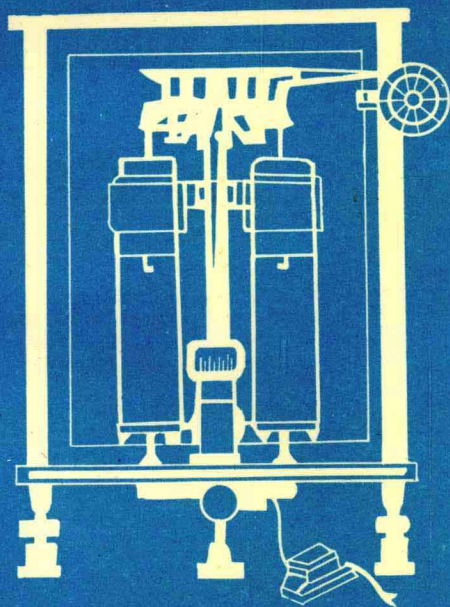


中专技工学校试用教材

# 分析化学

牛培元 等编著



中国商业出版社

中专技工学校试用教材

# 分析化学

主 编	牛培元	
主 审	潘景浩	李新民
编写人员	牛培元	李金海
	马广环	顾炳刚
	武美莲	王百宪

中国商业出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/牛培元等编著. —北京:中国商业出版社,  
1994.8

中专技工学校试用教材

ISBN 7-5044-2316-5

I.分… I.牛… III.分析化学—专业学校—教材  
N.065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 09254 号

责任编辑:蓝垂华 张 辉

责任校对:刘培刚

装帧设计:郭同桢

中国商业出版社出版发行

(100053 北京市广安门内报国寺1号)

新华书店总店北京发行所经销  
蚌埠中发书刊发行有限责任公司激光照排  
安徽省蚌埠市红旗印刷厂印刷

\*

787×1092毫米 32开 10.25印张 222千字

1994年8月第1版 1996年2月第2次印刷

印数:10000—15000册 定价:9.75元

\* \* \* \*

(如有印装质量问题可更换)

## 编审说明

本书根据原商业部 1990 年颁发的中等专业学校教学计划和 1991 年颁发的《分析化学》教学大纲编写而成。经审定,本书可作为中等专业学校、技工学校教材,亦可供作职工中专、职业高中选用,并可作为职工自学读本。

参加本书编写工作的有:牛培元(高级讲师)(绪论、第一、二章)、李金海(高级讲师)(第三、四、五章)、马广环(讲师)(第六、七章)、顾炳刚(讲师)(第八、九章),实验部分由武美莲(讲师)、王百宪(讲师)编写。由牛培元负责总纂。由山西大学化学系主任潘景浩教授、李新民副教授主审。

本书在编写过程中,承蒙参编人所在学校等有关单位的大力支持,在此表示感谢。

由于时间仓促,水平有限,书中错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

商业部教材领导小组

1993 年 7 月

# 目 录

概 论	(1)
第一章 定性分析	(6)
第一节 概述	(6)
第二节 阳离子分析	(14)
第三节 阴离子分析	(21)
第四节 定性分析的一般步骤	(27)
第二章 定量分析引言	(32)
第一节 定量分析的过程和分离方法	(32)
第二节 分析天平	(37)
第三节 误差和数据处理	(47)
第三章 滴定分析概述	(60)
第一节 滴定分析的过程和主要方法	(60)
第二节 滴定分析法对化学反应的 要求和滴定方式	(62)
第三节 标准溶液和基准物质	(64)
第四节 滴定分析的计算	(69)
第五节 滴定分析的误差	(74)
第六节 滴定分析的仪器和使用	(75)
第四章 酸碱滴定法	(93)
第一节 酸碱质子理论	(93)
第二节 酸碱溶液中酸碱度的计算	(97)

