

分析化学

王家才 编
杨若明
陈同先

中央民族学院出版社

分 析 化 学

王家才 杨若明 陈同先 编

中央民族学院出版社

一九八九年·北京

分 析 化 学

王家才 杨若明 陈同先 编

中央民族学院出版社出版发行

(白石桥路二十七号)

新华书店经销

河北省大厂县印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 13.1875印张 276千字

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数：1—3000册

ISBN 7-81001-135-9/G·54 定价：2.70元

前 言

本书是在中央民族学院化学专业近年来使用的《分析化学》教材的基础上，参考教学大纲，结合教学实践，作了较大修改而成的。

全书共分十章，包括定性分析概述、定量化学分析、光度分析及一般物质的分析步骤。书中增加了较多的图、表和习题，书后有附表和部分习题答案。本书可作为高等师范院校、高等师范专科学校以及各类化学、化工、医学、药学大专分析化学教材或参考教材。有部分画“●”号内容，可供进一步提高使用。

本教材力求符合思想性、先进性、科学性和实践性等四条原则。对定量化学分析的基本理论和基本概念作了较严格、较详尽的叙述，并把分析理论和分析实际紧密联系，以求提高学生的独立分析问题和解决问题的能力。

考虑到在无机化学中已经大量讲述了元素的性质、物质的鉴定等内容，因此本书对定性分析的内容作了适当的删减，以避免重复。

滴定分析法是定量化学分析的重点。编写时，在酸碱滴定以及络合滴定等章节中，先着重讲解相应的溶液中离子平衡的理论，作为这一理论的应用，再讲解滴定曲线的计算、滴定条件的控制以及指示剂的作用原理等；在上述内容相结合的基础上，引出终点误差的概念；具体实例的分析则作为

滴定分析理论的应用来处理。

考虑到我校及某些院校化学系本科学士生未开设分析数据的统计处理课程,因此,在“定量分析的误差与数据处理”一章中,较详细地介绍了分析化学中经常遇到的误差、偏差概念,并对分析结果的处理方法作了稍为深入的介绍,包括部分●号内容,可供选择讲解。

对光度分析法一章的内容作了较多补充,对当代国内外光度分析中的新进展扼要加以介绍;列举了实际工作中包括编者应用有效的一些分析实例。试图以此来弥补目前尚未开设仪器分析课(包括光度分析)之不足,并力求在一定程度上满足广大城乡工农医等化学分析工作人员的实际需要。

在计量单位的使用上,作了改动。除氧化—还原滴定等章节外,将物质的量由原讲义的“当量”改为“摩尔”,即采用我国法定计量单位。

限于编者水平,加之时间仓促,本教材差错在所难免,切望读者提出批评意见。

编 者

1987年

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	(3)
§ 3 分析化学的发展趋势	(5)
第一章 定性分析概论	(9)
§ 1—1 定性分析的方法	(9)
§ 1—2 对反应的要求及进行的条件	(10)
§ 1—3 反应的灵敏度和选择性	(13)
一 反应的灵敏度	(13)
二 空白试验和对照试验	(15)
三 反应的选择性	(15)
§ 1—4 系统分析和分别分析	(17)
第二章 定量分析概论	(19)
§ 2—1 定量分析概述	(19)
一 定量分析过程	(19)
二 定量分析方法	(21)
§ 2—2 滴定分析法概述	(22)
一 滴定分析法的特点和分类	(22)
二 滴定分析对反应的要求和滴定式方	(23)
§ 2—3 当量定律与化合物当量的确定	(25)
一 当量定律	(25)

二 各类反应中化合物当量的确定.....	(27)
§ 2—4 标准溶液的配制与标定.....	(29)
§ 2—5 标准溶液浓度的表示方法.....	(32)
§ 2—6 滴定分析法的计算.....	(34)
一 用当量关系进行计算.....	(34)
二 用摩尔关系进行计算.....	(38)
三 有关滴定度的计算.....	(40)
习题.....	(42)
第三章 定量分析的误差与数据处理	(46)
§ 3—1 准确度与精密度.....	(46)
§ 3—2 误差与偏差.....	(48)
一 误差.....	(48)
二 偏差.....	(50)
§ 3—3 系统误差与偶然误差.....	(52)
一 系统误差.....	(52)
二 偶然误差.....	(54)
§ 3—4 定量分析结果的处理.....	(56)
一 异常值的取舍.....	(57)
二 置信区间.....	(60)
三 平均值的置信区间.....	(64)
四 显著性检验*.....	(67)
§ 3—5 有效数字及计算规则.....	(72)
一 有效数字.....	(72)
二 有效数字的修约规则.....	(74)
三 计算规则.....	(74)
习题.....	(77)

