

高等学校教材

分析化学

范跃 主编

FENXI

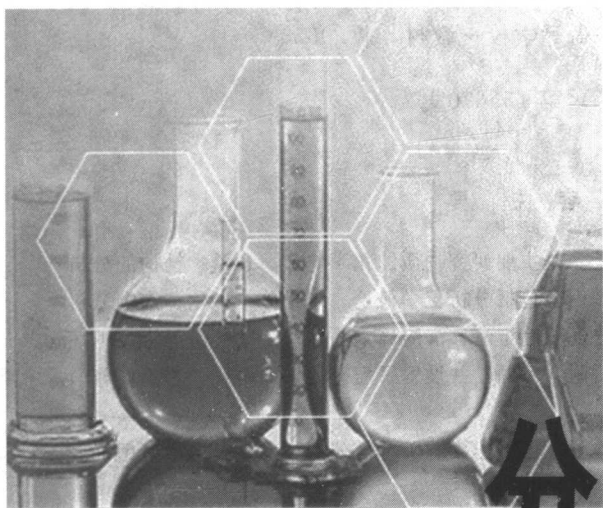
HUAXUE



中国计量出版社



高等学校教材



分析化学

范 跃 主编

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/范跃主编. —北京: 中国计量出版社, 2006. 1

高等学校教材

ISBN 7-5026-2277-2

I. 分… II. 范… 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 (2005) 第 155670 号

内 容 提 要

分析化学是化学的一个重要组成部分, 是主要研究物质的化学组成、含量、结构的分析方法及相关理论的学科。全书共分十章, 内容包括分析化学概论、定量分析概论、滴定分析法概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、称量分析法等。书中还简要介绍了常用的仪器分析方法, 各章后附有习题, 并设置了配套的实验内容, 着重培养学生的实验操作技能。

本书既可作为高等院校相关专业的教材, 也可作为有关单位分析技术人员的参考用书。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

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

北京密东印刷有限公司印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

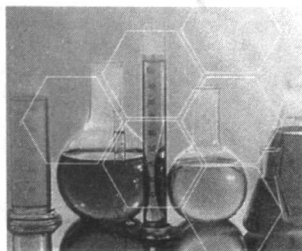
*

787 mm×1092 mm 16 开本 印张 20.75 字数 437 千字

2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月第 1 次印刷

*

印数 1—3 000 定价: 38.00 元



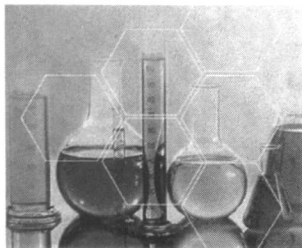
编委会

主 编：范 跃

编 委：范 跃 熊 伟 王丽环

倪福莲 张建平 吴广臣

骆勇刚 夏立娅



前言

FOREWORD

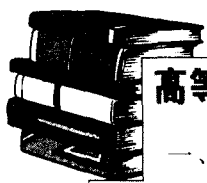
分析化学是化学学科的一个重要组成部分，它是研究物质化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的学科。随着科学技术的发展，分析化学的内涵和外延都在不断扩展，其在各领域也日益发挥着重要的作用。

本书是在我们多年的教学基础上，结合兄弟院校的经验和建议编写而成。考虑到各学校知识结构特点和应用，结合教学大纲的要求，我们将全书分为十章，全面介绍分析化学的基础知识和理论，包括分析化学概论、定量分析中的分离方法及一般分离步骤、定量分析概论、滴定分析法概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、称量分析法、仪器分析法简介等。

本教材考虑到知识结构的合理性和系统性，在内容的编排上突出了化学分析法的重点，简介了仪器分析方法（在《仪器分析》一书中详细阐述），各章后附有习题，以便学生复习和掌握，并设置了配套实验内容，着重培养学生的实验操作技能。

本教材根据量和单位国家标准规定，统一采用法定计量单位。

本书由范跃老师任主编，参加编写工作的有：范跃（第



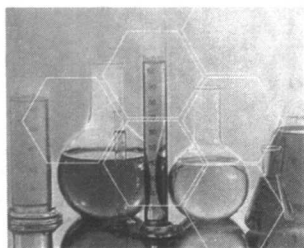
高等学校教材

一、四章)、熊伟(第二章)、王丽环(第三章)、倪福莲(第五章)、张建平(第六章)、吴广臣(第七章)、骆勇刚(第八、九章)、夏立娅(第十章),在此谨对在教材编写和出版过程中给予支持和帮助的各方面专家、同行表示诚挚的谢意。

