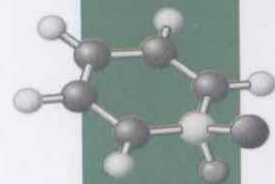
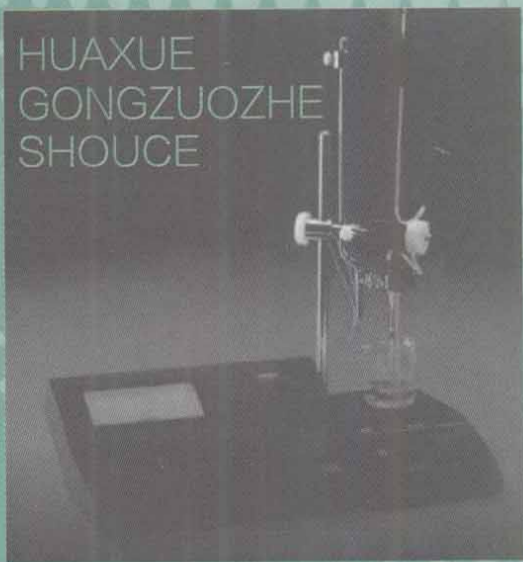


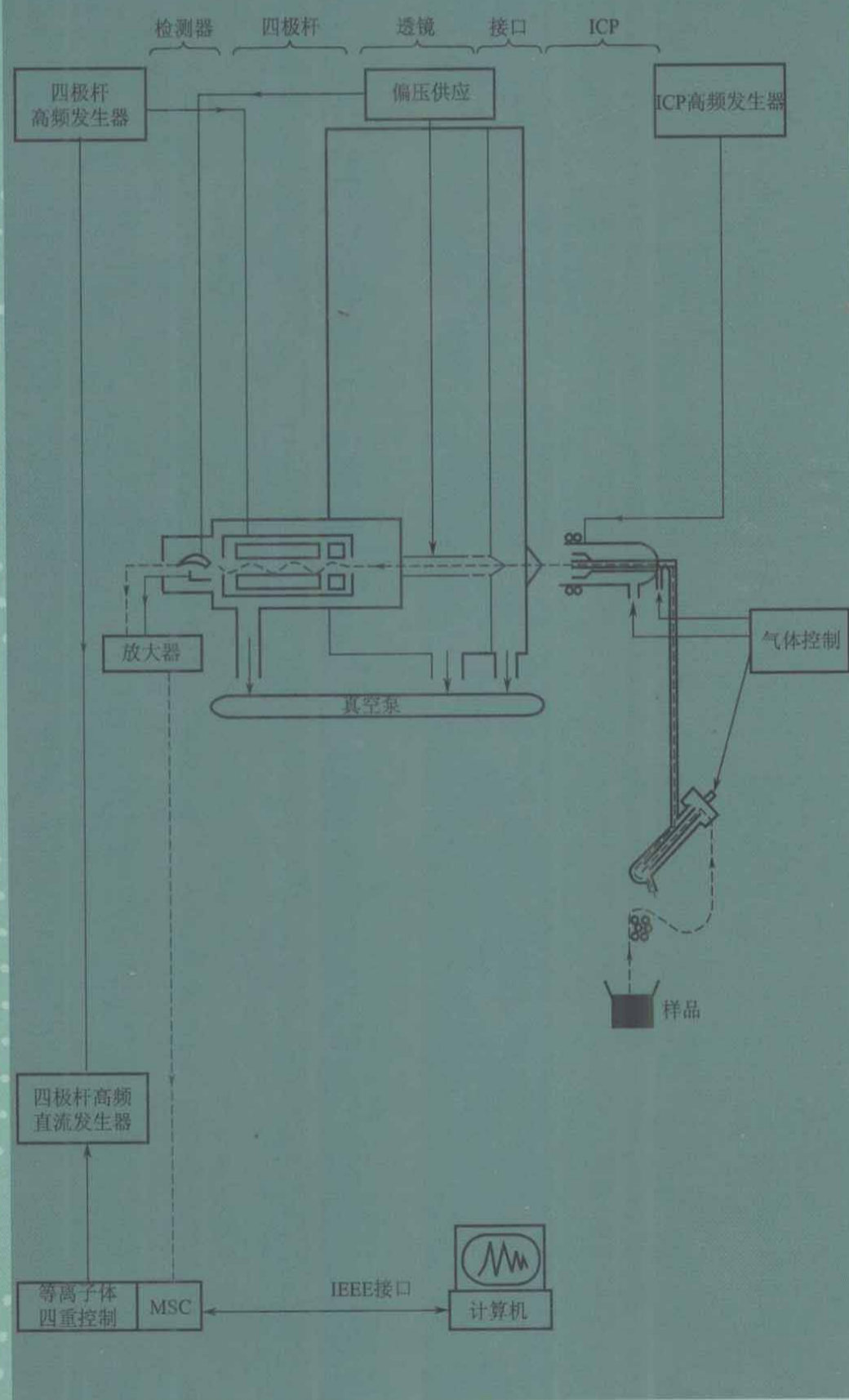
HUAXUE
GONGZUOZHE
SHOUCE



化学工作者手册

分析化学实验手册

符斌 李华昌 编著



化学工业出版社

FENXI HUAXUE SHIYANSHI
SHOUCE

化学工作者手册

分析化学实验室手册

符 斌 李华昌 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本利于实验室工作的手册，但它又远远超越了实验室的范畴，可以说是一本浓缩版的分析化学百科全书，涵盖了分析化学基础、分析测试仪器、实验操作技能和常用数据资料。本书理论与实践兼备，内容丰富、简明、实用、新颖，对专家、经验丰富者是一本工具书，对入门不久的分析工作者是一个好帮手，对关心分析检测的人员具有重要的参考价值。读者可以从中找到想要的资料，汲取有价值的知识。

本书可供广大实验室分析检测工作者、分析化学研究人员阅读和参考，还可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学实验室手册/符斌, 李华昌编著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 8
(化学工作者手册)
ISBN 978-7-122-14771-4

I. ①分… II. ①符…②李… III. ①分析化学-实
验室-技术手册 IV. ①O65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 147262 号

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 向东

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 30½ 彩插 1 字数 620 千字

2012 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

前 言

进入 21 世纪，经济、科技快速发展，知识、信息急速增长。对这一切，分析化学功不可没，起到了重要的促进与保障作用。与此同时，科技与经济的发展又推动了分析化学技术的进步。

