

高等师范院校教材

分析化学

(第二版)

王彤 段春生 修订

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等师范院校教材

分析化学

FENXI HUAXUE

(第二版)

王彤 段春生 修订



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是2003年出版的普通高等教育“九五”国家级重点教材《分析化学》的修订版。

本书包括定性分析和定量分析两大部分。全书共分为11章, 主要介绍阳离子定性分析、阴离子定性分析、误差与数据处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、分光光度法、分析过程等内容。书后附有习题答案。

本书可作为高等师范院校化学专业本科生或专科生的分析化学课程教材, 也可供其他高等学校相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 王彤, 段春生修订. -- 2版. -- 北京: 高等教育出版社, 2013.7

ISBN 978-7-04-037424-7

I. ①分… II. ①王… ②段… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①065

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第118926号

策划编辑 殷英
插图绘制 尹莉

责任编辑 殷英
责任校对 刘春萍

封面设计 张志
责任印制 尤静

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 化学工业出版社印刷厂
开本 787mm × 960mm 1/16
印张 20.25
字数 370千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>

版 次 2003年6月第1版
2013年7月第2版
印 次 2013年7月第1次印刷
定 价 28.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 37424-00

第二版前言

《分析化学》(第一版)出版于2003年,该教材为普通高等学校“九五”国家级重点教材。教材具有内容简明、文字简练、简而不浅、深入浅出、重点突出、系统性好等特点。

《分析化学》(第一版)已经使用了10年。在这期间,我们对教材的使用做了许多调查工作,积极收集用书单位的反馈意见;在研究了当前国内和国外教育发展形势的基础上,吸取国外教材内容的精华;在新的教育理念指导下,根据多年来在教学实践中积累的教学经验和教研成果,对《分析化学》(第一版)进行了认真的修订。在保持教材原有风格和特点的前提下,做了多方面改进和更新,并融入了作者在长期的教学研究中的创新成果。修订后的教材强调了分析化学的思想方法教育,以培养学生的科学素养和科学思维方法;适当增加了教材的内容和难度,以适应高等教育发展的需要。

本次修订主要做了以下几个方面的工作:

一、定性部分增加了 Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 之间的相互转化平衡关系和平衡常数。增加了多硫化物氧化 SnS 的反应方程式。更改了 Cd^{2+} 的分离方法。删除了少量重复内容。

二、对第3章误差与数据处理的内容结构做了调整。调换了精密度和准确度的呈现顺序,使初学者更易接受。增加了平均值的标准偏差、随机误差的区间概率、有限数据平均值的置信区间等内容。

三、对第5章酸碱滴定法的内容结构做了调整。调整了内容的呈现顺序,使相关的平衡概念集中展现,逻辑性更好。改写了酸碱滴定终点误差一节,介绍一种以质子平衡理论为依据的计算酸碱滴定终点误差的新方法,强调科学方法的思想性,该方法简单,易于学生掌握,适用范围广。增加的内容有活度常数与浓度常数的关系、混合酸碱溶液 pH 计算和酸碱滴定法的应用。将非水溶液滴定合并到酸碱滴定法的应用一节中。删除了一元弱碱的分布分数的计算公式,使共轭酸碱问题得到统一,解决问题的方法得以简化。

四、对第6章配位滴定法的内容结构做了调整。在6.2节中引入了林邦酸概念,将多元酸看作氢配合物,以配合物累积形成常数的方式表示酸碱平衡关系,使副反应系数计算公式的形式得到统一,增强了理论的系统性。将配位滴定条件的选择作为一节单独呈现,目的是使分类更明晰、逻辑更合理、条理更清楚。

修改了林邦误差公式的推导,使其更加严谨、准确。增加了指示剂的封闭与僵化现象。删去了配合物不稳定常数的概念,避免与无机化学的重复。

五、更新了第9章重量分析法的部分内容。将林邦副反应理论运用于解决沉淀溶解平衡问题,给出了条件溶度积的概念,获得一种解决分析化学中各种溶液复杂平衡体系计算问题的基本思想和统一方法。减少了本书第一版中的公式形式,突出科学思想方法在教学中的地位。删去了第一版中的第5节重量分析结果计算,其属于简单且学生熟悉的内容。

