

叶锡模 等编

FENXI

分析化学

HUAXUE



浙江大学出版社

分 析 化 学

(第二版)

叶锡模 等编

浙江大学出版社

(浙)新登字 10 号

内 容 提 要

全书共分 15 章,着重介绍酸碱滴定法,沉淀滴定法,氧化还原滴定法,配位滴定法,电位分析法和比色分析法。

对于气相色谱法,原子吸收分光光度法,极谱分析法和重量分析法只作简单介绍。

定性分析部分仅对农林牧业常见的阳离子和阴离子的分离、鉴定作简明介绍。

本书采用国家法定计量单位,用“物质的量”及其单位摩尔来处理化学反应中物质间量的关系。

本书可作为高等农林牧院校各专业的分析化学教材,也可作为函授大学,电视大学有关专业的参考书。

分 析 化 学

(第二版)

叶锡模 等编

责任编辑 徐宝澍

*

浙江大学出版社出版发行
浙江省煤田地质局制图印刷厂
浙江省新华书店经销

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.875 字数 273 000

1993 年 3 月第 2 版 1994 年 7 月第 2 次印刷

印数 17001—20000

ISBN 7-308-00157-1/O·032 定价:6.50 元

第一版前言

本书为高等农林牧院校教学需要而编写,可作为高等农林牧院校各专业的分析化学教材。

鉴于各校学时数不甚一致,教学要求亦有所差异,书中对定性分析、气相色谱法、原子吸收分光光度法、极谱分析法、重量分析法和定量分析的分离方法等章,标以“*”号,可作为选学内容。

本书按 82 学时编写(包括实验部分内容),其中课堂讲授 34 学时,实验教学 48 学时。另编写《分析化学实验》与本教材配套使用。

本书与叶锡模等编的《普通化学》(浙江大学出版社出版)配套使用。为压缩篇幅起见,书中所涉有关基本知识、基本原理,凡在《普通化学》教材中已阐明者,本书不再重述。

本教材由叶锡模担任主编,叶立扬、吴日明、辛洪礼、章纪荣、顾德昭、黄万信、郑海龙担任副主编。参加本书编写工作的有:杨少明(天津农学院)编写第一章,班景昭(河北农业技术师范学院)编写第二章,李连志(安徽农业技术师范学院)编写第三章,张鹤航(天津农学院)编写第四章,毛富春(西北林学院)编写第五章,张起科(河北农大邯郸分校)编写第六章,郭学申(郑州畜牧兽医专科学校)编写第七章,晨晖(内蒙古林学院)编写第八章,孙碧瑶(莱阳农学院)编写第九章,吴日明(浙江林学院)编写第十章,辛洪礼(莱阳农学院)编写第十一章,章纪荣(上海农学院)编写第十二章,黄万信(仲恺农技学院)编写第十三章,顾德昭(南京化工学院)编写第十四章,郑海龙(浙江农业大学)编写第十五章,叶立扬(浙江农业大学)编写第十六章。全书最后由叶锡模修改、定稿。

本书承蒙浙江农业大学何增耀教授热心指导和审阅,在此,编者深致谢意。

由于编者水平有限,加上编写时间仓促,书中不妥甚至错误之处,敬希广大师生批评指正。

编 者

1987年9月于杭州

第二版前言

《分析化学》与《分析化学实验》两书在内容安排上,前者以基本原理为主,后者以实验方法及基本操作技术为主。为避免两书过多的重复,对《分析化学》第二版内容稍加调整,并删去“分析天平”一章,将有关内容编入《分析化学实验》中。

本书由叶锡模(浙江农业大学)担任主编,吴日明、章纪荣、顾德昭、黄万信(仲恺农技学院)、张鹤航、李迈稳、陈志强、逢忠孔、郑海龙、贾之慎、张起科担任副主编。参加本书编写工作的有:曲宝涵(莱阳农学院)编写第一章,章纪荣(上海农学院)编写第二、十一章,张鹤航(天津农学院)编写第三章,李迈稳(佛山农牧高等专科学校)编写第四章,张起科(河北农大邯郸分校)编写第五章,叶荫(浙江省卫生防疫站)编写第六章,吴日明(浙江林学院)编写第七章,陈志强(湛江农业专科学校)编写第八章,逢忠孔(莱阳农学院)编写第九章,刘惠民(内蒙古林学院)编写第十章,陈海德(仲恺农技学院)编写第十二章,顾德昭(南京化工学院)编写第十三章,郑海龙(浙江农业大学)编写第十四章,贾之慎(浙江农业大学)编写第十五章。全书最后由叶锡模修改、定稿。

