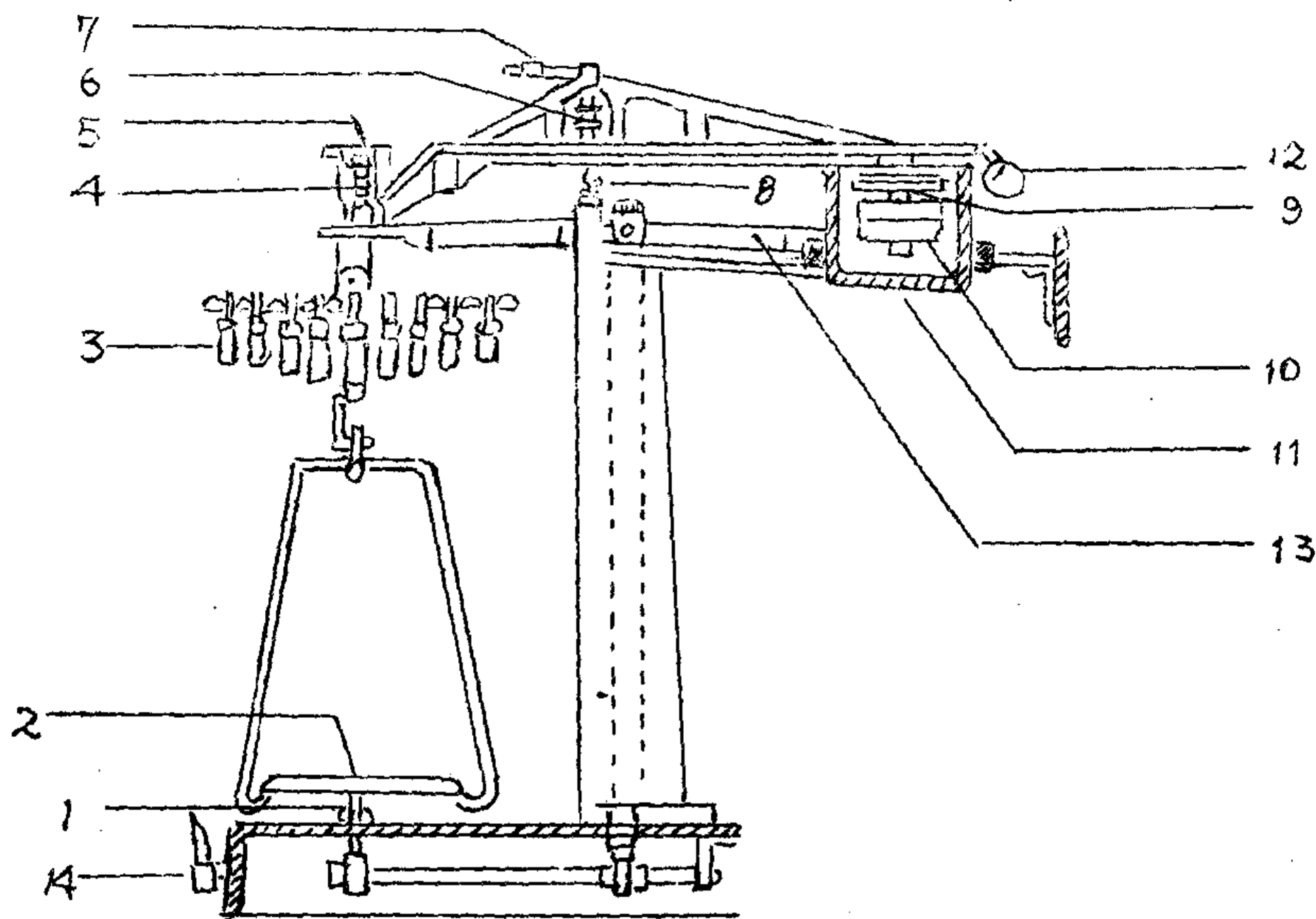
图 2-3 光学读数装置

电光天平使用方便，称量迅速，一般可准确称量至 0.1 毫克。

单盘天平：顾名思义，这种天平只有一个盘，它的构造比较复杂，但是使用起来却很方便。根据构造的不同，又分为“加码式”和“减码式”两种。

自动单盘减码式电光天平的构造如图 2-4 所示。这种天平的盘与砝码都在梁的一臂上，另一臂则代之以固定的重量（该天平的最高载重量），即平衡锤。平衡锤对支点的力矩等于砝码对支点的力矩。在前面的天平盘中载物时，转动指数盘，减去若干个砝码以达到平衡。被减去的砝码的重量即被称物的重量，其数值可由计数器上读出，0.1 克以下的重量由光学读数读出。我们实验室的瑞士 Mettler B 型单盘天平就属于这一类。

自动单盘加码式电光天平的构造原理与减码式相类似，但称量前砝码都不在梁上，而是根据被称物的重量转动指数盘添加。我们实验室的德国 Sartorius — Werke 型单盘天平属于这一类型。



1. 盘托 2. 天平盘 3. 砝码 4. 玛瑙刀口和平板 5. 环钩
 6. 重心螺丝 7. 平衡螺丝 8. 中玛瑙刀口和平板
 9. 空气压力片 10. 平衡锤 11. 空气阻尼器 12. 光学刻度板
 13. 横梁托梁 14. 升降枢

图2-4 自动单盘减码式电光天平

§ 2-2 砝 码

分析天平用的砝码组成如下：

50克	1个	500毫克	1个
20克	2个	200毫克	2个