

高等学校教材

分析化学

陈继诚 等主编

青岛海洋大学出版社

高等学校教材

分 析 化 学

主 编：陈继诚 厉建海 冯尚彩
副主编：李树伟 吴明君 张 进 韩 森
编 委：唐 英 陈华萍 严西平 朱小梅
梁 峙 李业玲 刘玉玲

青岛海洋大学出版社

(鲁)新登字 15 号

分 析 化 学

陈继诚等主编

*

青岛海洋大学出版社出版发行

青岛市鱼山路 5 号

邮政编码 266003

新华书店经销

临沭县印刷厂印刷

*

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第一次印刷

32 开 850×1168 毫米 17.75 印张 500 千字

印数 1—3500

ISBN 7-81026-862-7

O·74 定价:18.80 元

前 言

本书是根据高等学校各有关专业分析化学教学大纲的内容，由全国部分高等学校富有教学经验的分析化学教师撰写而成。本教材的内容共分三大部分：第一部分为定性分析，第二部分为定量分析，第三部分为分析实验。在第一部分内容中，本教材对传统的 H_2S 系统分析进行了改进；对第二部分的滴定分析，大量吸收了近年来分析化学方面的最新成果，重点讨论了滴定曲线和指示剂的选择，终点误差和滴定反应可行性判断等内容。对于实验部分，重点考虑了实验的可行性、可靠性、重现性及实用性。

本书除作为普通高等学校教材外，也可作为成人高等学校和中等专业学校有关专业的教学用书，同时也可作为从事分析化验工作人员的参考书。

参加本书编写的除主编、副主编及编委外，还有李安林（第十三、十六章）、茹宗玲（第十六章）等同志也参加了部分内容的编写。

本书在编写过程中，引用和参考了《分析化学》、《化学通报》、《理化检验》、《分析试验室》、《大学化学》等杂志近期发表的许多专家学者的研究成果，恕不一一列出；本书经刘长增先生审阅并提出了许多宝贵意见，另外，本教材在出版过程中，得到了有关专家和出版社的大力帮助，在此一并表示衷心感谢。

由于本教材是协同编写，内容衔接难免有不尽人意之处，还望各位同行批评指正，以便进一步改进。

编 者

96年6月

目 录

绪论	(1)
----------	-----

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概论	(7)
------------------	-----