第三节	缓冲溶液·····	(103)
第四节	酸碱指示剂·····	(107)
第五节	滴定曲线和指示剂的选择·····	(113)
第六节	标准溶液和基准物质·····	(127)
第七节	酸碱滴定法的应用·····	(129)
第八节	非水滴定概述·····	(134)
<b>第五章</b>	<b>配位滴定法</b> ·····	<b>(143)</b>
第一节	概述·····	(143)
第二节	氨羧配位剂·····	(151)
第三节	金属指示剂·····	(155)
第四节	标准溶液的配制和标定·····	(159)
第五节	提高配位滴定选择性的方法·····	(160)
第六节	配位滴定法的应用·····	(162)
<b>第六章</b>	<b>氧化还原滴定法</b> ·····	<b>(167)</b>
第一节	概述·····	(167)
第二节	高锰酸钾法·····	(173)
第三节	碘量法·····	(177)
<b>第七章</b>	<b>沉淀滴定法</b> ·····	<b>(185)</b>
第一节	沉淀的溶解度及其影响因素·····	(185)
第二节	银量法·····	(192)
<b>第八章</b>	<b>重量分析法</b> ·····	<b>(202)</b>
第一节	重量分析概述·····	(202)
第二节	沉淀的形成与沉淀条件·····	(206)
第三节	沉淀剂的选择与用量·····	(212)
第四节	重量分析的操作技术·····	(214)
第五节	重量分析的误差及分析结果的计算·····	(224)

<b>第九章 吸光光度法</b> .....	(230)
<b>第一节 概述</b> .....	(230)
<b>第二节 光的吸收定律</b> .....	(233)
<b>第三节 比色和分光光度法及其仪器</b> .....	(237)
<b>第四节 测定条件的选择</b> .....	(244)
<b>第五节 吸光光度法的应用</b> .....	(248)
<b>实验部分</b> .....	(253)
<b>实验一 半微量定性分析的基本操作练习</b> .....	(253)
<b>实验二 分析天平灵敏度的测定</b> .....	(256)
<b>实验三 分析天平的称量练习</b> .....	(257)
<b>实验四 滴定分析基本操作练习</b> .....	(259)
<b>实验五 酸碱标准溶液的标定和浓度比较</b> .....	(262)
<b>实验六 食醋中总酸量的测定</b> .....	(265)
<b>实验七 双指示剂法测定混合碱</b> .....	(267)
<b>实验八 水的总硬度的测定</b> .....	(269)
<b>实验九 <math>\text{KMnO}_4</math> 标准溶液的配制和标定</b> .....	(273)
<b>实验十 双氧水含量的测定</b> .....	(275)
<b>实验十一 <math>\text{I}_2</math> 和 <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math> 标准溶液的         配制和标定</b> .....	(276)
<b>实验十二 <math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> 中铜含量的测定</b> .....	(278)
<b>实验十三 葡萄糖含量的测定</b> .....	(280)
<b>实验十四 佛尔哈德法测定溴化钾的含量</b> .....	(281)
<b>实验十五 氯化钡中结晶水含量的测定</b> .....	(283)
<b>实验十六 氯化钡中钡的测定</b> .....	(285)
<b>实验十七 高锰酸钾溶液最大吸收         波长的测定</b> .....	(288)

实验十八	水中微量氨的测定	(291)
附 录		(294)
表一	常用试剂的配制	(294)
表二	常用基准物质的干燥条件和应用	(297)
表三	原子量表	(298)
表四	强酸、强碱、氨溶液的百分浓度、物 质的量浓度(M)及密度	(299)
表五	弱酸、弱碱在水中的离解常数(25℃)	(301)
表六	标准电极电位(18~25℃)	(304)
表七	EDTA 配合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ (25℃)	(308)
表八	微溶化合物的溶度积(18~25℃)	(309)
表九	化合物的分子量	(311)
表十	对数表和反对数表	(314)



