

分析化学

张 云 编著

同济大学出版社

分 析 化 学

张 云 编著

同济大学出版社

内容提要

本书包括分析化学准备知识、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法及重量分析法简介、吸光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、库仑分析法、极谱分析法及气相色谱法等十二章。本书对化学分析法作了较大的精减,保留滴定分析法及必要的准备知识,对重量分析法仅作简单的介绍;对仪器分析法着重介绍了各种方法的基本原理、仪器的基本结构及应用特点。本书特别强调内容的系统性及前后衔接的合理性,使之方便读者的阅读和理解。

本书可作为相关专业的教学用书或教学参考用书,也可作为相关人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/张云编著. —上海:同济大学出版社,2003.9

ISBN 7-5608-2668-7

I. 分… II. 张… III. 分析化学—高等学校—教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 041124 号

分析化学

张 云 编著

责任编辑 郁 峰 责任校对 徐栩 封面设计 潘向葵

出 版 行 同济大学出版社

(上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂印刷

开 本 787mm×960mm 1/16

印 张 17.75

字 数 355000

印 数 1—2000

版 次 2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5608-2668-7/O·237

定 价 24.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换

前 言

自 2000 学年起,同济大学对原来的“分析化学”与“仪器分析”两门课程作了大幅度的调整,将这两门课程合并为现在的“分析化学”一门课程,教学时数也作了大幅度的压缩。本教材是为了适应这种调整而编写的。

本教材包括分析化学准备知识、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法及重量分析法简介、吸光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、库仑分析法、极谱分析法及气相色谱法等十二章。调整后的课程设置已将原来“仪器分析”课程中的紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法及质谱分析法等内容由后继课程承担,因此,本教材不包含这些内容。

本教材有如下特点:

(1) 对化学分析法作了较大的精减与压缩,主要保留滴定分析法及必要的准备知识,对重量分析法仅作简单的介绍;对无机化学已经介绍或物理化学将要介绍的知识,仅将与本课程直接有关的内容作简单的复习或介绍。

(2) 对仪器分析法,着重介绍各种方法的基本原理、仪器的基本结构及应用特点,适当减少介绍仪器的具体部件。

(3) 适当增加与相关专业有关的应用例子,如氧化还原滴定法在环境分析测定 COD、BOD 及溶解氧中的应用等。

(4) 本教材特别强调内容的系统性及前后衔接的合理性,使之方便读者的阅读和理解。

本教材适用应用化学、化工工艺、环境科学、环境工程、给排水工程、硅酸盐材料及高分子材料等专业,在使用中,可根据各专业的特点及教学大纲作适当的调整。本教材也可作为其他相关专业的教学用书或教学参考用书,还可作为相关人员的参考用书。

本教材作为同济大学“十五”规划教材,得到了同济大学教材和学术著作出版基金委员会及同济大学理科发展基金的资助。在本教材的编写过程中,得到了同济大学理学院和化学系领导的关心和帮助;杨立先生通读了全部书稿,朱仲良先生通读了

第 1,2,3,4,5,12 章,苏耀东先生通读了第 6,7,8 章,邓子峰先生通读了第 9,10,11 章,他们均提出了宝贵的修改意见;程文治绘制了全部插图。谨此一并致谢。

编者

2003 年 1 月 10 日

于同济大学

目 录

前言

第 1 章 分析化学准备知识	(1)
1.1 分析化学基本概况	(1)
1.2 定量分析中的误差	(3)
1.3 有效数字及其运算规则	(6)
1.4 分析化学的几个常用概念	(8)
1.5 滴定分析法概述	(10)
1.6 滴定分析法的计算	(11)
思考题与习题	(18)
第 2 章 酸碱滴定法	(21)
2.1 酸碱滴定法准备知识	(21)
2.2 酸碱指示剂	(27)
2.3 一元酸碱滴定	(30)
2.4 多元酸碱及混合酸碱滴定	(36)
2.5 酸碱滴定法的应用	(41)
思考题与习题	(46)
第 3 章 配位滴定法	(49)
3.1 配位滴定法准备知识	(49)
3.2 影响 MY 稳定性的几种效应	(50)
3.3 滴定曲线与指示剂	(57)
3.4 提高配位滴定选择性的方法	(62)
3.5 配位滴定的方式及应用	(64)
思考题与习题	(67)
第 4 章 氧化还原滴定法	(70)

