

清华大学教材

分析化学

(第二版)

薛华 李隆弟 郁鉴源 陈德朴 编著

FENXI HUAXUE

清华大学出版社

分 析 化 学

(第二版)

薛 华 李隆弟 郁鉴源 陈德朴 编著

清华大学出版社

内 容 摘 要

本书第一版 1986 年出版以来受到广大读者的欢迎,荣获第二届全国高等学校优秀教材二等奖。第二版在第一版的基础上适当精简了化学分析的份量,增加了仪器分析和定量分析中分离方法的内容,并采用法定单位制。每章后附有思考题、习题和习题答案。

全书共十三章,包括绪论、滴定分析法概述、酸碱滴定法、定量分析中的误差和数据处理、配位滴定法、沉淀测定法、氧化还原滴定法、电位分析法、光度分析、原子吸收光谱分析法、流动注射分析法、气相色谱分析法以及分析化学中的分离方法。书后十个附录,收集了分析化学中的常用数据。

读者对象:化学、化工、生物、材料和环境等专业的大专院校师生,工厂和科研单位从事分析工作的人员。

(京)新登字 158 号

分 析 化 学

(第二版)

薛 华 李隆弟 郁鉴源 陈德朴 编著

☆

清华大学出版社出版

北京·清华园

顺义振华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 22.5 字数: 531 千字

1994 年 2 月第 2 版 1998 年 1 月第 2 次印刷

印数: 4001~6000

ISBN 7-302-01388-8/O·147

定价: 19.50 元

内 容 摘 要

本书第一版 1986 年出版以来受到广大读者的欢迎,荣获第二届全国高等学校优秀教材二等奖。第二版在第一版的基础上适当精简了化学分析的份量,增加了仪器分析和定量分析中分离方法的内容,并采用法定单位制。每章后附有思考题、习题和习题答案。

全书共十三章,包括绪论、滴定分析法概述、酸碱滴定法、定量分析中的误差和数据处理、配位滴定法、沉淀测定法、氧化还原滴定法、电位分析法、光度分析、原子吸收光谱分析法、流动注射分析法、气相色谱分析法以及分析化学中的分离方法。书后十个附录,收集了分析化学中的常用数据。

读者对象:化学、化工、生物、材料和环境等专业的大专院校师生,工厂和科研单位从事分析工作的人员。

(京)新登字 158 号

分 析 化 学

(第二版)

薛 华 李隆弟 郁鉴源 陈德朴 编著

☆

清华大学出版社出版

北京·清华园

顺义振华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 22.5 字数: 531 千字

1994 年 2 月第 2 版 1998 年 1 月第 2 次印刷

印数: 4001~6000

ISBN 7-302-01388-8/O·147

定价: 19.50 元

再版修订说明

本书第一版自 1986 年出版以来,受到读者的欢迎,荣获第二届全国高等学校优秀教材二等奖。读者和兄弟院校在使用中也提出了不少宝贵的意见和建议,我校在六年教学实践中亦积累了一定经验,以此为依据,在第一版的基础上作了如下的修订和增补:

1. 适当精简了化学分析法的份量。

2. 适当增加了仪器分析法的内容,如增加了原子吸收光谱分析法,流动注射分析法、气相色谱分析法三章。在光度分析中简单介绍了光度滴定及长光路毛细吸收管分光光度、浮选光度和固相光度法等新技术。

3. 增加了定量分析中的分离方法。

4. 全书采用了国家法定计量单位。

为了培养学生的思考能力,扩大知识面,各章配备了一定的思考题,并适当增加了习题的数量,附有习题答案供参考。

书中标题后加注“*”的内容,供参考用。

参加修订工作的有薛华(第二至五章、第六章第 6 节、第七章),郁鉴源(第一、八章),李隆弟(第六章 1—5 节、九至十一章),陈德朴(第十二、十三章)。由薛华和郁鉴源统稿。郭日娴同志参加了本书修订提纲的讨论,邓勃同志审阅了第十章,提出了宝贵的意见和建议,周群同志做了全书的习题,在此谨对他们表示感谢。

由于我们学识水平有限,书中存在的错误和不妥之处,热忱欢迎读者提出批评和建议。

作者

1993 年 3 月

第一版前言

本书是参照高等学校工科类与理科类《分析化学》教学大纲,作为工科偏理的分析化学教材编写的。本书的内容曾在清华大学化学与化学工程系各专业及土木与环境工程系环境保护专业试用过多次,经过修改、补充后写成的。

