

21 世纪职业技术教育规划教材

分析化学

主 编 顾炳刚

副主编 李丽清

中国广播电视出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/ 顾炳刚主编 . - 北京:中国广播电视出版社,2005 .7

(21 世纪职业技术教育规划教材)

ISBN 7-5043-4592-X

I 分… II 顾… 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(2005)第 021003 号

分析化学

主 编	顾炳刚
责任编辑	刘 君
装帧设计	广电高教编辑中心
监 印	赵 宁
出版发行	中国广播电视出版社
电 话	86093580 86093583
社 址	北京市西城区真武庙二条 9 号(邮政编码:100045)
经 销	全国各地新华书店
印 刷	安徽省蚌埠广达印务有限公司
开 本	880 毫米×1230 毫米 1/ 32
字 数	279 千字
印 张	10 .75
印 数	5000 册
版 次	2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 7-5043-4592-X/ O · 2
定 价	18 .00 元

(版权所有 翻印必究 · 印装有误 负责调换)

目 录

绪 论	(1)
第一章 定性分析	(5)
第一节 概 述	(5)
第二节 阳离子分析	(12)
第三节 阴离子分析	(20)
第四节 定性分析的一般步骤	(26)
习题一	(29)
第二章 定量分析引言	(31)
第一节 定量分析的过程和分离方法	(31)
第二节 分析天平和称量	(36)
第三节 误差和数据处理	(46)
习题二	(56)
第三章 滴定分析概述	(58)
第一节 滴定分析的过程和主要方法	(58)
第二节 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	(60)
第三节 标准溶液和基准物质	(62)
第四节 滴定分析计算	(66)
第五节 滴定分析的误差	(71)
第六节 滴定分析的仪器和使用	(72)
习题三	(85)
第四章 酸碱滴定法	(87)
第一节 酸碱质子理论	(87)
第二节 酸碱溶液中酸碱度的计算	(91)
第三节 缓冲溶液	(97)
第四节 酸碱指示剂	(100)

第五节	滴定曲线和指示剂的选择·····	(106)
第六节	标准溶液和基准物质·····	(120)
第七节	酸碱滴定法的应用·····	(122)
第八节	非水滴定概述·····	(127)
习题四	·····	(133)
第五章	配位滴定法·····	(136)
第一节	概 述·····	(136)
第二节	氨羧配位剂·····	(143)
第三节	滴定过程中金属离子浓度的变化规律·····	(152)
第四节	金属指示剂·····	(161)
第五节	标准溶液的配制和标定·····	(165)
第六节	配位滴定法的应用·····	(166)
习题五	·····	(171)
第六章	氧化还原滴定法·····	(173)
第一节	概 述·····	(173)
第二节	高锰酸钾法·····	(180)
第三节	碘量法·····	(187)
习题六	·····	(193)
第七章	沉淀滴定法·····	(195)
第一节	沉淀的溶解度及其影响因素·····	(195)
第二节	沉淀滴定的方法·····	(201)
第三节	标准溶液的配制和标定·····	(209)
第四节	沉淀滴定法的应用·····	(211)
习题七	·····	(212)
第八章	重量分析法·····	(214)
第一节	重量分析概述·····	(214)
第二节	沉淀的形成与沉淀条件·····	(218)
第三节	沉淀剂的选择与用量·····	(223)
第四节	重量分析的操作技术·····	(225)

