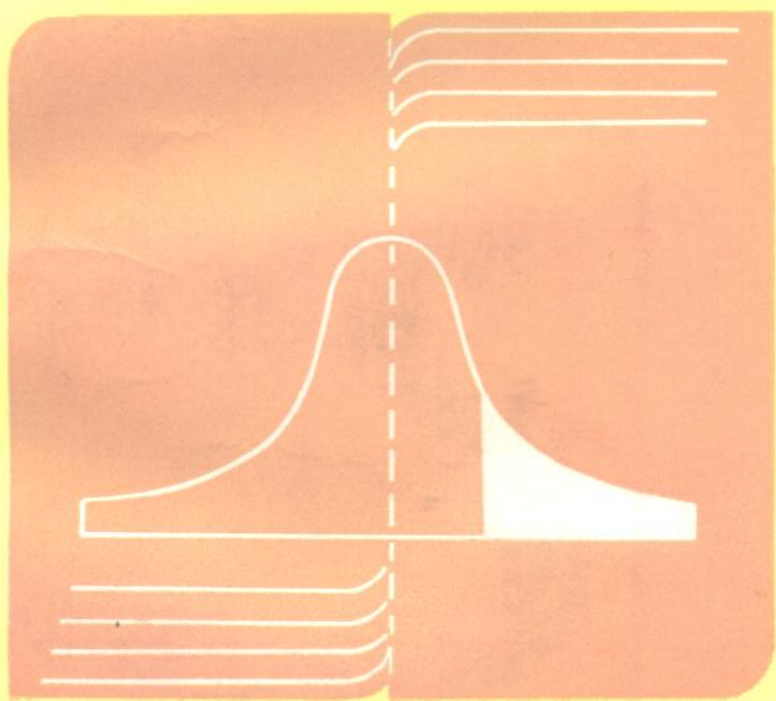


定量化学分析

许晓文 杨万龙 沈含熙 编著



南开大学出版社

0655
V85

092335

定量化学分析

许晓文 杨万龙 沈含熙 编著



南开大学出版社

392335



定量化学分析

许晓文 杨万龙 沈含熙 编著

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮编 300071 电话 3508542

新华书店天津发行所发行

河北省邮电印刷厂印刷

1996年8月第1版

1996年8月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32

印张: 19.25 插页 2

字数: 482 千

印数: 1-1 500

ISBN 7-310-00853-7

0.91 定价: 19.50 元

前 言

在编写本书时，参照了国家教委教学委员会1992年提出的“高等学校化学专业本科基本培养规格”及对“定量化学分析课程的内容和要求”，汲取了作者十几年的教学经验，并考虑到培养跨世纪人才的需要，力争使本书具有适当的深度、广度和新度。又由于这是一本分析化学基础课教材，必须处理好传统与现代、基础与提高、理论与实践、讲授与自学的关系。

本书在内容的选编上有以下特点：

1. 概念准确、清楚；推理严谨、简练。
2. 适当精简了溶液平衡的繁琐计算，注重教授处理多种共存平衡的正确方法，以提高学生分析和解决具体问题的能力。
3. 按照“分析的一般过程”，将采样和试样制备放在各分析方法之前；适当增加各分析方法的应用实例及分离等方面的内容，尽量地反映该课程的实践性。
4. 适度地增加了数据统计处理的有关内容，为学生进入更高层次的学习打好基础。
5. 增设了“分析化学前沿及其发展趋势”一章，以展现分析化学的新貌并展望未来。为处理“经典与现代”关系作一初步尝试。
6. 全书使用法定计量单位，对某些有关的传统定义和数学表达式作了必要的变动。
7. 在文字叙述和内容安排上，力求便于学生自学，便于内容取舍，以适应不同教学计划的需要。

本书可作为综合性大学或师范院校化学系或生物系各专业分

DV47/02
析化学基础课教材或教学参考书。

参加本书编写的有许晓文(第2、3、6、7、8、9、11章)、杨万龙(第4、5、10章),两位作者对第2至11章书稿共同进行了反复研究和修改,最后由许晓文整理定稿;沈含熙教授曾多次指导并参与编写大纲的讨论,撰写了绪论(第1章)和分析化学前沿及发展趋势(第12章)。