本书以定量分析为主要内容。为培养学生分析问题和解决问题的能力,将“酸碱滴定法”、“络合滴定法”等部分作为定量分析的入门,作了比较全面的、系统的阐述,以期学生打下比较扎实的分析化学理论基础,并建立正确的学习分析化学的方法;为开阔学生的思路,介绍了诸如图解法求溶液 pH 值及酸碱滴定法的终点误差、运用副反应处理复杂平衡体系问题的方法等。另外,考虑到理科专业还要学习《仪器分析》课程,仪器分析部分仅编入了电位分析法、比色分析法和分光光度法。

分析化学实验是分析化学课程的重要环节,学时数多于讲课。为此,由谈慧英同志编写了《分析化学实验》一书,与本书配套使用。关于定量分析实验的基本操作、仪器的校正方法和部分有关实验原理等内容均在该实验材料中详述,不再重复。

在本书编写过程中,得到了教研组同志们的支持和关心。许多教学中的经验,如内容的选择,深度和广度的确定,讲课和习题课、实验的配合等都是集体智慧的结晶。定量分析中的误差和数据处理、络合滴定法、比色分析法和分光光度法等三章分别由谈慧英、郁鉴源同志编写了初稿,全稿完成后,他们又仔细阅读,并一起讨论,进行了认真的修改。郑用熙、李隆弟、陈德朴同志曾分别对部分章节提出了宝贵的意见和建议,郭日娴同志作了全书的习题,并对习题提出了修改意见,在此谨对他们表示衷心感谢。

编写本书时,参考了国内外的分析化学教材和专著,并从中得到了启发和教益。

由于编者的能力和水平有限,书中难免出现缺点和错误,热忱欢迎读者批评指正。

薛 华

1984年7月于清华大学

目 录

第一章 绪论

§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 定量分析方法	2
一、化学分析法	2
二、仪器分析法	2
§ 3 化学分析过程	3
一、取样	3
二、试样的分解	4
三、测定方法的选择和干扰的消除	5
四、测定	7
五、计算及数据处理	7

第二章 滴定分析法概述

§ 1 滴定分析法的分类	8
§ 2 滴定分析法对反应的要求	9
§ 3 基准物质和标准溶液	10
一、基准物质	10
二、标准溶液的配制	10
三、标准溶液浓度的表示方法	10
§ 4 活度、活度系数和平衡常数	11
一、离子的活度和活度系数	11
二、活度常数、浓度常数和混合常数	12
§ 5 滴定方式和滴定分析中的计算	13
思考题	16
习题	16

第三章 酸碱滴定法

§ 1 酸碱反应	18
§ 2 水溶液中酸、碱的强度	19
一、pX 值	19
二、酸碱反应的平衡常数	20
三、共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系	20
四、酸和碱的强度	21
§ 3 不同 pH 溶液中弱酸(碱)各种型体的分布	22
一、分析浓度与平衡浓度	22

二、不同 pH 溶液中酸(碱)各种型体的分布	23
三、浓度对数图*	25
§ 4 酸、碱溶液中 H^+ 浓度的计算	29
一、物料平衡、电荷平衡、质子平衡	29
二、酸、碱溶液 $[H^+]$ 的计算	30
三、浓度对数图解法求溶液的 pH 值*	32
§ 5 酸、碱缓冲溶液	34
一、缓冲溶液的 pH 值	34
二、缓冲容量和缓冲范围	35
三、标准缓冲溶液	36
§ 6 酸碱指示剂	36
一、酸碱指示剂的作用原理	36
二、指示剂的变色范围	37
三、影响指示剂变色范围的因素	39
四、混合指示剂	39
§ 7 滴定过程中溶液 pH 值的变化规律	40
一、强碱滴定强酸	40
二、强碱滴定一元弱酸	42
三、强酸滴定弱碱	46
§ 8 指示剂的选择和终点误差	46
一、指示剂的选择和终点误差	46
二、终点误差的计算方法	47
三、用浓度对数图求终点误差*	49
四、酸碱滴定可行性的判断	50
§ 9 多元酸(或碱)和混合酸的滴定	51
一、强碱滴定多元酸	51
二、强碱滴定混合酸	54
§ 10 酸碱滴定法的应用	55
一、酸、碱标准溶液的配制和标定	55
二、应用举例	58
§ 11 非水溶液中的酸碱滴定*	61
一、溶剂的分类	62
二、物质的酸碱性	62
三、非水滴定	66
思考题	70
习题	71

