



普通高等教育“十三五”规划教材

分析化学

邵利民 编著



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

分析化学

邵利民 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书的主要内容包括酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡体系的定量计算,以及相应滴定分析方法。不同于经典的分析化学教材,本书采用“去公式化”解析策略,注重化学平衡体系的分析和算式的推导,数值计算和方程求解则通过软件完成。相关软件的 Matlab 代码附于书后。本书还介绍了常见数理统计方法及其在分析化学中的应用,特别强调方法的正确使用和结果的合理阐释。本书包含了数量众多、难度不同的例题,并且给出解题思路和分析过程。每章最后包括习题并附有答案。

本书可作为高等理工类学校化学化工类相关专业本科生的分析化学教材,也可供从事分析化学工作的科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 邵利民编著. —北京: 科学出版社, 2016

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-048761-2

I. ①分… II. ①邵… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 131737 号

责任编辑: 陈雅娴 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张: 14 1/4

字数: 362 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

本书是分析化学经典课程体系的改革成果。

分析化学作为“四大化学”之一，是国内外高校化学专业的基础课程。经过长期发展，分析化学课程已经形成了成熟且稳定的经典体系，强调计算的可实现性。在计算工具欠发达的年代，前辈研究者们精心推导了各种近似计算公式，这些公式运算简单，复杂度一般不会超过平方/开方、指数/对数。只要记住公式及其适用条件，借助简单计算工具和数学用表就能够解决问题，甚至是一些稍复杂的难题。因此，“公式化”的经典课程体系得到了广泛认可，时至今日，国内绝大多数分析化学教材仍然采用这种课程体系。

现代计算机技术高度发展，发达的硬件和丰富的软件可以高效地解决分析化学中的计算问题。当数值运算不再困难时，经典课程体系的优点便失去了基础，不足则迅速显现，具体表现在三个方面：一是大量公式及其适用条件需要记忆，导致了学习兴趣的减退；二是诸多公式将学习焦点集中在问题的求解层面而非分析层面，套用公式解题尽管方便，却降低了主动思考的必要性，不利于培养创新型人才；三是难以解决某些复杂化学平衡问题，因为无公式可用。因此，经典课程体系的改革势在必行。

一些教改研究者显然意识到了过量的计算公式对分析化学课程的负面影响，于是在修订教材时删除了一些烦琐公式。然而，删除烦琐公式就意味着移除了它们所解决的复杂化学平衡问题，而这些问题正是分析化学的重要内容，不仅不能从教材中移除，反而应该加以强调。

作者通过长期教学实践和研究，建立了分析化学新课程体系。新体系的核心思想是：从基本定量关系(物料平衡和电荷平衡)入手，完成对化学平衡的分析和算式的推导，数值计算和方程求解则通过软件完成。新课程体系的特点如下：

(1)新课程体系不再包含经典体系中的大量导出公式，是“去公式化”的课程体系，因此在很大程度上减轻了机械记忆的负担。为了节约解题时间，作者设计了一个界面友好的代数方程求解软件(源代码见附录4)。同时为了兼顾效率，书中保留了少量适用范围较广的传统公式，如简单酸碱平衡体系 $[H^+]$ 估算公式，计算EDTA配位滴定终点误差的林邦公式，以及氧化还原滴定中化学计量点电势的计算公式等。

(2)新课程体系为解决复杂化学平衡问题提供了统一的思路 and 模式。例如，建立了酸碱平衡体系 $[H^+]$ 的通用计算策略、终点误差的通用计算策略，以及高精度滴定曲线的通用绘制策略。对于部分例题，补充了经典解法，以作为参考和对比。不难发现，一些传统的解题技巧已变成更广泛背景下的特例。

(3)新课程体系解决了一些传统方法无能为力的复杂化学问题；澄清了一些似是而非的结论，如混合酸的准确滴定判别；剖析了一些近似解法存在的问题，如复杂配位平衡体系的计算、碘量法的终点误差计算、 MnS 沉淀的溶解度计算等。

大学分析化学的另一个重要组成部分是数理统计方法及其应用。本书对这部分内容的编排

也有别于传统教材:较为系统地介绍常用数理统计方法的基本原理,而不是只停留在应用层面。数理统计的特点是计算简单,原理和概念相对难懂。然而,只有理解原理,才能实现对方法的正确应用,以及对结果的合理阐释。“知其然”固然有用,“知其所以然”更加重要。

对本书的一些内容安排说明如下:

(1)本书没有包括传统教材中的吸光光度法,是出于两点考虑:一是吸光光度法属于分子光谱分析,在高年级的仪器分析课程中,学生将系统学习这部分知识;二是在使用传统教材的实际教学中,由于课时限制,对这部分内容最多只是简单介绍。

(2)本书包含较多例题,以帮助读者更好地理解 and 掌握新课程体系。例题解答过程较为详细,目的是呈现出解题思路和分析过程,吸引读者主动思考,而不是被动地接受答案。对于一些复杂题目,解题之后主动设疑,深入探讨。例题标注了难度,学习重点不同的读者可以根据实际情况进行选择。