天津师范大学胡激文老师及本校马光正老师对第2~11章、张贵珠老师对第10章的初稿进行了审阅,提出了宝贵意见;姜萍老师曾参加过编写大纲的讨论。另外在编写过程中还得到了本教研室许多老师的帮助、支持和鼓励,并由南开大学教务处教材委员会资助出版。在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,编写时间短促,书中会有不少缺点和错误,欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 分析化学在科技进步和国民经济建设中的作用和地位	(2)
1.3 化学分析与仪器分析.....	(3)
1.4 分析化学方法的分类.....	(4)
第二章 定量分析概论	(6)
2.1 定量分析概述.....	(6)
2.1.1 定量分析的一般过程.....	(6)
2.1.2 试样的采取和制备.....	(6)
2.1.3 试样的分解.....	(9)
2.1.4 定量分析中重要物理量及其单位.....	(12)
2.2 滴定分析概述.....	(18)
2.2.1 滴定分析的一般过程和特点.....	(18)
2.2.2 滴定分析法分类和对滴定反应的要求.....	(19)
2.2.3 滴定分析的化学计量基础.....	(19)
2.2.4 基准物质和标准溶液.....	(20)
2.2.5 滴定方式和滴定结果的计算.....	(23)
思考题.....	(28)
习 题.....	(29)
第三章 误差及数据处理	(32)
3.1 一些基本概念	(32)
3.1.1 绝对误差和相对误差.....	(32)
3.1.2 系统误差、随机误差和过失.....	(33)

3.1.3	总体、样本和总体平均值.....	(34)
3.1.4	准确度和精密度.....	(35)
3.1.5	精密度的度量.....	(37)
3.2	随机误差的统计规律	(42)
3.2.1	正态分布.....	(42)
3.2.2	标准正态分布.....	(44)
3.2.3	正态分布概率积分表.....	(46)
3.3	误差的传递.....	(48)
3.3.1	系统误差的传递.....	(48)
3.3.2	随机误差的传递.....	(51)
3.4	少量数据的统计处理	(56)
3.4.1	平均值的精密度	(56)
3.4.2	t 分布	(59)
3.4.3	置信区间和平均值的置信区间	(61)
3.4.4	显著性检验	(65)
3.4.5	可疑值的取舍	(74)
3.5	有效数字	(77)
3.5.1	有效数字及计位规则.....	(77)
3.5.2	有效数字的运算规则.....	(79)
3.5.3	正确记录实验数据和保留分析结果的有效数字	(81)
3.6	提高分析结果准确度的方法.....	(82)
3.6.1	选择合适的分析方法.....	(82)
3.6.2	减小测量的相对误差.....	(82)
3.6.3	减小随机误差.....	(83)
3.6.4	消除系统误差.....	(83)
思考题		(85)
习 题		(86)
第四章	酸碱平衡及酸碱滴定法	(91)
4.1	水溶液中的酸碱平衡	(91)

4.1.1	活度和活度系数	(91)
4.1.2	活度常数、浓度常数及混合常数	(94)
4.1.3	布朗斯台德酸碱定义和共轭酸碱对	(96)
4.1.4	酸碱反应	(97)
4.1.5	水的质子自递反应	(99)
4.1.6	共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 关系	(99)
4.1.7	水溶液中酸碱的强度和溶剂的拉平效应	(102)
4.2	弱酸(碱)溶液中各型体的分布	(105)
4.2.1	分析浓度、平衡浓度和酸度、碱度	(105)
4.2.2	酸碱溶液中各型体的分布	(105)
4.2.3	浓度对数图	(111)
4.3	酸碱平衡体系中的三个等衡式	(114)
4.3.1	物料平衡式	(114)
4.3.2	电荷平衡式	(116)
4.3.3	质子平衡式	(117)
4.4	酸碱溶液中pH值的计算	(119)
4.4.1	强酸强碱溶液	(119)
4.4.2	一元弱酸(碱)溶液	(121)
4.4.3	多元酸碱溶液	(125)
4.4.4	两性物质溶液	(128)
4.4.5	弱酸和强酸的混合溶液	(133)
4.4.6	两弱酸混合液	(134)
4.5	酸碱缓冲溶液	(135)
4.5.1	缓冲溶液类型	(135)
4.5.2	缓冲溶液 pH值的计算	(136)
4.5.3	缓冲容量和缓冲范围	(140)
4.5.4	缓冲溶液的选择	(144)
4.6	酸碱指示剂	(145)
4.6.1	酸碱指示剂的作用原理	(145)
4.6.2	指示剂的变色点、变色范围	(147)

