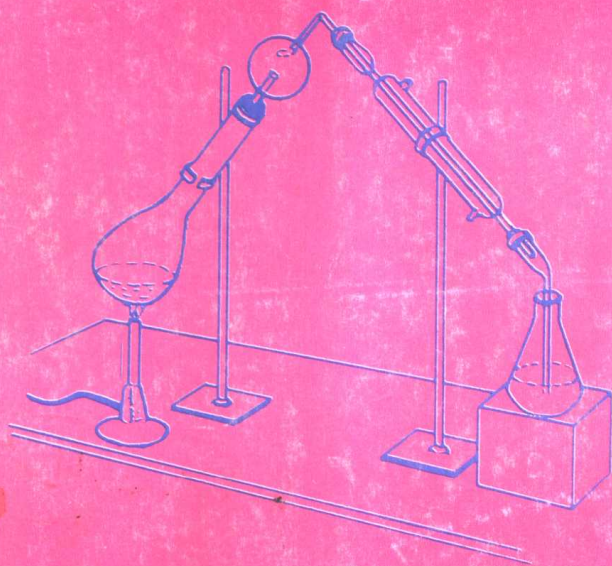


980007

分析化学

宋清 主编



华南理工大学出版社

分析化学

宋 清 主编

华南理工大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/宋清主编. —广州: 华南理工大学出版社, 1995. 1

ISBN 7-5623-0690-7

I. 分…

II. 宋…

III. 分析—化学

IV. O65

华南理工大学出版社发行

(广州五山·邮码 510641)

广东韶关新华印刷厂

各地新华书店经销

1995 年 1 月第 1 版 1995 年 1 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 13.875

字数: 318 千 印数: 1—3000 册

定价: 10.50 元

序 言

我在长期从事分析化学教学和全国工科化学课程教学指导委员会分析化学小组的工作中，早就立意要分析化学课程进行一些改革和编写一本新的教科书。

编写这本教材的基本观点是把分析化学作为一门独立学科。我认为分析化学作为一门独立的课程，具有它本身的系统理论和教学规律。我不赞成把分析化学只看作是一门技艺，或贬作“科学的仆妇”；我不认为“分析化学的理论就是无机化学的理论”；在教学中我并不把分析化学课堂教学作为实验的讲解。

分析化学的基本理论可以归纳为四个方面：（1）讨论分析方法的化学计量；（2）为建立计算模式而阐述化学平衡理论；（3）为评价数据所需误差统计理论；（4）与分析方法密切相联的分离理论。

编写这本教材系统上的构思是：首先，把滴定分析归纳为一类方法，理论上的阐述合为一章，讨论几种滴定分析的共性，目的在于避免重复繁琐的叙述，减少学时和培养学生的概括思维能力。把滴定方法的实践另列为一章，反映分析化学的实践性，培养学生对具体问题作具体分析的思想方法，这部分叙述性内容不需要在课堂上作详细讲授，一般可由学生结合实验前准备进行自学。第二，把化学平衡列为一章，目的是为了建立计算模式，借以判断分析测定反应的可行性。讨

论的内容不是前置课程无机化学的重复，而是在单一平衡理论计划的基础上，从定量的要求出发，针对分析测定中各种平衡交叉共存、互相影响的实际情况，进行深入一步的讨论。第三，加强误差统计理论的内容，独立成章，自成系统，避免过多的数学推导而强调实际应用。在实际教学工作中此章的内容可与其他章节穿插进行，如有关误差的统计理论可在学生进行过一些实验之后才安排讲授，回归分析可结合到仪器分析的校正曲线部分，数据评价可在课程结束前指导学生自学等。第四，重量分析仍自成一章，虽然份量减少，但作为一类方法仍有一定的地位，并在自动选材中适当结合工业分析典型实例。第五，适当扩大仪器分析的知识面，以体现本门课程的综合性和内容的更新，但由于篇幅的限制，对某些仪器分析只介绍入门知识，专门性很强的内容不收入本教材中。第六，对分离方法试图统一用两相分配理论加以叙述，所用术语和符号尽量统一，但仍照顾到目前文献资料的习惯性。

