



教育部高职高专规划教材

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

定量化学分析

● 黄一石 乔子荣 主编



化学工业出版社
教材出版中心

教育部高职高专规划教材

定量化学分析

黄一石 乔子荣 主编

 化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

定量化学分析/黄一石, 乔子荣主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6

教育部高职高专规划教材

ISBN 7-5025-3048-7

I. 定… II. ①黄…②乔… III. 定量分析-高等学校: 技术学院-教材 IV. 0655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 055154 号

教育部高职高专规划教材

定量化学分析

黄一石 乔子荣 主编

责任编辑: 陈有华 蔡洪伟

文字编辑: 麻雪丽

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 368 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3048-7/G·771

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

高职高专工业分析专业规划教材 编审委员会

主 任：李居参

副主任：乔子荣 袁红兰 金万祥 孙乃有 任耀生

委 员：黄一石 丁敬敏 顾明华 张正兢 王建梅

旷英姿 林俊杰 胡伟光 穆华荣 杨海栓

张清华 杜克生 季剑波 蒋清民 孙喜平

姜洪文 张振宇 王炳强 陈淑刚 刘勇智

房爱敏 王如全 钟 彤

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分，改革开放以来，在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下，各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看，具有高职高专教育特色的教材极其匮乏，不少院校尚在借用本科或中专教材，教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此，1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课程基本要求》（以下简称《基本要求》）和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》（以下简称《培养规格》），通过推荐、招标及遴选，组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师，成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍，并在有关出版社的积极配合下，推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种，用5年左右时间完成。这500种教材中，专门课（专业基础课、专业理论与专业能力课）教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求，在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上，充分吸取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特色和能力本位，调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础，突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下，专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间，在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上，充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验，解决新形势下高职高专教育教材的有无问题；然后再用2~3年的时间，在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上，通过研究、改革和建设，推出一大批教育部高职高专规划教材，从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材，并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作，不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

本书是根据教育部高职高专工业分析专业教材编委会审定的定量化学分析课程教学大纲所规定的内容编写的。全书共分 9 章, 内容包括分析数据处理、滴定分析法、重量分析法及定量分析中常用分离方法等。

本教材简明扼要地阐述了各种化学分析方法的基本原理及应用技术, 列举了各类方法在当前生产实践中的应用实例, 范围涉及化工、冶金、医药、生物、食品、环境监测等方面。由于定性化学分析和溶液化学平衡这两部分内容已并入无机化学课程中, 所以本教材只讨论分析实际中遇到的特定条件下的化学平衡, 突出结论对定量分析应用的指导作用, 侧重介绍各类方法的指示剂、测定条件选择、标准溶液制备和方法应用实例等。为了引导学生有目的地学习, 本教材除各章有“学习指南”外, 还在各节注有“学习要点”, 节后的思考题则能便于学习者理解掌握各知识点。书中的阅读材料能拓宽读者知识面, 了解分析化学前沿理论和新技术。书中凡是标有“*”号的为选学内容。

本教材是在面向 21 世纪职业教育改革的进程中诞生的。编者在编写过程中, 力求既有较高的科学性和先进性, 又能适合学生的知识和能力水平。在内容编排上尽量做到简明扼要、重点突出, 注意知识的准确性、实用性和先进性, 以使学生在学后能掌握定量化学分析的基础知识和操作技能, 并具有较强的独立工作能力。

本书第一、二、三章由常州工程职业技术学院黄一石编写, 第四、五章由贵州科技工程职业学院吴筱南编写, 第六、七章由内蒙古化工职业学院乔子荣编写, 第八、九章由辽宁石化职业技术学院王英键编写。全书由黄一石统稿, 由徐州工业职业技术学院顾明华主审。在编写过程中得到了化学工业出版社和各单位领导及老师们的大力支持, 常州工程职业技术学院杨小林、吴朝华等老师为本书的编写做了大量工作, 在此谨向所有关心、支持本书的朋友们致以衷心的感谢。

