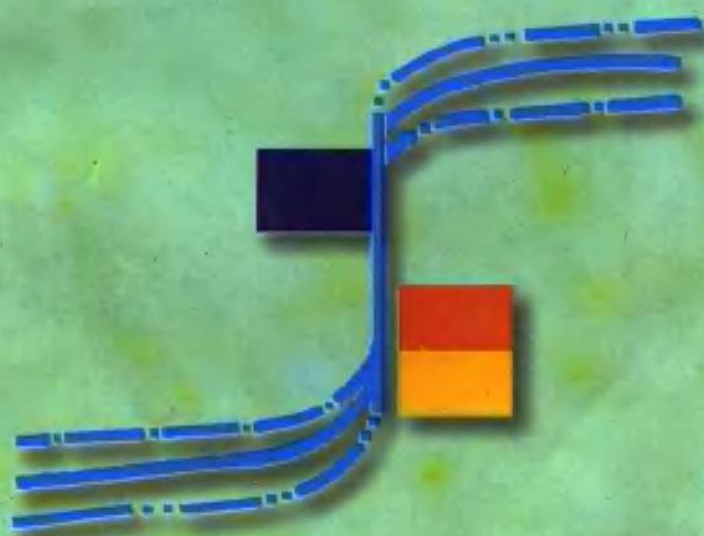


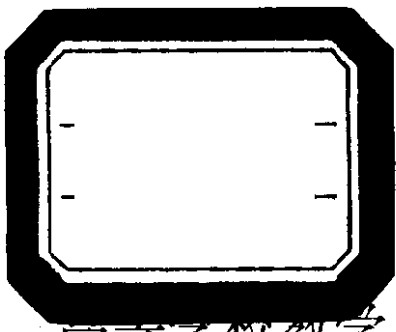
高等学校教学用书

分析化学

何先莉 赵淑珍 武少华 编



北京工业大学出版社



同寺子仅教学用书

791/203/13

分 析 化 学

何先莉 赵淑珍 武少华 编

北京工业大学出版社

(京) 登 95 第 212 号

内 容 简 介

本书是编者在多年教学科研的基础上编写的大专院校分析化学教材, 全书共十四章, 包括误差与数据处理、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、分光光度法、发射和吸收光谱法、电化学分析法、色谱分析法及定量分析中的富集与分离方法等内容。为了适应学科发展和教学需要, 本书在保证化学分析应有内容比重的基础上, 适当增加了仪器分析的内容。全书重点突出, 基本理论叙述清楚, 概念准确, 并注意理论与实践相结合, 例题与习题选编得当。

本书可作为环境工程类、化工类专业学生的教材或教学参考书, 也可供其他专业的大专生、本科生及从事分析化学教学和科研的人员阅读参考。

分 析 化 学

何先莉 赵淑珍 武少华 编

※

北京工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

1996 年 9 月第 1 版 1996 年 9 月第 1 次印刷

850×1168 毫米 32 开本 16 印张 398 千字

印数: 1~1500 册

ISBN7-5639-0490-5/O·27

定价: 12.80 元

前 言

“没有分析化学,我们对化学的认识是永远不会存在的”^[1]。多年来,北京工业大学环境工程与化学工程系始终将分析化学作为重要的基础课。

本书编者长期在环境监测、环境工程、无机非金属材料 and 精细化工等专业讲授分析化学课程,在深入了解专业要求的基础上,对传统分析化学的内容进行了精选、补充,编写了这本适用于上述专业的分析化学教材。实际上,这是一本定量分析基础教材。内容包括滴定分析法、重量分析法、分光光度法、电位分析法、发射和吸收光谱法、色谱分析法以及富集分离方法等。环境监测专业还需开设定性分析课,所需教材则另成一册。

在内容安排上,本书在保证化学分析应有比重的基础上,适当增加了仪器分析的内容。化学分析是基础,而滴定分析又是化学分析的重点。本书中酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法等章节从化学平衡、滴定原理到方法应用均有较详细的叙述,而对沉淀滴定法、重量分析法则仅作了简要的讨论。

在酸碱滴定法中,本书增加了由物料平衡、电荷平衡列出质子条件,由零水准列出质子条件,以进行溶液 pH 值计算的内容;在配位滴定中,强调了副反应对主反应的影响,增加了终点误差计算和选择滴定的内容;在氧化还原滴定中,从条件电极电位及其影响因素出发讨论了氧化还原反应的方向及有关问题。近年来仪器分析发展迅速,新的分析仪器和分析方法层出不穷,但根据学生培养目标和教学要求,我们在本书中仍强调基础仪器分析的教学,对每种仪器分析侧重从方法原理、定量依据、仪器条件的

