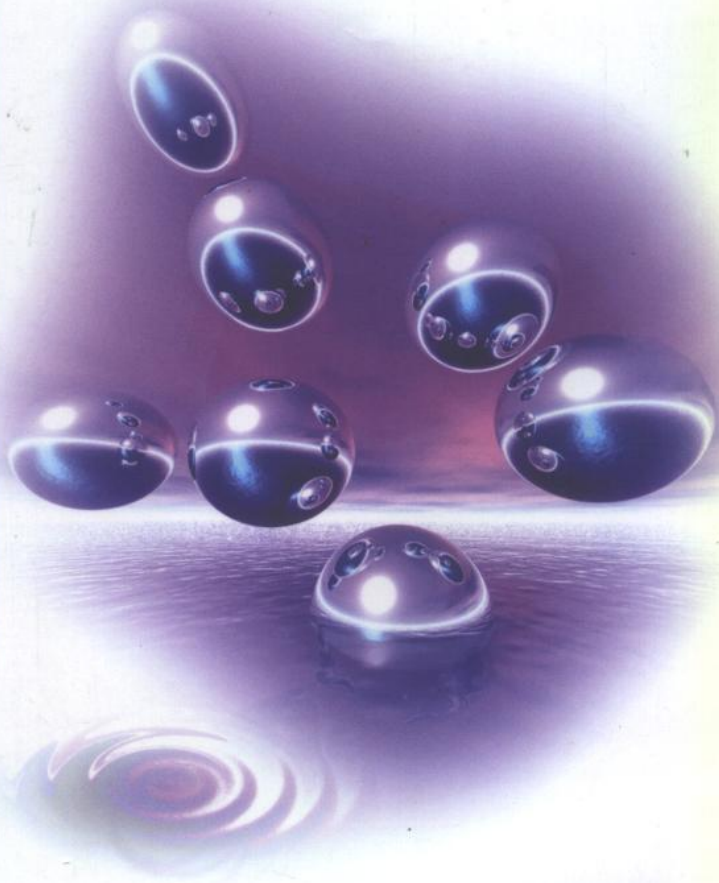


中等专业学校教材

分析化学

郭若鹭 主编

FENXI HUAXUE



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/郭若鹭主编.—北京:中国轻工业出版社,
1999.2

中等专业学校教材

ISBN 7-5019-2314-0

I.分… II.郭… III.分析化学—专业学校—教材
IV.065

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第30734号

责任编辑:劳国强 责任终审:滕炎福 封面设计:赵小云
版式设计:智苏娅 责任校对:郎静瀛 责任监印:徐肇华

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:中国人民警官大学印刷厂

经销:各地新华书店

版次:1999年2月第1版 1999年2月第1次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:12.875

字数:333千字 印数:1-6000

书号:ISBN7-5019-2314-0/TQ·159 定价:16.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

本书是根据1997年5月全国轻工中专工业分析专业教材建设与专业指导委员会会议决定和重新修订的工业分析专业(四年制)《分析化学》教学大纲编写的。

分析化学课程是中等专业学校有关分析专业的基础课,对后续专业课的学习起着重要的作用。它的任务是使学生全面掌握分析化学的基础理论知识,熟练基本操作,培养严谨的科学态度,使学生初步具备分析问题和解决问题的能力,为学习后续专业课程和今后从事分析工作打下良好的基础。本书在编写过程中,力求做到理论联系实际,结合当前生产实际,适当增加部分新方法;贯彻“必需、够用”原则,力求少而精,力求做到深入浅出,以适合中等专业学校教学需要。

本书包括定性分析、定量分析、化学分离法三部分。定性分析主要阐述离子的性质、鉴定条件和分离条件。定量分析包括酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量分析法。酸碱滴定法以质子理论为基础。非水溶液中的酸碱滴定这部分内容划归“有机定量分析”教材中阐述。化学分离法介绍了沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法和色层分离法。