第四章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(81)
§ 4—1 酸碱质子理论与酸碱反应.....	(81)
一 酸碱反应.....	(81)
二 酸碱反应的平衡常数.....	(84)
三 溶剂的拉平效应与区分效应.....	(89)
§ 4—2 酸碱平衡中有关组分浓度的计算.....	(93)
一 不同酸度下弱酸(碱)各种型体的分布.....	(93)
(一) 一元弱酸.....	(93)
(二) 多元弱酸.....	(99)
二 酸碱溶液中 H^+ 浓度的计算.....	(102)
(一) 处理酸碱平衡的方法.....	(103)
(二) 各类酸碱溶液中pH值的计算.....	(107)
§ 4—3 酸碱缓冲溶液.....	(124)
一 缓冲溶液的pH值.....	(126)
二 缓冲容量和缓冲范围.....	(130)
§ 4—4 酸碱指示剂.....	(132)
一 指示剂的作用原理和变色范围.....	(132)
二 混合指示剂.....	(136)
§ 4—5 滴定过程中溶液pH值的变化	
——滴定曲线.....	(137)
一 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱.....	(138)
二 一元弱酸(碱)的滴定.....	(142)
三 多元酸碱的滴定.....	(149)
§ 4—6 终点误差.....	(153)

一 强酸或强碱的滴定	(153)
二 弱酸或弱碱的滴定	(155)
§ 4—7 酸碱标准溶液的配制与标定	(157)
一 盐酸标准溶液	(158)
二 氢氧化钠标准溶液	(159)
§ 4—8 酸碱滴定法的应用和计算示例	(161)
一 工业硫酸纯度的测定	(161)
二 工业醋酸纯度的测定	(162)
三 铵盐中氮的测定	(163)
四 混合碱的分析	(164)
五 计算示例	(167)
习题	(169)
第五章 络合滴定法	(174)
§ 5—1 概述	(174)
一 络合反应与络合滴定	(174)
二 氨羧络合剂	(175)
§ 5—2 络合平衡	(179)
一 络合物的稳定常数	(179)
二 络合反应的副反应系数	(181)
三 条件稳定常数	(185)
§ 5—3 络合滴定的基本原理	(186)
一 滴定曲线	(186)
二 影响滴定突跃的因素	(191)
三 酸效应曲线和金属离子滴定的最高酸度	(193)
§ 5—4 金属指示剂	(194)

一 金属指示剂及其作用原理.....	(194)
二 金属指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象.....	(197)
§ 5—5 提高络合滴定选择性的方法.....	(198)
一 控制酸度.....	(198)
二 掩蔽与解蔽.....	(199)
三 化学分离.....	(200)
四 选用其他络合剂.....	(200)
§ 5—6 标准溶液的配制.....	(201)
一 EDTA标准溶液的配制.....	(201)
二 金属离子标准溶液的配制.....	(202)
§ 5—7 络合滴定的方式及计算.....	(202)
一 直接滴定法.....	(202)
二 返滴定法.....	(203)
三 间接滴定法.....	(204)
四 置换滴定法.....	(204)
第六章 氧化还原滴定法	(208)
§ 6—1 氧化还原滴定法及其特点.....	(208)
§ 6—2 克式量电位.....	(209)
一 能斯特方程式.....	(209)
二 克式量电位.....	(212)
§ 6—3 氧化还原反应的方向、次序和反应进行的程度.....	(216)
一 氧化还原反应的方向及其影响因素.....	(216)
二 氧化还原反应进行的次序.....	(221)