考虑到实验教学的独立性和使用教材单位实验室的条件和习惯不同，本书不包含实验教材内容，将另编写一本实验教材以配合使用。

本教材的编写过程实际上是一项教学改革和课程建设工作，华南理工大学应用化学系分析化学教研组一直把这项工作列为重要工作来抓，因为编写的系统是新的和具有探索性的，为了慎重起见先在两个大班进行教学试验，随后编成讲义，在逐步扩大和推广应用过程中对讲义进行了三次修改，先后参与撰写初稿和各次修改的有宋清、钟佩珩、黄如狄、梁镰銮、吴奇藩、关义真、胡淑珏、汪盈、蔡明招等人，教研

组全体同志都参与了教学实践工作。1993 年经全国工科化学课程教学指导委员会分析化学小组的推荐，本教材现由华南理工大学出版社出版，出版前编者又对主要章节进行了较大的修改，同时删去了原讲义的实验部分，统稿工作是由钟佩珩和黄如狄协助完成的。这本书的出版得到校内同事的参与协作，并得到兄弟院校分析化学同行们的鼓励和支持，在此一并表示感谢！

一本新教材必须经过长时间的教学实践去考查和修正。本书不完善之处在所难免；一个新系统对我们本身和使用单位的教师来说，也是一个适应过程，如果能得到读者和分析化学同行们的批评指正，将是我所期待的。

编者 谌于 1994 年 2 月

目 录

第一章 分析化学导言	(1)
§ 1-1 分析化学的性质、任务和作用	(1)
§ 1-2 分析工作的一般步骤	(4)
§ 1-3 分析测定的方法	(5)
§ 1-4 各种化学分析法简介	(7)
§ 1-5 分析结果的表示方法	(11)
第二章 定量分析中的误差和数据评价	(13)
§ 2-1 定量分析中的误差	(13)
§ 2-2 数据的统计和误差的分布	(28)
§ 2-3 数据的评价——显著性检验	(35)
§ 2-4 校正曲线的精密度——回归分析法	(44)
第三章 化学平衡	(53)
§ 3-1 分析化学中几类简单的化学平衡	(53)
§ 3-2 简单化学平衡在分析化学中的应用	(59)
§ 3-3 反应条件对化学平衡的影响——副反应效应	(71)
第四章 重量分析法	(99)
§ 4-1 气化法及其在工业分析中的应用	(100)
§ 4-2 溶剂抽提法及其在工业分析中的应用	(102)
§ 4-3 沉淀法在重量分析中的应用	(103)
§ 4-4 重量分析中的化学计量与换算因数	(108)
第五章 滴定分析法原理	(112)
§ 5-1 标准溶液的配制及其浓度的确定	(112)
§ 5-2 滴定分析的计算	(116)
§ 5-3 滴定曲线——滴定过程的图形描述	(125)
§ 5-4 滴定误差和滴定可行性研究	(139)

第六章 滴定分析的实践	(157)
§ 6-1 酸碱滴定法	(157)
§ 6-2 沉淀滴定法	(173)
§ 6-3 配位滴定法	(176)
§ 6-4 氧化还原滴定法	(187)
第七章 光学分析法	(210)
§ 7-1 光学分析法的基础理论	(211)
§ 7-2 紫外及可见光吸光光度法	(213)
§ 7-3 红外吸收光谱分析法	(237)
§ 7-4 发射光谱法和火焰光度法	(241)
§ 7-5 原子吸收分光光度法	(250)
第八章 电化学分析法	(263)
§ 8-1 电位法与电位测量	(264)
§ 8-2 离子选择性电极	(271)
§ 8-3 直接电位法的测定方法	(280)
§ 8-4 电位滴定法	(289)
§ 8-5 其他电化学分析法	(295)
第九章 分析分离	(312)
§ 9-1 分离的基本原理	(312)
§ 9-2 沉淀分离和挥发法、蒸馏法分离	(315)
§ 9-3 溶剂萃取分离法	(317)
§ 9-4 吸附分离法	(326)
§ 9-5 离子交换分离法	(330)
第十章 色谱法	(340)
§ 10-1 色谱法概述	(340)
§ 10-2 气相色谱法	(350)
§ 10-3 液相色谱法	(376)
第十一章 实物分析	(388)