§ 1-1 定性分析的任务和方法	(7)
------------------------	-----

§ 1-2 定性反应进行的条件	(8)
-----------------------	-----

§ 1-3 反应的灵敏性和选择性	(9)
------------------------	-----

§ 1-4 空白试验和对照试验	(12)
-----------------------	------

§ 1-5 分别分析与系统分析	(13)
-----------------------	------

第二章 阳离子分析	(15)
-----------------	------

§ 2-1 常见阳离子的分组	(15)
----------------------	------

§ 2-2 第一组阳离子的分析	(18)
-----------------------	------

§ 2-3 第二组阳离子的分析	(23)
-----------------------	------

§ 2-4 第三组阳离子的分析	(32)
-----------------------	------

§ 2-5 第四组阳离子的分析	(42)
-----------------------	------

§ 2-6 第五组阳离子的分析	(47)
-----------------------	------

第三章 阴离子的分析	(53)
------------------	------

§ 3-1 阴离子的分析特性	(53)
----------------------	------

§ 3-2 阴离子的初步试验	(54)
----------------------	------

§ 3-3 阴离子的分别分析	(56)
----------------------	------

第四章 一般物质的定性分析	(60)
---------------------	------

§ 4-1 试样的外表观察和准备	(60)
------------------------	------

§ 4-2 初步试验	(62)
------------------	------

§ 4-3 阳离子分析	(64)
-------------------	------

§ 4-4 阴离子分析	(66)
-------------------	------

§ 4-5 分析结果的判断	(67)
---------------------	------

第二篇 定量分析

第五章 误差和分析数据的处理	(70)
§ 5-1 误差的表示方法	(70)
§ 5-2 误差的分类	(73)
§ 5-3 偶然误差的正态分布	(74)
§ 5-4 有限数据的统计处理	(80)
§ 5-5 分析方法的选择和测定准确度的提高	(98)
§ 5-6 有效数字及其运算	(101)
第六章 定量分析概论	(108)
§ 6-1 定量分析的过程和方法	(108)
§ 6-2 滴定分析的过程和方法特点	(108)
§ 6-3 滴定分析的方法分类和对化学反应的要求	(109)
§ 6-4 标准溶液的配制和浓度标定	(111)
§ 6-5 滴定分析的计算	(114)
第七章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(119)
§ 7-1 酸碱质子理论	(119)
§ 7-2 酸碱溶液中各型体的分布	(124)
§ 7-3 酸碱溶液中 H^+ 浓度的计算	(128)
§ 7-4 酸碱缓冲溶液	(141)
§ 7-5 酸碱指示剂	(152)
§ 7-6 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(159)
§ 7-7 终点误差	(171)
§ 7-8 酸碱滴定法的应用	(181)
第八章 配位平衡与配位滴定法	(196)
§ 8-1 分析化学中的配位化合物	(196)
§ 8-2 配合物在溶液中的离解平衡	(200)
§ 8-3 EDTA 滴定法的原理	(214)
§ 8-4 金属指示剂	(225)
§ 8-5 提高配位滴定选择性的方法	(233)
§ 8-6 配位滴定的方式和应用	(240)

第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	(247)
§ 9-1 氧化还原平衡	(247)
§ 9-2 影响氧化还原反应速度的因素	(255)
§ 9-3 氧化还原滴定曲线	(260)
§ 9-4 氧化还原滴定的指示剂	(268)
§ 9-5 氧化还原滴定的预处理	(271)
§ 9-6 常用的氧化还原滴定法	(274)
第十章 沉淀滴定法	(301)
§ 10-1 滴定曲线	(301)
§ 10-2 银量法确定终点的方法	(303)
§ 10-3 银量法的应用及计算示例	(311)
第十一章 重量分析	(315)
§ 11-1 重量分析的特点及分类	(315)
§ 11-2 重量分析对沉淀的要求	(316)
§ 11-3 沉淀的溶解度及其影响因素	(317)
§ 11-4 沉淀的形成	(329)
§ 11-5 沉淀的纯度	(333)
§ 11-6 沉淀条件的选择	(338)
§ 11-7 有机沉淀剂	(342)
§ 11-8 重量分析结果的计算	(345)
第十二章 吸光光度法	(350)
§ 12-1 溶液对光的吸收与颜色的关系	(351)
§ 12-2 光吸收的基本定律	(354)
§ 12-3 光度分析的方法及仪器	(362)
§ 12-4 显色反应及影响因素	(374)
§ 12-5 光度测量误差和测量条件的选择	(382)
§ 12-6 分光光度法的应用	(386)
第十三章 分析化学中常用的分离方法	(395)
§ 13-1 沉淀分离法	(396)
§ 13-2 液-液萃取分离法	(398)
§ 13-3 离子交换分离法	(407)

§ 13-4 液相色谱分离法	(413)
§ 13-5 挥发和蒸馏分离法	(415)
第十四章 复杂物质的定量分析	(417)
§ 14-1 试样的采集与制备	(417)
§ 14-2 试样的分解	(419)
§ 14-3 复杂物质分析示例——硅酸盐的分析	(424)

第三篇 分析化学实验

第十五章 定性分析实验	(428)
§ 15-1 预备知识	(428)
§ 15-2 定性分析实验	(438)
实验 1 仪器的准备和基本操作练习	(438)
实验 2 第一组阳离子分析	(439)
实验 3 第二组阳离子分析	(441)
实验 4 第三组阳离子分析	(446)
实验 5 第四组阳离子分析	(448)
实验 6 第五组阳离子分析	(450)
实验 7 分析方案的设计及实验	(451)
实验 8 阳离子未知液的分析	(452)
实验 9 阴离子的分组、初步试验及分别鉴定	(452)
第十六章 定量分析实验	(457)
§ 16-1 定量分析仪器及基本操作	(457)
§ 16-2 定量分析实验	(487)
实验 分析天平的质量鉴定	(487)
实验 分析天平的称量练习	(489)
实验 滴定分析基本操作练习	(490)
实验 有机酸含量的测定	(493)
实验 铵盐中氮含量的测定	(494)
实验 混合碱的分析	(496)
实验 工业用水总硬度的测定	(497)
实验 铅铋混合液中铅和铋含量的连续测定	(499)

