

中等专业学校教材

分析化学

吉林化工学校
姜洪文 主编



HUAGONG

化学工业出版社

065
329

中等专业学校教材

分 析 化 学

吉林化工学校
姜洪文 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/姜洪文主编.-北京:化学工业出版社,1994
中等专业学校教材

ISBN 7-5025-1457-0

I. 分… II. 姜… III. 分析化学-基础理论-专业学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 14659 号

中等专业学校教材

分 析 化 学

吉林化工学校 姜洪文 主编

责任编辑:梁 虹

封面设计:官 历

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/32 印张 13¼ 字数 301 千字

1994 年 5 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 8 次印刷

ISBN 7-5025-1457-0/G·369

定价:20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

本书是根据 1991 年 1 月全国化工中等专业学校工业分析编委会重新修订的工业分析专业《分析化学》(二、四年制)教学大纲编写的。

本书包括定性分析、定量分析和化学分离法三部分。定性分析主要阐述离子的性质、鉴定反应和分离条件。酸碱滴定法以质子理论为基础,对学习配位滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定及称量分析等起一定指导作用。化学分离法是分析操作的重要环节之一,本书除阐述了基本原理外,还强化了技术要点,以满足实践的需要。

为拓宽学生的知识面并提高技能,适当引入一些新的方法和技术。如定性分析中灵敏度较高的新方法的运用、佛尔哈德法中邻苯二甲酸酯类试剂的应用、三元配合物的应用等。本书注重理论与实践的结合,也注意了内容精简适用,通俗易懂。

书中小字体编排的内容为选修或供学生自学。每章后均有较多的思考题和习题,以供选用。本书配有《分析化学实验》,另册出版。

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。

本书由吉林化工学校姜洪文担任主编,并编写了第一、二、三、四、五、九、十一、十二章,武汉化工学校黄晓云负责编写第六、七、八、十章。初稿由北京化工学校邢文卫、湖南化工学校谭湘成、徐州化工学校顾明华、北京市化工学校刘训媛、武汉化工

学校李桂珍及扬州化工学校穆华容与编者共同审定,修改后,由北京化工学校邢文卫负责主审。在此一并致谢。

由于编者水平所限,编写时间仓促,书中疏漏和欠妥之处在所难免,尚祈读者批评指正。

编者,1994年1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 分析化学的发展趋势	5
第四节 学习方法和要求	6
思考题	6
第二章 定性分析引言	7
第一节 定性分析的方法	7
第二节 鉴定反应的特征和反应进行的条件	9
第三节 反应的灵敏度和选择性	11
第四节 系统分析和分别分析	14
第五节 阳离子分组	16
第六节 空白试验和对照试验	18
思考题与习题	19
第三章 阳离子分析	21
第一节 阳离子第一组	21
第二节 阳离子第二组	27
第三节 阳离子第三组	44
第四节 阳离子第四组	57
第五节 阳离子第五组	64
思考题与习题	70
第四章 阴离子及一般物质分析	75
第一节 阴离子分析	75
第二节 一般物质的分析	86

思考题与习题	97
第五章 定量分析引言	101
第一节 定量分析中的误差	101
第二节 分析数据的处理	109
思考题与习题	121
第六章 滴定分析	124
第一节 概 述	124
第二节 标准溶液	128
第三节 滴定分析中的计算	131
第四节 滴定分析的误差	142
思考题与习题	144
第七章 酸碱滴定法	147
第一节 活度	147
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	159
第四节 酸碱缓冲溶液	171
第五节 酸碱指示剂	180
第六节 酸碱滴定的基本原理	187
第七节 酸碱滴定法的应用及计算示例	201
第八节 非水溶液中的酸碱滴定	207
思考题与习题	214
第八章 配位滴定法	218
第一节 概 述	218
第二节 EDTA 及其配合物	220
第三节 配合物在水溶液中的离解平衡	224
第四节 配位滴定的基本原理	233
第五节 金属指示剂	240
第六节 提高配位滴定选择性的方法	249
第七节 配位滴定的方式和计算示例	254
思考题与习题	259

