

北京大学百年化学经典

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

化学分析原理

张锡瑜 等 编著

 科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

化学分析原理

张锡瑜 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书详细讨论了化学分析的基本原理,系统总结了作者多年的教学经验和研究成果,叙述浅显易懂、条理清楚、紧密联系化学分析实际,全书共分十章,内容涉及化学分析的各个方面,主要包括:溶液的酸度、酸碱滴定法、非水溶剂中的酸碱滴定、络合平衡与络合滴定、沉淀反应及其应用、氧化还原平衡与氧化还原滴定、电位分析法、光度分析法、常用的分离方法、数理统计基础。

本书可供化学、化工、石油、地质、冶金、环保及国防等部门的分析化学工作者参考,也可作为大专院校分析化学专业学生、研究生教材和教师的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析原理/张锡瑜等编著. —北京: 科学出版社, 2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)

ISBN 978-7-03-001873-1

I. 化… II. 张… III. 化学分析-理论 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 074148 号

责任编辑: 操时杰 杨 震 刘 冉 / 责任校对: 赵桂芬

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1991年3月第一版 开本: B5(720×1000)

2010年5月第三次印刷 印张: 35 1/4

印数: 4 201—5 700 字数: 455 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系1910年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910年4月30日，化学门招收了7名首届学生；1917年开始招收研究生，首批共14人。1919年，化学门正式更名为化学系。1952年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994年更名为化学与分子工程学院。2001年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近15 000名专业人才，其中本科生约12 000名，硕士生约1600名，博士生1000余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌！

北京大学化学与分子工程学院 院长

中国科学院院士

2010 年 4 月

前 言

本书是《分析化学丛书》的第一卷第一册，作者对化学分析基本原理的重要内容作了比较详细的描述。编写中注意所论各点之间的联系，引导问题讨论深入，对读者关心的问题作了解释，对比较难理解的概念作图示意，对容易混淆的概念作对比说明。

本分册由北京大学张锡瑜（第一、三、十章）、**陈凤**（第二、五章）、彭崇慧（第四、六章）、华惠珍（第七章）、童沈阳（第八、九章）合写，张锡瑜统编。

本书初稿承蒙北京师范大学陈维杰教授和复旦大学陶增宁教授细心审阅，谨在此表示衷心感谢。

限于作者水平，书中错误和不当之处在所难免，希读者批评指正。

作 者

符 号 表

(一) 英文符号

- a 活度; 滴定分数; 离子的最近距离; 沉淀分数; 比吸光度
- a_e 电子活度
- A 吸光度
- B_t 总 B
- C 分析浓度
- C_0 起始浓度
- C_{EP} 等当点时溶液的浓度
- $C.S.R.$ 临界过饱和比
- CV 变异系数
- d 分配常数; 差值
- $\bar{d}$ 差值 d 的样本均值
- D 分配比
- e 电子电荷
- ep 终点
- E_p 等当点
- E 电极电位; 萃取率; 误差
- E° 标准电位
- E^{oc} 克式电位
- E_c 电池电动势
- E_l 液接电位
- $E(F)$ 随机变量 F 的数学期望
- $E(t)$ 随机变量 t 的数学期望
- $E(x)$ 随机变量 x 的数学期望
- $E(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的数学期望
- $E(X^2)$ 随机变量 X^2 的数学期望
- f_i 相对频数
- $f(F)$ 随机变量 F 的概率密度函数
- $f(t)$ 随机变量 t 的概率密度函数
- $f(x)$ 随机变量 x 的概率密度函数
- $f(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的概率密度函数
- $f(X^2)$ 随机变量 X^2 的概率密度函数

