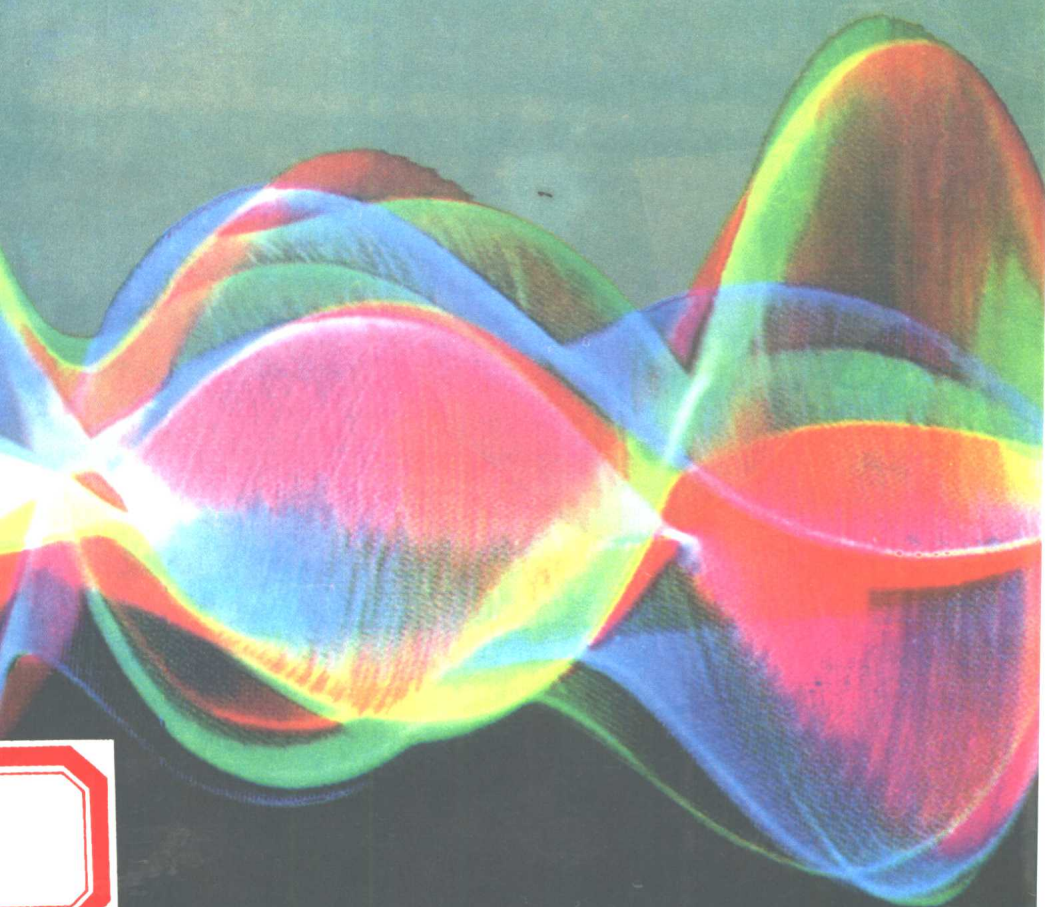


定量分析化学

杜运清 刘东 曾麟如 杨南美 编



华中师范大学出版社

定量分析化学

杜运清 刘东 曾麟如 杨南美 编

华中师范大学出版社

(鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

定量分析化学/杜运清 刘东 曾麟如 杨南美编

—武汉:华中师范大学出版社,1996.9.

ISBN 7-5622-1445-X

I. 定…

II. ①杜…②刘…③曾…④杨…

III. 定量分析—师范学校:高等学校—教材

IV. O655

定量分析化学

© 杜运清 刘东 曾麟如 杨南美 编

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 邮编:430070)

新华书店湖北发行所经销

正佳彩色输出制作中心照排

黄冈日报社印刷厂印刷

责任编辑:郁曙

封面设计:甘英

责任校对:崔毅然

督印:吴小岸

开本:850×1168 1/32

印张:9.5 字数:278千字

版次:1996年9月第1版

1996年9月第1次印刷

ISBN7-5622-1445-X/O·103

印数:1-1000册

定价:11.80元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

前 言

我校生物系的分析化学课程多年来一直是单独开设的,采用的是南京大学编写的《无机及分析化学》及配套实验教材(一、二版),自1990年春季起,采用自编的《定量分析化学讲义》。本书是在该讲义的基础上经补充、修改而成,作为我校生物系学生学习分析化学课程的教材,也可供相近专业使用。