附录	(409)
一、弱酸和弱碱的离解常数	(409)
二、常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	(411)
三、常用的缓冲溶液	(413)
四、金属配合物的稳定常数	(417)
五、金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数 ($\lg K_{my}$)	(420)
六、标准电极电位 ($18\sim 25^{\circ}\text{C}$)	(421)
七、条件电极电位	(424)
八、难溶化合物的溶度积常数 (18°C)	(426)
九、一些化合物的相对分子质量	(428)
十、国际原子量表 (1985 年)	(432)
参考文献	(433)

第一章 分析化学导言

§ 1-1 分析化学的性质、任务和作用

1. 分析化学的发展

分析化学是在 18 至 19 世纪逐渐形成和发展的一门科学。早期的分析化学,主要是研究各种物质化学组成的定性鉴定和定量测定的方法,可以说只是一类技艺或技术的组合。随着分析技术的发展,人们对实践中观察到的许多现象不断寻求理论的解释,并逐渐发现尽管分析测定的对象多种多样,具体操作过程各有不同,但若按分析的原理区分,却可以归纳为几类方法,这样就使分析化学逐渐发展成为一门科学。1894 年 Wilhelm Ostwald 发表的著作进行了这样的归纳,并应用了质量作用定律和 Arrhenius 电离理论等解释了分析测定过程,该书被称为分析化学的第一本科学著作。

19 世纪后期物理化学学科的形成和各种有关理论的逐步完善,以及在 20 世纪初开始出现的各种仪器技术的发展,是促使分析化学成为一门现代科学的两个主要因素。在分析化学发展过程中,I. M. Kolthoff、A. Ringbom 和 H. A. Laitinen 等作出了重要的贡献,他们不仅开拓了分光光度法、安培滴定法、配位滴定法和非水滴定法等新的分析方法,而且在探索分

析过程的施工理论问题上做了非常出色的工作。Kolthoff (常译作科尔索夫或柯尔蜀夫)的著作一直被认为是分析化学的经典著作,而 Laitinen 的近期著作则更集中、更概括和更系统的描述了现代分析化学这一门科学。现代分析化学已经不满足于经典的成分测定,而扩展为对物质各种化学形态和结构(如不同价态、不同配位态、不同晶格结构、物质的空间分布状态以及中间产物的寿命等等)的表征(Characterization)和测量(Measurement)方法的研究,所以,现代分析化学已被定义为“化学表征和化学测量的科学”。

和任何一门科学一样,分析化学正在不断发展。现代仪器能迅速提供数据,计算机的普遍使用大大提高了人们对分析数据的处理能力,新发展的学科化学计量学(Chemometrics)把数学和统计学用于数据分析、试验设计和条件优化,智能化的分析仪器已成为新的研究课题,分析化学正在逐渐发展成为现代社会不可缺少的一门信息科学。

2. 分析化学的性质、任务和作用

从广义上说,分析化学包括物质化学组成的定性鉴定和定量测定、物理性能的测试以及化学结构的确定等多方面的内容,它的特定任务是研究解决上述各种表征和测量问题的方法,所以是一门独立的学科。

分析化学是一门综合性学科。由于分析对象千差万别,分析过程涉及多种化学反应,所以分析化学常常需要应用无机化学、有机化学、物理化学和生物化学等方面的知识;近代仪器分析的发展,愈来愈多地应用到物理学和电子学;分析试验的设计和数据的处理及评价,则需要数学和统计学的知识。但