六、在分光光度法一章,采用赵清泉教授的教研成果,以二阶导数法推证了非单色光导致朗伯-比尔定律的偏离。

七、每章后都增加了思考题,修改了习题并增加了数量。在书后附有部分习题答案,便于学生自学。

由于本书第1版的作者之一赵清泉教授已经退休,不再担任教学工作,受他委托第2版由王彤、段春生负责修订。段春生修订第1~2章。王彤修订绪论和第3~11章,整理全文并定稿。高等教育出版社的编辑对教材进行了细致的审读工作,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,修订后的教材仍会有错误和不妥之处,望读者提出批评、指正。

王彤 段春生

2013年1月

第一版前言

本书是根据原国家教育委员会《关于印发普通高等教育“九五”国家级重点教材立项选题的通知》(教高[1997]16号)文件精神编写的。

国家教委要求,“九五”国家级重点教材要出精品教科书,要体现教学领域的国家级水平。编者按照这一要求,在博览国内外文献的基础上,结合教学实践经验,编写成本书。

本书的编写原则是:

一、从我国教学的实际需要出发,吸取国内外教材在教学内容和教学方法方面的精华。

二、紧密结合教育改革的实际,面向专科院校,同时充分考虑本科院校需求。

三、少而精,易教、易学,便于学生自学,着眼于培养学生的能力。

本书由王彤任主编。赵清泉拟定编写大纲,编写绪论,通读全书并整理。王彤编写第一章至第十一章,修改全文并定稿。

由于作者水平有限,本书会有错误和不妥之处,望读者提出批评、指正。

编者

2003年1月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

绪论	1
第 1 章 阳离子定性分析	5
1.1 定性分析概述	5
1.1.1 定性分析的任务和方法	5
1.1.2 鉴定反应	5
1.2 阳离子系统分析	9
1.2.1 分别分析和系统分析	9
1.2.2 阳离子分组方案	9
1.3 第一组阳离子分析	10
1.3.1 本组阳离子的性质	10
1.3.2 组试剂的作用条件	12
1.3.3 本组离子的系统分析	13
1.4 第二组阳离子分析	14
1.4.1 本组离子的性质	14
1.4.2 组试剂作用条件	15
1.4.3 本组离子的系统分析	18
1.4.4 本组离子的分别分析	21
1.5 第三组阳离子分析	23
1.5.1 本组离子的性质	23
1.5.2 组试剂的作用条件	25
1.5.3 本组离子的系统分析	25
1.5.4 本组离子的分别鉴定	30
1.6 第四组阳离子分析	30
1.6.1 本组离子的性质	30
1.6.2 本组离子的系统分析	30
1.7 阳离子未知液的系统分析步骤	35
思考题与习题	35
第 2 章 阴离子定性分析	37
2.1 阴离子分析概述	37
2.1.1 阴离子的分析特性	37
2.1.2 阴离子的初步试验	38

2.2 阴离子的分别鉴定	40
2.2.1 CO_3^{2-} 的鉴定	40
2.2.2 SO_4^{2-} 的鉴定	41
2.2.3 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的鉴定	41
2.2.4 SiO_3^{2-} 的鉴定	42
2.2.5 PO_4^{3-} 的鉴定	42
2.2.6 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的鉴定	43
2.2.7 NO_2^- 的鉴定	43
2.2.8 NO_3^- 的鉴定	44
2.2.9 Ac^- 的鉴定	44
2.3 定性分析的一般程序	44
2.3.1 试样的观察和准备	45
2.3.2 预测试验	46
2.3.3 阳离子试液的制备和分析	46
2.3.4 阴离子试液的制备和分析	48
2.3.5 分析结果的判断	48
思考题与习题	49
第3章 误差与数据处理	51
3.1 定量分析的误差	51
3.1.1 精密度和准确度	51
3.1.2 误差的分类	54
3.1.3 随机误差的规律性	55
3.1.4 准确度与精密度的关系	59
3.1.5 提高分析准确度的方法	59
3.2 分析数据的统计处理	60
3.2.1 t 分布规律	60
3.2.2 平均值的置信区间	62
3.2.3 可疑值的取舍	63
3.2.4 有效数字及其运算规则	65
思考题与习题	68
第4章 滴定分析概论	70
4.1 滴定分析法概述	70
4.1.1 滴定分析法	70
4.1.2 对滴定反应的要求	70
4.1.3 滴定分析法的分类	70
4.1.4 滴定操作方式	71