在本书编写过程中,学习参考了综合性大学《无机及分析化学》及其实验教学大纲,参阅了《高等师范院校化学教育专业(本)分析化学学科基本要求》,吸取了1991年4月在浙江师范大学召开的《全国高等学校无机及分析化学(生物系)第四届教学研讨会》与会代表提出的有关意见,力图把本书编得好用一些。以下几点说明,旨在阐明编者对有关问题的认识和思考。

1. 力图贯彻少而精的原则,使本书简明适用,并尽量使教材内容和生物专业有机地结合起来。为此,删去了定性分析部分,选编了色谱法和电泳分析法,并将定量分析的方法原理和实验合编。内容包括定量分析概论、四种滴定分析法、重量分析法、吸光光度法、色谱法与电泳分析法、定量分析仪器和基本操作及定量分析实验等十章。各章附有思考题和习题,打*部分,可灵活处理。

2. 采用了国家颁布的法定计量单位(SI制)。在用 c_B 表示物质B的物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,物质B的基本单元为化合物或单质的一个分子,或元素的一个原子。此外本书还引用了1993年国际原子量表。

3. 注意总结,反映自身的教育经验或教研成果。

参加本书初稿编写的有杜运清(绪言、第一、二、十章及附录)、刘东(第三、四、八、九及十章)、曾麟如(第五、六章)、杨南美(第七章)。书稿经杜运清、刘东通读,补充加工整理定稿。

在本书编写出版过程中,得到校教务处、出版社和化学系领导的关心和大力支持与资助;同时也得到生物系领导、历届同学和分析化学教研室老师们的支持与帮助,在此一并表示竭诚的感谢!

由于编者水平有限,恳请读者和同仁对书中不妥之处提出批评指正,甚为感谢!

编 者

1994 年春季于武昌桂子山

目 录

绪论	1
第一章 定量分析概论	5
§ 1-1 定量分析一般过程简述	5
§ 1-2 定量分析的误差	7
§ 1-3 滴定分析法概述	21
思考题	29
习 题	30
第二章 酸碱滴定法	34
§ 2-1 水溶液中的酸碱平衡	34
§ 2-2 酸碱缓冲溶液	51
§ 2-3 酸碱指示剂	57
§ 2-4 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	62
§ 2-5 酸碱滴定法的应用	76
思考题	81
习 题	83
第三章 配位滴定法	86
§ 3-1 配位滴定法概述	86
§ 3-2 配位平衡	90
§ 3-3 配位滴定法原理	100
§ 3-4 提高配位滴定选择性的方法	114
§ 3-5 配位滴定的方式和应用	118
思考题	122
习 题	123

第四章 氧化还原滴定法	126
§ 4-1 氧化还原反应的方向、程度和速度	126
§ 4-2 氧化还原滴定法原理	133
§ 4-3 高锰酸钾法	143
§ 4-4 重铬酸钾法	147
§ 4-5 碘量法	150
思考题.....	157
习 题.....	157
第五章 沉淀滴定法	161
§ 5-1 莫尔法	161
§ 5-2 佛尔哈德法	164
§ 5-3 法扬斯法	166
§ 5-4 沉淀滴定法的应用	167
思考题.....	169
习 题.....	169
第六章 重量分析法	171
§ 6-1 重量分析法的分类和特点	171
§ 6-2 沉淀重量法对沉淀的要求	172
§ 6-3 沉淀的溶解度及其影响因素	174
§ 6-4 沉淀的形成	179
§ 6-5 影响沉淀纯度的因素	181
§ 6-6 沉淀条件的选择	183
思考题.....	185
习 题.....	186
第七章 吸光光度法	187
§ 7-1 吸光光度法的基本原理	187
§ 7-2 吸光光度分析的方法与仪器	196
§ 7-3 显色反应及显色条件的选择	201

