

□主 编
□副主编

孙炳耀
白 雁

分析化学

上 册

河 南 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书以定量分析为主要内容,是作者多年教学研究和实践的系统总结,文字简明流畅,推理深入浅出,既注重基本概念和基本理论的阐明,又注重各种分析方法的应用,具有较广的适用性,可作为高等院校化学和化工类专业的教材,也可供化学、化工、石油、地质、冶金、环境保护、医疗卫生等部门的化学工作者参考。

分 析 化 学 上 册

主 编 孙炳耀
副 主 编 白 雁
责任编辑 戴 定

河南大学出版社出版
(开封市明伦街 85 号)

河南省新华书店发行

河南省人民政府印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:11.719 字数:315 千字

1993 年 10 月第 1 版 1993 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册 定价:6.50 元

ISBN 7-81041-008-3/O·75

前 言

腾飞的时代对分析化学教学提出了许多新的要求。为此我们根据教学大纲以及多年的教学研究和实践，撰写了这套书。

本书以定量分析为主要内容，同时加强了“误差与分析数据处理”、“酸碱滴定法”和“络合滴定法”等重要章节；既注重基本概念和基本理论的阐明，形成严谨的科学体系，突出理科教材的特点，又注重各种分析方法的应用，除了各章的应用部分外，还增设了“药物分析”和“临床分析”两章，使本书具有更广的适用性；把有关科学方法的运用融会于各章，使传授知识和培养能力结合起来；全书采用法定计量单位，对于滴定分析计算等问题进行了恰当的处理；此外，文字简明流畅，推理深入浅出，易于阅读；等等。总之，本书具有自己的特色。

本书共12章，依次为导论、定性分析、滴定分析法概论、误差和分析数据处理、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、称量分析法和沉淀滴定法、常用的分离方法、比色分析法和分光光度法、药物分析、临床分析。第7、8章由郑州大学李建军执笔，9、10章由郑州大学毛陆原执笔，其余各章由郑州大学孙炳耀和河南中医学院白雁执笔，最后统一整理定稿。分上、下两册出版。

在撰写过程中，刘少陵、仰蜀薰、陈亚华、秦化敏、郝恒坤、刘长让、李利民、朱汝瑾、刘金霞等许多老师给予了热情的支持和鼓励，高建华老师曾作过一些有关的计算，作者曾和不少老师讨论过书中的有关内容。在此一并向他们表示衷心的感谢。

分析化学内容广泛，浩如烟海，虽尽力求索，也不免管窥蠡测，书中定有不少疏漏和错误，欢迎批评指正。

向读者致敬！

作者

1993年10月于郑州

目 录

第1章 导论	(1)
§1·1 分析化学的任务和作用	(1)
§1·2 分析化学的发展概况	(2)
§1·3 分析方法的分类	(4)
1 无机分析和有机分析	(4)
2 化学分析和仪器分析	(4)
3 常量分析、半微量分析和微量分析	(4)
§1·4 分析过程	(5)
1 试样采集	(5)
2 试样分解	(6)
3 测定	(12)
4 数据处理	(13)
§1·5 分析结果的表示	(13)
1 化学形式	(13)
2 含量单位	(14)
习题	(21)
第2章 定性分析	(23)
§2·1 概述	(23)
1 定性分析方法	(23)
2 鉴定反应进行的条件	(25)
3 鉴定反应的灵敏度	(26)
4 鉴定反应的选择性	(29)
5 提高鉴定反应选择性的方法	(29)
6 空白试验和对照试验	(30)
§2·2 阳离子分析	(31)

