

高等学校试用教材

分析化学

上册

上海化工学院分析化学教研组 编
成都工学院分析化学教研组

人民教育出版社

高等学校试用教材

分析化学

上册

上海化工学院分析化学教研组

成都工学院分析化学教研组

编

人民教育出版社

高等学校试用教材
分 析 化 学
上 册

上海化工学院分析化学教研组
成都工学院分析化学教研组 编

人 民 教 育 出 版 社 出版
新华书店上海发行所发行
上海中华印刷厂印装

1978年6月第1版 1978年11月第1次印刷
书号 13012·0150 定价 0.78 元

前 言

本书是在汪葆浚、程寰西、高华寿等编的《分析化学》下册(1965年修订本)的基础上,根据1977年11月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议制定的“分析化学教材编写大纲”进行编写的。

在编写过程中,注意运用辩证唯物主义的观点,阐明分析化学基本原理,贯彻理论联系实际和少而精的原则,同时考虑学生的实际情况,并力求反映近年来的科学技术成就。

本书分上、下两册出版,上册(1~7章)为化学分析部分,下册(8~12章)为仪器分析部分。

在化学分析部分,把电离平衡、络合平衡、氧化还原平衡及沉淀-溶解平衡分别写入酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原法、沉淀滴定法及重量分析与沉淀分离等各章中,着重于这些理论在分析化学中的应用,并且加深一步,以期使学生进一步巩固无机化学中学过的基本理论,进而深刻理解各种测定方法的反应实质并能指导实践。鉴于化学工业,尤其是石油化学工业的飞速发展,测定有机物质含量的任务比过去大为增加,因此在选择教材内容时注意了有机物质的测定方法,也增加了有关环境监测的内容。第七章是物质的一般分析步骤,简要地介绍了分析工作全过程中的各个环节以及几种分离方法,使读者对分析过程有一个概括的认识。

仪器分析是分析化学的发展方向。本书对1965年修订本中的比色分析作了大幅度的更动。又对电位分析、气相色谱分析及原子吸收分光光度分析分别以专章叙述,作为仪器分析的基本内容。

鉴于近年来仪器分析方法进展很快,为使学生对一些主要的仪器分析方法的概貌有所了解,又不致过多地增加教材篇幅,于第十二章中,对于其他的电化学分析、光度分析、高速液相色谱、核磁共振和质谱分析等的原理、特点和用途分别作了简单介绍。列出一些参考资料,以便需要时可进一步深入学习。

为了帮助学生掌握每一章和每一个实验的主要内容,启发学生思考,在每一章后面分别附有思考题。另外,还附有一定数量的习题。

各校在使用本书时可视实际需要,在教学中对教材内容作适当选择。书中所选实验内容偏重于化工类型各专业中较常见的典型实验,大部分是实物分析,适当照顾了矿冶、地质专业的需要,但由于专业较多,不可能将各专业所需要的实验全部列入,各校可依具体情况进行选择或自行补充实验教材。

本书由汪葆浚、高华寿担任主编,上海化工学院邵令娴、朱明华、沈淑娟、张济新、陈玲君、林维欢、吴婉华、周其镇,成都工学院张世森、皮以璠、张志仲、王万钧、张义方、黄荣秀等参加编写,并有上海化工学院、成都工学院分析化学教研组同志参加工作。

书稿经南京化工学院马玉珪、朱祖恒、王镇浦及浙江大学宣国芳、柯桂华同志主审,并承北京化工学院、广东化工学院、山东化工学院、天津大学、华东石油学院、湖南大学、北京工业学院、河北工学院和广东矿冶学院等院校的分析化学教研组(室)同志参加审阅,提出宝贵意见,特此志谢。