§ 7-4 光度测量条件的选择	210
§ 7-5 吸光光度法的应用	212
思考题	217
习 题	218
第八章 色谱法和电泳法	220
§ 8-1 色谱法	220
§ 8-2 电泳法	227
思考题	232
第九章 定量分析仪器和基本操作	232
§ 9-1 分析天平	233
§ 9-2 滴定分析仪器和基本操作	240
§ 9-3 重量分析的基本操作	247
§ 9-4 721 型分光光度计	254
第十章 定量分析实验	258
实验一 分析天平称量练习	258
实验二 滴定分析操作练习	260
实验三 NaOH 与 HCl 标准溶液浓度的标定	262
实验四 硫酸铵中氮含量的测定(甲醛法)	264
实验五 混合碱的分析(双指示剂法)	265
实验六 EDTA 标准溶液的配制与标定	266
实验七 水中钙、镁含量的测定	267
实验八 铅、铋混合液中铅和铋的连续测定	269
实验九 KMnO_4 标准溶液的配制与标定	269
实验十 过氧化氢含量的测定	271
实验十一 硫酸亚铁含量的测定	271
实验十二 碘和硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	272
实验十三 葡萄糖含量的测定	274
实验十四 铜盐中铜含量的测定	274

实验十五	生理盐水中氯化钠含量的测定·····	275
实验十六	氯化钡中钡含量的测定·····	276
实验十七	邻二氮菲分光光度法测定铁·····	278
实验十八	纸色谱法分离和鉴定氨基酸·····	279

附录

表 1	一些酸碱离解常数(25℃)·····	281
表 2	部分配合物形成常数(18℃~25℃)·····	283
表 3	部分标准电极电位(E° , 18℃~25℃)及条件电位(E'°) ·····	285
表 4	一些微溶化合物的溶度积(80℃~25℃)·····	287
表 5	一些化合物的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)·····	288
表 6	国际原子量表(1993 年)·····	290
表 7	指数加法表·····	292

参考文献·····	293
-----------	-----

绪 论

一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及其有关原理的一门科学,是化学学科的一个重要分支。物质的化学组成从内容上来讲包括三个方面,即组成物质的化学成分、各组分的含量及组成成分的化学结构。据此,现代分析化学可分为:

定性分析 其任务是确定物质由哪些组分——元素、离子、基团或化合物所组成。

定量分析 测定各组分的相对含量。

结构分析 确定各组分的存在形式和化学结构(分子结构或晶体结构等)。

我们知道,某种物质的用途和使用价值决定于其物理或化学性质,而这又与该物质的化学成分、组分含量及化学结构密切相关。因此,凡与这三者的测试有关的生产和科学研究都离不开分析化学。例如工业上资源的勘探与开发利用、原料的选择、工艺流程的控制与管理、成品的检验、新技术和新工艺的探索与推广、“三废”的处理和综合利用及环境的监测等;农业上土壤肥力的测定、作物营养诊断、饲料及农牧产品品质的测定、家畜与作物的生理、生化的研究工作等;在医药卫生事业上,临床检验、卫生防疫、药理及病理的研究等;在尖端科学和国防建设上,人造卫星、核武器及特殊材料的研究与生产等。总之,分析化学对国民经济、国防建设和科学研究的发展都有很大的实际意义。

还须指出的是,分析化学对化学各学科的发展,对其他自然科

学——物理学、生物化学、农业化学、药学、地质学、矿物学及环境科学等的发展起着重要的作用。自然科学的各门学科的相互渗透，提出了许多急待解决的技术问题，也给分析化学提出了新的课题，促进了分析化学的不断发展。

作为高等师范院校生物教育专业的一门基础课，本书只讨论定量分析化学。

二、定量分析的方法

定量分析方法根据分析对象、样品用量、组分在样品中的含量、分析任务的要求和测定原理分类如下：

1. 无机分析与有机分析

前者分析对象是无机物，后者是有机物。

2. 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析时所需试样量、试样中被测组分的含量及操作方法的不同，可分为表 1 所示的方法。

表 1 由试样用量及组分含量划分的分析方法

试样量 方法	质量(mg)	体积(mL)	组分含量 方法	百分含量(%)
常量分析	>100	>10	常量组分分析	>1
半微量分析	10~100	1~10	微量组分分析	0.01~1
微量分析	0.1~10	0.01~1	痕量组分分析	<0.01

