

DINGLIANG HUAXUE FENXI

定量化学分析

(第三版)

许晓文 杨万龙 李一峻
陈朗星 夏 炎 沈含熙

编著

南开大学出版社

定量化学分析

(第三版)

许晓文 杨万龙 李一峻

编著

陈朗星 夏炎 沈含熙

南开大学出版社

天津

图书在版编目(CIP)数据

定量化学分析 / 许晓文等编著. —3 版. —天津:
南开大学出版社, 2016.4 (2016.7 重印)
ISBN 978-7-310-05079-6

I. ①定… II. ①许… III. ①定量分析—高等学校—
教材 IV. ①O655

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 057944 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人:孙克强

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542 邮购部电话:(022)23502200

*

天津午阳印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2016 年 4 月第 3 版 2016 年 7 月第 2 次印刷

260×185 毫米 16 开本 21.75 印张 520 千字

定价:43.00 元

如遇图书印装质量问题,请与本社营销部联系调换,电话:(022)23507125

内 容 提 要

全书共分 11 章,包括:绪论、定量分析概论、误差与数据处理、酸碱平衡及酸碱滴定法、络合平衡及络合滴定法、氧化还原平衡及氧化还原滴定法、沉淀溶解平衡及沉淀滴定法、重量分析法、比色和分光光度法、分析样品前处理及分离技术、分析化学前沿及其发展趋势。书后还附有常用分析化学数据表。

本书的特点是:概念准确、清楚,推理严谨、简练,内容丰富,在文字和内容安排上便于学生自学。为了提高学生分析问题和解决问题的能力,并且做到理论联系实际,每章末附有思考题和习题两个部分。思考题着重基本概念的运用,以提高推理判断的能力;习题部分是在重点掌握基本理论的基础上,进行综合性的解题运算。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学、应用化学、材料化学、药学、生物学、环境科学等各专业分析化学基础课教材,也可供其他专业师生以及分析测试工作者和自学者的参考书。

编 者

2016 年 1 月

第三版前言

本书自2004年第二版发行以来,已在教学中使用了10年时间,收到了很好的效果。使用者普遍反映:本书概念准确、清楚,推理严谨、简练,内容丰富,在文字叙述和内容安排上,便于自学。但是,随着时间的推移,分析化学教学方面发生了许多变化,为了适应教学改革新形势的需要,结合我们的教学经验、分析化学的教学要求以及使用者在使用本教材中提出的宝贵意见和建议,参照国内外其他有关教科书的内容,对本书第二版的内容进行了全面修订。

修订后的教材内容简明扼要,重点突出,理论联系实际,符合分析化学的教学要求,充分体现学科的新发展和教学改革的新成果。

本书第三版在内容上作了如下修订:

1. 重新编写了“绪论”、“定量分析概论”、“分析样品前处理及分离技术”、“分析化学前沿及其发展趋势”四章内容。
2. 在第三章“误差及数据处理”中新增加了“不确定度”的内容。
3. 重新编写了“非水滴定”,并将此内容并入第四章“酸碱平衡及酸碱滴定法”中。
4. 全书统一将化学计量点的缩写由“eq”改为“sp”,并将电极电位的符号由“ φ ”改为“E”。
5. 各章不同程度地增加了一些新的内容。

本书第三版由南开大学化学学院杨万龙教授、李一峻教授、陈朗星教授、夏炎副教授四位老师共同修订和编写完成。杨万龙重新编写第一章、第二章,修订第四章(重新编写“非水滴定”)、第九章。李一峻修订和编写第三章(新增加了“不确定度”)、第六章。陈朗星修订第七章、第八章,重新编写第十一章“分析化学前沿及其发展趋势”。夏炎修订第五章,重新编写第十章“分析样品前处理及分离技术”。全书最后由四位老师共同校对,杨万龙教授整理定稿。

本书第三版在修订过程中,南开大学出版社李冰老师和谢芳周老师负责本书稿的编辑加工,付出了繁重的劳动,同时还得到了南开大学出版社其他老师的帮助,他们的奉献精神以及认真负责的工作态度令人钦佩,在此一并表示衷心的感谢。