4.1	氧化还原滴定法准备知识	(70)
4.2	滴定曲线与指示剂	(76)
4.3	常用的氧化还原滴定法	(81)
4.4	氧化还原滴定法在环境分析中的应用	(87)
4.5	氧化还原滴定法的计算实例	(90)
	思考题与习题	(94)
第 5 章	沉淀滴定法及重量分析法简介	(97)
5.1	沉淀滴定法	(97)
5.2	重量分析法简介	(99)
	思考题与习题	(102)
第 6 章	吸光光度法	(104)
6.1	吸光光度法准备知识	(104)
6.2	吸光光度法基本理论	(107)
6.3	目视比色法、吸光光度法及分光光度计的主要部件	(113)
6.4	测定条件的选择	(115)
6.5	吸光光度法的应用	(121)
	思考题与习题	(126)
第 7 章	原子发射光谱法	(129)
7.1	原理及仪器	(129)
7.2	定性方法	(134)
7.3	定量方法	(134)
	思考题与习题	(138)
第 8 章	原子吸收光谱法	(140)
8.1	基本理论	(140)
8.2	原子吸收分光光度计	(147)
8.3	干扰及其消除	(150)
8.4	定量方法	(151)
8.5	原子发射光谱法和原子吸收光谱法的特点	(153)
	思考题与习题	(154)
第 9 章	电位分析法	(155)

9.1	电位分析法准备知识	(155)
9.2	离子选择性电极	(163)
9.3	直接电位法	(175)
9.4	电位滴定法	(181)
	思考题与习题	(185)
第 10 章	库仑分析法	(188)
10.1	库仑分析法准备知识	(188)
10.2	控制电位电解分离法和控制电位库仑分析法	(192)
10.3	恒电流电解分离法和恒电流库仑滴定法	(197)
	思考题与习题	(201)
第 11 章	极谱分析法	(204)
11.1	基本原理	(204)
11.2	极谱定量方法	(210)
11.3	干扰电流及其消除	(212)
11.4	极谱波方程式和极谱波曲线	(215)
11.5	其他极谱分析方法	(217)
	思考题与习题	(222)
第 12 章	气相色谱法	(225)
12.1	气相色谱法准备知识	(225)
12.2	色谱柱	(229)
12.3	色谱分离的理论	(232)
12.4	分离操作条件的选择	(241)
12.5	检测器	(243)
12.6	色谱定性分析方法	(247)
12.7	色谱定量分析方法	(248)
	思考题与习题	(253)
附录 1	附表	(256)
附表 1	一些酸的离解常数	(256)
附表 2	一些碱的离解常数	(257)
附表 3	几种常用的酸碱指示剂	(257)
附表 4	几种常用的酸碱混合指示剂	(258)

附表 5	不同 pH 值对应的 $\lg \alpha_{Y(H)}$	(258)
附表 6	EDTA 与一些金属离子形成的配合物的稳定常数	(259)
附表 7	一些电对的标准电极电位(18℃~25℃).....	(259)
附表 8	一些电对的条件电极电位.....	(263)
附表 9	一些难溶化合物的溶度积常数(18℃~25℃).....	(264)
附表 10	相对原子质量	(266)
附表 11	一些化合物的相对分子质量	(267)
附录 2	部分习题参考答案	(270)
参考文献		(274)

第 1 章 分析化学准备知识

1.1 分析化学基本概况

1.1.1 分析化学的任务与作用

按传统的观点,分析化学与无机化学、有机化学及物理化学一起称作四大化学,是化学及相关专业的专业基础课之一。

分析化学的任务是对物质系统进行定性和定量分析。所谓定性分析,是指确定物质系统的化学组成,包括确定物质的化学结构。所谓定量分析,是指确定物质系统的各化学组分的含量。

分析化学涉及的领域非常广泛,如材料、食品、医药、冶金、纺织、农业、矿物、地质、考古、海洋、天文、生命科学、环境监测、质量检验及临床医学等领域,都要用到分析化学的有关知识和分析手段。

