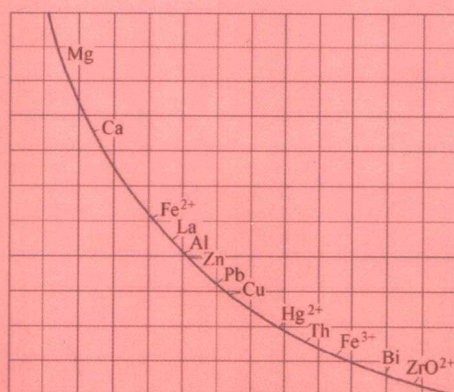
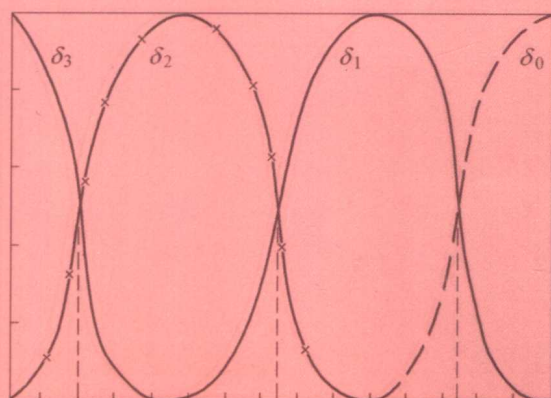


• 高等学校教学用书 •

分析化学简明教程

张锦柱 主编



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高等学校教学用书

分析化学简明教程

张锦柱 主编

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 简 介

本书共分 12 章, 主要包括滴定分析法概述, 酸碱滴定法, 误差及分析数据处理, 配位滴定法, 氧化还原滴定法, 重量分析法, 吸光光度法, 电化学分析法, 原子吸收分光光度法, 定量分析的一般步骤和常用的分离方法等。全书紧扣定量这个主题, 推导严谨、深入浅出、简明扼要, 并附有大量例题。每章的后面附有习题, 书后附有分析化学常用的数据表。

本书为高等理工院校的基础课教材, 也可供化学工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学简明教程/张锦柱主编. —北京: 冶金工业出版社, 2006. 8

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-4072-0

I. 分… II. 张… III. 分析化学—教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 085227 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 郭庚辰 (010-67152397) 美术编辑 李 心

责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 8 月第 1 版, 2006 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 13.5 印张; 358 千字; 201 页; 1-3000 册

23.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

分析化学作为一门基础课，主要任务是使学生掌握基本理论、基本知识和基本技能，为学习后续课程和将来从事生产和科研打下一定基础。为此，在编写中，对于基础理论和基本原理，尽量做到全面系统介绍，把问题说清讲透。

在酸碱滴定法一章中，对于酸碱平衡的有关问题，采用质子条件式进行统一处理。除了对一般酸碱平衡问题进行深入讨论外，还详细讨论了极弱极稀酸碱及其混合液（包括极稀缓冲溶液）等的平衡问题及处理办法。对溶液 pH 值简化计算的有关条件式和多元酸碱分步滴定的有关条件式等，均辅以定量的推导过程，最终引出定量的结论。

在配位滴定法一章中，有关配位平衡的处理，以往是把 EDTA 的酸效应和干扰离子对 EDTA 副反应作为主要矛盾而重点介绍。但金属离子的辅助配位效应和羟基配位效应有时也会变成矛盾的主要方面，并且在一般情况下其影响也是不应忽略的。因此，书中对此也进行全面系统介绍，并统一用副反应系数的办法处理，最后归纳在一个简单的条件常数式中。

书中还就酸碱滴定和配位滴定的终点误差问题进行定量讨论和处理，把选择指示剂问题与误差定量地联系起来。

在误差和数据处理一章中，关于偶然误差的正态分布以及平均值的置信区间、置信度等问题，如果以学生未学数理统计为由采取点到即止的办法，容易造成学生理解片面，甚至产生概念错误。因此，本书从实际数据着手，采用逐层剖析的方法，先后引入误差分布直方图、正态分布、标准正态分布和 t 分布等概念，最后得出关于在一定置信度条件下以平均值为中心的置信区间概念并能进行相关计算。所费篇幅不多，但教学实践证明效果尚好。