由于编者水平所限,且编写时间仓促,书中错漏之处在所难免,恳请读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2006 年 2 月



目 录

CONTENTS

第一章 绪论

- 第一节 分析化学的任务和作用 / 1
- 第二节 分析方法的分类 / 2
- 第三节 分析化学的发展与学习分析化学的要求 / 3
- 习 题 / 4

第二章 定量分析中的分离方法及一般分析步骤

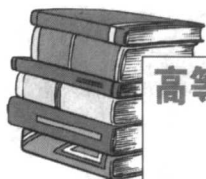
- 第一节 定量分析的分离方法 / 5
- 第二节 定量分析的一般步骤 / 13
- 习 题 / 20

第三章 定量分析概论

- 第一节 分析天平 / 21
- 第二节 定量分析中的误差 / 35
- 第三节 分析结果的数据处理 / 40
- 第四节 有效数字及其运算规则 / 46
- 习 题 / 49

第四章 滴定分析法概论

- 第一节 概 述 / 51
- 第二节 滴定分析的计算 / 53
- 第三节 标准溶液的制备 / 65
- 第四节 容量仪器 / 69



第五章 酸碱滴定法

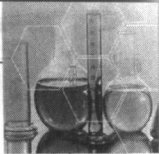
- 第一节 酸碱质子理论 / 77
- 第二节 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算 / 85
- 第三节 酸碱缓冲溶液 / 99
- 第四节 酸碱指示剂 / 109
- 第五节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择 / 115
- 第六节 酸和碱标准溶液的配制和标定 / 129
- 第七节 酸碱滴定法的应用 / 132
- 习 题 / 139

第六章 配位滴定法

- 第一节 概 述 / 143
- 第二节 EDTA 与金属离子的配位化合物 / 146
- 第三节 配位滴定曲线 / 158
- 第四节 金属指示剂 / 160
- 第五节 提高配位滴定选择性的方法 / 164
- 第六节 配位滴定中的标准溶液 / 168
- 第七节 应用实例 / 169
- 习 题 / 171

第七章 氧化还原滴定法

- 第一节 电极电位计算 / 173
- 第二节 氧化还原反应进行的程度 / 175
- 第三节 影响氧化还原反应速度的因素 / 179
- 第四节 氧化还原滴定曲线及氧化还原指示剂 / 183
- 第五节 氧化还原滴定前的预处理 / 188
- 第六节 高锰酸钾法 / 190
- 第七节 重铬酸钾法 / 194
- 第八节 碘量法 / 196
- 第九节 其他氧化还原滴定法 / 202
- 习 题 / 205



第八章 沉淀滴定法

- 第一节 概述 / 209
- 第二节 莫尔法 / 212
- 第三节 佛尔哈德法 / 213
- 第四节 法扬司法 / 215
- 第五节 应用实例 / 217
- 习 题 / 219

第九章 称量分析法

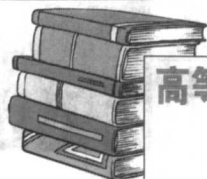
- 第一节 概述 / 221
- 第二节 挥发法及其应用 / 222
- 第三节 沉淀法 / 224
- 第四节 称量分析应用实例 / 240
- 习 题 / 244

第十章 仪器分析概论

- 第一节 紫外—可见分光光度法 / 247
- 第二节 原子吸收分光光度法 / 251
- 第三节 电位分析法 / 259
- 第四节 色谱分析法 / 264
- 习 题 / 270

实验

- 实验一 分析天平的称量练习（直接称量法） / 273
- 实验二 分析天平称量练习（差减称量法） / 274
- 实验三 容量仪器的洗涤及滴定操作练习 / 274
- 实验四 滴定管的绝对校正 / 276
- 实验五 盐酸标准溶液的配制和标定 / 277
- 实验六 工业硫酸纯度的测定 / 278
- 实验七 食醋总酸度的测定 / 279
- 实验八 混合碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定 / 281
- 实验九 铵盐含氮量的测定——酱油中铵盐含量的测定（蒸馏法） / 283