实验	过氧化氢含量的测定	(501)
实验	铁矿石中铁含量的测定	(503)
实验	铜合金中铜的测定	(504)
实验	土壤中有机质含量的测定	(506)
实验	氯化物中氯含量的测定	(508)
实验	氯化钡中结晶水的测定	(510)
实验	氯化钡中钡含量的测定	(511)
实验	邻二氮菲分光光度法测定铁	(512)
实验	钢中铬和锰含量的同时测定	(515)
实验	水样中六价铬的测定	(517)
实验	铜、铁、钴、镍的纸上层析分离法	(519)
主要参考文献		(521)
附录		(522)

绪 论

化学科学通常可以分为几个清晰与意义明确的分支学科——分析、无机、有机、物化与生物化学。虽然各分支学科之间常有一些交叉重叠,并且相互渗透的现象也日趋明显,但每一分支学科都具有其明确的范畴。

§ 1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学的一个重要学科,它是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。分析化学的任务是鉴定物质的化学结构、化学成分及测定各成分的含量,它们分别属于结构分析、定性分析和定量分析所研究的内容。

分析化学涉及的范围极为广泛。从分析对象来说,包括各种气态、液态或固态的无机物和有机物;从分析要求来说,包括各种元素、化合物、原子团和有机官能团等的定性分析与定量分析;从分析方法来说,包括各种化学方法、物理化学方法和物理方法等。但基础分析化学的主要内容是无机定性分析与定量化学分析。

在化学科学中,分析化学是一门既老又新的学科。早期的分析技术直接引导了化学的革命,如燃素说的推翻。科学的定量实验方法,使化学建立在坚实的事实基础上,例如通过精确的定量分析工作,建立了定组成定律、倍比定律和道尔顿原子假说等。而在现代化学每一分支的研究和发展中,都需要运用各种分析手段来解决所遇到的问题,并且对分析化学的要求也越来越高。

分析化学在工农业生产和科学实验等方面应用广泛。作为一门工具科学,人们借助于分析化学可以扩大和加深对自然界的认识。例如,在农业方面,对土壤的性质、灌溉用水、化肥、农药以及作物生长过程的研究等,都要用到分析化学。在工业生产方面,如对矿

产资源的勘探开发，工业原料的选择，工艺流程的控制，工业成品的检验，新产品的试制及废弃物的处理与利用等，都必须以分析结果为重要依据。在许多科学领域中，如在矿物学、地质学、海洋学、天文学、生物学、医药学、物理学、乃至考古学等方面，也都离不开分析化学。只须看到这样一个事实，即在有关分析化学杂志上刊载的文章，一半以上并不是由分析化学家、而是由各行各业中从事分析工作的科技人员所提供的，我们就不难理解分析化学的应用是何等的广泛。

在化学的教育与教学过程中，分析化学是一门重要的基础课。此外，它还起着特定的作用，即通过该课程的学习，学生除了能够掌握分析化学的基本原理、方法及操作之外，还能够准确地树立量的概念，养成定量分析严格要求的习惯，逐步形成严密科学的思维方法与实验方法。

分析化学是一门实践性很强的学科，实验教学占有极为重要的地位，可以说没有实验就没有分析化学。所以，学生必须重视分析化学实验的基本操作训练，培养严谨的科学态度，在学习和实验过程中，要把精力放在提高分析问题和解决问题的能力上，以便在今后的工作中能够更好地解决生产与科学实践中的问题。

§ 2 分析方法的分类

分析化学的内容十分丰富，分析方法也非常之多。根据分析任务、分析对象、操作方法和具体要求的不同，可将分析方法进行不同的分类。

一、结构分析、定性分析和定量分析

根据任务不同，可将分析化学分为结构分析、定性分析和定量分析。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构，定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团、官能团或化合物所组成的，定量分析的任务则是测定物质中有关组分的含量。

二、无机分析和有机分析

根据分析对象不同,可将分析化学分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物,对象不同,要求往往有所不同。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、离子、原子团或化合物组成的,各成分的百分含量是多少,有时也要求测定它们的存在形式(物相分析)。在有机分析中,情况不大一样。由于组成有机物的元素虽为数不多,但结构却很复杂,所以不仅要求鉴定组成元素,更重要的是要对官能团和结构进行分析。

三、化学分析和仪器分析

根据测定原理不同,可将其分为化学分析和仪器分析。以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称经典分析法,主要有重量分析法和滴定分析(容量分析)法等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要特定的仪器,故一般又称为仪器分析法。仪器分析法有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等等,仪器分析的方法种类很多,而且新的方法还在不断出现。

