

13.11.15
内部发行

分析化学

讲授部分及学习指导

上册

北京师范大学
分析化学教研室 董维宪编

北京电视大学试用教科书

分 析 化 学 (上册)

編 著 者	董 維 宪
出 版 者	北 京 电 視 大 学
印 刷 者	人 民 教 育 印 刷 厂

1963 年 2 月第一次印刷

上册目录

第一章 緒論 (計1学时).....	1
§ (1)-1 分析化学及其目的、作用和任务.....	1
§ (1)-2 分析化学发展簡史.....	4
§ (1)-3 怎样学好分析化学.....	13
参考文献(上).....	21
第二章 定性化学分析概論 (計3学时).....	27
§ (2)-1 定性分析的方法及其分类.....	27
图(2)-1 在不同方法中溶液和沉淀的分离.....	31
表(2)-1 定性分析方法按試料重量和溶液体积的分类.....	33
表(2)-2 微量化学质量单位.....	33
图(2)-2 紙上点滴分析反应.....	34
图(2)-3 几种显微结晶反应产物图.....	37
表(2)-3 定性分析的方法及其分类.....	42
§ (2)-2 定性分析对于鉴定物質的方法和反应的要求。灵敏 度和特效性.....	42
§ (2)-3 影响鉴定反应灵敏度和选择性的因素及提高灵敏度 和选择性的方法.....	47
§ (2)-4 分別分析法和系統分析法.....	51
§ (2)-5 定性分析中阳离子的分組.....	54
表(2)-4 普通阳离子的硫化氫系統分組.....	58
表(2)-5 硫化氫系統各組阳离子对应元素在周期表中的位置.....	59
表(2)-6 阳离子硫化氫系統分析分組与对应元素在周期表中的 位置.....	60
表(2)-7 第四、五分析組阳离子的离子势比較.....	62
表(2)-8 可作第五組組試剂的試剂.....	64
表(2)-9 普通阳离子的 West 系統分組方案.....	65
表(2)-10 普通阳离子的酸碱系統分組方案.....	66
复习思考題及作业題.....	67

第三章 阳离子第一、二组的定性分析 (讲6学时).....	68
§ (3)-1 沉淀的形成.....	68
表(3)-1 PbSO_4 在 Na_2SO_4 溶液中的溶解度.....	71
表(3)-2 离子活度系数平均近似值与离子强度的关系.....	73
图(3)-1 几种不同因素对 AgBr 溶解度的影响.....	75
图(3)-2 PbSO_4 在不同试剂溶液中的溶解度.....	80
表(3)-3 影响沉淀完全程度的因素.....	81
§ (3)-2 两种沉淀间的平衡.....	82
§ (3)-3 沉淀的溶解.....	92
§ (3)-4 影响联立平衡的决定因素.....	95
§ (3)-5 第一、二组阳离子的分析特性.....	97
表(3)-4 周期系第一、二族元素阳离子的极化性和极化作用相对值.....	99
表(3)-5 第一、二组阳离子的几种难溶化合物的溶度积.....	99
表(3)-6 第一组阳离子的几种分析反应.....	100
表(3)-7 第二组阳离子的几种分析反应.....	102
表(3)-8 第一、二组阳离子的分析反应简表.....	103
§ (3)-6 第一、二组阳离子混合溶液的分析.....	104
表(3)-9 NH_4^+ 、 K^+ (或 Na^+)和 Mg^{++} 离子的系统检出.....	112
表(3)-10 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 和 Mg^{++} 的系统检出(方案1).....	113
表(3)-11 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 和 K^+ 的系统检出(方案2).....	114
表(3)-12 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 的系统检出(方案3).....	115
复习思考题及作业题.....	119
第四章 阳离子第三组的定性分析 (讲7学时).....	122
§ (4)-1 盐类的水解.....	122
表(4)-1 一些弱酸和弱碱的电离常数.....	134
§ (4)-2 缓冲溶液.....	136
表(4)-2 少量强酸或碱使不同溶液 pH 值发生的改变.....	138
表(4)-3 一些常用的缓冲溶液及其 pH 值范围.....	139
表(4)-4 $K_{\text{酸}}$ 为 10^{-5} 的缓冲溶液的缓冲作用.....	140
表(4)-5 0.01N 醋酸缓冲剂的 pH 及 DpH 的改变.....	140
图(4)-1 在0.01N醋酸缓冲剂中逐渐加 HCl 的 pH 及 DpH 值的改变.....	141
§ (4)-3 络合反应在分析化学中的作用.....	145
表(4)-6 一些常见络合物的不稳定常数数值选录.....	147