限于编者的政治思想水平、业务水平及教学经验,书中还有欠妥之处,欢迎读者对存在的缺点和错误提出批评和建议,不胜感谢。

编 者

1978年4月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 分析化学的任务和作用	1
§ 1-2 分析化学的分类和进展	2
化学分析方法 仪器分析方法 分析化学的进展	
§ 1-3 分析天平的结构和使用	6
空气阻尼天平的结构 电光天平的结构 砝码 分析天平的使用	
分析天平使用规则	
§ 1-4 容量器皿的准备和使用	16
容量器皿的洗涤 容量器皿的使用	
§ 1-5 容量器皿的校准	25
滴定管的校准 容量瓶及吸管的校准	
§ 1-6 试剂	30
§ 1-7 误差和数据处理	32
准确度 and 精密度 误差的分类及产生的原因 提高分析结果准确	
度的方法 有效数字及其运算规则 分析结果的处理 思考题	
习题	
第二章 酸碱滴定法	44
§ 2-1 酸碱溶液中的电离平衡及 H^+ 离子浓度的计算	44
一元弱酸和一元弱碱溶液 多元弱酸溶液 多元酸的酸式盐溶液	
§ 2-2 缓冲溶液	50
缓冲溶液的作用原理和 pH 值的计算 几种常见的缓冲溶液	
活度、活度系数和离子强度	
§ 2-3 盐类的水解及溶液中 H^+ 离子浓度的计算	57
强碱弱酸所生成盐的水解 强酸弱碱所生成盐的水解 弱酸弱碱	

所生成盐的水解 多元酸强碱盐的水解 思考题一 习题一	
§ 2-4 标准溶液浓度表示法及其计算	64
克当量 克当量的确定 当量浓度 计算示例	
§ 2-5 酸碱指示剂	70
§ 2-6 滴定曲线及指示剂的选择	76
强碱滴定强酸 强碱滴定弱酸 强酸滴定弱碱 强碱滴定多元酸	
§ 2-7 盐类的滴定及指示剂的选择	87
硼砂的滴定 碳酸钠的滴定 思考题二 习题二	
§ 2-8 酸碱标准溶液的配制、浓度比较及标定	93
0.2N 盐酸及 0.2N 氢氧化钠溶液的配制 酸碱标准溶液浓度的比较 酸碱标准溶液浓度的标定	
§ 2-9 酸碱滴定法在无机分析中的应用实例	99
硫酸溶液浓度的测定 醋酸溶液浓度的测定 铵盐中氮含量的测定 碱液中氢氧化钠及碳酸钠含量的测定 硅酸盐中二氧化硅的测定 计算示例 思考题三 习题三	
§ 2-10 酸碱滴定法在有机物分析中的应用	110
有机酸和有机碱的测定 酯类的测定 酸酐的测定 醛和酮的测定 环氧化物的测定 应用实例: 甲醛含量的测定	
§ 2-11 非水溶液中的酸碱滴定	113
酸碱质子学说 非水滴定的基本原理 溶剂 标准溶液 指示剂 应用实例: 液体石蜡中微量碱性氮的测定	
第三章 沉淀滴定法	119
§ 3-1 溶度积原理的应用	120
分步沉淀 沉淀的转化	
§ 3-2 银量法滴定终点的确定	122
摩尔法——铬酸钾作指示剂 佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂	
§ 3-3 标准溶液的配制及标定	126
硝酸银标准溶液的配制及标定 硫氰酸铵标准溶液的配制及标定	
§ 3-4 银量法的应用实例	128
水样中氯离子含量的测定 酸性水样中氯离子含量的测定 思考	

第四章	络合滴定法	131
§ 4-1	络合物稳定常数	131
§ 4-2	氨羧络合滴定	132
	氨羧络合剂 EDTA 与金属离子的络合物及其稳定性	
§ 4-3	酸度对 EDTA 金属络合物稳定性的影响	137
	酸度对 EDTA 电离平衡的影响 EDTA 的酸效应及其对金属络合物稳定性的影响 酸度和其他络合剂对金属离子的影响	
§ 4-4	滴定曲线	146
§ 4-5	金属指示剂	149
	金属指示剂的性质 金属指示剂应具备的条件 常见的金属指示剂	
§ 4-6	提高络合滴定选择性的方法	157
	控制溶液的酸度 掩蔽和解蔽的方法 分离除去干扰离子或分离被测定离子 用其他络合剂滴定	
§ 4-7	络合滴定法的分类	165
§ 4-8	络合滴定应用实例	168
	EDTA 标准溶液的配制和标定 水的总硬度测定 石灰石中钙和镁的测定 铝盐中铝的测定 思考题 习题	
第五章	氧化还原法	178
§ 5-1	氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度	179
	氧化还原反应与电极电位 氧化还原反应的方向 氧化还原反应的次序 氧化还原反应完成的程度	
§ 5-2	氧化还原滴定的条件	188
§ 5-3	氧化还原滴定终点的确定	191
	滴定曲线 氧化还原指示剂	
§ 5-4	氧化还原滴定结果的计算	195
	氧化还原当量 氧化还原法计算示例 思考题 习题一	
§ 5-5	高锰酸钾法	204

