



定量化学分析

[美] D. C. 哈利斯 著

南京大学出版社

内 容 简 介

本书共24章。主要包括统计学、平衡的系统处理、沉淀滴定、酸碱滴定、EDTA滴定、氧化还原滴定和电位分析法、库仑分析法、伏安法、分光光度法、原子光谱法、色谱法以及实验等内容。该书系统地介绍了各种方法的基本原理和实验。内容较全面，叙述通俗易懂，重点突出。各章中还有例题、习题和问题，并附有习题解答和问题答案。

本书可供大专院校化学系、生物系的教师、学生作为教学参考书，也可供有关科技工作者参考。

〔美〕 Quantitative Chemical Analysis

Daniel C. Harris

W.H. Freeman and Company, 1982

定 量 化 学 分 析

丁龙福 方惠群 史 坚 威 苓 译

李师韵 时惠荣 陈德芳
陈洪渊 章秀猷 校

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏阜宁印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：36.5 字数：928000

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数：1—1500

ISBN7-305-00662-9/O·37

定价：15.50元

译 序

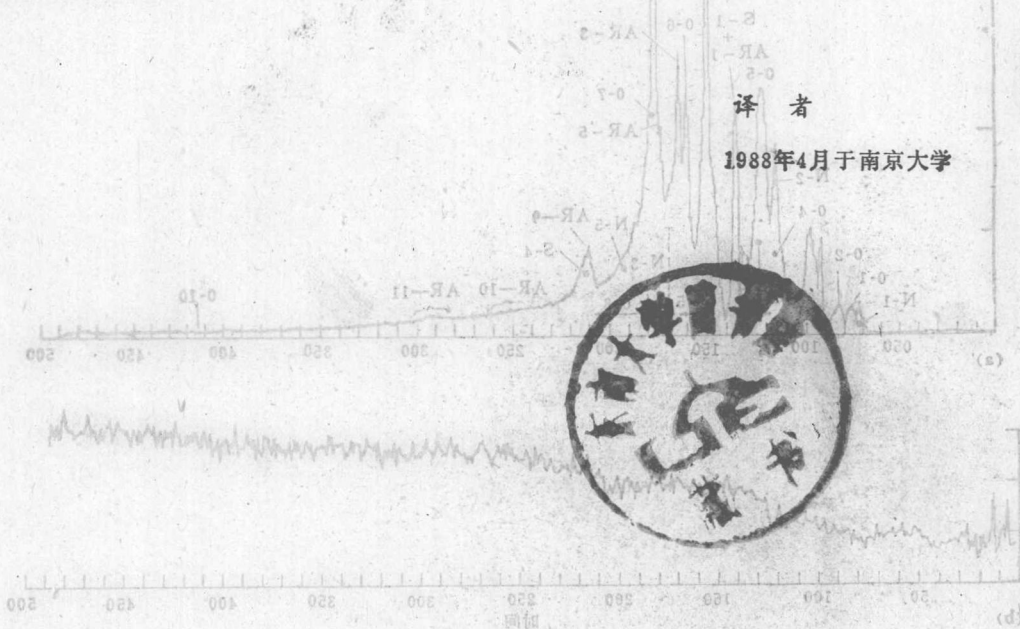
本书是D.C.哈里斯(D.C.Harris)所著的大学教材。为介绍国外有关教材,我们选择本书,以资借鉴。本书比较系统地介绍了定量化学分析中诸方法的基本原理,内容新颖,叙述通俗易懂,重点突出,并且还有内容丰富的课堂教学的演示实验,有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。为了减轻课程内容过于集中和标明要点,书中有的内容放在方框中表达。最后第二十四章介绍了与各章内容相关的18个实验。各章中还有一定数量的例题、习题和问题。书末有习题详解和问题的答案。对大专院校化学系、生物系的教师和学生以及化学工作者是一本很好的参考书。

中译本保持原书的编排顺序,原书中正文旁的要点、注释和思考题等放入有关的段落中以“【】”示出,用另一种字体排出,同时略去了彩色图片和书末的附录及索引。

翻译此书时,书中有些明显的错误作了必要的更正。本书由(以姓氏笔划为序)丁龙福、方惠群、史坚、李师鹤、时惠荣、陈德芳、戚苓等翻译,陈洪洲、章秀猷校。全书译稿最后由方惠群作文字加工和统稿。由于译者水平有限,译文难免有不妥和错误之处,恳请广大读者批评指正。