第五节 重量分析的误差及分析结果的计算·····	(235)
习题八·····	(238)
第九章 吸光光度法·····	(241)
第一节 概 述·····	(241)
第二节 光的吸收定律·····	(244)
第三节 比色和分光光度法及其仪器·····	(247)
第四节 测定条件的选择·····	(254)
第五节 吸光光度法的应用·····	(257)
习题九·····	(259)
附录一:分析化学实验 ·····	(261)
实验规则及安全守则·····	(261)
实验一 半微量定性分析的基本操作练习·····	(263)
实验二 分析天平灵敏度的测定·····	(267)
实验三 分析天平的称量练习·····	(268)
实验四 滴定分析基本操作练习·····	(269)
实验五 酸碱标准溶液的标定和浓度比较·····	(272)
实验六 食醋中总酸量的测定·····	(274)
实验七 双指示剂法测定混合碱·····	(276)
实验八 水的总硬度的测定·····	(278)
实验九 KMnO_4 标准溶液的配制和标定 ·····	(282)
实验十 双氧水含量的测定·····	(284)
实验十一 I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定 ·····	(285)
实验十二 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中铜含量的测定 ·····	(287)
实验十三 葡萄糖含量的测定·····	(288)
实验十四 佛尔哈德法测定溴化钾的含量·····	(289)
实验十五 氯化钡中结晶水含量的测定·····	(292)
实验十六 氯化钡中钡的测定·····	(293)
实验十七 高锰酸钾溶液最大吸收波长的测定·····	(296)
实验十八 水中微量氨的测定·····	(298)

附录二:分析化学常用资料	(301)
表一 常用试剂的配制	(301)
表二 常用基准物质的干燥条件和应用	(304)
表三 原子量表	(305)

绪 论

一、分析化学的发展概况

分析化学是在 18~19 世纪逐渐形成和发展起来的一门科学。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,它对物质成分的确定、元素的发现起到了十分重要的作用。分析技术的发展又直接导致了許多化学基本定律的确定以及分子、原子学说的建立。因此,在化学发展史上有人认为,有了定量测定,化学才得以成为一门科学。

分析化学史上的第一个重要阶段,发生在 13~14 世纪,人们利用当时物理化学中的理论成就和大量的实验结果,解决了分析化学中的一些基本理论,如沉淀的生成和共沉淀现象、指示剂作用原理、滴定曲线和终点误差等等。第二阶段是在 14~19 世纪期间,分析化学得到了空前的发展丰富,集中表现在各种仪器分析方法相继问世,分离技术日趋成熟,在工农业生产和科学实践中作出了突出贡献。

随着人类更广泛深入地认识自然,分析化学对人类活动的各个方面正在发挥着越来越巨大的作用。

从对分析的要求来看,其手段必须越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。例如,半导体技术中的原子级加工、蛋白质中各种氨基酸排序、环境污染物的微量与超微量检测,矿产资源与地质普查大量数据的处理,等等,都要求分析手段有新的突破。因此,分析方法中采用了许多新的技术成果,如激光、遥感、计算机等。

分析化学正在向仪器化、自动化的方向发展,许多经典的分析

方法逐步同现代仪器结合起来,如层析分离、色质联用、核磁共振、原子吸收等配合计算机处理,大大提高了分析水平和效率。

化学分析仍然是分析化学的基础,应该说,许多仪器分析都是建立在化学处理的基础之上的,其分析结果也需要用化学分析的方法去校对。如果缺乏分析化学的基础理论和基本知识,一味地依靠现代化分析仪器就不可能客观解决日益复杂的分析课题。因此,分析化学作为一门基础课,仍然要把化学分析作为重要内容。

二、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门科学,它是化学学科的一个重要分支。其具体任务是研究和确定物质的化学结构、化学成分、测定有关成分的含量,其中包括定性分析、定量分析和结构分析。

分析化学是带有工具性质的学科,在工农业生产和科学实验等方面有着广泛的应用。例如,工业上生产原料配比、流程控制、产品检验、引进技术的消化、三废处理利用;农业上土壤改良、化肥农药合理使用、农作物品种改良创新等,都要以分析结果为重要依据。在科学实验方面,无论生物学、物理学、医药学、考古学、建筑学、海洋学、国防科学等等,都需要用分析手段来解决实际工作中的具体问题。当然,工农业生产和科学技术的发展也经常不断地给分析化学提出新的研究课题,从而大大地促进分析化学的发展。

三、分析化学的基本内容

分析化学的内容十分丰富。按分析任务不同,可分为定性分析、定量分析和结构分析;按分析对象不同,可分为无机分析和有机分析;按测定原理不同,可分为化学分析和仪器分析;按样品用量不同,可分为常量、半微量、微量、超微量分析;按组分含量不同,可分为常量组分、微量组分、痕量组分分析。