表(4)-7 銀的简单盐和絡盐溶液对 Ag^+ 沉淀剂的作用	152
§ (4)-4 沉淀过程中的胶体溶液及其沉淀	159
图(4)-2 AgCl 胶束双电层示意	162
图(4)-3 氯化銀的胶束示意图	165
表(4)-8 微量分析中所用的促集剂	171
表(4)-9 其他促集剂及其所促集的元素	172
§ (4)-5 第三組阳离子的分析特性	172
表(4)-10 第三組阳离子的对应元素在周期表中的位置及其各种 氧化态和离子形态	174
表(4)-11 第三組阳离子的几种难溶化合物的溶度积	175
表(4)-12 在清明溶液中加入氨水时被沉淀的离子的元素在周期 表中的位置	176
表(4)-13 一些金屬氫氧化物开始沉淀及沉淀完全的 pH 值	177
图(4)-4 在各种 pH 值时几种氫氧化物的溶解度	178
表(4)-14 第三組阳离子的常見絡合物举例	178
表(4)-15 (a)(b) 第三組阳离子的一些基本分析反应	180
表(4)-16 第三組阳离子的一般分析反应簡表	185
表(4)-17 第三組阳离子的几种特征分析反应	186
§ (4)-6 第一、二、三組阳离子混合溶液的分析步驟	187
表(4)-18 第三組阳离子与第一、二組阳离子的分离	201
表(4)-19 第三組阳离子的系統分析步驟(方案 1)	203
表(4)-20 第三組阳离子的系統分析步驟(方案 2)	204
表(4)-21 第三組阳离子的系統分析步驟(方案 3)	205
表(4)-22 含有几种稀有元素的一、二、三組阳离子的系統分析步驟	208
复习思考題及作业題	210
第五章 阳离子第四、五組的定性分析 (計 4 学时)	214
§ (5)-1 硫化物沉淀分离法的根据	214
图(5)-1 在 H_2S 压力为 1 气压时硫化物的溶解度与 pH 的关系	216
表(5)-1 三、四、五組阳离子硫化物的沉淀条件	217
表(5)-2 第三、四、五組阳离子与各种硫化物的作用	218
§ (5)-2 第四、五組阳离子的分析特性	221
表(5)-3 第四、五組阳离子的对应元素在周期表中的位置及其各种 氧化态和离子形态	223
表(5)-4 第四、五組阳离子的几种难溶盐的溶度积	224
表(5)-5 第四、五組阳离子的一些常見的絡合物举例	227

表(5)-6 第四組阳离子的一些基本分析反应	228
表(5)-7 第五組阳离子的一些基本分析反应	230
表(5)-8 第四組阳离子的基本分析反应簡表	232
表(5)-9 第五組阳离子的基本分析反应簡表	233
表(5)-10 第四、五組阳离子的一些特征反应	234
§ (5)-3 五个組阳离子混合溶液的分析步驟	239
表(5)-11 五个組阳离子混合溶液的分析步驟	242
表(5)-12 氯化物組阳离子的系統分析步驟	245
表(5)-13 第五組阳离子的系統分析步驟(方案 1)	251
表(5)-14 第五組阳离子的系統分析步驟(方案 2)	252
表(5)-15 銅族阳离子的系統分析步驟(方案 1)	253
表(5)-16 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的系統分析(方案 2)	254
表(5)-17 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的分离(方案 3)	255
§ (5)-4 阳离子的三硫代碳酸鉀系統分析步驟簡介	256
表(5)-18 普通阳离子的 K_2CS_3 系統分析步驟	258
§ (5)-5 West 等的普通阳离子系統分析步驟簡介	261
表(5)-19 West 等的阳离子系統分組步驟	262
表(5)-20 碱式苯甲酸鹽組阳离子的系統分析步驟	263
表(5)-21 氟化物組阳离子的系統分析步驟	264
表(5)-22 氫氧化物組阳离子的系統分析步驟	265
表(5)-23 两性組阳离子的系統分析步驟	266
复习思考題及作業題	266
第六章 阴离子的定性分析 (計 2 学时)	269
§ (6)-1 形成阴离子的元素及其在周期表中的位置	271
表(6)-1 常見的阴离子的对应元素在周期表中的位置	272
§ (6)-2 阴离子的分析特性及分析分組	272
表(6)-2 阴离子的几种基本分析反应	274
表(6)-3 典型氧化还原反应中的产物	278
表(6)-4 不共存的阴离子	281
表(6)-5 普通阴离子的分析分組	286
§ (6)-3 阴离子混合溶液的分析	287
表(6)-6 易分解的和揮发性酸的阴离子的檢驗	289
表(6)-7 銀鹽的試驗	290
表(6)-8 鈣-銀鹽的試驗	292