三 氧化还原反应进行的程度.....	(222)
§ 6—4 影响氧化还原反应速度的因素.....	(225)
一 反应物浓度对反应速度的影响.....	(225)
二 温度对反应速度的影响.....	(226)
三 催化剂对反应速度的影响.....	(226)
四 诱导反应对反应速度的影响.....	(227)
§ 6—5 氧化还原滴定曲线.....	(228)
一 滴定开始到等当点前溶液的电 位的计算.....	(229)
二 等当点时溶液的电位的计算.....	(230)
三 等当点后溶液的电位的计算.....	(231)
§ 6—6 氧化还原滴定中的指示剂.....	(233)
一 自身指示剂.....	(233)
二 特殊指示剂(又称显色指示剂).....	(233)
三 氧化还原指示剂.....	(233)
§ 6—7 高锰酸钾法.....	(235)
一 基本原理.....	(235)
二 KMnO_4 标准溶液的配制与标 定.....	(237)
三 KMnO_4 法应用示例.....	(238)
§ 6—8 重铬酸钾法.....	(240)
§ 6—9 碘量法.....	(242)
一 基本原理.....	(242)
二 I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制 与标定.....	(243)
三 碘量法应用示例.....	(246)

第七章 沉淀滴定法	(250)
§ 7—1 沉淀滴定法概述.....	(250)
§ 7—2 摩尔法.....	(250)
§ 7—3 佛尔哈德法.....	(252)
§ 7—4 银量法的应用.....	(254)
一 标准溶液的配制与标定.....	(254)
二 银量法应用示例.....	(255)
习题.....	(257)
第八章 重量分析法	(259)
§ 8—1 重量分析法的特点和分类.....	(259)
§ 8—2 重量分析对沉淀的要求.....	(260)
§ 8—3 沉淀的溶解度及其影响因素.....	(261)
一 同离子效应.....	(261)
二 盐效应.....	(262)
三 络合效应.....	(263)
四 酸效应.....	(265)
五 其它因素的影响.....	(267)
§ 8—4 沉淀的形成.....	(268)
§ 8—5 沉淀的纯度.....	(271)
一 共沉淀.....	(271)
二 后沉淀.....	(274)
三 共沉淀或后沉淀对分析结果的 影响.....	(274)
§ 8—6 沉淀条件和称量形的获得.....	(275)
一 沉淀条件.....	(275)
二 沉淀的过滤和洗涤.....	(278)

三 称量形的获得.....	(279)
§ 8—7 重量分析的应用.....	(280)
一 硫的测定.....	(280)
二 硅酸盐中的 SiO_2 的测定.....	(282)
三 有机沉淀剂的应用——锆氟酸 钾中锆含量的测定.....	(283)
四 几种常用的重量测定方法.....	(285)
习题.....	(285)
第九章 吸光光度法	(287)
§ 9—1 方法特点和基本原理.....	(287)
一 溶液的颜色和对光的选择性吸收.....	(287)
二 光吸收的基本定律—— 朗白—比尔定律.....	(292)
三 光度分析法简介.....	(296)
四 光度分析法的灵敏度和准确度.....	(301)
§ 9—2 显色反应.....	(303)
一 光度分析对显色反应的要求.....	(304)
二 显色剂.....	(305)
三 显色反应的影响因素及最 佳分析条件的选择.....	(308)
四 显色体系的改进.....	(318)
§ 9—3 吸光光度法的应用.....	(320)
一 光度分析法的一般步骤.....	(321)
二 光度法测定微量组分示例.....	(323)
三 络合物组成的测定.....	(324)
四 酸碱离解常数的测定.....	(326)

五	改进的分光光度法·····	(330)
	习题·····	(330)
第十章	一般物质的分析步骤·····	(332)
§ 10—1	试样的采取和制备·····	(332)
一	液体和气体试样的采取·····	(333)
二	固体试样的采取和制备·····	(333)
三	温存水的处理·····	(336)
§ 10—2	试样的分解·····	(337)
一	溶解分解法·····	(337)
二	熔融分解法·····	(340)
§ 10—3	定量分析中常用的分离方法·····	(343)
一	沉淀分离法·····	(343)
二	萃取分离法·····	(348)
三	离子交换法·····	(350)
四	色谱分离法·····	(359)
五	挥发和蒸馏分离法·····	(365)
	习题·····	(365)