第九章 沉淀滴定法	263
第一节 概 述	263
第二节 莫尔法	264
第三节 佛尔哈德法	267
第四节 法扬司法	270
第五节 计算示例	274
思考题与习题	275
第十章 氧化还原滴定法	278
第一节 概 述	278
第二节 电极电位	279
第三节 氧化还原反应的方向和次序	285
第四节 氧化还原反应进行的程度	290
第五节 氧化还原反应的速度及其影响因素	292
第六节 氧化还原滴定曲线	295
第七节 氧化还原滴定中的指示剂	299
第八节 氧化还原滴定结果的计算	302
第九节 高锰酸钾法	306
第十节 重铬酸钾法	309
第十一节 碘量法	311
第十二节 其他氧化还原滴定法	316
思考题与习题	319
第十一章 称量分析法	322
第一节 概 述	322
第二节 称量分析对沉淀的要求	324
第三节 影响沉淀完全的因素	327
第四节 沉淀的类型和形成	333
第五节 沉淀的纯净	336
第六节 沉淀的条件	342
第七节 沉淀剂	346
第八节 称量分析结果的计算	349

思考题与习题	353
第十二章 常用化学分离法	355
第一节 概 述	355
第二节 沉淀分离法	356
第三节 萃取分离法	366
第四节 离子交换分离法	373
第五节 色层分离法	381
思考题与习题	388
附表	391
表一 弱酸和弱碱的离解常数, 25℃	391
表二 金属离子与氨羧配位剂配合物的形成常数	394
表三 常用的缓冲溶液	395
表四 常用酸碱溶液的密度和浓度	397
表五 常用标准溶液保存期限	397
表六 在 $t^{\circ}\text{C}$ 时不同浓度溶液的体积校正值	398
表七 氧化还原电对的标准电位及条件电位	399
表八 难溶化合物的溶度积	403
表九 常见化合物的摩尔质量 M	405
表十 国际原子量表	409

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

一、分析化学的任务

分析化学(Analytical Chemistry)是研究测定物质组成及分析方法及有关理论的学科。

分析化学包括定性分析(Qualitative analysis)和定量分析(Quantitative analysis)两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含组分,即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。

在分析工作中,对于一个未知组成的物质,首先进行定性分析,确定出该物质所含的组分。然后再根据组分,选择适当的定量分析方法进行有关组分相对含量的测定。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。

二、分析化学的作用

分析化学是化学学科的一个重要分支。在化学学科的每一个分支如无机化学、有机化学、物理化学及高分子化学等,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,原子量的测定和化学基本定律的建立等,都离不开分析化学。在其它学科领域如环境化学、矿物学、医药学、生物学、地质学、海洋学、天文学、农业科学、考古学、食品学等的科学研究中,分析化学作为一种检测手段,为这些学科的发展提供了重要的第一手资料。

在国民经济建设中,分析化学具有更重要的实际意义。例如,在工农业生产方面,工业原料的选择、生产过程的控制及管理、成品质量检验、新产品的开发和研制、三废(废液、废渣、废气)的综合利用、资源勘探、土壤普查、灌溉用水水质的化验、农作物营养诊断、农药残留量的分析、以及新品种培育和遗传工程等的研究,都是以分析结果作为判断的重要依据。在环境保护方面,为了探讨与人类生存和发展密切相关的环境变化规律和制定环保措施,对大气、水质变化的监测,生态平衡的研究,以及评价和治理工农业生产对环境产生的污染等,都需要进行大量的分析检测工作。在医药卫生、国防等方面,临床诊断和药剂规格的检验,武器装备研制和生产,以及国家安全部门的侦破工作等,都离不开分析检验。凡涉及化学现象的任何研究课题都离不开分析化学。所以,分析化学有工农业生产的“眼睛”、科学研究的“参谋”之称,它是实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的重要手段和工具。

第二节 分析方法的分类

分析化学的内容十分丰富,除按任务分为定性分析和定量分析外,还可以根据分析对象的化学属性、样品用量、测定原理、被测组分的相对含量及操作方法等类别,分为不同方法。

一、按分析对象的化学属性

分为无机分析(Inorganic analysis),主要是无机物的定性、定量分析;有机分析(Organic analysis),主要是有机物的官能团鉴定,组成元素的定性,定量和结构分析。

二、按试样用量多少

分为常量分析(Major analysis),试样量和试液体积分别在0.1g 和 10mL 以上;半微量分析(Semimicro analysis),试样量

和试液体积分别在 $0.01 \sim 0.1\text{g}$ 和 $1 \sim 10\text{mL}$ 之间;微量分析(Micro analysis),试样量和试液体积分别在 $0.001 \sim 0.01\text{g}$ 和 $0.01 \sim 1\text{mL}$ 之间。