高锰酸钾标准溶液的配制及标定 高锰酸钾法应用实例：过氧化氢的测定

§ 5-6	重铬酸钾法	207
-------	-------	-----

重铬酸钾标准溶液的配制 重铬酸钾法应用实例：铁矿中铁的测定

§ 5-7	碘法	209
-------	----	-----

碘法概述 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定 碘标准溶液的配制及标定 碘法应用实例：硫化钠总还原能力的测定 硫酸铜中铜的测定 附：卡尔·费休法测定微量水分

§ 5-8	溴酸钾法	219
-------	------	-----

溴酸钾标准溶液的配制 溴酸钾法应用实例：苯酚的测定

§ 5-9	铈量法简介	222
-------	-------	-----

习题二

第六章	重量分析和沉淀分离	226
-----	-----------	-----

§ 6-1	概述	226
-------	----	-----

沉淀重量法 气化法

§ 6-2	沉淀分离基本原理	228
-------	----------	-----

重量分析对沉淀的要求 沉淀剂的选择 沉淀的溶解度及影响沉淀溶解度的因素 沉淀形成的过程及沉淀的性状 沉淀带入杂质的原因及其减免 沉淀进行的条件

§ 6-3	各种沉淀分离方法	247
-------	----------	-----

无机沉淀剂分离法 有机沉淀剂分离法 共沉淀分离法

§ 6-4	重量分析的过程与操作	255
-------	------------	-----

沉淀的过滤 沉淀的洗涤 沉淀的烘干或灼烧

§ 6-5	重量分析应用实例	263
-------	----------	-----

石膏中硫酸根的测定 硅酸盐中二氧化硅的测定(动物胶重量法)

磷矿中五氧化二磷的测定 思考题 习题

第七章	物质的一般分析步骤	273
-----	-----------	-----

§ 7-1	试样的采取和制备	273
-------	----------	-----

组成分布比较均匀的试样的采取和制备 组成分布很不均匀的试

样的采取和制备	
§ 7-2 试样的分解	276
分解试样的常用方法 试样分解方法的选择	
§ 7-3 分析方法的选择	281
§ 7-4 溶剂萃取	283
分配系数及萃取效率 萃取的类型及条件的选择	
§ 7-5 纸层析	289
§ 7-6 薄层层析	293
§ 7-7 离子交换分离	299
离子交换树脂 离子交换分离操作方法 离子交换分离的原理及应用	
参考资料	304
附录一 几种常用坩埚的使用与维护	305
附录二 北京滤纸厂滤纸规格	308
附录三 弱酸和弱碱的电离常数	308
附录四 难溶化合物的溶度积常数(18°C)	310
附录五 络合物稳定常数	313
附录六 常用的缓冲溶液	314
附录七 常用的酸和碱溶液的比重和浓度	318
附录八 标准电极电位	320
附录九 条件电极电位(式量电极电位)	323
附录十 常用化合物的分子量	324
附录十一 国际原子量表	327
附录十二 对数及反对数表	328
参考资料	334

第一章 绪 论

§ 1-1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它主要可以分成定性分析和定量分析两个部分,定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物质还需要确定其官能团及分子结构;定量分析是测定物质各组成部分的含量。在实际工作中,首先必须了解物质的定性组成,即试样的主要成分(或官能团)和主要杂质,必要时则要做试样全分析,然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。在化学学科本身的发展上,以及和化学有关的各科学领域中,分析化学都起着一定的作用,例如矿物学、地质学、生理学、医学、农业和许多技术科学,都要用到分析化学。几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,分析化学就要作为一种手段而被运用到研究工作中去。

在国民经济建设中,分析化学的实用意义就更加明显了。在许多工业,如化学工业和冶金工业等部门中,分析化学起着工业生产上的“眼睛”的作用,原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检查,生产过程的控制和管理,都需要分析化学;新技术和新工艺的探索和推广也常以分析结果作为重要依据之一。

随着人们对于生产过程的深入探讨,可借助于分析化学测定出更多的生产过程中的参数,而后者则是在生产过程中采用电子计算机进行自动控制所必需的。

近年来,环境保护问题已经引起人们的普遍重视,对大气和水质等的连续监测,也是分析化学的任务之一。对废气、废液、废渣的处理和综合利用,也都需要分析化学发挥其作用。

总之,由于分析化学不仅可能解决生产上的一些分析检验问题,而且在改进现代生产和实现自动化的进程中,也大有用武之地,所以分析化学在我国实现工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟建设中,具有一定作用。

