

高等学校教材

分析化学

(第三版)

武汉大学 主编

高等教育出版社

高等学校教材

分析化学

(第三版)

武汉大学
中国科学技术大学 编
中山大学

武汉大学 主编

高等教育出版社

(京)112号

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/武汉大学主编。—3版。—北京：高等教育出版社，1995（1999重印）

高等学校教材

ISBN 7-04-004813-2

I.分… I.武… II.分析化学-高等学校-教材 IV.0
65

中国版本图书馆CIP数据核字（95）第00755号

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009

电 话 010—64054588 传 真 010—64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 中国科学院印刷厂 版 次 1978 年 8 月第 1 版

开 本 850 × 1168 1/32 1995 年 5 月第 3 版

印 张 17.75 印 次 1999 年 6 月第 5 次印刷

字 数 460 000 定 价 16.80 元

凡购买高等教育出版社图书，如有缺页、倒页、脱页等
质量问题，请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第一版前言

本书是根据1977年10月高等学校理科化学类教材会议制订的《分析化学》教材编写大纲编写的，作为综合性大学和师范院校化学系分析化学课程的试用教材。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本理论，准确树立量的概念，对近代仪器分析方法有所了解，并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学的内容非常广泛，但基础分析化学的内容主要是无机化学分析，故本书对“常见离子的基本性质和鉴定”、“酸碱滴定法”、“络合滴定法”、“氧化还原滴定法”、“重量分析和沉淀滴定法”等作了比较全面系统的阐述；在仪器分析方面，重点介绍了“吸光光度法”。以上这些内容是分析化学的基本内容，在教学过程中应有所加强。在这些重点章节中，凡属次要的和用小字排印的内容，供学生参考，可不列为教学内容。此外，根据教材大纲的要求，考虑到教材的适应面要适当广一点，本书还编写了“发射光谱分析法和原子吸收分光光度法”、“电化学分析法”、“其他仪器分析法简介”、“分析化学中常用的分离方法”和“复杂物质分析”等章节。

由于编者水平有限，加以成稿时间仓促，本书还存在不少缺点和错误，希望读者批评指正。

本书由武汉大学主编，参加编写的有武汉大学赵藻藩、陆定安，吉林大学顾念承，中国科学技术大学张懋森，中山大学容庆新、朱锡海，南开大学李谦初、翁永和等同志。参加审稿的有北京大学、复旦大学、兰州大学、南京大学、厦门大学、四川大学、北京师范大学和华东师范大学等院校的同志。

本书最后由武汉大学赵藻藩、陆定安两同志通读整理，北京大学张锡璜同志校阅。本书在最后整理过程中，还得到北京大学、复旦大学和武汉大学有关同志的具体协助，在此一并致谢。

编 者

1978年6月

第二版前言

本书第一版出版发行以来，已在教学中使用了一段时间，收到了一定效果。但是，随着各校教学工作的深入开展，特别是1980年5月，教育部在长春召开的全国高等学校理科化学教材编审委员会会议上制定了新的教学大纲之后，本书第一版已不能很好地适应新的教学形势的需要。为此，我们于1980年下半年即着手第二版的编写工作。本书第二版初稿完成后，部分章节在南开大学、吉林大学、中山大学、中国科技大学和武汉大学等校试用。根据试用过程中发现的问题，特别是在吸收各兄弟院校宝贵教学经验的基础上，我们对本书第二版初稿再次进行了修订，成为现在出版的这本书。

关于本书第二版的内容，有必要作一些说明：

一、根据新的教学计划的规定，仪器分析将单独设课，因此，本书第一版中的发射光谱分析法和原子吸收分光光度法、电化学分析法及其他仪器分析法简介等三章全部删去。原来承担这几章编写任务的南开大学的同志们，承担了编写《仪器分析》教材的任务，不再参加本书的编写工作。

二、在定性分析中，硫化氢系统分析法是重要的教学内容，故在本书中给予应有的重视。

三、根据新的教学大纲的精神，“误差和数据处理”单独列为一章，故内容有较大程度扩充。如教学时间不允许，该章中“少量实验数据的统计处理”一节中的部分内容可不作为教学的基本内容。

