

★ 职工高等工业专科学校教材

分析化学

★ 邵令娴 主编



高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

分 析 化 学

邵

金



高等教育出版社

本书是根据1983年审订的职工高等工业专科学校分析化学教学大纲(草案)编写的。在编写过程中注意了职工高等教育的特点,理论部分内容适当浅一些,结合实际的具体应用示例适当增加一些。

本书用作职工高等工业专科学校化工类各专业的分析化学教材,也可供其他有关专业、厂矿分析化学实验室的有关人员参考。

本书由宋清教授主持的审稿会议审阅,同意作为职工高等工业专科学校教材出版。

职工高等工业专科学校教材

分 析 化 学

邵令炯 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

天津新华印刷四厂印刷

开本850×1168 1/32 印张13.75 字数343 000

1987年4月第1版 1988年5月第2次印刷

印数 8 131—15 140

ISBN 7-04-001362-2/O·512

定价 2.30 元

前 言

本书是根据1983年11月教育部审定的职工高等工业专科学校分析化学教学大纲(草案)编写的,可供职工高等工业专科学校化工类各专业用作教材。

在编写过程中注意到了职工高等教育的特点,本书内容与高等工业学校分析化学教材相比,理论部分适当浅一些,着重阐述和讨论了有关理论的物理意义及其应用,删减了公式的推导过程;结合工厂实际适当多介绍些具体应用示例。

本书内容分两大部分:化学分析和仪器分析。鉴于分析化学的目前发展情况,对化学分析部分内容适当作了些压缩,删除了与无机化学的不必要的重复;仪器分析内容适当作些增加,并扼要地介绍了几种较常见的仪器分析方法,以扩大学生的知识面。本书中又增加了气体分析一章,以适应某些工厂分析的需要。由于各校学时数和专业性质差别较大,各校可以根据情况适当选用教材内容。一般讲来,可供选用的章节或以小字印出,或在各章的开头处打上*号。

根据国务院规定,1986年以后出版的教材中必须采用法定计量单位。在本书中遵照这一规定,采用了法定计量单位。由于和以前常用的各种单位不一样,读者可能感到不习惯,编者也正在边学习边使用,不妥之处,希望批评指正。

本书由邵令娴主编,陈玲君、汪皑、陆瑞兰三位同志参加编写。本书承华南工学院宋清教授主审,成都科技大学皮以凡副教授及职工大学教师凌书金、侯若华、李振亮同志参加审稿。

由于编者水平有限,经验不足,欠妥之处欢迎读者提出意见,
不胜感激。

编 者

1986 年 6 月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 分析化学的任务和作用	1
§ 1-2 分析化学的分类及进展	2
§ 1-3 定量分析中的误差	4
§ 1-4 分析结果的数据处理	9
§ 1-5 有效数字及其运算规则	15
复习思考题	18
作业题	19
参考资料	21
第二章 滴定分析法	22
§ 2-1 滴定分析法概要	22
§ 2-2 滴定分析中的标准溶液	23
§ 2-3 滴定分析结果的计算	30
复习思考题	36
作业题	36
参考资料	38
第三章 酸碱滴定法	39
§ 3-1 酸碱质子理论	39
§ 3-2 酸碱指示剂	46
§ 3-3 一元酸碱的滴定	53
§ 3-4 多元酸的滴定	63
§ 3-5 多元碱的滴定	66
§ 3-6 酸碱标准溶液的配制和标定	68
§ 3-7 酸碱滴定法应用示例	71
§ 3-8 酸碱滴定法结果计算示例	76
§ 3-9 非水溶液中的酸碱滴定	78