F 法拉第常数;变量 F

F_1 诱导系数

$F(x)$ 随机变量 x 的概率分布函数

$F_\alpha(\nu_1, \nu_2)$ 自由度为 (ν_1, ν_2) 的 F 分布

g, g' Grubbs 检验法用的统计量

$g_\alpha(n)$ Grubbs 法的临界值

H_0 零假设

H_1 备择假设

H 总 H

H_{10} 指示剂酸

I 离子强度;电流;透过光强度

I_0 入射光强度

In 指示剂碱

k Boltzmann 常数

K 络合物的稳定常数

K' 络合物的条件稳定常数

K_a 酸的离解常数,酸度常数

K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} 酸的第一、二、三步离解常数

K_a^c 浓度酸度常数

K_M^M 混合酸度常数

K_T^T 热力学酸度常数

K_{ap} 活度积

K_b 碱的离解常数,碱度常数

K_{b1}, K_{b2} 碱的第一、二步离解常数

K_d 离解常数

K_d^B B 的离解常数

K_d^{HB} HB 的离解常数

K_{ex} 萃取常数

K^{pHClO_4} 盐 $BHClO_4$ 的形成常数

$K_I^{InHClO_4}$ $InHClO_4$ 的形成常数

K_i 电离常数

K_i^B B 的电离常数

K_i^H 酸的第 i 级稳定常数

K_i^{HB} HB 的电离常数

K_{ii}^{Pot} 选择性系数

K_r 氧化(还原)半反应平衡常数

K_{sp} 溶度积

K'_{sp} 条件溶度积

K_t 滴定反应的平衡常数

- K_w 水的离子积
 K_x 离子交换常数
 K_B 碱 B 的总离解常数, 碱度常数
 K_{BHClO_4} $BHClO_4$ 的总离解常数
 K^H 酸的稳定常数(质子化常数)
 K_{HB} HB 的总离解常数, 酸度常数
 K_{HClO_4} $HClO_4$ 的总离解常数
 K_{HIn} 指示剂 HIn 的离解常数
 K_{In} 指示剂 In 的离解常数
 K_s 质子自递常数
 K_{sp}^0 过饱和度积
 $[L']$ 未与金属离子 M 络合的络合剂 L 各种形式的总浓度
 $[M]_{ep}$ 终点时游离金属离子的平衡浓度
 $[M']_{ep}$ 终点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
 $[M]_{EP}$ 等当点时游离金属离子的平衡浓度
 $[M']_{EP}$ 等当点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
 $[(ML)']$ M 与 L 反应所形成的各种产物的总浓度
 n 氧化还原反应电子转移数; 折射率; 样本容量
 $\bar{n}$ 平均配(位)体数
 n_i 频数
 Na_t 总 Na
 $(NH_3)_t$ 总 NH_3
 $N(0,1)$ 标准正态分布
 $N(\mu, \sigma^2)$ 均值为 μ , 方差为 σ^2 的正态分布
 $N(\mu, \sigma^2/n)$ 均值为 μ , 方差为 σ^2/n 的正态分布
 $N(\mu_1 - \mu_2, \sigma^2/n_1 + \sigma^2/n_2)$ 均值为 $(\mu_1 - \mu_2)$, 方差为 $(\sigma^2/n_1 + \sigma^2/n_2)$ 的正态分布
 O_x 氧化形
 pe $pe = E/0.059$
 pe° $pe^\circ = E^\circ/0.059$
 p_i 取值 x_i 的概率
 ΔpH 终点与等当点 pH 之差
 ΔpM 终点与等当点 pM 之差
 $(PO_4)_t$ 总 PO_4
 q^+, q^- 离子电荷
 Q 加入沉淀剂瞬间溶质的溶解度; 交换容量
 r_{min} 找到相反电荷离子的最小机率的距离
 R 气体常数; 电阻; 体积比 (V_0/V)
 Red 还原形
 R_A 组分 A 的回收因数

- s 样本标准差
- s^2 样本方差
- s_d 差值 d 的样本标准差
- s_p 合并标准差
- s_p^2 合并方差
- S 体系点;溶解度;灵敏度指数;电极响应的斜率
- S^0 固有溶解度
- S_r 半径为 r 的颗粒的物质的溶解度
- $S_{B/A}$ A 与干扰组分 B 的分离因数
- S.R. 饱和比
- t 时间;温度, $^{\circ}\text{C}$; t 变量
- $t_{\alpha}(\nu)$ 自由度为 ν 的 t -分布
- T 温度, K; 透光率
- TE 终点误差
- u 标准正态变量
- u_{α} 标准正态分布的临界值
- U 标准正态变量
- $\text{var}(F)$ 随机变量 F 的方差
- $\text{var}(t)$ 随机变量 t 的方差
- $\text{var}(x)$ 随机变量 x 的方差
- $\text{var}(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的方差
- $\text{var}(X^2)$ 随机变量 X^2 的方差
- V 体积;伏特
- V_0 起始体积
- x, y, z 随机变量;随机变量 X, Y, Z 的观察值
- $\bar{x}$ 样本均值
- $\bar{x}$ 样本中位数
- Δx 组距
- X_r 真值
- X, Y, Z 随机变量
- Z x_1 的线性组合
- Z_+, Z_- 正负离子的价数