在高等学校理、工、农、医各科有关专业中,分析化学也是一门基础课程。学生通过分析化学的学习,把无机化学中所学过的理论深入一步运用到分析化学中来,使理论更密切地联系实际。通过分析化学的教学,还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,观察、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能。为此,在教学中应注意理论联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,对学生加强实验基本技能训练,培养分析问题和解决问题的能力,为他们学习后修课程和以后参加祖国的社会主义建设打下良好的基础。

§ 1-2 分析化学的分类和进展

上节已经提到,分析化学可以分为定性分析与定量分析两个部分。但在一般情况下,分析试样的来源、主要成分及主要杂质都是已知的,尤其是工业生产中的原材料分析、中间产品的控制分析和出厂成品的质量检查等,常常不再需要进行定性分析,而只需要进行定量分析。可以用不同的方法来进行分析,一般可把这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

化学分析方法

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

如果经过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再通过称量该化合物的重量,从而计算出待测组分的百分含量,这样的方法称为重量分析法。

如果用一种已知准确浓度的溶液(称为标准溶液),滴加到被测试样的溶液中,直到加入的标准溶液的量与被测组分的含量相当时(称为等当点),由用去的标准溶液的体积和它的浓度计算出被测组分的含量,这样的方法称为容量分析法。滴加标准溶液的操作过程称为滴定。

能用于容量分析的化学反应必须符合下列条件:

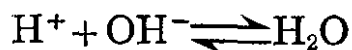
(1) 反应定量地完成。即反应按一定的反应式进行,而且进行完全,这是定量计算的基础。

(2) 反应速度要快。对于速度慢的反应,应采取适当措施提高其反应速度。

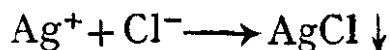
(3) 能用比较简便的方法确定反应的等当点。

属于容量分析的测定方法,一般可分为四类:

(1) 酸碱滴定法(又称中和法)——利用中和反应对酸、碱、弱酸盐或弱碱盐进行测定,其反应可用下式表示:



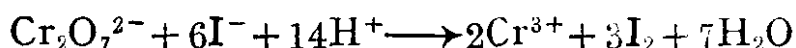
(2) 沉淀滴定法(又称容量沉淀法)——利用生成沉淀的反应进行测定。如银量法,其反应如下:



(3) 络合滴定法——利用络合反应对金属离子进行测定,如用 EDTA 作络合剂,有如下反应:



(4) 氧化还原法——利用氧化还原反应进行测定，包括高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘法、溴酸盐法及铈量法等，其反应可举例如下：



重量分析和容量分析通常用于高含量或中等含量组分的测定，即被测组分的含量一般在 1% 以上。重量分析准确度比较高，至今还有一些测定以重量分析为标准方法，但分析速度较慢。容量分析操作简便，快速，测定结果的准确度也较高（在一般情况下相对误差为 0.2% 左右），所用仪器设备又很简单，因此容量分析在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

上述的重量分析和容量分析都属化学分析的范围。

仪器分析方法

这是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电化学性质（如电流、电位、电导）等物理或物理化学性质而求出待测组分含量的方法。

有的物质，其吸光度或混浊度与浓度有关。例如 KMnO_4 的溶液越浓，其颜色越深，吸光度越大，利用这一性质可作锰的比色法或分光光度法测定。又如对微量的 Cl^- 离子、 SO_4^{2-} 离子等可利用其生成沉淀的反应，由于光的散射使溶液呈现混浊，在一定的条件下，混浊程度与浓度有关，因此可进行定量测定，这种方法称为比浊法。

不同的元素可以产生不同的光谱是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线（“最后线”）可进行定性分析，这是最灵敏的定性方法之一。此外，还可根据谱线的强度不同进行定量测定，这种方法称为发射光谱分析。

由于测量技术的不断改进,近些年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,使得原子吸收分光光度分析也有了很大发展。

某些物质在紫外线照射下可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法,称为荧光分析法。

上述的比色法、比浊法、分光光度法、发射光谱分析、原子吸收分光光度分析和荧光分析法等都是利用物质的光学性质的,可归纳为光学分析法。另外,还有一类应用物质的电学及电化学性质来测定物质组分含量的,称为电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使被测定的组分借电解作用,以游离状态或以氧化物状态在已知重量的电极上析出,通过称量,求出待测组分的含量。