(一) 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析用来鉴定物质的组成,定量分析用来测定物质中各种组分的含量,结构分析用来研究物质的分子结构或晶体结构。物质的一般分析方法,首先确定其定性组成,即了解其主要成分和杂质,然后选择适当的方法进行定量分析,以确定各组分的相对含量,必要时还要进行结构分析。

(二) 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,它们大多数都可以制成水溶液,所以无机分析一般在水溶液中进行,无机物元素种类多,但结构简单。无机分析主要是用来鉴定物质由哪些元素、离子、原子团或化合物组成,以及各种成分的相对含量。

有机分析的分析对象是有机物,有机物包含的元素种类不多,但结构相当复杂,因此,在进行有机分析时,不但要鉴定物质的组成,更重要的是了解官能团与元素及官能团之间的结构形式,分析的方法较为复杂。

(三) 化学分析和仪器分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析方法历史悠久,是分析化学的基础。例如,在定性分析中,许多分离和鉴定的反应,就是依据化学反应的明显特征(生成气体、沉淀、有色物质)来确定的。定量分析中的重量分析、滴定分析也都是依据一些特定的化学变化而实现的。

仪器分析是以物质的物理、化学性质为基础的分析方法,由于这类分析往往需要特殊的仪器,所以称之为仪器分析。仪器分析法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、原子吸收法等。

(四) 常量、半微量、微量、超微量分析

随着科学的进步和分析化学的发展,要求分析工作者要能分析越来越少的试样,测定越来越低的含量。根据试样的用量及操

作方法的不同,人为地划分为常量、半微量、微量和超微量分析,见表 1。

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样重量	试液体积
常量分析	> 100 mg	> 10 mL
半微量分析	10~100 mg	1~10 mL
微量分析	0.1~10 mg	0.01~1 mL
超微量分析	< 0.1 mg	< 0.01 mL

应该指出,常量、半微量和微量分析并不表示它们与被测组分的质量分数之间的关系。通常根据被测组分的质量分数,可粗略地分为常量组分(> 1%)、微量组分(0.01%~1%)和痕量组分(< 0.01%)的分析。

四、学习要求

分析化学是化学课程的后继课程,通过学习分析化学可以进一步验证基础化学理论。分析化学实验的训练是科学实验基本训练之一,是培养学生动手能力的重要环节,它不单是为了使学生能从事具体的分析化验工作,更重要的是通过这种训练,培养学生的工作责任感和自信心,培养实事求是、严肃认真的科学态度,培养严谨细致的工作作风和良好的实验习惯,使他们逐步具备科技人员应有的基本素质。

习 题

- 1.简述分析化学的基本含义和主要任务。
- 2.分析化学包括哪些主要内容?它在国民经济建设中有何作用?
- 3.如何理解分析化学实验训练?

第一章 定性分析

第一节 概 述

一、定性分析的任务和方法

(一) 定性分析的任务

定性分析是化学分析的主要组成部分,其任务是鉴定物质所含有的组分。根据分析对象的不同,分为无机定性分析和有机定性分析。无机定性分析中其组分通常为元素或离子,有机定性分析中所鉴定的通常是元素、官能团或化合物结构。根据所应用原理的不同,分为化学分析法和仪器分析法。按照反应体系的状态不同,又可分为“干法”和“湿法”。

(二) 定性分析的方法

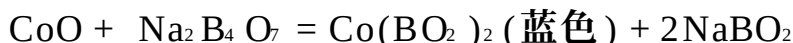
1. 干法、湿法分析

干法,是指利用固体试样和固体试剂在常温或高温条件下($500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行反应并鉴定的方法。它通常有焰色反应、熔珠试验和粉末研磨法等。

