

分析化学丛书

第一卷 第一册

化学分析原理

张锡瑜等编著

科学出版社

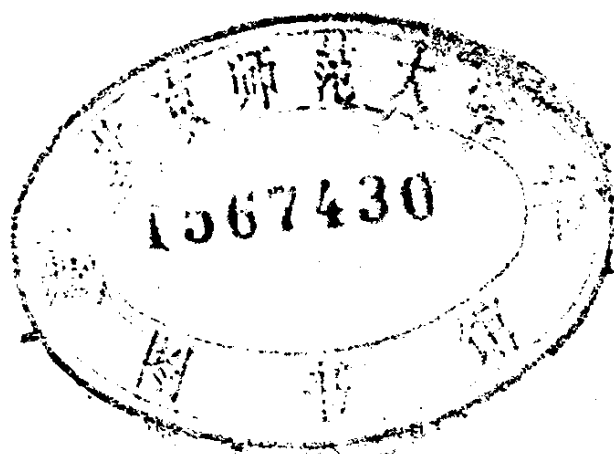
分析化学丛书

第一卷 第一册

化学分析原理

张锡瑜等 编著

541113/15



科学出版社

1991

内 容 简 介

本书详细讨论了化学分析的基本原理,系统总结了作者多年的教学经验和研究成果,叙述浅显易懂、条理清楚、紧密联系化学分析实际。全书共分十章,内容涉及化学分析的各个方面,主要包括:溶液的酸度、酸碱滴定法、非水溶剂中的酸碱滴定、络合平衡与络合滴定、沉淀反应及其应用、氧化还原平衡与氧化还原滴定、电位分析法、光度分析法、常用的分离方法、数理统计基础。

本书可供化学、化工、石油、地质、冶金、环保及国防等部门的分析化学工作者参考,也可作为大专院校分析化学专业学生、研究生的教材和教师的教学参考书。

分析化学丛书

第一卷 第一册

化 学 分 析 原 理

张锡瑜等 编著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 3 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1991 年 3 月第一次印刷 印张: 17 5/8

印数: 平 1—2 000 插页: 精 2

精 1—1 200 字数: 455 000

ISBN 7-03-001873-7/O · 367 (平)

ISBN 7-03-001874-5/O · 368 (精)

平 装 12.80 元
定价: 布脊精装 14.40 元

July 11/13/15

《分析化学丛书》

编 委 会

顾 问 裘家奎 梁树权

主 编 高小霞

副主编 曾云鹄 周同惠 高 鸿

编 委 梁晓天 史慧明 余仲建 赵藻藩

陈永兆 邓家祺 陈耀祖 罗文宗

黄贤智 董沈阳 操时杰

《分析化学丛书》总目

第 一 卷

- | | |
|-----|--------------|
| 第一册 | 化学分析原理 |
| 第二册 | 分析化学中的离子平衡 |
| 第三册 | 分析化学中的多元络合物 |
| 第四册 | 分析化学中的溶剂萃取 |
| 第五册 | 络合滴定 |
| 第六册 | 无机痕量分析 |
| 第七册 | 分析化学中的数理统计方法 |

第 二 卷

- | | |
|-----|----------|
| 第一册 | 近代有机定性分析 |
| 第二册 | 近代有机定量分析 |

第 三 卷

- | | |
|-----|----------|
| 第一册 | 色谱理论基础 |
| 第二册 | 气相色谱法 |
| 第三册 | 高效液相色谱法 |
| 第四册 | 无机色谱 |
| 第五册 | 纸色谱和薄层色谱 |

第 四 卷

- | | |
|-----|-------------|
| 第一册 | 分光光度分析 |
| 第二册 | 光度分析中的有机试剂 |
| 第三册 | 原子吸收及原子荧光光谱 |
| 第四册 | 现代发射光谱分析 |

第 五 卷

- | | |
|-----|---------|
| 第一册 | 电分析化学导论 |
| 第二册 | 离子选择性电极 |
| 第三册 | 电解与库仑分析 |
| 第四册 | 极谱电流理论 |
| 第五册 | 极谱催化波 |
| 第六册 | 方波和脉冲极谱 |
| 第七册 | 溶出伏安法 |