此外，在氧化还原滴定法、重量分析法以及仪器分析法等章节中，本书力求做到重点突出、层次清晰、简明扼要和密切联系实际。另外，还编排较多例题并配有一定难度的思考题和习题，以帮助和启发学生对所学理论的深入理解和运用。特别是通过结合设计性、综合性实验，对于培养学生独立思考能力和创新能力，有着重要的指导作用。

在编写过程中,听取了一些兄弟院校、科研单位和我校一些专业教研室许多同志的宝贵意见,在此一并致谢。

本书第1、第3、第5章由张锦柱执笔,第2、第7章由张斌执笔,第4、第8章由陈阵执笔,第6、第11、第12章由冯月斌执笔,第9、第10章由杨保民执笔,附表部分由张斌收集整理。全书最后由张锦柱整理定稿。

编 者

2006年6月

于昆明理工大学

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
化验师技术问答	79.00
有色冶金分析手册	149.00
现代金银分析	118.00
大学化学	20.00
分析化学实验教程	20.00
化学工程与工艺综合设计实验教程	12.00
现代色谱分析法的应用	28.00
水分析化学	14.80
水分析化学(第2版)	17.00
有机化学	20.00
无机化学实验	14.00
现代实验室管理	19.00
轻金属冶金分析	22.00
重金属冶金分析	39.80
贵金属分析	19.00
物理化学(第2版)	35.00
物理化学(高等职业技术学校)	30.00
环境生化检验	14.80
现代日用化工产品	45.00
煤焦油化工学	25.00
膜法水处理技术(第2版)	32.00
环保知识400问(第3版)	26.00
除尘技术手册	78.00
金银精炼技术和质量监督	49.00
固体废弃物资源化技术与应用	65.00
高浓度有机废水处理技术与工程应用	69.00
二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程	56.00
城市生活垃圾管理信息化	18.00
环境污染物监测(第2版)	10.00
工业废水处理(第2版)	11.50
水污染控制工程(第2版)	31.00
钛提取冶金物理化学	20.00

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析化学的分类	1
1.2.1 化学分析法	1
1.2.2 仪器分析法	2
1.3 分析化学的进展	2
第2章 滴定分析法概述	4
2.1 滴定分析法及其对反应的要求	4
2.1.1 滴定分析法	4
2.1.2 滴定分析对反应的要求	4
2.2 滴定方式	4
2.3 标准溶液的配制及其浓度表示方法	5
2.3.1 标准溶液的配制	5
2.3.2 标准溶液浓度的表示方法	5
2.4 活度与活度系数	6
2.5 滴定分析的计算	7
2.5.1 基本公式	7
2.5.2 计算示例	8
习 题	9
第3章 酸碱滴定法	10
3.1 酸碱平衡的理论基础	10
3.1.1 酸碱反应	10
3.1.2 酸碱质子平衡	11
3.2 弱酸(碱)溶液的类型分布	11
3.2.1 一元弱酸溶液中各型体的分布	12
3.2.2 多元酸溶液中各型体的分布	12
3.3 质子条件式	14
3.3.1 物料平衡式	15
3.3.2 电荷平衡式	15