# 概 论

## 一、分析化学的发展简史和展望

分析化学具有悠久的历史。在科学的发展史上,无机定性分析曾一度是化学科学的前沿,它对化学基本定律的确定、新元素的发现以及对于地质矿产资源的勘探、工农业生产的发展做出过巨大的贡献,现在也在发挥着巨大的作用。

从对分析化学的要求看,分析化学的手段越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。例如,半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子的数目;在粮油食品卫生检验中,要求测定 ppm 级甚至 ppb 级的污染物;纯氧顶吹炼钢每炉只用几十分钟,它要求快速的炉前分析;在土壤、地质普查中,需要获得千千万万个数据,这就要求检测手段准确、快速、自动化。为了达到这一目的,在分析化学的手段上应用了新的技术成果,如激光、遥测、电子计算机等。

分析化学目前正在向仪器化、自动化的方向发展,许多经典的分析方法逐步同仪器的使用结合起来,用小型计算机控制的完全自动化的分析仪器已经出现多种,大大地提高了分析水平和分析效率。

化学分析目前仍然是分析化学的基础。当前许多仪器分析方法都离不开化学处理,其分析的结果也需要用化学分析的方法去校对,一个缺乏分析化学基础理论和基本知识的分析工作者,不可能仅仅依靠现代化分析仪器就能正确解决日

益复杂的分析课题。因此,分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,并以化学分析作为基础。

## 二、分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,它的任务是研究和确定物质的化学结构、化学成分、测定有关成分的含量。其中包括定性分析、定量分析和结构分析。

分析化学在工农业生产和科学实验等方面有着广泛的应用。例如,在农业方面,对于土壤的性质,化肥、农药、农作物品种的改良等方面的研究,都离不开分析化学。在工业方面,对于原料的开发、生产工艺的改进、工业产品的检验、三废(废气、废水、废渣)的利用等,都必须以分析结果为重要依据。在科学实验方面,无论生物学、物理学、医药学、考古学、海洋学等,都需要用分析手段来解决科学研究工作中的难题。由此可见,分析化学在实现工业、农业、科学技术的现代化建设中发挥着无可替代的作用。

## 三、分析化学的基本内容

分析化学的内容十分丰富。按分析任务可分为定性分析、定量分析、结构分析;按分析对象可分为无机分析和有机分析;按测定原理可分为化学分析和仪器分析;按样品用量可分为常量、半微量、微量、超微量分析;按组分含量可分为常量组分、微量组分、痕量组分分析。

### (一)定性分析、定量分析和结构分析

定性分析用来鉴定物质的组成,定量分析用来测定物质中各种组分的含量,结构分析用来研究物质的分子结构或晶

体结构。物质的一般分析方法,首先确定其定性组成,即了解其主要成分和杂质,然后选择适当的方法进行定量分析,以确定各组分的相对含量,必要时还要进行结构分析。

## (二)无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,它们大多数都可以制成水溶液,所以无机分析一般在水溶液中进行。无机物种类繁多,但结构简单。无机分析主要是用来鉴定物质由哪些元素、离子、原子团或化合物组成及各种成分的相对含量。

有机分析的分析对象是有机物,有机物包含的元素种类不多,但结构相当复杂,因而在进行有机分析时,不但要鉴定物质的组成,更重要的是了解官能团以及元素及官能团之间的结构形式,分析的方法较为复杂。

## (三)化学分析和仪器分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析方法历史悠久,是分析化学的基础。例如,在定性分析中,许多分离和鉴定的反应,就是依据化学反应的明显特征(生成气体、沉淀、有色物质)来确定的。定量分析中的重量分析、滴定分析都是依据一些特定的化学变化而实现的。

仪器分析是以物质的物理、物理化学性质为基础的分析方法,由于这类分析往往需要使用特殊的仪器,所以称之为仪器分析。仪器分析法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等。