四、酸碱滴定一章的内容作了较大程度调整。在酸碱平衡的处理中，以质子理论为基础，用代数法求解，但也简要地介绍了

对数图解法的基本内容。“非水溶液中的酸碱滴定”一节，属于参考内容，教学中一般可不安排。

五、在络合滴定中，关于络合平衡和络合滴定基本理论的处理，广泛地采用了林邦(A. Ringbom)的处理副反应的方法。实践证明，这种处理方法不仅能收到较好的教学效果，而且还能节省教学时间。

六、《分析化学》与《分析化学实验》是密切配合的两本教材。在内容的安排上，前者以基本原理为主，后者以实验方法及基本操作技术为主。为避免两者过多的重复，编写时已注意到两者既要有联系，又要有各自的重点。

此外，对于其他各章中的内容，也作了适当的修订和增补。考虑到教学时间可能较紧，故将一些较为次要的内容用小体字排出，供教学时取舍。

本书由武汉大学主编。参加编写的有武汉大学赵藻藩、尹权、彭维豪，吉林大学顾念承，中国科学技术大学张懋森、倪其道，中山大学容庆新、朱锡海等同志，由赵藻藩同志整理定稿。

本书部分章节承北京大学张锡瑜教授、东北师范大学吴立民教授、山东师范大学王明德教授审阅。全书由人民教育出版社文方同志编辑加工。本书在编写过程中，还得到全国各地许多同志们的热情支持和具体帮助。对于他们的关怀和支持，谨致谢忱。

由于编者水平有限，故本书还存在不少缺点和错误。对于本书的缺点错误，希望读者批评指正。

编 者

1982年4月

第三版前言

本书第二版出版以来，在分析化学教学方面发生了许多变化。为了适应教学改革新形势的需要，根据各兄弟院校在使用本教材中提出的意见和建议及1991年10月理科分析化学教材建设会议的精神，我们对本书第二版进行了修订。

关于本书第三版的内容，作如下说明：

一、大部分院校已将定性分析作为无机化学的教学内容，但考虑到国内一些院校分析化学教学的具体情况，我们将定性分析的内容并入实验教材中，原来承担这一章编写任务的吉林大学的同志，参加《分析化学实验》（第三版）的编写工作。

二、为了有利于教学，将“误差和数据处理”一章分为两部分。误差部分的内容移至第一章“定量分析概论”中；数据处理部分的内容单独列为第七章“分析化学中的数据处理”。

三、原第二版“复杂物质分析”，改编为“分析试样的分解和试液制备”，重点介绍了无机试样的制备、分解及试液制备方法，同时也简要介绍了有机试样的分解方法，以及常见非金属元素的测定原理。

四、根据新的教学大纲的精神，定量化学分析讲授54课时。因此，本书第三版将较为次要的内容以小体字排印，作为参考内容，在教学中一般可不安排。

五、为了提高学生分析问题和解决问题的能力，并且做到理论密切联系实际，每章末附有思考题和习题两个部分。前者着重基本概念的运用，以提高推理判断的能力；后一部分是在重点掌握基本理论的基础上，进行综合性的解题运算。

六、本书第三版贯彻了国家法定计量单位的有关规定。

本书由武汉大学主编，参加编写工作的有：武汉大学尹权、杨代菱，中国科学技术大学张懋森、倪其道，中山大学容庆新、朱锡海等同志，由尹权同志整理定稿。本书由高等教育出版社耿承廷同志编辑加工。⁸⁹赵藻藩教授生前对本书第三版的编写给予了热情的支持和帮助，他对编写本书的指导思想和内容曾提出了许多宝贵的意见，编者对他表示深切的怀念。

本书在编写过程中，还得到了许多院校教师的关心和帮助。在此一并致谢。

限于编者的水平，对于本书存在的缺点和错误，希望读者批评指正。

编 者

1992年6月

目 录

绪论	1
§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 分析方法的分类	1
§ 3 分析化学发展简史	3
§ 4 分析化学的学习方法	4
第一章 定量分析概论	5
§ 1-1 概述	5
§ 1-2 分析化学中的误差概念	7
§ 1-3 有效数字及其运算规则	15
§ 1-4 滴定分析法概述	20
思考题	34
习题	36
第二章 酸碱滴定法	39
§ 2-1 活度、活度系数和平衡常数	39
§ 2-2 酸碱平衡中有关组分浓度的计算	44
§ 2-3 缓冲溶液	73
§ 2-4 酸碱指示剂	81
§ 2-5 酸碱滴定法的基本原理	87
§ 2-6 对数图解法	116
§ 2-7 酸碱滴定法的应用	128
§ 2-8 非水溶液中的酸碱滴定	136
思考题	147
习题	149
第三章 络合滴定法	154
§ 3-1 分析化学中的络合物	154
§ 3-2 络合物在溶液中的离解平衡	160