限于我们的水平,修订后的第三版教材仍会存在缺点和错误,欢迎读者提出批评和建议,我们将不胜感谢。我们的邮箱是:nkywl@nankai.edu.cn。

编者

2016年1月于南开园

第二版前言

本书自 1996 年第一版发行以来,已在教学中使用了 8 年时间,收到了很好的效果。使用者普遍反映:本书概念准确、清楚,推理严谨、简练,内容丰富,在文字叙述和内容安排上,便于学生自学。但是,随着时间的推移,分析化学教学方面发生了许多变化,为了适应教学改革新形势的需要,我们结合自己的教学经验,对本书第一版进行了修订。

本书第一版由于编写时间短促,存在一些错误,此次修订首先改正了原书中的错误,其次是精简了部分章节,压缩了内容,并对一些章节的内容做了适当的增补,重新编写了个别章节。第二版中删去了第一版的第五章、第十一章内容,同时根据我们的教学经验及参照其他有关教科书的内容,重新编写了“误差及数据处理”一章。

本书第二版由南开大学化学学院杨万龙和李一峻两位老师修订。杨万龙修订第一、二、四、五、七、九、十一章,李一峻修订第三、六、八、十、十二章。

限于我们的水平,第二版中如有不妥之处,欢迎读者提出批评和建议,我们将不胜感谢。

作 者

2004 年 11 月

第一版前言

在编写本书时,参照了国家教委教学委员会 1992 年提出的“高等学校化学专业本科基本培养规格”及对“定量化学分析课程的内容和要求”,汲取了作者十几年的教学经验,并考虑到培养跨世纪人才的需要,力争使本书具有适当的深度、广度和新鲜度。又由于这是一本分析化学基础课教材,必须处理好传统与现代、基础与提高、理论与实践、讲授与自学的关系。

本书在内容的选编上有以下特点:

1. 概念准确、清楚;推理严谨、简练。
2. 适当精简了溶液平衡的繁琐计算,注重教授处理多种共存平衡的正确方法,以提高学生分析和解决具体问题的能力。
3. 按照“分析的一般过程”,将采样和试样制备放在各分析方法之前;适当增加各分析方法的应用实例及分离等方面的内容,尽量地反映该课程的实践性。
4. 适度地增加了数据统计处理的有关内容,为学生进入更高层次的学习打好基础。
5. 增设了“分析化学前沿及其发展趋势”一章,以展现分析化学的新貌并展望未来。为处理“经典与现代”关系作一初步尝试。
6. 全书使用法定计量单位,对某些有关的传统定义和数学表达式作了必要的变动。
7. 在文字叙述和内容安排上,力求便于学生自学,便于内容取舍,以适应不同教学计划的需要。

本书可作为综合性大学或师范院校化学系或生物系各专业分析化学基础课教材或教学参考书。

参加本书编写的有许晓文(第二、三、六~九、十一章)、杨万龙(第四、五、十章),两位作者对第二至十一章书稿共同进行了反复研究和修改,最后由许晓文整理定稿;沈含熙教授曾多次指导并参与编写大纲的讨论,撰写了“绪论”(第一章)和“分析化学前沿及其发展趋势”(第十二章)。

天津师范大学胡贻文老师及本校马光正老师对第二~十一章、张贵珠老师对第十章的初稿进行了审阅,提出了宝贵意见;姜萍老师曾参加过编写大纲的讨论。另外,在编写过程中还得到了分析化学教研室许多老师的帮助、支持和鼓励,并由南开大学教务处教材委员会资助出版。在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,编写时间短促,书中会有不少缺点和错误,欢迎读者批评指正。

编 者

1996 年 2 月

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1
1.1.1 分析化学的定义	1
1.1.2 分析化学的任务	1
1.1.3 分析化学的作用	1
1.2 分析化学的特点和分析方法的分类	3
1.2.1 分析化学的特点	3
1.2.2 分析方法的分类	3
1.3 分析化学发展简史与发展趋势	4
1.4 学习分析化学课程的方法	5
第二章 定量分析概论	6
2.1 定量分析概述	6
2.1.1 定量分析的一般过程	6
2.1.2 定量分析中的重要物理量及其单位	10
2.1.3 定量分析结果的表示	11
2.2 滴定分析概述	12
2.2.1 滴定分析的一般过程和特点	12
2.2.2 滴定分析法的分类及对滴定反应的要求	12
2.2.3 滴定方式	13
2.2.4 基准物质和标准溶液	14
2.2.5 滴定分析结果的计算	17
2.2.6 实验室常用试剂	19
思考题	20
习 题	20
第三章 误差与数据处理	22
3.1 基本概念	22
3.1.1 误 差	22
3.1.2 误差的分类	23