第 六 卷

- | | |
|-----|------------|
| 第一册 | 放射化学分析 |
| 第二册 | 热量分析 |
| 第三册 | 金属中的气体分析 |
| 第四册 | 分析化学中的电子技术 |

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,进而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编 委 会

序 言

本书是《分析化学丛书》的第一卷第一册，作者对化学分析基本原理的重要内容作了比较详细的描述。编写中注意所论各点之间的联系，引导问题讨论深入，对读者关心的问题作了解释，对比较难理解的概念作图示意，对容易混淆的概念作对比说明。

本分册由北京大学张锡瑜（第一、三、十章）、**陈凤**（第二、五章）、彭崇慧（第四、六章）、华惠珍（第七章）、童沈阳（第八、九章）合写，张锡瑜统编。

本书初稿承蒙北京师范大学陈维杰教授和复旦大学陶增宁教授细心审阅，谨在此表示衷心感谢。

限于作者水平，书中错误和不当之处在所难免，希读者批评指正。

作 者

符 号 表

(一) 英文符号

- a 活度; 滴定分数; 离子的最近距离; 沉淀分数; 比吸光度
- a_e 电子活度
- A 吸光度
- B 总 B
- C 分析浓度
- C_0 起始浓度
- C_{EP} 等当点时溶液的浓度
- $C.S.R.$ 临界过饱和比
- CV 变异系数
- d 分配常数; 差值
- $\bar{d}$ 差值 d 的样本均值
- D 分配比
- e 电子电荷
- ep 终点
- E_p 等当点
- E 电极电位; 萃取率; 误差
- E° 标准电位
- E°' 克式电位
- E_c 电池电动势
- E_i 液接电位
- $E(F)$ 随机变量 F 的数学期望
- $E(t)$ 随机变量 t 的数学期望
- $E(x)$ 随机变量 x 的数学期望
- $E(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的数学期望
- $E(X^2)$ 随机变量 X^2 的数学期望
- f_1 相对频数
- $f(F)$ 随机变量 F 的概率密度函数
- $f(t)$ 随机变量 t 的概率密度函数
- $f(x)$ 随机变量 x 的概率密度函数
- $f(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的概率密度函数
- $f(X^2)$ 随机变量 X^2 的概率密度函数

F 法拉第常数;变量 F
 F_i 诱导系数
 $F(x)$ 随机变量 x 的概率分布函数
 $F_\alpha(\nu_1, \nu_2)$ 自由度为 (ν_1, ν_2) 的 F 分布
 g, g' Grubbs 检验法用的统计量
 $g_\alpha(n)$ Grubbs 法的临界值
 H_0 零假设
 H_1 备择假设
 H 总 H
 H_{1a} 指示剂酸
 I 离子强度;电流;透过光强度
 I_0 入射光强度
 In 指示剂碱
 k Boltzmann 常数
 K 络合物的稳定常数
 K' 络合物的条件稳定常数
 K_a 酸的离解常数,酸度常数
 K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} 酸的第一、二、三步离解常数
 K_a^c 浓度酸度常数
 K_a^M 混合酸度常数
 K_a^T 热力学酸度常数
 K_{ap} 活度积
 K_b 碱的离解常数,碱度常数
 K_{b1}, K_{b2} 碱的第一、二步离解常数
 K_d 离解常数
 K_d^B B 的离解常数
 K_d^{HB} HB 的离解常数
 K_{ex} 萃取常数
 K^{BHCIO_4} 盐 $BHCIO_4$ 的形成常数
 K^{InHCIO_4} $InHCIO_4$ 的形成常数
 K_i 电离常数
 K^B B 的电离常数
 K_i^H 酸的第 i 级稳定常数
 K^{HB} HB 的电离常数
 K_{ij}^{pot} 选择性系数
 K_r 氧化(还原)半反应平衡常数
 K_{sp} 溶度积
 K'_{sp} 条件溶度积
 K_t 滴定反应的平衡常数