3.3.3 质子条件式	15
3.4 酸碱溶液中 H^+ 的浓度计算	16
3.4.1 一元弱酸(碱)溶液 pH 值的计算	16
3.4.2 多元酸(碱)溶液 pH 值的计算	17
3.4.3 两性物质溶液 pH 值的计算	18
3.4.4 混合酸和混合碱溶液的 pH 值的计算	20
3.4.5 弱酸及其共轭碱混合液 ($HA + A^-$) pH 值的计算	21
3.5 酸碱缓冲溶液的缓冲容量及缓冲范围	23
3.6 酸碱指示剂	24
3.6.1 酸碱指示剂的变色原理和变色范围	24
3.6.2 混合指示剂	26
3.7 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	27
3.7.1 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	27
3.7.2 一元弱酸(碱)的滴定	29
3.7.3 多元酸的滴定	31
3.7.4 多元碱的滴定	33
3.8 酸碱标准溶液的配制与标定	35
3.8.1 酸标准溶液	35
3.8.2 碱标准溶液	35
3.9 酸碱滴定计算示例	36
3.10 酸碱滴定的终点误差	38
3.10.1 强酸(碱)滴定的 TE	38
3.10.2 弱酸(碱)滴定的 TE	39
习 题	41
第 4 章 误差及分析数据处理	43
4.1 误差及其产生的原因	43
4.1.1 准确度和精密度	43
4.1.2 误差产生的原因及减免方法	44
4.2 有限数据的统计处理	45
4.2.1 精密度的其他表示方法	46
4.2.2 偶然误差的分布曲线及其区间概率	48
4.2.3 平均值的置信区间	50
4.2.4 显著性检验—— t 检验法	51
4.2.5 可疑数据的取舍—— Q 检验法	51
4.3 有效数字及其运算规则	52
4.3.1 有效数字	52
4.3.2 有效数字的修约	53

4.3.3 有效数字运算规则	53
习 题	54
第5章 配位滴定法	56
5.1 概述	56
5.1.1 金属离子的配位反应	56
5.1.2 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性	57
5.2 配位平衡	59
5.2.1 EDTA 的酸效应及酸效应系数	59
5.2.2 金属离子的副反应及其副反应系数 α_M	62
5.2.3 配合物的条件稳定常数	63
5.3 配位滴定曲线	64
5.4 金属指示剂	68
5.4.1 金属指示剂的作用原理	68
5.4.2 金属指示剂颜色转变点 pM_i 的计算	69
5.4.3 常见的金属指示剂	70
5.5 配位滴定终点误差	72
5.6 混合离子的选择性滴定	74
5.6.1 控制溶液酸度进行分步滴定	74
5.6.2 采用掩蔽方法进行选择性滴定	76
5.6.3 其他配位剂的应用	79
5.7 配位滴定的方式和应用	79
5.7.1 直接滴定法	79
5.7.2 间接滴定法	80
5.7.3 返滴定法	80
5.7.4 置换滴定法	80
习 题	80
第6章 氧化还原滴定法	82
6.1 氧化还原反应的方向和程度	82
6.1.1 条件电极电位	82
6.1.2 氧化还原反应的方向及影响因素	83
6.1.3 氧化还原反应的完全程度	85
6.2 影响氧化还原反应速度的因素	86
6.2.1 反应物浓度的影响	86
6.2.2 溶液温度的影响	87
6.2.3 催化剂的影响	87
6.2.4 诱导反应的影响	87

6.3 氧化还原滴定曲线	88
6.3.1 滴定开始至计量点前的电位	88
6.3.2 计量点的电位	89
6.3.3 计量点后的电位	89
6.4 氧化还原滴定中的指示剂	91
6.4.1 自身指示剂	91
6.4.2 特殊指示剂	91
6.4.3 氧化还原指示剂	91
6.5 常用的氧化还原滴定法	92
6.5.1 高锰酸钾法	92
6.5.2 重铬酸钾法	93
6.5.3 碘量法	94
6.5.4 其他氧化还原滴定法	96
习 题	96
第7章 重量分析法	98
7.1 概述	98
7.1.1 重量分析法的分类和特点	98
7.1.2 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求	98
7.1.3 沉淀重量法分析结果的计算	99
7.2 沉淀的溶解度及其影响因素	100
7.2.1 溶解度与固有溶解度、溶度积与条件溶度积	100
7.2.2 影响沉淀溶解度的因素	101
7.3 沉淀的形成和颗粒的大小	103
7.3.1 沉淀的形成	104
7.3.2 沉淀的形状	104
7.4 沉淀的纯度	104
7.4.1 影响沉淀纯度的因素	104
7.4.2 提高沉淀纯度的措施	106
7.5 沉淀条件的选择	106
7.5.1 晶形沉淀	106
7.5.2 无定形沉淀	106
习 题	107
第8章 吸光光度法	108
8.1 物质对光的选择性吸收	108
8.2 朗伯-比尔定律	109
8.3 吸光光度法的灵敏度与准确度	112