3.1.3	总体和样本	24
3.1.4	准确度和精密度	25
3.1.5	精密度的表示方法	26
3.2	有效数字及运算规则	28
3.2.1	有效数字	28
3.2.2	有效数字的计位规则	28
3.2.3	有效数字的修约规则	29
3.2.4	有效数字的运算规则	29
3.2.5	正确记录实验数据和表示分析结果	30
3.3	随机误差的统计规律	30
3.3.1	正态分布	30
3.3.2	标准正态分布	32
3.3.3	正态分布概率积分表	32
3.4	误差的传递	34
3.4.1	系统误差的传递	34
3.4.2	随机误差的传递	35
3.5	少量数据的统计处理	37
3.5.1	平均值的标准偏差	37
3.5.2	t 分布曲线	38
3.5.3	置信区间和平均值的置信区间	39
3.6	显著性检验	40
3.6.1	F 检验法	41
3.6.2	t 检验法	43
3.7	可疑值的取舍	44
3.7.1	$4\bar{d}$ 法	45
3.7.2	Q 检验法	45
3.7.3	Grubbs 法	45
3.8	提高分析结果准确度的方法	46
3.8.1	选择合适的分析方法	46
3.8.2	减小测量的相对误差	47
3.8.3	减小随机误差	47
3.8.4	检查和消除系统误差	47
3.9	不确定度	48
3.9.1	不确定度的定义	48
3.9.2	不确定度评定的基本方法	49

3.9.3 不确定度的传递	51
思考题	55
习 题	55
 第四章 酸碱平衡及酸碱滴定法	58
4.1 水溶液中的酸碱平衡	58
4.1.1 活度和活度系数	58
4.1.2 活度常数、浓度常数及混合常数	59
4.1.3 酸碱质子理论和共轭酸碱对	61
4.1.4 酸碱反应	62
4.1.5 水的质子自递反应	62
4.1.6 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间的关系	63
4.2 弱酸(碱)溶液中各型体的分布	64
4.2.1 分析浓度、平衡浓度和酸度、碱度	64
4.2.2 酸碱溶液中各型体的分布	65
4.3 酸碱平衡体系中的三个等衡式	68
4.3.1 物料平衡式	68
4.3.2 电荷平衡式	68
4.3.3 质子平衡式	69
4.4 酸碱溶液中 pH 值的计算	70
4.4.1 强酸强碱溶液	70
4.4.2 一元弱酸(碱)溶液	71
4.4.3 多元酸碱溶液	73
4.4.4 两性物质溶液	75
4.4.5 弱酸和强酸的混合溶液	78
4.4.6 两弱酸混合液($HA+HB$)	78
4.5 酸碱缓冲溶液	79
4.5.1 缓冲溶液类型	79
4.5.2 缓冲溶液 pH 值的计算	80
4.5.3 缓冲容量和缓冲范围	82
4.5.4 缓冲溶液的选择	84
4.6 酸碱指示剂	85
4.6.1 酸碱指示剂的作用原理	85
4.6.2 指示剂的变色点和变色范围	85
4.6.3 影响指示剂变色范围的因素	87

4.6.4 混合指示剂	89
4.7 酸碱滴定法的基本原理	90
4.7.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	90
4.7.2 强碱滴定一元弱酸	94
4.7.3 强酸滴定一元弱碱	97
4.7.4 多元酸和混合酸的滴定	98
4.7.5 多元碱的滴定	101
4.7.6 酸碱滴定中 CO_2 的影响	102
4.8 终点误差	104
4.8.1 强酸(或强碱)的滴定	104
4.8.2 一元弱酸(碱)的滴定	105
4.8.3 多元酸的滴定	106
4.9 酸碱滴定法的应用	108
4.9.1 混合碱的分析	108
4.9.2 铵盐中氮的测定	111
4.9.3 磷的测定	112
4.9.4 硅的测定	112
4.9.5 不能直接滴定的弱酸(碱)及中性盐的测定	113
4.10 非水酸碱滴定法	113
4.10.1 概 述	113
4.10.2 非水滴定的原理	114
4.10.3 非水滴定的溶剂	114
4.10.4 非水滴定条件的选择	116
4.10.5 滴定终点的确定	117
思考题	117
习 题	119
第五章 络合平衡及络合滴定法	122
5.1 络合滴定中常用络合剂	122
5.1.1 重要氨羧络合剂介绍	122
5.1.2 EDTA 在水溶液中的离解平衡	124
5.1.3 金属-EDTA 络合物的分析特性	125
5.2 络合平衡	126
5.2.1 络合物的形成常数和累积形成常数	126
5.2.2 各级络合物的分布	128