K_w 水的离子积
 K_x 离子交换常数
 K_B 碱 B 的总离解常数, 碱度常数
 K_{BHClO_4} BHClO_4 的总离解常数
 K^H 酸的稳定常数(质子化常数)
 K_{HB} HB 的总离解常数, 酸度常数
 K_{HClO_4} HClO_4 的总离解常数
 K_{HIn} 指示剂 HIn 的离解常数
 K_{In} 指示剂 In 的离解常数
 K_1 质子自递常数
 K_{sp}^0 过饱和度积
 $[\text{L}']$ 未与金属离子 M 络合的络合剂 L 各种形式的总浓度
 $[\text{M}]_{\text{ep}}$ 终点时游离金属离子的平衡浓度
 $[\text{M}']_{\text{ep}}$ 终点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
 $[\text{M}]_{\text{RP}}$ 等当点时游离金属离子的平衡浓度
 $[\text{M}']_{\text{RP}}$ 等当点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
 $[(\text{ML})']$ M 与 L 反应所形成的各种产物的总浓度
 n 氧化还原反应电子转移数; 折射率; 样本容量
 $\bar{n}$ 平均配(位)体数
 n_i 频数
 N_{A} 总 N_{A}
 $(\text{NH}_3)_t$ 总 NH_3
 $N(0,1)$ 标准正态分布
 $N(\mu, \sigma^2)$ 均值为 μ , 方差为 σ^2 的正态分布
 $N(\mu, \sigma^2/n)$ 均值为 μ , 方差为 σ^2/n 的正态分布
 $N(\mu_1 - \mu_2, \sigma^2/n_1 + \sigma^2/n_2)$ 均值为 $(\mu_1 - \mu_2)$, 方差为 $(\sigma^2/n_1 + \sigma^2/n_2)$ 的正态分布
 O_x 氧化形
 p_e $p_e = E/0.059$
 p_e° $p_e^\circ = E^\circ/0.059$
 p_i 取值 x_i 的概率
 ΔpH 终点与等当点 pH 之差
 ΔpM 终点与等当点 pM 之差
 $(\text{PO}_4)_t$ 总 PO_4
 q^+, q^- 离子电荷
 Q 加入沉淀剂瞬间溶质的溶解度; 交换容量
 r_{min} 找到相反电荷离子的最小机率的距离
 R 气体常数; 电阻; 体积比 (V_0/V)
 Red 还原形
 R_A 组分 A 的回收因数

s 样本标准差
 s^2 样本方差
 s_d 差值 d 的样本标准差
 s_p 合并标准差
 s_p^2 合并方差
 S 体系点;溶解度;灵敏度指数;电极响应的斜率
 S^0 固有溶解度
 S_r 半径为 r 的颗粒的物质的溶解度
 $S_{B/A}$ A 与干扰组分 B 的分离因数
 S.R. 饱和比
 t 时间;温度, °C; t 变量
 $t_0(\nu)$ 自由度为 ν 的 t -分布
 T 温度, K; 透光率
 TE 终点误差
 u 标准正态变量
 u_0 标准正态分布的临界值
 U 标准正态变量
 $\text{var}(F)$ 随机变量 F 的方差
 $\text{var}(t)$ 随机变量 t 的方差
 $\text{var}(x)$ 随机变量 x 的方差
 $\text{var}(\bar{x})$ 随机变量 $\bar{x}$ 的方差
 $\text{var}(X^2)$ 随机变量 X^2 的方差
 V 体积;伏特
 V_0 起始体积
 x, y, z 随机变量;随机变量 X, Y, Z 的观察值
 $\bar{x}$ 样本均值
 $\tilde{x}$ 样本中位数
 Δx 组距
 X_r 真值
 X, Y, Z 随机变量
 Z x_i 的线性组合
 Z_+, Z_- 正负离子的价数

