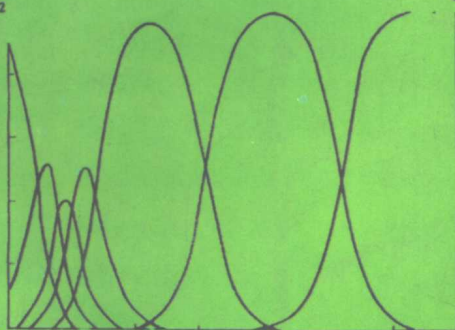
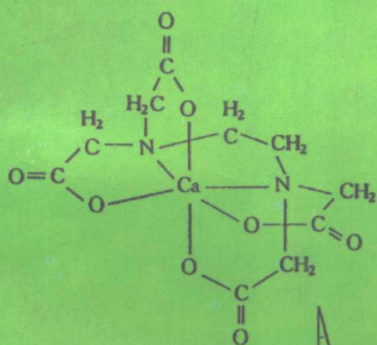


北京大学教材

定量化学分析简明教程

(第二版)

彭崇慧 冯建章 张锡瑜 李克安 赵凤林



北京大学出版社

北 京 大 学 教 材

定量化学分析简明教程

(第二版)

彭崇慧 冯建章 张锡瑜
李克安 赵凤林

北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

定量化学分析简明教程/彭崇慧等编. - 2版. - 北京:北京大学出版社, 1997.9

ISBN 7-301-03433-4

I. 定… II. 彭… III. 定量分析-高等学校-教材 IV. 0655

书 名: 定量化学分析简明教程(第二版)

著作责任者: 彭崇慧 冯建章 张锡瑜 李克安 赵凤林

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-03433-4/O·396

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者: 北京大学印刷厂印刷

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850×1168 毫米 32 开本 13.625 印张 400 千字

1997 年 9 月第二版 1997 年 9 月第一次印刷

定 价: 17.00 元

内 容 简 介

本书是北京大学化学类、生物类本科生必修基础课的教材。内容包括分析数据的统计处理、滴定分析法、重量分析法、吸光光度法及分析化学中常用分离方法等。本书在1985年出版的第一版的基础上,根据教学经验和教学内容的改进作了修订,保持了简明这一特点,增删了部分内容。本书的有关计算均采用了法定计量单位。

本书可作为理、工、农、医、师范类分析化学课的教材或教学参考书。也可供从事分析测试工作的其他科技人员参考。

第二版前言

《定量化学分析简明教程》第一版自 1985 年问世以来已历经 11 载,先后重印 6 次。该书曾获国家教委优秀教材一等奖,除被北京大学化学系、生物系和技术物理系用做本科生基础课教材外,还被许多兄弟院校用做教材或教学参考书。现根据我们使用本教材进行教学的体会,并吸收了兄弟院校对本书提出的宝贵意见和建议,对第一版作了修订。根据原作者的意见和授权,这次修订工作主要由李克安、赵凤林完成。

这次修订工作主要有以下几个方面:

(1) 对量和单位及其符号做了全面的修改,使它们符合我国法定计量单位的规定。在计算方法上也做了相应的变动。例如,根据化学反应的计量关系确定基本单元和物质的量及浓度,如

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)、c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)\text{等};$$

按等物质的量规则,即

$$n\left(\frac{1}{z_A}\text{A}\right) = n\left(\frac{1}{z_B}\text{B}\right)$$

来进行化学计算。在滴定分析中,过去惯用的等当点均改称化学计量点。

(2) 对内容做了必要的扩充。如绪论中对分析化学的现状和发展的介绍;滴定分析体积测量问题;复杂酸碱平衡体系的处理方法及计算机的应用;全域缓冲溶液的介绍;吸光光度法中分子光谱的原理、仪器及部件、测定方法的介绍;分离方法中的萃取和色谱法等。为了保持本书“简明”这一特点,增加的内容也力求精练。同时也对原内容作了少量的删减。

(3) 对某些处理方法做了适当的调整。例如讨论酸碱滴定误差时,根据被滴定物质和滴定剂写出质子条件式,导出滴定误差的计算式,而不再按化学计量点前后分别讨论;氧化还原平衡常数计算中,将氧化还原反应的计量系数与氧化还原电对的得失电子数相区别;在显著性检验时对总体均值的检验提出 u 检验法和 t 检验法等。某些不作基本要求的章节采取打“*”号、排小字的方法以示区别。