4.1.5 标准溶液的配制	71
4.2 滴定分析的计算	72
4.2.1 溶液浓度的表示方法	72
4.2.2 滴定分析计算	73
思考题与习题	76
第5章 酸碱滴定法	78
5.1 酸碱溶液中的平衡关系	78
5.1.1 酸碱质子概念	78
5.1.2 酸碱反应的平衡常数	79
5.1.3 物料平衡 电荷平衡 质子平衡	81
5.1.4 酸碱的强度	84
5.2 酸碱平衡中酸碱的各种存在形式的分布分数	85
5.2.1 分布分数的概念	85
5.2.2 酸碱各种存在形式分布分数与溶液酸度的关系	86
5.3 酸碱溶液 pH 的计算	90
5.3.1 强酸强碱溶液	90
5.3.2 一元弱酸弱碱溶液	92
5.3.3 多元酸碱溶液	95
5.3.4 两性物质溶液	97
5.3.5 混合酸(碱)溶液	100
5.4 酸碱缓冲溶液	102
5.4.1 基本概念	102
5.4.2 缓冲溶液 pH 的计算	103
5.4.3 缓冲容量和缓冲范围	104
5.4.4 缓冲溶液的选择和配制	106
5.5 酸碱指示剂	107
5.5.1 酸碱指示剂的作用原理	107
5.5.2 指示剂的变色范围	108
5.5.3 混合指示剂	110
5.6 酸碱滴定基本原理	111
5.6.1 强酸强碱的滴定	111
5.6.2 一元弱酸弱碱的滴定	114
5.7 多元酸和多元碱的滴定	119
5.7.1 多元酸的滴定	119
5.7.2 多元碱的滴定	121
5.8 酸碱滴定终点误差	123

5.8.1	终点误差的定义	123
5.8.2	滴定强酸强碱的终点误差	123
5.8.3	滴定弱酸弱碱的终点误差	124
5.9	酸碱滴定法的应用实例	127
5.9.1	混合碱的分析(双指示剂法)	127
5.9.2	铵盐中含氮量的测定	128
5.9.3	非水溶液滴定有机酸碱	128
	思考题与习题	130
第6章 配位滴定法		134
6.1	配位滴定中的配合物	134
6.1.1	配合物	134
6.1.2	氨羧配位剂	134
6.1.3	乙二胺四乙酸	135
6.2	配位滴定溶液中的平衡关系	137
6.2.1	配合物的形成常数	137
6.2.2	影响配位滴定反应平衡的因素	138
6.2.3	复杂平衡体系中的副反应系数	142
6.2.4	配合物的表观形成常数	146
6.3	配位滴定基本原理	150
6.3.1	滴定曲线	150
6.3.2	影响滴定曲线突跃范围的因素	152
6.4	金属指示剂	153
6.4.1	金属指示剂的作用原理	153
6.4.2	金属指示剂的选择	154
6.4.3	金属指示剂简介	157
6.4.4	金属指示剂的封闭和僵化现象	157
6.5	终点误差	158
6.5.1	配位滴定的终点误差	158
6.5.2	酸碱滴定的终点误差	163
6.6	配位滴定条件的选择	169
6.6.1	金属离子能被定量滴定的酸度条件	169
6.6.2	酸度对终点误差的影响	171
6.6.3	混合离子选择性滴定的可能性	172
6.6.4	提高配位滴定选择性的途径	174
	思考题与习题	176
第7章 氧化还原滴定法		180

7.1 氧化还原反应平衡	180
7.1.1 条件电极电位	180
7.1.2 氧化还原反应进行的程度	182
7.1.3 影响氧化还原反应方向的因素	184
7.2 氧化还原滴定法	189
7.2.1 滴定曲线	189
7.2.2 影响滴定曲线突跃范围的因素	192
7.3 氧化还原滴定指示剂	193
7.3.1 指示剂的分类	193
7.3.2 几种常用的氧化还原指示剂	194
7.3.3 氧化还原滴定的可行性	195
7.4 高锰酸钾法	196
7.4.1 概述	196
7.4.2 KMnO_4 标准溶液的配制和标定	197
7.4.3 高锰酸钾法应用示例	197
7.5 重铬酸钾法	199
7.5.1 概述	199
7.5.2 重铬酸钾法应用示例	200
7.6 碘量法	201
7.6.1 概述	201
7.6.2 I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定	202
7.6.3 碘量法应用示例	204
思考题与习题	206
第 8 章 沉淀滴定法	209
8.1 莫尔法	209
8.1.1 概述	209
8.1.2 滴定条件	209
8.2 佛尔哈德法	212
8.2.1 概述	212
8.2.2 滴定条件	213
8.3 法扬司法	213
8.3.1 概述	213
8.3.2 滴定条件	214
思考题与习题	215
第 9 章 重量分析法	217
9.1 重量分析法概述	217