须注意，上述这种分类方法是人为的，不同的国家和部门也许有不同的分类。

3. 例行分析和快速分析

例行分析又称常规分析，是指一般实验室常用的分析方法。快速分析要求快速简易，短时间获得结果，如炼钢炉前分析、田间作物的营养诊断及土壤速测等。

4. 化学分析和仪器分析

化学分析法是以物质的化学反应为基础的一类方法,主要有重量分析法和滴定分析法;由于化学分析法最先使用,是分析化学的基础,故又称经典分析法。此法在常规分析中应用较多,且多为常量分析和常量组分分析。

仪器分析法是以物质的物理和物理化学性质(如光、电、光化学及电化学等)为基础的分析方法,主要有光学分析法、电化学分析法、色谱法、波谱法及放射化学法等。仪器分析法使用较精密的仪器,具有简便、快速、样品用量少和灵敏度高等优点,适合于微量或痕量组分的分析,并越来越广泛用于生产工艺过程的控制分析。

随着数学、物理学、电子学及激光和计算机等近代科学技术的发展,出现一批新型的数字化、自动化、计算机化的分析仪器,多种分析方法和多种分析仪器联用,使分析化学的测试功能向状态、价态、微区、微粒、薄层及遥控分析等领域扩展。这都给分析化学的发展提供了广阔的前景。

化学分析与仪器分析相辅相成。尽管仪器分析应用愈来愈广泛,但化学分析仍然是分析测试工作的基础。因为许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用。而且经典方法的教育价值和实用价值也是不可忽视的。

以上各种分析方法在实际工作中应用时,要根据被测物的性质、含量、试样的组成和对分析结果准确度的要求等具体情况来确定。因为各种分析方法各有其特点和局限性。

根据现行高师生物教育专业教学计划,本教材着重介绍化学分析法中的滴定分析法和可见光区吸光光度法。

三、学习要求

生物及有关专业的学生学习生化、生理等后续课程,须具备分析化学的知识及其实验技能。分析化学是一门实践性很强的课程;分析测试结果要求准确可靠,要对生产和科研工作负责、否则会贻

误大事。因此学习分析化学要理论联系实际,牢固树立量的概念。通过学习,要明了有关分析方法的特点、应用范围,理解其原理;掌握定量化学分析的基本操作,养成良好的分析化学实验习惯;掌握处理分析实验数据的基本方法及基本计算技能,为学习专业打下基础。

思 考 题

1. 了解分析化学是一门什么样的科学,它的任务是什么,在国民经济和科学研究中有何意义?
2. 定量分析方法分为哪几类? 分类的根据是什么?
3. 明确学习本课程的任务和要求是什么?

第一章 定量分析概论

§ 1-1 定量分析一般过程简述

定量分析过程一般包括以下几个步骤：

一、试样的采集与制备

定量分析工作是以少量试样的分析结果，来表示大量分析对象中被测组分的平均含量，这就要求供分析用的试样的组成必须均匀，具有代表性。否则分析工作进行得再仔细也毫无意义，甚至会给生产或科研工作带来损失。

为力求分析试样能反映客观实际，应该了解分析对象的来源与历史，根据分析对象的性质、均匀程度、数量和分析项目来确定具体采样方法和采样数量。像大气、水及化肥等均匀的气体、液体和固体物质，可在大量分析对象中均匀选点取样；像植物等复杂物质，则选择具有代表性的部位多点采样。由大量分析对象中采集的固体样品，须进一步进行破碎、缩分、粉碎、过筛等工序，制成一定粒度和适当数量的分析试样供实验室分析之用。

二、试样的分解

定量化学分析工作是在水溶液中进行的。如试样为固体，需要用溶剂或熔剂使固体试样分解转入溶液后再进行测定。

例如，测定化肥碳酸氢铵中含氮量，用水溶解样品后再行测定；又如测定铁矿石（含 Fe_2O_3 等）中的铁含量，可用浓盐酸来溶解

样品；测定煤中的硫含量，用碳酸钠作熔剂，在高温下灼烧使煤中硫转变成 SO_4^{2-} ，再用水浸取使 SO_4^{2-} 转入溶液。分解试样选用何种溶剂或熔剂，应根据试样和被测组分的性质来确定。

三、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等，选择合适的分析方法进行测定。在绪论中已经指出，不同的分析方法各有特点及其应用范围。正确选择分析方法，须熟悉各种分析方法的特点；这是学习过程中应予以注意的。