1	阳离子第 1 组	(33)
2	阳离子第 2 组	(37)
3	阳离子第 3 组	(47)
4	阳离子第 4 组	(55)
5	阳离子第 5 组	(61)
§ 2 · 3	阴离子分析	(65)
1	阴离子的分析特性	(66)
2	阴离子的初步试验	(66)
3	阴离子分别鉴定	(68)
§ 2 · 4	一般物质分析	(73)
1	外表观察	(74)
2	初步试验	(75)
3	阳离子分析	(76)
4	阴离子分析	(77)
5	结果判断	(79)
	习题	(80)
第 3 章	滴定分析法概论	(85)
§ 3 · 1	滴定分析法的特点	(85)
§ 3 · 2	滴定分析法的分类	(86)
1	滴定分析的几种方法	(86)
2	滴定分析的几种方式	(87)
§ 3 · 3	标准溶液浓度表示方法	(88)
1	物质的量浓度	(88)
2	滴定度	(90)
§ 3 · 4	标准溶液配制	(90)
1	直接法	(90)
2	标定法	(93)
§ 3 · 5	滴定分析计算	(94)
1	基本单元的确定	(94)
2	滴定分析计算的基本公式	(95)

3	计算示例	(96)
	习题	(102)
第4章	误差和分析数据处理	(106)
§4·1	误差的分类	(106)
1	系统误差	(106)
2	随机误差	(107)
3	过失误差	(107)
§4·2	误差的表示	(108)
1	误差	(108)
2	偏差	(109)
3	准确度和精密度	(114)
§4·3	测量值和随机误差的分布	(115)
1	随机现象	(115)
2	频率和概率	(116)
3	测量值的分布	(118)
4	随机误差的分布	(124)
5	标准正态分布	(125)
6	积分概率	(126)
§4·4	误差传递	(130)
1	系统误差的传递	(131)
2	随机误差的传递	(133)
3	极值误差及误差分配	(137)
§4·5	有限分析数据的统计处理	(138)
1	参数估计	(138)
2	离群值检验	(144)
3	平均值与标准值的比较	(148)
4	两个平均值的比较	(150)
§4·6	回归分析	(165)
1	回归方程的求法	(166)
2	回归方程的检验	(168)

§ 4 · 7	提高分析结果准确度的方法	(178)
1	减小随机误差	(178)
2	消除系统误差	(180)
§ 4 · 8	有效数字及运算规则	(183)
1	有效数字	(183)
2	数字修约规则	(184)
3	运算规则	(185)
4	测量值的记录及运算	(186)
	习题	(187)
第 5 章	酸碱滴定法	(194)
§ 5 · 1	酸碱质子理论	(194)
1	酸碱定义	(194)
2	酸碱反应	(195)
3	酸碱强度	(196)
§ 5 · 2	活度系数与平衡常数	(198)
1	活度	(198)
2	离子强度	(198)
3	活度系数的计算	(199)
4	平衡常数	(201)
§ 5 · 3	溶液中酸碱各型体的分布	(202)
1	一元弱酸溶液各型体的分布	(202)
2	多元酸溶液中各型体的分布	(205)
§ 5 · 4	浓度对数图	(208)
1	一元弱酸体系	(208)
2	多元酸体系	(211)
§ 5 · 5	几种物量守恒式	(215)
1	电荷平衡	(215)
2	物料平衡	(216)
3	质子平衡	(217)
§ 5 · 6	酸碱溶液 pH 计算	(219)

1	强酸强碱溶液·····	(220)
2	一元弱酸弱碱溶液·····	(221)
3	多元酸碱溶液·····	(225)
4	混合酸碱溶液·····	(230)
5	两性物质溶液·····	(237)
§ 5 · 7	缓冲溶液·····	(242)
1	缓冲溶液 pH 计算·····	(242)
2	缓冲容量·····	(246)
3	缓冲范围·····	(251)
4	缓冲溶液的选择与配制·····	(252)
§ 5 · 8	酸碱指示剂·····	(256)
1	作用原理·····	(256)
2	指示剂用量·····	(261)
3	复合指示剂·····	(261)
§ 5 · 9	酸碱滴定·····	(264)
1	强酸强碱滴定·····	(264)
2	弱酸弱碱滴定·····	(268)
3	多元酸碱滴定·····	(275)
4	混合酸碱滴定·····	(279)
§ 5 · 10	终点误差·····	(281)
1	强酸强碱滴定·····	(281)
2	弱酸弱碱滴定·····	(282)
3	多元酸碱滴定·····	(283)
4	混合酸碱滴定·····	(287)
§ 5 · 11	酸碱滴定法的应用·····	(289)
1	混合碱分析·····	(289)
2	有机酸测定·····	(290)
3	硼酸测定·····	(291)
4	胺盐中氮含量的测定·····	(291)
5	磷的测定·····	(292)