第四章 定量分析中的误差和数据处理

§ 1 误差的分类、准确度与精密度	73
-------------------------	----

一、误差的分类	73
二、准确度与精密度	74
三、准确度和精密度的关系	75
§ 2 随机误差的正态分布	76
一、频数分布	76
二、正态分布	77
三、标准正态分布	79
四、随机误差的区间概率	79
§ 3 有限次测量数据的统计处理	80
一、数据的集中趋势和离散程度	80
二、置信度和置信区间	83
三、 t -分布	85
四、测定数据的评价	86
§ 4 提高分析准确度的方法	90
一、分析化学中对准确度的要求	90
二、分析准确度的检验	91
三、提高分析结果准确度的方法	92
§ 5 有效数字及其运算规则	93
一、有效数字	93
二、有效数字的修约	94
三、有效数字的运算规则	94
思考题	95
习题	96
第五章 配位滴定法	
§ 1 概述	98
§ 2 配合物的稳定性	101
一、配合物的稳定常数	101
二、配合物的累积稳定常数	102
三、副反应对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	102
§ 3 配位滴定法原理	109
一、滴定曲线	109
二、配合物条件常数和金属离子浓度对滴定突跃的影响	110
三、金属指示剂	112
四、终点误差	115
五、配位滴定可行性的判断	119
六、配位滴定中酸度的控制	120
§ 4 混合离子的滴定	121
一、控制溶液的 pH 值进行分别滴定	122

二、利用掩蔽和解蔽的方法	124
三、选用其它配位剂作滴定剂	128
§ 5 配位滴定的方式和应用	129
一、滴定方式	130
二、EDTA 标准溶液的配制和标定	132
三、应用举例	133
思考题	133
习题	134

第六章 沉淀测定法

§ 1 沉淀溶解度及其影响因素	136
一、沉淀的活度积、溶度积和溶解度	136
二、影响沉淀溶解度的因素	137
§ 2 沉淀的形成和沉淀的沾污	141
一、沉淀的形成	141
二、沉淀的沾污	143
三、沉淀沾污对分析结果的影响	145
§ 3 沉淀条件的控制	145
一、晶形沉淀的沉淀条件	145
二、无定形沉淀的沉淀条件	146
三、均匀沉淀法	146
§ 4 有机沉淀剂的应用	146
§ 5 重量分析法	148
一、概述	148
二、沉淀重量法的分析过程	149
三、对沉淀形式的要求	150
四、对称量形式的要求	150
五、沉淀重量法应用举例	150
§ 6 沉淀滴定法	151
一、摩尔(Mohr)法——铬酸钾作指示剂	152
二、佛尔哈德(Volhard)法——铁铵矾作指示剂	153
三、法扬司(Fajans)法——吸附指示剂	154
四、银量法的应用	155
思考题	155
习题	156

第七章 氧化还原滴定法

§ 1 氧化还原反应的方向和程度	158
一、条件电极电位	158
二、氧化还原反应进行的程度	161

§ 2	氧化还原反应的速度	164
	一、氧化还原反应的历程	164
	二、影响氧化还原反应速度的因素	165
§ 3	氧化还原滴定	167
	一、氧化还原滴定曲线	167
	二、滴定突跃与两个电对条件电位的关系	170
	三、氧化还原滴定中的指示剂	171
§ 4	氧化还原滴定的预先处理	174
§ 5	常用的氧化还原滴定法	175
	一、高锰酸钾法	175
	二、重铬酸钾法	177
	三、碘量法	179
	思考题	185
	习题	185
第八章 电位分析法		
§ 1	电极电位与电池电动势	187
§ 2	参比电极和指示电极	189
	一、参比电极	189
	二、指示电极	191
§ 3	离子选择电极	194
	一、几种常见的离子选择电极	194
	二、离子选择电极的主要性能	200
§ 4	直接电位法	201
	一、pH 的电位测定	201
	二、离子活度的测定	202
§ 5	电位滴定法	205
	思考题	208
	习题	209
第九章 光度分析		
§ 1	概述	211
§ 2	物质对光的选择性吸收	212
	一、光的基本性质	212
	二、物质的颜色和对光的选择性吸收	212
	三、吸收光谱的产生	214
§ 3	光吸收定律	214
	一、朗伯-比耳定律	214
	二、吸光系数、摩尔吸光系数	215
	三、*朗伯-比耳定律的理论推导	216

四、桑德尔(Sandell)灵敏度	217
五、比耳定律的表观偏离	218
§ 4 吸光度的测量	220
一、分光光度计的基本组成	220
二、测量条件的选择	222
三、多组分的同时测定	224
§ 5 显色反应及反应条件的选择	225
一、对显色反应的要求	225
二、反应条件的选择	225
三、分光光度法常用的显色剂	227
§ 6 提高光度法灵敏度和选择性的某些途径	231
一、三元配合物及其在光度法中的应用	231
二、萃取光度、浮选光度和固相光度法	233
三、差示分光光度法	234
四、长光路毛细吸收管分光光度法简介	234
§ 7 光度法的某些应用	236
一、光度滴定	236
二、弱酸、弱碱离解常数的测定	237
三、配合物组成的测定	238
思考题	239
习题	239