表(6)-9	氧化性阴离子的檢驗	293
表(6)-10	还原性阴离子的檢驗	294
表(6)-11	阴离子初步試驗的綜合	295
表(6)-12	S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 的分离步驟	302
表(6)-13	Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_3^- 的分析步驟	311
表(6)-14	鈣鉍盐組阴离子的系統分析步驟	(插頁)
表(6)-15	銀盐組阴离子的系統分析步驟	(插頁)
表(6)-16	易溶組阴离子的分析步驟	(插頁)
表(6)-17	普通阴离子各組混合溶液的系統分析	(插頁)
复习思考題及作業題		315
第七章 一般无机物質的定性分析 (講 3 学时)		318
§ (7)-1	概論	313
§ (7)-2	初步觀察及試样的准备	320
表(7)-1	常見的有色无机物質	320
表(7)-2	几种矿物在紫外灯照射下所发的螢光	321
§ (7)-3	預測試驗(初步試驗)	322
表(7)-3	簡單物質在空气中加热时的作用	323
表(7)-4	各种元素及其盐类的顏色	326
表(7)-5	熔珠的顏色	326
表(7)-6	普通阳离子氫氧化物的两性及形成螯絡合物的試驗	327
表(7)-7	普通阳离子的 NaOH 和 NH_4OH 試驗結果运用举例	328
表(7)-8	稀硫酸的試驗	330
表(7)-9	普通氫氧化物及盐类的溶解度(水和酸)	(插頁)
表(7)-10	常見金屬的簡單正盐的溶解性	332
表(7)-11	不溶于王水的常見物質	384
§ (7)-4	阳离子分析試液的制备及其分析(包括干扰阴离子的去除)	334
表(7)-12	磷酸根离子存在下第一、二、三組阳离子的系統分析步驟(醋酸緩冲— $FeCl_3$ 法)	337
表(7)-13	磷酸根离子存在下第一、二、三組阳离子的系統分析步驟(不除 PO_4^{3-} 法)	338
表(7)-14	Pb 和 Ag 化合物的鉴定步驟	341
表(7)-15	用 50% K_2CO_3 溶液分解不溶物的分析步驟	342
表(7)-16	用 $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ 熔融不溶物的分析步驟	343

§ (7)-5 阴离子分析試液的制备及其分析	344
表(7)-17 阴离子不溶殘渣的分析步驟	346
§ (7)-6 分析結果的判断	346
§ (7)-7 几种实物的定性分析概述	349
表(7)-18 用途最广和最重要的合金的組成和性質	352
表(7)-19 合金类型的鉴定	353
表(7)-20 几种同类型合金的进一步区别	354
图(7)-1 电圖法的装置及其簡化装置	355
表(7)-21 区别碳酸岩矿的化学方法	355
表(7)-22 碳酸岩的系統分析步驟	356
复习思考題及作业題	359
国际原子量表(1961 年)	359

下册簡目

参考文献(下)

- 第八章 定量化学分析概論 (計 3 学时)
- 第九章 重量分析法 (計 5 学时)
- 第十章 容量分析概論 (計 3 学时)
- 第十一章 中和法 (計 5 学时)
- 第十二章 氧化还原滴定法 (計 7 学时)
- 第十三章 容量沉淀法 (計 1 学时)
- 第十四章 絡合滴定法 (計 4 学时)
- 第十五章 溶剂萃取法及离子交換法分离 (計 4 学时)
- 第十六章 比色分析法 (計 4 学时)
- 第十七章 几种常用仪器分析法簡介及分析化学的发展趋向 (計 4 学时)

第一章 緒 論

分析化学及其目的、作用 and 任务

通过这一节的学习,要了解:什么是分析化学,它的任务和对象,正确理解定性分析与定量分析的关系,了解分析化学在国民經济各部門的发展中和在各种与化学有关的科学的发展中,都是必不可少的,它們是相互要求和相互促进的,作为师范大学的一个基础課,我們应当怎样来学习分析化学。