5.2.3 副反应和副反应系数	129
5.2.4 条件形成常数	135
5.3 络合滴定基本原理	136
5.3.1 滴定曲线	136
5.3.2 金属指示剂	140
5.3.3 终点误差和准确滴定的判断	144
5.3.4 络合滴定酸度的控制和选择	150
5.4 混合离子的滴定	153
5.4.1 M 和 N 共存时 K'_{MY} 与 pH 的关系	153
5.4.2 控制酸度分步滴定	154
5.4.3 选用适当的络合剂实现分步滴定	157
5.4.4 利用掩蔽和解蔽剂进行滴定	157
5.5 络合滴定中的掩蔽和解蔽作用	158
5.5.1 掩蔽作用	158
5.5.2 解蔽作用	161
5.6 络合滴定方式	163
5.6.1 直接滴定法	163
5.6.2 返滴定法	163
5.6.3 置换滴定法	164
5.6.4 间接滴定法	165
5.6.5 EDTA 滴定混合离子试液示例	165
5.7 EDTA 标准溶液的配制和标定	166
思考题	166
习 题	167
 第六章 氧化还原平衡及氧化还原滴定法	 169
6.1 氧化还原平衡	169
6.1.1 能斯特方程	169
6.1.2 条件电位及其影响因素	170
6.1.3 氧化还原反应的完全程度	175
6.1.4 化学计量点电位的计算	176
6.2 控制氧化还原滴定反应速度的常见方法	178
6.2.1 增加反应物浓度	178
6.2.2 提高反应温度	179
6.2.3 利用催化或自催化作用	179

6.2.4 防止诱导反应	179
6.3 氧化还原滴定基本原理	180
6.3.1 滴定曲线	180
6.3.2 氧化还原滴定中的指示剂	183
6.3.3 终点误差	184
6.4 氧化还原预处理	185
6.4.1 氧化还原预处理的重要性	185
6.4.2 预氧化还原反应的必备条件	185
6.4.3 常用的预氧化剂和预还原剂	186
6.5 几种重要的氧化还原滴定方法	187
6.5.1 高锰酸钾法	187
6.5.2 重铬酸钾法	189
6.5.3 碘量法	190
6.5.4 其他氧化还原滴定方法	194
6.6 氧化还原滴定结果的计算示例	195
思考题	198
习 题	199
第七章 沉淀溶解平衡及沉淀滴定法	201
7.1 沉淀溶解平衡	201
7.1.1 固有溶解度和溶解度	201
7.1.2 活度积、溶度积和条件溶度积	201
7.1.3 影响沉淀溶解度的因素及溶解度计算	203
7.2 沉淀滴定法	209
7.2.1 滴定曲线	210
7.2.2 莫尔法	211
7.2.3 佛尔哈德法	212
7.2.4 法扬司法	214
思考题	215
习 题	216
第八章 重量分析法	218
8.1 概 述	218
8.1.1 重量分析法分类及特点	218
8.1.2 沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	219

8.1.3 沉淀重量法分析结果的计算	219
8.2 沉淀的形成	220
8.2.1 沉淀的类型	220
8.2.2 沉淀形成的一般过程	220
8.2.3 影响沉淀颗粒大小的因素	221
8.3 影响沉淀纯度的因素	223
8.3.1 共沉淀	223
8.3.2 后沉淀	226
8.4 沉淀条件的选择	227
8.4.1 晶型沉淀的沉淀条件	227
8.4.2 无定形沉淀的沉淀条件	227
8.4.3 均匀沉淀法	228
8.5 沉淀的洗涤、烘干和灼烧	229
8.5.1 沉淀的洗涤	229
8.5.2 沉淀的烘干和灼烧	230
8.6 有机沉淀剂	231
8.6.1 有机沉淀剂的特点	231
8.6.2 有机沉淀剂的“加重效应”	231
8.6.3 有机沉淀剂的分类及其应用示例	232
思考题	233
习 题	234
第九章 比色法和分光光度法	235
9.1 概 述	235
9.1.1 前 言	235
9.1.2 光度分析法的特点	235
9.2 物质对光的选择性吸收	235
9.2.1 光的二象性	235
9.2.2 物质的颜色和对光的选择性吸收	236
9.3 光吸收的基本定律	238
9.3.1 朗伯—比耳定律	238
9.3.2 摩尔吸光系数、吸光系数和百分吸光系数	241
9.3.3 吸光度的加和性	242
9.3.4 对朗伯—比耳定律的偏离	242
9.4 比色法和分光光度法及其仪器	244