(3)对于某些例题,求解时的中间结果多保留了2位有效数字,以减小数值计算中截断误差的累积。如果在计算机上编程求解,建议通过变量保留所有中间结果,不要人为截断。书中习题给出了参考答案,计算所需要的常数均取自本书附录。如果使用的常数不同,结果可能略有差异。

(4)本书涉及一些数学、统计学以及计算机知识。在不影响整体结构的前提下,将这些知识与定量化学分析知识做了分隔,或将其独立成节(如第2章2.3节),或以附录形式给出(附录1~附录5)。对于实用性知识,如计算步骤,进行了归纳总结,以信息栏的形式给出。

在本书的撰写过程中,作者参考了很多知名教材和专著,得到了许多珍贵的信息。前辈们以简单的计算工具创建并完善了分析化学经典课程体系,令后学钦佩不已,这里谨致以崇高敬意和由衷感谢。本书得到国家自然科学基金、安徽省重大教学改革研究项目以及中国科学技术大学教学研究项目的支持,在这里一并表示谢意。感谢我曾经教授过的中国科学技术大学本科学生,在分析化学的学习中,他们提出过很多建设性的意见,为提高本书的质量起到了重要作用。

本书从构思到成型,已历五载,增删数次。作者努力做到概念准确、表述清晰,避免文字障碍。尽管如此,书中疏漏和不足在所难免,恳请读者不吝赐教: lshao@ustc.edu.cn。

作 者

2016年3月

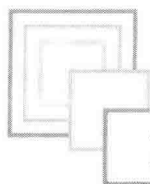
目 录

| | |
|--------------------------|----|
| 前言 | |
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 分析化学概述 | 1 |
| 1.1.1 分析化学及其作用 | 1 |
| 1.1.2 分析化学分类 | 1 |
| 1.1.3 分析化学简史 | 3 |
| 1.2 滴定分析法 | 4 |
| 1.2.1 滴定分析简史 | 4 |
| 1.2.2 滴定分析的基础概念 | 5 |
| 1.2.3 容量分析仪器 | 12 |
| 1.2.4 滴定方式 | 12 |
| 习题 | 13 |
| 第 2 章 分析化学中的误差和统计学处理 | 14 |
| 2.1 分析化学中的误差 | 14 |
| 2.2 实验数据中的误差传递 | 16 |
| 2.2.1 系统误差传递 | 17 |
| 2.2.2 随机误差传递 | 18 |
| 2.3 数理统计基础知识 | 18 |
| 2.3.1 在误差分析中应用数理统计方法的必要性 | 19 |
| 2.3.2 随机变量及其分布 | 19 |
| 2.3.3 显著性检验 | 29 |
| 2.3.4 传统的统计数值表 | 35 |
| 2.4 数理统计方法在误差分析中的具体应用 | 36 |
| 2.4.1 检测限和定量限 | 36 |
| 2.4.2 分析结果精密度的检验 | 37 |
| 2.4.3 两组数据精密度的比较 | 39 |
| 2.4.4 置信区间 | 41 |
| 2.4.5 平均值与参考值的比较 | 42 |
| 2.4.6 两个平均值的比较 | 44 |
| 2.4.7 两组配对数据的比较 | 45 |
| 习题 | 46 |
| 第 3 章 酸碱滴定 | 49 |
| 3.1 酸碱平衡体系 | 49 |

| | | |
|-------|----------------------|----|
| 3.1.1 | 酸碱平衡体系的定量性质 | 49 |
| 3.1.2 | 酸碱平衡体系 $[H^+]$ 的计算策略 | 53 |
| 3.1.3 | 酸碱平衡体系 $[H^+]$ 的计算示例 | 54 |
| 3.2 | 缓冲溶液 | 59 |
| 3.2.1 | 缓冲作用 | 60 |
| 3.2.2 | 缓冲溶液的相关计算 | 62 |
| 3.2.3 | 缓冲溶液的配制 | 63 |
| 3.2.4 | 缓冲容量 | 64 |
| 3.3 | 酸碱滴定曲线 | 65 |
| 3.3.1 | 绘制酸碱滴定曲线 | 65 |
| 3.3.2 | 滴定曲线特征与体系酸碱性质的关系 | 66 |
| 3.3.3 | $V-[H^+]$ 曲线 | 68 |
| 3.3.4 | 滴定突跃及其影响因素 | 68 |
| 3.4 | 酸碱滴定的终点误差 | 69 |
| 3.4.1 | 酸碱指示剂 | 69 |
| 3.4.2 | 酸碱滴定的终点误差计算 | 71 |
| 3.5 | 准确滴定判别 | 74 |
| 3.5.1 | 一元酸的准确滴定判别 | 75 |
| 3.5.2 | 多元酸的准确滴定判别 | 76 |
| 3.5.3 | 混合酸的准确滴定判别 | 79 |
| 3.6 | 滴定曲线用于终点误差计算和准确滴定判别 | 81 |
| 3.6.1 | 计算终点误差 | 81 |
| 3.6.2 | 多元酸的准确滴定判别 | 81 |
| 3.6.3 | 混合酸的准确滴定判别 | 83 |
| 3.7 | 常见酸碱滴定法 | 84 |
| 3.7.1 | 烧碱的测定 | 84 |
| 3.7.2 | 纯碱的测定 | 84 |
| 3.7.3 | 硅的测定 | 85 |
| 3.7.4 | 磷的测定 | 85 |
| 3.7.5 | 铵盐的测定 | 85 |
| 3.7.6 | 凯氏定氮法 | 86 |
| 3.7.7 | 醛酮的测定 | 86 |
| | 习题 | 86 |
| | 第4章 配位滴定 | 89 |
| 4.1 | 配位平衡体系 | 90 |
| 4.1.1 | 配位平衡体系的定量性质 | 90 |
| 4.1.2 | 配位平衡体系定量计算的要点 | 95 |