选择、干扰的排除等方面予以介绍，对仪器的结构和工作原理也作了必要的讨论。误差和数据处理独立成章，内容予以充实和扩展，增加了显著性检验、质量控制图和回归分析法等内容。

本书在编写中力求做到重点突出，基本原理叙述清楚，概念准确；注意文字通俗易懂，便于启发学生思维和自学；例题和习题选编力求合理，以有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。如在滴定分析概述一章中，介绍了应用等物质量规则和换算因素法进行滴定分析的计算，列举了大量例题使学生通过练习熟练掌握所学知识。在分离富集和复杂物质的分析一章中，在实例和图表的选编上力求基础与专业结合，便于学生从低年级开始逐步了解所学专业，同时也有利于学生在学分制下对后续课的选择。

学习分析化学需要不断地思考，掌握分析原理和方法，培养熟练灵巧的实验操作能力。编者力图在书中贯输这一指导思想，以满足教师和学生的教学需要。

本书由何先莉主编（执笔第一、二、四、五、十四章），赵淑珍（执笔第三、六、八、九章）、武少华（执笔第七、十至十三章）参编。最后由何先莉审定全稿。

北京师范大学林树昌教授、中国科学院闻瑞梅教授对本书全稿进行了审阅，并提出了许多宝贵意见，在此表示感谢。

由于编写时间仓促，编者水平有限，书中难免有不足之处，欢迎大家在使用中提出宝贵意见。

编者

1996年6月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 分析化学的任务和作用	(1)
§ 1-2 分析化学的分类	(2)
§ 1-3 化学分析的过程	(5)
§ 1-4 分析化学的发展趋势	(9)
§ 1-5 分析化学课程要求	(10)
第二章 误差与数据处理	(11)
§ 2-1 误差及其产生的原因	(11)
§ 2-2 误差和偏差的表示方法	(13)
§ 2-3 偶然误差的正态分布	(20)
§ 2-4 实验数据的统计处理	(27)
§ 2-5 提高分析结果准确度的方法	(37)
§ 2-6 有效数字及其计算规则	(40)
§ 2-7 质量控制图	(43)
§ 2-8 回归分析法	(47)
习题	(50)
第三章 滴定分析概论	(54)
§ 3-1 滴定分析法概述	(54)
§ 3-2 滴定分析方法的分类及滴定方式	(55)
§ 3-3 标准溶液的配制方法	(58)
§ 3-4 标准溶液浓度的表示方法	(61)
§ 3-5 滴定分析中的计算	(64)
习题	(78)
第四章 酸碱平衡和酸碱滴定法	(82)

§ 4-1	水溶液中的酸碱平衡	(82)
§ 4-2	酸碱平衡的处理方法	(93)
§ 4-3	酸碱溶液 pH 值的计算	(97)
§ 4-4	缓冲溶液	(105)
§ 4-5	酸碱指示剂	(107)
§ 4-6	酸碱滴定原理	(113)
§ 4-7	终点误差	(125)
§ 4-8	酸碱滴定法的应用	(128)
习题		(131)
第五章	配位平衡和配位滴定法	(135)
§ 5-1	概述	(135)
§ 5-2	EDTA 及 EDTA 配合物的性质	(136)
§ 5-3	副反应对配位滴定的影响	(140)
§ 5-4	配位滴定原理	(147)
§ 5-5	配位滴定指示剂	(152)
§ 5-6	提高配位滴定选择性的途径	(160)
§ 5-7	配位滴定的方式和应用	(166)
习题		(169)
第六章	氧化还原平衡和氧化还原滴定法	(172)
§ 6-1	氧化还原反应的方向	(172)
§ 6-2	氧化还原反应进行的程度	(181)
§ 6-3	氧化还原反应的速度及影响因素	(184)
§ 6-4	氧化还原滴定曲线	(188)
§ 6-5	氧化还原滴定的指示剂	(195)
§ 6-6	氧化还原滴定前的预处理	(198)
§ 6-7	常用的氧化还原滴定方法	(201)
习题		(209)
第七章	沉淀滴定法	(213)