附录

表一	弱酸、弱碱在水中的离解常数·····	(367)
表二	络合物的稳定常数·····	(369)
表三	羧胺络合剂类络合物的稳定常数·····	(376)
表四	标准电极电位表·····	(378)
表五	某些氧化还原电对的克式量电位·····	(383)
表六	微溶化合物的溶度积·····	(385)
表七	化合物的式量表·····	(387)

表八	原子量表	(391)
表九	常用的掩蔽剂	(392)
表十	金属氢氧化物沉淀的pH	(393)
表十一	基准物质及其干燥温度	(394)
表十二	EDTA螯合物的 $\lg K$ 形	(396)
表十三	络合物平衡常数的各种表示	
	方法的比较	(397)
表十四	络合剂的 $p\alpha_L$ 值	(398)
表十五	在不同PH条件下常见金属离子	
	的 $\lg k'_{MY}$ 值	(399)
表十六	一些“金属—指示剂”络合物的表现	
	形成常数(对数值)	(400)
表十七	指数加法表	(402)
表十八	指数减法表	(403)
表十九	小数乘法表	(404)
部分习题答案		(405)

绪 论

§ 1 分析化学的任务和作用

分析化学在化学科学中，是一个既古老又年青的分支。它从古老的“炼丹术”开始，经历了漫长的发展过程。其间，为化学科学的发展作出了突出的贡献：推翻了燃素说，创立了合理的实验方法，使化学建立在坚实的事实基础上；分析天平的使用，使分析工作准确精细，定组成定律、倍比定律和道尔顿原子假说等得以建立。分析化学为其它学科如物理学、生物学、医药学、考古学、海洋学、地质学、矿物学、农学以至天文学等的发展也做出了不小贡献。而今，它已经从最初的简单形式，发展成为一门研究物质的结构，化学组成和测定各成份含量的专门学科，成为化学科学不可缺少的一个重要分支。

分析化学从它诞生的第一天起，就不能脱离社会的需要而存在。我国古代陶瓷工业、冶炼工业的产生和发展，便包含着分析化学的工作。而后，分析化学便成为工农业生产的必不可少的工具。例如，农业方面，对土壤的性质的了解和改良、灌溉用水，化肥和农药的使用和研制、作物生长过程的研究和控制等等，都要用到分析化学。工业生产方面，从资源的勘探到矿山的开发、从工业原料的选择、工艺流程的控制到工业成品的检验、新产品的试制以及“三废”的处

理与环境的监测等等，都必须以分析数据为依据。国防建设方面象核武器的研制，原子能材料、超纯物分析等都必须用到分析化学。公安部门、对外贸易部门的分析化学工作，还具有重要的社会意义、政治意义。人们形象地将分析化学比做生产、科研的“眼睛”是不过分的。

当然，在为社会服务的同时，分析化学也得到了不断的完善和发展。二次世界大战以后，在很多技术发展领域的综合性科研工作中产生了需要用综合性知识和仪器才能解决的分析课题。例如，推断蛋白质巨型分子中数以二十计的不同氨基酸的序列，食物中微量农药的测定，大气中微量污染物的测定，复杂有机物例如单细胞核组成与浓度的测定，超微半导体材料中含量在十亿分之几杂质的测定等等。这些问题，对分析化学提出了更高的要求，欲解决这些课题，分析化学就必须向前发展。事实也正是，分析化学在回答这些问题的同时，进步了。物理学家用质谱仪首先参加了半导体的分析，这样，质谱仪从此成为分析化学的仪器。

现在，分析化学更成为许多生产和科研领域的前哨，而日益发挥重要作用。

分析化学包括的范围相当广泛。它的分析对象可说是包罗万象，从天到地，从古到今，从海洋到大气，从动物植物到人类。然而这样仅是文学性质的描述，从化学角度来分，包括各种气态、液态、固态的有机物和无机物。它的分析内容极其繁多，包括元素、化合物、原子团、有机官能团等的定性和定量分析，它们的存在形式和化学结构等方面的分析。而分析方法更是五花八门，大的分类可包括化学方法、物理方法、物理化学方法等。