| | |
|-------------------------|------------|
| 4.2 配位滴定曲线 | 99 |
| 4.2.1 绘制配位滴定曲线 | 99 |
| 4.2.2 $[M']_{sp}$ 的计算 | 100 |
| 4.2.3 滴定突跃及其影响因素 | 101 |
| 4.3 配位滴定的终点误差 | 102 |
| 4.3.1 金属指示剂 | 103 |
| 4.3.2 配位滴定的终点误差计算 | 105 |
| 4.3.3 计算配位滴定终点误差的林邦公式 | 108 |
| 4.4 准确滴定判别 | 111 |
| 4.4.1 酸度的影响和酸度允许范围 | 111 |
| 4.4.2 混合离子的选择性滴定 | 113 |
| 4.4.3 掩蔽 | 114 |
| 4.5 滴定曲线用于终点误差计算和准确滴定判别 | 116 |
| 4.6 常见配位滴定法 | 118 |
| 4.6.1 多数金属离子的直接测定 | 118 |
| 4.6.2 返滴定法测铝 | 118 |
| 4.6.3 置换滴定法测银 | 119 |
| 4.6.4 置换滴定法测锡 | 119 |
| 习题 | 119 |
| 第5章 氧化还原滴定 | 122 |
| 5.1 氧化还原平衡体系 | 122 |
| 5.1.1 氧化还原平衡体系的定量性质 | 122 |
| 5.1.2 氧化还原平衡体系定量计算的要点 | 126 |
| 5.2 氧化还原滴定曲线 | 130 |
| 5.2.1 绘制氧化还原滴定曲线 | 130 |
| 5.2.2 化学计量点电势的计算 | 131 |
| 5.2.3 滴定突跃及其影响因素 | 133 |
| 5.3 氧化还原滴定的终点误差 | 134 |
| 5.3.1 氧化还原指示剂 | 134 |
| 5.3.2 氧化还原滴定的终点误差计算 | 135 |
| 5.4 滴定曲线用于终点误差计算 | 139 |
| 5.5 氧化还原滴定分析中的预处理 | 141 |
| 5.6 常见氧化还原滴定法 | 143 |
| 5.6.1 高锰酸钾法 | 143 |
| 5.6.2 重铬酸钾法 | 144 |
| 5.6.3 碘量法 | 145 |
| 5.6.4 溴酸钾法 | 148 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| 5.6.5 铈量法 | 149 |
| 习题 | 149 |
| 第 6 章 重量分析和沉淀滴定 | 152 |
| 6.1 沉淀平衡体系 | 152 |
| 6.1.1 沉淀平衡体系的定量性质 | 152 |
| 6.1.2 沉淀平衡体系定量计算的要点 | 154 |
| 6.1.3 沉淀溶解度主要影响因素的定量分析 | 154 |
| 6.1.4 沉淀溶解度的其他影响因素 | 166 |
| 6.2 沉淀的形成 | 167 |
| 6.2.1 沉淀的类型 | 167 |
| 6.2.2 沉淀的形成过程 | 167 |
| 6.2.3 沉淀的污染 | 168 |
| 6.2.4 沉淀条件的选择 | 169 |
| 6.2.5 均相沉淀法 | 169 |
| 6.3 有机沉淀剂 | 170 |
| 6.3.1 形成螯合物的有机沉淀剂 | 170 |
| 6.3.2 形成离子缔合物的有机沉淀剂 | 171 |
| 6.4 沉淀滴定法 | 172 |
| 6.4.1 沉淀滴定曲线 | 172 |
| 6.4.2 滴定突跃及其影响因素 | 173 |
| 6.4.3 沉淀滴定的终点误差 | 174 |
| 6.5 常见沉淀滴定法 | 176 |
| 6.5.1 莫尔法 | 176 |
| 6.5.2 福尔哈德法 | 177 |
| 6.5.3 法扬斯法 | 177 |
| 6.5.4 其他沉淀滴定 | 178 |
| 习题 | 179 |
| 参考文献 | 181 |
| 附录 | 182 |
| 附录 1 一些数理统计的 Matlab 程序 | 182 |
| 附录 2 关于假设检验的解释 | 183 |
| 附录 3 酸碱平衡体系中质子平衡可以通过物料平衡和电荷平衡导出的证明 | 185 |
| 附录 4 复杂代数方程的高效求解方案 | 185 |
| 附录 5 绘制滴定曲线的 Matlab 程序 | 192 |
| 附录 6 物质的物理性质和物理化学性质常数表 | 195 |