三、按待测组分相对含量

分为常量组分分析(Major Constituent analysis),含量在 1% 以上;微量组分分析(Minor Constituent analysis),含量在 $0.01 \sim 1\%$ 之间;痕量组分分析(Trace constituent analysis),含量在 0.01% 以下。

四、按测定原理及操作方法

分为化学分析(Chemical analysis)和仪器分析(Instrumental analysis)。

(一)化学分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。它是分析化学的基础。如果以 X 代表待测组分, R 代表试剂, P 代表反应产物,对于任意化学反应则有



在定性分析中,根据反应产物 P 的外部特征(如溶液颜色变化,生成沉淀或气体,结晶形状等)确定待测物质的组分。如向含有 Ag^+ 的溶液中,加入铬酸钾试剂,应得到砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀。而在定量分析中,根据物质化学反应的计量关系来确定待测组分的含量。由于采用测定方法的不同,定量分析又分为下述几种。

1. 滴定分析

滴定分析(Titration analysis)又称容量分析。将已知准确浓度的试剂溶液 R,滴加到待测物质溶液中,在化学计量点时,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 X 的含量。例如,工

业硫酸纯度的测定,就是把已知准确浓度的 NaOH 溶液滴加到试液中,直到全部 H_2SO_4 都生成 Na_2SO_4 为止(这时指示剂变色)。由 NaOH 溶液的浓度和用去的体积计算出工业硫酸的纯度。

2. 称量分析

称量分析又称重量分析。通过加入过量的试剂 R,使待测组分 X 完全转化成一难溶的化合物,经过滤,洗涤,干燥及灼烧等一系列步骤,得到组成固定的产物 P,称量产物 P 的质量,就可以计算出待测组分 X 的含量。例如,试样中 SO_4^{2-} 含量的测定,样品溶解后,加入过量的 BaCl_2 试剂,使 SO_4^{2-} 生成难溶的 BaSO_4 沉淀,经过滤,洗涤,灼烧等步骤,得到组成固定的 BaSO_4 ,称量 BaSO_4 的质量,就可以计算出试样中 SO_4^{2-} 的含量。

3. 气体分析

气体分析(Gas analysis)是利用气体的某些化学特性,当气体混合物与特定的吸收剂接触时,吸收剂有选择地定量吸收混合气体中的待测组分。若吸收前、后的温度和压力不变,则吸收前、后气体体积之差,即为待测组分的体积,从而计算出待测组分的含量。如半水煤气中 CO_2 、 O_2 和 CO 的测定,取一定量的气体,经 KOH、焦性没食子酸的碱性溶液和氯化亚铜的氨性溶液分别吸收后,由测量吸收前、后的体积变化,即可计算出 CO_2 、 O_2 和 CO 的含量。

(二)仪器分析

以被测物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法,称为物理或物理化学分析法,这类方法通常需要使用特殊的仪器,故又称为仪器分析法。它包括光学分析、电化学分析、色谱分析等。随着科学的发展,现代测试技术还有质谱分析、核磁共振分析、中子活化分析、能谱分析、电子探针和离子探针微区分

析等,而且新的方法正在不断地出现,使仪器分析的内容日益丰富。

仪器分析法的优点是操作简便、快速灵敏。但是,仪器分析是以化学分析为基础的。如试样预处理和方法准确度的校验等,往往需用化学方法来完成。因此,仪器分析与化学分析在实际分析工作中是密切配合、互相补充的。只有掌握好化学分析的基础知识和基本技能,才能正确地掌握和运用仪器分析方法。

第三节 分析化学的发展趋势

生产和科学技术的高速发展,一方面丰富了分析化学的内容,为分析化学提供了新的理论、方法和手段;另一方面对分析化学提出了更多的任务和更高的要求。例如,在原子能工业中,反应堆材料的有害杂质不能大于 $10^{-4} \sim 10^{-6} \%$;在半导体技术中使用的超纯物质,要求对其杂质分析的灵敏度应达到 $10^{-6} \sim 10^{-8} \%$;在环境监测中需要定时、定点地收集大量数据;在冶金工业中需要快速检测炼钢炉中钢水的组分;在宇宙科研中需要发展星际遥测、遥控和自动化分析技术等。由此可见,分析对象和分析任务不断地扩大和复杂化是决定分析化学今后发展的重要因素。