复习思考题	83
作业题	84
参考资料	88
第四章 沉淀滴定法	83
§ 4-1 概述	89
§ 4-2 银量法滴定终点的确定	89
复习思考题	94
作业题	95
参考资料	95
第五章 络合滴定法	97
§ 5-1 概述	97
§ 5-2 EDTA金属离子络合物的稳定性及影响稳定性的因素	99
§ 5-3 滴定曲线	107
§ 5-4 金属指示剂	110
§ 5-5 提高络合滴定选择性的方法	117
§ 5-6 络合滴定的方式和应用	123
复习思考题	126
作业题	127
参考资料	129
第六章 氧化还原滴定法	130
§ 6-1 氧化还原平衡	130
§ 6-2 氧化还原反应速度	137
§ 6-3 氧化还原滴定曲线	140
§ 6-4 高锰酸钾法	141
§ 6-5 重铬酸钾法	146
§ 6-6 碘法	149
§ 6-7 其它氧化还原法	157
§ 6-8 氧化还原滴定法的计算	160
复习思考题	165
作业题	166

参考资料	169 ³
*第七章 重量分析法	170
§ 7-1 概述	170
§ 7-2 沉淀分离的基本原理	171
§ 7-3 沉淀重量法的基本操作	173
§ 7-4 重量分析结果的计算和应用示例	182
复习思考题	185
作业题	186
参考资料	187
*第八章 气体分析法	188
§ 8-1 气体试样的采取	188
§ 8-2 气体分析方法	190
§ 8-3 气体分析仪	199
§ 8-4 气体分析应用实例——半水煤气的全分析	202
复习思考题	206
作业题	206
参考资料	207
第九章 比色分析及分光光度分析	208
§ 9-1 概述	208
§ 9-2 物质对光的选择吸收	209
§ 9-3 光的吸收定律	212
§ 9-4 比色分析和分光光度分析方法及其仪器	217
§ 9-5 显色剂及其选择	222
§ 9-6 显色反应条件的选择	231
§ 9-7 光度测定条件的选择	235
§ 9-8 差示分光光度法	238
复习思考题	240
作业题	241
参考资料	242
第十章 电位分析法	243

§ 10-1 概述	243
§ 10-2 参比电极	244
§ 10-3 指示电极	246
§ 10-4 离子选择性电极	251
§ 10-5 电位测定法及其应用	257
§ 10-6 电位滴定法	263
复习思考题	274
作业题	275
参考资料	277
第十一章 气相色谱分析	279
§ 11-1 概述	279
§ 11-2 气相色谱固定相	281
§ 11-3 气相色谱法的理论基础	292
§ 11-4 气相色谱分离操作条件的选择	300
§ 11-5 气相色谱检测器	303
§ 11-6 气相色谱定性鉴定方法	312
§ 11-7 气相色谱定量测定方法	313
§ 11-8 气相色谱分析的特点和应用	320
复习思考题	322
作业题	323
参考资料	325
第十二章 几种仪器分析法简介	327
§ 12-1 发射光谱分析	327
§ 12-2 原子吸收分光光度分析	335
§ 12-3 红外吸收光谱分析	341
§ 12-4 极谱分析	353
参考资料	360
第十三章 定量分析中的分离方法	361
§ 13-1 沉淀分离法	361
§ 13-2 溶剂萃取分离法	370

§ 13-3 层析分离法	377
§ 13-4 离子交换分离法	383
复习思考题	389
作业题	390
参考资料	391
第十四章 定量分析的一般步骤	392
§ 14-1 试样的采取和制备	392
§ 14-2 试样的溶解和分解	397
§ 14-3 定量分析方法的选择	401
复习思考题及作业题	403
参考资料	404
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	405
附录二 络合物稳定常数	407
附录三 标准电极电位 φ° (18~25°C)	409
附录四 条件电极电位 $\varphi^{\circ'}$	412
附录五 难溶化合物的溶度积常数(18°C)	414
附录六 常用的缓冲溶液	416
附录七 常用的酸和碱溶液的相对密度和浓度	417
附录八 一些化合物的相对分子质量	419
附录九 国际原子量表(1985年)	422
附录十 对数及反对数表	423

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组分或结构的分析方法及有关理论的一门科学,它是化学的一分支。