本书承蒙夏宏魁(安徽农学院)、叶立扬(浙江农业大学)、杨少明(天津农学院)、俞哲洽(延边农学院)等先生热心审阅,在此深致谢意。

限于编者水平,书中不妥甚至错误之处,在所难免,敬请广大师生批评指正。

编 者

1992年4月于杭州

目 录

第一章 分析化学概论

§ 1-1 分析化学的任务和方法	1
§ 1-2 定量分析的一般程序	5
§ 1-3 分析反应	6
习题一	8

第二章 定性分析*

§ 2-1 定性分析反应和进行定性分析的方法	9
§ 2-2 物质的一般分析步骤	13
§ 2-3 阳离子分析	17
§ 2-4 阴离子分析	32
习题二	43

第三章 定量分析的误差

§ 3-1 准确度与精密度	45
§ 3-2 提高分析结果准确度的方法	52
§ 3-3 可疑值的舍弃和保留	54
§ 3-4 有效数字和运算规则	57
习题三	61

第四章 重量分析法*

§ 4-1 重量分析法概述	64
§ 4-2 重量分析对沉淀的要求	65
§ 4-3 沉淀的形成和沉淀的纯度	67
§ 4-4 沉淀条件的选择	71
§ 4-5 重量分析的有关计算	73

§ 4-6	重量分析的误差	75
	习题四	76
第五章 滴定分析		
§ 5-1	滴定分析概述	78
§ 5-2	滴定分析的标准溶液	80
§ 5-3	滴定分析的误差	83
§ 5-4	滴定分析法的有关计算	84
	习题五	87
第六章 酸碱滴定法		
§ 6-1	水溶液中的酸碱平衡	89
§ 6-2	酸碱指示剂	107
§ 6-3	滴定曲线和指示剂的选择	113
§ 6-4	酸碱滴定法的应用和计算示例	128
	习题六	132
第七章 配位滴定法		
§ 7-1	配位滴定法概述	135
§ 7-2	EDTA 的性质及其配合物	137
§ 7-3	配合物在溶液中的离解平衡	139
§ 7-4	EDTA 滴定法原理	148
§ 7-5	金属离子指示剂	155
§ 7-6	提高配位滴定选择性的方法	160
§ 7-7	配位滴定法的应用示例	162
	习题七	164
第八章 氧化还原滴定法		
§ 8-1	氧化还原滴定法概述	166
§ 8-2	氧化还原滴定曲线	173
§ 8-3	高锰酸钾法	179
§ 8-4	重铬酸钾法	183

§ 8-5 碘量法	185
习题八	191
第九章 沉淀滴定法	
§ 9-1 沉淀滴定法概述	193
§ 9-2 沉淀滴定法及滴定曲线	194
§ 9-3 银量法滴定终点的确定	196
§ 9-4 硝酸银和硫氰酸铵溶液的配制和标定	202
§ 9-5 沉淀滴定法的计算示例	203
习题九	204
第十章 吸光光度法	
§ 10-1 吸光光度法概述	207
§ 10-2 吸光光度法的基本原理	208
§ 10-3 光吸收的基本定律	210
§ 10-4 吸光光度法的仪器部件	215
§ 10-5 显色反应和显色条件的选择	223
§ 10-6 吸光光度法的误差及测量条件的选择	226
§ 10-7 吸光光度法的应用	229
习题十	232
第十一章 电位分析法	
§ 11-1 电位分析法的基本原理	235
§ 11-2 电位法测定溶液的 pH 值	239
§ 11-3 离子选择性电极	246
§ 11-4 电位滴定法	250
习题十一	255
第十二章 气相色谱法	
§ 12-1 色谱法概述	258
§ 12-2 气相色谱基本原理	259
§ 12-3 气相色谱定性分析	264

