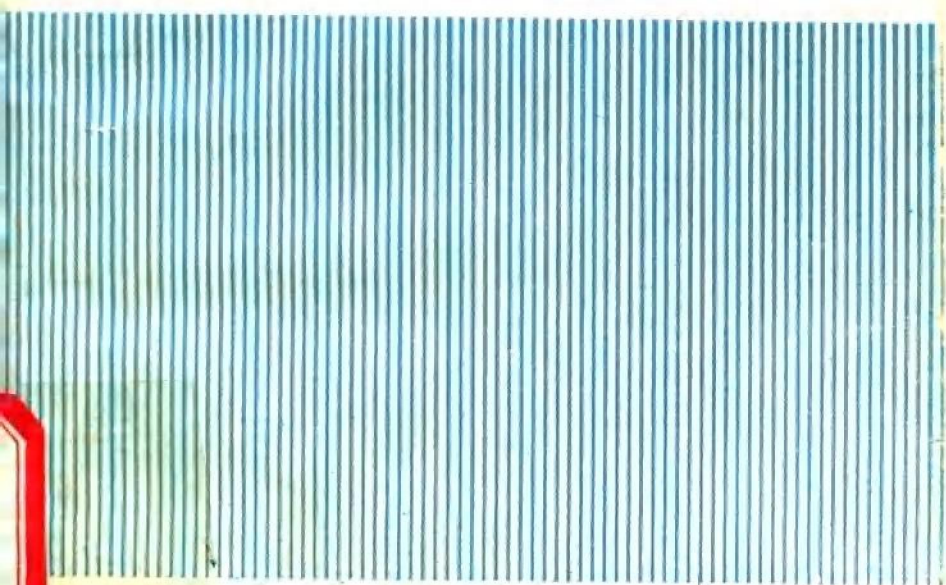


李金鸣 编著
陆定安 校审

简明定量化学分析

(附计算机在平衡处理中的应用)



上海科学技术文献出版社

简明定量化学分析

(附计算机在平衡处理中的应用)

李金鸣 编著

陆定安 校审

上海科学技术文献出版社

简明定量化学分析
(附计算机在平衡处理中的应用)

李金鸣 编著

陆定安 校审

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

全国各书店经销

上海市印刷十二厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7.75 字数 187,000

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数: 1—2,900

ISBN 7-80513-831-1/O·59

定价: 4.00元

《科技新书目》248-312

编 者 的 话

分析化学是研究物质化学组成的科学，而化学分析是完成分析任务的很重要和广泛应用的一类方法。它的任务是使人们掌握基本原理、知识和操作技能，培养分析和解决问题的能力以及严谨的科学态度，从而为科学实验和生产实践打下一定的基础。

本书是基础的定量分析部分，其主要内容是滴定分析法和重量分析法，也包括少量实验数据的处理。内容力求简明。在酸碱滴定法和氧化还原滴定法中也不再使用当量、毫克当量数的概念，与其他的滴定分析方法一样，均用化学计量的摩尔比关系处理。随着计算机的普及，本书也适当地介绍应用计算机处理溶液平衡的有关计算的几个程序。全书共分七个章节，各章节在阐述基础理论的同时，随时注意论述本学科之系统性及相关性，以有利于帮助读者提高思维能力。

本书所采用的一部分图表，分别取自一些参考书，因系一般性的材料，所以均未作特别声明。

本书承上海师范大学陆定安教授的审阅，且提供了计算机在平衡处理中的应用的内容，在此深表谢忱。

水平有限，舛误难免，敬希指教，不胜感激。

一九八九年八月

目 录

绪论	1
第一章 分析结果的准确度	3
§ 1-1 定量分析误差	3
一、误差分类	3
二、误差的表示方法	5
三、提高分析结果准确度的方法	9
§ 1-2 有效数字	10
一、表示方法	10
二、运算规则	11
三、分析结果的有效数字保留	12
§ 1-3 分析结果的数据处理	13
一、随机误差的正态分布	13
二、置信度和置信区间	14
三、极端值的取舍	21
习题	28
第二章 滴定分析总论	31
§ 2-1 概述	31
一、定量分析的过程	31
二、定量分析结果的表示方法	32
§ 2-2 滴定分析法概述	33
一、滴定分析法的特点	33
二、滴定方法分类	34

