

5

高等院校本科化学系列教材

Chemistry

分析化学教程

孟凡昌 编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

5

高等院校本科化学系列教材

Chemistry

分析化学教程



孟凡昌 编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学教程/孟凡昌编. —武汉: 武汉大学出版社, 2009. 2
高等院校本科化学系列教材
ISBN 978-7-307-06219-1

I. 分… II. 孟… III. 分析化学—高等学校—教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 060958 号

责任编辑: 谢文涛 责任校对: 程小宜 版式设计: 詹锦玲

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)
(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 通山金地印务有限公司

开本: 720 × 1000 1/16 印张: 24.25 字数: 481 千字 插页: 1

版次: 2009 年 2 月第 1 版 2009 年 2 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-06219-1/O · 386 定价: 34.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

内 容 简 介

本书是为大学理工科编写的一部教材,适用于 100 学时教学。书中提出了一些新的观点:

强调分析化学的测量学属性;用高尔顿钉板解释随机误差的正态分布;用统一的观点和方法处理滴定曲线和终点误差;区分缓冲指数和缓冲容量的概念;引入了解析法等。

本书可作为理、工、师范类大学分析化学教材,亦可供分析化验人员自学。



前 言

余秋雨先生说,他把他想通了的写进教材;正在思考的写成论文;怎么想也想不明白的写在散文里。自己想通了的观点就敢编在教材里,这在理工科可能没人有这么大的胆子,这也许就是文科与理工科的差异吧。

不过仔细想想秋雨先生的话,也有他的道理。把(自认为)成熟的新观点写进教材,接受专家和学生们检验,好的保留,不好的舍弃,对教材建设和教学工作总是利大于蔽的。

受秋雨先生观念的影响,与国内流行的分析化学教材相比,本教材在以下几方面有所改动和创新。

(1)不仅从化学,而且更要从测量学的角度审视分析化学的定义;强调误差是分析化学的根本问题;误差理论是分析化学的学科基础(第1章)。

(2)引入高尔顿钉板来解释随机误差正态分布;新编误差的累积,删除了误差的传递(第3章)。

(3)大幅度删减 pH 计算的内容;在概念上区分缓冲指数 β 与缓冲容量 α ;引入缓冲溶液的稀释判别式;重新定义指示剂的变色区间(第4章)。

(4)介绍解析法并用其计算副反应系数、最高酸度和掩蔽剂的浓度等;引入结合滴定终过程及模型、目测法及校正终点的误差公式;指出 Ringbom 公式不适于目测法的终点误差(第5章)。

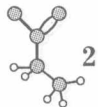
(5)用 Ringbom 的副反应思想处理滴定曲线和终点误差;对 Ringbom 公式进行深层次讨论(第5章和第8章)。

今后,若有教材需引用上述学术观点,须征得本教程编者的书面认可。

另外,本教程还对仪器分析部分(除吸光光度法一章外)采用简化的方式编写,这是由于对于任何一种仪器分析方法来说,它的操作部分教不存在高深的学问;而且,学生毕业以后,到工作单位去操作分析仪器,必须是“从头学起”。

由于本教程已合理地解决了四大滴定的统一问题,所以,不必再将滴定区线、指示剂和终点误差等在课堂上分述四次,而只讲一次就够了。随后再把各种滴定的相同及不同之处归纳一下就可以了。

1976年以后,以武汉大学赵藻藩教授为代表的老一辈分析化学家,将我国的分析化学教材建设推向了一个崭新的阶段。中国科技大的张懋森教授在20世纪70年



代就指出,国际上流行地把 $\beta = \frac{dc}{dpH}$ 定义为缓冲容量,同时又称为缓冲指数是错误的……。由此开始了对缓冲问题的深入探索。

在本书出版之际,谨向越藻藩、张懋森等前辈致以深深的敬意和感谢。

编者还要感谢书中所列参考文献的作者;感谢武汉大学出版社和责编谢文涛先生。

俗话说“言多必失”,“众口难调”。怀着诚惶诚恐的心情,期待大家的批评,以便再版时更正。

孟凡昌

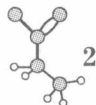
2008年6月20日于珞珈山



符号及缩写

1 英 文

a	1. activity	活度
	2. fraction titrated	滴定分数
a	acid	酸
A	absorbance	吸光度
A_r	relative atomic mass	相对原子质量
AR	analytical reagent	分析(纯)试剂
b	base	碱
$[B]$	equilibrium concentration of species B	形式 B 的平衡浓度
c_B	analytical concentration of substance B	物质 B 的分析浓度
CV	coefficient of variation	变异系数(相对标准偏差)
D	distribution ratio	分配比
d	mean deviation	平均偏差
e	electron	电子
E	1. extraction rate	萃取率
	2. electrode potential	电极电势
$E^\ominus$	standard electrode potential	标准电极电势
$E^{\ominus'}$	conditional electrode potential	条件电位
E_a	absolute error	绝对误差
E_r	relative error	相对误差
ep	end point	终点
EBT	eriochrome black T	铬黑 T
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
f	degree of freedom	自由度
F	stoichiometric factor	化学因数(换算因数)
GR	guaranteed reagent	保证(纯)试剂



