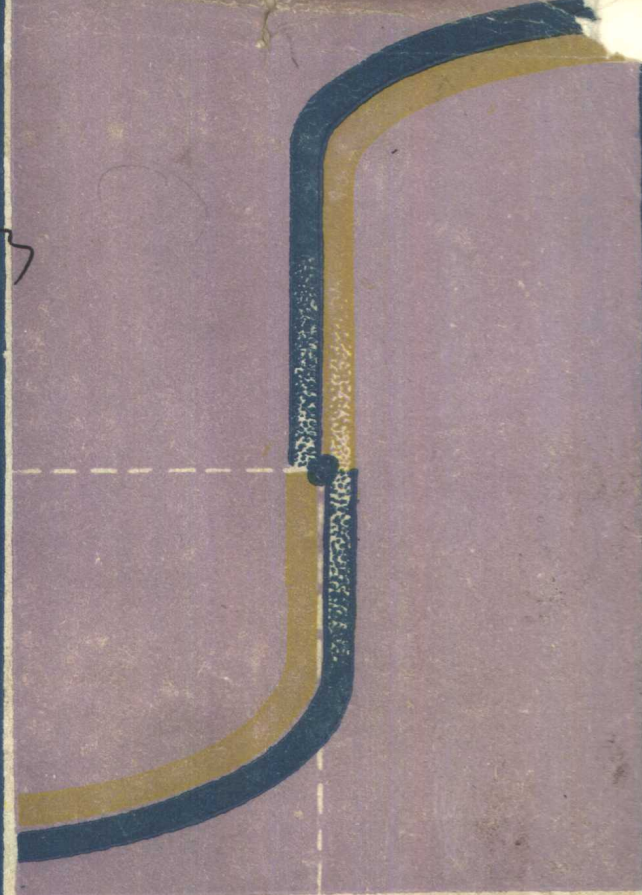


高等学校教材



分析化学

(第三版)

华东化工学院分析化学教研组
成都科学技术大学分析化学教研组 编

高等教育出版社

高等学校教材

分析化学

(第三版)

华东化工学院分析化学教研组
成都科学技术大学分析化学教研组 编

高等教育出版社

本书是在1982年出版的高等学校化工类专业用《分析化学》第二版的基础上修订而成的。

在第三版中删去了第二版中与其他课程重复的内容,适当压缩了化学分析的内容,适当扩充了仪器分析内容,并加强了化学分析与仪器分析的结合。全书使用了国家法定计量单位。思考题和习题在数量上有所加强,在选编中注意了加强启发性、培养学生思维能力、扩大学生知识面。

本书可用作高等学校化工类专业及其他有关专业的分析化学教材,也可供厂矿分析化学实验室的有关人员参考。

高等学校教材

分 析 化 学

(第三版)

华东化工学院分析化学教研组 编
成都科学技术大学分析化学教研组

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海市群众印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 18.25 字数 438,000

1978年8月第1版

1989年5月第3版 1989年5月第1次印刷

印数 00,001—46,200

ISBN 7-0400-2118-8/O·760

定价: 4.10 元

第三版修订说明

本书第二版自1982年出版以来,已过五载,这期间在分析化学教学方面发生了许多变化,主要变化有:(1)通过教育思想的学习,广大教师对于知识与能力,教为主导与学为主体等关系都有了进一步的认识,教学法研究也开始受到重视;(2)国家教委组织工科化学课程教学指导委员会于1986年制订了“分析化学课程教学基本要求”,它既可检查教学质量,又便于发挥教师的主观能动性;(3)学生的基础水平较前提高,要求本课程的起点也须相应提高。鉴于上述变化,根据各兄弟院校在使用本教材中提出的意见和建议,结合编者的教学经验,对本书第二版进行了修订。

修订的指导思想是,删去与其它课程的不必要的重复部分,修改叙述不当之处,适当减小化学分析的比重,适当增加仪器分析内容,并加强化学分析与仪器分析的结合,在正文叙述和思考题、习题的编选上,注意启发性,培养学生思维能力,扩大学生视野,以期更加适合我国工科教育的特点。