限于编者对职教教改的理解和教学经验的不足, 书中可能存在疏漏以至错误之处, 恳请专家和读者批评指正, 不胜感激。

编 者

2004 年 4 月

内 容 提 要

本书是根据教育部高职高专工业分析专业教材编委会审定的《定量化学分析》课程教学大纲所规定的内容编写的。全书共分9章,内容包括分析数据处理、滴定分析法、重量分析法及定量分析中常用分离方法等。本书简明扼要地阐述了各种化学分析方法的基本原理及应用技术,列举了各类方法在当前生产实践中的应用实例,范围涉及化工、冶金、医药、生物、食品、环境监测等方面。书中的阅读材料介绍了能拓宽读者知识面的分析化学前沿理论和新技术。本书的有关计算均采用了法定计量单位。

本书是高职高专工业分析专业必修的教材,也可作从事分析测试工作的其他科技人员业务培训用书和参考资料。

目 录

本书所用符号的意义及单位	1
第一章 定量分析概论	3
第一节 定量分析概述	3
一、分析化学的任务和作用	3
二、定量分析过程	4
三、定量分析方法	4
四、定量分析结果的表示	6
思考题 1-1	7
阅读材料 分析化学发展简史	7
第二节 分析测试中的误差	8
一、误差的表征——准确度和精密度	8
二、误差的表示——误差和偏差	9
三、误差的分类和来源	10
思考题 1-2	11
阅读材料 分析测试的质量控制与保证	11
第三节 有效数字及运算规则	11
一、有效数字	11
二、有效数字修约规则	12
三、有效数字运算规则	12
四、有效数字运算规则在分析测试中的应用	13
思考题 1-3	14
阅读材料 21 世纪分析化学展望	14
第四节 分析数据的统计处理	14
一、测量值的集中趋势	14
二、正态分布和 t 分布	17
三、分析数据的可靠性检验	20
四、异常值的检验与取舍	22
思考题 1-4	25
阅读材料 化学计量学简介	25
第五节 提高分析结果准确度的方法	25

一、选择合适的分析方法	25
二、减小测量误差	26
三、增加平行测定次数,减小随机误差	26
四、消除测量过程中的系统误差	26
思考题 1-5	27
习题一	27
第二章 滴定分析	29
第一节 概述	29
一、滴定分析的基本术语	29
二、滴定分析法的分类	29
三、滴定分析法对滴定反应的要求和滴定方式	30
思考题 2-1	31
阅读材料 滴定分析法的起源	31
第二节 基准物质和标准滴定溶液	31
一、基准物质	32
二、标准滴定溶液的配制	32
思考题 2-2	33
阅读材料 GB/T 601—2002 对标准滴定溶液制备的一般规定	33
第三节 滴定分析的计算	34
一、标准滴定溶液浓度的表示方法	34
二、滴定剂与被滴定剂的关系	34
三、滴定分析法计算	35
四、待测组分含量计算	38
思考题 2-3	40
阅读材料 标准物质	40
习题二	40
第三章 酸碱滴定法	42
第一节 概述	42
一、酸碱溶液的酸度和酸浓度	42
二、酸碱水溶液中 H^+ 浓度计算	45
三、酸碱缓冲溶液	49
思考题 3-1	51
阅读材料 酸碱理论的演变	51
第二节 酸碱指示剂	52
一、酸碱指示剂的作用原理	52
二、变色范围和变色点	53
三、影响指示剂变色范围的因素	54
四、混合指示剂	56
思考题 3-2	57
阅读材料 早期的酸碱指示剂——植物指示剂	57

第三节 滴定条件的选择	57
一、一元酸碱的滴定	57
二、多元酸、混合酸和多元碱、混合碱的滴定	65
思考题 3-3	69
阅读材料 多元校正滴定分析法	69
第四节 酸碱标准滴定溶液的配制和标定	69
一、HCl 标准滴定溶液的配制和标定	69
二、NaOH 标准滴定溶液的配制和标定	70
三、酸碱滴定中 CO_2 的影响	71
思考题 3-4	72
阅读材料 标准方法	72
第五节 酸碱滴定法的应用示例	72
一、工业硫酸的测定	72
二、混合碱的测定	73
三、硼酸的测定	75
四、铵盐中氮的测定	75
五、氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量	76
思考题 3-5	76
阅读材料 血浆中 HCO_3^- 浓度的测定	77
* 第六节 非水溶液中的酸碱滴定	77
一、概述	77
二、溶剂的分类和性质	77
三、非水滴定溶剂的选择	79
四、滴定剂的选择和滴定终点的确定	80
五、非水滴定的应用	80
思考题 3-6	81
阅读材料 线性滴定简介	81
习题三	81
第四章 配位滴定法	83
第一节 概述	83
一、无机配位剂与简单配合物	83
二、有机配位剂与螯合物	84
三、乙二胺四乙酸	84
四、乙二胺四乙酸的螯合物	85
五、配合物的稳定常数	86
六、副反应系数和条件稳定常数	88
七、金属离子缓冲溶液	92
思考题 4-1	92
阅读材料 螯合物	93
第二节 金属离子指示剂	93