6	硅氟酸盐法测定硅·····	(293)
7	醛酮的测定·····	(294)
8	氟化物等盐类的测定·····	(294)
§ 5 · 12	非水溶液中的酸碱滴定·····	(294)
1	溶剂的分类·····	(295)
2	溶剂的性质·····	(297)
3	酸碱非水溶液 pH 计算·····	(306)
4	非水滴定及其应用·····	(308)
	习题·····	(319)
附表 1: 物质的相对分子质量 M_r ·····		(348)
附表 2: 元素的相对原子质量 A_r ·····		(360)
习题答案·····		(364)

第 1 章 导 论

分析化学 (analytical chemistry) 是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。实际上,分析化学现在是,而且过去一直是一门信息科学 (information science)^[1],所以也可以说分析化学是研究关于获取物质系统化学信息的方法及理论的学科。

§ 1·1 分析化学的任务和作用

分析化学包括结构分析(structure analysis)、定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)等,其任务就是获取关于物质系统化学结构,化学成分与成分含量等方面的信息。

分析化学的应用非常广泛,农业、工业、商业、资源勘探、国防建设、环境保护、医疗卫生,等等,几乎各行各业都离不开分析化学。例如土壤分析,对化肥使用和土壤改良具有指导意义;原材料检验,生产控制分析,产品鉴定等,是优化生产提高产品质量的重要手段;矿产资源只有经过分析,方知其开采价值和如何利用;对宇航员从月球上取回的土进行分析,对陨石进行分析,可以帮助人类探索宇宙;随着工业的发展,环境保护已成为全世界关注的大问题,而环境分析是评价环境和治理环境的重要依据。近些年来,微量元素与健康已成为引人注目的研究课题,而这种研究的重要手段就是分析化学。研究表明,不少微量元素对人身健康起着重要作用。例如,1973年联合国卫生组织宣布:硒是人类和动物生命必需的微量元素,它在抗癌、延缓衰老方面的作用,

[1] 俞汝勤,《现代分析化学的信息理论基础》,长沙,湖南大学出版社,1987年,5页。

正是当前各国医学界研究的热点,专家们发现有40多种疾病与缺硒有关。1972年,中国医学科学院肿瘤研究所首先发现肝癌发病与缺硒有关,还发现缺硒也是患心血管疾病的重要原因之一。硒有很好的抗氧化作用,保护红血球不受破坏,能阻止或减慢体内脂质的自动氧化进程,延缓衰老,使人长寿。

由于分析化学能够提供关于物质系统的化学信息,所以不仅涉及物质世界的各种行业离不开分析化学,而且涉及物质世界的各个学科,如化学的各个分支:无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学等以及其他的学科:生物学、物理学、电子学、地质学、天文学、海洋学、考古学等,也离不开分析化学。反过来,各个领域层出不穷的新问题和五彩缤纷的新成果也促进并丰富了分析化学。实践证明,生产与科学的进步和分析化学的发展密切相关。在工业发达的国家中,分析化学已经渗透到工业、农业、国防及科学技术各个领域,分析化学水平已经成为衡量国家科学技术水平的重要标志之一。

分析化学是高等学校化学专业重要的基础课之一,通过分析化学的学习,可以掌握基本的化学分析方法及有关理论,学会运用内涵于分析化学中的各种科学方法,如实验方法、数学方法、分类方法、近似方法、辩证方法、优化方法等,把学习知识和提高能力结合起来,同时在分析化学实验中,训练基本的操作技能,培养严谨的科学态度,为今后的工作奠定坚实的基础。

§1·2 分析化学的发展概况

早在古代,炼金家们已经零星地知道了一些物质的鉴定方法,例如Au、Ag的鉴定方法,这是分析化学的起源。以后这方面的知识虽不断有所积累,但由于在古代,生产和科学的发展极为缓慢,分析化学难以成为一门科学。