分析化学，作为化学的重要分支学科，已经广泛应用于国民经济的各个重要领域，以致今天几乎没有一个行业可以离得开分析化学。在某种意义上甚至可以说，分析技术的水平，已经日渐成为衡量一个国家综合科学技术水平的重要标志之一。因此，各行各业都很重视与本领域相关的分析技术的提高和发展。

在实际工作中，分析工作者常常希望手头能有一本内容全面又简单明了的分析化学工具书，供其随时查阅。本手册正是为适应上述需要而编写。

本书内容全面、系统，包含 4 部分：分析化学基础、分析测试仪器、实验操作技能和常用数据资料。分析化学基础部分论述主要分析技术的基础理论、基本原理、分析方法及应用，包括化学分析、原子光谱分析、分子光谱分析、X 射线光谱分析、质谱法、波谱法、色谱法、电化学分析方法和分析结果的数据处理；分析仪器设备部分介绍了 70 多种最新常用分析仪器的工作原理、基本结构、使用和维护知识；实验操作技能部分阐述了化验室常用设备与器皿及其使用方法，有关的操作技能；常用数据资料部分汇集了各种重要的分析化学数据资料。

本书力求将理论与实践相结合，反映当代分析化学的最新面貌，为广大分析化学工作者以及从事与分析检测有关联的工作人员提供一本实用、方便，又简单明了的常备工具书。

本书在编写过程中得到了北京矿冶研究总院测试研究所、钢铁研究总院测试研究所、中实国金国际实验室能力验证研究中心、仪器信息网以及化学工业出版社领导和相关工作人员的积极支持，在此谨致谢忱。许多专家曾为本书的编写提出建议或提供资料，在此一并表示感谢，恕不一一列举。

由于水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者予以指正。

编著者

2012 年 5 月于北京

目 录

| | | | |
|------------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 1 分析化学基础 | 1 | 1.7 波谱法 | 100 |
| 1.1 化学分析 | 1 | 1.7.1 核磁共振波谱法 | 100 |
| 1.1.1 重量分析法 | 1 | 1.7.2 电子顺磁共振波谱法 | 109 |
| 1.1.2 滴定分析法 | 4 | 1.8 色谱法 | 112 |
| 1.2 光谱分析法基础 | 16 | 1.8.1 色谱法的基本原理 | 112 |
| 1.2.1 光谱 | 16 | 1.8.2 色谱定性与定量分析 方法 | 116 |
| 1.2.2 光谱分析法的分类 | 17 | 1.8.3 气相色谱法 | 118 |
| 1.2.3 光谱定量分析方法 | 17 | 1.8.4 液相色谱法 | 121 |
| 1.3 原子光谱分析 | 19 | 1.8.5 离子色谱法 | 126 |
| 1.3.1 原子发射光谱法 | 21 | 1.8.6 其他色谱方法 | 128 |
| 1.3.2 原子吸收光谱法 | 31 | 1.9 电化学分析方法 | 130 |
| 1.3.3 原子荧光光谱法 | 39 | 1.9.1 电化学分析的基础 | 130 |
| 1.4 X射线光谱分析 | 43 | 1.9.2 电重量分析法 | 132 |
| 1.4.1 X射线的光谱基础 | 43 | 1.9.3 电位分析方法 | 133 |
| 1.4.2 X射线荧光光谱法 | 45 | 1.9.4 电导分析法 | 136 |
| 1.4.3 X射线衍射法 | 54 | 1.9.5 库仑分析法 | 136 |
| 1.4.4 X射线光电子能谱 | 55 | 1.9.6 极谱与伏安分析 | 138 |
| 1.4.5 俄歇电子能谱 | 58 | 1.10 分析结果的数据处理 | 144 |
| 1.5 分子光谱分析 | 61 | 1.10.1 数理统计中的一些基本 概念 | 144 |
| 1.5.1 概述 | 61 | 1.10.2 分析数据处理 | 149 |
| 1.5.2 紫外-可见吸收光谱法 | 62 | 2 分析测试仪器 | 156 |
| 1.5.3 分子荧光、磷光和化学 发光 | 69 | 2.1 绪论 | 156 |
| 1.5.4 红外光谱法 | 72 | 2.1.1 分析仪器的基本组成 | 156 |
| 1.5.5 拉曼光谱 | 83 | 2.1.2 分析仪器的主要性能 参数 | 156 |
| 1.6 质谱分析法 | 87 | 2.2 原子光谱仪器 | 157 |
| 1.6.1 概述 | 87 | 2.2.1 原子吸收光谱仪 | 158 |
| 1.6.2 基本原理 | 87 | 2.2.2 氢化物发生-原子荧光光 谱仪 | 166 |
| 1.6.3 质谱分析方法 | 88 | 2.2.3 火花源光电直读光谱仪 | 170 |
| 1.6.4 GC-MS分析法 | 91 | 2.2.4 直流电弧发射光谱仪 | 174 |
| 1.6.5 LC-MS分析法 | 95 | | |
| 1.6.6 ICP-MS分析法 | 96 | | |
| 1.6.7 质谱技术的应用 | 100 | | |