§ 3-3	副反应系数和条件稳定常数	168
§ 3-4	络合滴定法的基本原理	182
§ 3-5	金属离子指示剂	204
§ 3-6	提高络合滴定选择性的途径	212
§ 3-7	络合滴定方式及其应用	229
思考题		232
习题		234
第四章	氧化还原滴定法	238
§ 4-1	氧化还原平衡	238
§ 4-2	氧化还原反应的速度	245
§ 4-3	氧化还原滴定曲线	252
§ 4-4	氧化还原滴定中的指示剂	258
§ 4-5	氧化还原滴定结果的计算	262
§ 4-6	氧化还原滴定终点误差	264
§ 4-7	氧化还原滴定前的预处理	267
§ 4-8	氧化还原滴定法的应用	270
思考题		287
习题		288
第五章	重量分析法和沉淀滴定法	293
§ 5-1	重量分析法概述	293
§ 5-2	沉淀的溶解度及其影响因素	295
§ 5-3	沉淀的形成	310
§ 5-4	影响沉淀纯度的因素	316
§ 5-5	沉淀条件的选择	322
§ 5-6	有机沉淀剂	326
§ 5-7	重量分析结果的计算	330
§ 5-8	沉淀滴定法	333
§ 5-9	滴定分析方法小结	342
思考题		345
习题		347
第六章	吸光光度法	352
§ 6-1	概述	352

§ 6-2	光吸收的基本定律	356
§ 6-3	比色和分光光度法及其仪器	366
§ 6-4	显色反应及其影响因素	371
§ 6-5	光度测量误差和测量条件的选择	389
§ 6-6	示差分光光度法	393
§ 6-7	双波长分光光度法	397
§ 6-8	应用吸光光度法测定络合物的组成及弱酸离解常数	402
思考题		409
习题		409
第七章	分析化学中的数据处理	413
§ 7-1	标准偏差	414
§ 7-2	随机误差的正态分布	419
§ 7-3	少量数据的统计处理	426
§ 7-4	误差的传递	439
§ 7-5	回归分析法	443
§ 7-6	提高分析结果准确度的方法	446
思考题		450
习题		452
第八章	分析化学中常用的分离和富集方法	456
§ 8-1	概述	456
§ 8-2	沉淀分离法	457
§ 8-3	液-液萃取分离法	470
§ 8-4	离子交换分离法	484
§ 8-5	液相色谱分离法	494
§ 8-6	气浮分离法	500
§ 8-7	挥发和蒸馏分离法	505
思考题		507
习题		508
第九章	试样分解和分析试液的制备	509
§ 9-1	分析试样的制备	509
§ 9-2	无机试样的分解	512

§ 9-3 有机试样的分解 (测定有机物中的 金属元素、硫及卤素)	518
思考题	520
主要参考书	521
附录	523
表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数	523
表二 络合物的稳定常数	525
表三 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	531
表四 标准电极电位表	533
表五 某些氧化还原电对的条件电位	537
表六 微溶化合物的溶度积	538
表七 化合物的相对分子质量表	540
表八 元素相对原子质量表	543
表九 指数加法表	544
表十 指数减法表	545
表十一 小数乘方表	546
表十二 对数表和反对数表	547
索引	552

绪 论

§1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支，是研究物质的组成、含量、结构及其它多种信息，为现代工业、农业、国防和科学技术服务的科学。

分析化学在四个现代化的建设中应用广泛。例如，在农业生产方面，对于土壤的成分、性质的测定，化肥、农药及作物生长过程的研究，都要用到分析化学。在工业生产方面，从资源勘探、矿山开发、工业原料选择、工业流程控制、新产品试制、成品检验以至三废处理和利用，都必须依赖分析结果。在国防、公安方面，如武器装备的生产和研制，敌特及犯罪活动的侦察破案，也经常需要分析化学配合。