§ 12-4 气相色谱定量分析	266
习题十二	271
第十三章 原子吸收分光光度法*	
§ 13-1 基本原理	273
§ 13-2 定量分析方法和灵敏度	277
§ 13-3 原子吸收分光光度法的应用	280
习题十三	280
第十四章 极谱分析法*	
§ 14-1 极谱分析的基本原理	282
§ 14-2 极谱定性定量分析	287
习题十四	292
第十五章 定量分析的分离方法*	
§ 15-1 沉淀分离法	294
§ 15-2 萃取分离法	296
§ 15-3 离子交换分离法	300
习题十五	303
附录 1 阳离子系统分析法	304
附录 2 弱酸、弱碱在水中的离解常数(25℃)	311
附录 3 溶度积常数(25℃)	315
附录 4 标准电极电位表(298.15K)	317
附录 5 部分氧化还原电对的条件电位($E^{0'}$)表	320
附录 6 EDTA 螯合物的 $\lg K_f$ (25℃, $I = 0.1$)	323
附录 7 化合物式量表	324
附录 8 指数加减法表	329
附录 9 四位对数表	332

第一章 分析化学概论

§ 1-1 分析化学的任务和方法

一、分析化学的任务

分析化学是研究物质组成的分析方法及有关理论的一门学科,是化学学科的一个重要分支。它主要由定性分析和定量分析两部分组成。

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成,对于有机物还需要确定其官能团及分子结构;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,首先必须了解待测物质的来源及可能组成,然后才能根据测定要求,选择适当的定量分析方法。在学习定量分析时,要在掌握定性分析的基础知识和基本技能以后,才能正确理解和掌握定量分析的方法。定性分析和定量分析,两者是紧密联系的。

分析化学也是研究物质及其变化的最重要的方法之一,它不仅对化学学科本身的发展起着十分重要的作用,而且对国民经济各部门、各种科学研究以及有关科学的发展,都起着巨大的推动作用。

在工业方面,钢铁、有色金属和稀有金属的冶炼、石油化工、精细化工以及其他化学工业等部门,无论是原材料、中间产品以及出厂成品的质量检验,生产过程的控制和管理,技术改造和技术革

新,都需要应用分析化学,因而分析化学常被人们称为工业生产的“眼睛”。

在农、林、牧业方面,如作物生长过程的研究,土壤肥力的测定,灌水质量的评价,病虫害的防治和农药残毒的测定,肥料、农药、饲料和农产品品质的鉴定以及禽、畜的科学饲养和临床诊断等,都要借助于分析化学。

在科学研究方面,几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,科学工作者就要运用分析手段去获取各种分析数据,通过这些数据的处理和分析,得出科学的推断和结论,并为从理论上说明或发现新的理论提供依据。

近年来,环境污染已成为全人类面临的一个严重挑战,环境保护问题已经引起人们的普遍重视。在环境污染监测,污染机理的研究,三废(废气、废液、废渣)的治理和综合利用等方面,分析化学正在发挥着愈来愈重要的作用。

总之,分析化学在进行社会主义建设的过程中,占有极其重要的地位。

二、分析化学的方法

分析化学包括的范围非常广泛,按照分析任务、分析对象、试样用量及操作规模、测定原理等的不同,分析方法可大致归纳如下:

1. 根据分析任务的不同,分析化学可分为结构分析、定性分析和定量分析三种。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构,通常用于有机物质的分析;定性分析的任务是鉴定物质的化学成分;定量分析的任务是测定有关组分的含量。

2. 根据分析对象的不同,分析化学分为无机分析和有机分析两种。在无机分析中,由于组成无机物的元素多种多样,因此通常要求鉴定试样是由哪些元素、原子、离子或化合物所组成,各种组分的含量是多少;在有机分析中,由于有机物的结构非常复杂,这

不仅要求鉴定组成元素,而且还要进行官能团分析和结构分析,藉以确定物质的构型。

3. 根据试样的用量及操作规模的大小不同,通常分为常量、半微量、微量和超微量等四种分析方法,如表1-1所示。

表1-1 常量、半微量、微量和超微量分析的区别

		常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
试样 用量	定性	0.1~1g	0.01~0.1g	$10^{-6} \sim 10^{-2}g$	$< 10^{-6}g$
	定量	0.1~1g	0.01~0.1g	$10^{-3} \sim 10^{-2}g$	$< 10^{-4} \sim 10^{-3}g$
检出离 子的量	定性	$> 10^{-6}g$	$10^{-6} \sim 10^{-8}g$	$10^{-6} \sim 10^{-9}g$	$10^{-9} \sim 10^{-14}g$
	定量	$> 10^{-4}g$	$10^{-4} \sim 10^{-6}g$	$10^{-8}g$	$10^{-7}g$
所用仪器 和操作		锥形瓶、试管。用漏斗和滤纸分离沉淀。	离心管、点滴板。用离心机分离沉淀。	点滴板、显微镜等。采用显微结晶法和点滴法。	使用特殊仪器和复杂操作技术,如质谱仪等。