9.1.1	重量分析法的分类和特点	217
9.1.2	对沉淀形式和称量形式的要求	218
9.2	沉淀的溶解度及其影响因素	219
9.2.1	溶解度、溶度积和条件溶度积	219
9.2.2	影响沉淀溶解度的因素	221
9.3	沉淀的形成	228
9.3.1	晶核的形成	228
9.3.2	晶形沉淀和无定形沉淀	230
9.4	沉淀的污染和纯化	231
9.4.1	共沉淀	231
9.4.2	后沉淀	233
9.4.3	沉淀条件的选择	233
	思考题与习题	235
第10章	分光光度法	237
10.1	分光光度法基本原理	237
10.1.1	吸收光谱的产生	237
10.1.2	光吸收定律	239
10.1.3	偏离比尔定律的原因	242
10.2	光度分析的方法和仪器	244
10.2.1	光度分析的方法	244
10.2.2	光度分析的仪器	245
10.3	分析条件的选择	246
10.3.1	显色反应条件的选择	246
10.3.2	仪器测量条件的选择	250
10.3.3	光度分析中的干扰及消除方法	252
10.4	分光光度法的应用	252
10.4.1	定量分析	252
10.4.2	配合物组成及其稳定常数的测定	254
10.4.3	酸碱解离常数的测定	256
	思考题与习题	258
第11章	分析过程	260
11.1	试样的制备和分解	260
11.1.1	试样的采集和制备	260
11.1.2	试样的分解	262
11.2	被测组分与干扰组分的分离	264
11.2.1	沉淀分离法	264

11.2.2 萃取分离法	266
11.2.3 离子交换分离法	271
11.2.4 纸上色谱和薄层色谱	275
思考题与习题	278
主要参考文献	279
习题答案	281
附录	285
表一 弱酸、弱碱在水中的解离常数(25 °C)	285
表二 配合物的形成常数(20~25 °C)	288
表三 EDTA 在不同 pH 时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	292
表四 氨羧配合剂类配合物的形成常数(20 °C)	293
表五 标准电极电位表(18~25 °C)	294
表六 部分氧化还原电对的条件电极电位($\varphi^{\ominus'}$)	297
表七 难溶化合物的溶度积常数(18~25 °C)	300
表八 金属氢氧化物沉淀的 pH	302
表九 化合物的摩尔质量表	303
表十 离子的体积参数(\bar{a})值(10^{-10} m)	306
表十一 离子的活度系数	307
表十二 元素的相对原子质量表(2009 年)	308

绪 论

一、分析化学的定义、任务和作用

过去,人们习惯说分析化学是化学的一部分,是研究物质的组成、含量及结构的测定方法及有关理论的一门科学。但是,随着科学技术的飞速发展,各学科之间的相互交叉和渗透愈加显著。分析化学发展至今,已不仅限于化学学科之内,它与其他自然科学,如物理学、生物学、医药学及信息科学等有着密切的联系。解决的问题不仅仅是组成和百分含量的问题,还包括结构分析、形态分析以及质点的空间分布等问题。现代分析化学已经远远超出化学学科的范围,它正把化学与数学、物理学、生命科学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科结合起来,发展成为一门多学科性的综合性科学。欧洲化学联合会分析化学委员会提出了新的分析化学的定义:分析化学是研究获取有关物质的成分与特性的时空信息的方法、仪器和策略的一门科学。

首先,分析化学的建立与发展是以无机化学、有机化学、生物化学、物理化学、物理学、电子学、计算机技术等为基础的。反过来,分析化学又为其他自然科学的建立和发展提供必要的服务,如特殊性能材料的研制、新药物的合成、新能源的开发、自然环境的保护和治理、刑侦破案、考古研究、食品安全监测、临床检验,以及从生命微观领域到宇宙万物的认知,等等。几乎所有自然学科的研究与应用都离不开分析化学所提供的信息。

——分析化学在现代化建设中具有重要意义。在地质、冶金、矿物、能源、海洋、生物、医药、农业、核技术、航天、环境、材料、电子及生命科学等领域,分析化学都具有广泛的应用。产品分析是鉴定产品质量的重要手段,例如进出口产品的质量鉴定需要进出口检验部门对产品进行分析,提出产品检验报告,裁定产品是否合格。材料的性能如何是由材料的化学组成决定的,这就需要做材料化学组成的分析。例如,在炼钢过程中控制炼钢炉内钢水的化学组成是非常重要的,它直接决定钢材的质量。应用计算机控制的光谱分析可以快速、准确地提供钢水化学组成的信息,从而及时加以调整,以确保钢材质量。由此可见,工业生产中间过程的控制,也需要分析化学提供信息。所以,人们形象地把分析化学比作生产中的“眼睛”。