I	1. ionic strength	离子强度
	2. electric current	电流
	3. luminous intensity	光强度
In	indicator	指示剂
K	equilibrium constant	平衡常数
K'	conditional equilibrium constant	条件平衡常数
K°	thermodynamic constant	热力学常数
K^c	concentration constant	浓度常数
K^{mix}	mixed constant	混合常数
K_t	titration constant	滴定常数
K_D	distribution coefficient	分配系数
M	molar mass	摩尔质量
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
MO	methyl orange	甲基橙
MR	methyl red	甲基红
n	1. amount of substance	物质的量
	2. sample capacity	样本容量
Ox	oxidation state	氧化态
P	1. probability	概率
	2. confidence level	置信水平
PP	phenolphthalein	酚酞
PBE	proton balance equation	质子平衡方程
R	range	极差
Red	reduced state	还原态
Redox	reduction-oxidation	氧化还原
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
RMD	relative mean deviation	相对平均偏差
s	1. sample	试样
	2. standard deviation	标准偏差
	3. solubility	溶解度
sp	stoichiometric point	化学计量点
t	1. time	时间
	2. student distribution	t 分布
T	1. thermodynamic temperature	热力学温度
	2. transmittance	透光率



E_t	1. end point error 2. titration error	终点误差 滴定误差
V	1. volt 2. volume	伏特 体积
w	mass fraction	质量分数
XO	xylene orange	二甲酚橙
$\bar{x}$	mean(average)	平均值
x_T	true value	真值
x_M	median	中位数

2 希 文

α	1. side reaction coefficient 2. buffer capacity 3. significance level	副反应系数 缓冲容量 显著性水平
β	1. buffer index 2. cumulative stability constant	缓冲指数 累积稳定常数
γ	activity coefficient	活度系数
δ	1. distribution fraction 2. population mean deviation	分布分数 总体平均偏差
ϵ	molar absorption coefficient	摩尔吸收系数
λ	wavelength	波长
μ	population mean	总体平均值
ρ	mass density	质量浓度
σ	population standard deviation	总体标准偏差



目 录

符号及缩写	1
第1章 绪 论	1
1.1 分析化学的定义	1
1.2 分析化学的学科基础	1
1.3 分析化学的内容及其分类	3
1.4 分析化学的地位及重要性	4
1.5 分析化学面临的问题	5
1.6 分析化学的教育	6
1.7 思考题	6
第2章 定量分析化学概论	7
2.1 取样	7
2.2 试样的分解	8
2.2.1 无机试样的分解	8
2.2.2 有机试样的分解	11
2.3 掩蔽分离与测定	12
2.4 定量分析结果的表达	13
2.5 标准物质及标准溶液	14
2.5.1 标准物质	14
2.5.2 标准物质的产生与发展	14
2.5.3 标准物质的分类、分级与编号	14
2.5.4 标准物质的特征	15
2.5.5 标准物质的作用	15
2.5.6 标准溶液	16
2.6 分析化学中的计量单位及符号	17
2.7 习题	17
2.7.1 思考题	17



2.7.2	选择题	18
2.7.3	填空题	19
2.7.4	计算题	19
第3章 分析化学中的数理统计和误差控制		20
3.1	有关误差理论和数理统计的一些名词术语	20
3.1.1	真值 μ	20
3.1.2	平均值 $\bar{x}$	20
3.1.3	误差 ϵ 与准确度	20
3.1.4	偏差 d 与精密度	21
3.1.5	系统误差	23
3.1.6	随机误差	24
3.1.7	举例	24
3.2	正态分布与随机误差	25
3.2.1	正态分布的统计解释——高尔顿钉板	25
3.2.2	正态分布	26
3.2.3	随机误差的区间概率	28
3.3	测量值的统计处理	29
3.3.1	t 分布	29
3.3.2	置信区间	30
3.4	显著性检验和可疑值的取舍	31
3.4.1	显著性检验	31
3.4.2	可疑值的取舍	35
3.5	误差的累积	37
3.6	提高精密度和准确度的几种方法	38
3.6.1	选择合适的分析方法	38
3.6.2	确保有足够的取样量	39
3.6.3	消除系统误差	39
3.6.4	适当增加平行测定次数,减小随机误差	40
3.7	有效数字及其运算规则	40
3.7.1	有效数字	40
3.7.2	数据运算规则	41
3.8	习题	42
3.8.1	思考题	42
3.8.2	选择题	42



