

分析化学

郁 鑑 源 主 编



中央广播电视大学出版社

分 析 化 学

郁 鑑 源 主 编

中央广播电视大学出版社

分 析 化 学

郁 鑑 源 主 编

*

中央广播电视大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
89920 部队印刷厂印装

*

开本787×1092 1/32 印张13 千字281
1985年1月第1版 1985年10月第1次印刷
印数 1—33,000
书号 13300·31 定价2.30元

编 者 的 话

本书是按照中央广播电视大学化(轻)工类分析化学教学大纲编写的,作为电大分析化学课程的试用教材。

分析化学是一门基础课。本书的主要内容是定量化学分析。本书对滴定分析法(酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定)作了比较系统的阐述;对重量分析法作了简单介绍;在仪器分析方面,只介绍了电位分析法、比色及分光光度分析法。

分析化学实验是本课程的重要环节。实验教材采用清华大学出版社1985年出版的《分析化学实验》(谈慧英编)。

根据广播电视大学远距离教学的特点,为使读者更有效地收看课程录像,教材的编排与电视录像基本一致;为了便于自学,教材内容略多于录像;在各章节后附有思考题和习题,以便读者加深对教材内容的理解,启发读者灵活运用,举一反三;每章之后有本章小结和要求,概括该章内容的要点,并提出该章的基本要求,供读者复习总结时参考。

本书由清华大学郁鑑源主编。各章执笔人分别为:第四章中央广播电视大学王子模,第五章清华大学薛华,第九章中央广播电视大学白桂蓉,其余各章郁鑑源。全书由薛华同志通读、修改,郁鑑源整理定稿。

本书第三、四章初稿完成后,于一九八四年六月在北京召开了教材预审会议,参加审稿会议的有:北京化工学院刘珍,北京工业学院朱济亚、赵文琛,北京钢铁学院姚家瑜,北京师范大学达兴婉,北京师范大学分院冯颖铎,北京化纤学院胡华,北京工业大学宋韶声,中央广播电视大学温泽润,北京广播电视大学张冀生,天津广播电视大学李津昌等老师,与会老师对初稿给以鼓励并提出了许多宝贵的意见和建议。山东省电大、江苏省电大、贵州省电大等对本书部分初稿也提出了许多中肯的意见。

清华大学李隆弟、郭日炯两位同志对本书进行了审阅。

本书能够和读者见面,是和中央电大理工处化学组、清华大学分析化学教研组的同志们的多方协助和支持分不开的。

编者在此一并向以上所有同志表示衷心的感谢。

由于编者的学识和教学经验有限,编写时间较仓促,书中难免有缺点和错误,恳请读者批评指正。 编者

1985年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
§1-1 分析化学的任务	(1)
§1-2 定量分析方法	(2)
§1-3 化学分析的过程	(6)
第二章 滴定分析法引论	(12)
§2-1 滴定分析法对化学反应的要求	(13)
§2-2 标准溶液的配制和标定	(14)
§2-3 溶液浓度的表示方法	(16)
§2-4 滴定分析结果的计算	(24)
本章小结和要求	(34)
第三章 酸碱滴定法	(36)
§3-1 酸碱反应的实质——质子转移	(37)
§3-2 水溶液中酸碱的平衡	(41)
§3-3 酸、碱水溶液中氢离子浓度的计算	(48)
§3-4 酸碱指示剂	(57)
§3-5 一元酸碱的滴定	(65)
§3-6 多元酸的分步滴定	(81)
§3-7 强酸滴定多元碱	(85)
§3-8 酸碱标准溶液的配制和标定	(88)
§3-9 酸碱滴定法的应用	(90)
* §3-10 酸碱溶液中酸碱各种存在形式的分布	(96)
* §3-11 非水溶液中的酸碱滴定	(102)
本章小结和要求	(108)
第四章 络合滴定法	(111)
§4-1 EDTA及其与金属离子的络合作用	(113)