第1章 绪论

1.1 分析化学概述

1.1.1 分析化学及其作用

分析化学是一门建立或者应用各种理论、方法和技术,以获取物质组成信息的科学。分析化学基于物质之间的化学反应或者物质的物理化学性质,借助特定仪器,确定物质“是什么”或者“有多少”。分析化学应用数学和统计学方法进行数据处理,以提高分析方法以及结果阐释的可靠性。

分析化学在科学研究和生产生活中发挥着重要作用,与环境、材料、能源、生命、医药等诸多学科领域紧密联系,共同发展。一方面,分析化学为这些领域的研究提供信息支持;另一方面,这些领域中出现的新问题为分析化学带来挑战和机遇,丰富和发展了分析化学。分析化学在生产生活中得到了广泛应用;在化工、食品、商业、医疗卫生、公共安全等社会各行业中,根据具体问题的特点以及在分析速度、灵敏度和准确度方面的要求,分析化学为之提供具有针对性的解决方案或者检测标准。

分析化学在高等教育中发挥着重要作用。分析化学的理论和实验方法是化学学科的重要组成部分,是化学、应用化学、材料科学、环境科学、生物科学、医药学等诸多理工类专业的基础课程之一。通过分析化学的学习,学生不仅可以掌握相关系统知识,而且能够培养严谨的态度,训练缜密的思维,提高复杂问题的分析和解决问题的能力。

1.1.2 分析化学分类

分析化学在许多领域得到了广泛的应用。在不同的应用领域,根据不同的分类标准,分析化学可以划分为不同类别。下面介绍几种分类方法以及各自的特点。

1. 定性分析、定量分析和结构分析

按照分析任务的不同,分析化学可以分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structure analysis)。

定性分析的任务是鉴定被分析物的组成,目标组分可以是元素、基团或者化合物。定量分析的任务是测定被分析物中特定组分的含量。结构分析的任务是研究被分析物的分子结构或者晶体结构。

2. 常量分析、微量分析和痕量分析

按照试样或者试液用量的不同,分析化学可以分为常量分析(试样用量 $>100\text{ mg}$,试液用量 $>10\text{ mL}$)、半微量分析(试样用量 $10\sim 100\text{ mg}$,试液用量 $1\sim 10\text{ mL}$)、微量分析(试样用量 $0.1\sim 10\text{ mg}$,试液用量 $0.01\sim 1\text{ mL}$)以及超微量分析(试样用量 $<0.1\text{ mg}$,试液用量 $<0.01\text{ mL}$)。

按照被测组分相对含量的高低,分析化学可以分为常量组分分析(含量 $>1\%$)、微量组分分析(含量 $0.01\%\sim 1\%$)、痕量组分分析(含量 $<0.01\%$)以及超痕量组分分析(含量 $<0.0001\%$)。

应当根据试样的特点和分析要求,选择合适的分析方法。例如,常量分析对结果的准确度有较高要求;微量和痕量分析一般要求快速、灵敏。再如,常量分析方法不能用于分析微量样品;而微量分析方法也不适合用于常量组分的分析。

3. 化学分析和仪器分析

按照分析原理,分析化学可以分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)。

化学分析基于物质之间的化学反应,对被测组分进行定性或者定量分析。定性分析借助选择性较高的化学反应,通过反应体系在形态、颜色、气味等方面的特异性变化来鉴定组分。例如,在酸性试液中加入 Ba^{2+} ,如果出现白色晶形沉淀,则表明 SO_4^{2-} 的存在;在试液中加入 SCN^- ,如果呈红色,则表明 Fe^{3+} 的存在;在试液中加入 NaOH 并加热,如果释放出刺鼻的氨味,则表明 NH_4^+ 的存在。定量分析借助完成程度较高的化学反应,依据反应计量关系来确定组分的含量。定量分析包括滴定分析(也称容量分析, volumetric analysis)和重量分析(gravimetric analysis),前者以滴定的方式测定组分的量,后者以天平称量的方式测定从试样中分离出的组分。

化学分析历史悠久,故也称经典分析法。化学分析的优点是操作简单,费用低廉,常量组分的定量结果准确(准确度可达 0.1%);主要不足是耗时较长,灵敏度偏低,选择性不高。另外,化学分析主要测定样品的化学组成,一般不能提供结构、状态等信息(当然有例外),这些信息的获取需要通过仪器分析。

仪器分析是以物质的某些物理性质或者物理化学性质为基础的分析方法。这些性质与物质的特征、含量或者构型有关,因此,通过特定仪器对这些性质进行测量,就可以获得被测组分的相关信息。仪器分析一般不需要化学反应,但是化学反应可以增强仪器分析。例如,富集、掩蔽等化学处理可以提高仪器分析的灵敏度和选择性。再如,对于无法检测的组分,可以通过衍生反应向其分子引入特定基团,使之能够在检测器中引起响应,从而实现检测。