这次在第二版基础上,主要作了如下的修订:全书采用了国家法定计量单位,不再使用分析工作中沿用了几十年的当量、当量浓度和毫克当量数相等的计算原则。酸碱滴定法中,加强了溶液中各种存在形式的分布曲线的讨论。并对滴定过程,尤其是多元酸和混合酸的滴定过程作较为深入的讨论;增加了从质子条件出发计算溶液pH值的内容;改写了线性滴定部分。络合滴定法中,以主反应和副反应的概念,讨论滴定体系中复杂的平衡关系,并通过适当地计算副反应系数说明副反应对主反应的影响。氧化还原滴定法中,删去了氧化还原反应的方向、次序等内容,从条件电极电位及其影响因素讨论有关问题,强调说明滴定的每一阶段达

到平衡时,两个电对的电极电位相等,还增加了氧化还原滴定的预处理方法。在滴定分析的各章中,除了使用指示剂检测终点之外,都介绍了用物理或物理化学方法检测终点的途径,以使读者不囿于仅能使用指示剂的一种思考方式。吸光光度法中,增加了红外、紫外光区分光光度法及流动注射分析法简介。电位分析与其它电化学法中,重点讲明离子选择性电极的膜电位,离子浓(活)度的测定条件及其影响因素,对库仑分析和极谱分析也作了扼要介绍。原子吸收光谱法中,对一些专用名词,如特征浓度、特征含量、检出限的定义,特别是对灵敏度的概念作了新的标准化的解释。气相色谱分析中,增加了色谱性能的有关常数和电子捕获检测器、火焰光度检测器,并对毛细管气相色谱和高效液相色谱作了简要介绍。定量分析的一般步骤一章,以误差为线索,阐述各分析步骤,增加了对分析结果的评价。

全书的思考题和习题在数量上有所增加,在选编中注意到启发思考、扩大知识面。对于相同类型的习题,仅在第一个题末给出答案,其余各题不再附答案,以锻炼学生的自信心。

汪葆浚教授和高华寿教授对全书的修订给予很大的关心和热情的指导。参加修订工作的有:华东化工学院邵令娴(第十一章)、朱明华(第十二章)、沈淑娟(第五、七章)、张济新(第三、四章)、陈玲君(第一、二章)和樊行雪(第三章中线性滴定部分),由邵令娴和张济新统稿;成都科技大学刘齐敏(第六章)、黄文辉(第八章)、郭细书(第九章)、王万钧(第九章中紫外及红外光谱部分)、张义方(第十章及流动注射分析法)和张志仲(第十三章),由皮以璠和黄文辉统稿。两校分析化学教研组的其他同志也积极为本书的修订提供宝贵意见。两校写出修订的初稿后,曾相互传阅,并进行了讨论。

修订稿由高等学校工科化学课程教学指导委员会委员宣国芳

副教授初审，宋清教授复审，对书稿提出了宝贵的意见和建议，特此志谢。

衷心欢迎读者就本书中存在的不妥之处提出批评和建议，修订者对此表示感谢。

修订者

1988年4月

第二版修订说明

1978年出版的高等学校工科《分析化学》试用教材是根据1977年高等学校工科教材编写会议制订的编写大纲，按当时的教学情况编写的。几年来，学生的基础水平逐步提高，1980年教育部组织高等学校工科化学教材编审委员会重新修订了工科分析化学教学大纲，其中有些内容要求是1978年版试用教材中所没有的。现按照教学大纲，参照兄弟院校提出的意见，并根据我们两校在使用教材中的体会，对1978年版的《分析化学》进行了修订。

在修订过程中，对内容的增删均以1980年的工科分析化学教学大纲及1982年对教学大纲的补充说明为准则，力图做到保证基础，精选教材内容，按照学科的发展和教学的实际情况逐步更新教材内容，使之有利于培养和提高学生的思维能力和动手解决问题的能力。

在1978年第一版的基础上，主要作了如下的修订：适当增加有关误差和数据处理的内容；把各种滴定分析方法的共同性问题（如基本概念、滴定反应的条件、标准溶液和计算等）列为“滴定分析”一章；改写“酸碱滴定法”一章，删去原书中的弱电解质电离平衡及计算部分，以质子理论贯穿酸碱滴定法一章的教学，适当增加“非水溶液中的酸碱滴定”的内容，增加了“滴定误差”和“线性法确定酸碱滴定终点”两节；在“氧化还原法”一章中，进一步阐明克式量电位的意义，并注意运用克式量电位来说明滴定分析过程中的问题；将“沉淀分离”方法从“重量分析”中抽出，与其它分离方法合并为“定量分析中的分离方法”一章；采样及制备试样等另列“定量分析的一般步骤”一章；仪器分析部分在“比色分析及分光光度分析法”一章中，精简了紫外分光光度分析，对比耳定律的推导有所更