译者

1988年4月于南京大学

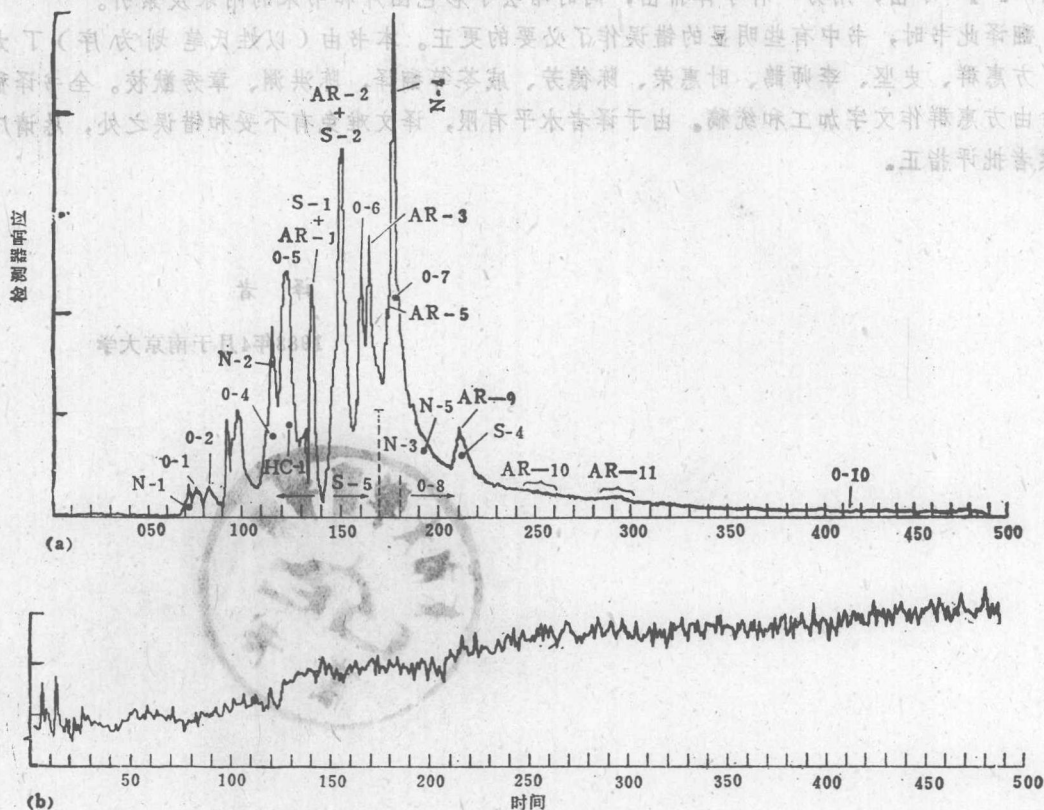


图(a)和图(b)显示了... (a)图... (b)图... 1988年4月于南京大学

序

几乎每个科学分支都对分析化学家提出一些基本问题。例如1976年降落在火星表面的两只 Viking 宇宙飞船，实际上它们是飞行的分析化学实验室，各自都装有分析大气和土壤组成的仪器。找出土壤中提供信息的有机物质，并查明土壤中有机体与生命有关的化学问题。

我们知道，没有充足的有机化合物，就不可能存在生命。即使在人口稀少的南极土壤中，当加热土壤时也有足量的有机体，产生很多可检测的有机蒸气。下面的气相色谱图是从南极土壤中得到的大量蒸气与火星土壤中检测不出任何蒸气的比较。图(b)中的一些小峰是溶剂杂质，在 Viking 号宇宙飞船离开地球前用这些溶剂清洗 Viking 号仪器设备留下的。可以检测到每克土壤中释放出至少 $2\text{ng}(2 \times 10^{-9}\text{g})$ 的化合物。Viking 号的一些生物实验得到肯定的结果，应归因于土壤中过氧化物离子(O_2^-)的无机化学。综合来说，从 Viking 号分析实验所得证据说明了在两个着陆地点不存在生命。



南极和火星土壤的气相色谱图

图(a)中，每个峰代表一个化合物，是土壤加热到 500°C 时蒸发出来的；在图(b)中，所有小峰都不是来自样品的。检测器是一个质谱仪，能测出所有分子量大于47的分子，总的分析时间（横坐标分为500个单位）相当于85分钟