到了16世纪,有天平问世。1661年波义尔第一次提出化学元素的正确概念,1756年和1774年,罗蒙诺索夫和拉瓦西先后发现

在化学反应前后物质的质量守恒；1803年，道尔顿推出第一张原子量表，第二年提出原子论，等等，使化学确立为科学。这些科学家的成功主要得益于定量分析方法，他们同样是分析化学的奠基人。可以说，分析化学是早期化学的主要内容，它对化学确立为科学，对许多化学基本定律的建立，都作出了卓越的贡献。但在以后大约一个世纪内，分析化学仍停留在经验的积累，分析化学基本上由鉴定物质组成的定性手段和定量技术所构成，没有系统的理论。

直到20世纪，分析化学经历了三次巨大的变革，第一次是在本世纪初的30年间，物理化学取得的成就，溶液理论被引入分析化学，溶液中四大平衡理论的建立使分析化学从一门技术发展成为一门具有系统理论的科学。第二次发生在40年代之后，由于物理学和电子技术的发展，促进了分析化学中物理方法的发展，各种仪器分析方法和分离技术应运而生，于是仪器分析成为分析化学的重要内容，使经典分析化学发展成为现代分析化学。第三次变革是70年代以后，以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，促进了科学技术的发展，也促进了分析化学的发展，同时生命科学、环境科学，材料科学和宇宙科学等向分析化学提出了许多新问题。对分析化学的要求不再局限于“有什么”和“有多少”，而是要求提供物质更多的、更全面的信息。包括从常量到微量及微粒分析；从组成到形态分析；从总体到微区表面、分布及逐层分析；从宏观组分到微观结构分析；从静态到快速反应追踪分析；从破坏试样到无损分析；从离线到在线分析等等。分析化学吸取了当代科学技术的最新成就（包括化学、物理、电子学、数学、生物学等）。利用物质一切可以利用的性质，建立表征测量的新方法、新技术，开拓了新领域。分析化学正处于蓬勃发展的新生过程，因此它是最有活力的学科之一^{〔1〕}。

〔1〕 高鸿主编，《分析化学前沿》，北京，科学技术出版社，1991年，2页。

§ 1·3 分析方法的分类

分析化学内容丰富,从分析对象、分析原理、试样用量等不同角度出发,可将分析方法分为许多不同的类别。

1. 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。无机物所含元素种类较多,无机分析一般要求鉴定试样有哪些元素、离子、原子团或化合物组成,测定各组分的含量以及某些组分的存在形式等。有机物组成元素不多,但结构复杂,种类繁多,除元素分析外,主要是官能团分析和结构分析。本书只讨论无机分析。

2. 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为化学分析法。化学分析法包括滴定分析法(容量分析法)和称量分析法(重量分析法)。化学分析法为分析化学的基础。

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法分别被称为物理分析法和物理化学分析法,这两类方法都需要特殊的仪器,故又称为仪器分析法。仪器分析法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、核磁共振波谱法等。

3. 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样用量的多少将分析方法分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。

表 1·1 几种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	>0.1g	>10ml
半微量分析	0.01~0.1g	1~10ml
微量分析	0.1~10mg	0.01~1ml
超微量分析	<0.1mg	<0.01ml

称量分析法和滴定分析法一般采用常量分析法;无机定性分

析一般采用半微量分析法；定性分析中的点滴分析属于微量分析；仪器分析一般采用微量分析或超微量分析。这种分类方法是相对的，也可以有不同于表 1·1 的分法。

根据被测组分含量还可以分为常量组分（>1%）分析，微量组分（0.01~1%）分析和痕量组分（<0.01%）分析。

此外，工厂实验室等单位的日常分析被称为例行分析或常规分析，在有争议时，权威部门为裁判不同单位的分析结果而进行的分析被称为仲裁分析。

§ 1·4 分析过程

试样的分析过程包括试样采集、试样分解、测定和数据处理等几个步骤。

1. 试样采集

采集的试样应具有代表性，分析结果才有意义。为使采集的试样具有代表性，首先要了解待测物质的组成分布是否均匀。

对于组成分布均匀的试样，如气体、液体或化肥、试剂、金属合金等一些固体，任意采集或选择少数取样点即可得到有代表性的试样。

如果试样组成分布不均匀，如矿石、煤炭、土壤、废料等，应从各不同部位多个取样点，取出一定数量大小不同的颗粒，混合，粉碎，缩分，方能得到有代表性的试样，采样量与物料的均匀程度，粒度等有关，经验公式如下：