新,对分光光度分析的应用略有增加;在“原子吸收分光光度分析法”一章中,简要介绍了氧屏蔽及氢化物原子化法;在“电位分析法”一章中讲清楚电位分析是根据电动势的测量来进行的,并将pH玻璃电极及各种离子选择性电极一并归入指示电极中叙述,对玻璃电极的膜电位和pH标度的意义作了更为清楚的阐述;对“气相色谱法”一章略作删节;原书的第十二章“几种仪器分析法的简介”,因目前各校尚无法执行,为保证基础、精选内容,现完全删除。

将第一版中所有关于实验的内容(包括天平、容量器皿和各种测定实验),经适当补充,编成实验教材,另册出版。

化学分析部分及第八、十三章由华东化工学院汪葆浚、邵令娴、朱明华、沈淑娟、张济新和陈玲君修订,并由邵令娴统稿;仪器分析部分由成都科技大学高华寿、郭绍书、黄文辉、张义方、王万钧和郭铭素修订,并由皮以璠统稿;两校分析化学教研组的其他同志也参加了本书的部分修订工作。

修订稿由高等学校工科化学教材编审委员会委员韩葆玄同志初审,经工科分析化学教材编审小组复审。大连工学院、浙江大学、南京化工学院、北京化工学院与合肥工业大学等兄弟院校的分析化学教研组(室)对修订稿提出了宝贵的书面意见,特此一并志谢。

限于我们的政治思想水平、业务水平和教学经验,修订版中还有欠妥之处,欢迎读者提出批评和建议,不胜感谢。

修订者

1982年7月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 分析化学的任务和作用	1
§ 1-2 分析方法的分类与分析化学的进展	2
化学分析方法 仪器分析方法 分析化学的进展	
§ 1-3 定量分析中的误差	6
准确度和精密度 误差产生的原因及减免的方法	
§ 1-4 分析结果的数据处理	13
平均偏差 标准偏差 平均值的标准偏差	
置信度与平均值的置信区间 可疑数据的取舍	
§ 1-5 误差的传递	22
§ 1-6 有效数字及其运算规则	24
有效数字 有效数字的运算规则	
思考题	27
习 题	28
参考资料	29
第二章 滴定分析	30
§ 2-1 滴定分析概述	30
§ 2-2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件	30
§ 2-3 标准溶液	32
§ 2-4 标准溶液浓度表示法	34
物质的量浓度 滴定度	
§ 2-5 活度与活度系数	36
§ 2-6 滴定分析中的计算	38
思考题	44

习 题	45
参考资料	46
第三章 酸碱滴定法	47
§ 3-1 酸碱平衡的理论基础	47
酸碱质子理论 酸碱离解平衡	
§ 3-2 不同 pH 值溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线	53
§ 3-3 酸碱溶液 pH 值的计算	58
质子条件 强酸(碱)溶液 一元弱酸(碱)溶液 多元酸溶液	
两性物质的溶液 弱酸及其共轭碱($\text{HA} + \text{A}^-$)混合溶液	
思考题 3-1	72
习题 3-1	73
§ 3-4 酸碱滴定终点的指示方法	76
指示剂法 电位滴定法	
§ 3-5 一元酸碱的滴定	85
强碱滴定强酸 强碱滴定弱酸 强酸滴定弱碱	
§ 3-6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定	95
多元酸的滴定 混合酸的滴定 多元碱的滴定	
思考题 3-2	102
习 题 3-2	103
§ 3-7 酸碱滴定应用示例	104
§ 3-8 酸碱标准溶液的配制和标定	109
酸标准溶液 碱标准溶液	
§ 3-9 酸碱滴定法结果计算示例	111
§ 3-10 滴定误差	115
§ 3-11 非水溶液中的酸碱滴定	118
溶剂的种类和性质 物质的酸碱性与溶剂的关系	