4.6.3	影响指示剂变色范围的因素	(150)
4.6.4	混合指示剂	(152)
4.7	酸碱滴定法的基本原理	(155)
4.7.1	强碱(酸)滴定强酸(碱)	(155)
4.7.2	强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	(160)
4.7.3	多元酸和混合酸的滴定	(169)
4.7.4	多元碱的滴定	(172)
4.7.5	酸碱滴定中 CO_2 的影响	(175)
4.8	终点误差	(177)
4.8.1	强酸(或强碱)的滴定	(177)
4.8.2	一元弱酸(碱)的滴定	(179)
4.8.3	多元酸的滴定	(181)
4.9	酸碱滴定法的应用	(185)
4.9.1	混合碱的分析	(185)
4.9.2	铵盐中氮的测定	(191)
4.9.3	磷的测定	(192)
4.9.4	硅的测定	(192)
思考题		(193)
习 题		(196)
*第五章	非水溶剂中的酸碱滴定	(201)
5.1	概述	(201)
5.2	非水溶剂中的酸碱反应	(201)
5.2.1	溶剂的分类	(201)
5.2.2	溶剂的性质与作用	(203)
5.3	非水滴定条件的选择	(209)
5.3.1	溶剂的选择	(209)
5.3.2	滴定剂的选择	(211)
5.3.3	滴定终点的检测	(212)
5.4	非水滴定的应用	(212)
5.4.1	酸的滴定	(212)

5.4.2	碱的滴定	(213)
5.4.3	混合酸和混合碱的滴定	(214)
习 题		(214)
第六章 络合平衡及络合滴定		(216)
6.1	络合滴定中常用络合剂	(217)
6.1.1	重要氨羧络合剂介绍	(217)
6.1.2	EDTA在水溶液中的离解平衡	(219)
6.1.3	金属-EDTA络合物的分析特性	(220)
6.2	络合平衡	(222)
6.2.1	络合物形成常数和累积形成常数	(222)
6.2.2	各级络合物的分布	(225)
6.2.3	平均配位体数	(227)
6.2.4	副反应和副反应系数	(228)
6.2.5	条件形成常数	(238)
6.3	络合滴定基本原理	(241)
6.3.1	滴定曲线	(241)
6.3.2	金属指示剂	(247)
6.3.3	终点误差和准确滴定的判断	(254)
6.3.4	络合滴定酸度的控制和选择	(265)
6.4	混合离子的滴定	(270)
6.4.1	M和N共存时 K'_{MY} 与pH的关系	(270)
6.4.2	控制酸度分步滴定	(273)
6.4.3	选用适当的络合剂实现分步滴定	(278)
6.4.4	利用络合速度差异分步滴定	(278)
6.4.5	利用掩蔽和解蔽剂进行滴定	(279)
6.5	络合滴定中的掩蔽和解蔽作用	(279)
6.5.1	掩蔽作用	(279)
6.5.2	解蔽作用	(286)
6.6	络合滴定方式	(288)
6.6.1	直接滴定法	(288)