向分析化学家所提出的问题大致分为两类：“样品中有什么？”【定性分析】和“样品中有多少？”【定量分析】：虽然这两类问题通常是分不开的，但本教科书能提供从实验室懂得如何解决后一问题的途径的基础。

需要回答的这些问题是如此之广泛，以致于大学的一些系科要求学生攻读一门入门的分析化学课程。本教科书正是为1976~1980年在California大学Davis分校开设这门课程而编写的。主修化学的大学生，他们都选这门课，占全班人数不到10%，而大多数是从事生命科学的，因此本书设计得能够引起学生广泛的兴趣。原稿也在Franklin和Marshall理工学院化学专业使用过两年，能很好地满足要求。

本教科书的旨意是把传统的分析化学课程的主要内容以严密、易读和有趣的方式进行介绍。基本目的是培养对分析化学原理的物理意义有深刻地理解，并说明如何将这些原理用于化学及有关的专业中去。论题包括统计学、化学平衡、酸碱化学、电化学平衡、电分析方法、分光光度技术、分离方法和实验室操作，最后以18个实验作为本课程的结束。

为减轻课程过于集中的负担，在适当的地方安排众多的例题、框和课堂演示。然而本书最重要的特色也许体现在每章末尾所收集的例题和问题。要从这门课中获得最好的效果，只要时间和精力允许，应尽量多做题目。习题有助于说明最重要的、但有时是较复杂的问题。书的最后附有习题详解，提供了广泛的各种各样的解题技巧。后面还附有部分问题的简要答案。

1980年发表的一篇报告说明，在美国医学实验室的试验结果有七分之一是不准确的。凡是了解他或她本人正在进行的工作，对各个过程和每个结果提出疑问的人，是不大可能在错误的的数据或错误的解释的基础上作出决定的。能从这本教科书中获得最重要的技能，那就是独立的、严格的和分析推理的能力。

Dan Harris

1982.7

目 录

译序	I
序	II
第一章 单位和浓度	1
1-1 SI制单位	1
1-2 浓度的表示	4
1. 摩尔浓度	4
2. 式量浓度	5
3. 百分组成	5
4. 百万分之几, 等等	6
5. 其它浓度单位	7
1-3 溶液的制备	7
第二章 仪器	10
2-1 实验记录本	10
2-2 分析天平	10
1. 工作原理	11
2. 空气浮力的影响	12
3. 称量误差	13
2-3 滴定管	13
2-4 容量瓶	14
2-5 移液管和注射器	15
1. 移液管的使用	16
2. 小体积溶液的放出	16
2-6 过滤	17
2-7 干燥	18
第三章 实验误差	21
3-1 有效数字	21
算术运算	22
3-2 有效数字和图	24
3-3 误差的类型	25
1. 系统误差	25
2. 偶然误差	25

3.	精密度和准确度	26
4.	绝对误差和相对误差	26
3-4	误差的传递	27
1.	加和减	27
2.	乘和除	28
3.	混合运算	28
4.	关于有效数字的解释	29
IV	第四章 统计学	32
4-1	Gaussian 误差曲线	32
1.	平均值和标准偏差	32
2.	标准偏差和概率	34
4-2	t分布	37
1.	置信区间	37
2.	平均值的比较	36
4-3	可疑数据的处理	41
4-4	求出最佳的直线	42
1.	最小二乘法	42
2.	最小二乘法具有多大可靠性	44
3.	实例	45
VI	第五章 离子化合物的溶解度	49
5-1	化学平衡的回顾	49
1.	平衡常数的计算	49
2.	平衡和热力学	50
3.	Le Chatelier原理	52
5-2	溶度积	53
框5-1	亚汞离子	54
5-3	同离子效应	54
框5-2	近似法逻辑	55
5-4	沉淀分离	57
5-5	配合物的形成	58
1.	框5-3 形成常数的符号	59
2.	平衡常数的说明	59
VIII	第六章 活度	65
6-1	离子平衡中离子强度的作用	65
1.	离子强度对盐的溶解度的影响	66
2.	溶解度增加的解释	66
3.	演示6-1 离子强度对离子离解的影响	67
6-2	活度系数	67
1.	离子的活度系数	68