(1) 焰色反应是根据试样在无色火焰中灼烧时呈现的不同颜色的火焰,来鉴定试样中所含元素的方法。如呈现黄色火焰可能含钠元素,呈现紫色火焰可能含钾元素等。

(2) 熔珠反应是利用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)或者磷酸氢铵

钠($\text{NaNH}_4 \cdot \text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)与某些金属盐类在高温下共同熔融反应生成熔珠,由熔珠的颜色确定金属盐类的成分。如钴的化合物与硼砂共熔反应生成蓝色熔珠,反应式为:



(3)粉末研磨分析是使固体试剂与固体试样在研磨条件下进行反应的分析方法。此种方法的根据是:在固体试样或试剂的表面都吸附有微量水分,形成微量溶液,在研磨时彼此可互相以高浓度反应,得出明显的结果。例如, Co^{2+} 不能与 NH_4SCN 在稀水溶液中产生明显的现象,但在粉末研磨法中却可得到很好的结果:



干法分析只需少量试剂和简单仪器,操作简便,被广泛应用于野外矿物鉴定,有时也用作湿法分析的初步试验。但由于“干法”的各类方法本身不够完善,且能够鉴定的元素种类较少,一般很少使用。

湿法,是指在水溶液中进行反应并鉴定的方法。湿法分析手段主要有试管试验、点滴分析、显微结晶分析等。由于水溶液中无机物一般以离子状态存在,所以无机定性分析主要是鉴定离子。一般将固体试样用水、酸等处理制成水溶液后加入试剂,根据化学反应的外部特征来确定试样有哪些离子存在。我们将这种具有外部特征的化学反应称为鉴定反应。湿法分析是化学分析的主要手段。

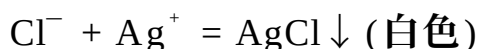
2. 半微量分析

常见的定性分析方法属半微量分析法。半微量分析法介于常量分析法与微量分析法之间,试样量为常量法的 $1/10 \sim 1/20$,即固体试样几十毫克,液体试样 $1 \sim 2 \text{ mL}$ 。沉淀与溶液的分离使用离心机,反应一般在离心管或点滴板上进行,有时也在载玻片或反应纸片上采用显微结晶法完成,使用起来十分方便。这种方法基本上保留了常量法的优点,又有灵敏、快速、节省试剂等特点,适合于初学者。

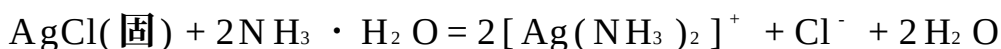
二、定性分析反应进行的条件

定性分析的反应分为两大类:一类是用来分离或掩蔽离子,该反应要进行完全,有足够的速度,用起来方便;另一类是鉴定反应,该类反应大都是在水溶液中进行的离子反应,要求反应灵敏、迅速,而且具有明显的外部特征,主要有以下三种:

(1)沉淀的生成或溶解。例如,在氯化物溶液中加入硝酸银溶液,立即生成白色沉淀。



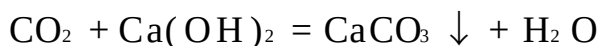
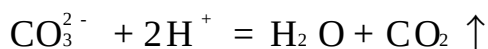
如将沉淀分离出来,并在沉淀中加入氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),沉淀将会逐渐溶解。



(2)溶液颜色的改变。例如,在 FeCl_3 溶液中加入 NH_4SCN 溶液时溶液呈现红色,其反应式为:



(3)气体的产生。根据特殊气体性质如气味、燃烧等。例如,碳酸盐与酸作用,放出二氧化碳气体,该气体可使澄清的石灰水变浑浊。



为使分离、鉴定反应按照预定的方向进行,必须注意以下反应条件。

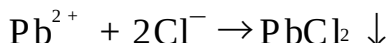
(一)溶液的酸度

许多分离及鉴定反应要求在一定的酸度下进行。例如,生成 PbCrO_4 黄色沉淀的反应,要求在中性或微酸性溶液中进行,酸度过高, CrO_4^{2-} 大部分转化为 HCrO_4^- , 降低了溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度,以致得不到 PbCrO_4 沉淀,反之,如果碱性过强,则析出 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,甚至转化为 PbO_2^{2-} , 最终也得不到 PbCrO_4 沉淀。