三、滴定分析对化学反应的要求	35
四、滴定方式	35
五、标准溶液和基准物质	36
六、溶液浓度的表示方法	37
§ 2-3 滴定分析法的计算	37
一、摩尔比法	37
二、滴定度法	41
习题	42
第三章 酸碱滴定法	43
§ 3-1 酸碱质子理论	43
一、酸、碱和两性物质	43
二、酸碱反应实质	44
三、水的质子自递反应	44
四、酸、碱的强度	44
§ 3-2 水溶液中酸碱平衡的处理	47
一、分布系数(分布分数)	47
二、酸碱平衡中氢离子浓度的计算	52
§ 3-3 计算机在酸碱体系中酸碱度计算的应用	69
一、公式推导	69
二、程序设计框图及说明	72
三、BASIO 程序	74
四、应用示例	75
§ 3-4 酸碱滴定法	78
一、酸碱指示剂	78
二、滴定曲线	81
§ 3-5 计算机在计算滴定曲线上的应用	94
§ 3-6 终点误差	95

一、一元酸碱滴定	96
二、多元酸碱滴定	99
三、强碱滴定混合酸	102
§ 3-7 酸碱滴定法应用	103
一、混合碱的分析	103
二、铵盐中氮的测定	106
三、二氧化硅的测定	106
习题	107
第四章 络合滴定法	111
§ 4-1 络合平衡	111
一、稳定常数	111
二、络合物各组分在溶液中的分布	113
三、EDTA 及其络合物	115
四、络合反应的副反应系数	117
五、表观稳定常数	126
§ 4-2 滴定原理	127
一、滴定曲线	127
二、影响滴定突跃的因素	131
三、终点误差	132
四、判断能否直接准确滴定的界限(单一离子)	133
五、滴定单一离子的适宜酸度范围——最高酸度 ($\text{pH}_{\min}$)和最低酸度($\text{pH}_{\max}$)	134
六、金属指示剂	136
§ 4-3 利用计算机运算 $\lg K'_{\text{MY}}$ 、 $\text{pH}_{\min}$ 、 $\text{pH}_{\max}$ 及 $TE\%$	143
§ 4-4 混合金属离子的分别滴定	150
一、分别滴定的条件	150

二、滴定混合离子时酸度的控制	151
三、提高络合滴定选择性的途径	153
习题	158
第五章 氧化还原滴定法	160
§ 5-1、电极电位	160
一、Nernst 公式	160
二、式量电位	161
§ 5-2 氧化还原进行的程度	162
§ 5-3 氧化还原滴定曲线	165
一、滴定过程中电极电位的计算	165
二、滴定曲线的讨论	168
§ 5-4 指示剂	169
一、自身指示剂	169
二、特殊指示剂	170
三、氧化还原指示剂	170
§ 5-5 终点误差	172
§ 5-6 各种氧化还原滴定法简介	173
一、氧化还原滴定前的预处理	173
二、高锰酸钾法	174
三、重铬酸钾法	176
四、碘量法	177
五、铈量法	179
六、溴酸盐法	179
习题	180
第六章 重量分析	182
§ 6-1 概述	182
一、特点	182

二、对沉淀的要求	183
§ 6-2 影响沉淀溶解度的因素	184
一、沉淀的溶解度与溶度积	184
二、影响沉淀溶解度的因素	185
§ 6-3 计算机在计算沉淀溶解度中的应用	191
一、计算式的推导	191
二、BASIO 程序	193
三、BASIO 程序应用说明	195
§ 6-4 沉淀的纯度	198
一、沉淀的类型	198
二、沉淀纯度的影响因素	199
三、减少玷污沉淀的方法	202
§ 6-5 沉淀条件的选择	203
一、晶形沉淀的沉淀条件	203
二、无定形沉淀的沉淀条件	204
三、均匀沉淀法	205
习题	207
第七章 沉淀滴定法	209
§ 7-1 概述	209
一、直接滴定法	209
二、间接滴定法	209
§ 7-2 银量法	209
一、滴定曲线	209
二、影响滴定突跃的因素	211
§ 7-3 指示终点的方法	213
一、以铬酸钾作指示剂	213
二、以铁铵矾作指示剂	216