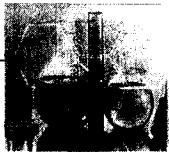


- 实验十 EDTA 标准溶液的配制和标定 / 284
- 实验十一 EDTA 法测水样硬度——钙镁含量测定 / 286
- 实验十二 过氧化氢含量的测定 / 288
- 实验十三 铁矿中铁含量的测定 / 289
- 实验十四 硫酸铜中铜含量的测定 / 291
- 实验十五 工业苯酚纯度的测定 / 293
- 实验十六 水中 COD 的测定——重铬酸钾法 / 294
- 实验十七 维生素 C 片剂中维生素 C 含量的测定 / 297
- 实验十八 硝酸银的配制与标定 / 298
- 实验十九 水样中氯含量的测定——莫尔法 / 299
- 实验二十 氯化物中氯含量的测定——佛尔哈德法 / 300
- 实验二十一 氯化钡中结晶水的测定——挥发法 / 302
- 实验二十二 氯化钡中钡含量的测定——沉淀法 / 303

附录

- 附表 1 弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数 (25°C) / 305
- 附表 2 金属配合物的稳定常数 / 307
- 附表 3 金属离子与氨羧配合剂配合物稳定常数的对数 / 309
- 附表 4 一些配合物滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha(\text{L} \cdot \text{M})$ / 310
- 附表 5 一些金属离子的 $\lg \alpha(\text{M}(\text{OH}))$ / 311
- 附表 6 金属指示剂的 $\lg \alpha(\text{In}(\text{H}))$ 及金属指示剂变色点的 $\text{pM} (\text{pM}_i)$ / 312
- 附表 7 标准电极电位 (ϕ°) 及一些氧化还原电对的条件电位 ($\phi^{\circ'}$) / 313
- 附表 8 难溶化合物的溶度积 (K_{sp}) (25°C) / 316
- 附表 9 国际相对原子量 (A_r) 表 (1997) / 319
- 附表 10 分析化学中常用的量和单位 / 320

参考文献 / 322



第一章

绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要组成部分,和其他科学一样,它起源于人类的生产实践。分析化学是研究物质化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的一门学科。随着科学技术的发展,分析化学的内涵和外延也在不断深入和扩展,分析化学逐渐从一门技术上升为一门科学,并发展延伸到分析化学信息学及现代分析化学。

一、分析化学的任务

分析化学主要分为定性分析和定量分析两个部分,定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子或化合物组成,对有机物还需要确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。

在进行物质分析时,首先要按照国家标准或规定方法对固体、气体、液体进行取样和制样,然后对无机样品确定其组成(元素、离子或化合物),对有机样品还需确定其官能团、分子结构等,进行定性分析。最后,根据定性分析结果,依据样品的性质,选择适当的分析方法测定各组成的含量。在生产及检测中,生产原料、半成品、产品及辅助材料的基本组成是已知的,只需要进行及时、准确的定量分析。因此,本书主要是对定量分析进行讨论。

二、分析化学的作用

分析化学是研究物质组成及其含量的科学,任何科学领域的研究,只要涉及化学现象,常把分析化学作为一种手段而运用到研究工作中去,如历史上定律、学说的创立、物质基本量的测定、物质组成的确定等;现代化学研究中,如蛋白质分子中不同氨基酸序列的推断,超纯半导体材料中含 10^{-9} 级杂质的测定等;在矿物学、材料科学、能源科学、环境科学、考古学、海洋科学中,都需要分析化学提供大量的信息,而各学科的发展相应地又促进了分析化学的迅速进步。

分析化学在国民经济建设中具有重要的地位和作用。例如,在工业上,用于资源的探测、原料的配比、工艺流程的控制、产品的检验、“三废”的处理;在农业上,用于

土壤的普查、化肥和农药的生产、农产品的质量检验；在国防建设方面，用于武器装备的生产和研制、化学毒剂的检查、原子能材料等。此外，进出口商品的质量检验、引进产品的“消化”和“吸收”，也需要分析化学。因此，分析化学常被称为生产、科研的“眼睛”，它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟目标中起着重要的作用。