§4-2	络合滴定的基本原理	(119)
§4-3	反应条件对络合滴定的影响	(128)
§4-4	金属离子指示剂	(140)
§4-5	提高络合滴定选择性的方法	(150)
§4-6	络合滴定的方式和应用	(153)
	本章小结和要求	(160)
第五章	定量分析中的误差	(163)
§5-1	准确度和精密度、误差和偏差	(163)
§5-2	偶然误差的正态分布	(172)
§5-3	实验数据的统计处理	(182)
§5-4	分析结果计算中的误差传递	(191)
§5-5	提高分析结果准确度的方法	(194)
§5-6	有效数字和计算规则	(201)
	本章小结和要求	(207)
第六章	氧化还原滴定法	(210)
§6-1	概述	(210)
§6-2	氧化还原反应的方向和程度	(213)
§6-3	氧化还原反应的速度及其影响	(225)
§6-4	氧化还原滴定曲线	(230)
§6-5	氧化还原指示剂	(235)
§6-6	高锰酸钾法	(240)
§6-7	重铬酸钾法	(246)
§6-8	碘量法	(251)
§6-9	溴酸钾法	(259)
	本章小结和要求	(261)
第七章	电位分析法	(263)
§7-1	指示电极	(264)
§7-2	参比电极	(267)

§7-3 离子选择性电极	(273)
§7-4 直接电位法	(284)
§7-5 电位滴定法	(292)
本章小结和要求	(298)
第八章 重量分析法	(301)
§8-1 概述	(301)
§8-2 沉淀的溶解度及其影响因素	(305)
§8-3 沉淀的形成和沾污	(313)
§8-4 沉淀条件的选择	(318)
§8-5 沉淀分离法	(320)
§8-6 重量分析法应用示例	(324)
本章小结和要求	(328)
第九章 比色分析及分光光度法	(331)
§9-1 概述	(331)
§9-2 物质对光的选择性吸收	(333)
§9-3 光吸收的基本定律	(338)
§9-4 偏离比耳定律及其原因	(344)
§9-5 显色反应及反应条件的选择	(349)
§9-6 光度测量误差及测量条件的选择	(358)
§9-7 比色法及分光光度法的应用	(361)
本章小结和要求	(366)
参考书目	(367)
附录	(369)
一、弱酸、弱碱在水中的离解常数	(369)
1. 弱酸的离解常数	(369)
2. 弱碱的离解常数	(371)
二、常见金属离子与EDTA所形成络合物的稳 定常数	(372)

三、EDTA的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	(372)
四、标准电极电位表	(373)
五、某些氧化还原电对的克式量电位	(378)
六、难溶化合物的溶度积常数	(379)
七、化合物的式量表	(382)
八、国际原子量表	(386)
九、指数加减法表	(388)
1. 指数加法表	(388)
2. 指数减法表	(390)
3. 指数加法计算示例	(392)
4. 指数减法计算示例	(393)
十、对数表和反对数表	(394)
1. 常用对数表	(394)
2. 反对数表	(397)
十一、习题答案	(400)

第一章 绪 论

§1-1 分析化学的任务

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及其有关理论的一门学科。它包括定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是检测和鉴定物质的组成，即分析物质是由哪些元素、离子、官能团或化合物组成的；而定量分析的任务则是测定物质中各有关组分的含量。如果对物质的组成一无所知，直接进行定量测定是困难的。因为定量分析方法的选择和分析方案的拟定，都离不开对物质定性组成的了解。因此，在进行定量分析时应先做定性分析。但是，一般情况下，从分析试样的来源，尤其是工业生产中的原料、成品和中间产品等，它们的主要成分和主要杂质往往是已知的，这时，就不必先做定性分析。

既然分析化学是研究物质化学组成的分析方法的，那么，只要涉及物质及其变化的研究，就离不开分析化学。在化学领域里，不论是物质的人工合成，还是反应机理的研究，以至一种理论的形成等，都离不开对物质组成的研究。所以说，分析化学是我们认识物质及其变化规律的“眼睛”。许多学科，如地质学、矿物学、生物学甚至考古学等的发展也都与分析化学这门学科紧密相关。