为指导学生实验,本书配有《分析化学实验》另册出版。定性、定量分析仪器及基本操作等均编入《分析化学实验》。

为便于学生学习和巩固所学知识,每章除编有应用实例外,章后还附有思考题和习题以供选用。

按有关规定,全书采用法定计量单位,以物质的量为计算基础。

本书由集美轻工业学校郭若鹭担任主编,并编写第一、

六、七、八章;贵州第一轻工业学校罗忠信编写第二、三、四、五章;湖北轻工业学校汪蓉编写第九、十章;江苏省食品学校黄秀锦编写第十一、十二、十三章。初稿由编写组共同审定,经编写人员修改后,由主编整理定稿。集美轻工业学校汪佑喆同志负责主审。

本书主要参考了武汉大学主编《分析化学》,吉林化工学校姜洪文主编《分析化学》,申令生编《化学分析计算手册》。在此一并致谢。

由于编写时间仓促,编者水平有限,疏漏和不妥之处,敬请各校教师和读者批评指正,以便修改。

编 者

1998年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 分析方法的分类	(2)
第三节 分析化学现状及发展趋势	(5)
第四节 学习方法和要求	(6)
思考题与习题	(6)
第二章 定性分析概论	(7)
第一节 定性分析的任务和分析方法	(7)
第二节 反应进行的条件	(8)
第三节 反应的灵敏度和选择性	(11)
第四节 空白试验和对照试验	(13)
第五节 分别分析和系统分析	(15)
思考题与习题	(15)
第三章 阳离子分析	(17)
第一节 常见阳离子的分组	(17)
第二节 第一组阳离子	(20)
第三节 第二组阳离子	(27)
第四节 第三组阳离子	(43)
第五节 第四组阳离子	(57)
第六节 第五组阳离子	(65)
思考题与习题	(71)
第四章 阴离子分析	(78)
第一节 阴离子的分析特性	(78)
第二节 阴离子的分别鉴定	(80)

第三节 阴离子混合物分析·····	(88)
思考题与习题·····	(92)
第五章 一般物质定性分析·····	(95)
第一节 无机化合物的定性分析·····	(95)
第二节 合金分析·····	(101)
思考题与习题·····	(104)
第六章 定量分析引言·····	(107)
第一节 定量分析中的误差·····	(107)
第二节 分析数据处理·····	(115)
思考题与习题·····	(122)
第七章 滴定分析概论·····	(125)
第一节 概述·····	(125)
第二节 标准溶液·····	(129)
第三节 滴定分析中的计算·····	(134)
第四节 滴定分析的误差·····	(142)
思考题与习题·····	(145)
第八章 酸碱滴定法·····	(148)
第一节 活度·····	(148)
第二节 酸碱质子理论·····	(152)
第三节 酸碱平衡中有关浓度的计算·····	(158)
第四节 缓冲溶液·····	(170)
第五节 酸碱指示剂·····	(174)
第六节 酸碱滴定曲线及指示剂选择·····	(181)
第七节 酸碱标准溶液的配制和标定·····	(194)
第八节 酸碱滴定法的应用及计算示例·····	(197)
思考题与习题·····	(205)
第九章 配位滴定法·····	(209)
第一节 概述·····	(209)
第二节 乙二胺四乙酸与金属离子的配合物及其	

稳定性	(212)
第三节 配位滴定基本原理	(220)
第四节 金属指示剂	(226)
第五节 提高配位滴定选择性的方法	(235)
第六节 配位滴定的方式和应用	(241)
第七节 EDTA标准溶液配制和标定	(243)
思考题与习题	(247)
第十章 氧化还原滴定法	(251)
第一节 概述	(251)
第二节 氧化还原平衡	(251)
第三节 氧化还原反应的速度及影响因素	(262)
第四节 氧化还原滴定曲线	(266)
第五节 氧化还原滴定的指示剂	(269)
第六节 氧化还原滴定前的预处理	(272)
第七节 高锰酸钾法	(273)
第八节 重铬酸钾法	(277)
第九节 碘量法	(279)
第十节 其他氧化还原滴定法	(285)
第十一节 计算示例	(287)
思考题与习题	(290)
第十一章 沉淀滴定法	(294)
第一节 概述	(294)
第二节 莫尔法	(298)
第三节 佛尔哈德法	(302)
第四节 法扬司法	(306)
第五节 计算示例	(308)
思考题与习题	(310)
第十二章 重量分析法	(312)
第一节 概述	(312)