四、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同,可将其分为常量、半微量和微量分析,分类方法如表1所示。

表1 各种分析方法和试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	>0.1 克	>10 毫升
半微量分析	0.01~0.1 克	1~10 毫升
微量分析	0.1~10 毫克	0.01~1 毫升
超微量分析	<0.1 毫克	<0.01 毫升

应该指出,上述这种分类方法完全是人为的,不同的国家或部门,常对此有不同的分类方法。在无机定性化学分析中,一般采用

半微量分析方法，而在经典定量化学分析中，一般采用常量分析方法。

五、主成分、微量成分和痕量成分分析

随着现代科学的进步和分析化学进入更广阔的领域，除了要求分析工作者能分析越来越少的试样量之外，还要求能测定越来越低的含量组分。通常根据被测组分的百分含量，可粗略地分为主成分($>1\%$)、微量成分($0.01\sim 1\%$)和痕量成分($<0.01\%$)分析。

六、例行分析和裁判分析

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析，又叫常规分析。裁判分析通常是指不同单位对某一试样的分析结果有争议时，要求某单位用指定的方法进行准确的分析，以判断原有分析结果是否准确，裁判分析又称仲裁分析。

§ 3 分析化学的发展概况

分析化学具有悠久的历史。从历史的发展角度看，可以说，最早期的化学主要是分析化学性质的，无机定性分析曾一度是化学科学的前沿，它对元素的发现和对地质、矿产资源的勘探等起过重要的作用；另一方面，定量分析对于工农业生产的发展，特别是对于许多化学定律的确立，如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现，原子论、分子论的创立，原子量的测定以及周期律的建立等，作出过巨大的贡献。但是，分析化学发展成为一门独立的学科，则是在本世纪初。

分析化学学科发展史上的第一个重要阶段，大约是本世纪初的二、三十年间。在这个阶段中，人们借助当时物理化学所取得的成就，例如人们利用物理化学中的溶液平衡理论、动力学理论及各种实验方法等，深入研究分析化学的一些最基本的理论问题，如沉淀的生成与共沉淀现象、指示剂作用原理、滴定曲线和终点误差、催化反应和诱导反应、缓冲作用原理等，大大地丰富了分析化学的内容，奠定了分析化学的基础，使分析化学从一门技术发展成为一门

科学。

分析化学发展史上的第二个重要阶段,大约是在本世纪 40 年代以后的几十年间。在这个阶段期间,首先是原子能科学技术的发展,接着是半导体技术的兴起,要求分析化学能提供各种非灵敏、准确而快速的分析方法。例如半导体材料,其纯度可达 99.999999% 以上,要测定这种超纯物质中的痕量杂质,显然是一个非常困难的问题。在这种新形势的推动下,促进了分析化学中物理方法的发展,使分析化学以化学分析为主的经典分析化学发展到以仪器分析为主的现代分析化学。在这期间,分析化学对于生产实际和科学技术所作的贡献是前所未有的。

当前,分析化学正处于一个新的历史发展阶段,是近年来发展最为迅速的学科之一。据统计,世界上有关分析化学的专业杂志已超过百余种,所发表的论文每 5~7 年就增加一倍,分析化学的国际会议平均每年召开十余次,分析化学正处于日新月异之中。这种情况的出现是同现代科学技术的发展密不可分的。分析化学正面临着环境科学、材料科学、生命科学、宇宙科学和其它科学提出的许多新的、更为复杂的任务,要求分析方法与手段必须越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。不仅如此,分析化学的任务已不再限于测定物质的成分和含量,而是往往还需要测定其结构、价态、状态等,因而它的涉及范围也由宏观发展到微观领域,从总体进入到微区、表面或薄层,由表面进入到内部,由静态扩展到动态,从破坏试样到无损分析。可以预计,分析化学在完成这些新任务的过程中,将得到进一步的发展。

分析化学所应用的原理和方法,随着基础理论研究的进步,各门学科向分析化学的渗透,以及各种分析方法的相互结合,正在不断丰富和发展。例如,由于激光理论的研究和应用,在分析化学中出现了以激光为手段的一系列方法;由于近代物理、电子学、各种现代技术进入分析化学领域,发展了许多新的分析手段以及有关原理;各种分析方法的结合和大型仪器的联用,使原有各类方法迅速