2. 非离子化合物的活度系数.....	71
3. 高离子强度.....	71
4. 平均活度系数.....	72
6-3 活度系数的使用.....	72
第七章 平衡的系统处理	75
7-1 电荷平衡.....	75
7-2 质量平衡.....	76
7-3 平衡的系统处理.....	77
1. 一般步骤.....	77
2. 水的电离.....	78
3. Hg_2Cl_2 的溶解度.....	79
7-4 溶解度与pH值的关系.....	80
1. CaF_2 的溶解度.....	80
2. 框7-1 怎样解 CaF_2 问题.....	82
3. HgS 的溶解度.....	83
4. 框7-2 pH值和龋齿.....	83
5. 小结.....	85
6. 评述.....	85
第八章 重量分析	88
8-1 重量分析实例.....	88
燃烧分析.....	88
8-2 沉淀过程.....	90
1. 溶解度.....	90
2. 演示8-1 胶体和渗析.....	90
3. 过滤性.....	90
4. 纯度.....	93
5. 生成物的组成.....	94
8-3 重量分析的范围.....	95
8-4 重量分析的计算.....	95
第九章 沉淀滴定	103
9-1 容量分析原理.....	103
9-2 容量分析的计算.....	104
9-3 沉淀滴定的实例.....	108
9-4 沉淀滴定曲线.....	109
1. 框9-1 浊度测定法和散射浊度测定法.....	109
2. 等当点前.....	111
3. 等当点时.....	112
4. 等当点后.....	112
5. 滴定曲线.....	113

9-5	混合物的滴定	116
9-6	终点的检测	117
1.	Mohr滴定法	117
2.	Volhard滴定法	117
3.	Fajans滴定法	118
4.	演示9-1 Fajans滴定法	119
5.	指示剂方法的范围	119
第十章 酸碱导论		124
10-1	什么是酸和碱	124
1.	酸碱性质的两种分类	124
2.	共轭酸和碱	125
3.	H^+ 和 OH^- 离子的性质	125
10-2	pH	127
	pH标度	128
10-3	酸和碱的强度	129
1.	强酸和强碱	129
2.	演示10-1 氯化氢喷泉	130
3.	框10-1 氢氟酸的奇怪性质	130
4.	弱酸和弱碱	132
5.	pK	134
6.	框10-2 碳酸	135
7.	K_A 和 K_B 间的关系	135
8.	弱与弱共轭	136
第十一章 酸-碱平衡		141
11-1	强酸和强碱	141
1.	二难推论	141
2.	解决办法	142
3.	水几乎永不产生 $10^{-7}MH^+$ 和 $10^{-7}MOH^-$ 离子	143
11-2	弱酸	143
1.	典型问题	143
2.	一种比较好的方法	145
3.	返回到化学	146
4.	弱酸问题的本质	146
5.	演示11-1 弱电解质的导电性	147
11-3	弱碱	147
1.	标准弱碱问题	148
2.	再回到共轭酸和碱	148
11-4	缓冲溶液	150
1.	混合弱酸及其共轭碱	150
2.	Henderson-Hasselbalch方程式	151

3.	缓冲作用	152
4.	框11-1 强与弱反应完全	154
5.	常用缓冲溶液的配制	155
6.	缓冲容量	155
7.	演示11-2 缓冲溶液如何起缓冲作用	156
8.	缓冲溶液的局限性	157
9.	小结	158
11-5	二元酸和碱	160
1.	酸式, H_2L^+	164
2.	碱式, L^-	164
3.	两性形式, HL	165
4.	框11-2 再谈逐级近似	168
5.	小结	169
6.	二元缓冲溶液	170
11-6	多元酸和碱	171
第十二章 酸碱滴定		178
12-1	强碱滴定强酸	178
1.	区域1: 等当点前	180
2.	区域2: 等当点时	180
3.	区域3: 等当点后	180
4.	滴定曲线	181
12-2	强碱滴定弱酸	181
1.	区域1: 加碱前	182
2.	区域2: 等当点前	182
3.	框12-1 难题解答	183
4.	区域3: 等当点时	184
5.	区域4: 等当点后	184
6.	滴定曲线	185
12-3	强酸滴定弱碱	187
12-4	二元体系的滴定	188
1.	典型情况	188
2.	模糊的终点	190
12-5	寻找终点	192
1.	指示剂	192
2.	演示12-1 指示剂和 CO_2 的酸性	193
3.	电位法终点检测	194
4.	框12-2 负pH是什么意思	197
12-6	实用注意事项	198
12-7	非水溶剂滴定	199
第十三章 酸碱化学的近代论述		206
13-1	哪一种为主要形式	206