1.1.2 分析化学的内容与分类

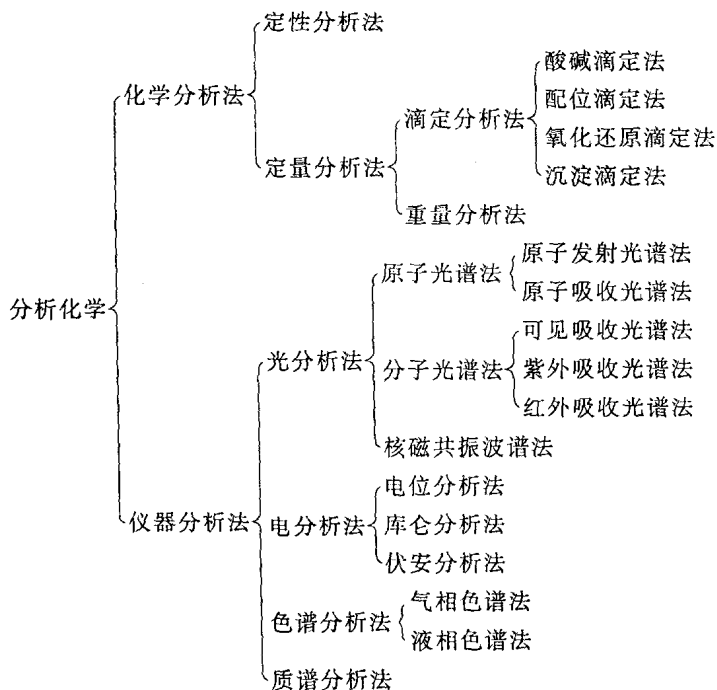
分析化学有多种分类方法,其中最经典、最常见的方法是将分析化学分为化学分析法和仪器分析法两大分支。所谓化学分析法,是指以物质之间的化学反应为基础的一类分析方法,这是分析化学的基础,其特点是所用的仪器比较简单(如玻璃仪器、分析天平等)。所谓仪器分析法,是指以物质的物理或物理化学性质为基础的一类分析方法,其特点是各种不同的分析方法通常需使用不同的特殊仪器,其中有些仪器的规模比较大、价格比较昂贵。

传统的化学分析法又分为定性分析法和定量分析法。化学分析法中所谓的定性分析,主要是指无机离子的定性鉴定,但随着仪器分析方法的普及和发展,这部分工作已逐渐被仪器分析法所取代,所以,目前的分析化学课程一般不再包含定性分析的内容。定量分析法由滴定分析法和重量分析法组成,滴定分析法又分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法。

仪器分析法由光分析法、电分析法及色谱分析法等分支组成,每个分支又由若干个分析方法组成,详细内容及分类见表 1-1。需说明的是:目前,仪器分析方法的发展非常迅速,新的分析方法及新的分析仪器不断出现,表 1-1 列出的仅是最经典和最常用的仪器分析方法。

表 1-1

分析化学分类表



除了上述内容,分离方法及分离技术的研究与应用也属于分析化学的范畴。

1.1.3 分析化学的发展简况

原始的分析化学内容曾经占据了化学的主要部分,无机定性和定量分析对化学元素及其规律的发现和对许多化学基本定律的建立起到了很大的作用。一般认为,分析化学的发展经历了三个阶段。第一阶段,约在 20 世纪初,将溶液平衡等理论用于分析化学,丰富和完善了分析化学的理论。第二阶段,约在 20 世纪 40—50 年代,随着电子学和半导体材料等的发展,形成和发展了仪器分析方法。第三阶段,约从 20 世纪 70 年代开始,随着计算机技术、生命科学、材料科学及环境科学等的发展,分析化学在这些领域的应用日益增加。同时,在广泛吸取这些领域成就的基础上,分析化学的理论和技術也不断发展。目前,分析化学在微区分析、在线分析、结构与形态分析、仪器的联用和智能化、化学计量学等方面的发展非常迅速。