4. 根据测定原理不同,可把所有的分析方法分为化学分析法和仪器分析法两种。

以物质的化学反应为基础的分析方法,称为化学分析法。按其操作方法不同,化学分析法主要分为重量分析法和滴定分析法(也称容量分析法)两种。重量分析法是通过化学反应及一系列操作步骤,使待测组分分离出来或转化为另一种化合物,通过称量而求得待测组分的百分含量。滴定分析法是在试样溶液中,滴加一种已知准确浓度的试剂溶液(通常称为标准溶液),直至所加试剂与待测物质完全反应为止,根据所加试剂的体积和浓度,求出组分的百分含量。按照标准溶液和待测物质反应的类型不同,滴定分析又分为酸碱滴定法(也称中和法)、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和配位滴定法等四种类型。与重量分析法相比,滴定分析法操作简便、快速,

所用仪器设备简单,测定结果的准确度能满足大多数分析的要求,因而在分析工作中应用极为普遍,在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

仪器分析是以物质的物理性质(如沸点、熔点、凝固点、折光率、旋光度、颜色强度等)和物理化学性质为基础的分析方法。利用物质的光学性质进行的仪器分析,称为光学分析法。它主要有折光分析法、旋光分析法、吸光分析法、荧光分析法、火焰光度法、紫外分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱法、核磁共振光谱法、质谱分析法等。利用物质的电化学性质进行的仪器分析,称为电化学分析法,有电位滴定法、电导滴定法、极谱分析法等。利用物质吸附性质的不同而进行分离测定的方法,称为色谱分析法,主要有薄层分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、离子交换色谱法等。利用物质的热化学性质进行的仪器分析,称为热量分析法,有热量滴定法、热差分析法等。利用放射性同位素的性质来进行的仪器分析,称为放射分析法,有同位素稀释法、放射滴定法、活化分析法等。

近年来,由于近代物理学、电子学、数学、生物化学等学科的迅速发展,以及激光、电子计算机等新技术的开发应用,使仪器分析不断得到革新和进展。在不断发展各种新的分析仪器的同时,又开拓了多种不同仪器联合使用的联机分析方法,如色谱—库仑联用、色谱—质谱—计算机联用等。这些新的分析手段的应用,使分析工作逐步从宏观到微观,从静态向动态分析发展。当代分析化学正朝着仪器化、自动化、电子计算机化和遥测等方向发展。

同化学分析法相比,仪器分析灵敏、准确、快速,其优越性是很突出的。但仪器价格一般昂贵,操作费用和维修费用均较高,而且要求的环境条件也较苛刻(如要求恒温、恒湿、防震等),一般不适用于野外作业,因而其应用尚有一定的局限性。还须指出,仪器分析是在化学分析基础上进行的,如试样的预处理(溶解、富集、干扰物质的分离等),标准纯品的制备和确定等,都是化学分析方法的基

本步骤。在进行复杂物质的分析时，往往需要化学分析的配合；在建立新的分析方法过程中，也需要化学分析的基础理论的指导。因此，化学分析法和仪器分析法是相辅相成，互相补充的。

§ 1-2 定量分析的一般程序

定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。要完成一项定量分析工作，一般包括以下程序：

一、取 样

从大量的待测物料中抽出极小部分作为分析的试样的过程，称为试样的采集或采样。采集的样品必须具有代表性。否则，无论分析进行得如何准确也毫无意义。试样具有代表性，采样方法很重要。对气体和液体试样，大多是均匀的，比较容易采样；对不均匀的固体物料，首先应选取合理的采样点，其次对试样进行粉碎、过筛、混匀和缩分（如四分法）等过程，使试样具有代表性，达到定量分析的要求。所谓四分法，即把粉碎后的试样放在钢板或光面纸上，四面翻动，使其充分混匀，然后摊成台锥形，尖端稍加削平，通过顶部中心分为十字形四等分，弃去对角线两部分，如此缩分，直至所需量为止。