电容量分析法的原理与一般容量分析法相同,但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定,而是借溶液电导、电流、电位的改变找出反应终点,如电导滴定、电流滴定和电位滴定。如通过测量电量的方法确定终点,则为库仑滴定。

极谱分析也属于电化学分析法,利用对试液进行电解时,在极谱仪上得到的电流-电压曲线(极谱图)来确定被测组分及其含量。

随着人们生产活动的不断扩大,作为分析手段,又有许多分析方法得到发展,如色谱分析、质谱分析、离子选择电极、核磁共振等。

仪器分析的优点是操作简便而快速,最适用于生产过程中的控制分析,尤其在含量很低时,更加需要用仪器分析。但有的仪器价格较高,平时的维修要求较高,越是复杂、精密的仪器,维护要求(如恒温、恒湿、防震等)越高,这是仪器分析不足的一面。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如富

集、除去干扰杂质等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需以化学法测定,所以化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

分析化学的进展

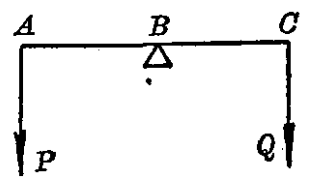
生产的发展和科学的进步给分析化学提出了越来越多的新课题,如工业生产过程中各种参数的连续自动测定,大气和水中超微量有害物质的监测,半导体材料的分析……,都促进了分析化学的不断发展。在化学分析方面,由于使用特效试剂、掩蔽剂等提高了测定的特效性、灵敏度,也加快了分析的速度。随着电子工业和真空技术的发展,许多物理方法逐渐渗透到分析化学中来,形成日益增多的新的测试方法和测试仪器,它们以高度灵敏和快速为其特点,如荧光法测 Al、Mg、Se 的灵敏度均达到 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 克,活化分析和质谱分析的绝对灵敏度为 10^{-14} 克,使用电子探针则试样体积可小至 10^{-12} 毫升,含 10^{-15} 克的元素也可检出,电子光谱的绝对灵敏度则达 10^{-18} 克,近年来激光技术在分析化学中逐渐得到应用。各种方法的联合使用,如色谱-库仑分析,色谱-质谱联用等都解决了不少新课题。另一个重要方面是分析化学中已经广泛地使用电子计算机,电子计算机(或微处理器)与分析仪器联用,不但可以报出数据,对于科学实验条件或生产工艺进行自动调节、控制,而且还可以控制分析工作的程序和仪器的操作条件,使分析过程自动化,大大提高了分析工作的水平。

§ 1-3 分析天平的结构和使用

分析天平是定量分析中主要而又常用的仪器之一。分析结果

的准确度与称量的准确度有密切的关系,因此在开始进行分析之前,必须了解分析天平的结构和正确的使用方法。

分析天平的种类很多,但它们所依据的都是杠杆原理(见图 1-1)。在杠杆 ABC 中, B 在中间为支点,受一向上支承的力,两旁 A 与 C 受被称量物体和砝码向下作用的力 P 及 Q 。当杠杆处于平衡状态时,根据杠杆原理,支点两边的力矩相等,即



$$P \cdot AB = Q \cdot BC$$

图 1-1 杠杆原理示意图

天平的两臂如相等,即当 $AB = BC$ 时,则 $P = Q$,即砝码的重量与被称量物体的重量相等^①,此时被称量物体的重量可由砝码的重量表示。若天平的两臂不等长(稍有差异),则在精确称量时,要加以校正。

由于对早期使用的天平改进了一些装置,或增加了一些零件,目前便有空气阻尼、电光(半自动和全自动)和单臂电光等不同类型的分析天平,提高了天平的灵敏度和准确度,同时也简化了称量手续,缩短了称量时间。下面介绍空气阻尼天平和电光天平的结构。

空气阻尼天平的结构

空气阻尼天平的结构见图 1-2。天平梁 1 是天平的主要部分,在天平梁中间装有与其垂直的指针 17,可借以观察天平梁摆动和倾斜情况。当砝码与被称量物体的重量接近时,通过读数标牌 18 可以确定天平梁的倾斜程度。

天平梁上装有三个三棱柱形的玛瑙刀口,中间的刀口 2 架在天平柱 15 的磨光的玛瑙平板上,它是天平梁的支点,相当于图 1-1

^① 严格地说,在天平上称得的是物体的质量,这里应该是“砝码的质量与被称量物体的质量相等”,为了照顾沿用已久的习惯说法,仍使用“重量”一词。