第二节 分析方法的分类

分析化学的分析方法很多，除按任务分为定性分析和定量分析外，还可按被测定对象、测定原理、试样用量、被测组分含量以及生产检测要求不同，依据其他分类方法进行分类。

一、无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物，即对无机物样品进行定性和定量的分析，通常是确定它们由哪些元素、离子、化合物组成及测定其各组成的含量。

有机分析的对象是有机化合物，即对有机化合物样品进行定性和定量分析。在有机分析中，虽然有机化合物的组成元素种类不多，但是由于结构复杂、种类繁多，在分析中除元素分析外，还要进行官能团分析和结构分析以及某些物理常数的测定，以确定其组成及含量。

二、化学分析和仪器分析

1. 化学分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。在定量分析中主要有滴定分析法和称量分析法。

(1) 称量分析法

通过称量物质的质量进行被测组分含量测定的方法称为称量分析法。

例如：硫酸钡称量法、四苯硼酸钾称量法等。

(2) 滴定分析法

通过滴定对被测组分含量进行测定的方法称为滴定分析法。

例如：酸碱滴定、氧化还原滴定等。

2. 仪器分析

以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法，主要包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等，种类很多，且新的分析方法正在不断产生。

仪器分析方法因需要一些特殊的仪器而得名，其特点是迅速、灵敏且能测定含量极低的组分，因此成为分析化学学科领域中的一个重要发展主向。而化学分析法是学习分析化学的基础，其准确度高，在基准方法中起着重要的作用。所以，著名分析化学家

梁树权认为，化学分析法和仪器分析法是分析化学两大支柱，两者唇齿相依，相辅相成，相得益彰。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样用量的不同，分析方法又分为常量分析、半微量分析和微量分析，如表 1—1 所示。

表 1—1 根据样品用量的分析方法

分析方法	常量分析	半微量分析	微量分析
固体试样质量/g	0.1~1	0.01~0.1	<0.01
液体试样体积/mL	>10	1~10	0.01~1

四、常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析

按被测组分含量可将分析方法分为常量组分（>1%）分析、微量组分（0.01%~1%）分析和痕量组分（<0.01%）分析。

五、例行分析和仲裁分析

按分析结果的作用可将分析方法分为例行分析和仲裁分析。

（1）例行分析，是指一般化验室在日常生产中进行的原材料、中控和产品所进行分析，又叫常规分析。

为了控制生产，要求短时间报出结果的例行分析叫作快速分析。例行分析允许的误差较宽，准确程度达到一定要求即可。

（2）仲裁分析，是指在确认质量事故及其责任者，或不同单位对分析结果有争议时由权威机构用公认的标准方法进行准确的分析，以裁判原分析结果准确性。显然，仲裁分析的结果具有较高的准确性和法律责任。

第三节 分析化学的发展与学习分析化学的要求

随着现代科学技术的发展，分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。一方面，现代科学的发展要求分析化学提供更多的关于物质组成和结构的信息；另一方面，现代科学也向分析化学不断提供理论、方法和技术手段，促进了分析化学朝着越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化的方向发展。不仅如此，现今分析化学的任务除了测定物质的组成和含量外，还包括测定物质的结构、价态、状态等，测定的领域也由宏观发展到微观，即由表观深入到内部，从整体进入到微区、表面或薄层，由静态发展到动态。

随着现代科学技术的发展，许多新技术渗透到分析化学中，日益增多的新的测定方

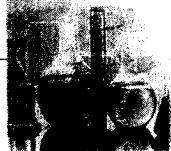
法和分析仪器，使分析的灵敏度和测定速度大大提高。例如，电子探针的测试体积达到 10^{-12} mL；电子光谱的绝对灵敏度可达 10^{-18} g。激光技术已经应用在可见光光谱法、原子吸收光谱法和液相色谱法等方面。随着计算机科学的发展，微机与分析仪器的联用，各种方法的结合和仪器的联用技术，使原分析方法更为迅速有效，分析过程自动化，大大提高了分析效率。