仪器分析产生于 20 世纪早期,发展迅速,逐渐成为分析化学的主流。与经典化学分析相比,仪器分析具有样品用量少(μL 、 μg 级)、选择性好、灵敏度高、分析速度快以及自动化程度高等优点;不仅可以实现常规定性和定量分析,而且能够深入微观世界,实现结构分析、状态分析、表面分析以及微区分析。仪器分析的主要不足是常量组分的分析误差($3\%\sim 5\%$)大于经典化学分析($<0.3\%$)。另外,分析仪器昂贵而且需要调试维护,因此分析成本偏高。

每类仪器分析方法都有相对独立的原理、仪器以及特点,因而自成体系。有些仪器分析方法并无内在联系,甚至存在明显差异,然而在一个更广泛的应用背景下汇集在仪器分析中。仪器分析在本质上不属于化学方法,其应用范围也早已扩展到化学领域之外。因此,有人认为仪器分析应当属于分析科学而非分析化学。

1.1.3 分析化学简史

分析化学很早就出现在人类的化学实践中。历史上,无论是务实的制陶、冶金、酿造,还是超自然的炼丹、炼金,无不包含对物质的鉴定和度量,这是分析化学的原始形式。尽管人们提出过各种后来被证明为错误的化学理论(最著名的当属燃素学说),分析化学却很早就在发挥正确的、可被验证的作用,其功用性可谓与生俱来。

分析化学的发展得益于这种功用性。人类社会进入工业时代后,要求对工业原料和工业产品进行可靠、高效的鉴别,这类社会需求极大地推动了分析化学的发展。然而,这种功用性也使分析化学在相当长的时间内只被当作一种技术。

18世纪,人们在实践中积累了丰富的化学分析经验。在总结了大量实验数据的基础上,俄国科学家罗蒙诺索夫(M. B. Ломоносов)在1756年提出了质量守恒定律(law of conservation of mass);法国科学家普罗斯(J. L. Proust)在1799年提出了定比定律(law of definite composition or proportion);英国科学家道尔顿(J. Dalton)在1804年提出了倍比定律(law of multiple proportions)。这些基本定律为定量分析化学的创立提供了基础。

19世纪中叶,德国化学家弗伦纽斯(C. R. Fresenius)出版了《定性分析》(1841年)和《定量分析》(1846年)^①,对分析化学技术进行了系统的梳理和完善。20世纪初,德国化学家奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald)出版了《分析化学科学基础》(1894年),建立了溶液平衡理论,在理论上把化学提高到了一个新的水平。从此,分析化学从一种技术成为一门科学,这被称为分析化学的第一次变革。

这一时期的分析化学主要基于溶液中的化学反应,故也称湿法分析(wet analysis)或者经典分析(classical analysis),其中的“经典”是后来仪器分析时代人们给予的称谓,以示区别。

仪器分析大约产生于20世纪前期,当时能源、材料、太空、医学、生物等领域高速发展,需要对复杂样品中的微量甚至痕量组分进行快速鉴别或者定量。这对分析方法的选择性、灵敏度以及分析速度都提出了更高的要求。经典的化学分析难以满足这些要求,于是仪器分析开始受到重视。此外,仪器分析发展的客观条件已经具备:物理学和电子学取得了令人瞩目的成就,不仅使人们对物质的物理性质和物理化学性质有了深入的理解,而且促进了各种仪器的研发和制造。

社会需求的推动和有利条件的支持使得仪器分析进入了快速发展阶段。人们发明或者完善了光学分析法(如原子光谱、紫外-可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、X射线光谱、分子发光分析、核磁共振波谱等)、电化学分析法(如电位分析、伏安分析、极谱分析、库仑分析等)、分离分析法(如气相色谱、液相色谱、毛细管电泳等)、质谱分析法、光电子能谱法等。此外,仪器

^① 这两部书的中译本于1883出版,由英国人傅兰雅(John Fryer)口译,徐寿笔述,定名《化学考质》和《化学求数》,可谓雅致。

联用技术,如色谱与质谱或者光谱的联用,显著提升了分析效能。

20世纪中期,仪器分析技术发展迅速,成果显著,逐渐取代了经典化学分析,成为分析化学的主流。这被称为分析化学的第二次变革。

20世纪70年代以来,分析化学广泛吸收物理、生物、信息等学科的研究成果,应用范围不断扩展,进入了第三次变革时期。分析目标不仅是样品的化学组成,而且包括结构、形态、分布,乃至能态信息;分析对象不再是传统意义上的样品,而是小到表面、微区、单分子、单细胞,大到生物圈、外层空间;分析环境不再限于实验室,而是在线分析、遥感监测、原位分析;测量数据不再是零星数值,而是二维矩阵、三维张量形式的海量数据;数据处理不再是简单运算,而是采用了数学和统计学方法的高级数据解析;分析仪器不断创新,同时也向智能化、微型化方向发展。分析化学正在发展成以获取物质信息为目的,以多学科为基础的综合分析科学。