三、吸附指示剂	218
习题	218
附表	220
1. 弱酸、弱碱在水中的离解常数	220
2. 络合物的稳定常数	222
3. 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	227
4. 标准电极电位表	228
5. 某些氧化还原电对的克式量电位	232
6. 微溶化合物的溶度积	233
7. 化合物的式量	235
8. 原子量表	238

绪 论

分析化学是研究物质化学组成及有关理论的一门学科，它是化学科学的一个重要组成部分，它的任务是鉴定物质的化学成分和化学结构以及测定各成分的含量，所以本课程包括定性分析、定量分析和结构分析的内容。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分，而定量分析的任务则是测定各组分间量的关系。

就化学科学本身的发展而言，分析化学曾经起过而且继续起着重大的作用。例如元素原子量的测定、各种化合物化学式的确定等等，均需要应用分析化学。同时，分析化学在其他各个科学领域中亦起着重大作用。

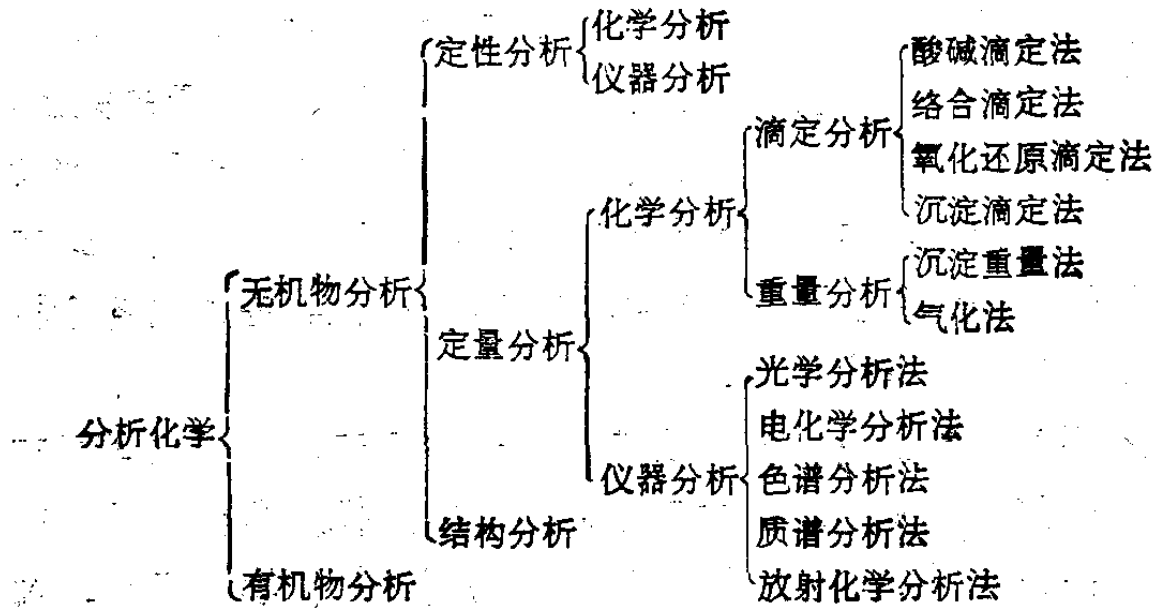
尤其是祖国社会主义建设突飞猛进的今天，分析化学更有它重要的实用意义。工业生产中原材料的选择、操作过程的控制、成品的检验以及技术的改进，往往需要分析化学的配合。农业中土壤的普查、作物营养诊断、农产品质量检验，以及矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、天文学、考古学、环境保护等等均广泛地应用分析化学。

随着科学技术的不断发展，分析化学处于日新月异阶段。新的科学技术应用于分析仪器，促使分析方法向仪器化、自动化发展。

尽管如此，化学分析仍然是分析化学的基础。一个分析工作者若没有扎实的化学分析基础理论和基本知识，就很难正确解决日益复杂的分析课题。因此，化学分析作为一门基础课，无论是在教育意义上还是在实用价值上均是不可忽视的。

根据分析的对象来说,可以包括各种气态、液态或固态的无机物和有机物,因此分析化学又可分为无机物分析和有机物分析两个部分。

根据分析方法的主要依据来说,又可以分为化学分析、物理化学分析和物理分析法。前者是以物质的化学反应为基础的分析方法。后两者是以物质的物理化学性质或物理性质为基础的分析方法,这些方法需要用特殊的仪器,故又统称为仪器分析法,如电化学分析法,光度分析法等。