分析化学与工业生产有着极为密切的关系，例如原料、

中间产品和成品的分析，生产过程的控制等，都离不开分析化学，所以，人们常常把分析化学比喻为工业生产上的“眼睛”。同样，在农业生产、临床医学、环境科学等领域中，分析化学也都起着重要的作用。

近代科学技术不仅要求分析化学测定物质的化学组成，还要求分析化学提供诸如元素的氧化态、络合态、物质的结晶形态、物质的表面结构、活化状态、不稳定的中间体等有关方面的信息；有时还要求作非破坏性的分析（即不损伤试样的分析，如文物的鉴别）等。

随着生产和科学研究的发展，还向分析化学提出了快速、精确、微量化和自动化等要求。也就是说，对分析化学又提出了许多新课题，推动了分析化学的变革，分析化学正处在一个新的历史发展阶段中。

在高等学校工科有关专业中，分析化学与无机化学、有机化学和物理化学一起，构成四门重要的化学基础课。基础分析化学的内容主要是定量化学分析。它是一门树立准确的“量”的概念的课程，要求学生掌握测定物质组成的方法及有关理论。分析化学是一门实践性强的学科，分析化学实验是学习分析化学的重要组成部分，通过分析化学实验，培养学生严谨、认真和实事求是的科学作风，掌握定量地进行化学实验的技能，培养分析问题和解决实际问题的能力，为后续课程的学习及今后参加祖国社会主义建设打下良好的基础。

§1-2 定量分析方法

按照分析时所用方法的不同，可以分为化学分析法和仪

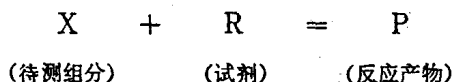
器分析法两大类。

化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，所以又称为经典分析法。主要有重量分析法和滴定分析法等。

一、重量分析法

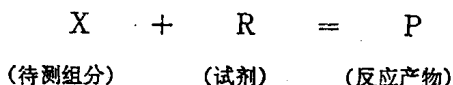
根据某一化学计量反应，



从产物P的量来计算待测组分X的量。这种分析方法称为重量分析法。如果反应产物是沉淀，则称量沉淀的重量，从而计算待测组分的含量。

二、滴定分析法

根据反应



将一种已知准确浓度的试剂R溶液（称滴定剂）滴加到待测组分X的溶液中，直到所加的试剂恰好与待测组分按化学计量达到定量反应为止。根据所消耗的滴定剂溶液的体积，计算待测组分的含量，这种分析方法称为滴定分析法（又称容量分析法）。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量和中含量组分的测定，即待测组分的含量大于1%。重量分析法准确度高，至今还有一些测定是以重量分析法作为标准分析法的，有时用它来标定标准物质；有时用它来检验一种新的分析方法。但重量分析法操作繁杂，耗时较长，在常规分析中较少

采用。滴定分析法操作简便，快速，所用仪器设备又很简单，测定结果的准确度也较高。因此，在科研和生产中滴定分析法应用得较为广泛。

仪器分析法

这是一类以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。因为这类分析方法需用除天平和滴定管等以外的专用的、较特殊的仪器，故称为仪器分析法。其中最重要的一类仪器分析法是那些利用物质对电磁波的发射和吸收现象的分析方法，如原子发射光谱分析、原子吸收分光光度分析、红外光谱分析、紫外及可见分光光度分析等，它们都是利用物质的光学性质来测定的，可以归纳为光学分析法。另一类是以物质的电学或电化学性质为基础的分析方法，如电重量分析法、电位滴定分析法和极谱分析法等，它们可以归纳为电分析法。

随着科学技术的发展，相继产生了许多新的分析方法和分析技术，如离子选择性电极法、色谱分析、质谱分析及电子能谱分析等。近年来电子计算机技术在分析化学中发挥了越来越重要的作用，如用于实验参数的选择、谱图解析、分析数据处理等，扩大了分析方法的应用范围。