尽管分析化学正向着“准、快、灵、自”方向发展，化学分析法仍然是分析化学的基础，许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用。因此，分析化学作为一门基础课程，仍然要从化学分析学起，进而扩展到仪器分析。

分析化学是一门实践性很强的科学。它的基础是实践，而实践中的问题又要以理论来解释，所以在学习过程中要理论联系实际，加强分析化学基本操作技能的训练，培养严谨、求实的实验作风和科学态度，树立准确的“量”的概念，提高分析问题和解决问题的能力，提高综合素质。理论课学习的主要内容有定量分析概论、滴定分析概论、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、称量分析法及仪器分析法概论等。通过理论课的学习，要求学生掌握各种分析方法及有关理论、基本运算技能，正确地进行数据记录和数据处理。学生应达到（1）会设计分析方案，对被测组分进行定量分析；（2）会独立进行被测组分的定量分析；（3）会进行误差分析、数据处理和分析结果的报出。



- 习 题
1. 什么是分析化学？它的基本任务是什么？
 2. 举例说明分析化学的分析方法有哪些。
 3. 学习分析化学的目的要求是什么？



第二章

定量分析中的分离方法及一般分析步骤

如何保证分析结果的准确是定量分析必须解决的问题。而在实际分析工作中, 往往会遇到样品中含有多种组分的情况, 极有可能在测定时彼此发生干扰, 从而影响分析结果的准确性, 甚至无法进行测定。另外, 在痕量分析中, 试样中的被测组分的含量很低, 极易带来分析误差。因此, 为提高分析的灵敏性和准确性, 消除干扰, 除常采取控制分析条件或加入适当的掩蔽剂外, 实行被测组分与其他组分的分离以消除干扰, 或通过分离富集被测组分是一个有效办法。本章将介绍几种常见分离方法并对样品测定的一般步骤作简要介绍。

第一节 定量分析的分离方法

定量分析的分离方法较多, 主要采用物理、化学或物理化学的方式进行。下面主要介绍目前较为成熟且常用的分离方法, 如沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法和挥发蒸馏分离法等。

一、沉淀分离法

该法是利用沉淀反应使被测组分与干扰组分分离的一种方法。为保证沉淀分离完全, 常用控制酸度生成氢氧化物沉淀、产生硫化物沉淀及共沉淀分离方法。下面就无机和有机共沉淀剂作简要介绍。

(一) 氢氧化物沉淀

利用大部分的金属氢氧化物难溶于水的性质, 通过控制酸度来达到分离目的。

1. 在强酸条件下沉淀

如以硝酸为沉淀剂, 可使 $W(VI)$ 、 $Si(IV)$ 、 $Sb(V)$ 等沉淀为酸或偏酸。在此条件下, 其他大部分金属不能沉淀, 因而可进行分离。

2. 在缓冲溶液中按一定的 pH 沉淀

如在氨和氯化氨溶液中可沉淀 $Fe(III)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Al(III)$ 等, 而碱金属、碱土

金属及与氨能生成配合物的金属皆不能沉淀。

3. 在强碱性溶液中沉淀

如在过氧化钠和氢氧化钠溶液中, Fe(III) 及大部分二价金属离子、稀土元素等都能沉淀, 而铝、锌等则不沉淀。

(二) 硫化物沉淀

除碱金属和碱土金属外, 大部分阳离子都能生成硫化物沉淀, 可通过调节酸度进行分离。

(三) 共沉淀

共沉淀分离法常用于痕量分析中, 沉淀剂主要有无机共沉淀剂和有机共沉淀剂两种。

1. 无机沉淀剂

利用无机共沉淀剂对痕量元素吸附或形成混晶而进行沉淀分离。为了增大吸附作用, 应选择总表面积大的胶状沉淀作为载体。例如, 以 Fe(OH)_3 作载体可以共沉淀微量的 Al^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Be^{2+} 和 U(VI) , W(VI) , V(V) 等离子; 以 Al(OH)_3 作载体可以共沉淀微量的 Fe^{3+} 和 TiO^{2+} , U(VI) 等离子; 以 MnO(OH)_2 为载体富集 Sb^{3+} ; 以 CuS 为载体富集 Hg^{2+} 等。形成混晶作用在选择载体时要求痕量元素与载体的离子半径尽可能接近, 形成的晶格应相同。例如, 以 BaSO_4 作载体共沉淀 Ra^{2+} , 以 SrSO_4 作载体共沉淀 Pb^{2+} 和以 MgNH_4PO_4 作载体共沉淀 AsSO_4^{3-} 等, 都是以此为依据的。