$$Q \geq Kd^2 \quad (1 \cdot 1)$$

式中， Q 为应采集试样的最小质量（单位为 kg）， K 为经验常数，一般在 0.02~0.15 之间， d 为试样颗粒的最大直径（单位为 mm）。

例如，赤铁矿 K 值为 0.06，如果最大颗粒为 10mm，那么：

$$Q = 0.06 \times 10^2 = 6 \text{ (kg)}$$

即最少应采集原始试样 6kg。

原始试样粉碎后，可以过筛、缩分，缩分的目的是减小试样量同时保持试样的代表性。常用的缩分方法是4分法，作法是将混匀的试样先堆成圆锥体，再把尖顶稍压平，通过中心分为4等分，弃去相对的两份，留下两份。这样每缩分一次试样量就减少一半，如果试样还比较多，可以再粉碎，再缩分，直到符合要求为止。

2. 试样分解

除少数干法分析外，一般需要在测定前先将试样分解，制成溶液。为保证测定结果的准确度，试样分解必须完全，分解过程中，被测组分不应挥发或溅失，同时不应引入被测组分或干扰物质。

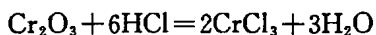
试样性质不同，分解方法也不同，常用的分解方法有溶解法和熔融法两种。

(1) 溶解法

最简便的溶解方法是水溶法，能溶于水的试样有硝酸盐、醋酸盐、铵盐、钠盐、钾盐、部分氯化物和硫酸盐等。不溶于水的试样可采用酸溶法或碱溶法。常用的溶剂有HCl、HNO₃、H₂SO₄、H₃PO₄、HF、混合酸以及NaOH等。

HCl可以溶解氢以前的金属，大多数碳酸盐、氧化物、氢氧化物、磷酸盐、硼酸盐及一些硫化物。由于Cl⁻与某些金属离子（如Fe³⁺、Sb³⁺等）的络合作用以及一定的还原作用，所以HCl是赤铁矿（Fe₂O₃）、辉锑矿（Sb₂S₃）以及软锰矿（MnO₂）等矿物的良好溶剂。此外，HCl+H₂O₂，HCl+Br₂可以用于溶解铜合金及硫化物矿石等试样。应注意，As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Ge(Ⅳ)、Sn(Ⅳ)等易从HCl溶液中（特别是加热时）失去，Hg(Ⅰ)、Re(VI)也会损失。

HNO₃具有强氧化性，溶解能力强，而且溶解速度快，可以溶解除金和铂族元素外的绝大部分金属、合金，以及大多数氧化物、氢氧化物、硫化物等。但金属铬、铝、镓、铟、铋、钽、钼、钨和钨等浸入HNO₃时形成不溶的氧化物保护层，不被溶解，此称为纯化。为了克服纯化现象，可以加入HCl，例如：

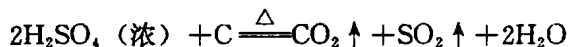


钙、镁和铁被浓 HNO_3 纯化，因此不溶解，但可溶于较稀的 HNO_3 。

钢铁分析中，常用 HNO_3 来破坏碳化物；用 HNO_3 通过加热沸腾可以破坏尿中的有机物，以便测定其中的微量金属；预先加热 325°C 的木材能被浓 HNO_3 溶解；用 HNO_3 通过反复加热冒烟能破坏肝和血清； $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 可用来分解毛发、肉类等有机物。