1.2 滴定分析法

1.2.1 滴定分析简史

滴定分析发源于18世纪中期的法国。当时化学工业快速发展,人们急需一种快速准确的方法,用于化工原料和化工产品的分析。在这种背景下诞生的滴定法较好地满足了化学工业对分析的要求,因而得到了广泛的应用,并逐渐完善。

滴定法的首次应用出现在1729年,法国化学家杰弗洛伊(C. J. Geoffroy)将乙酸滴加到碳酸钾中,直至气泡停止发生,以此测定了乙酸的浓度。滴定指示剂的首次应用出现在1750年,法国化学家韦内尔(G. F. Venel)将紫罗兰浸出液加入待测的矿泉水中,以硫酸滴定,直至溶液呈现红色,以此测定了矿泉水中的碱。第一支滴定管是法国科学家德克劳西(F. A. H. Descroizilles)在1791年制备的。德国化学家莫尔(K. F. Mohr)给滴定管加上了一个夹子用于控制流速,并给滴定管装上了尖端,使液滴体积更小,控制更加精确,这种滴定管开始具备了现代形态。

法国科学家盖-吕萨克(J. L. Gay-Lussac)对滴定分析做出了重要贡献,包括银量法的制订、氧化还原指示剂的首次使用、滴定管的改进、滴定管和移液管的命名(分别是burette和pipette)。德国化学家冯·李比希(J. von Liebig)曾经通过 Ag^+ 滴定 CN^- ,是配位滴定的早期探索。

滴定分析在20世纪40年代有一个里程碑式的发展,是氨羧类螯合剂(最常用的是乙二胺四乙酸,EDTA)在配位滴定中的应用。瑞士化学家施瓦岑巴赫(G. K. Schwarzenbach)在1946年以铬黑T为指示剂,通过EDTA滴定法测量了水的硬度。这种方法最终成为水的硬度的标准测量方法。EDTA能够与多种金属离子形成相当稳定的配合物,因此可以直接滴定分析这些金属离子。EDTA配位滴定法在冶金、化工、环境等方面获得了广泛应用。

时至今日,滴定分析已臻完善。在应用方面,建立了诸多成熟的滴定方案,有些已经成为标准,应用于各种例行分析和仲裁分析。在理论方面,作为滴定分析理论基础的化学平衡体系定量解析知识实现了系统化。这类系统知识也是高等化学基础教育的重要内容,滴定分析作为这类知识的绝好载体^①,出现在分析化学教材中。

^① 实际上,没有什么能够比滴定分析更全面地包含化学平衡体系的定量解析知识。

1.2.2 滴定分析的基础概念

下面介绍滴定分析的一般性知识, 这些知识既是具体滴定方法的学习基础, 也是各种滴定方法共性的总结。

►► 溶液

溶液(solution)是溶质(solute)溶解在溶剂(solvent)中形成的均匀而且稳定的混合物。

溶液的浓度有多种表示方法, 在化学分析中应用最广泛的是摩尔浓度(molarity), 含义是单位体积溶液中溶质的物质的量, 法定计量单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 更常用的是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (曾用 M 表示)。此外, 还有质量摩尔浓度(molality), 含义是单位质量溶剂中溶质的物质的量, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。质量摩尔浓度不受温度影响, 但是实用性较差。质量浓度(mass concentration)是单位体积溶液中溶质的质量, 单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

上述浓度单位都带有量纲。化学分析中还有一些量纲为一的浓度表示方法, 如质量分数(mass fraction), 表示溶质质量占溶液质量的分。如果是气体混合物, 则使用体积分数(volume fraction)。如果质量分数或者体积分数非常小, 常采用 ppm (parts per million)、ppb (parts per billion)等方式, 分别表示百万分之一、十亿分之一。

►► 平衡浓度

平衡浓度(concentration)是指处于平衡状态的溶液中, 溶质的某种具体存在形式(或称为组分)的浓度。平衡浓度用方括号表示。

以 HAc 溶液为例, HAc 是弱电解质, 在溶液中有两种存在形式, 分别是 Ac^- 以及未离解的 HAc; 达到平衡后, 这两种存在形式(组分)的浓度就是平衡浓度, 分别表示为 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 。

再如 $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ 溶液, Zn^{2+} 与 NH_3 可以生成 4 种配合物, 而配体 NH_3 又是一元弱碱, 所以达到平衡后, 体系中存在 7 种组分, 其平衡浓度分别表示为 $[\text{Zn}^{2+}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 和 $[\text{NH}_4^+]$ 。

►► 分析浓度

平衡浓度反映了溶液中实际组分的量的信息, 会随化学平衡的移动而发生改变, 但是所有相关组分的总量保持恒定。反映这种“总量”特性的一个概念就是分析浓度。

分析浓度是 1L 溶液中溶质的物质的量, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 c 表示, 溶质的分子式作为下标或者写在括号内。分析浓度不考虑溶质在溶液中发生的离解或者化学反应, 所以也称为形式浓度(formal concentration)。