(二) 希 文 符 号

- α 副反应系数
- $1 - \alpha$ 置信系数
- α_L 络合剂的总副反应系数

- $\alpha_{L(H)}$ 络合剂与 H^+ 发生副反应的副反应系数
 $\alpha_{L(N)}$ 络合剂与 N 离子发生副反应的副反应系数
 α_M 金属离子的总副反应系数
 $\alpha_{M(A)}$ 金属离子与 A 发生副反应的副反应系数
 α_{ML} 络合物的总副反应系数
 $\alpha_{ML(H)}$ 络合物与 H^+ 的副反应系数
 $\alpha_{ML(NH_3)}$ 络合物与 NH_3 的副反应系数
 $\alpha_{ML(OH)}$ 络合物与 OH^- 的副反应系数
 β 缓冲容量;犯第二类错误的概率
 β_1 部分缓冲容量
 $\beta^i(\beta^H)$ 酸的第 $i(i)$ 级累积(形成)常数
 β_{max} 最大缓冲容量
 β_{min} 最小缓冲容量
 $\beta_{m,n}$ 多核络合物 M_nL_n 的累积稳定常数(总稳定常数)
 β_n 络合物 ML_n 的累积稳定常数(总稳定常数)
 γ 活度系数
 ϵ 介电常数;摩尔吸光系数
 ζ ζ 电位
 η 敏锐指数
 η_{max} 最大敏锐指数
 θ 待估参数
 $\hat{\theta}$ 估计量或估计值
 λ 波长
 μ 总体均值
 μ_d 差值 d 的总体均值
 ν 频率;自由度
 $\bar{\nu}$ 波数
 ν_1 分子自由度或第一自由度
 ν_2 分母自由度或第二自由度
 ξ, η, ζ 随机变量
 ρ 密度
 σ 固-液界面的表面张力;总体标准差
 σ^2 总体方差
 σ_x 随机变量 x 的标准差
 σ_x^2 随机变量 x 的方差
 $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ A, HA, H_2A 的分布系数
 ϕ_i 第 i 级络合物的分布系数
 $\phi(u)$ 标准正态分布的概率密度函数
 $\Phi(u)$ 标准正态分布的分布函数

$\chi^2(\nu)$ 自由度为 ν 的 χ^2 分布

ψ 总电位

Ω 欧姆

“ $\wedge$ ” 表示“估计”

目 录

第一章 溶液的酸度	1
§ 1.1 溶液的酸度	1
§ 1.2 酸度常数	1
§ 1.2.1 酸碱的强度	1
§ 1.2.2 热力学常数、浓度常数和混合常数	3
§ 1.3 物量守恒式	4
§ 1.3.1 分析浓度与平衡浓度	4
§ 1.3.2 物量守恒式	4
§ 1.4 氢离子浓度计算方法	7
§ 1.4.1 弱一元酸碱溶液的 $[H^+]$ 计算	8
§ 1.4.2 多元酸碱溶液的 $[H^+]$ 计算(概述)	13
§ 1.5 缓冲溶液	16
§ 1.5.1 缓冲剂类型	16
§ 1.5.2 缓冲容量	16
§ 1.5.3 缓冲溶液的选择	22
§ 1.5.4 缓冲溶液 pH 的计算	23
参考文献	27
第二章 酸碱滴定法	28
§ 2.1 酸碱指示剂	28
§ 2.1.1 酸碱指示剂的作用原理	28
§ 2.1.2 指示剂的变色区间	31
§ 2.1.3 影响酸碱指示剂变色的因素	33
§ 2.1.4 混合指示剂	36
§ 2.2 酸碱滴定曲线及终点误差	37
§ 2.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	37
§ 2.2.2 强碱滴定弱酸(强酸滴定弱碱)	42
§ 2.2.3 多元弱酸(碱)的滴定	51

§ 2.2.4 混合酸的分步滴定	57
§ 2.3 敏锐指数	62
§ 2.4 酸碱滴定的应用	65
§ 2.4.1 酸碱滴定中二氧化碳的影响	65
§ 2.4.2 不能直接滴定的弱酸(碱)的测定	68
参考文献	72
第三章 非水溶剂中的酸碱滴定	73
§ 3.1 概述	73
§ 3.2 溶剂的分类	73
§ 3.2.1 两性溶剂	74
§ 3.2.2 非质子传递溶剂	75
§ 3.3 溶剂的性质(一)——酸碱性质	75
§ 3.3.1 拉平效应	75
§ 3.3.2 质子自递常数	77
§ 3.4 溶剂的性质(二)——介电常数	79
§ 3.5 溶剂的性质(三)——氢键	83
§ 3.6 溶剂的选择	86
§ 3.6.1 弱酸或弱碱的滴定	86
§ 3.6.2 不同电荷类型酸碱的滴定	88
§ 3.6.3 混合酸或混合碱的滴定	92
§ 3.6.4 多元酸的滴定	94
§ 3.7 非水滴定	97
§ 3.7.1 碱的滴定	97
§ 3.7.2 酸的滴定	104
参考文献	105
第四章 络合平衡与络合滴定	107
§ 4.1 络合反应	107
§ 4.1.1 络合物的分类	107
§ 4.1.2 络合物的稳定性	108
§ 4.1.3 络合反应的速度	119
§ 4.2 络合平衡	121