分析方法的研究总是和物质的化学性质密切相关,因此它始终是化学学科的一个分支。

任何分析结果都需要应用一定的技术并通过操作实践去获得,所以分析化学是一门实践性很强的学科。

分析化学在化学和其他科学的发展中起着重要的作用。分析技术直接导致了化学革命,如物质不灭定律、定组成定律、倍比定律乃至原子分子学说的建立,都是以定量分析为基础的,所以化学史上说:“有了定量测定,化学才得以成为一门科学。”今天,化学各个分支的研究工作都必须使用分析方法,因此可以说,几乎所有的化学家都要从事分析化学的工作。地质、生物、海洋、医药、天文、考古、环境等等许多学科领域,也都需要应用到分析化学。现代工业生产也离不开分析化学,如生产过程中原材料的检验、中间产物的分析和产品的质量控制在,都需要定量分析,分析化验已成为现代工业生产管理的重要手段。

另一方面,其他学科和工业生产的发展,又推进了分析化学的发展,一些新兴学科和工业生产提出了新的分析课题,如超纯半导体材料中含量仅十亿分之几的杂质测定、大气和陆水环境中微量污染物的测定、复杂物质如石油原油中数百种成分的测定、蛋白质巨大分子中数十种氨基酸序列的确定等等,都要求更高超的分析技术;而物理学和电子学的发展和激光技术、日新月异的电子测量器件等的应用,又使分析仪器技术得以迅速发展。分析化学和其他学科这种相辅相成的关系,使近年来分析化学成为许多研究领域的前哨。

工科有关专业的教学计划中单独开设的分析化学课程是一门基础课,它的主要内容是介绍物质化学组成的定量测定

方法,这部分内容称为定量分析。课程的任务是使学生掌握分析化学的基本知识,即掌握基本分析方法的原理,掌握分析测定的基本操作技能并达到一定的熟练程度,掌握基本的计算方法,初步具有查阅资料、选择分析方法,以及正确表达和判断分析结果的能力,为解决生产工艺和科学研究中实际的分析问题打下基础。

分析化学实验的训练是严格的科学实验基本训练之一,它不单是为了使学生能从事具体的分析化验工作,更重要的是通过这种训练,培养学生的工作责任感和自信心,培养实事求是、严肃认真的科学态度,培养严谨细致的工作作风和良好的实验习惯,使他们逐步具备科技人员应有的素质。

§ 1-2 分析工作的一般步骤

要进行一项分析工作,首先要明确其目的和要求,如分析项目内容、被测组分含量的大致范围、对准确度和完成速度的要求等,并以此出发设计整个分析工作程序。一个分析工作过程通常包括以下几个步骤:

(1)试样的采取:

采取的试样必须能代表被分析物料的总体成分,如果试样缺乏代表性,后面的工作便毫无意义,甚至会由于误以部分的组成状况来说明总体,产生严重的后果。

(2)试样的预处理:

除特殊的方法不需破坏原样本之外,一般的化学分析需要对试样进行预处理,即采取适当的方法把试样溶解,制成试样溶液。

(3)必要时进行分离：

当与待测组分共存的其他成分对测定有干扰时，需通过分离除去干扰组分。

(4)定量测定：

用适当的分析方法测量出组分的含量。

(5)结果的计算和数据评价：

计算出被测组分含量和正确表达分析结果，并对数据的可靠性作出正确的评价。

本课程的内容主要介绍各种定量测定的有关理论和方法。但如上所述，测定只是整个分析过程中的一个环节，不要把测定和分析等同起来。前面几个步骤的一般性问题，将在第十一章中叙述。结果的计算和表达则在结合具体测定方法叙述之前，先在第二章集中讨论一些共通性的问题。实际上整个分析过程都应以“量”的概念贯串始终，学习时也应特别注意这一点。

§ 1-3 分析测定的方法

定量测定就是把被测组分含量与某一有关的物理量联系起来，通过测量这个物理量，便可计算出组分的含量。依据测定的原理和被测量的物理量种类的不同，可以分为以下几类方法：

(1)化学分析

把某种试剂加入到试样溶液中，使被测组分发生化学反应，通过测量完成反应所需试剂的量，或反应生成物的量，计算出被测组分含量的方法，统称为化学分析法。

(2) 电分析法(电化学分析法)