溶于酸的沉淀不能从酸性溶液中析出,溶于碱的沉淀也不能从碱性溶液中析出。如果生成物既溶于酸又溶于碱,则沉淀只能在中性溶液中析出。溶液的酸碱度,可用酸、碱或缓冲溶液来调节。

(二) 反应物的浓度

在鉴定反应中,通常要求溶液中反应离子的浓度足够大,以保证发生显著的反应。例如,对于沉淀反应,不仅要求析出沉淀,而且要求析出足够量的沉淀,以便于观察。对于生成溶解度比较大的沉淀,这一点尤其重要。例如:



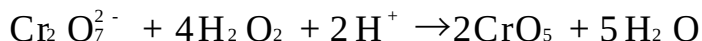
由于 PbCl_2 在水中的溶解度较大(20 °C时,100 g 水中可溶解 0.99 g),因此,只有当溶液中 Pb^{2+} 的浓度足够大时,才能观察到有沉淀析出。

(三) 溶液的温度

溶液的温度对某些沉淀的溶解度及反应的速度都有较大的影响。例如,在 100 °C 时, PbCl_2 沉淀的溶解度是 3.34 g,比室温下(20 °C 时为 0.99 g)大 2 倍多。因此,在较低的温度下 PbCl_2 容易析出,用 HCl 沉淀 Pb^{2+} 时,不能在热溶液中进行。

(四) 溶剂的影响

一般分析反应都是在水溶液中进行,而大部分无机微溶化合物在有机溶剂中的溶解度比在水中更小,所以,向水溶液中加入适当的有机溶剂,可降低其溶解度。例如,向水溶液中加入乙醇, CaSO_4 的溶解度就显著降低。又如, H_2O_2 在酸介质中与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成蓝色 CrO_5 的反应:



生成物 CrO_5 在水溶液中容易生成极不稳定的过铬酸 H_2CrO_6 ,很快分解褪色。但是它易溶解于戊醇(或乙醚)中,且在戊醇(或乙醚)中较稳定,所以宜用戊醇(或乙醚)将它萃取出来。

三、鉴定反应的灵敏性和选择性

(一) 鉴定反应的灵敏性

鉴定反应的灵敏性用灵敏度来表示。在定性分析中,将鉴定反应所能检出的某种离子的最低量,叫做该鉴定反应的灵敏度,通常以最低浓度和检出限量来表示。最低浓度是指在一定条件下被检出离子,能得到肯定结果的最小浓度,其单位用 ppm 表示。检出限量是指在一定条件下,利用某反应能检出某离子的最小质量,其单位用 μg 表示。如果只用一个量来表示鉴定反应的灵敏度是不全面的,因为被检离子尽管存在足够的量,但溶液太稀时,达不到“最低浓度”,观察不到反应的产物。另一方面,试液的浓度虽达到“最低浓度”,如果试液取样量太小,其中的被测离子的含量达不到“检出限量”,同样观察不到反应的外观特征。只有同时使用“检出限量”和“最低浓度”两个概念来表示,才能确切地反应鉴定反应的灵敏程度。

根据最低浓度 X 和每次鉴定时所取的溶液体积 V ,可以计算出检出限量 m 。设溶液的相对密度为 $d(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$, m 的单位为 μg , X 的单位为 ppm, V 的单位为 mL。当溶液极稀时, $d \approx 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 溶剂的质量约等于溶液的质量。则有:

$$m = \frac{X}{10^6} \times Vd \times 10^6 = XVd$$

得

$$m = XV$$

则在稀溶液条件下: $m \times 10^{-6} : V = X : 10^6$

式中: m 为检出限量; X 为最低浓度; V 为每次鉴定时所取的溶液体积。

例如,用 CrO_4^{2-} 鉴定 Pb^{2+} 时,将含有 Pb^{2+} 的试液稀释到 Pb^{2+} 与水的质量比为 1 : 200000;至少要取此试液 0.03 mL,才能观察到黄色 PbCrO_4 沉淀析出,那么这个鉴定反应的灵敏度可表示如下:

$$(1) \text{最低浓度: } X = \frac{1}{200000} = 5 \times 10^{-6} \text{ (即 } 5 \text{ ppm)}$$