一、金属指示剂的作用原理	93
二、金属指示剂应具备的条件	94
三、金属指示剂的理论变色点	94
四、常用金属指示剂	94
五、使用金属指示剂中存在的问题	95
思考题 4-2	96
阅读材料 科学家维尔纳	97
第三节 滴定条件的选择	97
一、配位滴定曲线	97
二、单一离子的滴定	100
三、混合离子的选择性滴定	103
思考题 4-3	107
阅读材料 许伐辰巴赫与配位滴定	107
第四节 EDTA 标准滴定溶液的配制与标定	107
一、EDTA 标准滴定溶液的配制	107
二、EDTA 标准滴定溶液的标定	108
思考题 4-4	109
阅读材料 配位化学	109
第五节 配位滴定方法及应用	110
一、直接滴定法及应用	110
二、返滴定法及应用	110
三、置换滴定法及应用	111
四、间接滴定法及应用	112
思考题 4-5	112
阅读材料 废气烟尘中铅含量的测定	113
习题四	113
第五章 氧化还原滴定法	115
第一节 概述	115
一、氧化还原滴定法的特点	115
二、条件电极电位	116
三、氧化还原反应进行的程度	119
四、影响氧化还原反应速率的因素	121
思考题 5-1	122
阅读材料 科学家能斯特	122
第二节 氧化还原滴定曲线及指示剂	123
一、氧化还原滴定曲线	123
二、氧化还原指示剂	126
思考题 5-2	127
阅读材料 最早的氧化还原滴定法	127
第三节 氧化还原滴定前的预处理	128

一、预氧化剂和预还原剂的条件·····	128
二、常用的预氧化剂和预还原剂·····	128
思考题 5-3 ·····	131
阅读材料 对氧化还原滴定做出重要贡献的科学家·····	131
第四节 常用的氧化还原滴定法·····	131
一、高锰酸钾法·····	131
二、重铬酸钾法·····	134
三、碘量法·····	137
四、其他氧化还原滴定法简介·····	141
思考题 5-4 ·····	142
阅读材料 生物化学需氧量·····	143
第五节 氧化还原滴定计算示例·····	143
思考题 5-5 ·····	146
阅读材料 韦氏法测定动物油脂的碘值·····	147
习题五·····	147
第六章 沉淀滴定法·····	150
第一节 概述·····	150
思考题 6-1 ·····	150
阅读材料 盖吕萨克的银量法 (Gay-Lussac 法) ·····	151
第二节 银量法滴定终点的确定·····	151
一、莫尔法——铬酸钾作指示剂法·····	151
二、福尔哈德法——铁铵矾作指示剂·····	152
三、法扬斯法——吸附指示剂法·····	153
思考题 6-2 ·····	154
阅读材料 沉淀滴定法中常用的标准滴定溶液和基准物质·····	155
习题六·····	155
第七章 重量分析法·····	156
第一节 概述·····	156
一、重量分析法的分类和特点·····	156
二、沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求·····	156
三、沉淀剂的选择·····	157
思考题 7-1 ·····	158
阅读材料 电重量分析法·····	158
第二节 影响沉淀溶解度的因素·····	158
一、溶解度与固有溶解度、溶度积与条件溶度积·····	158
二、影响沉淀溶解度的因素·····	160
思考题 7-2 ·····	162
阅读材料 利用溶度积原理判断沉淀的生成与溶解·····	163
第三节 影响沉淀纯度的因素·····	163
一、沉淀的类型·····	163

