

HUAXUE FENXI

Yu Liang dengzhu

Jiangsu jiaoyu chubanshe

化学分析

于良等著 江苏教育出版社



化 学 分 析

于 良 顾健德 傅阿兴编著

JY11113/16

江苏教育出版社

化 学 分 析

于 良 顾健德 傅阿兴

出版发行：江苏教育出版社

正文印刷：高 淳 印 刷 厂

封面印刷：7214 印 刷 厂

开本787×1092毫米 1/32 印张15.125 字数321,100

1990年1月第1版

1990年1月第1次印刷

印数：1—3,000册

ISBN 7-5343-0944-1

G·832 定价：4.20元

责任编辑 王瑞书

前 言

本书初稿写成之后,在本校环境分析专业学生中试用了两次,反映较好。现以原稿为基础,作适当修改,写成适合于大专层次学生用的化学分析简明教材。

本教材的特点:整个内容把热力学平衡常数 K 与浓度常数 Q 区别开来,在戴维斯方程的帮助下,所有定量计算尽可能使用 Q 值,以使理论计算值尽量与实验实测值接近。在酸碱、络合、氧化还原滴定中,对滴定过程中的几个特殊点的讨论,即可画出滴定曲线的草图,这对选择什么样的指示剂、能否准确滴定等具有较大的实用意义。在每章讨论之后,还有摘自研究论文的典型例子的分析,能促使学生认识基础理论如何指导实践。除此以外,在酸碱滴定中,用分布系数导得了酸碱滴定曲线的理论方程,在解这些复杂的方程时,证实电子计算机同样是化学分析中处理数据的有力工具。

在编写本书的前前后后,得到了江南大学何宗循同志的热情鼓励和支持;初稿写成后,北京大学张锡瑜教授对原稿作了认真的审阅和指点;全书的图均由本校杨杰老师制作,在此特表示衷心的感谢!

由于水平有限,难免有不足之处,恳请读者批评指正!

于良、顾健德、傅阿兴*

1988年8月于无锡江南大学

* 南京扬子石化公司生产部高级工程师

目 录

第一章 化学分析的几个概念	1
§ 1-1 化学分析的主要步骤.....	1
§ 1-2 分析程序的特点.....	7
§ 1-3 典型例子分析：测定尿内的汞.....	9
习题.....	13
第二章 水溶液化学计算法	14
§ 2-1 化学计算法的四个基础关系.....	14
§ 2-2 各种水溶液.....	15
§ 2-3 酸—碱化学计算法.....	24
§ 2-4 氧化还原计算法.....	24
§ 2-5 各种滴定法的化学计算方法.....	30
§ 2-6 滴定分析方法对化学反应的要求.....	33
习题.....	34
第三章 实验测量的限制	37
§ 3-1 准确度和精密度.....	37
§ 3-2 两类误差.....	38
§ 3-3 数据的统计处理.....	40
§ 3-4 随机误差的图形.....	44
§ 3-5 有效数字及计算规则.....	54
§ 3-6 线性数据的说明.....	55
§ 3-7 分析化学中的标准曲线.....	59
习题.....	63
第四章 化学平衡和反应趋向	66

§ 4-1	可逆反应	66
§ 4-2	平衡定律的理想陈述	67
§ 4-3	非理想状态下的平衡	69
§ 4-4	K 与 Q 间的换算	77
§ 4-5	简述分析方面的水溶液平衡的重要类型	78
§ 4-6	典型例子的分析	83
§ 4-7	反应趋向	88
§ 4-8	预测非平衡混合物的反应方向	89
§ 4-9	平衡计算导言	90
§ 4-10	实验控制平衡位置	92
	习题	93
第五章	分光光度测量法	97
§ 5-1	电磁辐射	97
§ 5-2	物质对光的选择性吸收	98
§ 5-3	光吸收的定量观点	100
§ 5-4	光吸收基本定律	101
§ 5-5	国产 72- 型分光光度计的组成	106
§ 5-6	光度测量误差及测量条件的选择	108
§ 5-7	直接光度法测定浓度的实例分析	113
§ 5-8	光度测量法的化学观点	118
§ 5-9	光度测量法的应用	120
	习题	131
第六章	酸 - 碱平衡和 pH 计算	134
§ 6-1	定义的评述	134
§ 6-2	含一种酸的各种溶液	140
§ 6-3	含一种碱的各种溶液	144
§ 6-4	弱离解作用表达方式	146
§ 6-5	含一种共轭对的溶液	146