第二节	重量分析法对沉淀的要求	(313)
第三节	影响沉淀完全的因素	(314)
第四节	沉淀的形成	(321)
第五节	沉淀的纯净	(323)
第六节	沉淀的条件	(328)
第七节	沉淀剂	(331)
第八节	重量分析计算	(333)
第九节	应用实例	(337)
	思考题与习题	(342)
第十三章	常用化学分离法	(345)
第一节	沉淀分离法	(346)
第二节	萃取分离法	(353)
第三节	离子交换分离法	(360)
第四节	色层分离法	(366)
	思考题与习题	(371)
附录		(373)
表1	弱酸、弱碱在水中的离解常数	(373)
表2	配合物的稳定常数	(375)
表3	氨羧配合剂类配合物的稳定常数	(381)
表4	标准电极电位表	(383)
表5	某些氧化还原电对的条件电位($\varphi^{\ominus'}$)	(387)
表6	微溶化合物的溶度积	(388)
表7	常用的缓冲溶液	(390)
表8	常用酸碱溶液的密度和浓度	(392)
表9	常用标准溶液保存期限	(392)
表10	在 $t^{\circ}\text{C}$ 时不同浓度溶液的体积校正	(393)
表11	化合物的相对分子质量	(394)
表12	元素相对原子质量	(397)
表13	对数表和反对数表	(398)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

1. 分析化学的任务

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的方法及有关理论的一门学科。

分析化学是化学领域的一个重要分支,其范围是很广泛的。它包括了应用各种化学方法、物理化学方法和物理方法对气态、固态或液态的无机物和有机物进行定性和定量分析两大部分内容。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、离子、原子团、官能团或化合物组成的;定量分析的任务则是测定物质中各组分的相对含量。此外,分析化学还包括测定多组分试样时干扰组分的分离等内容。

2. 分析化学的作用

分析化学作为一种检测手段在科学研究中的重要性是不言而喻的。在化学学科的每一个分支,如无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学等,都需要运用各种分析手段解决科学研究中的问题。例如原子、分子学说的创立,相对原子质量的测定,化学基本定律的建立等等。在其他学科领域,如环境化学、地质学、海洋学、医学、农学、矿物学、考古学、生物学、生物工程学、空间科学等等研究中,分析化学都是不可缺少的手段,它为这些学科的发展提供了重要的第一手资料和科学依据。

在国民经济建设中,分析化学具有极其重要的实际意义。在工业生产中的重要性主要表现在工业原料的选择、工艺流程控制和产品质量的检验及新产品新技术的开发和研制。在农业生产方

面,分析化学在水、土成分分析,农药、化肥、残留物及农产品质量检验中占据重要的地位。在即将到来的以生物科学技术和生物工程为基础的“绿色革命”中,分析化学在细胞工程、基因工程、发酵工程的研究方面也将发挥重要的作用。在环境保护领域,在探讨环境变化规律和制定环保措施时对“三废”(废液、废渣、废气)的监测、生态平衡的研究、环境普查及治理等都需要进行大量的分析检测工作。在国防建设中,分析化学在化学战毒剂、武器结构材料,航天、航海设备结构和动力材料及环境条件的研究中都有广泛的应用。在医药卫生中临床诊断、药剂规格的检验也都离不开分析化学。