| | | | |
|----------------------------------|-----|-------------------------------|------------|
| 2.2.5 电感耦合等离子体原子发射 光谱仪 | 175 | 2.8 电化学分析仪器 | 273 |
| 2.2.6 微波等离子体原子发射 光谱仪 | 184 | 2.8.1 电位滴定仪 | 273 |
| 2.3 分子光谱仪器 | 185 | 2.8.2 极谱仪 | 274 |
| 2.3.1 紫外-可见分光光度计 | 185 | 2.8.3 离子选择电极 | 276 |
| 2.3.2 分子荧光、磷光和化学 发光分析仪器 | 190 | 2.8.4 生物电极 | 279 |
| 2.3.3 红外光谱仪器 | 193 | 2.9 专用仪器 | 282 |
| 2.3.4 近红外光谱分析仪 | 198 | 2.9.1 高频红外碳硫仪 | 282 |
| 2.3.5 拉曼光谱仪 | 201 | 2.9.2 总有机碳 (TOC) 测定仪 | 283 |
| 2.4 X 射线光谱仪器 | 203 | 2.9.3 COD 测定仪 | 285 |
| 2.4.1 X 射线荧光光谱仪 | 203 | 2.9.4 BOD 测定仪 | 286 |
| 2.4.2 X 射线衍射仪 | 215 | 2.9.5 酶标仪 | 288 |
| 2.4.3 X 射线光电子能谱仪 | 217 | 2.9.6 凯氏定氮仪 | 289 |
| 2.4.4 俄歇电子能谱仪 | 219 | 2.10 实验室通用仪器 | 290 |
| 2.5 色谱仪器 | 221 | 2.10.1 流动注射分析仪器 | 291 |
| 2.5.1 气相色谱仪 | 221 | 2.10.2 光纤光谱仪 | 294 |
| 2.5.2 高效液相色谱仪 | 229 | 2.10.3 激光粒度仪 | 296 |
| 2.5.3 离子色谱仪 | 237 | 2.10.4 纯水机 | 298 |
| 2.5.4 凝胶色谱分析仪 | 241 | 2.11 仪器联用 | 300 |
| 2.5.5 毛细管电泳 | 242 | 2.11.1 流动注射联用 | 300 |
| 2.6 质谱仪器 | 245 | 2.11.2 气相色谱联用 | 303 |
| 2.6.1 概述 | 245 | 2.11.3 液相色谱联用 | 306 |
| 2.6.2 一般质谱仪的结构与工作 原理 | 247 | 2.11.4 其他仪器联用 | 309 |
| 2.6.3 质谱仪的性能指标 | 259 | 3 实验操作技能 | 311 |
| 2.6.4 色谱-质谱联用仪 | 260 | 3.1 化验室常用设备与器皿及其 使用 | 311 |
| 2.6.5 质谱-质谱联用仪 | 262 | 3.1.1 电热设备 | 311 |
| 2.6.6 电感耦合等离子体 质谱仪 | 262 | 3.1.2 玻璃器皿 | 314 |
| 2.6.7 同位素质谱仪 | 266 | 3.1.3 金属器皿 | 318 |
| 2.6.8 呼气质谱仪 | 267 | 3.1.4 石英器皿、瓷皿与塑料 制品 | 321 |
| 2.6.9 氮质谱检漏仪 | 267 | 3.2 滴定分析操作 | 323 |
| 2.6.10 飞行时间质谱仪 | 268 | 3.2.1 容量瓶的操作 | 323 |
| 2.7 波谱仪 | 268 | 3.2.2 移液管和吸量管的操作 | 325 |
| 2.7.1 核磁共振波谱仪 | 268 | 3.2.3 滴定管操作 | 327 |
| 2.7.2 电子顺磁共振谱仪 | 271 | 3.3 加热、过滤、重结晶与干燥 | 331 |
| | | 3.3.1 加热 | 331 |
| | | 3.3.2 过滤 | 332 |

| | | | | | |
|-------|----------------------|-----|----------|------------------------------|------------|
| 3.3.3 | 重结晶 | 334 | 3.9.6 | 事故预防及急救处理 | 385 |
| 3.4 | 蒸馏、回流与萃取 | 336 | 3.10 | 样品的制备与保存 | 391 |
| 3.4.1 | 蒸馏 | 336 | 3.10.1 | 样品的制备 | 391 |
| 3.4.2 | 回流 | 339 | 3.10.2 | 样品中湿存水的处理 | 392 |
| 3.4.3 | 萃取 | 339 | 3.10.3 | 样品的保存 | 392 |
| 3.5 | 天平及其使用 | 341 | 4 | 常用数据资料 | 394 |
| 3.5.1 | 天平的分类及工作原理 | 341 | 4.1 | 基础数据 | 394 |
| 3.5.2 | 天平的使用及维护 | 343 | 4.1.1 | 元素中英文对照及 原子量 | 394 |
| 3.5.3 | 天平常见问题处理 | 346 | 4.1.2 | 基本物理和化学常数 | 397 |
| 3.6 | 自己动手加工实验用品 | 350 | 4.1.3 | 计量单位 | 398 |
| 3.6.1 | 试剂及制剂的制备 | 350 | 4.1.4 | 氧化还原标准电极电位 | 401 |
| 3.6.2 | 实验器具的加工 | 357 | 4.2 | 实验室技术 | 402 |
| 3.7 | 试样分解 | 359 | 4.2.1 | 标准筛目 | 402 |
| 3.7.1 | 常用酸碱分解法 | 359 | 4.2.2 | 物体高温的估测 | 404 |
| 3.7.2 | 熔融分解法 | 362 | 4.2.3 | 砝码的等级与规格 | 405 |
| 3.7.3 | 烧结分解法 | 364 | 4.2.4 | 玻璃仪器和器皿 | 405 |
| 3.7.4 | 高压分解法 | 364 | 4.2.5 | 滤纸及试纸 | 409 |
| 3.7.5 | 微波分解法 | 365 | 4.2.6 | 化学试剂 | 412 |
| 3.7.6 | 试样分解方法的选择 | 366 | 4.2.7 | 溶液及其配制 | 417 |
| 3.7.7 | 溶解过程的损失和玷污 | 367 | 4.3 | 化学分析 | 423 |
| 3.8 | 分析实验室用水的制备与水质 检验 | 369 | 4.3.1 | 无机物的颜色 | 423 |
| 3.8.1 | 水的电导率、电阻率与 溶解固体含量 | 369 | 4.3.2 | 缓冲溶液 | 424 |
| 3.8.2 | 分析实验室用水的制备 方法 | 369 | 4.3.3 | 基准物质 | 425 |
| 3.8.3 | 树脂的处理 | 373 | 4.3.4 | EDTA 络合物稳定常数 | 426 |
| 3.8.4 | 水质检验 | 374 | 4.3.5 | 指示剂 | 426 |
| 3.8.5 | 分析实验室用水规格、贮存 和使用 | 376 | 4.3.6 | 难溶化合物溶度积常数 | 428 |
| 3.9 | 实验室安全 | 377 | 4.3.7 | 金属离子在水溶液中开始沉淀 和沉淀完全的 pH 值 | 438 |
| 3.9.1 | 分析实验室一般安全 守则 | 377 | 4.3.8 | 掩蔽剂和解蔽剂 | 440 |
| 3.9.2 | 实验室存在的危险性 分类 | 378 | 4.4 | 仪器分析 | 444 |
| 3.9.3 | 化学试剂的安全使用 | 378 | 4.4.1 | 电磁波谱 | 444 |
| 3.9.4 | 气体的安全使用 | 380 | 4.4.2 | 极谱半波电位 | 445 |
| 3.9.5 | 安全用电 | 383 | 4.4.3 | 离子选择性电极 | 447 |
| | | | 4.4.4 | 原子发射光谱线 | 448 |
| | | | 4.4.5 | ICP-AES 常用谱线及检 出限 | 463 |
| | | | 4.4.6 | 原子吸收谱线 | 465 |