§6-6	强烈反应的酸-碱混合物	156
§6-7	典型例子的分析;分光光度法测定 2,4-二硝基苯酚的 离解常数	164
§6-8	多元酸和多元碱	167
§6-9	多元体系溶液的 pH 计算	177
§6-10	制备所需 pH 值和离子强度的缓冲溶液	182
	习题	188
第七章	酸 - 碱滴定	191
§7-1	直接计算;用强碱滴定强酸	191
§7-2	直接计算;用强碱滴定弱酸	193
§7-3	浓度对滴定曲线的影响	197
§7-4	统一各种滴定曲线的计算	199
§7-5	酸碱滴定曲线的实例	204
§7-6	如何用唯一的一点画滴定曲线草图	209
§7-7	实验法测量滴定等当点	211
§7-8	终点误差	217
§7-9	酸碱滴定的用途	230
	习题	237
第八章	金属 - 配位络合物	240
§8-1	理论平衡模式	240
§8-2	金属 - 配位络合物的分析用途	254
	习题	302
第九章	氧化还原滴定和试剂	309
§9-1	氧化还原滴定的要求	309
§9-2	氧化还原平衡	310
§9-3	氧化还原滴定曲线及终点误差	324
§9-4	氧化还原滴定中的指示剂	332
§9-5	氧化还原滴定结果的计算	334

§ 9-6 一些重要的氧化还原试剂·····	339
§ 9-7 例子分析: $K_2Cr_2O_7$ 法滴定矿石内的铁·····	350
习题·····	356
第十章 重量分析法和沉淀滴定法·····	360
§ 10-1 重量分析法概述·····	360
§ 10-2 沉淀的溶解度和影响溶解度的因素·····	364
§ 10-3 推导所选体系的代数模式,观察溶液条件对溶解度的 影响·····	366
§ 10-4 沉淀的形成·····	382
§ 10-5 影响沉淀纯度的因素·····	389
§ 10-6 沉淀条件的选择·····	394
§ 10-7 有机沉淀剂·····	398
§ 10-8 沉淀滴定法·····	400
习题·····	400
第十一章 微型计算机在分析化学中的简单应用·····	408
§ 11-1 简单计算·····	408
§ 11-2 方程求根·····	424
附录 1·····	446
附录 2·····	453

第一章 化学分析的几个概念

正如柯尔蜀夫(I. M. Kolthoff)所说:

分析化学的目的是要测定任何一种试样,或者化合物,或者化合物的混合物的组成……;分析化学的发展和前进很大程度上与物理化学和灵活运用物理与分析化学之间紧密相关的各种基本原理有关。

世界上第一个运用基本原理进行化学分析的人是古希腊的阿几米德。当时,希腊国王要金匠给他做了一顶皇冠,但是又怀疑金匠用部分白银代替了黄金,为此他下令鉴定皇冠是否由纯金制成。当时阿几米德接受了这一任务,他在把皇冠磨损之后也无法作出结论的情况下,从一次盆浴中得到启发:不同的物质有其各自的密度。于是,他向国王要了与皇冠同样重量的黄金和白银,把黄金和白银分别放入盛满水的容器内,发现纯的黄金所溢出的水比纯银少(黄金的密度约为白银的两倍),他再把皇冠浸入另一个盛满水的容器内,发现溢出的水介于黄金和白银的之间,这样,证实金匠用部分白银代替了黄金。

§ 1-1 化学分析的主要步骤

阿几米德的故事说明了分析方法的几个主要步骤:

一、问题的专门陈述

若实验室有一台测汞仪,并有两个顾客要求测定不同材

料内的汞含量，这两个顾客的问题陈述可能完全不同。

顾客甲从事含汞矿砂业务，能向你提供所需的试样量，指出汞是主要成分，约含 5%，要你报出高准确度的汞含量。

顾客乙有一枚古铜币，含汞量几个 ppm，并要求不能破坏古币，要你报出只需要准确到一位有效数字的汞含量。

尽管目的相同(测定汞的含量)，但是，分析方法却会有很大的差别。矿砂分析要求统计的采样技术，并要有足够的试样以便采用准确的重量分析或滴定分析法。而古币恐怕要采用 γ -射线光谱学方法。