提高了效率，扩大了应用范围，出现了新的发展。分析化学目前正向着仪器化、自动化的方向发展。电子技术和电子计算机在分析化学中的应用，给这种发展提供了广阔的前景。

尽管如此，化学分析目前仍然是分析化学的基础，经典的分析方法无论在教育价值上还是在实用价值上，都是不可轻视的。许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用。一个缺乏分析化学基础理论和基本知识的分析工作者，不可能仅仅依靠现代分析仪器就能正确解决日益复杂的分析课题。因此，分析化学作为一门基础课，必须从化学分析学起，打好基础，才能在分析化学的广阔领域里进一步开拓发展。

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概论

通过绪论的学习,我们知道,分析化学根据其任务不同可将其分为定性、定量和结构分析三大类。本章首先将对定性分析的任务、方法及分析条件等基础知识作一简单介绍。

§ 1—1 定性分析的任务和方法

定性分析的任务是确定物质是由哪些组分(元素、离子、原子团或化合物)所组成。定性分析是对物质进行全面分析的第一步,它对以后的定量分析起着指导性作用。

定性分析方法的分类同分析化学总的分类方法相同,也分为化学分析和仪器分析,无机分析和有机分析,常量、半微量和微量分析等。本书定性分析主要使用是半微量的无机化学分析法。之所以采用半微量的分析方法这是因为,微量法必须使用小巧而特殊的仪器和相应的操作技术,初学者不易掌握,因而在教学上仅少量采用。常量法使用试剂的用量较多,操作很烦琐,目前已基本上淘汰。半微量法介于常量法与微量法之间,它基本上保留了常量法的分析系统性和准确性,但所用试样和试剂的量都很少,操作简便,效果明显。因此,在教学和科研上主要采用半微量法。

化学分析法依据的是物质的化学反应。如果反应是在固体之间进行的,称为干法分析,如焰色反应、熔珠试验、研磨分析等。该法设备简单,操作方便、试剂用量少,便于野外作矿物鉴定。但由于该法本身不够完善,缺乏系统性,干扰大,所以定性分析中需作为辅助手段进行初步试验。如果反应是在溶液中进行的,这种方法称为湿法,如试管试验、点滴试验、显微结晶分析等,该法应用广泛且比较成熟,是定性分析的主要方法。

§ 1—2 定性反应进行的条件

一、定性反应的类型

定性分析中的化学反应包括两大类型：一类是鉴定反应，另一类是分离反应或掩蔽反应；其中直接用来鉴定离子的反应称为鉴定反应。如果与被鉴定的离子共存的其它离子影响这个反应的可靠性，这些离子则被称为干扰离子。显然，只有事先分离或掩蔽干扰离子，然后才能进行鉴定反应。这种用来分离或掩蔽干扰离子的反应分别称为分离反应或掩蔽反应。对前者的要求是不仅反应要完全、迅速的进行，而且要具有明显的外部特征。例如：(1) 溶液颜色的改变；(2) 沉淀的生成或溶解；(3) 有气体产生；(4) 有特殊气味的物质生成等。对后者的要求是反应进行的彻底，有足够的速度，用起来方便，才有使用价值。

二、反应进行的条件

(一) 反应物的浓度

根据化学平衡理论，只有当反应物的浓度足够大时，才能发生显著的反应。在定性分析中，除了要求被测离子的浓度应不低于最低浓度外，更重要的是正确地把握试剂的浓度和用量，否则会导致副反应不利于鉴定反应的效果。例如用 HCl 鉴定 Ag^+ 的反应，如果 HCl 浓度太大，则生成 AgCl_2^- 而导致 Ag^+ 大部分或完全不沉淀，因此得不到肯定的结果。

(二) 溶液的酸度

许多定性反应都要求在一定酸度下进行。例如，用 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} 时，若酸性过强，由于 CrO_4^{2-} 大部分转化为 HCrO_4^- ，降低了溶液中的 CrO_4^{2-} 的浓度，致使得不到 PbCrO_4 沉淀；反之，若碱性过强，则可能析出 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀或转化为 PbO_2^{2-} ，同样得不到 PbCrO_4 沉淀，所以这个鉴定反应只能在中性或弱酸性溶液中进行。又如，用 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ 时，强酸或强碱都能使试剂分解而失效，所以反应只能在中性或弱酸性溶液中进行。