8.3.1 灵敏度的表示方法	112
8.3.2 影响测定结果准确度的因素	113
8.4 显色反应和测定条件的选择	115
8.4.1 显色反应的选择	115
8.4.2 测定条件的选择	115
8.5 吸光光度分析的方法和仪器	117
8.5.1 吸光光度分析的方法	117
8.5.2 吸光光度分析仪器的基本部件	118
8.5.3 常用的分光光度计简介	120
8.6 吸光光度法的其他应用	120
8.6.1 示差光度法——较高含量组分的测定	120
8.6.2 多组分分析	121
8.6.3 光度滴定	121
8.6.4 酸碱离解常数的测定	122
8.6.5 配合物组成及稳定常数的测定	124
习 题	125
第9章 电化学分析法	126
9.1 电位分析法概述	126
9.2 参比电极	126
9.2.1 甘汞电极	126
9.2.2 银-氯化银电极	127
9.3 指示电极	128
9.3.1 金属电极	128
9.3.2 金属-金属难溶盐电极	128
9.3.3 惰性电极	128
9.3.4 玻璃电极	128
9.4 溶液 pH 值的测定	131
9.5 离子选择电极	133
9.5.1 离子选择电极的类型	133
9.5.2 离子选择电极的性能	134
9.5.3 测定方法	134
9.6 电位滴定	136
9.6.1 计量点的确定	136
9.6.2 指示电极的选择	137
9.7 极谱分析法概述	137
9.8 极谱分析的基本原理	138
9.8.1 浓差极化	138

9.8.2 滴汞电极的电解作用	139
9.8.3 滴汞电极的特点	140
9.8.4 迁移电流	140
9.8.5 残余电流	140
9.8.6 “极大”和“极大”抑制剂	141
9.8.7 氧波及其消除	141
9.9 极谱定性分析	142
9.10 极谱定量分析	142
9.10.1 极限扩散电流方程式	142
9.10.2 波高的测量	143
9.10.3 极谱定量分析	143
9.11 示波极谱法	144
9.11.1 测定原理	144
9.11.2 示波极谱法的特点	145
9.12 阳极溶出伏安法	146
习 题	146
第10章 原子吸收分光光度法	148
10.1 概述	148
10.2 基本原理	149
10.2.1 共振线和吸收线	149
10.2.2 原子吸收的测量方法	150
10.3 原子吸收分光光度计	152
10.3.1 光源——空心阴极灯	152
10.3.2 原子化系统	153
10.3.3 分光系统	154
10.3.4 检测系统	155
10.4 定量分析方法	155
10.4.1 标准加入法	155
10.4.2 内标法	155
10.5 原子吸收分光光度法中的干扰及其抑制	156
10.5.1 光谱干扰	156
10.5.2 分子吸收	156
10.5.3 电离干扰	156
10.5.4 物理干扰	157
10.5.5 化学干扰	157
10.6 分析方法和测定条件的选择	157
10.6.1 分析方法的选择	157

10.6.2 灵敏度	158
10.6.3 检出极限	159
10.6.4 测定条件的选择	159
习 题	160
第11章 定量分析的一般步骤	161
11.1 试样的采取和制备	161
11.1.1 试样的采集	161
11.1.2 试样的制备	161
11.2 试样的分解	162
11.2.1 溶解法	162
11.2.2 熔融法	163
11.2.3 半熔法(烧结法)	163
11.3 分析结果准确度的保证和评价	163
11.3.1 用标准物质进行平行测定	163
11.3.2 质量控制图	164
第12章 定量分析中常用的分离方法	165
12.1 沉淀分离法	165
12.1.1 无机沉淀剂分离法	165
12.1.2 有机沉淀剂沉淀分离法	166
12.1.3 共沉淀的分离和富集	167
12.2 溶剂萃取分离法	168
12.2.1 基本原理	168
12.2.2 基本参数	169
12.2.3 萃取体系的分类	170
12.3 离子交换分离法	171
12.3.1 离子交换树脂的结构和性能	171
12.3.2 离子交换树脂的分类	172
12.3.3 离子交换柱及离子交换分离操作	173
12.3.4 离子交换分离的应用示例	174
习 题	175
附 表	176
附表1 弱酸、弱碱在水中的离解常数	176
附表2 金属配合物的稳定常数	178
附表3 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	180
附表4 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值(即 pM_i 值)	181