当代分析化学发展的趋势,在分析理论上与其它学科相互渗透,在分析方法上趋向于各类方法相互融合,在分析技术上趋向于准确、灵敏、快速、遥测和自动化。例如,在化学分析中,由于使用选择性高的试剂或掩蔽剂,提高了测定的特效性、灵敏度,减少了分析操作步骤,加快了分析速度。在仪器分析中,由于电子工业、真空技术和激光技术的发展和运用,以及新型仪器的出现和新的测试方法的运用,大大提高了分析的灵敏度。仪器分析的微型计算机化和完全自动化,以及多机联用,从而提高了分析

自动化的程度,使近代分析化学不仅能解决物质的组分分析问题,而且还在组分价态、配合状态、元素与元素间的联系、未知物结构剖析和元素在微区中的空间分布等方面解决了许多新课题。

尽管分析化学的发展日新月异,但始终离不开化学处理和溶液平衡的理论,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基础化学分析。

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,实验占有相当大的比例。因此在学习过程中必须强调理论与实际结合,高度重视实验课,以求达到理论指导实验,实验检验理论的目的。

本书主要讨论无机物的定性、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。

通过本课程学习,掌握化学分析的基本原理、基础知识,准确树立量的概念,学会各种不同物质的分析鉴定方法和测定方法,正确掌握化学分析实验的基本操作,养成良好的实验习惯,培养严谨求实的科学态度和观察判断问题的能力,以及提高分析问题和解决问题的能力。为学习后继课程和以后从事专业技术工作打下良好基础。

思 考 题

1. 分析化学的任务是什么?在国民经济建设中有何作用?
2. 从你的学习和生活实践中举出分析化学起重要作用的例子。
3. 分析方法分类的主要依据有哪些?
4. 结合你的实际情况,谈谈怎样才能学好分析化学。

第二章 定性分析引言

第一节 定性分析的方法

定性分析是通过化学反应的外部特征来判断待测物质所含组分,所采用的方法可作如下分类。

以分析时样品状态不同分。

1. 湿法分析

湿法分析(Wet analysis)是将试样制成溶液后,依据待检离子与鉴定试剂发生化学反应的外部特征,确定其是否存在的分析方法。所以,湿法分析属于离子反应,检出的结果不是元素,而是离子。湿法分析是最常用的定性分析方法。

2. 干法分析

干法分析(Dry analysis)是将固体试样直接在高温条件下进行分析的方法。如焰色反应、灼烧试验和熔珠试验等。这种方法操作简单、灵敏,但干扰较大。常作为湿法分析的辅助试验方法,也常用于定性分析的初步检查。

以操作方式不同分。

1. 试管分析

试管分析(Test glass analysis)是指在离心管或小试管中进行分析的方法。

2. 点滴分析

点滴分析(Drop analysis)是指在点滴板或滤纸上以 1 滴试液与 1 滴试剂进行分析的方法。这种方法适宜于进行无须加热

和离心分离的鉴定反应。

3. 显微结晶分析

显微结晶分析(Microscopic crystal analysis)是通过在载片上进行的鉴定反应,再借助显微镜观察反应产物所具有的特征晶形,以判断待检组分是否存在的分析方法。这种方法的鉴定结果可靠程度往往受溶液浓度、试剂性质和共存组分等因素影响较大,因此在使用上受到了一定限制。

以试样用量不同分。

1. 常量分析

2. 半微量分析

3. 微量分析(见第一章第二节)

以分析程序不同分。

1. 系统分析

2. 分别分析(见本章第四节)

此外,定性分析也可采用仪器分析如光谱分析、色谱分析和质谱分析等。本教材只讨论化学分析法,在鉴定反应中,主要以湿法分析为主。但是,在实际分析中,由于被鉴定的物质很少是一种纯净的单质或化合物,大多数试样组成都是比较复杂的。所以,当对试样中某一组分进行定性检出或定量测定时,常常会遇到其它共存组分的干扰,这样会给分析鉴定带来一定的困难。因此,在分析鉴定的过程中,经常采用分离或掩蔽等方法来消除干扰,以保证获得可靠的分析结果。

通过定性分析的学习,可以使学生反复应用学过的无机化学知识,对常见离子及化合物的性质、反应条件,以及它们彼此之间的分离和鉴定等有更深刻的理解;并通过已知物与未知物的分析,提高学生运用理论知识解决实际问题的能力,最后达到能自行设计分析方案和独立完成未知物定性分析的任务。