| | | |
|-------|------------------------------|-----|
| 4.4.7 | 紫外-可见光度法波长的 选择范围 | 465 |
| 4.4.8 | 红外光谱的分区及主要基团 的特征吸收峰 | 465 |
| 4.4.9 | ICP-MS 测定质量数 | 472 |

| | | |
|--------|--------------|-----|
| 4.4.10 | 气相色谱载气 | 475 |
|--------|--------------|-----|

| | | |
|--------|----------------|-----|
| 4.4.11 | 液相色谱法的溶剂 | 476 |
|--------|----------------|-----|

| | |
|-------------------|-----|
| 参考文献 | 478 |
|-------------------|-----|

元素周期表

1 分析化学基础

1.1 化学分析

1.1.1 重量分析法

重量分析法通常是通过物理或化学反应将试样中待测组分与其他组分分离，以称量的方法称得待测组分本身或含有待测组分的具有确定组成的化合物的质量，计算出待测组分在试样中的含量。其核心问题是将样品中的待测组分与其他共存组分分离，常用的分离方法有沉淀法、挥发法和电重量法。

重量分析法以直接称量试样和沉淀来获得分析结果，不需要基准物质和容量仪器，是一种绝对的方法，所以引入的误差小、准确度高，对于常量组分的测定，相对误差一般为 $0.10\% \sim 0.20\%$ 。但重量分析法的不足之处是操作较繁琐、费时，不适于生产中的控制分析，对低含量组分的测定误差较大。

1.1.1.1 重量分析法的基本要求

每一种重量分析法的测定都必须满足下列的基本要求：

① 分离过程必须是足够完善的，即遗留在共存组分中的待测组分和在待测组分（或化合物）中夹带的共存组分都应是微不足道的；

② 最后形成的可称量物质必须有确定的化学组成且是稳定的。

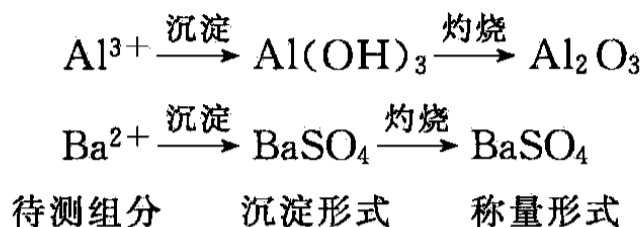
重量法是经典的化学分析法，它通过直接称量得到分析结果，不需要从容量器皿中引入许多数据，也不需要基准物质作比较，对于高含量组分的测定，重量分析比较准确，一般测定的相对误差不大于 0.1% 。对高含量的硅、磷、钨、稀土元素等试样的精确分析，至今仍常使用重量分析方法。

1.1.1.2 沉淀法

沉淀法是使待测组分与一种试剂（通常称作沉淀剂）形成难溶化合物，经过滤并洗涤，使沉淀与其他共存组分分离。沉淀可以在适当的温度下烘干或灼烧成具有确定组成的化合物，然后称量、计算待测组分的含量。所选沉淀剂应具有较好的选择性，即要求沉淀剂只能和待测组分生成沉淀，与试液中的其他组分不起作用。此外，在沉淀中或滤液中的过量沉淀剂应易挥发或灼烧除去。

(1) 沉淀的形式 重量分析是根据沉淀的质量来计算待测组分的含量，所以对形成沉淀的形式必须有一定的要求。一般说来，沉淀分为沉淀形式和称量形式两种。被沉淀剂沉淀下来未经干燥或灼烧的沉淀称为沉淀形式；经过干燥或灼烧后的

沉淀称为称量形式。沉淀形式和称量形式可以相同，也可以不同。这是由于在干燥或灼烧过程中，有的沉淀发生了化学反应。例如 Ba^{2+} 的测定，其沉淀形式和称量形式都是 BaSO_4 ，没有发生化学变化，但 Al^{3+} 的测定，沉淀形式是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，而称量形式是 Al_2O_3 ，两者不同。



重量分析对沉淀形式的要求如下。

① 沉淀的溶解度必须很小，保证待测组分沉淀完全。通常要求沉淀溶解损失不应大于分析天平的称量误差 (0.1mg)。

② 沉淀纯度要高，杂质应尽可能少，或在洗涤、灼烧时杂质易于除去。

③ 沉淀易于过滤和洗涤。为此，希望尽量获得粗大的晶形沉淀，使吸附杂质少（因颗粒大的沉淀比同质量的小颗粒沉淀具有较小的总表面积）容易洗涤。对于非晶形沉淀，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，体积庞大疏松、总表面积大，吸附杂质较多，过滤费时且不易洗净。这类沉淀必须选用适当的沉淀条件，使沉淀的结构尽可能紧密。

④ 沉淀要便于转化为合适的称量形式。

重量分析对称量形式的要求如下。

① 称量形式必须有确定的化学组成，否则无法计算分析结果。

② 称量形式必须十分稳定，不受空气中水分、 CO_2 和 O_2 等的影响。如测定钙时，将沉淀形式 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 转化为 CaO 就不如转化为 CaCO_3 好，因为后者不受空气中水分和 CO_2 的影响。

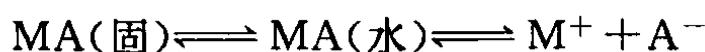
③ 称量形式的相对分子质量要大，在称量形式中待测组成的含量要小。这样可使称量误差及其他操作误差对分析结果的影响较小。例如在铝的测定中，用 Al_2O_3 及 8-羟基喹啉铝 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 为称量形式分别进行测定时，如果铝量均为 0.1000g，则分别可得到 0.1888g 的 Al_2O_3 和 1.7040g 的 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ ，因为分析天平称量误差一般为 0.0001g，所以称量 Al_2O_3 和 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 两种称量形式的称量相对误差为 $\pm 0.005\%$ 和 $\pm 0.0006\%$ 。