附表 5	标准电极电位	182
附表 6	常用氧化还原体系的条件电极电位	186
附表 7	难溶化合物的溶度积	189
附表 8	常用的缓冲溶液	191
附表 9	化合物的相对分子质量	192
附表 10	国际相对原子质量表	196
习题答案		198
参考文献		201

第1章 绪 论

1.1 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有关理论的一门学科,是化学学科的一个重要分支。分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析是鉴定物质由哪些组分组成,定量分析则是回答各有关组分的相对含量是多少。在分析未知物时,首先要进行定性分析,但在日常工作中,待测组分常常是已知物,因此,大量的日常分析工作,多是进行定量分析。

我们处在物质世界中,不能设想,这个世界没有定量关系。分析化学就是帮助我们了解这种定量关系的一种重要手段。美国学者科尔索夫等说过:“科学实质上是定量关系的研究,当这种关系涉及物质的组成时,就必须引入定量分析。”在化学学科本身发展方面,分析化学起过重要作用。历史上一些基本定律如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现,原子分子论的创立,原子量的测定及元素周期律的建立等都与分析化学的贡献分不开。在现代化学的研究中,分析手段尤其不可缺少,而且要求越来越高。在其他科学领域,例如地质学、矿物学、冶金学、海洋学、天文、生物、医药、原子能以及农业科学等也都要用到分析化学。在国民经济建设中,分析化学的作用更加明显,常常把分析化学称为生产的“眼睛”。资源的勘探、原材料的选择和加工、生产过程的控制和管理、产品的质量检验、工业废物的监测等都离不开分析化学,技术革新和新工艺的探索也常以分析结果作为依据。在农业上,土壤普查、农作物营养诊断、农产品质量检验以及肥料、灌溉用水和农药等有关含量的测定都普遍应用分析化学。在尖端科学和国防建设中,如人造卫星、核武器生产以及原子能材料、半导体材料的分析也都需要分析化学。

分析化学是高等工科院校有关专业的一门重要的基础课,这无论是从生产科研的实际需要,还是从人才的知识结构方面来看都是必不可少的。学生通过学习,不仅要掌握分析化学的基本理论,而且更重要的是通过严格的实验训练,培养严谨的、实事求是的科学态度,树立准确的量的概念,熟练掌握有关科学实验的技能技巧和提高分析、解决问题的能力。

1.2 分析化学的分类

从分析方法方面分类,定量分析法可分为化学分析法和仪器分析法两类。

1.2.1 化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法,主要包括重量分析法和滴定分析法。

(1) 重量分析法:通过化学反应及一系列操作步骤使试样中待测组分转化为另一种纯净的、组成固定的单一的相(例如沉淀),然后通过天平称量并计算出该组分含量。这样的分析方法叫重量分析法。

(2) 滴定分析法:通过滴定管将已知浓度的溶液滴加到待测物溶液中与待测物发生反应。滴定剂的加入量正好是待测组分完成反应所必须的。根据滴定剂准确浓度和体积,换算出待测组分含量。这样的分析方法叫滴定分析法。

根据反应类型的不同, 滴定分析法又可细分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等。

滴定分析法一般用于高含量和中等含量组分的测定(一般在1%以上), 测定准确度较高。另外, 滴定分析法具有操作简便、快速等优点, 加之仪器设备简单、投资较少, 因此在生产、科研中应用普遍。当然, 重量分析法的准确度更高些, 常常作为一些元素测定的标准分析法, 但由于操作手续比较冗长, 且费时过多, 因而在实际生产中没有滴定分析法应用广泛。

1.2.2 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法都要求有特殊仪器, 所以称为仪器分析法。仪器分析法常用的有下列几类。