二、沉淀形成过程·····	164
三、影响沉淀纯度的因素·····	164
四、减少沉淀玷污的方法·····	165
思考题 7-3 ·····	166
阅读材料 重量分析中试样的称取量·····	166
第四节 沉淀的条件和称量形的获得·····	167
一、沉淀的条件·····	167
二、称量形的获得·····	168
思考题 7-4 ·····	169
阅读材料 胶体的凝聚·····	169
第五节 有机沉淀剂·····	170
一、有机沉淀剂的特点·····	170
二、有机沉淀剂的分类·····	170
三、有机沉淀剂应用示例·····	171
思考题 7-5 ·····	171
阅读材料 用于沉淀阴离子的有机沉淀剂·····	172
第六节 重量分析结果计算·····	172
一、重量分析中的换算因数·····	172
二、结果计算示例·····	173
思考题 7-6 ·····	174
习题七·····	174
第八章 定量化学分析中常用的分离和富集方法·····	175
第一节 概述·····	175
一、分离和富集的目的·····	175
二、对分离和富集的一般要求·····	175
三、分离和富集的方法·····	175
思考题 8-1 ·····	176
阅读材料 分离技术的发展趋势·····	176
第二节 沉淀分离法·····	177
一、用无机沉淀剂的分离法·····	177
二、用有机沉淀剂的分离法·····	180
三、共沉淀分离和富集·····	180
四、提高沉淀分离选择性的方法·····	181
五、沉淀分离法的应用·····	181
思考题 8-2 ·····	182
阅读材料 膜分离技术·····	182
第三节 溶剂萃取分离法·····	182
一、溶剂萃取分离的基本原理·····	183
二、主要的溶剂萃取体系·····	185
三、溶剂萃取分离的操作技术和应用·····	186

思考题 8-3	187
阅读材料 超临界流体萃取分离法	187
第四节 离子交换分离法	187
一、离子交换树脂的种类	188
二、离子交换树脂的结构和性质	189
三、离子交换分离操作技术	191
四、离子交换分离法的应用	192
思考题 8-4	193
阅读材料 微波萃取分离法	193
第五节 色谱分离法	193
一、色谱分离法的分类	194
二、柱色谱	194
三、纸色谱	197
四、薄层色谱	198
思考题 8-5	201
阅读材料 毛细管电泳分离法	201
第六节 挥发和蒸馏分离法	202
思考题 8-6	203
阅读材料 激光分离法	203
习题八	203
第九章 复杂物质分析	205
第一节 分析试样的制备	205
一、试样的采集	205
二、试样的制备	206
思考题 9-1	206
阅读材料 微波溶样	207
第二节 试样的分解	207
一、溶解法	207
二、熔融法	208
三、半熔法	209
四、干法灰化法	209
思考题 9-2	209
阅读材料 湿法灰化法	210
第三节 测定方法的选择	210
一、测定方法选择的重要性	210
二、测定方法选择的原则	210
三、确定测定方法	211
思考题 9-3	213
阅读材料 铁矿石中全铁量的测定方法选择与比较	213
第四节 复杂试样分析示例——水泥熟料的分析	213

一、试样的分解.....	214
二、 SiO_2 的测定	214
三、 Fe_2O_3 的测定	214
四、 Al_2O_3 的测定	215
五、 CaO 的测定	215
六、 MgO 的测定	215
七、分析结果的允许误差.....	215
思考题 9-4	216
阅读材料 水泥的来历.....	216
附录	217
附录一 弱酸在水中的离解常数 (25°C , $I=0$)	217
附录二 弱碱在水中的离解常数 (25°C , $I=0$)	218
附录三 金属配合物的稳定常数.....	219
附录四 金属离子与氨羧配位剂配合物稳定常数的对数.....	221
附录五 标准电极电位 (25°C)	221
附录六 部分氧化还原电对的条件电位 (25°C)	222
附录七 难溶化合物的活度积 ($K_{sp}^\ominus$) 和溶度积 (K_{sp} , 25°C)	223
附录八 相对原子质量 (A_r) 表	225
附录九 化合物的摩尔质量 (M) 表	225
参考文献	228