13-2	组分分数公式	203
1.	一元体系	208
2.	二元体系	209
13-3	等电pH和等离子pH	210
13-4	弱酸与弱碱反应	211
1.	框13-1 等电聚焦	212
2.	情况1: K 值大	212
3.	情况2: K 值不大	213
4.	情况3: HA和B的等摩尔混合物	214
第十四章 EDTA滴定		219
14-1	金属螯合物	219
	螯合效应	220
14-2	EDTA	221
1.	酸-碱性	221
2.	框14-1 螯合治疗和地中海贫血症	223
3.	EDTA配合物	223
4.	条件形成常数	225
14-3	EDTA滴定曲线	227
1.	滴定的计算	227
2.	辅助配位剂的影响	229
14-4	金属离子指示剂	230
	演示14-1 金属离子指示剂颜色的变化	231
14-5	EDTA滴定方法	232
1.	直接滴定	232
2.	反滴定	233
3.	置换滴定	233
4.	间接滴定	234
5.	掩蔽	234
第十五章 电化学基础		238
15-1	基本概念	238
1.	化学与电学间的关系	238
2.	电的测量	238
15-2	原电池	241
1.	作用中的电池	241
2.	电池的习惯表示	242
3.	盐桥	242
4.	演示15-1 人体盐桥	243
5.	线条标志法	244
15-3	标准电位	244
1.	标准电位表	246

2. E° 值的使用	246
15-4 Nernst方程式	247
1. 框15-1 Latimer图表	248
2. Nernst方程式的使用	249
3. 框15-2 电池电动势与怎样写电池反应无关	251
4. 框15-3 工作电池中的浓度	252
5. 单电极电位	252
15-5 E° 与平衡常数的关系	253
15-6 电池作为化学传感器	254
15-7 生物化学家使用 E° '	257
E° 与 E° ' 的关系	259
第十六章 电极和电位分析法	270
16-1 参比电极	270
1. 分析化学家怎样写Nernst方程式	271
2. 常见参比电极	272
16-2 金属指示电极	273
演示16-1 摆动反应的电位分析	275
16-3 接界电位是什么	276
16-4 玻璃电极测量pH	278
1. 校准玻璃电极	280
2. pH测量误差	280
16-5 离子选择电极	282
1. 固态电极	283
2. 液态离子选择电极	285
3. 框16-1 活细胞内的微电极	286
4. 复合电极	286
5. 离子选择电极的用途和缺陷	286
第十七章 氧化还原滴定	294
17-1 氧化还原滴定曲线	294
1. 较复杂的氧化还原反应的计算	298
2. 演示17-1 用 MnO_4^- 离子滴定 Fe^{2+} 离子的电位滴定法	301
17-2 混合物的滴定	301
17-3 氧化还原指示剂	302
淀粉-碘配合物	303
17-4 常见的氧化还原剂	304
1. 分析物氧化态的调整	304
2. 高锰酸钾的氧化作用	306
3. 铈(IV)的氧化作用	309
4. 重铬酸钾的氧化作用	309
5. 碘法	310

6. 高碘酸分析有机化合物	314
7. 还原剂滴定	315
第十八章 电重量分析和库仑分析	321
18-1 电解	321
18-2 电流通过电池时电压为什么改变	323
1. 演示18-1 电化学书写	323
2. 欧姆电压降	324
3. 框18-1 光助电解	325
4. 浓差极化	326
5. 过电位	327
18-3 电重量分析	329
1. 电解期间电流-电压性质	330
2. 在恒定的外加电压下电解	332
3. 恒电流电解	333
4. 控制电位电解	333
18-4 库仑分析	334
1. 库仑法的说明	336
2. 框18-2 测定Faraday常数	338
3. 库仑值的计算	339
第十九章 伏安法	345
19-1 极谱法	345
为什么使用滴汞电极	346
19-2 极谱图	347
1. 扩散电流	347
2. 残余电流	349
3. 极谱波形状	350
4. $E_{1/2}$ 与 E° 的关系	351
5. 影响极谱波的其它因素	352
19-3 极谱法的应用	353
1. 定量分析	353
2. 化学平衡的极谱研究	356
3. 化学动力学的极谱研究	358
19-4 强有力的极谱法的衍生方法	359
1. 示差脉冲极谱	359
2. 溶出分析	361
3. 循环伏安法	362
4. 框19-1 薄层示差脉冲极谱	363
5. 框19-2 光学透明薄层电极	363
19-5 安培滴定法	364
1. 具有一个极化电极的体系	365