9.4.1	目视比色法	244
9.4.2	光电比色法和分光光度法	244
9.4.3	光度分析仪器的基本部件	245
9.4.4	典型仪器介绍	247
9.5	显色反应和显色条件的选择	248
9.5.1	对显色反应的要求	248
9.5.2	显色反应灵敏度	248
9.5.3	显色反应类型	249
9.5.4	常见显色剂介绍	250
9.5.5	显色条件的选择	251
9.6	光度法测量误差及其消除	253
9.6.1	化学因素引起的误差	253
9.6.2	仪器的测量误差	254
9.6.3	干扰物质影响的消除和测量条件的选择	255
9.7	分光光度法的定量分析方法	257
9.7.1	单组分的定量方法	257
9.7.2	多组分的定量方法	258
9.8	分光光度法的应用	260
9.8.1	示差分光光度法	260
9.8.2	弱酸(或弱碱)离解常数的测定	261
9.8.3	络合物组成的测定	263
9.9	分光光度法中的线性回归	264
9.9.1	一元线性回归分析与最小二乘法原理	264
9.9.2	回归分析的计算方法及计算实例	265
9.9.3	相关系数与 γ 检验法	267
思考题		269
习 题		270
第十章	分析样品前处理及分离技术	272
10.1	概 述	272
10.1.1	样品前处理的重要性	272
10.1.2	回收率	273
10.1.3	样品前处理技术分类	273
10.2	沉淀分离法和共沉淀分离法	273
10.2.1	沉淀分离法	273

10.2.2 共沉淀分离与痕量组分富集	273
10.3 离子交换分离法	275
10.3.1 离子交换树脂介绍	275
10.3.2 离子交换树脂的亲合力	276
10.3.3 离子交换分离过程及操作	276
10.4 液-液萃取分离法	278
10.4.1 液-液萃取的一些基本概念和基本参数	278
10.4.2 液-液萃取的一般类型	280
10.5 固相萃取和固相微萃取	280
10.5.1 固相萃取	280
10.5.2 固相微萃取	280
10.6 微波辅助萃取	281
10.7 超临界流体萃取	282
10.8 加速溶剂萃取	283
10.9 几种样品前处理技术在实际样品中的应用	284
10.9.1 微波辅助提取技术在中药有效成分提取中的应用	284
10.9.2 固相微萃取-气相色谱法测定葡萄酒的风味组分	284
思考题	284
习 题	284
 第十一章 分析化学前沿及其发展趋势	 286
11.1 分析化学的现状	286
11.2 光谱分析	286
11.2.1 原子光谱分析	286
11.2.2 分子光谱分析	287
11.3 电化学分析	288
11.4 色谱分析	289
11.5 质谱分析	290
11.6 核磁共振波谱分析	290
11.7 化学计量学	290
11.8 表面分析与微区分析	291
11.9 生命分析化学	291
11.10 环境分析化学	292
11.11 其他分析方法(免疫分析、成像分析、微-纳尺度分析)	292
11.12 分析化学的未来与展望	293

附 录	294
附表 1 离子的 $\bar{a}$ 值(离子大小参数)	294
附表 2 水溶液中的离子活度系数(25℃)	295
附表 3 弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数(25℃)	296
附表 4 络合物形成常数	300
附表 5 络合剂的 $\lg\alpha_{L(H)}$	306
附表 6 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	307
附表 7 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值和金属指示剂变色点 pM_t 值	308
附表 8 标准电极电位(18~25℃)	310
附表 9 一些氧化还原电对的条件电位	314
附表 10 难溶化合物的溶度积(25℃)	316
附表 11 常用化合物的摩尔质量	319
附表 12 相对原子质量表(1991)	324
主要参考资料	328