6.6.2	返滴定法	(288)
6.6.3	置换滴定法	(290)
6.6.4	间接滴定法	(292)
6.6.5	EDTA 滴定混合离子试液示例	(292)
6.7	EDTA标准溶液的配制和标定	(293)
思考题		(294)
习 题		(296)
第七章	氧化还原平衡及氧化还原滴定	(299)
7.1	氧化还原平衡	(299)
7.1.1	能斯特方程	(299)
7.1.2	条件电位及其影响因素	(301)
7.1.3	氧化还原反应的完全程度	(310)
7.1.4	化学计量点电位的计算	(313)
7.2	控制氧化还原反应速度的常见方法	(317)
7.2.1	增加反应物浓度	(317)
7.2.2	增加温度	(318)
7.2.3	利用催化或自催化作用	(318)
7.2.4	防止诱导反应	(319)
7.3	氧化还原滴定基本原理	(320)
7.3.1	滴定曲线	(320)
7.3.2	氧化还原滴定中的指示剂	(324)
7.3.3	终点误差	(327)
7.4	氧化还原预处理	(329)
7.4.1	氧化还原预处理的重要性	(329)
7.4.2	预氧化还原反应的必备条件	(330)
7.4.3	常用的预氧化剂和预还原剂	(330)
7.5	几种重要的氧化还原滴定方法	(332)
7.5.1	高锰酸钾法	(332)
7.5.2	重铬酸钾法	(336)
7.5.3	碘量法	(338)

7.5.4	其他氧化还原滴定方法	(345)
7.6	氧化还原滴定结果的计算示例	(347)
	思考题	(352)
	习 题	(353)
第八章	沉淀溶解平衡及沉淀滴定	(357)
8.1	沉淀溶解平衡	(357)
8.1.1	溶解度和溶度积	(357)
8.1.2	条件溶度积	(359)
8.1.3	影响沉淀溶解度的因素及溶解度计算	(360)
8.1.4	沉淀平衡的图解法	(372)
8.2	沉淀滴定法	(374)
8.2.1	滴定曲线	(374)
8.2.2	莫尔法	(375)
8.2.3	佛尔哈德法	(379)
8.2.4	法扬司法	(382)
	思考题	(384)
	习 题	(385)
第九章	重量分析法	(388)
9.1	概述	(388)
9.1.1	重量分析法分类及特点	(388)
9.1.2	沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	(390)
9.1.3	沉淀重量法分析结果的计算	(391)
9.2	沉淀的形成	(392)
9.2.1	沉淀的类型	(392)
9.2.2	沉淀形成的一般过程	(392)
9.2.3	影响沉淀颗粒大小的因素	(394)
9.3	影响沉淀纯度的因素	(397)
9.3.1	共沉淀	(397)
9.3.2	后沉淀	(403)
9.4	沉淀条件的选择	(404)

9.4.1	晶型沉淀的沉淀条件	(404)
9.4.2	无定型沉淀的沉淀条件	(405)
9.4.3	均匀沉淀法	(406)
9.5	沉淀的洗涤、烘干和灼烧	(408)
9.5.1	沉淀的洗涤	(408)
9.5.2	沉淀的烘干和灼烧	(409)
9.6	有机沉淀剂	(411)
9.6.1	有机沉淀剂的特点	(411)
9.6.2	有机沉淀剂的“加重效应”	(412)
9.6.3	有机沉淀剂的分类及应用示例	(412)
思考题		(415)
习 题		(416)
第十章	比色法和分光光度法	(418)
10.1	概述	(418)
10.1.1	前言	(418)
10.1.2	光度分析法的特点	(418)
10.2	物质对光的选择性吸收	(419)
10.2.1	光的二象性	(419)
10.2.2	物质的颜色和对光的选择性吸收	(420)
10.3	光吸收的基本定律	(423)
10.3.1	朗伯-比耳定律	(423)
10.3.2	吸光系数和摩尔吸光系数	(427)
10.3.3	吸光度的加和性	(428)
10.3.4	对朗伯-比耳定律的偏离	(428)
10.4	比色和分光光度法及其仪器	(432)
10.4.1	目视比色法	(432)
10.4.2	光电比色法和分光光度法	(433)
10.4.3	光度分析仪器的基本部件	(433)
10.4.4	典型仪器介绍	(437)
10.5	显色反应和显色条件的选择	(439)