在科学技术方面，分析化学的作用已经超出化学领域，在生命科学、材料科学、能源科学、环境科学、医疗卫生，以及物理学、生物学等许多领域，都需要了解或掌握物质的组成、含量、结构及其他信息。现在，分析化学实际上已成为“从事科学研究的科学”。

§2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同，分析方法可分为许多种类。

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由哪些元素、原子团或化合物所组成；定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量。结构分析

的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物，有机分析的对象是有机物。

在无机分析中，组成无机物的元素种类较多，通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的百分含量。在有机分析中，组成有机物的元素种类不多，但结构相当复杂，分析的重点是官能团分析和结构分析。

化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，又称经典分析法，主要有重量分析法和滴定分析（容量分析）法等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。这类方法都需要较特殊的仪器，通常称为仪器分析法，如光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作规模不同，可分为常量、半微量、微量和超微量分析，分类的大概情况如表1所示。

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{g}$	$>10\text{mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{g}$	$1\sim10\text{mL}$
微量分析	$0.1\sim10\text{mg}$	$0.01\sim1\text{mL}$
超微量分析	$<0.1\text{mg}$	$<0.01\text{mL}$

根据待测成分含量高低不同，又可粗略分为常量成分（ $>1\%$ ）、微量成分（ $0.01\sim1\%$ ）和痕量成分（ $<0.01\%$ ）的

测定。痕量成分的分析不一定是微量分析，为了测定痕量成分，有时取样千克以上。

例行分析和仲裁分析

一般化验室日常生产中的分析，称为例行分析。不同单位对分析结果有争论时，请权威的单位进行裁判的分析工作，称为仲裁分析。

§3 分析化学发展简史

分析化学有悠久的历史，在科学史上，分析化学曾经是研究化学的开路先锋，它对元素的发现，原子量的测定，定比定律、倍比定律等化学基本定律的确立，矿产资源的勘察利用等，都曾作出重要贡献。但是，直至19世纪末，人们还认为分析化学尚无独立的理论体系，只能算是“分析技术”，不算一门科学。

进入20世纪后，分析化学经历了三次巨大变革。第一次变革在本世纪初到30年代，由于物理化学中溶液理论的发展，结合分析化学的需要，形成了酸碱、络合、沉淀、氧化还原“四大平衡”理论，对分析反应过程中各种平衡的状态、各成分的浓度变化和发生反应的完全程度有较高的预见性，使分析化学由一门技术逐渐被承认为一门科学。第二次变革约在40~60年代，在物理学和电子学的推动下，进一步发展了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析法，同时丰富了这些分析方法自身的理论体系，使分析化学面貌一新。

70年代末直至现在，分析化学进入第三次变革，以计算机应用为代表的高新技术迅速发展，为分析化学提供了高灵敏性、高选择性、高速化、自动化、智能化等新的手段；同时，材料科学、环境科学、生命科学等综合性科学的发展，又给分析化学提出各种各样的难题，要求在确定物质组成和含量的基础上，提供物质更全面的信息：从常量到微量及微粒分析，从组成到形态分析，从总体到微区表面分布及逐层分析，从宏观组分到微观结

构分析，从静态到快速反应追踪分析，从破坏试样到无损分析，从离线到在线（过程）分析，等等。分析化学广泛吸取了当代科学技术的最新成就，丰富了本身的内容，并在国民经济的各个领域中来更多地发挥作用，成为当代富有活力的学科之一。

§4 分析化学的学习方法

化学类任何专业的发展都离不开分析化学，这本教材（配合一本实验教材）只包括分析化学基础课，它是化学类专业的重要基础课之一。

通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本原理，树立量的概念，掌握基本操作，能做好一批有代表性的实验，并初步具有分析问题和解决问题的能力。今后，在从事化学专业任何工作时，可在这个基础上，选择、学习和应用更高层次的分析化学知识。

分析化学是一门从实践中来，到实践中去的学科，以解决实际问题为目的。学习分析化学好比学习射击，只会把枪打响而不会打准是毫无用处的。在实验教学中，对于分析化学的基本操作，必须严格要求，注意培养严谨的科学态度，并把精力放在提高分析问题和解决问题的能力上，以便在今后的工作中，能够很好地解决科学技术和国民经济中存在的问题。