(4) 对例题和习题做了重新审定,增删了部分例题和习题。每章后均增加了思考题,以便学生复习和巩固所学知识。对本书的附录做了修改和充实,将一些常用指示剂、有机试剂(显色剂)等在附录中列出;给出了汉英对照分析化学常用术语;由于计算器已经普及,删去了指数加减法表。

(5) 本书第二版中安排小字的内容包括例题、思考题和习题。另外,还将超出教学基本要求的内容排成小字,并在相应的节标题前加注“*”。

本书第一版由北京大学出版社孙德中任责任编辑,第二版由赵学范担任责任编辑。她们都为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此向她们表示衷心的感谢。由于我们水平所限,这次修订仍会有些不能令人满意的地方,缺点和错误之处,恳请读者批评斧正。

编 者

1996 年 10 月

第一版前言

我系于1973年在张锡瑜先生指导下,由彭崇慧、冯建章同志合编了化学系二年级用的《定量分析》讲义。那是我们近十几年教学经验的总结,曾分赠很多兄弟院校征求意见,交流经验,得到了不少教益。此后,随着分析化学的发展,其中有部分内容已不够完善,因此我们又分别在1980年和1981年陆续编写、出版了《酸碱平衡的处理》和《络合滴定原理》两本教学参考书,也得到了兄弟院校的鼓励。鉴于当前我国分析化学基础课亟待加强学生实验技能的训练;增加仪器分析的内容;培养学生的自学能力;并且精简现有教材篇幅,所以迫切需要一本适应目前情况并符合教学大纲要求的定量化学分析简明教程。因此我们尝试编写了这本化学系与生物系通用的教材。它仍是在张锡瑜先生严格指导下完成的,第1~7章由彭崇慧执笔,第8~10章由冯建章执笔。

在我系,定性化学分析的内容早已并入普通化学课程中,仪器分析也已成为化学系学生的基础课,所以本书只包括经典的化学分析方法,即滴定分析法和重量分析法。我们通过对这两种方法的讲解,使学生掌握化学分析的基础理论和基本知识。因顾及到生物系也可使用此教材,所以吸光光度法(可见光区部分)一章也列入本书中。

在编写中,我们力求做到重点鲜明,特别突出了基本概念的阐述,把理论与分析实际紧密联系,注意启发学生多加思考,以培养他们独立解决问题的能力。

我们认为,酸碱滴定与络合滴定两章是本课程的重点,因此用了较大的篇幅加以论述。编写时采用深入讲透一、二章,再以举一反三的方法指导其他各章的学习,从而避免了繁琐重复的赘述。譬如说,各类滴定是有相似之处的,也各有其特点,所以编写时各有侧重。酸

碱滴定体系简单,于是在此章详细介绍了各类型的滴定曲线,进而通过终点误差公式来阐明滴定突跃大小与反应完全度的关系,并总结出实现准确滴定的条件,其他各章则在此基础上就着重讨论它们各自的特点;在讲解络合滴定中,我们援引 A. Ringbom 用副反应系数求得条件常数的方法来解决如何定量地处理复杂平衡体系的滴定问题,这样在氧化还原法、沉淀法、吸光光度法与萃取分离诸章中的一些问题就可以采用相似的方法处理,迎刃而解了。

为了讲清基本概念,我们总结了多年的教学经验,设计了一些图表以辅助说明。例如在酸碱滴定一章中把不同强度的弱酸及其共轭碱的滴定曲线图向两侧延伸,这样一图多用,不仅说明滴定弱酸及其共轭碱的可能性,也说明强酸-弱酸(或强碱-弱碱)混合物滴定的可能性;而且还清楚表明,当酸、碱太弱时不仅直接滴定很困难,即使试图采用返滴定手段也是不行的。为取得更好的教学效果,书中还安排了较多的例题,以帮助学生对所讨论理论问题的理解。

阐述基本理论和概念时,我们注意密切联系化学分析的实际,指出它的实用意义。例如在讨论酸碱溶液中各种型体的分布时,强调了如何正确选择酸度和判断分步滴定的可能性,并特别强调了摩尔分数的含义,使学生辨明“分析浓度”和“平衡浓度”这两个重要概念。还应指出,对于溶液中化学平衡的处理,重要的是分清哪些项是主要的,哪些是次要的,应善于根据分析任务的要求和实际情况,来合理地取舍,如不加分析地一味追求“完善”、“精确”,那种繁琐的计算往往是并无意义的,也不利于培养学生解决问题的能力。