问题的专门陈述指导分析者从各种各样的有关方法中选出最合适的方法，以获得准确的结果。同时，对查阅有关的报导也有指导意义的。

问题的专门陈述所选使的方法截然不同，因而分析费用也差别很大，对顾客甲来说是不会考虑费用的，而顾客乙自然而然要考虑：“知道古币的含汞量竟要花费数千元，这是否真有必要？”

二、获得分析试样

试样普遍意指从大量的材料中选择一小部分用于试验，只有在特殊的场合，试样是欲分析材料的总体。这就涉及到如何从大量的欲分析物料中获得试样的问题，即采样技术。不管用缩分法采样，还是用别的方法采样，总的要求试样的化学成分能代表整体物料的平均成分，这是整个分析过程中最重要的环节。例如，地谷新(Digoxin)是刺激心脏功能的药物，必须按内科医生预算的精确量制成片剂，因为只要略微大于治疗标准就会通过血液浓缩，产生有毒物质。因此，国家药物化验中心要求，从每次待试验的药品批量中至少需任意挑

选 60 片或 60 小盒进行化验，。又如，对从事地质化验的人来说，为了获得具有代表性的分析试样，从而得出有效的建议，他的采样技术也将更加复杂。

一旦获得具有代表性的试样之后，还要考虑试样的时间效应。例如，尿样品的临床分析，应在它露置于空气中之前进行，否则天然的生化分解作用会改变欲分析组分的含量。

除了问题的专门陈述指导选择分析方法之外，欲分析组分的含量也是选择分析方法的依据，但后者又与试样量的多少有关，试样量多，欲分析的组分量也多，这样便可选择准确度高的常量分析法。但是当试样量从常量、半微量、微量、亚微量递减时，就需用越来越先进的分析技术方可完成分析任务。

三、制备分析试剂

分析者一旦选到了好的分析方法，那么要获得理想的效果还要注意制备试剂用的物质的纯度。物质的纯度是相对的，而不是绝对的。当今用现代技术制得的最纯的物质是用于集成电路上的晶体硅，其纯度为 $99.999999 \pm 0.000001\%$ （即八个9的纯度），但是每克这种硅还含 2×10^{14} 个杂质原子。

究竟要选择多纯的试剂用于试验呢？这与测试任务的要求有关，还与待测组分含量多少有关，特别当所用的试剂中也含欲测组分杂质的时候，那么就得要求纯度更高的试剂用于试验。例如，你想用蔗糖做一般性的试验，那么只要购买市售的就足够了，反之若承担了高精度的新陈代谢的研究项目，这就要求蔗糖所含的金属杂质越低越好。

上面讨论试剂纯度的一个方面—杂质含量；它的另一方面是活性成分，即化验值的百分数。例如，用铜箔制备铜溶液

时,关键要知道铜箔的含铜量外,杂质是什么,含量多少,只要这些杂质对分析结果无影响,那么是无关紧要的。

在制备分析试剂方面要考虑的其它因素是溶液的准确度和稳定性。对绝大部分的实际应用而言,不要求制备特殊准确度的溶液,例如,使用滴定方法的时候,溶液的活性成分误差应不大于 0.1%。至于稳定性,有些试剂在数小时内便分解,这就得现用现配。

现在,绝大部分的纯物质由各专业化学试剂厂提供,不需要由分析者采用冗长的蒸馏、重结晶方法来提纯。例如,各专业工厂根据国家某专门机构认可的技术细则生产了化学纯、分析纯和保证级(试剂并分别为蓝、红、绿色标记)的各种不同纯度规格的液体和固体试剂。