二、分析方法的分类

分析方法一般是按照分析对象、分析所依据的物质的性质、分析工作的目的和分析所用物质的量来进行分类的。

1. 按分析对象分类

可分为无机分析、有机分析和生化分析。无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物,生化分析的对象是与生命科学相关的组织和细胞、蛋白质、酶、核酸等,以及众多的生物制剂。

2. 按分析所依据的物质性质和分析手段分类

可分为化学分析和仪器分析。化学分析法是以物质之间的化学反应及其计量关系为依据的分析方法。如酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量分析法等属于化学分析法,这类方法只需要分析天平、滴定管、移液管、容量瓶等简单的化学仪器。仪器分析法则以物质的物理或物理化学性质为依据的分析方法,需要采用特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或物理化学性质参数来确定物质的化学组成、含量及结构,如紫外可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、电位分析法、极谱分析法、色谱分析法、质谱分析法等。

3. 按照分析工作的任务分类

可分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质的化学组成,定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

4. 按照分析物质的用量分类

可分为如下表所示的几类。

分析方法	物质质量/mg	物质体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
痕量分析	<0.1	<0.01

随着科学技术的进步,新的分析方法不断出现,分析方法的分类也有所变化。在此不再一一列举。

三、分析化学的发展

几个世纪以来,从人们开始探索物质世界的构成到发现了元素这一漫长的

过程中,分析化学就在孕育和发展着。起初,分析化学仅限于定性分析,它对元素的发现起了重要作用。在许多化学定律(如质量守恒定律、定比定律、倍比定律)的研究和确立过程中,定量分析应运而生。由此可见,分析化学是由自然科学研究和发展的需要而产生并发展起来的。

到 20 世纪初,分析化学逐渐形成了自己的理论体系,并成为一门独立的学科。这一飞跃是基于物理化学关于溶液平衡理论的巨大发展,它为人们研究分析化学中的一些基本理论问题,如溶液平衡、沉淀现象、滴定曲线、指示剂选择等提供了理论依据。随着理论的探索和完善,大量的化学分析方法迅速建立并逐步成熟起来。

从 20 世纪 40 年代起,物理学和电子学的飞速发展为分析化学提供了越来越多的新仪器。分析化学不再限于利用物质的化学性质,可以采用仪器,通过检测物质的物理性质和物理化学性质参数及其变化来进行分析工作。仪器分析发展迅速并且逐渐显出诸多的优越性。分析化学形成了仪器分析和化学分析并列的两个分支。

近年来,物理学、电子学、数学、激光技术、等离子体技术、生物技术、傅里叶变换、分子束,特别是计算机的发展,促进了分析仪器的现代化、自动化,同时仪器分析的新方法也不断涌现。分析化学的发展正处于新的变革时期。由于生命科学、环境科学、新材料等科学发展的要求,以及生物学、信息科学、计算机技术的引入,使分析化学进入了一个新的境界。分析研究对象越来越多地选择了 DNA、蛋白质、手性药物和环境毒物等与生命活性相关的物质;分析研究体系由简单体系转向复杂体系;分析研究层次已进入单细胞、单分子水平和立体构象;分析研究区间已由主体延伸至表面、微区及形态;分析研究方法除发展各类仪器分析手段之外,开始较多地研究酶和免疫学等生物化学方法,并注意结合应用化学计量学对分析结果进行解析和处理。

总之,分析化学正以前所未有的速度发展。理论研究日趋活跃,分析化学的国际会议平均每年召开十多次,论文内容体现了分析化学和其他学科的相互渗透,研究领域不断扩展。许多灵敏、快速、准确和自动化的大型设备面世,迅速改变着分析化学的面貌。

工农业生产的发展,新兴科学技术的发展,为分析化学提出了一系列课题,促进了分析化学和相关学科的发展;另一方面新兴科学技术的发展也为分析化学的发展提供了理论基础和技术条件,使分析化学的发展有了可能。学科之间的相互渗透、相互促进是分析化学发展的基本规律。

仪器分析的特点是灵敏度高、分析速度快、信息量大等。仪器分析法和化学分析法各有其特点,也各有一定的局限性。例如,化学分析法适合于常量组分的