由于本书是作为二年级的基础课教材,对于一些目前尚有争议或研究还不成熟的问题,例如氧化还原反应机理、沉淀形成的理论等只作了简单介绍;对于某些即使是重要的问题,如分析数据的处理,在此也只结合分析化学作些简要叙述,至于系统深入地讲述它,那是属于概率统计课程的任务。对于那些即使见解新颖,探讨已较深入的内容,例如浓度对数图和有机试剂的理论与应用等,我们也只给了很少的篇幅。

本书在单位的使用方面作了较大的变动,采用了物质的量“摩尔”代替过去的“当量”;用“(多少)摩尔”物质代替“摩尔数”这一术语;用反应物的“摩尔比”关系代替“当量”关系从事计算。但为照顾长期以来我国大、中学校教学与分析工作的惯例,需使这种更换逐渐地过渡,所以在氧化还原一章中我们仍扼要地介绍了以当量关系为基础的有关计算。还须申明,本书仍使用“等当点”一词,但请读者注意,我们赋予了它以新的含义,表示反应物之间恰是相当于化学计量关系的那一点。

本书编写过程中曾借鉴了陈凤、胡昌媛、陈良璧等同志编写的分析化学讲义。还得到了很多同志的热情支持与帮助,孙德中同志逐章、逐节地作了仔细审查,对很多问题的叙述作了推敲和校正;赵匡华同志审校了部分章节;童沈阳、胡昌媛同志对本书部分内容提出宝贵的修改意见;黄慰曾、常文保同志也对本书的编成付出了辛勤的劳动,编者在此表示衷心的感谢。

由于我们的学识水平有限,教学经验尚需进一步总结,书中错误与不妥之处一定不少,恳望海内学者与读者批评指正。

彭崇慧 冯建章 谨识
1984年夏于北京大学化学系

目 录

第一章 定量分析概论	(1)
1.1 定量分析概述	(1)
1.2 滴定分析法概述	(6)
思考题	(18)
习题	(19)
第二章 误差与分析数据处理	(21)
2.1 有关误差的一些基本概念	(22)
2.2 随机误差的分布	(25)
2.3 有限数据的统计处理	(30)
2.4 测定方法的选择与测定准确度的提高	(43)
2.5 有效数字	(45)
思考题	(48)
习题	(49)
第三章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(51)
3.1 酸碱反应及其平衡常数	(52)
3.2 酸度对弱酸(碱)型体分布的影响	(61)
3.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算	(70)
3.4 酸碱缓冲溶液	(86)
3.5 酸碱指示剂	(92)
3.6 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(97)
3.7 终点误差	(114)
3.8 酸碱滴定法的应用	(124)
* 3.9 非水溶剂中的酸碱滴定	(131)
思考题	(139)
习题	(141)

第四章 络合滴定法	(144)
4.1 概述	(145)
4.2 络合平衡	(149)
4.3 络合滴定基本原理	(165)
4.4 混合离子的选择性滴定	(182)
4.5 络合滴定的方式和应用	(193)
思考题	(199)
习题	(200)
第五章 氧化还原滴定法	(204)
5.1 氧化还原反应的方向和程度	(205)
5.2 氧化还原反应的速率	(215)
5.3 氧化还原滴定	(219)
5.4 氧化还原滴定的计算	(228)
5.5 常用的氧化还原滴定法	(230)
思考题	(245)
习题	(246)
第六章 沉淀滴定法	(249)
6.1 滴定曲线	(249)
6.2 莫尔法——铬酸钾作指示剂	(251)
6.3 佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂	(254)
6.4 法扬司法——吸附指示剂	(257)
思考题	(259)
习题	(259)
第七章 重量分析法	(261)
7.1 概述	(261)
7.2 沉淀的溶解度及其影响因素	(264)
7.3 沉淀的形成	(274)
7.4 沉淀的纯度	(276)
7.5 沉淀的条件和称量形的获得	(282)
7.6 有机沉淀剂的应用	(288)
思考题	(289)

习题	(290)
第八章 吸光光度法	(292)
8.1 吸光光度法的基本原理	(294)
8.2 光度分析的方法和仪器	(301)
8.3 吸光光度法的灵敏度与准确度	(309)
8.4 显色反应与分析条件的选择	(314)
8.5 吸光光度法的应用	(319)
思考题	(331)
习题	(332)
第九章 定量化学分析中常用的分离方法	(334)
9.1 沉淀分离法	(335)
9.2 溶剂萃取分离法	(340)
9.3 离子交换分离法	(350)
9.4 色谱法	(359)
9.5 挥发与蒸馏分离法	(367)
思考题	(367)
习题	(368)
第十章 试样的准备和分析示例	(370)
10.1 试样的采集与制备	(370)
10.2 试样的分解	(372)
10.3 试样分析示例——硅酸盐的分析	(374)
附 录	(379)
附录 I 主要参考书	(379)
附录 II 常用试剂和指示剂	(381)
附录 III 化学平衡常数等各类物理化学数据	(389)
附录 IV 相对原子质量及化合物的摩尔质量	(407)
附录 V 汉英对照常用分析化学术语	(411)
附录 VI 习题参考答案	(422)