仪器分析法的优点是快速、操作比较简便、灵敏度高，适用于微量组分的分析和生产过程中的控制分析等，但不适于常量组分的测定。有些仪器比较昂贵，平时维修比较困难，有些仪器维护要求（如恒温、恒湿、防震）苛刻，影响了仪器分析的普遍推广。

由于仪器分析法的种种优点，发展较为迅速，应用也日趋广泛。那么是否可以得出结论：仪器分析法的兴起，已使化学分析法过时了呢？事实是化学分析法已较多地为仪器分

析法所代替，但它们在近代分析中，仍起着重要的作用。对于大部分元素来讲，只要组分的含量不是很小，化学分析法的准确度是其它分析方法所不及的。此外，化学分析法中除了滴定分析法需要纯物质用于标定外，无需其它标准物质。而许多仪器分析法需要与试样组成相类似的标准物质（简称“标准”）作校准之用，有时要合成“标准”或需用化学分析法先分析标准；有时在用仪器分析法测定前，试样先要经过化学处理，而化学处理的过程如试样的溶解、干扰物质的分离等，都是在化学分析法的基础上进行的。所以，化学分析法是仪器分析法的基础。可以这样认为，当今分析化学的巨大成就是依靠两大支柱获得的：一是靠分析仪器的不断更新；二是靠新的化学试剂和化学反应的不断开拓。这两者是相辅相成的。

各种分析方法都各有其优点和局限性。在实际分析工作中，要根据分析对象、分析项目和分析要求来选择分析方法。一般要考虑四方面的要求——分析时间、准确度、灵敏性和选择性。分析任务不同，对分析要求的侧重点也不同。例如，标准试样的分析结果是要作为标准的。因此，分析的准确度要求很高，所需时间可以不予考虑，所以应选择准确度高的分析方法；仲裁分析是不同单位对分析结果有争论时，要求作出裁判，因此也要求准确度较高的分析方法，而较少考虑分析时间。控制生产过程的分析首先要求快速，在规定时间内得到分析结果，而对准确度通常要求较低。例如，炼钢车间的炉前分析，慢而准确的分析结果对控制生产将毫无意义；地质普查的分析，试样往往是大批量的，应采用简单而快速的分析方法，准确度的要求可以允许低些；纯物质或超纯物

质的分析，由于杂质含量甚微，应采用灵敏度高的仪器分析法；又如石油化工中的很多分析，由于待测物质复杂，所含组分较多，性质又极相近似，必须采用选择性好、灵敏度高的分析法，如色谱分析法等。

总之，在分析实践中，在不同条件和不同要求下，应选择不同的分析方法。一个复杂物质的分析常要用几种方法配合进行；有时同一种元素要用几种不同方法测定，进行比较。所以化学分析法和仪器分析法常是互相配合、互相补充的。

§1-3 化学分析的过程

要完成一项分析任务，一般都要经过下列几个步骤：

1. 取样；
2. 将待测物质转变为适合于测定的形式——试样的分解；
3. 测定；
4. 计算结果，并对测定结果作出评价。

取样

在实际工作中，要分析的对象往往是很大量的、很不均匀的（如矿物原料等以吨计），而分析时所取的试样量是很少的（一般不到1克）。这样少的试样的分析结果应能代表全部物料的平均组成，否则无论分析结果如何准确，也是毫无意义的。有时由于提供了无代表性的试样，对实际工作带来难以估计的后果。因此，在进行分析前，首先要保证所取试样具有代表性。

分析对象是多种多样的，有固体、液体和气体，有均匀

的和不均匀的等等。对组成较为均匀的金属、化工产品、水样或液态和气态物质等取样比较简单，对一些颗粒大小不均匀、组成不均匀的物料，如矿石、煤炭、土壤等等，选取具有代表性的试样是一项既复杂又困难的工作。以采取煤样为例来说明。

第一步是选择大量的“粗样”。采取粗样的量决定于颗粒的大小和颗粒的均匀性等。粗样是不均匀的，但应能代表整体的平均组成。如果煤是在传送带上移动着的，可以在一个固定的位置，隔一定时间，连续地取一定份量的试样；如果煤是堆放着的，应根据堆放的情况，从不同部位和不同深度各取一定份量的试样。