## (四)常量、半微量、微量、超微量分析

随着科学的进步和分析化学的发展,要求分析工作者要能分析越来越少的试样、测定越来越低的含量。根据试样的用量及操作方法的不同,人为地划分为常量、半微量、微量和超

微量分析,如表 0—1 所示。

表 0—1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样重量	试液体积
常量分析	$>100\text{mg}$	$>10\text{ml}$
半微量分析	$10\sim 100\text{mg}$	$1\sim 10\text{ml}$
微量分析	$0.1\sim 10\text{mg}$	$0.01\sim 1\text{ml}$
超微量分析	$<0.1\text{mg}$	$<0.01\text{ml}$

必须指出,常量、半微量、微量和超微量分析并不表示它与被测组分的百分含量之间的关系。

通常根据被测组分的百分含量,又可划分为常量组分( $>1\%$ ),微量组分( $0.01\sim 1\%$ )和痕量组分( $<0.01\%$ )的分析。

#### 四、学习要求

分析化学是无机化学、有机化学的后继课程,‘通过学习分析化学,可以进一步验证无机化学和有机化学的有关理论,使普通化学的知识得以巩固、深化。我们要在学好无机化学、有机化学的基础上,努力学好检验物质的方法,掌握化验操作的技能技巧。

分析化学是一门实践性很强的学科。要认真做好实验,经过实际操作的反复训练,培养独立工作和科学研究的动手能力。在实验中要仔细观察、勤于思考做出科学的推断,要认真操作、一丝不苟,培养实事求是、严肃认真的科学作风,为今后学习其它课程打下坚实的基础,为我国的繁荣富强贡献力量。

## 习 题

1. 什么是分析化学？它的主要任务是什么？
2. 分析化学包括哪些主要内容？它在国民经济建设中有何作用？
3. 分析工作者应具备什么样的素质，才能胜任本职工作？

# 第一章 定性分析

## 第一节 概 述

### 一、定性分析的任务和方法

如前所述,定性分析的任务是鉴定物质中含有的组分。对于无机定性分析来说,这些组分通常表示为元素或离子,而在有机定性分析中,所鉴定的通常是元素、官能团及结构形式。

定性分析中按反应体系的特征来分,常用的有干法和湿法两种。

#### (一)干法

干法是指固体样品和固体试剂在常温或高温下进行反应的方法。如粉末研磨法、焰色反应和熔珠反应等。

焰色反应是根据试样在无色火焰中灼烧时,所呈现的不同颜色的火焰,来鉴定试样中含有何种元素的方法。几种金属元素的焰色见表 1—1。

表 1—1 几种元素的焰色

元 素	焰 色	元 素	焰 色
钾	紫 色	锶	洋红色
钠	黄 色	钙	砖红色
钡	绿 色	铜	绿色

熔珠反应是利用硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )或者磷酸氢铵钠( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )与某些金属盐类于高温下共同熔融,反应生成熔珠,由熔珠的颜色确定金属盐类成分的方法。如钴的化合物与硼砂共熔反应生成蓝色熔珠  $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ , 铬的化合物与磷酸氢铵钠共熔生成深绿色的熔珠  $\text{CrPO}_4$ 。

干法分析只需要少量的简单仪器和试剂,操作简便,在野外矿物鉴定上被广泛应用。但这种方法不够完善,鉴定的元素种类少,一般只能起辅助作用。

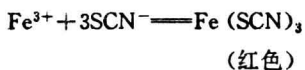
## (二)湿法

在水溶液中进行反应的方法称湿法。首先须将样品用水、酸等溶剂或碱熔法处理成水溶液供鉴定用。

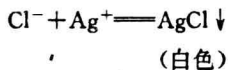
湿法反应是利用化学反应的外部特征来进行离子鉴定的,采用的具有外部特征的化学反应叫鉴定反应。

鉴定反应的外部特征主要有以下三种:

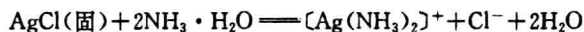
1. 溶液颜色的改变。例如,在  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液时,溶液呈现红色,其反应为:



2. 沉淀的生成或溶解。例如,在氯化物溶液中加入硝酸银溶液,立即生成白色沉淀。



如将以上沉淀分离出来,在沉淀中加入氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),沉淀将溶解。



3. 气体的生成。例如,碳酸盐与酸作用,放出二氧化碳气

体。



常见的定性分析方法属半微量分析法，反应一般在离心管或点滴板上进行，有时也在载玻片上或反应纸片采用显微结晶法完成，使用起来十分方便。

## 二、定性分析反应进行的条件

定性分析的反应主要有分离反应、掩蔽反应和鉴定反应。这些反应都必须在一定条件下进行，否则反应不能发生，或者得不到预期的效果。所谓的反应条件，指反应物的浓度，溶液的酸度，溶液的温度，溶剂、催化剂等的影响。

### (一) 反应物的浓度

根据化学平衡理论，溶液中反应物的浓度必须足够大，才能发生显著的反应，观察到明显的现象。因此在实际鉴定时，往往要求被测离子的浓度比理论值要大若干倍。

### (二) 溶液的酸度

许多分离反应和鉴定反应都要求在一定酸度下进行。例如，生成  $\text{PbCrO}_4$  的反应，只能在中性或微酸性溶液中进行。酸度高时，由于大部分的  $\text{CrO}_4^{2-}$  转化为  $\text{HCrO}_4^-$ ，致使溶液中的  $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度降低，得不到  $\text{PbCrO}_4$  沉淀；反之，如果溶液的碱性过强，则可能析出  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀，甚至转化为  $\text{PbO}_2^{2-}$ ，也不可能得到  $\text{PbCrO}_4$  沉淀。

凡溶于酸的沉淀不能在酸性溶液中析出，溶于碱的沉淀也不能在碱性溶液中析出。如果生成物既溶于酸又溶于碱，则沉淀只能在中性溶液中析出。



### (三) 溶液的温度

反应时溶液的温度,主要影响化学反应的速度以及难溶物质的溶解度。例如,在  $100^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{PbCl}_2$  在水中的溶解度为  $3.44\text{g}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  时为  $0.99\text{g}$ ,因此在较低的温度下  $\text{PbCl}_2$  容易析出。低温时,氧化还原反应的反应速度往往比较慢,提高溶液的温度,可以明显地加快反应速度。

### (四) 溶剂的影响

一般的分析反应都是在水溶液中进行的。在进行分离时,有时遇到反应物的溶解度较大;在进行鉴定反应时,有时物质不稳定,从而加大了物质分离和鉴定的难度。这些问题通过变更溶剂的方法可以加以避免。例如,在水中加入少量的乙醇,可以降低  $\text{CaSO}_4$  的溶解度。再如以生成过氧化铬  $\text{CrO}_5$  的方法鉴定  $\text{Cr}^{3+}$  时,可在水溶液中加入少量乙醚或戊醇。因为  $\text{CrO}_5$  在水溶液中容易生成极不稳定的过铬酸  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ ,而将  $\text{CrO}_5$  萃取到有机层中,就比较稳定,可以观察到  $\text{CrO}_5$  特征性的蓝色。

### (五) 干扰物质的影响

影响待测离子鉴定的其它离子称作干扰离子。它的存在,严重影响分析反应的准确性,甚至得出错误的结论。如以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  鉴定  $\text{Ba}^{2+}$  时,生成黄色  $\text{BaCrO}_4$  沉淀,倘若  $\text{Pb}^{2+}$  存在时,也会生成类似的黄色沉淀,干扰了被检离子的鉴定。因此在鉴定  $\text{Ba}^{2+}$  时,应设法消除  $\text{Pb}^{2+}$  的干扰。

### (六) 催化剂

一些反应只有在催化剂的存在下才能进行。例如,采用  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  氧化  $\text{Mn}^{2+}$  的反应,需要  $\text{Ag}^+$  作催化剂。