第一章 定量分析概论

1.1 定量分析概述

1.1.1 分析化学的任务和作用

1.1.2 定量分析过程

1.1.3 定量分析方法

1.2 滴定分析法概述

1.2.1 滴定分析法对反应的要求和滴定方式

1.2.2 基准物质和标准溶液

1.2.3 滴定分析中的体积测量

1.2.4 滴定分析的计算

1.1 定量分析概述

1.1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是“表征和量测的科学”，是研究物质的化学组成的分析方法及相关原理的科学。按分析化学的任务，可将其分为定性分析、定量分析和结构分析三部分。定性分析是确定物质是由哪些组分(元素、离子、基团或化合物)所组成，也就是确定组成物质的各组分“是什么”；定量分析是确定物质中有关组分的含量，也就是确定物质中被测组分“有多少”；结构分析是确定物质各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响。

作为化学的一个分支学科，分析化学对化学各学科的发展起着重要的作用，没有分析化学就不可能有化学其他学科的发展和进步。许多化学定律和理论都是用分析化学的方法确定的，对于其他各个科学研究领域，只要涉及到化学现象，都无一例外地需要分析测定。

不仅如此,分析化学对国民经济、国防建设和人民生活等方面都有很大的实际意义。

例如,工业上资源的勘探、原料的选择、工艺流程的控制、成品的检验以及“三废”的处理与环境的监测;农业上土壤的普查、作物营养的诊断、化肥及农产品的质量检验;尖端科学和国防建设中,像人造卫星、核武器的研究和生产以及原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析等,都要应用分析化学。在国际贸易方面,对进出口的原料、成品的质量分析,不仅具有经济意义,而且具有重大的政治意义。因此,人们常将分析化学称为生产的“眼睛”,它在工业、农业、国防和科学技术现代化进程中起着极其重要的作用。可以说,分析化学的水平已成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

分析化学正处于发展变革的新时期,有人称之为第三个变革阶段,分析化学不仅仅要解决定性分析和定量分析问题,而且要提供更多的信息,尤其是物质的结构与性能关系的信息,成为参与处理和解决问题的决策者。

分析化学是一门以实验为基础的科学,在学习过程中一定要理论联系实际,加强实验训练这个重要环节。通过学习此课程,掌握分析化学的基本原理和测定方法,树立准确的量的概念;培养严谨的科学态度;正确掌握有关的科学实验技能;提高分析问题和解决问题的能力。

1.1.2 定量分析过程

定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。要完成一项定量分析工作,通常包括以下几个步骤。

1. 取样

进行分析时首先要取到能代表被测物料的平均组成的样品。怎样能使少至不到1g的样品的组分含量代表多至数千吨的物料的含量呢?这是个很重要的问题。若所取样品的组成没有代表性,分析再准也是无用的,甚至可能导致错误的结论,给生产或科研带来很大

损失。

取有代表性的样品通常使用的方法是：从大批物料中的不同部位和深度，选取多个取样点取样，所得大量的样品经多次粉碎、过筛、混匀、缩分，以制得少量的分析试样（详见 10.1 节）。

2. 试样的干燥

经粉碎的试样具有较大的表面，容易自空气中吸收水分，此吸附水称为湿存水。为了使试样与原样品含水量一致，可根据样品的性质采用在不同温度烘干的方法除去湿存水，然后用此干燥的样品进行分析测定。有些样品烘干时易分解或干燥后在空气中更易吸水，则宜采用“风干”法干燥。有些物质遇热易爆炸，则只能在室温下，在保干器中除去水分。

3. 试样的分解

定量分析一般采用湿法分析，即将试样分解后转入溶液中，然后进行测定。根据试样性质的不同，采用不同的分解方法。最常用的是酸溶法，也可采用碱溶法或熔融法（详见 10.2 节）。

4. 消除干扰

复杂物质中常含有多种组分，在测定其中某一组分时，共存的其他组分常产生干扰，应当设法消除。采用掩蔽剂来消除干扰是一种比较简单、有效的方法。但在许多情况下，没有合适的掩蔽方法，这就需要将被测组分与干扰组分进行分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换和色谱法分离等（详见第九章）。