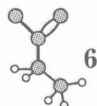
3.8.3 填空题	43
3.8.4 计算题	44
第4章 酸碱平衡和酸碱滴定	46
4.1 概述	46
4.1.1 酸碱平衡和酸碱滴定的内容	46
4.1.2 酸碱平衡的研究手段	46
4.1.3 浓度、活度和活度系数	47
4.1.4 平衡常数的基本概念	49
4.1.5 酸碱反应的平衡常数——解离常数	51
4.2 分布系数 δ 的计算	52
4.2.1 一元弱酸及其共轭碱	52
4.2.2 多元弱酸及其共轭碱	53
4.3 质子条件与 pH 计算	55
4.3.1 质子条件	55
4.3.2 pH 的计算	55
4.4 对数图解法	58
4.4.1 H_2O 及强酸强碱的浓度对数图	58
4.4.2 一元弱酸及其共轭碱的浓度对数图	59
4.4.3 多元酸及其共轭碱的浓度对数图	59
4.4.4 对数图解法的应用	61
4.5 酸碱缓冲溶液	63
4.5.1 缓冲溶液 pH 的计算	63
4.5.2 缓冲指数 β	64
4.5.3 缓冲容量 α	66
4.5.4 缓冲溶液的稀释	67
4.5.5 重要缓冲溶液	68
4.6 酸碱滴定曲线	69
4.6.1 用强碱滴定强酸的滴定曲线	69
4.6.2 用强碱滴定一元弱酸的滴定曲线	72
4.6.3 用强碱滴定多元酸或混合酸的滴定曲线	72
4.7 酸碱指示剂	74
4.7.1 酸碱指示剂原理	74
4.7.2 指示剂的用量	76
4.7.3 混合指示剂	77



4.8 终点误差	78
4.8.1 强碱滴定强酸	78
4.8.2 强碱滴定一元弱酸	78
4.8.3 强碱滴定多元弱酸	79
4.9 酸碱滴定的应用	80
4.9.1 混合碱的测定	80
4.9.2 极弱酸(碱)的测定	81
4.9.3 铵盐中氮的测定	82
4.9.4 用酸碱滴定法测定磷	82
4.9.5 氟硅酸钾容量法测定硅	83
4.9.6 有机化合物中氮的测定——克氏定氮法	83
4.10 非水溶液中的酸碱滴定	84
4.10.1 非水溶剂	85
4.10.2 非水滴定的条件选择	87
4.10.3 非水滴定应用示例	88
4.11 习题	88
4.11.1 思考题	88
4.11.2 选择题	90
4.11.3 填空题	91
4.11.4 计算题	91
第5章 络合平衡和络合滴定	93
5.1 概述	93
5.1.1 无机络合剂	93
5.1.2 有机络合剂	93
5.2 络合平衡	96
5.2.1 络合物和稳定常数	96
5.2.2 络合物的逐级分布	97
5.3 副反应系数 α 与条件常数 K'	99
5.3.1 金属离子 M 的副反应系数 $\alpha_{M(L)}$ (络合效应)	100
5.3.2 EDTA 的副反应系数 $\alpha_{Y(H)}$ (酸效应)	101
5.3.3 EDTA 的酸效应曲线	102
5.3.4 解析法简介	103
5.3.5 EDTA 的条件稳定常数 K'_{MY}	104
5.4 络合平衡的浓度对数图	105



5.5	pL 及 pM 缓冲溶液	106
5.6	滴定曲线	107
5.7	金属指示剂	108
5.7.1	金属指示剂原理	108
5.7.2	金属指示剂颜色转变点 pM_t 的计算	109
5.7.3	常用金属指示剂	110
5.7.4	使用金属指示剂应注意的几个问题	110
5.8	络合滴定终点误差	111
5.8.1	络合滴定终点过程模型	112
5.8.2	无指示剂参与终点的误差公式——Ringbom 公式的推导	113
5.8.3	目测法的终点误差公式	116
5.8.4	校正终点的误差公式	118
5.9	络合滴定中的酸度问题	118
5.9.1	滴定单一离子时的最高酸度	118
5.9.2	滴定单一离子时的最低酸度	119
5.9.3	金属指示剂适宜的酸度范围	120
5.9.4	目测法的最佳酸度	120
5.9.5	用解析法求算最高酸度	122
5.9.6	络合滴定中的酸碱缓冲溶液	122
5.10	络合滴定中的干扰问题	123
5.10.1	判断 N 系列是否会干扰滴定	124
5.10.2	共存离子与指示剂的反应	124
5.11	提高络合滴定选择性的途径	125
5.11.1	络合掩蔽	125
5.11.2	用解析法求算掩蔽剂的浓度 $[L]$	125
5.11.3	氧化还原掩蔽	127
5.11.4	沉淀掩蔽	128
5.11.5	用其他氨基酸络合剂作为滴定剂	128
5.12	络合滴定的方式	130
5.12.1	直接滴定	130
5.12.2	返滴定	130
5.12.3	置换滴定	131
5.12.4	间接滴定	132
5.13	目测法终点误差公式的推导	132
5.14	习题	134