由此可见，后者比前者称量准确度提高了 9 倍。因此，选择相对分子质量大的化合物作为称量形式，可以提高分析的准确度。

在实际工作中，应选择合适的沉淀剂。正确掌握沉淀条件，以满足重量分析对沉淀的要求。对于重量分析中所用的沉淀剂，选择性要高，与待测离子形成沉淀的溶解度要小，而沉淀剂本身的溶解度要大，而且最好是挥发性的物质，便于灼烧除去，避免引起分析误差。

(2) 溶解度和溶度积 当水溶液中存在难溶化合物 MA 时，则 MA 将有部分

溶解，当其达到饱和状态时，则会出现如下平衡：



当溶解达到平衡时，则 MA (固) 的溶解度 S 为：

$$S = [\text{MA(水)}] + [\text{M}^+] = [\text{MA(水)}] + [\text{A}^-]$$

式中，[MA(水)] 为难溶化合物分子溶解度或固有溶解度，其值一般较小，在计算溶解度时，通常可以忽略。

根据以上平衡，视活度系数为 1，则溶度积 K_{sp} 的计算式可表示如下：

$$K_{sp} = [\text{M}^+][\text{A}^-] \quad (1-1)$$

溶解度 S 为：

$$S = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K_{sp}} \quad (1-2)$$

对 M_mA_n 型沉淀，则其 S 可表示为：

$$S = m + n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \quad (1-3)$$

利用沉淀反应进行重量分析时，要求沉淀反应进行得越完全越好。沉淀反应是否完全，可以根据反应达到平衡时，溶液中未被沉淀的待测组分的量来衡量，也就是说，可以根据沉淀溶解度的大小来判断。一般要求沉淀因溶解而损失的量不超过 0.1mg，即小于允许的称量误差，可认为沉淀反应完全。因此，沉淀完全与否与沉淀溶解度大小有关。溶解度小，沉淀完全；溶解度大，沉淀不完全。

溶度积常数在分析化学上有着多种应用。

① 借助溶度积数据，可以判断某个或某些元素能否通过沉淀进行分离，对这些元素的沉淀是否完全。

② 利用溶度积数据，可以计算相关难溶化合物的溶解度，而溶解度的大小是选择适宜沉淀剂的重要依据。

③ 根据溶度积数值，可以推测几种不同元素能否借助沉淀进行分离。

(3) 影响沉淀纯度的因素 影响沉淀纯度的因素有共沉淀和后沉淀。共沉淀是在沉淀重量法中引起沉淀不纯的主要原因，也是重量分析中误差的主要来源之一。共沉淀是由表面吸附、吸留或生成混晶所引起的。后沉淀是指沉淀析出以后，溶液中的一些可溶性杂质逐渐在沉淀表面上又沉淀出来的现象。后沉淀大多数发生在这些杂质离子的过饱和溶液中。

影响沉淀纯度的主要因素是共沉淀。为了减小共沉淀的影响，提高沉淀的纯度，一般可采取下述措施。

① 选择适当的分析程序 溶液中同时存在含量相差很大的两种离子，需要沉淀分离，为了防止含量少的离子因共沉淀而损失，应先沉淀含量少的离子。

② 降低易被吸附的杂质离子浓度 对于易被吸附的杂质离子，必要时应先分离除去或加以掩蔽。如 Fe^{3+} 易被吸附，可预先将 Fe^{3+} 还原为比较不易被吸附的 Fe^{2+} ，或加入掩蔽剂使 Fe^{3+} 生成稳定的络离子。

③ 洗涤沉淀 因为吸附是个可逆过程，所以通过洗涤沉淀，可以逐渐将沉淀表面吸附的杂质洗去。

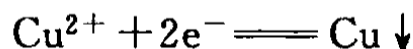
④ 必要时进行再沉淀（或称二次沉淀） 将沉淀过滤洗涤之后，再重新溶解，使沉淀中残留的杂质进入溶液，然后再次进行沉淀。第二次获得的沉淀夹带的杂质就大为减少。

1.1.1.3 挥发法

挥发法是用加热或其他方法使试样中待测组分成为挥发性物质逸出，然后根据样品质量的减少，计算待测组分的含量。或者，当待测组分逸出时，选择适当吸收剂将它吸收，然后根据吸收剂质量的增加，计算待测组分的含量。典型的例子为试样中的吸湿水或化合水的测定，把已知质量的试样在一定温度下烘干，使水分逸出至质量不变，然后根据试样减少的质量计算水分。也可以用吸湿剂（如高氯酸镁）吸收逸出的水分，根据吸湿剂增加的质量计算水分。

1.1.1.4 电解重量分析法

利用电解原理，控制适当的电压，使待测组分在电极上析出，然后称量电极的增重，求得待测组分的含量。例如，电解法测定铜合金中铜的含量，在 Pt 阴极上析出 Cu：



称量 Pt 电极增加的质量，以求出铜的含量。

除上述分离方法外，目前在矿石、冶金分析中还有金、银分析的火试金（分离）重量法。

1.1.2 滴定分析法

滴定分析法是以化学反应为基础的分析方法。通常用于测定常量组分，准确度较高，在一般情况下，测定的误差不高于 0.2%，且操作简便、快速，所用仪器简单、价格便宜。因此，滴定分析法是化学分析中很重要的一类方法，具有较高的实用价值。所谓“滴定”就是将已知浓度的标准溶液（滴定剂）从滴定管中滴到含待测物质的溶液中，直到滴入的滴定剂与溶液中待测物质按化学计量正好定量反应完全为止。根据消耗标准溶液的体积，按化学反应的计量关系，计算溶液中待测物质的含量。由于这种方法是测量溶液体积为基础，故又称为容量分析法。

滴定法可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法四类。

1.1.2.1 滴定分析法基础

滴定所加标准溶液与待测物质正好按化学计量关系定量反应完全时的这一点称为理论终点。实际滴定中，人们通常使用指示剂来指示滴定终点。由于指示剂不一定恰好在理论终点变色，同时指示剂变色与人们观察这种变色的能力之间不尽一致，所以滴定终点与理论终点不一定完全吻合，其差别称为终点误差，又叫滴定误差。终点误差是滴定分析误差的主要来源之一，其大小取决于化学反应的完全程度和指示剂的选择。另外也可以采用仪器分析方法来确定滴定终点。