分析化学包括定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分,例如所含的元素、离子,对于有机物质还需要确定其官能团和分子结构。定量分析的任务是测定各组分的相对含量。一般说来,首先必须了解物质的定性组成,然后根据要求,选择适当方法,进行某些组分的定量测定。但由于实际工作中,要求分析的试样的定性组成往往是知道的,这时直接就可以进行定量分析,因此本书主要讨论定量分析的各种方法。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一,几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,就不得不运用分析化学的方法。因此不但在化学学科本身的发展上分析化学起着重要的作用,而且在与化学有关的各科学领域中,例如矿物学、地质学、生理学、医学、农业科学等,分析化学也起着一定的作用。反过来,各种有关的科学技术的发展,也促进了分析化学的发展。

在国民经济的许多部门,分析化学的实用意义就更为明显了。在许多工业部门,例如化学工业、冶金工业等部门中,原料、材料、中间产品、出厂成品的质量检查,生产过程的控制和管理,都需要应用分析化学。分析化学起着工业生产上的“眼睛”的作用。

近年来环境保护问题已引起人们的普遍重视,对大气和水质的连续监测,也是分析化学的重要任务之一。对于废气、废液、废

渣的三废处理和综合利用,也都需要分析化学发挥其作用。

生产技术的改进和创新,生产过程的自动化进程中,分析化学同样也可以发挥其作用。因此在我国实现工业、农业、国防和科学技术四个现代化的宏伟建设中,分析化学具有一定作用。

分析化学是一门实践性很强的基础课,通过本门课程的学习,要求学生了解分析化学与生产、科学研究的关系,掌握分析化学的基本理论、基础知识和基本操作,具有一定的分析检验工作能力,能够独立进行实验,解决分析化学中的一般性问题,为学习后修课程和参加祖国四化建设打下良好基础。

§ 1-2 分析化学的分类及进展

在 § 1-1 中已经讲过,分析化学按其任务可分为定性分析和定量分析。为了完成这两个任务,可以应用各种不同的方法,这些方法主要可以分成化学分析和仪器分析两大类。

化学分析是以化学反应为基础的分析方法,主要又可以分为以下两种。

重量分析法,通常是使被测组分与试样中的其它组分分离后,转化为一种纯粹的、化学组成固定的化合物,称其重量,从而计算被测组分含量的一种分析方法。这种方法的分析速度较慢,但其准确度高,目前它在某些测定中仍用作标准方法。

滴定分析法,是用一种已知准确浓度的试剂溶液(即标准溶液),滴加到被测组分溶液中去,使之发生反应,根据反应恰好完全时所消耗标准溶液的体积计算出被测组分的含量。这样的分析方法称为滴定分析法,又称容量分析法。这种方法操作简单快速,测定结果的准确度比较高,有较大的实用价值。

重量分析法和滴定分析法通常用来测定常量组分,即含量在1%以上的组分。

化学分析中还有测定气体组分的气体分析法。

仪器分析法是以被测物的物理或物理化学性质为基础的分析方法,由于这类分析方法常需要用到比较复杂的分析仪器,故称仪器分析法。这类方法又可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、放射分析法、热分析法等等,种类很多,发展极为迅速,新的分析方法正在不断发展。仪器分析法具有快速、灵敏的优点,最适用于生产过程的控制分析,尤其在被测组分的含量很低时更需用仪器分析。但许多仪器分析需要用化学分析法进行校正;某些试样在进行仪器分析以前,要用化学方法对试样进行预处理。因而化学分析法是仪器分析法的基础,它们二者之间是互为补充的,而一种复杂物质的分析,常常需要综合应用几种分析方法。因此在本门课程中将要学习这两类分析方法。

近年来随着生产的发展和科学的进步,对分析化学提出了愈来愈多的新课题和新要求,促使分析化学迅速向前发展。目前的发展趋势主要有如下几个方面。

提高分析方法的准确度,降低测定误差,对于常量组分的测定,误差希望能降低到0.01%以下。

提高分析的灵敏度,痕量($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$)和超痕量($10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$)分析日益发展,高灵敏度的分析方法不断出现,如活化分析和质谱分析的绝对灵敏度为 10^{-14}g ,电子光谱的绝对灵敏度达 10^{-18}g 。