分析化学是研究化学分析(确定物質的組成)的方法和理論的一种学科。当它的任务只限于确定物質含有什么組分时,叫作定性化学分析;在已知含有什么組分的基础上,进一步确定各种組分的相对含量(通常以百分率来表示)的任务,叫作定量化学分析。在作定量測定之前,如果不了解試样的定性組成,就不能正确拟定分析步驟和選擇測定方法及实验条件,因此,定性分析是定量分析的基础,通常是在定量測定之前进行。但在定量分析进行的过程中,为了檢查反应进行的情况,也时常用到定性鉴定。应当指出,質与量之間是不能截然分开的,檢查某种組分的有或无,就已經有量的观念存在,而确定什么是主要組分,什么是杂质,这就要求定性分析同时具有“半定量”的性质;定量分析的容量滴定法(見第十章和其他各章)就是一个由量变到質变的过程。

化学分析的对象有“无机物”(无机酸、碱、盐;金屬及合金,

矿物、矿石等等)和“有机物”两大类。两类物质的分析各有其显著不同的特点(例如无机物的分析基本上是离子或元素的分析,而有机物的定性分析主要是官能团的确定),因此分析化学又可分为无机化学分析和有机化学分析两大类。我們所要学习的是无机化学分析。

分析化学是一门具有巨大实用意义的科学,是認識自然界不可缺少的工具。首先应该指出它在化学本身发展中的作用,例如,元素原子量的测定,化学当量的测量,各种化合物化学式的确立,以及各种化学过程的研究等等,都有賴于分析化学。其它自然科学,如矿物学、地質学、冶金学、农业化学、医学、药理学、生理学、物理学等等,只要涉及到化学现象,就常需要分析化学来解决某些問題,因此分析化学对它們的发展也起着很重要的作用。

在国民經济的大发展中,分析化学更具有突出的作用。例如,在矿产资源的勘探中,只有运用分析方法,正确而又准确地确定采集的矿样的化学組成及其含量,才能計算矿床的儲量和工业价值,作为开采和建厂的依据。因此,如果把地質勘探說成是国民經济建設的尖兵,那么把分析化学叫做这个尖兵的眼睛,也是很恰当的。在与化学有关的各种企业工厂中,从原料进厂、生产过程中生产条件的控制,直到半成品的檢驗以及成品出廠的檢驗,每一步都离不开分析化学。只有依靠对原料、半成品、成品以及所謂“廢料”等的化学分析,才能更合理、更經济地进行生产,从而提高生产效率和产品质量并降低产品的成本。如果分析任务不能及时完成,或完成的不好,就会使生产陷于盲目和被动。为了发展农业生产,提高产量和改良品种,就必须进行植物、土壤、肥料的分析,以便合理施肥。

在高等学校中, 学习分析化学的目的, 不仅仅是为了掌握各种物质的分析方法和技術, 而主要的还在于获得正确的科学研究方法, 和进一步培养辯証唯物主义世界观。学习分析化学是以实验为中心, 以普通化学中所學的基本定律和原理, 以及若干元素和无机化合物的性质为基础, 結合分析化学的特点, 发展为分析化学的基础理論, 用来指导分析化学实验。通过分析化学实验, 对这些理論可以得到更清晰和深刻的理解, 反过来可以为提高分析实验技术, 改进分析方法甚至創造新的分析方法打下一定的基础。通过分析化学的学习最能体会理論和实践的一致性。分析化学实验, 特别是化学反应的研究, 不仅能够增加对元素及其化合物性质的了解, 对于培养化学科学的独立思考能力和精密地进行实验操作的能力, 也有很大的作用。

根据“培养中等学校化学教师”的目标, 开设基础分析化学课程的目的和要求如下:

1. 在无机化学的基础上, 学习并掌握无机物质“化学分析法”的基础理論、基本知識和基本实验技术, 为学习其他化学課程、科学研究和一般分析工作打下比較良好的基础。

2. 无机化学中所学习的基础理論和无机物的性质, 通过的分析化学学习中的运用, 得到进一步的巩固和提高。

3. 培养学生的正确学习方法、独立工作能力和辯証唯物主义世界观。

为了达到上述的目的要求, 課程的内容規定为:

1. 无机物质化学分析法的基础理論和基本操作技术。
2. 組分离与分別分析相結合的系統定性分析法。
3. 典型的定量化学分析法及分离法。
4. 比色法及光电比色法。