滴定分析的化学反应应满足下列条件。

- ① 应按一定的化学式进行，不发生副反应，能有确定的化学计量关系。
- ② 必须定量地进行完全（通常要求达到 99% 以上），这是定量计算的基础。
- ③ 反应的速度要快，最好在瞬间完成。对反应缓慢的可通过加热溶液、增加反应物浓度、加入催化剂等方法加速反应。
- ④ 必须有简便、可靠地确定理论终点或滴定终点的方法。

根据我国法定计量单位的有关规定，滴定分析采用“物质的量浓度”和“等物质的量规则”来计算。

“等物质的量规则”可以表述为：在化学反应中，消耗的两种反应物的物质的量相等。即

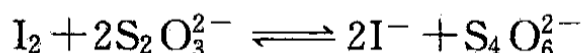
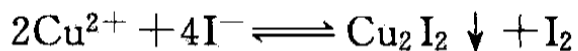
$$n_B = n_T \quad (1-4)$$

或
$$c_B V_B = c_T V_T \quad (1-5)$$

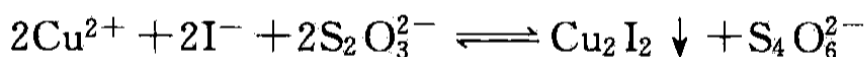
或
$$\frac{m_B}{M_B} = c_T V_T \quad (1-6)$$

式中， n_B 、 n_T 为待测物质和滴定剂的物质的量； c_B 、 V_B 为待测物质的物质的量浓度和体积， $c_B V_B = n_B$ ； c_T 、 V_T 为标准溶液（滴定剂）的物质的量浓度和体积， $c_T V_T = n_T$ ； m_B 、 M_B 为待测物质的质量和摩尔质量， $m_B / M_B = n_B$ 。

例如，碘量法测定铜，在 pH 为 3.5~4 的缓冲介质中， Cu^{2+} 与碘化钾反应析出碘，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。其反应式如下：



两式相加并简化后得：



由此可见， 2Cu^{2+} 与 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 相当，按等物质的量规则，终点时则有

$$c(2\text{Cu}^{2+})V(2\text{Cu}^{2+}) = c(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V''(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

由于浓度是含有物质的量的一个导出量，因此说到浓度时，必须指明“基本单元”（放在圆括号中），上式中 2Cu^{2+} 和 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 分别为待测物质和标准溶液的基本单元。

1.1.2.2 酸碱滴定法

酸碱滴定法是以质子传递反应为基础的滴定法。一般酸、碱以及能与酸、碱直接或间接发生质子转移反应的物质，几乎都可以用酸碱滴定法直接或间接地进行测定。

(1) 酸碱指示剂 酸碱指示剂是结构比较复杂的有机弱酸或弱碱，其共轭酸碱对不同的结构能呈现不同的颜色。当溶液的 pH 值改变时，指示剂会失去或得到质子，其结构就发生变化，引起溶液颜色的变化。以 HIn 表示指示剂的酸色型， In^- 表示共轭碱型，即碱色型，在溶液中有下列离解平衡：



指示剂质子转移反应的平衡常数式为

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (1-8)$$

式中, K_{HIn} 为指示剂酸离解常数, 简称指示剂常数。

对于一定的指示剂来说, 在一定温度下, K_{HIn} 是一个常数, 因此溶液中酸式与碱式浓度的比值只与 $[\text{H}^+]$ 有关。在一般情况下, 当两种颜色的浓度之比在 10 或 10 以上时, 我们看到的是浓度大的那种颜色, 如当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10$, 即 $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时, 我们看到的是碱式色; 当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$ 时, 即 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 时, 看到的是酸式色; 当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$ 时, 表示溶液中有 50% 酸式、50% 碱式, 溶液呈现指示剂的

中间过渡色, 此时 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$, 这一点称为指示剂的理论变色点。当溶液中 pH 由 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 改变到 $\text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时, 能明显看到指示剂由酸式色变为碱式色, 故 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 称为指示剂的变色范围。实际上这个变色范围不能单纯由计算得出, 因为人眼对各种颜色的感觉敏锐程度不同, 实际观察结果与理论计算结果之间是有差别的, 故指示剂的变色范围应从实验中测得。如甲基橙 ($\text{p}K_{\text{HIn}} = 3.4$) 变色范围应为 $\text{pH} 2.4 \sim 4.4$, 但因人眼对红色敏感, 故实际变色范围为 $\text{pH} 3.1 \sim 4.4$ 。

(2) 酸碱滴定中氢离子浓度的变化、滴定曲线和指示剂的选择 表 1-1 为 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl 溶液时, 溶液中 H^+ 浓度、 pH 值变化的情况以及理论终点的 pH 值。如以 pH 值为纵坐标、中和百分数 (或加入标准溶液体积) 为横坐标, 绘出的曲线称为滴定曲线, 如图 1-1 所示。

表 1-1 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L HCl 溶液时 pH 值变化情况

| 加入 NaOH 体积 V/mL | 中和百分数 /% | 剩余 HCl 体积 V/mL | 过量 NaOH 体积 V/mL | $[\text{H}^+]$ / (mol/L) | pH |
|--------------------------|----------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| 0.00 | 0.00 | 20.00 | | 1.00×10^{-1} | 1.00 |
| 18.00 | 90.00 | 2.00 | | 5.26×10^{-3} | 2.28 |
| 19.80 | 99.00 | 0.20 | | 5.02×10^{-4} | 3.30 |
| 19.96 | 99.80 | 0.04 | | 1.00×10^{-4} | 4.00 |
| 19.98 | 99.90 | 0.02 | | 5.00×10^{-5} | 4.31 |
| 20.00 | 100.0 | 0.00 | | 1.00×10^{-7} | 7.00 |
| 20.02 | 100.1 | | 0.02 | 2.00×10^{-10} | 9.70 |
| 20.04 | 100.2 | | 0.04 | 1.00×10^{-10} | 10.00 |
| 20.20 | 101.0 | | 0.20 | 2.00×10^{-11} | 10.70 |
| 22.00 | 110.0 | | 2.00 | 2.10×10^{-12} | 11.70 |
| 40.00 | 200.0 | | 20.00 | 3.00×10^{-13} | 12.50 |