提高分析的速度。为了及时地报出分析结果,有效地控制生产,要求分析快速。据报道,在临床分析中,一次取血样4 ml,可在半小时内报出31种临床分析项目的结果。又如应用了傅里叶变换技术,使红外光谱分析、核磁共振波谱分析等面貌焕然一新,不但分析速度大为增加,灵敏度也大为提高。

提高分析的自动化程度。这里特别要提到的是分析仪器与电子计算机(微处理机)的联用已广泛引入仪器分析。这不但使分析操作和数据处理整个过程都自动化,而且还可以对科学实验条件

或生产工艺进行自动调节和控制,大大地提高了自动化程度。

§ 1-3 定量分析中的误差

在定量分析中,要求分析结果有一定的准确度,因为不准确的分析结果会导致产品报废、原料浪费,或者在科学研究上得出错误的结论,从而造成严重的损失。

但是世界上没有绝对准确的分析结果,即使技术熟练的分析工作者,用同一方法对同一试样仔细地进行多次分析,也不能获得完全一致的结果,而只能获得在一定范围内波动的结果。这就是说分析过程中误差是客观存在的。关键问题是应该使分析结果达到一定的准确度,能符合各种不同的要求。例如,生产过程的中间控制分析,要求迅速报出分析结果,即要求分析速度快,而准确度可以稍低些。原料分析、出厂成品分析,一般准确度要求较高些,分析速度可以慢些。在科学定律的建立、原子量的测定中,准确度要求更高,分析速度更可以慢些。怎样才能使分析结果的准确度符合所需的要求,就有必要讨论误差和分析数据处理问题。

误差和偏差,准确度和精密度

通常用误差来表示分析结果的准确度。误差是指测定结果与真实值之差。差值愈小,误差愈小,分析结果的准确度愈高,即准确度表示了分析结果与真实值接近的程度。

在分析工作中,同一工作人员在相同条件下进行几次平行测定,如果几次分析结果的数值比较接近,表示分析结果的精密度高。精密度是指各次分析结果相互接近的程度。而各次测定结果之间的差值称偏差。精密度愈高的分析结果,偏差愈小。

误差可用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差是指测得值与真实值之差。例如测得某种试样中的铁含量为78.08%,已知其真实含量为78.03%,则:

$$\text{绝对误差} = 78.08\% - 78.03\% = +0.05\% \textcircled{1}$$

相对误差是指误差在真实含量中所占的百分比。例如上例铁的测定中,相对误差为:

$$\text{相对误差} = \frac{+0.05}{78.03} \times 100\% = +0.06\%$$

由于真实含量是不知道的,而误差的数值又是比较小的,因此相对误差可以看作是误差在测得值中所占的百分比,即:

$$\text{相对误差} = \frac{+0.05}{78.08} \times 100\% = +0.06\%$$

两者的结果往往是一致的。

由于相对误差能反映误差在测定结果中所占的百分比,它更能说明测定结果的准确程度,也便于比较各种情况下测定结果的准确度,因此通常所谓的误差,一般指的是相对误差。

为了避免与百分含量相混淆,分析化学中的相对误差常用千分率(‰或 ppt)表示。上例的相对误差为+0.6‰。

为了说明分析结果的精密性,通常以偏差来表示,偏差可以分为算术平均偏差和标准偏差,将在§1-4中讨论之。

由于被测物的真实含量是不知的,分析结果是否准确往往只能根据分析结果是否精密来加以判断,但是准确度和精密性是两种不同的概念。在分析工作中要求做到测定准确,首先必须做到测定结果精密,没有一定的精密性,很难谈得上准确度,但精密的结果,却不一定准确。例如甲、乙、丙三人同时分析一种铁矿标样,所得结果如图1-1所示。标样中 Fe_2O_3 的真实含量 $\textcircled{2}$ 为50.36%,如图1-1中虚线所示。甲、乙、丙三人的分析结果分别见图中标点。