§ 7-1 概述	(213)
§ 7-2 银量法滴定终点的确定	(213)
习题	(222)
第八章 沉淀溶解平衡和沉淀重量法	(225)
§ 8-1 概述	(225)
§ 8-2 沉淀的溶解度及其影响因素	(227)
§ 8-3 沉淀的形成	(238)
§ 8-4 影响沉淀纯度的因素	(241)
§ 8-5 沉淀条件的选择	(245)
§ 8-6 沉淀剂	(248)
§ 8-7 重量分析结果的计算	(250)
习题	(253)
第九章 分光光度法	(256)
§ 9-1 物质对光的选择性吸收	(256)
§ 9-2 光吸收定律	(261)
§ 9-3 光度分析方法及仪器构造	(267)
§ 9-4 显色反应及显色条件的选择	(270)
§ 9-5 测量条件的选择	(278)
§ 9-6 分光光度法的应用	(283)
习题	(292)
第十章 原子吸收光谱法	(296)
§ 10-1 概述	(296)
§ 10-2 基本原理	(298)
§ 10-3 原子吸收分光光度计	(305)
§ 10-4 分析方法和测定条件的选择	(311)
§ 10-5 干扰及其抑制方法	(319)
习题	(323)
第十一章 原子发射光谱法	(326)

§ 11-1	概述	(326)
§ 11-2	光谱分析的主要仪器设备	(328)
§ 11-3	光谱分析方法	(338)
习题		(346)
第十二章	电位分析法	(348)
§ 12-1	概述	(348)
§ 12-2	电位法测定溶液的 pH 值	(349)
§ 12-3	离子选择性电极	(358)
§ 12-4	电位滴定法	(369)
习题		(376)
第十三章	色谱分析法	(378)
§ 13-1	色谱法概述	(378)
§ 13-2	气相色谱分析理论基础	(381)
§ 13-3	气相色谱分离操作条件的选择	(390)
§ 13-4	气相色谱检测器	(398)
§ 13-5	气相色谱分析方法	(406)
§ 13-6	高效液相色谱法简介	(414)
习题		(419)
第十四章	分离富集和复杂物质的分析	(422)
§ 14-1	概述	(422)
§ 14-2	挥发与蒸馏分离法	(424)
§ 14-3	沉淀分离法	(425)
§ 14-4	溶剂萃取分离法	(436)
§ 14-5	离子交换分离法	(449)
§ 14-6	液相色谱分离法	(460)
§ 14-7	复杂物质的分析	(471)
习题		(475)
主要参考书		(477)

附录	(479)
表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数	(479)
表二 金属配合物的形成常数	(483)
表三 金属离子-氨羧配合剂配合物的形成常数	(485)
表四 标准电极电位 (18~25℃)	(486)
表五 条件电极电位 φ^{+}	(489)
表六 难溶化合物的溶度积常数 (18℃)	(491)
表七 仪器分析法的检出限	(493)
表八 国际原子量表	(494)
表九 一些化合物的相对分子质量	(495)
表十 指数加减法表	(499)

第一章 绪 论

§ 1-1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的科学。它是化学学科的一个重要分支。分析化学的内容包括定性分析、定量分析和结构分析。定性分析是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团、官能团（有机物）和化合物组成；定量分析是测定各组分的相对含量；结构分析则是确定物质分子内原子的空间排列。

分析工作中，首先需要确定物质的组成，然后选择合适的分析方法进行含量测定，对于未知结构的物质，还需要进行结构的剖析。由于实际工作中遇到的试样有些是比较复杂的，如精细化工产品，无机非金属材料，被污染的大气、水质、土壤等，对它们进行分析时，必须考虑干扰组分的分离，因此分析化学的任务还包括物质的分离和富集。

分析化学是研究物质及其变化的最重要的学科之一，在各学科的研究和应用中占有很重要的地位。任何学科只要涉及到化学现象，都要应用分析化学。例如，在大量化学实验的基础上，创立了原子、分子学说，建立了质量守恒定律、定比定律、倍比定律等化学基本定律。各学科的发展如地质学、矿物学、海洋学、生物学、农学、医学、天文学甚至考古学等都离不开分析化学。

在国民经济的许多部门，分析化学的实用意义就更加明显了。工业上原料、半成品及产品的检验，生产过程的控制，分析化学

起着“眼睛”的作用。例如，涂料、玻璃、陶瓷的生产中，必须对原料进行定量分析，它是确定产品配方的重要依据；农业上水质鉴定，农药、化肥的检验以及农作物生长机理的研究，都离不开分析化学；而在国防建设和国家安全部门中，分析化学是武器制造、公安侦破工作中不可缺少的重要工具和检验手段。材料科学的发展表征一个国家工业发达的水平，例如原子能材料、金属和非金属材料、电子材料等的检验，同样需要分析化学。