以 HAc 溶液为例, 将 m mol 的 HAc 加入一定量蒸馏水中, 配制成体积为 V L 的溶液, 那么 HAc 的分析浓度表示为 c_{HAc} , $c_{\text{HAc}} = m/V$ 。当然, 由于离解, 溶液中 HAc 分子的实际浓度(平衡浓度)小于 c_{HAc} 。

再如 $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ 溶液, 将 n mol 的 Zn^{2+} 与 m mol 的 NH_3 溶于水, 配制成体积为 V L 的溶液, 那

么： Zn^{2+} 的分析浓度表示为 $c_{\text{Zn}^{2+}}$ ， $c_{\text{Zn}^{2+}} = n/V$ ； NH_3 的分析浓度表示为 c_{NH_3} ， $c_{\text{NH}_3} = m/V$ 。此溶液中，由于 Zn^{2+} - NH_3 配离子的生成， Zn^{2+} 及 NH_3 的实际浓度(平衡浓度)都分别小于 $c_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 c_{NH_3} 。

溶质的分析浓度与其相关组分的平衡浓度之间存在等量关系。例如，上述 HAc 溶液这种等量关系可以表示为 $[\text{Ac}^-] + [\text{HAc}] = c_{\text{HAc}}$ ； Zn^{2+} - NH_3 溶液中的等量关系有 $[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{Zn}^{2+}}$ (与 $[\text{NH}_3]$ 无关)，以及 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3}$ (与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 无关)。

这种等量关系称为物料平衡(mass/material balance equation, MBE)，在化学平衡体系定量解析中具有重要作用。

► 表观浓度

表观浓度(apparent concentration)是为了简化 EDTA 配位滴定中的复杂计算而引入的一个概念，详细解释参见第 4 章 4.1.1。

► 滴定

滴定(titration)是一种经典定量分析方法。首先选取能与被测物完全反应的某种化学物质，将之配制成浓度已知的标准溶液，此为滴定剂(titrant)。然后将滴定剂通过滴定管(burette)滴加到一定体积的被测物溶液中，以这样一种非常精细的方式逐渐反应掉被测物，而又不致过量时终止加入，此终止状态由一种称为指示剂(indicator)的化学物质来指示。最后，基于化学反应计量关系，根据参与反应的试剂的量计算出被测物的量。

在典型的滴定分析中，一定体积的被测物溶液置于锥形瓶(有时是烧杯)中，标准溶液则通过滴定管加入，这也是标准溶液有时被称为滴定剂的原因。但是，有些滴定分析是将一定体积的滴定剂置于锥形瓶中，通过滴定管滴加的是被测物溶液。

► 标准溶液

标准溶液(standard solution)是已知准确浓度的、常规条件下稳定的溶液。它是滴定分析的已知信息。标准溶液可以直接配制，如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液；也可以先粗略配制，然后通过标定获得其准确浓度，如低浓度 NaOH 溶液^①。

► 基准物质

基准物质(primary standard)是直接配制标准溶液或标定其他溶液的物质，如酸碱滴定中的邻苯二甲酸氢钾、氧化还原滴定中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。基准物质应该满足：①组成与其化学式一致；②高纯度(>99.9%)；③一般情况下稳定；④滴定分析时没有副反应；⑤有较大的摩尔质量。

常见的基准物质及其适用对象参见附表 6.1。

^① 低浓度 NaOH 溶液在空气中比较稳定，一次滴定分析中可以暂时置于玻璃烧杯中，而不必考虑与 CO_2 以及玻璃的反应。如果长期保存，NaOH 溶液应置于塑料试剂瓶中。有实验表明，将 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液置于玻璃烧杯中煮沸 1 h 后，与玻璃的反应导致其浓度降低约 10%。

►► 滴定分析的固有误差

滴定分析中,玻璃容器、试剂以及分析者的操作都会影响滴定结果的准确性,导致分析误差。然而,即使在这些影响因素都不存在的理想情况下,滴定分析结果也不一定等于真实值,这是由于滴定分析存在固有误差。

滴定分析有两个特点值得注意,一是滴定剂的加入并不连续,二是要求半滴到终点。所以,滴定剂实际加入体积是半个液滴体积的整数倍。这一事实表明,在其他误差都不存在的理想状况下,滴定剂的实际加入体积一般不等于真实值,差值介于零和半个液滴体积之间,这就是滴定分析的固有误差,其源自滴加方式,无法消除。半个液滴的体积约为 0.025 mL ^①,所以滴定分析的最大固有误差约为 0.025 mL ;滴定剂的加入量一般约为 25 mL ,所以滴定分析的最大固有相对误差约为 0.1% 。

滴定分析的固有误差具有重要作用。应用已经确立的滴定方案对同一样品进行多次分析,在实验条件相同的情况下,滴定体积之间的差异不应超出 $\pm 0.1\%$ 。要建立某滴定方案,理想情况是该方案的误差主要源自滴定固有误差,这就要求其他因素如指示剂、溶液酸度等所导致的滴定误差不出 $\pm 0.1\%$ 。