第十章 原子吸收光谱分析法

§ 1 原子吸收光谱分析法原理	242
一、原子发射光谱和原子吸收光谱	242
二、原子吸收光谱的波长	243
三、原子吸收光谱的轮廓	243
四、火焰中基态原子和激发态原子的比例	244
五、吸收系数	244
六、原子吸收光谱法定量的基本关系式	245
§ 2 原子吸收光谱仪	246
一、光源	246
二、原子化系统	247
三、分光系统	250
四、检测系统	250
§ 3 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制	250
一、光谱干扰	250
二、化学干扰	250
三、物理干扰	251

四、电离干扰	251
§ 4 测量条件的选择和定量方法	251
一、测量条件的选择	251
二、定量方法	253
§ 5 原子吸收光谱法的灵敏度和检出限	254
一、灵敏度	254
二、检出限	255
思考题	255
习题	255
第十一章 流动注射分析法	
§ 1 FIA 的基本原理	258
一、FIA 的特点	258
二、分散系数及其控制	259
三、FIA 的若干要点	260
§ 2 FIA 仪器的基本组成	261
§ 3 FIA 中的某些技术	263
一、合并带技术	263
二、停流技术	264
三、FIA 溶剂萃取技术	264
§ 4 FIA 法应用举例	265
一、FIA 分光光度法	265
二、FIA-ISE 分析	267
三、流动注射原子光谱法	268
思考题	269
第十二章 气相色谱分析法	
§ 1 概述	270
一、色谱法分类	270
二、气相色谱与液相色谱	271
§ 2 气相色谱分析流程及分离过程	271
一、气相色谱分析流程	271
二、气相色谱分离过程	272
§ 3 物质在气相色谱中的保留作用	274
一、气相色谱流出曲线及有关术语	274
二、物质在气相色谱中的保留作用	276
§ 4 色谱峰的展宽及柱效	277
一、塔板理论	277
二、速率理论	278
三、分离度	279

四、柱效能、相对保留值和分离度之间的关系	280
§ 5 气相色谱固定相	281
一、气固色谱固定相	281
二、气液色谱固定相	283
§ 6 气相色谱操作条件的选择	286
§ 7 气相色谱检测器	287
一、检测器的响应值	288
二、检测限	288
三、热导检测器	288
四、氢火焰离子化检测器	289
§ 8 气相色谱定性与定量分析	291
一、气相色谱定性分析	291
二、气相色谱定量分析	293
思考题	295
习题	296
第十三章 分析化学中的分离方法	
§ 1 概述	297
一、分离和预富集要达到的三个目的	297
二、回收率和富集倍数	297
§ 2 沉淀与共沉淀分离法	298
一、沉淀分离法	298
二、共沉淀分离法	304
§ 3 溶剂萃取分离法	305
一、分配系数、分配比和萃取率	306
二、萃取过程	309
三、萃取体系和萃取条件的选择	310
四、萃取分离技术	314
§ 4 离子交换分离法	315
一、离子交换剂的类型、结构和性能	315
二、离子交换平衡	317
三、离子交换分离的操作方法	321
四、离子交换分离法的应用	323
§ 5 吸附柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法	326
一、吸附柱色谱法	326
二、纸色谱法	326
三、薄层色谱法	330
思考题	330
习题	330

附录.....	331
一、弱酸和弱碱在水中的离解常数.....	331
1. 弱酸的离解常数.....	331
2. 弱碱的离解常数.....	332
二、配合物的稳定常数.....	332
三、EDTA 配合物的稳定常数(25℃, I=0.1).....	335
四、EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值.....	335
五、常见金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值.....	335
六、标准电极电位(18—25℃).....	336
七、条件电极电位(18—25℃).....	338
八、难溶化合物的溶度积常数.....	339
九、国际原子量表(1985 年).....	340
十、分析化学中常用的物理量及法定单位.....	341
参考文献.....	344

第一章 绪 论

§ 1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支。它是获取物质化学组成和结构信息的科学。分析化学的任务包括：确定物质由哪些元素、离子、官能团或化合物所组成(定性分析)；测定有关组分的含量(定量分析)；确定物质的存在形态(氧化-还原态、配位态、结晶态等)和结构(化学结构、晶体结构、空间分布等)……等，以获得物质及其变化的全面信息。