这是强碱滴定强酸的滴定曲线。从图 1-1 中可以看出, 在滴定开始时曲线比较平坦, 而在理论终点附近, 滴加 1 滴氢氧化钠溶液就引起了溶液 pH 值的急剧变

化, 形成滴定曲线的突跃部分, 称为“滴定突跃”。突跃所在的 pH 值范围称为滴定的突跃范围。此后若继续加入 NaOH 溶液, 则进入强碱的缓冲区, 溶液的 pH 值变化逐渐减小, 曲线又比较平坦。

指示剂的选择主要以滴定突跃为依据, 如果所选指示剂的变色范围位于滴定突跃范围内, 则滴定误差通常在 $\pm 0.1\%$ 以内。滴定突跃的大小与酸、碱溶液的浓度有关。酸、碱溶液的浓度各增加 10 倍, 滴定突跃就增加两个 pH 值。若溶液浓度太稀, 滴定突跃会太小, 指示剂的选择将受限制; 若溶液浓度太高, 理论终点附近加入一滴溶液的

物质的量就较大, 引入的误差也会较大。故在酸碱滴定中一般不采用高于 1mol/L 和低于 0.01mol/L 的溶液, 另外, 酸碱溶液的浓度也应相近。

在强酸弱碱(或强碱弱酸)滴定中, 由于其盐类的水解作用, 理论终点的 pH 值不是 7, 具体的 pH 值随弱碱(或弱酸)的离解常数和浓度而变, 计算式为:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c$$

或

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg c$$

式中, $\text{p}K_b$ (或 $\text{p}K_a$) 为待测弱碱(或弱酸)离解常数的负对数; c 为理论终点时溶液中盐的浓度。

如用强碱或强酸滴定 0.1mol/L HAc 或 0.1mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 则理论终点时 pH 值分别为 8.9 或 5.1。如被滴定的弱碱(或弱酸)的 cK_b (或 cK_a) 小于 10^{-8} , 则滴定曲线的突跃范围很窄, 利用一般的酸碱指示剂已无法确定它的滴定终点, 不能直接滴定。故通常以 cK_b (或 cK_a) $\geq 10^{-8}$ 作为判断弱碱(或弱酸)能否进行准确滴定的界限。对于不符合 cK_b (或 cK_a) $\geq 10^{-8}$ 的弱碱(或弱酸)可采用其他途径, 如电位滴定或改变溶剂、强化弱碱(或弱酸)等进行测定。

由于弱酸弱碱的滴定反应的理论终点前后没有明显的 pH 突跃, 所以不能准确滴定。

多元酸的滴定, 由于各 H^+ 是逐级离解的, 每一级离解平衡有一个平衡常数, 多元酸能否分步滴定, 应选择何种指示剂可根据下列条件进行判断。

① 若某一级酸的 $cK_a \geq 10^{-8}$, 则这一级离解的 H^+ 可被滴定。若 $cK_a < 10^{-8}$, 则这一级离解的 H^+ 在滴定曲线上已不出现突跃, 如碳酸的第二级离解就不能进行滴定。

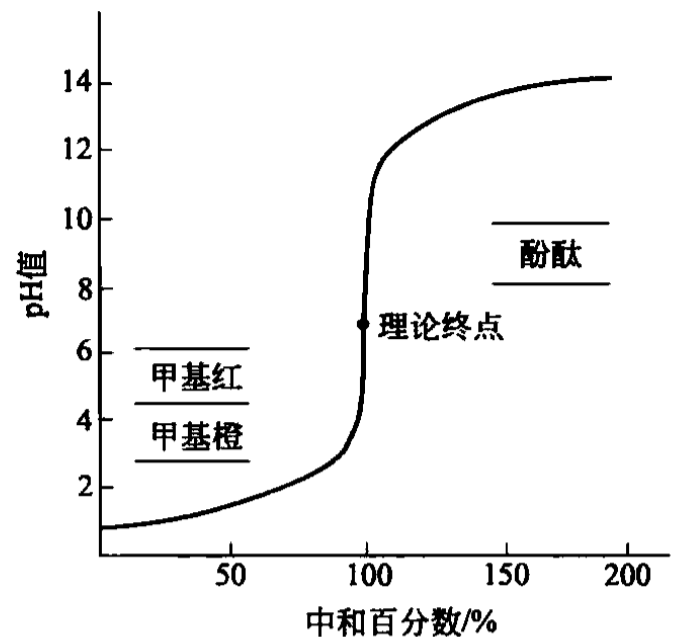


图 1-1 0.1000mol/L NaOH 滴定 20mL 0.1000mol/L HCl 的滴定曲线

② 相邻两级离解常数 K_a 值相差 10^4 倍以上, 则第一级离解的 H^+ 先被滴定, 形成第一个突跃; 第二级离解的 H^+ 后被滴定, 是否有第二个突跃取决于 cK_{a_2} 是否 $\geq 10^{-8}$ 。

③ 若相邻两级的 K_a 值之比小于 10^4 , 滴定时两个突跃将合在一起, 形成一个突跃。在实际工作中, 通常选择在理论终点附近变色的指示剂指示滴定终点。

多元碱的滴定与此类似。

对于在理论终点前后 pH 值突跃较小的滴定, 利用 pH 计判断终点比用指示剂的效果好。

(3) 酸碱滴定的间接法 酸碱滴定法除了直接用于酸碱测定外, 还可间接用于测定其他元素。例如: 用氟硅酸钾法测定高含量硅, 是将样品中的硅转化为硅酸, 然后定量生成氟硅酸钾沉淀。氟硅酸钾在热水中水解, 析出与硅等物质的量的氢氟酸, 以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定。

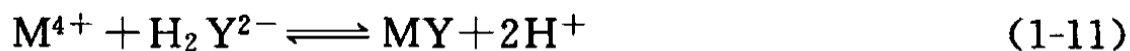
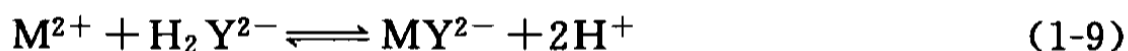
1.1.2.3 络合滴定法

络合滴定法是根据待测金属离子与络合剂形成络合物来进行测定的方法。它是滴定法中应用最广的方法。最常用的络合滴定剂是 EDTA。在滴定反应中, 金属离子与 EDTA 两个配位基形成环状结构, 故有的书籍把这类络合滴定称作螯合滴定。下面以 EDTA 为滴定剂, 讨论络合滴定法的有关问题。