对共沉淀剂的要求除应该具有较高的共沉淀能力之外, 还应当有一定的选择性, 而且共沉淀剂不应干扰痕量组分的测定, 并易于分离除去。但是, 一般无机共沉淀剂不易满足上述要求, 应用上受到了很大的限制。

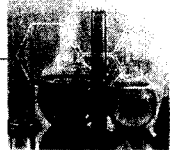
2. 有机共沉淀剂

有机共沉淀剂具有较高的选择性, 得到的沉淀较纯净。沉淀通过灼烧即可除去有机共沉淀剂而留下待测定的元素。由于有机共沉淀剂具有这些优越性, 因而它的实际应用和发展受到了人们的注意和重视。

有机共沉淀剂的作用是利用有机共沉淀剂与含痕量元素的离子或分子形成大分子胶体凝聚而沉淀出来。例如 H_2WO_4 在酸性溶液中常呈负电荷的胶体, 不易凝聚。当加入有机共沉淀剂辛可宁后, 它在溶液中形成带正电荷的大分子, 能与带负电荷的钨酸胶体共同凝聚而析出, 可以富集微量的钨。常用的这类有机共沉淀剂还有丹宁、动物胶等, 可以共沉淀钨、铌、钽、硅等含氧酸。

二、萃取分离法

萃取分离法包括液相—液相、固相—液相和气相—液相等几种情况, 主要是利用了



溶质在两种相态间的分配性质不同而进行分离。应用最广泛的为液—液萃取分离法（亦称溶剂萃取分离法），下面主要介绍该法的基本情况。

（一）萃取分离法的基本原理

1. 分配定律与分配系数

用有机溶剂从水溶液中萃取溶质 A 时，A 在两相之间有一定的分配关系。如果溶质在不互溶的水相和有机相中的存在形式同为 A，在一定温度下，当分配达到平衡时，物质 A 在两种溶剂中的活度比保持恒定，这就是分配定律，可用式（2—1）表示，即

$$K_D = a_{\text{有}} / a_{\text{水}} \quad (2-1)$$

式中， K_D 称为分配系数。

如果浓度很稀时，可以用浓度代替活度。

$$K_D = [A]_{\text{有}} / [A]_{\text{水}} \quad (2-2)$$

分配系数大的物质，绝大部分进入有机相中；分配系数小的物质，仍留在水相中，因而将物质彼此分离。分配定律是溶剂萃取法的基本原理。

2. 分配比

分配系数 K_D 仅适用于溶质在萃取过程中没有发生任何化学反应的情况。例如， I_2 在 CCl_4 和水中均以 I_2 的形式存在。而在许多情况下，溶质在水和有机相中以多种形态存在。

在萃取分离中，溶质 A 在有机相中总浓度与在水相中总浓度之比称为分配比（D）。

$$D = \frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}}$$

3. 萃取百分率

对于某物质的萃取效率大小，常用萃取百分率（E）来表示。即

$$E = \text{被萃取物质在有机相中的总量} / \text{被萃取物质的总量} \times 100\%$$

4. 分离系数

在萃取工作中，不仅要了解对某种物质的萃取程度如何，更重要的是必须掌握当溶液中同时含有两种以上组分时，通过萃取之后它们之间的分离情况如何。例如，A 与 B 两种物质的分离程度可用两者的分配比 D_A 和 D_B 的比值来表示，即

$$\beta = D_A / D_B$$

式中， β 称为分离系数。 D_A 与 D_B 之间相差越大，则两种物质之间的分离效果越好。如果 D_A 与 D_B 很接近，则 β 接近 1，两种物质便难以分离。因此，为了扩大分配比之间的差，必须了解各种物质在两相中的溶解机理，以便采取措施，改变条件，使欲分离的物质溶于一相，而使其他物质溶于另一相，以达到分离的目的。