与物质纯度有关的参比标准和空白值。参比标准:指的是在组成上与未知试样相似,欲测组分的含量精确已知的各种样品,用于检验分析者所选的分析方法,让分析者发觉试样内是否存在干扰成分,若有,则可采用某些手段消除干扰,从而保证分析方法获得准确的结果。在使用参比标准时,要以未知试样相同的方法操作,例如,用氟离子选择电极测定城市饮用水中的 F^- 离子含量时,不能使用单一的 NaF 水溶液校正电极的响应性能,因为饮用水中还含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等等,这些杂质干扰电极对总氟量的响应能力,所以,各个 NaF 标准溶液和饮用水样全部加入浓的总离子强度调节缓冲剂,让氟电极在整个测定期间内在相同的化学环境中工作。

参比标准主要应用在仪器分析—光度测量法,电位测定法,极谱法和荧光分析法等方面。

空白:是一种特殊的标准,是一种不含欲测组分的假设

性的未知物。

空白应与有序的各标准和试样一起操作，对分析程序内的各种试剂予以校正。对理想情况来说，空白结果应是“零”，但是，在所用的各种试剂中，只要某个或某些试剂内含杂质形式存在的欲测组分，那么空白就有一定的响应值，或者即便试剂很纯，但它们本身带有颜色，或者有引起仪器错误指示的其它性质，则空白值也不会等于“零”。

空白响应值同时表明了某一分析方法能够测定组分的最低程度，即所谓方法的检出限，是痕量分析中的一个重要概念。

四、试样的处理

试样除了含欲测组分外，还含一种或多种对所选定的分析方法起干扰作用的成分，使方法丧失准确度。在干扰成分较简单的情况下，经调节 pH、掩蔽络合、或改变其氧化态即可消除干扰作用，若使用这些方法不见效，那么只有把干扰成分(或欲测组分)分离出来。

各种分离方法分类如下：

沉淀作用：欲测组分(或干扰成分)在溶液内与沉淀剂反应，生成不溶性沉淀，然后经过滤，把所得的沉淀(若干扰成分的沉淀可弃去)再溶解制成新的溶液测定，或直接灼烧，称重测定。

蒸馏作用：若欲测组分是挥发性，可经蒸馏收集在冷凝器内；反之，可让干扰成分挥发入通风橱。

萃取：利用一种与水互不相溶的溶剂，把欲测组分(或干扰成分)从水相中萃取出来得以分离。

色谱：混合物通过填充柱，利用各组分有不同的分配(或

吸附)行为,实现彼此分离的目的。

五、测定阶段

试样和各种标准进入准确的化学环境后,那么就到了决定化学法还是仪器法测定的时刻,这要根据 §1-2 内所列出的各种因素从以下的测定方法中选择测定手段。

主要的测定方法:

1. 重量测定法—欲测组分转化成精确的称量形式:电沉积、沉淀、挥发失重。

2. 滴定法—欲测组分与滴定剂以已知的精确的化学计量比起作用:酸—碱、络合作用、氧化还原作用、沉淀作用。

3. 光谱法—欲测组分吸收或发射电磁辐射:可见和紫外吸收,红外吸收、可见和紫外原子吸收、荧光和火焰、电弧和火花发射、莱曼光谱。

4. 质谱—试样各组分经电磁场后,以质谱的形式进行试验。

5. 电化学法—欲测组分在合适的电极上起氧化还原平衡作用:电位分析法、库仑法、极谱法和阳极溶出法。

6. 色谱法—组分经选择性地分配(或吸附)得以分离,然后用检测器检出:气相色谱、液相色谱。

7. 放射化学法—经放射性同位素的 β - 粒子或 γ - 射线辐射的测量而测定组分:天然辐射活性物质、同位素稀释技术、同位素示踪、中子活化分析。

六、判断分析和各种结论

应当区分两类数据的判断分析,第一类是测量本身的可靠程度,这与采样、各种干扰、化学方法的多变性、各种测量的准确度、统计测量精确度方面的各种误差有关,换言之,“整个

实验项目如何顺利完成？”

第二类是在掌握了可靠的数据之后，用它解决问题。例如：“这些数据能否证实降酸雨是某钢厂引起的？”或者“能否根据这些数据推算欲研究反应的平衡常数？”

七、各种作用

分析结果可能使有益的注意点方面向好的方向转变、或者在产量方面有所提高、或者在荒谬的结论方面有所改善、或者在技术工作的验证方面有所参考、或者对有关自然科学的基础原理获得更深的理解，所有这些，反过来会产生各种新的概念和实验课题。