(1) 光学分析法: 它包括1) 吸光光度法(有比色法、可见及紫外吸光光度法和红外吸光光度法), 是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。2) 发射光谱分析法(有发射光谱法和火焰分光光度法), 是根据物质受到势能或电能激发后所发射的特征光谱来进行定性和定量分析的方法。3) 原子吸收光谱法, 是根据被测物质产生的原子蒸气对其特征谱线的吸收作用来进行分析的方法。4) 荧光分析法, 某些物质在紫外线照射下产生荧光, 根据荧光强度测定待测物含量的分析方法。

(2) 电化学分析法: 它包括1) 电重量分析法, 是待测组分借助电解作用, 以游离态或氧化物状态在已知质量的电极上析出, 通过称量求出含量的方法。2) 电容量分析法, 其原理与一般滴定分析法相同, 但滴定终点不是靠指示剂变色来确定, 而是借助溶液的电导、电流或电位的改变来确定的。根据确定终点的方法不同, 又称电导滴定、电流滴定或电位滴定。如果是采用测量电量的方法确定终点, 这种滴定称为库仑滴定。3) 电位分析法, 是在零电流情况下, 通过测定两极间的电位差从而确定被测物含量的分析方法。这类方法发展很快, 应用较广, 尤其是离子选择性电极的研制和应用, 为电位分析法开辟了更加广阔的前景。4) 极谱分析法, 通过对试液电解, 在极谱仪上得到电流-电压曲线, 从而确定待测组分及含量的分析方法。

(3) 色谱分析法: 这是一种分离、分析多组分混合物的分析方法, 具有灵敏、快速、高效和应用广泛等特点。

另外, 还有很多新发展起来的仪器分析方法, 如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等, 这里就不一一介绍了。

仪器分析法具有快速、灵敏、简便等优点, 特别适用于微量(0.01% ~ 1%)和痕量(<0.01%)组分的测定, 现代化生产中和日常工作中一些自动连续测定工作更是离不开仪器。当然, 仪器的价格一般较高, 尤其是精密仪器更是昂贵, 维护要求高、维修较困难等。这些都无法与化学分析法相比。另外, 在仪器测定前, 试样一般需要进行一系列预处理(如溶解、分离、富集等)。再有, 仪器在对未知物测定的同时, 常需要用已知的标准溶液进行比较, 而该标准溶液又需要用化学分析法测定。所以, 化学分析法和仪器分析法是联系密切、互为补充、不可偏废的, 并且前者是后者的基础。

1.3 分析化学的进展

分析化学是近四十年来发展最为迅速的学科之一。随着生产发展与科学进步, 分析化学越来越显示出它在科学技术和国民经济中的重要地位。在发达的工业化国家中, 分析化学已作为一门高科技渗透到各个部门。它们一方面对分析化学提出越来越高的要求, 同时也不断为分析

化学的发展提供新的理论、方法和手段。

对分析化学不仅在灵敏、准确、快速、简便和专一等方面提出更高的要求,而且要求分析化学提供更多、更复杂的信息。例如半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子的数目,尖端科学研究中一些超纯物质的微量杂质的测定,在材料科学、环境科学、生命科学领域中痕量组分的测定,地质普查、勘探工作中需要获得几百万、上千万个数据,不仅要求快速和自动化,而且要求发展遥测技术。另外,除了成分分析外,有时还要求提供有关组分的价态、状态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多信息。这些要求不胜枚举,也为分析化学的发展提供了机会。随着各种新理论、新技术不断向分析化学渗透,如近代物理、电子工业、真空技术、激光技术和电子计算机等应用于分析化学,使分析化学不但满足科学和生产日新月异的发展需要,而且大大发展了分析工作的水平。例如荧光分析、活化分析和电子光谱等大大提高了分析方法的灵敏度,激光技术应用在吸光光度分析、原子吸收分析和液相色谱分析等方面,不仅提高了灵敏度和分析效率,而且扩大了应用范围。另外,电子计算机应用于分析化学,提高了分析准确度、简化了分析步骤、扩大了应用范围。分析仪器与计算机联机,在生产中可对操作过程进行自动调节和控制,甚至出现分析仪器的智能化。总之,分析化学已进入一个空前发展的时期,所覆盖的学科范围越来越宽广。分析化学总的发展趋势是:更灵敏、更准确、更快捷、更专一、获得更多的化学信息。