5. 其他物理和物理化学分析法的简单概括介紹。

§(1)-2 分析化学发展簡史

学习本节的目的不在于掌握若干具体的史料，而是要用历史唯物和辩证唯物的观点来了解：分析化学发展史是劳动人民与自然作斗争的历史的一个组成部分，它的发展过程与社会生产力的发展过程紧密地联系着；了解在各个不同历史阶段〔化学史大綱，文献 82，第 5 期(1960)〕中，分析化学的特点以及分析化学的发展规律。通过十月社会主义革命后，苏联分析化学的发达和新中国成立后我国分析化学的大发展，进一步体会社会主义社会制度的优越性。

一、概述

化学分析的个别分析方法从远古时代就有了，那时就已经善于分析药制品、金属、矿石和矿物。但是分析化学开始形成为一门科学要晚得多。它的发展是和生产力的发展紧密地联系着的。

化学分析方法首先是矿石、矿物和一些人造品的定性分析。定量分析方法只是在以后才发展的。定量分析最初是以确定金和銀的含量和純度的所謂“試金技术”为目的的。随着改进，定量分析也用于盐、碱、酸和有机物质的成分的測定。由于生产力的增长，分析用于发展化学工业、冶金工业和采矿工业各部门的化学控制。目前由于科学和技术各种领域的发展，化学分析的方法应用于确定超純的金属和非金属以及由它們制成的物质中的超微量杂质。用现代的分析方法能够很准确地用极少量(由 10^{-6} 至 10^{-12} 克)試料和极小体积(由 10^{-3} 至 10^{-6} ml) 的溶液进

行分析。

許多科学工作者的劳动在分析化学的发展中起着一定的作用，他們集中了广大劳动人民的智慧，对許多資料进行了試驗、分析和概括使分析化学在方法上和理論上不断得到发展。在这种意义上，可以认为定性分析的奠基人是英国化学家和物理学家 R. 波意尔(1627—1691)；由这时起，分析化学已經不再是药方式的技术，而开始形成为一門科学的科目了。定量分析的奠基者是俄罗斯学者 B. 罗蒙諾索夫(1711—1765)。目前还在广泛应用的定性分析硫化氢系統是德国学者 K. R. 富里森尼烏斯(1818—1897)首創的；它在 1862 年創辦了第一个分析化学杂志——*Zeitschrift für analytische Chemie*。法国学者 盖·呂薩克(1778—1850)第一个应用了容量分析法。

19 世紀初英国学者道尔頓(1766—1844)的原子学說引入化学后，有了精确測定原子量的要求；19 世紀后半期，門捷列夫周期律的发现和布特列洛夫的有机化学結構理論，建立了化学分析方法的理論基础。

19 世紀末和 20 世紀初，物理化学的蓬勃发展，不仅丰富了分析化学的理論，預見反应进行的方向、創造反应进行的有利条件，还对分析化学提供了許多新的实验方法，这类方法目前在工厂和科学研究的实验室中得到了广泛的应用。

原子核能的应用，对社会生产各方面产生了巨大的影响，分析化学也随着发生了巨大的变化。現代工艺对分析方法的快速性、灵敏度和可靠性提出了更高的要求，虽然各种科学与技术的发展也提供了分析化学发展的条件，分析化学也确实得到了很大的发展，但总的說来，还是赶不上生产发展的需要。可見摆在分析工作者面前的任务是非常艰巨的，而且又是必要的。

按照不同历史阶段來說,分析化学发展的特点如下:

1. 古代(原始社会、奴隶社会、封建社会)——主要是药方式的个别分析方法。

2. 近代(资本主义社会, 13 世紀中叶至 19 世紀末)——逐渐形成系统的科学科目。

3. 现代(19 世紀末叶起)——随着物理化学理論的发展,使以前带有相当經驗性特征的分析方法有了理論基础,分析化学在理論指导下,能預見反应方向,控制并創造有利的反应条件,发展了許多新的分析方法。〔文献 82, 第 9 期(1958), 现代分析化学的成就問題〕。

4. 苏联十月社会主义革命, 为科学在苏联的发展开辟了新紀元, 在那里分析化学发展的速度和規模超过了资本主义国家(文献上发表的論文是見証之一), 充分显示了社会主义制度的优越性。〔文献 85, 第四卷, 第三期(1958), 四十年来(苏联)分析化学之成就〕。