10.5.1	对显色反应的要求	(439)
10.5.2	显色反应灵敏度	(440)
10.5.3	显色反应类型	(441)
10.5.4	常见显色剂介绍	(444)
10.5.5	显色条件的选择	(444)
10.6	光度法测量误差及其消除	(448)
10.6.1	化学因素所引起的误差	(448)
10.6.2	仪器的测量误差	(449)
10.6.3	干扰物质影响的消除和测量条件的选择	(452)
10.7	分光光度法的应用	(454)
10.7.1	多组分的测定	(454)
10.7.2	示差分光光度法	(457)
10.7.3	弱酸(或弱碱)离解常数的测定	(460)
10.7.4	络合物组成的测定	(462)
10.7.5	光度滴定	(465)
10.8	分光光度法中的线性回归	(468)
10.8.1	一元线性回归分析与最小二乘法原理	(468)
10.8.2	回归分析的计算方法及计算实例	(470)
10.8.3	相关系数与 t 检验法	(473)
思考题		(476)
习 题		(477)
第十一章	分析化学中的常用分离方法	(481)
11.1	概述	(481)
11.1.1	分离在分析中的重要作用	(481)
11.1.2	回收因数和分离因数	(482)
11.1.3	分离方法的分类	(483)
11.2	沉淀分离法和共沉淀分离法	(484)
11.2.1	沉淀分离法	(484)
11.2.2	共沉淀在分离富集中的应用	(490)
11.3	液-液萃取分离法	(492)

11.3.1	液-液萃取的一些基本概念和基本参数	… (492)
11.3.2	重要萃取类型	… (500)
11.4	离子交换分离法	… (507)
11.4.1	离子交换树脂介绍	… (508)
11.4.2	离子交换树脂的亲合力	… (512)
11.4.3	离子交换分离过程及操作	… (514)
11.4.4	离子交换法应用示例	… (518)
11.5	经典液相色谱法	… (521)
11.5.1	柱色谱法	… (522)
11.5.2	纸(上)色谱法	… (523)
11.5.3	薄层色谱法	… (524)
11.6	挥发和蒸馏分离法	… (525)
	思考题	… (526)
	习 题	… (526)
第十二章	分析化学前沿及其发展趋势	… (528)
12.1	分析化学的现状	… (528)
12.2	光谱分析	… (528)
12.3	电化学分析	… (531)
12.4	色谱分析	… (532)
12.5	质谱与核磁共振波谱分析	… (534)
12.6	化学计量学与过程分析	… (535)
12.7	表面分析与微区分析	… (536)
12.8	形态分析	… (536)
12.9	其他分析方法	… (537)
12.10	分析化学的未来与展望	… (538)
	主要参考资料	… (540)
附录		
附表 1	定量化学分析中常用物理量及其单位	… (542)
附表 2	离子的 σ 值(离子大小参数)	… (545)

附表3	水溶液中的离子活度系数	(546)
附表4	弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数	(547)
附表5	络合物形成常数	(556)
附表6	络合剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$	(568)
附表7	金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	(570)
附表8	金属指示剂的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 值、金属指示剂变色点 pM _i 值	(571)
附表9	标准电极电位	(575)
附表10	一些氧化还原电对的条件电位	(583)
附表11	难溶化合物的溶度积	(586)
附表12	常用化合物的摩尔质量	(591)
附表13	相对原子质量表	(596)
附表14	指数加法表	(600)
附表15	指数减法表	(601)

第一章 绪 论

1.1 引言

分析化学是一门关于研究物质化学组成和结构信息的科学。它的起源可以追溯到古代的炼金术。但当时主要依靠人们的经验以及感官的感觉进行分析判断。天平的出现和使用,使分析化学开始赋有科学的内涵。到上世纪末,分析化学已发展成为以“定性分析”和“定量分析”为主要内容的初步完整的科学体系。进入20世纪以来,随着现代科学技术的发展,分析化学从物理化学溶液理论中吸取了大量的新内容,使分析化学从一门以技术为主的科学分支发展成为一门独立的科学。在本世纪30年代到40年代里,由于物理学的发展和电子学的兴起,开始出现了“仪器分析”的新阶段。从此,分析化学开始了从传统的经典化学分析向仪器分析方法的过渡。

自70年代末开始,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给分析化学带来了更为深刻的变革。由于现代科学技术和生产的蓬勃发展,特别是生命科学和环境科学的发展,对分析化学要求已不再局限于“有什么”和“有多少”的范围之内了,而是要求提供物质的更多和更全面的信息,包括对物质的形态(氧化-还原态、化合态及晶态)、结构(空间分布)、微区、表面以及活性等进行分析。在这个巨大的变革中,分析化学吸取了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、数学、计算