分析化学不仅对化学各学科的发展起着重要的作用，而且在国民经济、国防建设、资源开发等方面都有广泛的应用。在化学领域里，只要涉及物质及其变化的研究，如有机合成、催化机理、溶液理论等，都需要由分析化学的结果加以确证。许多学科，如材料、环境、生命以及空间科学的研究中，分析技术都是不可缺少的手段。近年来出现的两项世界瞩目的尖端课题——高温超导材料及室温核聚变的研究，分析方法的可靠程度和灵敏度，已被公认为是深入探讨其理论基础和解决争端的关键之一。分析化学在工业生产中的重要性主要表现在原料分析、工艺流程的控制和产品质量的检验。产品质量的控制是企业市场竞争中永保活力的基础。在农业方面，分析化学在水土成分的调查，化肥、农药及其残留物和农产品质量检验中占据重要地位。在以生物科学技术和生物工程为基础的“绿色革命”中，分析化学在细胞工程、基因工程、发酵工程和蛋白质工程的研究中发挥重要的作用。在国防建设中，分析化学在核武器的燃料、武器结构材料、航天材料及环境气氛的研究中都有着广泛的应用。在煤炭、石油、天然气以及矿藏的探测、开采和炼制过程中，更是离不开分析测试。所以人们常常把分析化学比喻为生产、科研中的“眼睛”，它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中有着不可缺少的重要作用。

随着科学技术的发展，分析化学正处在变革之中，生命科学、环境科学、新材料科学发展的要求，生物学、信息科学、计算机技术的引入，使分析化学已发展成为获取物质尽可能全面的信息，进一步认识自然、改造自然的科学。快速跟踪、无损和在线监测等新的分析方法和技术应运而生。由于计算机科学和仪器自动化的飞速发展，分析化学工作者已不仅仅是分析数据的提供者，而正逐步成为生产和科研中实际问题的解决者。分析化学正处在一个新的发展阶段。

在高等理工科院校的有关专业中，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。基础分析化学主要内容是定量化学分析。它是一门树立准确“量”的概念的课程，要求学生掌握定量分析的方法及有关理论；培养学生严谨、认真和实事求是的科学作风；学习定量进行化学实验的技能，提高分析和处理实际问题的能力，为后继课程的学习以及今后参加祖国社会主义建设、从事科学研究和生产工作打下良好的基础。

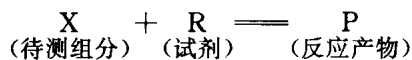
§ 2 定量分析方法

一、化学分析法

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。

(一) 重量分析法

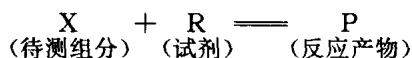
根据某一化学计量反应:



从反应产物(P)的量来计算待测组分(X)的量。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(容量分析法)

根据某一化学计量反应:



将一已知准确浓度的试剂(R)溶液滴加到待测溶液中,直到所加试剂恰好与待测组分按化学计量反应为止,根据试剂溶液的浓度和体积计算待测组分的含量。

重量分析法和滴定分析法适用于常量分析。重量分析法准确度高,常用它作标准分析法。有时用它来测定标准物质,或检验一种新的分析方法。但重量分析操作烦琐,耗时较长,目前较少采用。滴定分析法操作简便、快速,使用的仪器简单,测定结果的准确度也较高,因此,应用比较广泛。

二、仪器分析法

仪器分析法是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要专用的仪器,故称为仪器分析法。最重要的一类是利用物质的光学性质进行测定的,称为光学分析法。例如利用物质对光的选择性吸收的可见、紫外、红外分光光度法;利用物质接受能量使原子处于激发态并产生辐射和吸收特征光谱现象进行分析的原子发射光谱法和原子吸收光谱法等。另一类是利用溶液的电化学性质的分析方法如电重量分析法、电滴定分析法和极谱分析法等。还有利用不同物质在不同的两相中具有不同的分配系数,使不同的组分得到分离后再测定的色谱分析法(又称为层析法)。主要有液相色谱法和气相色谱法等。

计算机科学的迅速发展和微机的日益普及,使分析仪器的操作、控制,数据的采集、处理及信息加工日趋自动化和智能化。本世纪70年代后出现的化学与应用数学、统计学方法和计算机技术相结合而形成的前沿学科“化学计量学”的兴起和发展,更为分析工作者提供了强有力的工具,使他们可以最佳、最快的方式获取物质系统的有关组成、含量、形态和结构等全面信息,化学计量学给现代分析化学成为化学信息科学提供了坚实的基础。

仪器分析法的优点是快速、灵敏度高,操作比较简便,但一般不适用于常量组分的测定。有些仪器比较昂贵,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,化学分析法已较多地为仪器分析法所代