所以说,分析化学是工农业生产的“眼睛”,是科学研究的“参谋”,是实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的重要手段和工具。它不仅影响着人们物质文明和社会财富的创造,而且影响着解决人类生存(环境生态等)和政治决策(如资源、能源、人口)的重大社会问题。

第二节 分析方法的分类

分析化学的内容十分丰富,人们从不同角度将分析方法分为不同类别。

一、按分析任务分类

按分析任务不同,分析方法分为定性分析和定量分析。在一般情况下,分析试样的来源、主要成分及主要杂质是已知的,尤其是工业生产中原料、半成品、成品的检验分析,通常只需进行定量分析。

二、按分析对象分类

按分析对象不同,分析方法可分为无机分析和有机分析。无

机分析,其对象是无机物,通常是鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成,各组分的含量是多少;有机分析,其对象是有机物,除进行组成元素的定性分析和定量分析外,还进行官能团分析和结构分析。

三、按试样用量分类

按试样用量不同,分析方法可分为常量分析、半微量分析和微量分析。试样量或试液体积分别 $>0.1\text{g}$ 和 $>10\text{ml}$ 的为常量分析,试样量或试液体积分别在 $0.01\sim0.1\text{g}$ 和 $1\sim10\text{ml}$ 之间的为半微量分析,试样量或试液体积分别在 $0.001\sim0.01\text{g}$ 和 $0.01\sim1\text{ml}$ 之间的为微量分析。在无机定性化学分析中,一般采用半微量分析法,而在经典定量分析中,一般采用常量分析法。

四、按待测组分相对含量分类

按待测组分相对含量不同,分析方法可分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析。组分含量在 1% 以上的为常量组分分析,组分含量在 $0.01\%\sim1\%$ 之间的为微量组分分析,组分含量在 0.01% 以下的为痕量组分分析。

五、按测定原理及操作方法分类

按测定原理及操作方法不同,分析方法可分为化学分析和仪器分析。

1. 化学分析

化学分析,是以化学反应为基础的分析方法。它是分析化学的基础。

在定性分析中,使被测组分在溶液中与试剂作用,由其发生的现象及生成物外部特征(如溶液颜色变化、沉淀或气体生成、结晶形状等)来确定待测组分。

而定量分析,即是根据物质化学反应的计量关系来确定被测

组分的含量。由于采用测定方法不同,定量分析又可分为:

(1) 滴定分析(容量分析)

滴定分析,是将已知准确浓度的纯试剂溶液滴加到待测物质溶液中,直至化学计量点(加入试剂的物质的量与待测组分的物质的量相等),根据试剂溶液的准确浓度及用量,可以计算出待测组分的含量。

(2) 重量分析(称量分析)

重量分析,是根据化学反应生成物的质量(重量)来确定被测组分含量的方法。

(3) 气体分析

气体分析,是利用气体的某些物理和化学特性,使待测组分与其试剂反应,根据反应结果(通常是反应前后气体体积的变化)来计算待测组分的含量。

2. 仪器分析

仪器分析,是以物质的物理、物理化学性质为基础并使用特殊的仪器的分析方法。它包括光学分析、电化学分析、光谱分析、质谱分析、色谱分析、原子吸收法等。随着科学技术的发展,现代测试技术正在不断出现,如核磁共振分析、中子活化分析、能谱分析等,使仪器分析的内容日益丰富。

仪器分析的特点是快速、灵敏,能测定含量极低的组分,并在较短时间内得到分析结果。但是,仪器分析是以化学分析为基础的,如试样预处理、制作标样、方法准确度的校验等都离不开化学分析手段。而仪器分析又弥补了化学分析的不足,使分析化学得到很快发展。因此,这两种方法在实际工作中是密切配合、互相补充的。一个分析工作者应首先掌握好化学分析的基础知识和基本技能,进而正确地掌握和运用仪器分析方法,不断地吸取和应用新的科学成就,发展分析化学。