用 HNO_3 分解试样后，应煮沸试液除去生成的 HNO_2 和氮的低价氧化物，以免干扰测定。

稀 H_2SO_4 的作用类似 HCl ，浓 H_2SO_4 具有氧化性，可溶解铁、钴、镍、锌等金属及其合金，还有一些氧化物、氧氧化物、碳酸盐，硫化物和砷化物矿石及铝、锰、钍、钽、铀矿石等。浓 H_2SO_4 还具有脱水性，可使有机物碳化并转化成气体：



以除去试样中的有机物。此外，硫酸具有沸点高 (338°C) 的特点。可以在高温下分解矿石，还可以加入 H_2SO_4 蒸发至冒 SO_3 白烟，以除去低沸点挥发性酸，如 HNO_3 、 HCl 、 HF 等。

H_3PO_4 是中强酸， PO_4^{3-} 具有较强的络合能力。 H_3PO_4 能溶解很多其他酸难以溶解的矿石，如铬铁矿 (FeCr_2O_4)、铁钛矿 (FeTiO_3)、铌铁矿 ($(\text{FeMn})\text{Nb}_2\text{O}_6$)、金红石 (TiO_2) 等。在钢铁分析中，高碳、高铬、高锰等合金钢，用 H_3PO_4 溶样效果很好。此外， H_3PO_4 还可用来溶解矾土和含铝矿渣，高岭土、云母和长石等许多硅酸盐可被浓 H_3PO_4 溶解。应注意，单独使用 H_3PO_4 溶样时，加热时间不宜过长，温度不宜过高，以免析出难溶性的焦磷酸盐。

HClO_4 在加热情况下 (尤其是接近沸点 203°C 时) 是一种强氧化剂和脱水剂。铬、钨可被氧化成 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2WO_4 ，所以常用来分解不锈钢和其他合金钢、铬矿石、钨铁矿等。矿石中的硅分解后形成的硅酸 (H_2SiO_3) 能迅速脱水，得到易于过滤的 SiO_2 。使用 HClO_4 时，应避免与有机物接触，防止爆炸。

HF 是较弱的酸, 但 F^- 有较强的溶解络合能力。HF 常与 H_2SO_4 、 HNO_3 或 $HClO_4$ 等混合使用。用来分解硅铁, 硅酸盐及含钨、钼、钽的试样, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等形成氟络合物进入溶液, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的氟化物沉淀析出, 同时生成挥发性的 SiF_4 。使用 HF 溶样需用铂皿及聚四氟乙烯烧杯等容器。此外, HF 对人体有害, 应注意安全。

混合酸具有比单一酸更强的溶解能力。如 HCl 或 HNO_3 均不能溶解 HgS , 而二者的混合物王水 (1 体积浓 HNO_3 和 3 体积浓 HCl 的混合物) 可以溶解 HgS :

$$HgS + 2NO_3^- + 4H^+ + 4Cl^- = HgCl_4^{2-} + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O + S$$

王水还可以溶解金、铂等贵金属。

常用的混合酸有 $H_2SO_4 + H_3PO_4$, $H_2SO_4 + HClO_4$, $H_2SO_4 + HF$ 、 $HCl + HNO_3 + HClO_4$ 等。

NaOH 常用来溶解两性金属 Al、Zn 及其合金、氧化物、氢氧化物等, 还用来溶解 As_2O_3 、 V_2O_5 等酸性氧化物。在测定铝合金中的硅时, 不能用酸溶解 (因为 Si 形成 SiH_4 挥发损失)。可用 NaOH 溶解使 Si 以 SiO_3^{2-} 的形式转到溶液中。

(2) 熔融法

熔融法是将试样与固体熔剂混合, 在高温下使之转化为易溶

表 1·2 一些酸性熔剂的熔点

化合物	mp/°C	化合物	mp/°C
硫酸氢铵	NH_4HSO_4 147	硫酸钠	Na_2SO_4 884
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$ >250 分解	硫酸氢钾	$KHSO_4$ 219
硫酸氢钠	$NaHSO_4$ 186	焦硫酸钾	$K_2S_2O_7$ 419
焦硫酸钠	$Na_2S_2O_7$ 403	硫酸钾	K_2SO_4 1074