科学技术的发展，伴随着环境保护的重要问题，对大气和水质的连续监测，成为分析化学的重要任务之一。对废气、废水、废渣的监测、处理和综合利用，分析化学发挥了重要作用。例如，水质监测控制标准，前苏联在 70 年代初，公布了 496 种有害物的极限允许浓度，接着又公布了 515 种有机物的最大允许浓度；美国在 1977 年提出优先考虑 129 种所属 65 类污染物的水质标准，其中属无机物控制的 Hg、Cr、Cd、Ag、Cu、Zn、Pb、Mn、Ni 等 14 项，属有机物控制的甲醛、酚、氯苯、硝基苯等 115 项。这些污染物的监测方法正是分析化学的原理及实验技术的应用。

§ 1-2 分析化学的分类

根据分析原理、试样用量及组分相对含量的不同，分析化学可以有不同的分类方法。

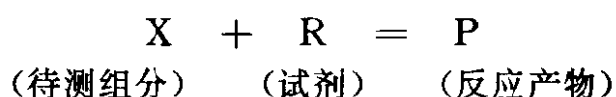
一、根据分析原理或所依据物质性质的不同分类

(一) 化学分析法

以物质化学反应为基础的分析方法。它是分析化学的基础，包括定性分析和定量分析两部分。定量分析又分为重量分析法和滴定分析法。

1. 重量分析法

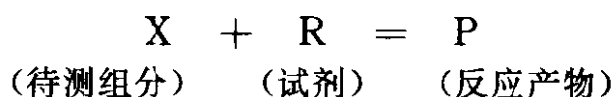
根据某一化学计量反应：



以称量产物 (P) 的量来计算待测组分 (X) 的量, 这种方法称为重量分析法。如果 P 是沉淀物, 则通过称量沉淀物的质量来计算待测组分的含量。

2. 滴定分析法

根据某一化学计量反应:



将已知准确浓度的试剂溶液 (R) 滴加到待测物质溶液中, 按化学计量关系, 直到所加的试剂恰好与待测组分达到定量反应为止, 根据所消耗试剂溶液的体积, 计算待测组分的含量。这种方法称为滴定分析法 (又称容量分析法)。

依据不同的反应类型, 滴定分析又可分为酸碱滴定法 (又称中和滴定法)、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

重量分析法和滴定分析法建立较早, 通常又称为经典分析法。化学分析法常用于高含量或中含量组分的测定, 分析结果准确度较高。重量分析法操作繁杂, 分析速度较慢, 但硅酸盐试样中 SiO_2 含量的测定, 水质中硫酸盐含量的测定仍采用此法。滴定分析法操作简便、快速, 设备简单, 在科研和生产中应用十分广泛。

(二) 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。由于需要特定的仪器, 故称为仪器分析法。利用物质的光学性质进行测定的方法称为光学分析法, 如原子发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法、原子荧光光谱分析法、红外光谱分析法、紫外光及可见光分光光度法等。利用物质的电学或电化学性质测定物质组分含量的方法称为电化学分析法, 如电位滴定法、电导滴定法、电位分析法和极谱分析法等。利用物质吸附性质的不

同而进行分离测定的方法称为色谱分析法，如薄层分析法、气相色谱法和高效液相色谱法等。

近年来，仪器分析新方法、新技术层出不穷，发展日新月异。如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法，以及不同仪器联合使用的联机分析方法，如色谱-质谱-计算机联用、色谱-库仑联用等。

与化学分析法相比，仪器分析法的优点是操作简单、快速、灵敏，最适用于生产过程中的控制分析，尤其是组分的含量很低时，更需要仪器分析。但有些仪器价格比较昂贵，操作费用和维修费用较高，而且要求的环境条件（如恒温、恒湿、防震）也较苛刻。此外，在进行仪器分析之前，时常需采用化学方法对试样进行预处理，如溶样、富集和分离等，在建立测定方法过程中，要把未知物的分析结果和已知标准作比较，而该标准通常又以化学分析法进行测定，所以化学分析法和仪器分析法是相辅组成、互相补充的，而且前者又是后者的基础。

二、根据试样用量分类

根据分析时所用试样量的多少分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。无机定性分析中采用半微量分析，定量分析则多用于常量分析。

方 法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	100~1000	10~100
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

三、根据试样中待测组分的相对含量分类

试样中待测组分相对含量视来源不同，差异很大，通常将含量>1%者称为常量分析，含量为0.01%~1%者称为微量分析，

含量 $\leq 0.01\%$ 者称为痕量分析。

此外，根据分析对象的不同分为无机分析和有机分析，硅酸盐分析，水质分析，土壤分析等。根据分析目的的不同又有例行分析、常规分析、裁判分析等。

§ 1-3 化学分析的过程

在化学分析中，大量的工作是进行定量分析，一般物质的定量分析全过程包括：取样、缩分、试样分解、干扰组分分离、测定和分析结果的计算等。

一、取样

在实际工作中，要分析的物料往往是大量的，很不均匀的，而分析时所取的试样量一般不到 1g。这样少的试样的分析结果应能代表物料的平均组成，否则无论分析结果如何准确，也是毫无意义的。因此，在进行分析前，首先要保证所取试样具有代表性。