5. 测定

根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求，选择合适的分析方法进行测定。各种分析方法在准确度、灵敏度、选择性和适用范围等方面有较大的差别，所以应该熟悉各种方法的特点，做到能根据情况选择正确的分析方法。这是本课程的主要内容。

6. 计算分析结果

根据试样质量、测量所得数据和分析过程中有关反应的计量关系，计算试样中有关组分的含量。其含量的表示方法见 1.2.4 节。

分析测定结果的表达应遵照统计学方法(详见第二章)。

1.1.3 定量分析方法

1. 化学分析法

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法,主要有重量分析法和滴定分析法等。

(1) 重量分析法 根据反应产物(一般是沉淀)的质量来确定被测组分在试样中的含量。例如试样中钡的测定:称取一定量试样溶于水或稀酸中,加入过量的稀 H_2SO_4 , 使之生成 BaSO_4 沉淀,经过滤、洗涤、灼烧后称量,以测得试样中 Ba 的质量分数 $w(\text{Ba})$ 。重量法适用于含量在 1% 以上的常量组分的测定,可获得很精确的分析结果,一般可达 0.1% ~ 0.2% 的准确度,但操作较麻烦、耗费时间较长。

(2) 滴定分析法 是将一种已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液),用滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到化学反应完成为止。通过测量所消耗已知浓度的试剂溶液的体积,依据试剂与被测物间的化学计量关系,求得被测组分的含量,故也称为容量分析法。例如, Fe^{2+} 的测定,可在酸性试液中,用已知浓度的 KMnO_4 溶液滴定,按反应的化学计量关系加入 KMnO_4 后,稍过量一点的 KMnO_4 就使溶液变为粉红色,滴定便到此终止。根据 KMnO_4 溶液的浓度与滴定消耗的体积计算 Fe^{2+} 的含量。

滴定分析法适用于常量组分的测定,比重量分析简便、快速,准确度也较高,因此应用比较广泛。根据反应类型的不同,滴定分析法可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。这是本课程的主要学习内容,将分别在各章中详细讲述。

2. 仪器分析法

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,称为物理化学分析法。由于此类分析方法都要使用特殊的仪器设备,故一般称为仪器分析法。最主要的仪器分析方法有:

(1) 光学分析法 根据物质的光学性质所建立的分析方法,通常包括:(i) 分子光谱法,例如比色法、可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光、磷光分析法等;(ii) 原子光谱法,例如原子发射光谱法、原子吸收光谱法等。其他,如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等,也有较多的应用。

(2) 电分析法 根据被分析物质溶液的电化学性质所建立的分析方法,主要包括电位分析法、电导分析法、电解分析法、伏安法等。

(3) 色谱法 是一类高效分离方法。在实际工作中,常把分离和分析结合在一起。主要有气相色谱法、液相色谱法(包括柱色谱、纸色谱、薄层色谱及高效液相色谱法等)。电泳分析也是一种将分离和检测结合在一起的分析方法,近年来在研究和应用中发展得很快。

近些年来,一些大型的仪器分析方法成为强大的手段,例如,质谱法、核磁共振波谱法、电子显微镜分析。另外,适用于放射性物质的活化分析、适用于生化物质的免疫分析等都有长足的进步。

仪器分析具有快速、灵敏的特点。由于微处理机的应用,加强了仪器的功能,减轻了操作的难度,并且能获得和处理人工操作所无法比拟的大量信息。

另外按被测组分的含量和所取试样的量来分,分析方法可分为常量组分(含量 $>1\%$)分析和微量组分(含量 $<1\%$)分析;常量试样(固体样的质量 $>0.1\text{ g}$,液体样体积 $>10\text{ mL}$)分析、半微量试样(固体样的质量在 $0.01\sim0.1\text{ g}$ 之间,液体样体积为 $1\sim10\text{ mL}$)分析和微量试样(固体样质量小于 0.01 g ,液体样体积小于 1 mL)分析。常量分析一般采用化学分析法测定,微量分析一般采用仪器分析法。

若按物质的形态来分,可将分析方法分为气体分析、固体分析、液体分析;按物质的属性来分,还可将分析方法分成无机物分析、有机物分析、药物分析、生化分析等。这些分析方法各有自己的原理、仪器、对象及特点。

现代分析化学正从以下几个方面得到发展和完善:从常量分析、微量分析到微粒分析;从总体分析到微区、表面、逐层分析;从宏观到