(二) 希 文 符 号

α 副反应系数
 $1 - \alpha$ 置信系数
 α_L 络合剂的总副反应系数

$\alpha_{L(H)}$ 络合剂与 H^+ 发生副反应的副反应系数
 $\alpha_{L(N)}$ 络合剂与 N 离子发生副反应的副反应系数
 α_M 金属离子的总副反应系数
 $\alpha_{M(A)}$ 金属离子与 A 发生副反应的副反应系数
 α_{ML} 络合物的总副反应系数
 $\alpha_{ML(H)}$ 络合物与 H^+ 的副反应系数
 $\alpha_{ML(NH_3)}$ 络合物与 NH_3 的副反应系数
 $\alpha_{ML(OH)}$ 络合物与 OH^- 的副反应系数
 β 缓冲容量;犯第二类错误的概率
 β_1 部分缓冲容量
 $\beta^H_i(\beta^H_j)$ 酸的第 $i(j)$ 级累积(形成)常数
 β_{max} 最大缓冲容量
 β_{min} 最小缓冲容量
 $\beta_{m,n}$ 多核络合物 M_mL_n 的累积稳定常数(总稳定常数)
 β_n 络合物 ML_n 的累积稳定常数(总稳定常数)
 γ 活度系数
 ϵ 介电常数;摩尔吸光系数
 ξ ξ 电位
 η 敏锐指数
 η_{max} 最大敏锐指数
 θ 待估参数
 $\hat{\theta}$ 估计量或估计值
 λ 波长
 μ 总体均值
 μ_d 差值 d 的总体均值
 ν 频率;自由度
 $\bar{\nu}$ 波数
 ν_1 分子自由度或第一自由度
 ν_2 分母自由度或第二自由度
 ξ, η, ζ 随机变量
 ρ 密度
 σ 固-液界面的表面张力;总体标准差
 σ^2 总体方差
 $\sigma_{\bar{x}}$ 随机变量 $\bar{x}$ 的标准差
 $\sigma^2_{\bar{x}}$ 随机变量 $\bar{x}$ 的方差
 $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ A, HA, H_2A 的分布系数
 ϕ_i 第 i 级络合物的分布系数
 $\phi(u)$ 标准正态分布的概率密度函数
 $\Phi(u)$ 标准正态分布的分布函数

$\chi^2(\nu)$ 自由度为 ν 的 χ^2 分布

ψ 总电位

Ω 欧姆

“ $\wedge$ ” 表示“估计”

目 录

第一章 溶液的酸度	1
§ 1.1 溶液的酸度	1
§ 1.2 酸度常数	1
§ 1.2.1 酸碱的强度	1
§ 1.2.2 热力学常数、浓度常数和混合常数	3
§ 1.3 物量守恒式	4
§ 1.3.1 分析浓度与平衡浓度	4
§ 1.3.2 物量守恒式	4
§ 1.4 氢离子浓度计算方法	7
§ 1.4.1 弱一元酸碱溶液的 $[H^+]$ 计算	8
§ 1.4.2 多元酸碱溶液的 $[H^+]$ 计算(概述)	13
§ 1.5 缓冲溶液	16
§ 1.5.1 缓冲剂类型	16
§ 1.5.2 缓冲容量	16
§ 1.5.3 缓冲溶液的选择	22
§ 1.5.4 缓冲溶液 pH 的计算	23
参考文献	27
第二章 酸碱滴定法	28
§ 2.1 酸碱指示剂	28
§ 2.1.1 酸碱指示剂的作用原理	28
§ 2.1.2 指示剂的变色区间	31
§ 2.1.3 影响酸碱指示剂变色的因素	33
§ 2.1.4 混合指示剂	36
§ 2.2 酸碱滴定曲线及终点误差	37
§ 2.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	37
§ 2.2.2 强碱滴定弱酸(强酸滴定弱碱)	42
§ 2.2.3 多元弱酸(碱)的滴定	51