§ 1-2 分析程序的特点

在问题的专门陈述中，已用了两个顾客的例子，每一顾客都要分析汞。但是由于试样的类型和要求完全不同，因而所选的分析方法也截然不同，其问题的焦点是：“分析者如何选择最佳的分析方法？”

实际上，除了标准的情况以外，分析者作出的决定一般不是系统的或者最优化的。因为大部分分析者并不是万能的，他们只能在某些领域内（例如电化学领域）觉得有把握，有信心，因为对该领域解决问题所选用的方法有较深的理解。再者，即便在这个领域内也不可能对已有各种方法和各种程序有完整的理解能力，所以只能根据想起的和查阅手边可得的资料中挑选。最后，“最佳”的方法还得避开费用、所需时间、缺乏仪器和试剂、或者能力等条件的限制。

列举分析程序的特点，对选择方法解决问题是有指导意义的。

1. 是采用经验方法还是以有关理论为根据的方法?

如果不掌握测定方法的原理,就不可能制备与特定试样相符的匹配样品和判断样品。这方面要涉及到如何识别和消除干扰物质的影响,还要认识化学反应的计算方法、有关的平衡体系、动力学行为、试剂的稳定性、各关键参数(温度和 pH 等)。分析化学的基础研究就是进行这类完整的基础研究,以便用于实体分析。

2. 方法是否要求破坏试样?

一般而言,必需破坏试样,制成溶液用于分析,但是也有一些方法(如电子显微镜、X-射线荧光、显微检验)可不必破坏试样而获得结果,也有一些方法只需微小的试样,使人们未发现原试样有任何损坏的痕迹。

3. 在实际操作时,方法是否容易?是否需要冗长的时间,特殊的技术?

4. 是否需要特殊的、昂贵的设备?

5. 分析方法消耗些什么?不仅要考虑消耗的时间,还要考虑各种进口试剂的消耗量。

6. 方法是否有选择性?

排除指各种干扰元素,让分析结果反映欲测组分。虽然几乎没有一个只对一种组分响应的专属方法,但是,只要控制好实验条件,完全有可能得到预定的效果。

7. 方法是否苛刻?

指是否必须准确地控制温度(比如说 $45^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$),把 pH 控制到 5.6 ± 0.1 ,是否要控制试剂加入的速度,是否要控制某一步骤精确的时间、精确的体积等等,因为忽略这些就有可能造成误差,而且这些苛刻的程序与操作者的技术熟练程

度并无联系。

8. 方法的灵敏度

这对痕量、微量分析是一个很重要的问题。重量分析因要有足够的沉淀用于精确称量,所以其灵敏度是最低的,若天平的准确度是 0.1 毫克,那么沉淀物最小重量势必要超过 0.01 克(对误差为 2% 而言),若约有一半的沉淀是欲测组分,则其灵敏度(在合理准确度情况下所能测得的最小量)约为 0.005 克。灵敏度尺度的另一方面是用灵敏度为数纳克($1\text{ng} = 10^{-9}$ 克)或数皮克($1\text{pg} = 10^{-12}$ 克)的各种方法(如气相色谱法,中子活化分析法、阳极溶出法等等),现今正在开始用尘克($1\text{fg} = 10^{-15}$ 克)评论灵敏度。但是,应当指出,当灵敏度提高的时候,由于在处理痕量物质方面的特殊困难,所以,常常会使准确度下降。

9. 方法有多大的可靠性?

指精密度和准确度。若各个平行分析结果彼此十分吻合,则结果的精密度很高。若除了有高精密度外,分析结果接近真值,则方法的准确度也很高。

§ 1-3 典型例子分析:测定尿内的汞

早在 1960 年,美国一位大学毕业生发现食用鱼类,特别是食物链顶部的那些鱼类(即较凶猛的鱼类)中含有相当量(数个 ppb)的汞。此后分析汞的灵敏方法便相继而起。其中最成功的要算无火焰原子吸收方法,下面讨论其中一种测量方式。

一、方法的化学原理

接触汞的工人的尿内的汞含量与存在于人体内的总汞量