通常遇到的分析对象是多种多样的，既有固体也有液体、气体，既有均匀的也有不均匀的，等等。对组成较为均匀的化工产品、水样、大气等取样比较简单。对一些颗粒大小不均匀、组成不均匀的物料，如矿石、固体废弃物、土壤等，选取具有代表性的试样是一项既复杂又困难的工作。对于不均匀的固体物料，首先要确定合理的取样点，然后从物料的不同区域、不同部位，取出一定数量大小不同的颗粒，作为平均试样。平均试样的采取量，依物料的性质、数量、均匀程度、易破碎程度以及分析项目的不同而异。一般参照如下采样公式：

$$Q = Kd^a$$

式中 Q ——平均试样最低质量 (kg)；

d ——平均粒径 (mm)；

a, K ——经验常数。

a, K 通常由实验求得, a 值一般在 $1.8 \sim 2.5$ 之间, K 值一般在 $0.02 \sim 1$ 之间。

用采样公式计算直径为 20mm 铁矿石的最低量为 24kg , 这样取得的平均试样量大, 且很不均匀, 不宜直接使用。因此取样后必须经过多次粉碎、过筛、混合缩分等步骤, 制成分析试样。

粉碎、过筛的目的在于使试样混合均匀, 粉碎时应注意避免混入杂质, 过筛时每次应将未过筛的粗粒进一步粉碎, 直至全部通过筛孔为止, 不能将粗粒去掉。缩分的任务是使原始试样的质量减小, 并保证缩分后试样中的组分含量与原试样一致。常用的缩分法为四分法, 即把粉碎后的试样放在钢板或光面纸上, 四面翻动, 使其充分混匀, 然后摊成台锥形, 尖端稍加削平, 通过顶部中心分为十字形四等分, 弃去对角线两部分, 如此缩分, 直至留下所需量为止。

二、试样的分解

在一般的分析工作中, 除光谱分析、差热分析等干法分析外, 通常都用湿法分析, 即将试样分解制成溶液, 而后测定。试样的分解是定量分析工作的重要步骤之一, 在分解试样时应注意下列几点: ①试样分解必须完全; ②试样分解过程中, 待测组分不应损失; ③不应引入待测组分和干扰物质; ④分解试样最好与分离干扰元素相结合。

试样性质不同, 分解方法也不同; 对同一组分, 测定方法不同, 分解试样的方法也不同。常用的分解试样方法是溶解法和熔融法。

(一) 溶解法

指用水、无机酸、碱作为溶剂分解试样的方法。

1. 水溶

可溶性无机盐如铵盐、钠盐、钾盐、硝酸盐等, 可以水为溶

剂制备试液供分析测定用。

2. 酸溶

常用溶剂有盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、混合酸等。

HCl 是常用溶剂之一，是铁、锰、铈等材质的良好溶剂。 H_2SO_4 具有强氧化性和脱水能力，常用于分解有机试样。 HNO_3 溶解能力强，速度快，具有较强的氧化性，除铂族和某些稀有金属之外，大多数金属都能溶于 HNO_3 。 HClO_4 是非常强的酸，也是强氧化剂，含铬、钨、硫等的试样经分解后组分被氧化为高价（如 Cr 被氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，W 被氧化为 WO_4^{2-} ，S 被氧化为 SO_4^{2-} ）， HClO_4 用于有机试样分解时反应激烈，易发生爆炸。 HF 酸性较弱，可与 Si 形成 SiF_4 而挥发，常用于硅酸盐试样的分解。各种酸混合可以加强试样溶解能力。例如，分解有机试样可用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 的混合酸。 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 或 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 等混合酸可用以分解硅酸盐、硅铁等试样。

3. 碱溶

以 20%~30% NaOH 作溶剂可以分解白砷矿 (As_2O_3)，以氨水为溶剂可溶解含 W、Mo 等矿物经过焙烧转化得到的氧化物试样。

(二) 熔融法

将试样和固体熔剂混合，置于坩埚中，在 500~1000℃ 的高温下加热，使待测组分转变为可溶于水或酸的化合物。这种分解试样的方法称为熔融法。根据熔剂的不同分为酸熔和碱熔两类。

1. 酸熔

酸性熔剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 和 KHSO_4 常用于铁、铝、铬、锆、铌、钽等氧化物和镁砂等耐火材料的试样分解。