2.	具有二个极化电极的体系	365
3.	框19-3 Clark氧电极	367
4.	演示19-1 pH的Karl Fischer插口	367
第二十章 分光光度法		373
20-1	光的性质	373
20-2	光的吸收	374
1.	框20-1 为什么透光度与浓度间存在对数关系	375
2.	演示20-1 吸收光谱	376
20-3	分子吸收光时将会发生什么	378
1.	分子的激发态	378
2.	吸收能量后将发生什么	381
3.	框20-2 荧光灯和了解甚少的荧光物质	382
20-4	分光光度计	382
1.	双光路设计	384
2.	主要部件	384
20-5	分光光度测定中的误差	387
1.	再论Beer定律	387
2.	仪器误差	388
20-6	典型的分析步骤	389
1.	血清铁测定	389
2.	混合物的分析	392
3.	框20-3 连续流动分光光度分析	394
4.	分光光度滴定	395
5.	测定平衡常数: Scatchard图	396
20-7	发光	398
1.	吸收和发射光谱间的关系	398
2.	发射强度	399
3.	框20-4 发射光谱的吸收猝灭	402
4.	分析化学中的冷光	402
第二十一章 原子光谱法		411
21-1	吸收、发射和荧光	412
21-2	原子化: 火焰、炉子和等离子体	413
1.	预混合燃烧器	413
2.	炉子	414
3.	电感耦合等离子体	415
4.	原子光谱中温度的影响	416
21-3	仪器装置	417
1.	辐射源	417
2.	分光光度计	418
21-4	分析方法	419

1.	标准曲线	419
2.	框21-1 临床化学中的火焰光度计	420
3.	标准加入法	421
4.	内标法	421
21-5	干扰	422
第二十二章 分离方法导论		427
22-1	溶剂萃取	427
1.	pH效应	429
2.	用金属螯合剂萃取	430
3.	某些萃取技术	431
4.	演示22-1 用双硫脲萃取	432
5.	框22-1 冠醚和离子载体	433
22-2	逆流分配	434
1.	分配理论	437
2.	带宽和分离	439
22-3	色谱	441
1.	几个术语	443
2.	色谱的塔板理论	444
3.	色谱的速率理论	445
4.	分离度	447
5.	实际展宽过程	448
第二十三章 色谱方法		453
23-1	气相色谱	453
1.	气相色谱仪	453
2.	色谱图	454
3.	柱	456
4.	框23-1 玻璃毛细管柱	457
5.	检测器	461
6.	定量分析	463
23-2	液相色谱	465
1.	经典液相色谱	465
2.	高效液相色谱(HPLC)	467
23-3	离子交换色谱	469
1.	离子交换剂	469
2.	离子交换平衡	473
3.	离子交换色谱操作	475
4.	应用	476
23-4	分子排阻色谱	477
1.	原理	477
2.	凝胶类型	478

3. 应用	480
23-5 亲合色谱	481
23-6 实际操作要点	482
1. 固定相的制备	482
2. 柱的填装	483
3. 样品的加入	483
4. 柱的操作	483
5. 梯度	484
6. 附件	484
第二十四章 实验	489
24-1 玻璃容量器皿的校准	489
24-2 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 重量法测定钙	492
24-3 Fe_2O_3 重量法测定铁	493
24-4 标准酸碱溶液的制备	494
24-5 碳酸盐和碳酸氢盐混合物的分析	495
24-6 Kjeldahl 法分析氮	496
24-7 酸-碱滴定曲线的分析: Gran图	498
24-8 天然水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的EDTA滴定	499
24-9 十钒酸铵的合成和分析	500
24-10 碘量法滴定维生素C	502
24-11 Ag^+ 离子电位滴定卤化物	502
24-12 电重量法分析铜	503
24-13 极谱法测定平衡常数	504
24-14 溴库仑滴定环己烯	505
24-15 分光光度法测定维生素药片中铁	506
24-16 分光光度法测定平衡常数	507
24-17 离子交换树脂的性质	509
24-18 气相色谱或HPLC定量分析	510
习题解答	512
问题答案	562