§ 4.2.1 络合物的逐级平衡及有关计算	121
§ 4.2.2 副反应系数和条件(稳定)常数	134
§ 4.2.3 络合物的掩蔽	144
§ 4.2.4 金属离子缓冲溶液和配位体缓冲溶液	147
§ 4.3 络合滴定	149
§ 4.3.1 滴定曲线	150
§ 4.3.2 终点误差	154
§ 4.3.3 指示剂	157
§ 4.3.4 络合滴定中酸度的控制	161
§ 4.3.5 混合离子的滴定	170
§ 4.3.6 络合滴定的方式	181
参考文献	186
第五章 沉淀反应及其应用	187
§ 5.1 沉淀物的溶解度	187
§ 5.1.1 溶解度、固有溶解度和溶度积	187
§ 5.1.2 同离子效应与异离子效应	189
§ 5.1.3 沉淀的溶解度与酸度	192
§ 5.1.4 沉淀的溶解度与络合作用	199
§ 5.1.5 影响沉淀溶解度的其它因素	202
§ 5.2 沉淀的形成和性质	206
§ 5.2.1 核晶作用与相对过饱和	206
§ 5.2.2 均相成核与异相成核	209
§ 5.2.3 结晶颗粒的成长和沉淀的陈化	212
§ 5.2.4 沉淀的胶体性质	214
§ 5.3 沉淀的纯度	216
§ 5.3.1 吸附共沉淀	216
§ 5.3.2 包藏共沉淀	219
§ 5.3.3 混晶共沉淀	221
§ 5.3.4 后沉淀	224
§ 5.4 重量分析法	226
§ 5.4.1 重量分析法概述	226
§ 5.4.2 均匀沉淀	228

§ 5.4.3 沉淀的干燥和灼烧	232
§ 5.5 沉淀滴定法	234
§ 5.5.1 滴定曲线	235
§ 5.5.2 银量法终点的检测	238
参考文献	247
第六章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	248
§ 6.1 氧化还原平衡与氧化还原反应的复杂性	248
§ 6.1.1 电极电位与能斯特方程	248
§ 6.1.2 克式电位	252
§ 6.1.3 氧化还原反应进行的程度	261
§ 6.1.4 氧化还原平衡的图解表示	266
§ 6.1.5 氧化还原反应的复杂性	271
§ 6.2 氧化还原滴定	277
§ 6.2.1 氧化还原滴定中的指示剂	277
§ 6.2.2 氧化还原滴定曲线	280
§ 6.2.3 氧化还原滴定的终点误差	285
§ 6.2.4 氧化还原滴定前的预处理	289
§ 6.2.5 几种重要的氧化还原滴定法	291
参考文献	303
第七章 电位分析法	305
§ 7.1 电极及电极电位的测量	306
§ 7.1.1 电极及电极电位	306
§ 7.1.2 电极电位的测量	313
§ 7.2 直接电位法	315
§ 7.2.1 pH 值的定义和测定	315
§ 7.2.2 其它离子的直接电位法测定	325
§ 7.3 电位滴定法	330
§ 7.3.1 终点的确定	330
§ 7.3.2 电位滴定法的应用	334
参考文献	353
第八章 光度分析法	354

§ 8.1 电磁辐射与吸收光谱	354
§ 8.1.1 光的二象性	354
§ 8.1.2 物质与光的作用	357
§ 8.1.3 溶液的颜色	357
§ 8.1.4 吸收光谱	358
§ 8.2 光度分析的基本原理	360
§ 8.2.1 朗白-比尔定律	360
§ 8.2.2 对朗白-比尔定律的偏离	364
§ 8.3 光度分析的仪器	368
§ 8.3.1 分光光度计的基本部件	368
§ 8.3.2 常用的分光光度计	375
§ 8.4 光度分析的灵敏度与对照性	376
§ 8.4.1 光度分析的灵敏度	376
§ 8.4.2 光度分析的对照性	382
§ 8.5 光度分析的准确度	383
§ 8.5.1 光度分析的准确度	383
§ 8.5.2 差示分光光度法	387
§ 8.6 生色反应	390
§ 8.6.1 络合物的生色机理	391
§ 8.6.2 反应的平衡及条件	398
§ 8.7 光度分析法的应用	403
§ 8.7.1 溶液中多组分的分析	403
§ 8.7.2 光度滴定	405
§ 8.7.3 弱酸、弱碱离解常数的测定	407
§ 8.7.4 络合物组成的测定	412
参考文献及参考书	415
第九章 常用的分离方法	417
§ 9.1 沉淀分离	418
§ 9.1.1 控制溶液酸度	419
§ 9.1.2 应用掩蔽剂	422
§ 9.1.3 应用有机试剂	424
§ 9.2 溶剂萃取	429