我国在解放后, 在党的英明领导下, 发憤图强, 自力更生, 广大劳动群众发挥了冲天的干劲, 分析化学与其他各种科学和工农业一样, 获得了飞跃的发展, 基本上扭轉了过去一穷二白的凄慘面貌。充分証明了党的总路綫、大跃进、人民公社三面紅旗的偉大胜利和各种方针政策的正确性。但是由于过去的基础过于薄弱, 今后还需要我們努力不懈地艰苦奋斗, 以获得更大的发展。〔文献 82, 第 11 期(1959), 十年来我国分析化学的进展〕。

二、史料摘記

我国古代劳动人民, 由于掌握了許多生产技术, 同时也就对分析化学知識的积累有了很大的貢獻。他們在原始公社时期就掌握了很好的制造陶器的技术, 公元好几百年前就有了冶煉青銅的技术。那时的“周礼考工

記”一书中就載有“按温度高低、色象变化”的經驗来鉴定物質的方法，其原理与現代“吹管試驗”和“玻璃管灼燒試驗”相同。在春秋战国时代就已經有了煉鉄技术。由于封建統治階級幻想“点石成金”和制备“长生不死”之藥，使化学走入歧途，“煉丹术”和“煉金术”盛极一时。煉金术时代會流傳了许多分析实验，我国汉末二世紀人魏伯阳的“參同契”是有关“煉金术”的名著中最早的，煉丹术在当时对于医药化学的发展也起过一定的促进作用。后来直到封建社会末期，冶炼技术更为进步，化学工艺进一步发展，这就逐渐积累了很多分析物質的方法。分析物質所根据的物質性質相当广泛，其中包括：顏色、气味、形状、光澤、透明度、螢光、硬度、声音、磁性、溶解性、潮解性、毒性等等物理性質，以及許多化学性質。其中有些方法，現在还有一定的实用意义，例如上述周礼考工記中的方法；鉴定胆矾（硫酸銅）利用鉄能取代銅的反应；用“热熔錢条法”（在热鉄上划錢）鉴定雄黃（砷的硫化物）；利用胡粉（鉛粉）与雄黃生黑色硫化鉛的反应以鉴定胡粉（現代“粉末研磨法”）；利用試金石（黑色小石）条痕法以及硬度、听声等以鉴定金的成色等等。在我国古代遗留下来的古籍中有很多記載。例如，道藏的“金石簿五九數訣”一书（可能是7世紀中叶唐人著），記載了許多鉴别物質的方法；特别是明代李时珍著的“本草綱目”中，汇集了自公元1世紀至16世紀約1500年的有关医药的資料，其中包括很多种矿物、岩石、地質以及有关分析的知識（文献77, 78】。可恨由于封建統治階級的长期压制与摧殘（例如，汉代以“砍腿法”禁止人民煉鉄鑄器，唐代禁开銀矿等等），使得我国萌芽的科学橫遭扼杀，在現代和近代都未能得到应有的发展。

阿基米德（公元前287—212年）首借測定金冠的比重来确定其为純金或金銀合金；古埃及借測定比重以控制錢币的質量，二千多年前蒲林奈會利用浸有五倍子溶液的“紙草”来鉴定醋中的鉄（变暗藍或黑色），古希腊和羅馬利用紅酒的褪色檢出天然水中的碱質。

所謂“試金技术”，其實最初在于測定金和銀的純度。在煉金术时代（世紀初至16世紀末）會广泛应用測定貴金屬的方法。定量分析以試金技术的形式发展，与商品經濟的发展有直接关系，尤其是到了資本主义时代，金和銀已成了通行的貨幣，这种方法得到了高度的发展。

到了17世紀中叶，化学、医学，特别是化学生产（染色、鞣革、天然染

料、盐和其他化学工业基础产品的生产)开始普遍发展,要求研究溶液的性質,并要求新的分析方法。这时波义尔第一个运用了近代意义的“化学分析”和“化学元素”等术语,他认为化学的使命在于测定物质的組成。他将当时已知的定性化学反应加以系统化,并发现了許多在溶液中进行的所謂“湿法”的新反应,例如:檢驗氯化物、硫酸盐、氨、酸和碱(用石蕊指示剂)的反应等,从而奠定了定性分析的基础。“波义尔把化学确立为科学”(恩格斯:自然辯証法, P, 150, 人民教育出版社, 1960)。从这时起,分析化学得到了发展,已經不再是药方式的技术,而开始形成为一門科学的科目了。从17世紀中叶到18世紀中叶,可以叫作化学的分析时代,因为在这个时期,分析化学在整个化学领域中得到了优先的发展。