本书所用符号的意义及单位^①

符 号	意 义	单 位
m_B	待测组分 B 的质量	g
m_s	试样质量	g
w_B	物质 B 的质量分数	数值以 % 表示
n_B	B 物质的物质的量	mol
V_s	试液的体积	mL
c_B	B 物质的物质的量浓度	mol/L
φ_B	体积分数	数值以 % 表示
ρ_B	组分 B 的质量浓度	g/L, mg/L, $\mu\text{g/L}$
x_T	真值(组分的真实数值)	
$\bar{x}$	组分的测定值	
E	误差	
E_a	绝对误差	
E_r	相对误差	
D	偏差	
$\bar{x}$	测定结果平均值	
x_i	组分值	
d_i	第 i 次测定的绝对偏差	
$\bar{d}$	一组平行测定值的平均偏差	
R	极差	
n	样本容量	
μ	总体平均值	
x_M	中位数	
σ	总体标准偏差	
s	样本的标准偏差	
f	自由度(指独立偏差的个数)	
y	概率密度	
P	置信度	
α	显著性水平, 其值为 $1-P$	
$t_{\alpha, f}$	显著性水平为 α 、自由度为 f 时的 t 值	
sp	化学计量点	
ep	滴定终点	
$n\left(\frac{1}{Z_B}B\right)$	基本单元为 $\frac{1}{Z_B}$ 的 B 物质的物质的量	mol
$T_{B/A}$	每毫升 A 标准滴定溶液相当于被测物质 B 的质量	g/mL
$c\left(\frac{1}{Z_A}A\right)$	基本单元为 $\frac{1}{Z_A}$ 的 A 标准滴定溶液的物质的量浓度	mol/L
K_w	水的质子自递常数	
K_i	反应的平衡常数	
K_a	酸的离解常数	
K_b	碱的离解常数	
a	离子的活度	
γ	离子的活度系数	
I	离子强度	
δ	某一存在形式的分布系数	
β	缓冲溶液的缓冲容量	
E_t	终点误差, 或称滴定误差	

续表

符 号	意 义	单 位
K_{MY}	金属-EDTA 配位化合物的绝对稳定常数	
K_i	各级稳定常数	
β_n	累积稳定常数	
$K_{\text{稳}n}$	各级稳定常数	
K'_{MY}	金属-EDTA 配合物的条件稳定常数	
α_Y	滴定剂 Y 的副反应系数	
$\alpha_{Y(H)}$	EDTA 的酸效应系数	
$\alpha_{Y(N)}$	共存离子效应系数	
α_M	金属离子 M 的副反应系数	
$\alpha_{M(L)}$	金属离子 M 的配位效应系数	
$\alpha_{M(OH)}$	金属离子 M 的羟基化效应系数	
α_{MY}	配合物 MY 的副反应系数	
$[Y']$	EDTA 各种形式的总浓度	
$[Y]$	EDTA 游离 Y 的浓度	
c_Y	EDTA 的分析浓度	
$[M']$	未与配位剂配位的各种型体金属离子的总浓度	
$[M]$	金属离子 M 的平衡浓度	
K'_{MY}	配合物 MY 的条件稳定常数	
$[In']$	未与金属离子配位的指示剂的各种形式的总浓度	
pM_t	金属-指示剂颜色转变点的 pM 值	
M_{ep}	终点时游离金属离子的平衡浓度	
M'_{ep}	终点时未与滴定剂配位的金属离子的各种形式的总浓度	
ΔpM	配位滴定终点与化学计量点 pM 之差	
Ox	氧化态	
Red	还原态	
$\varphi^\circ(\text{Ox/Red})$	电对 Ox/Red 的标准电极电位	V
a_{Ox}	电对氧化态的活度	
a_{Red}	电对还原态的活度	
R	气体常数	8.314J/(mol · K)
T	绝对温度	K
F	法拉第常数	96 485C/mol
n	电极反应中转移的电子数	
$\varphi^{\circ'}(\text{Ox/Red})$	条件电极电位	V
$\Delta\varphi$	两电对的电位差	V
φ_{sp}	化学计量点电位	V
$\varphi_{\text{In}}^{\circ'}$	氧化还原指示剂的变色点电位	V
s	化合物的溶解度	
s^0	化合物的固有溶解度	
K_{sp}^0	离子的活度积常数(简称活度积)	
F	重量分析换算因数,或称化学因数	
K_D	分配系数	
D	分配比	
E	萃取率	数值以 % 表示
β	分离系数	
R_f	比移值	

① 表中所列的是各章节的主要符号,按章节次序列出,相同的不重复列出。