当被测组分的测定受到试样中共存组分的干扰时，应设法消除干扰。根据被测组分与共存组分性质上的差异性，或用控制酸度，或用掩蔽法，或用分离法消除干扰。掩蔽法是利用配位效应、沉淀效应和氧化还原作用等，使干扰组分以“掩蔽”的形式存在于试液中。分离法是用沉淀分离、萃取分离、离子交换和层析分离等，使被测组分与干扰组分分离之。采用何种方法，以简便、有效为好。

四、计算分析结果

根据试样用量、测量所得数据和所用分析方法的有关计量关系，计算试样中被测组分的含量。

1. 被测组分的化学表示形式

分析结果通常以被测组分实际存在形式的含量表示；若实际存在形式不清楚，或以氧化物或以元素形式的含量表示；有时根据分析任务的要求，分析结果以所需要的组分的含量表示。

例如化肥厂检验成品碳酸氢铵的质量，以 NH_4HCO_3 的含量表示。又如分析铁矿石，若目的是为了寻找炼铁原料，就以金属铁的含量来表示分析结果；若是从炼铁时各原料配比出发，则可用氧化铁含量来表示。

2. 被测组分含量的表示方法

通常以百分数表示被测组分的相对含量。其又可分为：质量百分数 $\%(m/m)$ ，常用于固体试样，也可用于液体试样；质量体积百分数 $\%(M/V)$ ，主要用于液体试样；体积百分数 $\%(V/V)$ ，用于气体和液体试样。

质量百分数的计算式为：

$$x\% = \frac{m_{\text{被测组分}}(\text{g})}{m_{\text{试样}}(\text{g})} \times 100\%$$

其他表示方法的含义可如此类推。

当被测组分含量非常低时，常用 10^{-6} 或 10^{-9} 等表示。 1×10^{-6} (1×10^{-9})相当于 10^6 (10^9)份试样中含1份被测组分。如某试样中含锑 0.002% ，可表示为 20×10^{-6} 。

§ 1-2 定量分析的误差

分析工作者完成任何一项分析任务，总是使用某种仪器测量分析对象所处体系的有关物理量（质量、体积、酸碱度、电流、电位等），然后经计算获得分析结果。由于人、仪器与试剂、分析方法及环境等主客观因素的影响，组分含量的测定不可能绝对准确，即误差是客观存在的。这样，分析结果是一个接近真实含量（真值）的近似值。而任何一项分析工作要求分析结果具有一定的准确度。分析结果愈接近于真值，其准确度就愈高。因此，有必要了解、认识误差产生的原因，有何规律，怎样度量，又如何减免；通过努力，提高分析工作的质量，以满足分析工作对准确度的要求。

通过本章的学习与讨论，要牢固树立量的概念，并始终贯彻于理论与实验的学习之中。

一、误差的来源、性质与减免

由上面讨论可知,定量分析的误差来源于仪器与试剂、分析方法、操作者及环境等因素的影响。根据这些因素产生的误差在性质上的差异性,可将误差分为系统误差和偶然误差。

(一)系统误差(可定误差) 系统误差主要包括:

1. 仪器和试剂误差

这是指由仪器不够精确,试剂质量不佳引起的误差。如分析天平两臂不等长,砝码长期使用后质量有所改变,滴定管刻度不够准确或不均匀,试剂和蒸馏水含有被测组分或干扰物质等。

2. 分析方法误差

是由于分析方法自身的原因所造成的误差。例如,基于生成沉淀的分析方法,沉淀的溶解、杂质的共沉淀等不可避免;滴定分析法中终点与化学计量点不一致,以及副反应等。

3. 操作误差

是指正常操作情况下,操作人员主观因素所引起的误差。例如,观察颜色时,个人对颜色的敏感性不同,以致某人判断滴定终点偏浅,某人偏深;又如,在读取仪器刻度时,由于习惯性,有人偏低,有人偏高,等等。

可见,系统误差是由于分析过程中某些确定的、经常的原因所造成的误差。它对分析结果的影响比较恒定,具有单向性和重现性,即误差的正负、大小在相同条件下重复测定时会重复出现;若能找出具体原因,并设法加以测定,可以减免。因此它又称为可定误差。

检验分析过程中是否存在系统误差,采用对照试验是有效的方法。例如,用组成与试样相近的标准样品(含量已知),按试样所用方法和条件进行测定,将其测定结果与标准值比较,可确定分析过程有无系统误差及其大小。若对照试验确证系统误差存在,常用