拉平效应和区分效应 标准溶液和确定滴定终点的方法 非水滴定的应用

§ 3-12 线性滴定法123

概述 一元酸的线性函数公式 二元酸的线性函数公式 应用

示例 形成常数的求法

思考题 3-3 136

习 题 3-3137

参考资料140

第四章 沉淀滴定法142

§ 4-1 概述142

§ 4-2 银量法滴定终点的确定142

摩尔法——用铬酸钾作指示剂 佛尔哈德法——用铁铵矾作指

示剂 法扬司法——用吸附指示剂 电位滴定法

思考题149

习 题149

参考资料151

第五章 络合滴定法152

§ 5-1 概述152

§ 5-2 EDTA 与金属离子的络合物及其稳定性152

§ 5-3 外界条件对 EDTA 与金属离子络合物的稳定性的

影响 158

EDTA 的离解平衡 EDTA 的酸效应及酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 金属离子的络合效应及金属离子的副反应系数 α_M 络合物的副反应系数 α_{MY}

§ 5-4 滴定曲线170

§ 5-5 金属指示剂及其它指示终点的方法175

金属指示剂的性质和作用原理 金属指示剂应具备的条件 常见的金属指示剂 其它指示终点的方法

§ 5-6 混合离子的分别滴定	184
用控制溶液酸度的方法进行分别滴定 用掩蔽和解蔽的方法进 行分别滴定 预先分离 用其它络合剂滴定	
§ 5-7 络合滴定的方式和应用	192
思考题	194
习 题	195
参考资料	197
第六章 氧化还原滴定法	198
§ 6-1 条件电极电位	198
§ 6-2 氧化还原反应进行的程度	205
§ 6-3 氧化还原反应的速度与影响反应速度的因素	207
§ 6-4 氧化还原滴定终点的确定	212
氧化还原滴定曲线 检测终点的方法	
§ 6-5 氧化还原滴定法中的预处理	220
预氧化和预还原 有机物的除去	
§ 6-6 高锰酸钾法	224
高锰酸钾标准溶液 应用示例	
§ 6-7 重铬酸钾法	229
应用示例	
§ 6-8 碘法	231
概述 硫代硫酸钠标准溶液 碘标准溶液 应用示例 费休法测 定微量水分	
§ 6-9 其它氧化还原滴定法	238
铈量法 溴酸钾法	
§ 6-10 氧化还原滴定结果的计算	241
思考题	243
习 题	244
参考资料	247

第七章 重量分析	249
§ 7-1 概述	249
§ 7-2 重量分析对沉淀的要求	250
对沉淀形式的要求 对称量形式的要求 沉淀剂的选择	
§ 7-3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素	252
沉淀平衡, 溶度积 影响沉淀溶解度的因素	
§ 7-4 影响沉淀纯度的因素	258
共沉淀 后沉淀 获得纯净沉淀的措施	
§ 7-5 沉淀的形成与沉淀的条件	262
沉淀的形成 沉淀条件的选择	
§ 7-6 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	266
沉淀的过滤和洗涤 沉淀的烘干或灼烧	
§ 7-7 重量分析的计算和应用示例	269
重量分析结果的计算 应用示例	
思考题	274
习 题	274
参考资料	276
第八章 电位分析法	277
§ 8-1 概述	277
§ 8-2 参比电极	279
甘汞电极 银-氯化银电极	
§ 8-3 指示电极	282
金属-金属离子电极 金属-金属难溶盐电极 汞电极 惰性金属电极 膜电极 (离子选择性电极)	
§ 8-4 直接电位法	294
pH 的电位测定 离子活(浓)度的测定 离子选择性电极的应用	
§ 8-5 电位滴定法	305
电位滴定法的仪器装置 电位滴定终点的确定方法 电位滴定	