固有误差无法避免,所以在滴定分析中控制其他误差,使之小于最大固有误差即可,没有必要进一步降低。在这种意义上,将 $\pm 0.1\%$ 作为滴定分析的允许误差范围是恰当的。

►► 指示剂

指示剂(indicator)是一种(类)化学物质,能够在滴定结束时呈现颜色变化。颜色变化可能是由于过量的滴定剂与指示剂生成了有色化合物,也可能是由于过量的滴定剂破坏了指示剂与被测物形成的化合物。例如, HCl 滴定 NaOH 时使用的甲基橙指示剂,在碱性溶液中为黄色的偶氮式,滴定反应完成后过量的 H^+ 与甲基橙生成醌式甲基橙,呈红色。再如,用 EDTA (乙二胺四乙酸)滴定 Mg^{2+} 时使用的铬黑 T 指示剂(EBT), Mg^{2+} 与 EBT 生成红色的配合物,滴定反应完成后过量的 EDTA 与 Mg-EBT 反应,生成无色的 Mg-EDTA 和蓝色的 EBT ($6 < \text{pH} < 11$)。

指示剂应该满足以下条件:颜色变化敏锐、便于观察,相关化学反应迅速、可逆。

►► 化学计量点

化学计量点(stoichiometric point, sp; 有时也称为 equivalence point)是滴定分析中的一个理想状态,是指加入的滴定剂与被测物恰好完全反应,其物质的量之比符合滴定反应方程式中的计量关系。显然,滴定分析如果在化学计量点结束,那么滴定操作导致的系统误差为零。一个滴定体系只有一个化学计量点。

►► 滴定终点

在实际分析中,滴定是在指示剂发生颜色变化时结束的,这就是滴定终点(end point, ep)。与化学计量点不同,滴定终点是滴定分析中的一个实际状态,与所用指示剂有关,因此一个滴

^① 由于制造工艺的限制,不同滴定管的液滴体积各不相同,为 $0.045\sim 0.050\text{ mL}$ 。

定体系可能存在多个滴定终点。

滴定分析中,一般通过目测指示剂的颜色变化来确定滴定终点。还可以通过测量平衡体系的电势来确定终点,称为电势滴定。

▶▶ 终点误差^①

绝大多数情况下,滴定终点和化学计量点并不一致,这样,滴定剂的实际加入量不等于理想值。由此导致的误差称为终点误差(end point error)。

终点误差的一个来源是指示剂,而且是主要来源。因此,可以通过终点误差来研究指示剂的有效性。这种情况下,滴定剂和被测物溶液的浓度均已知,然后根据指示剂的变色点计算终点误差。如果终点误差超出了误差允许范围(一般为 $\pm 0.1\%$),该指示剂无效,必须考虑其他指示剂;当没有指示剂能够使终点误差满足要求时,滴定方案就是无效的。如果终点误差在误差允许范围内,说明该指示剂是一个候选项,能否最终可用,还需考虑其他因素,如颜色变化是否易于观测,是否与共存离子生成有色物质而干扰终点观测等。所以,“终点误差在允许范围之内”只是合适指示剂的一个必要条件。

终点误差的另一个来源是目测溶液颜色变化时的不确定性。人眼虽然能够敏锐地感知颜色,但是无法免于主观影响,因此对颜色的判断不可能像仪器那样客观、精确。目测的不确定性对终点误差的贡献较小,但是因为其存在,即使采用理想指示剂(能够恰好在化学计量点变色)也不能保证终点误差为零。仅由目测的不确定性所导致的终点误差可用于研究滴定方案的有效性,因为它是该滴定体系的最小误差,如果超出误差允许范围,那么该方案肯定无效。这部分内容属于准确滴定判别,本质上是基于终点误差的判别,将在下一部分详细介绍。

终点误差是滴定分析的核心内容之一,对于滴定方法的理论研究以及实验设计都有重要指导作用。

终点误差以 E_t 表示,有浓度定义式和体积定义式(二者等价)。体积定义式具有直观、简洁和便于计算的优点,为本书所采用,其形式如下

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% \quad (1.1)$$

式中, V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示终点和化学计量点时滴定剂的加入体积。

(1.1)式表明,终点误差本质上是滴定剂实际加入体积相对于理想值的相对误差。

通过体积定义式计算终点误差有两个关键点,一是以 V_{sp} 表示出被测物溶液的体积,二是滴定体系的基本定量关系式。

如果以 V_X 表示被测物溶液的体积,那么 V_X 和 V_{sp} 之间存在确定的比例关系

$$V_X = kV_{sp}$$

式中, k 表示比例系数。如果设被测物 X 和滴定剂 T 的化学反应计量关系为 $nX \sim mT$, 以 c_X 和 c_T 分别表示二者的分析浓度,那么 $k = \frac{nc_T}{mc_X}$ 。

^① 这部分内容以及后文的“准确滴定判别”、“滴定突跃”和“滴定曲线”,稍显抽象,初次接触时不容易理解。可以先作概括性了解,等学习了后面的章节,结合具体滴定体系重新阅读,不仅会有更深入的理解和体会,而且还可以当作一个很好的总结。