§ 2.2.4 混合酸的分步滴定	57
§ 2.3 敏锐指数	62
§ 2.4 酸碱滴定的应用	65
§ 2.4.1 酸碱滴定中二氧化碳的影响	65
§ 2.4.2 不能直接滴定的弱酸(碱)的测定	68
参考文献	72
第三章 非水溶剂中的酸碱滴定	73
§ 3.1 概述	73
§ 3.2 溶剂的分类	73
§ 3.2.1 两性溶剂	74
§ 3.2.2 非质子传递溶剂	75
§ 3.3 溶剂的性质(一)——酸碱性质	75
§ 3.3.1 拉平效应	75
§ 3.3.2 质子自递常数	77
§ 3.4 溶剂的性质(二)——介电常数	79
§ 3.5 溶剂的性质(三)——氢键	83
§ 3.6 溶剂的选择	86
§ 3.6.1 弱酸或弱碱的滴定	86
§ 3.6.2 不同电荷类型酸碱的滴定	88
§ 3.6.3 混合酸或混合碱的滴定	92
§ 3.6.4 多元酸的滴定	94
§ 3.7 非水滴定	97
§ 3.7.1 碱的滴定	97
§ 3.7.2 酸的滴定	104
参考文献	105
第四章 络合平衡与络合滴定	107
§ 4.1 络合反应	107
§ 4.1.1 络合物的分类	107
§ 4.1.2 络合物的稳定性	108
§ 4.1.3 络合反应的速度	119
§ 4.2 络合平衡	121

§ 4.2.1	络合物的逐级平衡及有关计算	121
§ 4.2.2	副反应系数和条件(稳定)常数	134
§ 4.2.3	络合物的掩蔽	144
§ 4.2.4	金属离子缓冲溶液和配位体缓冲溶液	147
§ 4.3	络合滴定	149
§ 4.3.1	滴定曲线	150
§ 4.3.2	终点误差	154
§ 4.3.3	指示剂	157
§ 4.3.4	络合滴定中酸度的控制	161
§ 4.3.5	混合离子的滴定	170
§ 4.3.6	络合滴定的方式	181
	参考文献	186
第五章	沉淀反应及其应用	187
§ 5.1	沉淀物的溶解度	187
§ 5.1.1	溶解度、固有溶解度和溶度积	187
§ 5.1.2	同离子效应与异离子效应	189
§ 5.1.3	沉淀的溶解度与酸度	192
§ 5.1.4	沉淀的溶解度与络合作用	199
§ 5.1.5	影响沉淀溶解度的其它因素	202
§ 5.2	沉淀的形成和性质	206
§ 5.2.1	核晶作用与相对过饱和	206
§ 5.2.2	均相成核与异相成核	209
§ 5.2.3	结晶颗粒的成长和沉淀的陈化	212
§ 5.2.4	沉淀的胶体性质	214
§ 5.3	沉淀的纯度	216
§ 5.3.1	吸附共沉淀	216
§ 5.3.2	包藏共沉淀	219
§ 5.3.3	混晶共沉淀	221
§ 5.3.4	后沉淀	224
§ 5.4	重量分析法	226
§ 5.4.1	重量分析法概述	226
§ 5.4.2	均匀沉淀	228

§ 5.4.3 沉淀的干燥和灼烧	232
§ 5.5 沉淀滴定法	234
§ 5.5.1 滴定曲线	235
§ 5.5.2 银量法终点的检测	238
参考文献	247
第六章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	248
§ 6.1 氧化还原平衡与氧化还原反应的复杂性	248
§ 6.1.1 电极电位与能斯特方程	248
§ 6.1.2 克式电位	252
§ 6.1.3 氧化还原反应进行的程度	261
§ 6.1.4 氧化还原平衡的图解表示	266
§ 6.1.5 氧化还原反应的复杂性	271
§ 6.2 氧化还原滴定	277
§ 6.2.1 氧化还原滴定中的指示剂	277
§ 6.2.2 氧化还原滴定曲线	280
§ 6.2.3 氧化还原滴定的终点误差	285
§ 6.2.4 氧化还原滴定前的预处理	289
§ 6.2.5 几种重要的氧化还原滴定法	291
参考文献	303
第七章 电位分析法	305
§ 7.1 电极及电极电位的测量	306
§ 7.1.1 电极及电极电位	306
§ 7.1.2 电极电位的测量	313
§ 7.2 直接电位法	315
§ 7.2.1 pH 值的定义和测定	315
§ 7.2.2 其它离子的直接电位法测定	325
§ 7.3 电位滴定法	330
§ 7.3.1 终点的确定	330
§ 7.3.2 电位滴定法的应用	334
参考文献	353
第八章 光度分析法	354