法的应用	
§ 8-6 极谱分析法及库仑分析法	312
极谱分析法 库仑分析法	
思考题	322
习 题	323
参考资料	326
第九章 吸光光度法	327
§ 9-1 吸光光度法基本原理	328
物质对光的选择性吸收 光的吸收基本	
定律——朗白-比耳定律 偏离比耳定律的原因	
§ 9-2 目视比色法及光度计的基本部件	338
目视比色法 光度计的基本部件	
§ 9-3 显色反应及显色条件的选择	344
显色反应的选择 显色条件的选择 显色剂 三元络合物在光	
度分析中的应用特性简介	
§ 9-4 吸光度测量条件的选择	354
入射光波长的选择 参比溶液的选择 吸光度读数范围的选择	
§ 9-5 吸光光度法的应用	357
高含量组分的测定——示差法 多组分分析 光度滴定 酸碱	
离解常数的测定 络合物组成及稳定常	
数的测定 双波长分光光度法	
§ 9-6 紫外吸收分光光度法	366
§ 9-7 红外吸收光谱分析	368
基本原理 红外吸收光谱的应用	
§ 9-8 荧光分析	373
基本原理 仪器及操作步骤 荧光分析的应用 荧光分析的优	
点及缺点	
§ 9-9 流动注射分析	377

概述 流动注射分析仪基本装置 流动注射分析的应用	
思考题	382
习 题	383
参考资料	387
第十章 原子吸收光谱法	388
§ 10-1 原子吸收光谱法基本原理	389
共振线和吸收线 热激发时基态原子和激发态原子的分配	
原子吸收光谱法的定量基础	
§ 10-2 原子吸收分光光度计	396
光源——空心阴极灯 原子化系统 分光系统 检测系统	
§ 10-3 定量分析方法	408
标准加入法 浓度直读法	
§ 10-4 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制	409
§ 10-5 分析方法和测定条件的选择	411
分析方法的选定 灵敏度 检出极限 测定条件的选择	
§ 10-6 发射光谱分析简介	414
基本原理 光谱分析仪器 光谱定性分析 光谱定量分析	
思考题	420
习 题	421
参考资料	422
第十一章 气相色谱分析法(附高效液相色谱分析法)	423
§ 11-1 概述	423
色谱法简介 气相色谱法的特点 气相色谱分析流程 气固色	
谱和气液色谱	
§ 11-2 固定相	428
气固色谱固定相 气液色谱固定相	
§ 11-3 气相色谱分析理论基础	437
气相色谱流出曲线及有关术语 色谱柱效能	

§ 11-4 气相色谱分离操作条件的选择	445
载气种类及流速的选择 柱温的选择 柱长和柱内径的选择	
进样量和进样时间的选择 气化温度的选择	
§ 11-5 毛细管色谱简介	449
§ 11-6 气相色谱检测器	450
热导池检测器 氢火焰离子化检测器 其它检测器	
§ 11-7 气相色谱定性鉴定方法	461
利用纯物质对照的定性鉴定 利用文献保留数据的定性鉴定与	
质谱、红外光谱联用的定性鉴定	
§ 11-8 气相色谱定量测定方法	464
峰面积的测量 定量校正因子 几种常用的定量方法	
§ 11-9 高效液相色谱分析法简介	472
高效液相色谱分析法的特点 高效液相色谱仪 高效液相色谱分	
析法的分类	
思考题	477
习 题	479
参考资料	481
第十二章 定量分析中的分离方法	482
§ 12-1 沉淀分离法	482
无机沉淀剂沉淀分离法 有机沉淀剂沉淀分离法 共沉淀分离	
法	
§ 12-2 溶剂萃取分离法	490
分配系数, 分配比和萃取效率, 分离因数 萃取体系的分类和萃	
取条件的选择 有机物的萃取分离	
§ 12-3 层析分离法	497
纸层析 薄层层析法	
§ 12-4 离子交换分离法	505

离子交换树脂 离子交换分离操作法 应用示例 离子交换层析法	
思考题	512
习 题	513
参考资料	513
第十三章 定量分析的一般步骤	515
§ 13-1 试样的采取和制备	515
组成分布比较均匀的试样的采取和制备 组成分布很不均匀的试样的采取和制备 湿存水的处理	
§ 13-2 试样的分解	520
分解试样的常用方法 有机物的分解 试样分解方法的选择	
§ 13-3 测定方法的选择原则	529
§ 13-4 分析结果准确度的保证和评价	532
用标准物质作平行测定 质量控制图	
思考题	534
参考资料	535
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	537
附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	539
附录三 常用的缓冲溶液	541
附录四 金属络合物的稳定常数	546
附录五 金属离子与氨羧络合剂形成的络合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	549
附录六 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	550
附录七 标准电极电位18~25°C	551
附录八 条件电极电位	554
附录九 难溶化合物的溶度积常数18°C	556
附录十 国际原子量表(1985年)	558