二、试样的分解

定量化学分析属于湿法分析，需将试样进行分解制成溶液，然后进行分析测定。根据被分解试样的性质不同，常采用不同的分解方法。一般最常用的有酸溶法、碱溶法和熔融法等，如石灰石试样可用银坩埚（或石墨坩埚）熔融、酸溶解制成溶液。

三、测 定

根据被测组分的性质、含量及对分析结果准确度的要求，选择合适的定量化学分析方法或仪器分析方法进行测定。分析工作者应充分了解各种分析方法的灵敏度、选择性和适用范围等有关内

容,选择正确的分析方法。

对被测物中其它组分的干扰,应设法消除。消除干扰常用的方法有两种,一种是掩蔽法,如沉淀掩蔽法、配位掩蔽法和氧化还原掩蔽法。另一种是分离法,如沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法、挥发和蒸馏分离法等。

四、分析结果的计算

根据被测试样的质量、测量所得数据、分析过程中有关反应的计量关系,可计算试样中各被测组分的含量。

分析结果通常以被测组分实际存在形式的含量来表示。如果被测组分的实际存在形式不清楚,则分析结果最好以氧化物或元素形式来表示。如水泥生产过程中的原材料,生料和熟料都是以氧化物形式(如 SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , SO_3 等)来表示。有机分析常以元素(如 C, O, H, N, S, Cl 等)来表示。电解质溶液常以离子存在形式来表示。

被测组分含量的表示方法,根据试样系固体、液体、气体的不同,常采用不同的表示方法。一般而言,常常采用相对百分含量来表示,如:质量百分数 $\%(m/m)$, 体积百分数 $\%(V/V)$, 质量体积百分数 $\%(m/V)$ 。当被测组分含量非常低时,还可用 ppm, ppb 或 ppt 来表示。1ppm, 1ppb 或 1ppt 分别表示 10^6 , 10^9 或 10^{12} 份重的试样中含有 1 份重的被测组分。

§ 1-3 分析反应

在一定反应条件下,能使试样组分转化成为具有某种特殊状态或颜色的产物,从而得以鉴定,或从生成物的量的多少、颜色的深浅和反应试剂的用量等藉以定量的化学反应,称为分析反应。在定性分析和定量分析中,能利用的分析反应必须具有一定的灵敏性、特效性和选择性。

一、分析反应的灵敏性

分析反应的灵敏性是指利用该反应检出被检物质的灵敏程度。如某一反应能用来检出含量极少的物质,则可认为这一分析反应灵敏性很高。灵敏性通常用检出限量和最低检出浓度(限界稀度)表示。

检出限量又叫最低检出量,是指在一定条件下,利用某反应可以检出的离子的最小量,单位为微克(γ 或 μg),符号为 m 。 m 越小,反应越灵敏。例如用生成 AgCl 的反应鉴定 Cl^- ,操作时试液中 Cl^- 不能少于 $0.05\mu\text{g}$,再少就看不到白色混浊。故此法的检出限量 m 为 $0.05\mu\text{g}$ 。

最低检出浓度是指在一定条件下待检离子能得到肯定反应的最低浓度,用 ppm 或 $1:G$ 表示($1:G$ 表示1份质量的离子溶于 G 份质量的溶剂中)。例如用 CrO_4^{2-} 鉴定 Pb^{2+} 时,将 Pb^{2+} 试液稀释到 $1:200\,000$,取 0.03ml 稀释液,加入 K_2CrO_4 时还能勉强看到黄色混浊,试液量少于 0.03ml 或再加稀释,就看不到混浊,所以这个反应的最低检出浓度是 $1:200\,000$,用 ppm 表示时为 5ppm ($1:200\,000 = x:10^6$, $x = 5$)。

把最低检出浓度换算为检出限量时,因为溶液很稀, 1ml 相当于 1g ,故 $1:200\,000 = m:0.03$, $m = 0.15\mu\text{g}$ 。

最低检出浓度越小(G 越大或 ppm 越小),检出限量越低,反应的灵敏度越高。半微量定性分析中,鉴定反应的最低检出浓度不能大于 1000ppm ,检出限量应小于 $50\mu\text{g}$ 。

鉴定反应的灵敏度应同时用最低检出浓度和检出限量来表示。

二、分析反应的选择性和特效性

被测溶液往往是含有多种离子的溶液,在大多数情况下,加入的试剂不仅能与一种离子起反应,而且能与多种离子起反应,生成具有相似性质的生成物,从而影响被测离子的鉴定,因此分析反应