18世紀中叶,罗蒙諾索夫第一个在进行化学研究时应用了重量分析方法,从而发现了物質質量不灭定律。

系統地应用天平来研究物質的化学組成是由法国化学家拉瓦西(1743—1794)的工作开始的。1744年它应用了显微镜来进行化学研究,它的工作被T. E. 洛維茨(1757—1804)进一步发展为“显微結晶分析法”。洛維茨发现了吸附現象,后来被M. C. 蒂維特(1872—1919)利用来分离有机物質。

瑞典学者T. O. 柏格曼(1735—1784)創立了基于我們現在还保留的原理的定性系統分析步驟。它改进了“干法”分析(应用了吹管)。

法国学者L. J. 邓納尔(1777—1857)是首先应用一般系統分析步驟者之一。它出版了分析化学书,在其中討論了基于根据金屬硫化物的性質将阳离子分开的系統分析步驟。

德国化学家K. R. 富里森尼烏斯改进了系統分析步驟,它写了定性和定量分析的基本指南。1862年他創辦了第一套分析化学杂志——*Zeitschrift für analytische Chemie*。

19世紀的初叶,法国学者給·呂薩克(1778—1850)首先在定量測定中应用了滴定法,即建立了容量分析法。它十分精确地測定了銀和氯的当量。

这时由于道尔頓的原子学說的出現,有了精确測定原子量的要求,同时化学分析的方法不断地发展和改进,出現了一些新的方法,不仅用来确定复杂物質的組成,也发现新的元素并測定它們的原子量。瑞典化学家

白則里烏斯(1779—1848)发现了元素: 鉍、硒、釷和鈦; 并测定了 50 种元素的原子量。它創立了后来被德国化学家李比胥(1803—1873)改进的有机化合物元素分析的特有方法。

法国学者普魯氏頓(1755—1826)曾测定了許多金屬化合物的組成并归結出在分析化学中具有很大意义的定組成定律。

除了純化学的分析方法发展和改进外, 也曾应用了物理的和物理—化学的分析方法: 例如: 德国的化学家 R. B. 本生(1811—1899)和物理理論家 H. R. 吉尔霍夫(1824—1887)在 1844 年奠定了光譜分析法, 此法对鉴定和测定极少量化学元素及其化合物具有重大的意义。借助于光譜分析, 它們发现了鉀和鈉。后来又用此法发现了鈣、鎂和其他化学元素。

1903 年, 俄罗斯学者 M. C. 茨威特(1872—1916)利用物質在固体表面上的不同吸附性創立了色层分析法, 此法在目前已在科学和技术的各个領域內获得了广泛的应用, 但它曾在文献中一直埋沒了 30 年未得重視。此例可說明一种科学的发生和发展固然是与生产紧密联系着, 但也各有其独特的內在因素。

H. C. 庫尔納柯夫(1860—1941)創立了基于研究被分析体系的組成与其物理性质之間关系的物理化学分析法。用这种方法有可能不經過預先将各組分分离, 而确定复杂物質的性质和組成。

1861 年布特列洛夫的有机化合物結構理論的发生和发展, 要求有机化合物的更現代化的合成方法和分析方法, 这就为分析化学的一个新部門(用有机試剂作无机物分析)的发展提供了有利的条件。M. A. 依林斯基(1856—1941)首先采用 α -亚硝基- β -萘酚鉴定鉍, Л. A. 秋加耶夫(1873—1922)首先采用丁二酮肟(二乙酰肟)来鉴定鎳, 这两种試法目前还在广泛应用。

1869 年 A. M. 門捷列夫(1834—1907)发现了元素周期律, 对于分析化学的发展具有巨大的意义(周期律对于化学所有部門、物理及其他自然科学的发展都有很大影响)。門捷列夫的工作为分析化学的理論奠定了穩固的基础。由那时起, 分析化学成为化学科学的一个独立分枝。

下列一些发现, 也都对分析化学理論的发展有很大的影响: И. H. 別凱托夫(1827—1911)发现在化学反应时有平衡存在; 挪威学者 K. M. 古尔德柏格(1836—1902)和 P. 瓦格(1833—1900)通过研究化学平衡的条件: 归