(2)检出限量: $m = X V = 0.03 \times 5 \times 10^{-6} \times 10^6 = 0.15(\mu\text{g})$

检出限量愈低,最低浓度愈小,则此鉴定反应愈灵敏。

(二) 鉴定反应的选择性

1. 选择性反应

定性分析对鉴定反应的要求不仅是灵敏,而且希望能在其他离子共存时不受干扰。一种试剂若能在离子的混合液中,只与为数不多的几种离子作用产生相似的外部特征,这种反应称为选择性反应。与试剂起反应的离子愈少,反应的选择性愈高。

2. 专属反应

如果试剂只与一种离子起反应,则这一反应的选择性最高,称为该离子的专属反应。例如,在阳离子中,只有 NH_4^+ 与 NaOH 作用,生成具有特殊性质的 NH_3 (有气味、能使润湿的红色石蕊试纸变蓝等),通常认为这是 NH_4^+ 的专属反应。

3. 提高鉴定反应选择性的途径

在实际工作中,真正专属反应不多。在大多数情况下,所采用的试剂不仅能和一种离子作用,而且能与其他离子发生相类似的反应并显示出相近的外部特征,即对主离子的鉴定产生干扰。在进行定性鉴定前,必须事先消除干扰,以提高反应的选择性。提高鉴定反应选择性的主要途径有:(1)控制溶液的酸度;(2)加入掩蔽剂,以降低干扰离子的浓度;(3)分离出干扰离子。最常用的分离方式是使干扰离子或待检离子生成沉淀,然后进行分离或使干扰物质分解挥发。

在选用鉴定反应时,应该同时考虑反应的灵敏度和选择性。若只考虑选择性,而灵敏度达不到要求,则被检出离子浓度较低时,因无明显外部特征会被漏检,导致结果不正确。反之,片面地追求灵敏度而忽视选择性,则当有干扰离子存在时,会把干扰离子误认为待检离子(称过检),也会导致结果的不可靠。因此,应该在

灵敏度能满足要求的条件下,尽量采用选择性高的反应。

四、系统分析和分别分析

系统分析是按一定的步骤和顺序,将离子加以分组分离,然后再进行鉴定的方法。在系统分析中,首先用几种试剂将溶液中性质相近的离子分成若干组,然后在每一组中用适当的反应鉴定某种离子是否存在,也可以在各组内进一步分离和鉴定。

将各组离子分开的试剂叫“组试剂”。采用组试剂将反应相似的离子整组分出,可以使复杂的分析任务大为简化。组试剂一般是沉淀剂,理想的组试剂应满足下列要求:(1)分离完全,一些离子完全沉淀,另一些离子完全进入溶液;(2)反应迅速,沉淀与溶液易分开;(3)一个组内离子的种类不宜太多,以便鉴定。

在其他离子共存时,不经分离,直接检测待检出离子的方法,称为分别分析法。理想的分别分析法需要采用专属试剂或创立专属反应的条件,即创立一种条件,在此条件下,所采用的试剂仅和一种离子发生作用。分别分析法最适用于指定范围内离子的鉴定,即试样组分大致了解,仅需确定其中某些离子是否存在时进行的鉴定。但是,对于组成较为复杂的试样,当要求对其中每种离子都要进行检出时,用分别分析法一一检出各种离子并不方便,这时宜采用系统分析法。

在实际工作中,应灵活地将系统分析法与分别分析法结合起来,拟定出最简便的方法。

五、空白试验和对照试验

鉴定反应的“灵敏”与“特效”,是使某种待检离子可被检出的必要条件,但下述两方面因素也影响鉴定反应的可靠性:第一,溶剂、辅助试剂或器皿等均可能引入某些离子,它们被当作待检离子而被鉴定出来,此种情况称为过检;第二,试剂失效或反应条件控制不当,因而使鉴定反应的现象不明显甚至得不出正确结论,这种