(1) EDTA 与金属离子络合反应的特点

① EDTA 含有氨氮和羧氧两种络合能力很强的配位基, 因此它能与大部分金属离子络合, 形成具有五元环结构的络合物。

② 不论金属离子是几价的, 它们与 EDTA 反应多数是形成 1:1 的络合物, 因此在滴定曲线上只有一个理论终点。其反应式如下:



③ EDTA 与金属离子络合物的稳定性和溶液的酸度有关。

④ EDTA 与大多数金属离子的络合反应极快, 符合滴定分析的要求。但 EDTA 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等在室温下反应较慢, 加热可使反应加速。

⑤ EDTA 与金属离子的络合物均能溶于水。

(2) 络合物在溶液中的离解平衡

① 络合物的稳定常数。金属离子与 EDTA 形成的络合物的稳定性, 可用该络合物的稳定常数表示:



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (1-13)$$

K_{MY} 又称作绝对稳定常数。表 1-2 列出了一些常见金属离子和其 EDTA 络合

物的 $\lg K_{MY}$ 值。

表 1-2 EDTA-金属离子络合物的绝对稳定常数 ($\lg K_{MY}$)

| 离子 | $\lg K_{MY}$ | 离子 | $\lg K_{MY}$ | 离子 | $\lg K_{MY}$ | 离子 | $\lg K_{MY}$ | 离子 | $\lg K_{MY}$ |
|-------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| Ag^+ | 7.2 | Al^{3+} | 16.13 | Gd^{3+} | 17.37 | Cu^{2+} | 18.80 | Sc^{3+} | 23.10 |
| UO_2^{2+} | 7.4 | Co^{2+} | 16.31 | Tb^{3+} | 17.67 | Er^{3+} | 18.85 | Th^{4+} | 23.20 |
| Ba^{2+} | 7.76 | Pr^{3+} | 16.40 | Pb^{2+} | 18.04 | Tm^{3+} | 19.07 | In^{3+} | 24.90 |
| Sr^{2+} | 8.63 | Cd^{2+} | 16.46 | Y^{3+} | 18.09 | Hf^{4+} | 19.10 | Fe^{3+} | 25.10 |
| Mg^{2+} | 8.69 | Zn^{2+} | 16.50 | VO_2^+ | 18.10 | Yb^{3+} | 19.51 | U^{4+} | 25.50 |
| Ca^{2+} | 10.96 | Nd^{3+} | 16.60 | Dy^{3+} | 18.30 | Lu^{3+} | 19.83 | V^{3+} | 25.90 |
| Mn^{2+} | 14.04 | Pm^{3+} | 16.75 | Pd^{2+} | 18.50 | Ga^{3+} | 20.30 | Bi^{3+} | 27.94 |
| Fe^{2+} | 14.33 | Sm^{3+} | 17.14 | Ni^{2+} | 18.62 | Ti^{3+} | 21.30 | ZrO_2^{2+} | 29.50 |
| La^{3+} | 15.50 | TiO_2^{2+} | 17.30 | Ho^{3+} | 18.74 | Hg^{2+} | 21.80 | Co^{3+} | 36.00 |
| Ce^{3+} | 15.98 | Eu^{3+} | 17.35 | VO^{2+} | 18.77 | Sn^{2+} | 22.11 | Tl^{3+} | 37.80 |

② 副反应系数。在络合滴定中，络合剂 Y 与金属离子 M 之间的反应是主反应。此外，还可能存在一些副反应。例如， H^+ 与络合剂的反应，掩蔽剂、缓冲溶液中的络合剂以及 OH^- 与金属离子的反应均属副反应。反应物 (Y、M) 发生的副反应不利于主反应进行，而反应产物 (MY) 发生的副反应则有利于主反应进行。

a. 络合剂副反应系数。这里主要讨论酸度对络合剂的影响。EDTA 为四元酸，在水溶液中分四步离解，在不同的 pH 值时，溶液中存在不同比例的 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 。只有当 pH 值大于 12 时，EDTA 才主要以 Y^{4-} 的形式存在。 $[Y]$ 为 EDTA 络合有效浓度，随溶液酸度增高而降低，对金属的络合能力也随之减弱。EDTA 随酸度变化而改变其络合能力的现象称为络合剂的酸效应。络合剂总浓度 c_Y 和络合有效浓度 $[Y]$ 之比称为络合剂的酸效应系数，以 $a_{Y(H)}$ 表示。

$$a_{Y(H)} = c_Y / [Y] \quad (1-14)$$

$a_{Y(H)}$ 随着溶液 pH 值的增大而减小， $a_{Y(H)}$ 越小，酸度对络合物稳定性的影响越小。表 1-3 列出了不同 pH 值时 EDTA 的 $\lg a_{Y(H)}$ 。

表 1-3 不同 pH 值时 EDTA 的 $\lg a_{Y(H)}$ 值

| pH | $\lg a_{Y(H)}$ | pH | $\lg a_{Y(H)}$ | pH | $\lg a_{Y(H)}$ | pH | $\lg a_{Y(H)}$ | pH | $\lg a_{Y(H)}$ |
|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|------|----------------|
| 0.0 | 21.18 | 2.0 | 13.52 | 4.0 | 8.04 | 6.0 | 4.65 | 8.5 | 1.77 |
| 0.4 | 19.59 | 2.4 | 12.24 | 4.4 | 7.64 | 6.4 | 4.06 | 9.0 | 1.22 |
| 0.8 | 18.01 | 2.8 | 11.13 | 4.8 | 6.84 | 6.8 | 3.55 | 9.5 | 0.88 |
| 1.0 | 17.20 | 3.0 | 10.63 | 5.0 | 6.45 | 7.0 | 3.32 | 10.0 | 0.45 |
| 1.4 | 15.68 | 3.4 | 9.71 | 5.4 | 5.69 | 7.5 | 2.78 | 11.0 | 0.07 |
| 1.8 | 14.21 | 3.8 | 8.86 | 5.8 | 4.98 | 8.0 | 2.26 | 12.0 | 0.00 |

因其他金属离子的存在，也能对络合剂造成影响，使 EDTA 参加主反应能力降低，这种现象称为共存离子效应，又称干扰效应，其影响程度用干扰效应系数