利用被测组分的电化学性质,通过测量与被测组分含量有关的电物理量(如电位、电流、电导或其他),从而求得组分含量的方法。

(3) 光学分析法

以辐射能与物质相互作用为基础,如测量被测组分对电磁波(如可见光、紫外光、红外光等)吸收的强度,或测量被测组分发射的电磁波强度,从而确定组分含量的方法。

(4) 色谱分析法

利用物质在两相中分配的原理,使试样中各组分分离后再测量与各个组分含量有关的物理讯号(如电压、电导、折光率等等),从而求得组分含量的方法。

(5) 其他物理方法

通过测量密度、旋光度、折光率等物理量而求得待测组分含量的各种方法。

若按试样量的大小分类,分析测定方法又可分为:

- ① 常量分析:试样量 0.1~1g
- ② 半微量分析:试样量 0.01~0.1g
- ③ 微量分析:试样量 0.001~0.01g
- ④ 超微量分析:试样量 <0.001g

也可以按照被测组分的相对含量分类,即:

- ① 常量(100~1%)成分分析(主成分分析)
- ② 微量(1~0.01%)成分分析(次成分分析)
- ③ 痕量(<0.01%)成分分析

§ 1-4 各种化学分析法简介

化学分析法按照测量方法的不同,可以分为重量分析法和滴定分析法两大类。

1. 重量分析法

重量分析法是经典的定量分析方法之一。通常是将被测组分与试样中的其他组分分离,使之转变为可供准确称量(直接或间接)的形式,通过称量其质量再计算求得被测组分的含量。分离的方法可以是令被测组分挥发逸出,或其他组分挥发逸出而被测组分残留,称为**挥发法**;也可以是使被测组分生成沉淀,称为**沉淀法**。

挥发法典型的例子是试样中水分的测定,将一定量试样加热令水分挥发,根据试样所减轻的量计算水分含量;或者用吸湿剂吸收逸出的水分,根据吸湿剂的增重计算水分的含量。

沉淀法典型的例子是试样中 Ba^{2+} 离子含量的测定,加入稀硫酸为沉淀剂,使生成 BaSO_4 沉淀,经过滤、洗涤使沉淀与母液分离,再灼烧、称重,根据 BaSO_4 的质量计算求得 Ba^{2+} 的含量。

2. 滴定分析法

滴定分析法是通过量度体积来进行测定的方法,由于测

定过程是通过滴定操作进行的,故称为滴定分析法。^{〔注〕}

把一定量的试样制成溶液,使用滴定管逐滴加入(此操作称为滴定)某种已知浓度的试剂溶液(称为标准溶液),使与被测组分发生化学反应(称为滴定反应),当反应达到理论上的反应完全时(称为理论终点或化学计量点),可用某种试剂的变色(此试剂称为指示剂)或用仪器的某种响应指示,使可及时停止滴定(称为滴定终点),通过量度所加入的标准溶液的体积,计算求得被测组分含量。理论终点与滴定终点可能有差异,称为滴定误差。

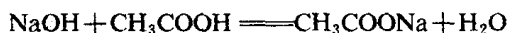
能作为滴定反应的化学反应,应满足以下几点要求:

- ①反应必须能定量完成,一般要求完成 99.9% 以上;
- ②反应应该有选择性,即只是待测组分单独与标准溶液反应,共存组分不发生反应;
- ③反应速度要符合滴定方式的要求,如用标准溶液直接滴定,反应必须能迅速完成;
- ④要有适当的指示终点方法。

所以,并非所有化学反应都能满足滴定分析的要求。按滴定反应类型的不同,滴定分析法又可分为下面几种方法:

(1) 酸碱滴定法(又称中和法)

以酸或碱溶液作为标准溶液,反应生成难离解的水或离解度很小的弱酸弱碱。例如用 NaOH 标准溶液测定醋酸的含量,反应是:



〔注〕:过去称为容量分析法,但容量未必是指液体,也可以是指气体体积,为与气体分析相区别,宜称为滴定分析法。