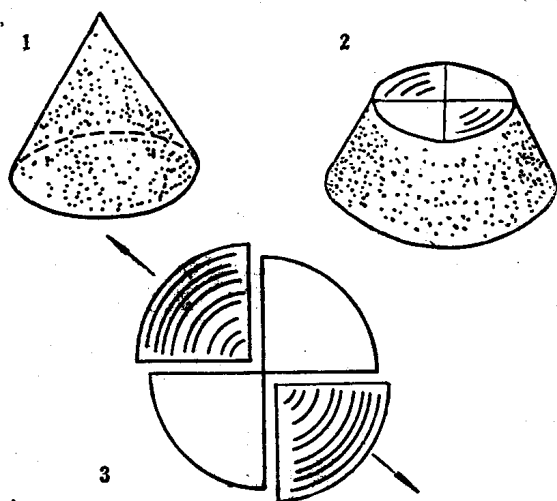


图1-1 四分法

1—堆成锥形 2—稍压平，通过中心分为四等分 3—弃去相对的两分

粗样经破碎、过筛、混合和缩分后，制成分析试样。常用的缩分法为四分法，如图1-1所示。这样每经一次处理，试样就缩减了一半。然后再粉碎、过筛、混合和缩分，直到留下所需量为止。一般送化验室的试样为100—300克。试样应贮存在具有磨口玻璃塞的广口瓶中，贴好标签，注明试样的名称、来源和采样日期等。

在试样粉碎过程中，应注意避免混入杂质，过筛时不能弃去未通过筛孔的粗颗粒试样，而应再磨细后使其通过筛孔。也就是说，过筛时全部试样都要通过筛孔，以保证所得试样能代表整个物料的平均组成。

试样送到化验室后，还需要进一步研磨、过筛、混合均匀，有时要进一步缩分。最后作分析用的试样虽只有1克左右，但它的分析结果却能代表全部物料的平均组成。

试样的分解

在一般分析工作中，先要将试样分解，制成溶液，而后测定。试样的分解是分析工作的重要步骤之一。在分解试样时应注意下列几点：（1）试样分解必须完全；（2）试样分解过程中，待测组分不应损失；（3）不应引入待测组分和干扰物质。试样性质不同，分解方法也有所不同，常用分解试样的方法有溶解和熔融两大类。

一、用水、酸或碱等作分解试剂溶解试样，常用的分解试剂列于表1-1。

二、用适当的熔剂与试样在高温下熔融。

根据熔剂的性质可分为碱熔法和酸熔法两种方法。

1. 碱熔法 常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2 或它们的混合熔剂。碱性熔剂用于分解酸性

表1-1 常用的分解试剂

分解试剂	溶解或分解试样	备 注
水	钾盐、钠盐、铵盐、硝酸盐、绝大部分卤化物和硫酸盐等	
盐 酸	活泼金属及其合金、碳酸盐、氟化物、部分硫化物、部分氧化物等	
硝 酸	不活泼金属(Cu、Ag)及其合金、部分硫化物等	
王 水	惰性金属(Pt、Au) HgS	王水为1体积HNO ₃ 和3体积HCl组成的混合酸
硫 酸	Th、Ti及稀土矿物	当试液中NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、F ⁻ 离子对测定有干扰时，常加入H ₂ SO ₄ 并蒸发至冒SO ₃ 白烟，以挥发除尽NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、F ⁻ 离子
NaOH	两性元素(Al、Zn等)及其合金以及它们的氧化物、氢氧化物等	

表1-2 各种材料坩埚的使用性能

熔 剂 名 称	坩 埚 材 料					
	铂	镍	铁	银	石英	瓷
无水碳酸钠(钾)	+	+	+	-	-	-
氢氧化钠(钾)	-	+	+	+	-	-
过氧化钠	-	+	+	+	-	-
焦硫酸钾	+	-	-	-	+	+
硫酸氢钾	+	-	-	-	+	+

“+”表示可以选用，“-”表示不能选用。