六、按要求不同分类

按要求不同,分析方法可分为例行分析和仲裁分析。例行分析,是一般日常生产中的分析工作,即常规分析;仲裁分析(裁判分析),是不同单位对分析结果有争执时,要求有关单位按指定的方法进行的准确分析,以判断原分析结果的准确性。

第三节 分析化学现状及发展趋势

分析化学有悠久的历史,它随着生产、科学技术的进步而不断发展。人们把分析化学的发展总括为经历了三次巨大变革:第一次是20世纪初,分析化学基础理论,特别是物理化学的基本概念(如溶液理论)的发展,使分析化学从一种技术演变成为一门科学;第二次变革是由于物理学、电子学、原子能科学技术的发展,改变了经典的以化学分析为主的局面,使得快速、灵敏的仪器分析获得蓬勃发展;目前,分析化学正处在第三次变革时期,生命科学、环境科学、新材料科学、宇宙科学发展的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的境界。第三次变革的基本特点是:从采用的手段看,是在综合光、电、热、声和磁等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科新成就对物质进行纵深分析;从解决任务看,现代分析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能全面的信息,进一步认识自然和改造自然的科学。其任务不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态、结构、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。

当代科学技术和人类生产活动的飞速发展,促使分析化学日新月异。尽管如此,分析化学始终离不开化学处理和溶液平衡理论,化学分析目前仍然是分析化学的基础,经典的分析方法仍然在普遍应用。因此,我们学习分析化学首先要学好化学分析。

第四节 学习方法和要求

分析化学是一门实践性很强的学科,它的基础是实践,实验占有较大的比例。在学习过程中必须理论联系实际,学好分析化学的基本理论和经典分析方法,掌握好实验及操作技术。

本书主要内容是无机物的定性、定量分析的基本理论、基本运算、分析方法和化学分离法的基本原理及方法。本书只阐述化学分析。

通过本课程学习,掌握化学分析的基本原理、基础知识;树立准确量的概念,掌握基本运算;正确掌握化学分析基本操作技能;培养学生独立进行分析工作的能力和观察判断问题的能力;树立严谨、认真、实事求是的科学态度。进而为学习后续课程和今后从事专业技术工作打下良好的基础。

思考题与习题

- (1) 分析化学的任务是什么?它在国民经济建设中有何作用?
- (2) 分析方法的分类及主要分类依据有哪些?
- (3) 学习分析化学的目的和要求有哪些?

第二章 定性分析概论

第一节 定性分析的任务和分析方法

定性分析的任务是鉴定物质中所含有的组分。对无机定性分析而言,这些组分通常表示为元素或离子;而在有机定性分析中,这些组分通常是元素、官能团或化合物。

本教材介绍无机定性分析。通过学习,使学生对常见离子及有关化合物的性质、反应条件、分离和鉴定有较深刻的认识,进一步提高运用理论知识解决实际问题的能力,熟练地掌握半微量操作技术,为学习定量分析和其他专业课奠定基础。

定性分析方法的分类同分析化学总的分类方法一致。根据应用原理可分为化学方法、物理方法和物理化学方法,根据试样量的大小可分为常量、半微量和微量分析方法。本教材介绍常用的半微量化学分析法。

化学分析法所依据的是物质间的化学反应。如果反应是在溶液中进行的,则称为湿法;如果反应是在固体之间进行的,则称为干法,例如焰色反应、熔珠试验、粉末研磨法等。干法反应只用少量试剂和仪器,方便、迅速,便于在野外作矿物鉴定。但由于这类方法本身不够完善,在定性分析中只能作为辅助手段。本教材主要介绍湿法。

常量法定性分析所用的试样量一般为 $0.5\sim 1\text{g}$ (或 $20\sim 30\text{ml}$),所用的仪器是普通的试管、烧杯、漏斗等,沉淀与溶液的分离使用过滤的方法。这种方法操作简便,易于掌握,但操作费时,药品消耗量大,从40年代起即被逐步淘汰。微量法定性分析所用的试样量仅为常量法的1%,但需用特殊器皿,且操作技术难掌