$\textcircled{1}$ 百分含量本身是相对值,但作为误差值则是绝对误差。

$\textcircled{2}$ 严格地讲,真实含量是不知道的。但如用各种可靠的分析方法,经不同实验室,不同人员反复分析,并用数理统计方法处理分析结果,确定各组分的相对准确含量,此值称标准值,一般用以表示该组分的真实含量,这类试样称为标准试样,或简称标样。

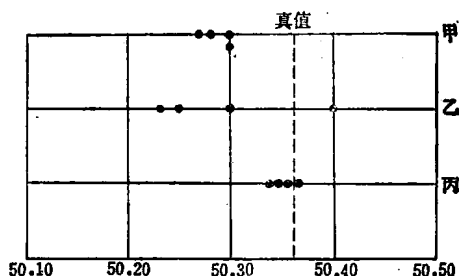


图 1-1 不同分析人员的分析结果

显然,甲的结果精密却不准确,乙的结果既不精密又不准确,丙的结果最好,既精密又准确,这就形象地说明了精密的结果不一定准确。但精密度是保证准确度的先决条件,而且真实值是不知道的,实际工作中只能根据精密度来衡量准确度。如果一组测量数据的精密度很差,当然就失去了衡量准确度的前提。

为什么甲、乙、丙三人的分析结果有如此不同的差异?这是由于存在各种误差之故。

误差产生的原因及其减免

在定量分析中,各种原因所引起的误差,根据其性质的不同,可以分为系统误差和偶然误差两大类。

系统误差 这是由于分析过程中某种经常性原因所造成的误差,它对分析结果的影响比较恒定,会在同一条件下的重复测定中显现出来,使测定结果系统地偏高或系统地偏低。对系统误差的大小、正负,一般都可摸索出其规律,预先予以估计,因而它又称为可测误差。

系统误差按其发生的原因,又可分为以下几种。

(1) 方法误差:这是由于分析测定用的方法不够完善而引起误差。例如,重量分析中沉淀的溶解损失,因共沉淀或后沉淀现

象,使沉淀带有杂质;滴定分析中因指示剂选择不当,而使滴定终点与等当点不相符合;干扰组分的存在等等,系统地导致结果偏高或偏低。

(2) 仪器误差:这是由于仪器本身的缺陷造成的误差。如天平两臂不等长,砝码重量未校正,滴定管、容量瓶的容积未校正等等。

(3) 试剂不纯引起的误差:如试剂不纯,所用的去离子水不合规格等,会引入干扰组分,而造成误差。

(4) 分析者个人生理特点引起的误差:例如有人对颜色的变化不甚敏感,对终点判断过迟,从而引入误差。

针对这四个方面,采取一些措施,可使误差接近于消除。

对于方法误差,可用纯试剂进行对照试验,或用公认的标准方法,选用与试样组成较接近的标样进行对照试验,以检验分析方法是否存在问题,或找出校正方法。如果试样组成不完全清楚,则可采用“加入回收法”进行试验。这种方法是向试样中加入已知量的被测组分,然后进行对照试验,看加入的被测组分能否定量回收,藉以判断分析方法是否存在系统误差。

分析仪器在出厂前是经过校正的,一般能符合常规分析的要求。但在必要时应对其进行校正,求出校正数据。并在使用一段时间后,应定期进行校正(因使用不当或侵蚀等原因,可能发生变形或变更重量)。

为了减免分析试剂造成的误差,应根据分析要求,使用一定纯度级的试剂,例如使用化学纯试剂(C.P.)、分析纯试剂(A.R.)、保证试剂(G.R.)和基准物级的试剂。有时为了检验试剂的纯度,也可以进行空白试验。即在不加入试样的情况下,按所选用的测定方法,以同样条件、同样试剂进行分析,以检验试剂、去离子水等引入干扰组分所引起的误差。从试样分析结果中扣除空白值,就可得到较可靠的分析结果。