1.2 定量分析中的误差

定量分析不可避免地存在误差,为了分析产生误差的原因及研究减免误差的方法,下面介绍有关概念。

1.2.1 误差、偏差、准确度及精密度

1. 误差和准确度

所谓误差,是指测定值与真值的差值。差值越小,则误差越小。误差又分为绝对误差与相对误差。绝对误差 E_a 的定义为

$$E_a = X - X_T \quad (1-1)$$

其中, X 是测定值; X_T 是真值。

相对误差 E_r 的定义为

$$E_r = \frac{E_a}{X_T} \times 100\% \quad (1-2)$$

误差包括绝对误差和相对误差,但往往是指相对误差。

所谓准确度,是指测定值与真值的接近程度。测定值与真值越接近,则准确度越高。准确度与误差的关系是:准确度的高低通常用误差表示,误差越小,则准确度越高。

2. 偏差和精密度

误差和准确度都是将测定值与真值进行比较,但在实际测定中真值通常是未知的,因此,误差和准确度往往只有理论上的意义。如果将测定结果的平均值代替真值,误差的概念便成了偏差,准确度的概念成了精密度。

所谓偏差,是指测定值与平均值的差值。差值越小,则偏差越小。偏差同样分为绝对偏差和相对偏差。绝对偏差 d 的定义如下:

$$d = X - \bar{X} \quad (1-3)$$

式中, $\bar{X}$ 是测定的平均值,其定义如下:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-4)$$

其中, n 是平行实验(所谓平行实验,是指在完全相同条件下进行的重复实验)的测定

次数; X_i 是第 i ($i=1, \dots, n$) 次实验的测定值。

相对偏差的定义为

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-5)$$

偏差包括绝对偏差和相对偏差,但往往是指相对偏差。

所谓精密度,是指某一次测定值与平均值的接近程度或多次平行测定值彼此之间的接近程度。精密度与偏差的关系是:精密度的高低通常用偏差表示,偏差越小,则精密度越高。

应注意的是:精密度不仅仅表示某一次测定值与平均值的接近程度,而且往往表示一组平行测定值彼此之间的接近程度。而上述定义的偏差仅表示某一次测定值与平均值的接近程度,所以有必要引进下述平均偏差和标准偏差的概念。

3. 平均偏差和标准偏差

一组平行测定值彼此之间的精密度通常用平均偏差或标准偏差表示。

(1) 平均偏差

平均偏差 $\bar{d}$ 的定义为

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (1-6)$$

相对平均偏差的定义为

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-7)$$

(2) 标准偏差

标准偏差分为总体标准偏差和样本标准偏差。当实验次数无限多次时 ($n \rightarrow \infty$), 测定值与总体平均值 μ 的偏差用总体标准偏差 σ 表示。总体标准偏差 σ 的定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \mu)^2} \quad (1-8)$$

总体平均值 μ 是无限次测定结果的平均值,其定义为

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

在没有系统误差(见 1.2.2)的条件下,总体平均值 μ 便是真值 X_T 。

因为实验测定次数 n 不可能无限多次,所以,总体标准偏差 σ 往往只有理论上的意义,在实际应用中,标准偏差一般用样本标准偏差表示。样本标准偏差 s 的定义为

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (1-9)$$

其中, n 是有限次实验测定的次数; $\bar{X}$ 是有限次实验测定结果的平均值。通常所谓的标准偏差, 一般是指样本标准偏差。

相对标准偏差(也称变异系数)的定义为

$$\text{相对标准偏差} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-10)$$

4. 准确度与精密度的关系

高的精密度是高的准确度的必要前提, 但高的精密度不一定能保证有高的准确度, 这是因为测定中有可能存在系统误差。只有在消除了系统误差的条件下, 高的精密度才能保证有高的准确度。

1.2.2 误差的种类、产生原因及减免方法

1. 系统误差

系统误差是由某些确定的因素引起的误差。

系统误差有如下性质:

- (1) 确定性: 误差产生的原因是确定的;
- (2) 重现性: 重复测定, 误差会重复出现;
- (3) 单向性: 误差的方向是恒定的、误差的大小是相等的;
- (4) 可测性: 无论由何种原因引起的系统误差, 从理论上而言, 都是可以测定的, 也是可以校正或避免的, 因此, 系统误差也称可测误差。

按产生的原因, 系统误差可以分为以下几种:

方法误差: 由分析方法的缺陷引起的误差。如滴定分析中指示剂选择不当, 引起滴定终点与化学计量点相差太大, 产生误差。

仪器误差: 由仪器的缺陷引起的误差。如仪器刻度不准引起的误差。

试剂误差: 由试剂的不纯引起的误差。如所用试剂级别不够、杂质含量过高引起的误差。

主观误差: 由实验操作者的人为因素引起的误差。如操作者掌握指示剂颜色变化深浅程度的不同, 有些人习惯性偏深, 有些人习惯性偏浅, 引起滴定终点系统偏高或系统偏低。

无论何种原因引起的系统误差, 原则上均是可以校正或可以避免的。如方法误差, 可用对照试验(见 1.4.2)加以校正, 或改进分析方法加以避免; 仪器误差, 可对仪

器进行校正加以避免;试剂误差,可用空白试验(见 1.4.2)加以校正,或改用高纯度的试剂加以避免;主观误差,可改变操作者不正确的操作习惯加以避免。

2. 偶然误差

偶然误差也称随机误差,是由无法控制的不确定的偶然因素引起的误差。如实验条件无法控制的微小波动、仪器读数最后一位估计值的不确定等引起的误差。

偶然误差有如下性质:

- (1) 不确定性:误差产生的原因是不确定的、误差的方向和大小是不确定的;
- (2) 不可避免性:由于偶然误差是由无法控制的偶然因素引起的,因此,测定过程中往往是无法完全避免的。

应注意的是:偶然误差的不确定性和不可避免性是对单独一次实验而言的,对多次平行实验而言,偶然误差是有确定的统计规律的。这个统计规律便是偶然误差的分布服从正态分布,具体而言:第一,绝对值相等的正负误差出现的机会是相等的;第二,绝对值小的误差出现的机会大,绝对值大的误差出现的机会小。

由于有上述统计规律,偶然误差可用多次平行实验结果取平均值的方法加以减免。从理论上而言,无限次平行实验结果取平均值,偶然误差可以完全消除。实际操作中,只可能进行有限次实验,但增加实验次数,偶然误差可以得到减免。

3. 过失

过失是由操作者操作失误、操作差错或操作技能不熟练引起的误差,如加错试剂、记错数据等引起的误差。过失是没有规律的,只有靠提高操作技能,认真、仔细地按规范操作,才能避免过失的出现。

1.3 有效数字及其运算规则

1.3.1 有效数字的概念

有效数字是指在分析测定中实际可以测得的数字,有效数字的位数是指在分析测定中实际可以测得的数字的位数。如测得滴定管的读数为 24.35,则 24.35 便是有效数字,而该有效数字的位数是 4 位(也称 4 位有效数字,或 4 位有效数)。

有效数字的位数与“0”密切相关,非“0”的阿拉伯数字(1~9)全部作为有效数字。如:532 为 3 位有效数字,24.35 为 4 位有效数字,等等。“0”的作用比较特殊,是否作为有效数字,取决于其在数字中的位置。分别讨论如下:

- (1) “0”在两个非 0 数字的中间,是有效数字。如:1056 (4 位有效数字),3.02

(3 位有效数字), 10.0504 (6 位有效数字)。

(2) “0”在数字的末位, 是有效数字。如: 12.50 (4 位有效数字), 1250.0 (5 位有效数字), 150 (3 位有效数字), 15000 (5 位有效数字)。

(3) “0”在小数点前后定位, 不是有效数字。如: 0.120 (3 位有效数字), 0.02020 (4 位有效数字), 0.0010500 (5 位有效数字)。

应注意的是: 虽然在没有小数点的数字末位的“0” (如 150 或 15000) 是有效数字, 但在单位换算时, 有可能产生误解。如: 用台秤称得某物质的质量是 15.0g , 是 3 位有效数字; 但若改用毫克表示时, 有可能被记作 15000mg , 易被误解为 5 位有效数字。对此, 若需明确有效数字的位数, 则应以下列形式表示:

1.50×10^4 (3 位有效数字); 1.500×10^4 (4 位有效数字); 1.5000×10^4 (5 位有效数字)。

综上所述, 确定有效数字位数的一般原则是: 从左边第一个不为零的数字开始, 有几位数字, 便是几位有效数字。

1.3.2 有效数字的含义

有效数字有两重含义:

- (1) 表示实验结果的大小;
- (2) 表示实验结果所包含的误差。

现就第二重含义讨论如下:

若有滴定管读数 24.35 , 表明滴定管可以读取四位有效数字, 其中前三位“ 24.3 ”是准确值, 是没有疑问的; 第四位“ 5 ”是估计值, 是有疑问的, 可能存在误差。估计值的绝对误差, 一般为有效数字最后一位的 $\pm 1 \sim 2$ 个单位。如 24.35 , 其绝对误差为 ± 0.01 (或 ± 0.02); 其相对误差为 $\left(\pm \frac{0.01}{24.35}\right) \times 100\% = \pm 0.04\%$ (或 $\pm 0.08\%$)。

由于有效数字有上述两重含义, 实验测定结果的记录必须与所用仪器读数的有效数字位数一致, 尤其是处于读数末位的“0”, 不能随意地增加或减少。如: 若将 1.00 记作 1.000 , 则将误差缩小了十倍; 将 1.00 记作 1.0 , 则将误差扩大了十倍。虽然就大小而言, 1.0 , 1.00 及 1.000 的意义是相同的, 但就实验结果的有效数字而言, 这三者的意义是不同的。

1.3.3 有效数字的运算规则

分析测定的最后结果往往由仪器直接测定值按一定计算式间接求得, 在求算过程中, 应遵循下述有效数字的运算规则:

- (1) 加减法: 小数点后有效数字位数的保留, 以小数点后有效数字位数最少的为

准,多余的数字四舍五入。如:

$$1.\underline{12} - 0.\underline{136} + 26.\underline{0834}$$

上述三个数字中,1.12小数点后有效数字的位数是两数,而0.136和26.0834小数点后有效数字的位数大于两位,则应保留到两位,多余的数字四舍五入,写成0.14和26.08。这样,上式写作

$$1.\underline{12} - 0.\underline{14} + 26.\underline{08} = 27.\underline{06}$$

最后结果27.06小数点后有效数字的位数也应该是两位。

(2) 乘法:有效数字的保留,以有效数字的位数(有效数字的总位数)最少的为准,多余的数字四舍五入。如:

$$1.\underline{2866} \times \underline{186.2} / \underline{6.05}$$

6.05有效数字的位数是三位;而1.2866和186.2有效数字的位数大于三位,则应保留到三位,多余的数字四舍五入,写成1.29和186。这样,上式写作:

$$1.\underline{29} \times \underline{186} / \underline{6.05} = \underline{39.7}$$

最后结果39.7有效数字的位数也应该是三位。

此外,有效数字的保留还应注意以下几点:

(1) 若遇计算式中有 $1/3$, $1/25$, π , e 及 $\sqrt{2}$ 之类的数字,或实验中用移液管吸取溶液的体积数,其有效数字的位数可以看作足够多位,最终应保留几位取决于计算式中其他数字的有效数字位数。

(2) 首位是8或9的数字的有效数字有时可以多看一位,如8.43和9.164的实际有效数字分别是三位和四位,但可以看作四位和五位。

(3) 对数小数点前的首数是定位的,不能作为有效数字,所以,对数小数点后数字的位数应与真数相同,如: $\lg 256 = 2.\underline{408}$; $\lg T = 1.\underline{265}$, $T = \underline{18.4}$ 。

(4) 计算pH值,小数点后数字的位数一般只需保留2位,如: $\text{pH} = 12.\underline{32}$, $\text{pH} = 4.\underline{56}$ 。计算误差,有效数字位数一般只需保留1~2位,如:相对误差=1%(或1.1%),相对误差=0.6%(或0.62%)。

1.4 分析化学的几个常用概念

1.4.1 标准溶液和基准物质

所谓标准溶液,是指已知准确浓度、可以用于确定待测物质含量的溶液。所谓基准物质,是指可以直接配制标准溶液或可以用于确定标准溶液准确浓度的物质。

在滴定分析中,对基准物质有下列要求:

(1) 有足够的纯度(标准物质的试剂级别通常要求是“容量基准”级,其含量