5.14.1	思考题	134
5.14.2	选择题	135
5.14.3	填空题	136
5.14.4	计算题	137
第6章 沉淀滴定		139
6.1	滴定曲线	139
6.2	终点误差	139
6.3	指示剂	140
6.3.1	莫尔法	140
6.3.2	福尔哈德法	141
6.3.3	法扬司法	142
6.4	混合离子的沉淀滴定	144
6.5	习题	144
6.5.1	思考题	144
6.5.2	选择题	144
6.5.3	填空题	145
6.5.4	计算题	146
第7章 氧化还原平衡和氧化还原滴定		147
7.1	氧化还原平衡	147
7.1.1	概述	147
7.1.2	条件电势	148
7.1.3	氧化还原平衡常数	150
7.1.4	化学计量点时滴定反应进行的程度	152
7.1.5	浓度对数图	153
7.1.6	影响反应速率的因素	155
7.2	滴定曲线	156
7.2.1	氧化还原半反应的滴定曲线	157
7.2.2	氧化还原(全反应)的滴定曲线	157
7.3	指示剂	159
7.4	终点误差	160
7.4.1	无指示剂参与的终点误差	160
7.4.2	有指示剂参与的终点误差	161
7.5	氧化还原滴定的预处理	162



7.5.1 氧化剂	163
7.5.2 还原剂	164
7.6 氧化还原滴定的应用	165
7.6.1 KMnO_4 法	165
7.6.2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	168
7.6.3 碘量法	169
7.6.4 其他氧化还原滴定法	172
7.7 习题	173
7.7.1 思考题	173
7.7.2 选择题	174
7.7.3 填空题	175
7.7.4 计算题	175
第8章 滴定分析小结	177
8.1 用林邦的副反应思想讨论滴定曲线和终点误差	177
8.1.1 四大滴定的共同之处	177
8.1.2 四大滴定的不同之处	178
8.1.3 终点误差	179
8.1.4 副反应在强碱滴定一元弱酸时的应用	180
8.2 有指示剂参与的酸碱滴定终点误差	180
8.3 有指示剂存在时的滴定曲线	181
8.4 对 Ringbom 公式的深入讨论	184
第9章 沉淀平衡和重量分析	187
9.1 沉淀的溶解度及其影响因素	187
9.1.1 溶解度与固有溶解度;溶度积与条件溶度积	187
9.1.2 影响沉淀溶解度的因素	188
9.2 浓度对数图	189
9.2.1 1:1 型沉淀的浓度对数图	189
9.2.2 沉淀-络合平衡的浓度对数图	192
9.3 有关沉淀平衡的几个算例	193
9.4 沉淀重量法	195
9.4.1 沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	196
9.4.2 沉淀的形成机理及条件	196
9.4.3 影响沉淀纯度的因素	198



9.5 沉淀条件的控制	200
9.5.1 晶形沉淀的沉淀条件	200
9.5.2 无定形沉淀的沉淀条件	200
9.5.3 均匀沉淀法	201
9.6 沉淀剂的选择和有机沉淀剂	201
9.6.1 有机沉淀剂的特点	202
9.6.2 有机沉淀剂的类型与应用	202
9.7 沉淀重量法的应用	203
9.8 沉淀重量法测量结果的计算	205
9.9 习题	206
9.9.1 思考题	206
9.9.2 选择题	206
9.9.3 填空题	207
9.9.4 计算题	208
第10章 分析化学常用的分离方法	209
10.1 概述	209
10.2 沉淀分离法	210
10.2.1 常量组分的沉淀分离	210
10.2.2 共沉淀分离与痕量组分富集	214
10.3 萃取分离法	216
10.3.1 萃取的基本原理	216
10.3.2 萃取类型及萃取条件	219
10.4 层析分离法	221
10.4.1 纸上层析分离法	221
10.4.2 薄层层析法	223
10.5 离子交换分离法	223
10.5.1 离子交换剂的种类和性质	224
10.5.2 离子交换的亲和力	226
10.5.3 交换和洗脱	227
10.5.4 离子交换法应用示例	228
10.6 习题	229
10.6.1 思考题	229
10.6.2 选择题	229
10.6.3 填空题	230