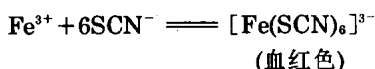
握,不适于初学者。半微量法定性分析介于常量法和微量法之间,所用的试样量为常量法的10%至5%,即固体试样几十毫克,液体试样1~3ml。沉淀与溶液的分离使用离心机,离子的检出以点滴反应为主。这种方法基本上保留了常量法的优点,且简便、灵敏、快速,节省试剂,很适合于初学者学习。

第二节 反应进行的条件

定性分析中的化学反应包括两大类型,一类用来分离和掩蔽离子,另一类用来鉴定离子。对前者的要求是反应进行得完全,反应速度快;对后者的要求,不仅反应要完全、迅速地进行,而且要有明显的外部特征,否则就无法鉴定某离子是否存在。这些外部特征通常是:

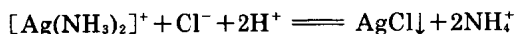
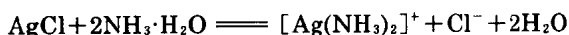
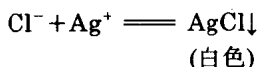
(1) 溶液颜色的改变

例如,在有 Fe^{3+} 存在的试液中,加入 NH_4SCN 试剂后,溶液即呈血红色,可判断有 Fe^{3+} 存在。



(2) 沉淀的生成或溶解

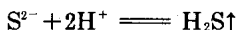
例如,在 Cl^- 的试液中,加入 AgNO_3 试剂即有白色沉淀生成,在沉淀上加氨水,沉淀即溶解,再以 HNO_3 酸化,白色沉淀重新析出,证明 Cl^- 存在。



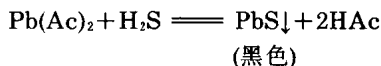
(3) 气体的放出

根据反应中产生的气体的颜色、气味或产生的气体与某些试剂的反应,以鉴定某种离子。例如,将稀酸加到含有 S^{2-} 的试液中,

则放出有腐蛋臭味的 H_2S 气体,可由其臭味,判断 S^{2-} 的存在。

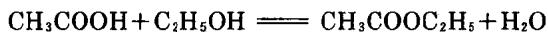
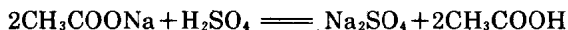


如果产生的 H_2S 气体很少,不能由臭味判断,则可使气体与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸作用,如试纸变黑,则说明有 S^{2-} 存在。



(4) 特殊气味的产生

例如, Ac^- 能与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (浓 H_2SO_4 存在下)作用生成醋酸乙酯,醋酸乙酯具有特殊的水果香味,由此可判断 Ac^- 的存在。



(醋酸乙酯)

在离子鉴定中,沉淀的生成或溶解、溶液颜色的改变用得最多。

定性分析中的化学反应和一切化学反应一样,只有在一定的条件下才能按预定的方向进行。如果忽略反应条件,往往造成分离不彻底,鉴定不明确,得不出正确的结论。

反应要求的具体条件很多,主要有以下几项。

1. 溶液的酸碱性

定性分析中的很多分离反应和鉴定反应都要求在一定的酸碱度下进行。简言之,溶于酸的物质不可能在酸性环境中生成;溶于碱的物质不可能在碱性环境中生成。如果生成物既溶于酸又溶于碱,则该反应只能在中性溶液中进行。

例如,用 $\text{Na}_3\text{CO}(\text{NO}_2)_6$ 鉴定 K^+ 时,强酸和强碱都能使试剂受到破坏,故反应只能在中性或弱酸性溶液中进行。以 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 时,宜在酸性溶液中进行,因为在碱性溶液中 Fe^{3+} 将被沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

溶液的酸碱性可通过加入酸碱来调节,必要时可采用缓冲溶液。

2. 溶液的温度