根据被测组分的含量来说,又可分为常量分析和痕量分析,粗略地说,被测组分的相对含量大于1%的属常量分析,其余的均属痕量分析范围。

根据分析时试样的用量及操作方法不同,又可分为常量、半微量和微量分析。一般地说,试样重量大于0.1克、试样液体大于10毫升,称为常量分析,试样重量小于10毫克、试液体积小于1毫升,称为微量分析,介于两者之间的,称为半微量分析。

还有些分析方法在分析过程中并不损坏试样,称为无损分析;也有些分析方法可以对试样的微区进行分析。

本书讨论的是最基本的常量的定量化学分析。

第一章 分析结果的准确度

§ 1-1 定量分析误差

一、误差分类

两位操作熟练的分析工作者,采用同样的分析方法,对同一试样的某组分进行测定,所得的分析结果,很难做到完全一致。即使是同一个人进行多次测定,所得的结果也不可能完全相同。如果不同的人采用不同的方法对同一试样的某组分进行测定,出现的差异可能更大些。这说明误差是客观存在的。进行任何组分的定量测定时,均需经过一系列的操作步骤,而每一步骤均会引起一定的误差。根据误差的种类、性质以及产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差。

(一) 系统误差

系统误差的起因甚多,例如:

1. 仪器误差 这是由于仪器构造不够完善,示数部分的刻度划分得不够准确所引起。如天平的不等臂,砝码误差,温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等引入误差。以及使用不适当的容器及器皿,也可能由于容器的吸附而损失被测定的成分。仪器误差可以通过校正消除。

2. 试剂误差 由于使用的试剂和蒸馏水不纯而引入被测组分或干扰物质。这可通过进行空白校正的方法进行校正。

3. 方法误差 即测量方法本身的限制,是由分析系统的化学或物理化学性质所决定的,无论分析者操作如何熟练和小心,这种误差总是难免的。例如重量分析中沉淀在母液和洗液中的

溶解损失等;滴定分析中化学计量点和滴定终点不一致。

4. 主观误差 即个人习惯性误差,如有人对颜色的感觉不敏锐,滴定管的读数总是偏高或偏低。

系统误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差,它恒偏于一方,偏正或偏负,具有单向性,测定次数的增加并不能使之消除。若采用相同的实验技术、方法及条件,这种误差必然反复出现。系统误差的数值基本是恒定不变的,如果误差是来源于某一个固定原因,这个误差数值自然是恒定的,其数值可设法加以确定,因而一般说来,它们对测量结果的影响可用改正量来校正。

(二)随机误差

在实验时即使选择了恰当的方法,采用了完善的仪器,经过了仔细的分析,但仍会有一定的误差存在。这是由于许多不能预料的偶然因素(如测定时环境的温度,湿度和高压的微小波动,仪器性能的微小变化等)对测定量的影响所引起的。这类误差称为随机误差,又称偶然误差。

随机误差是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负,其产生的原因或者超出操作者的观察能力,或者不能为人们所控制,一般很难确切地肯定,因为各种因素的影响可以相互抵消,也可以互相加和起来。但是,在消除系统误差后,随机误差有下列规律。

1. 小误差比大误差的出现几率大,个别特别大的误差出现的几率极小。

2. 数值相同,符号相反的正、负误差出现的几率近乎相等。

除此之外,由于实验过程中粗枝大叶,操作马虎,犯了某种不应该有的错误所引起的,如试剂加错,滴定时溶液溅失,滴定管刻度看错,分析结果计算错误等。无疑,这类误差无规则可

寻,属于过失引起的误差。

过失误差不属误差问题讨论范畴。其实,只要以科学的态度对待工作,操作时一丝不苟,这类错误完全可以避免。应当指出,发现过失,要返工重做,或将测得结果舍弃。

二、误差的表示方法

(一)准确度和精密度

准确度是表示测定值与真值*接近程度,它说明测定的可靠性。

$$E = X_1 - X_t$$

式中: E ——测定的误差值;

X_1 ——测定值;

X_t ——真值。

精密度是表示测定值与一系列测定数据的平均值接近的程度,用以表达测定数据的再现性好坏。

$$d_1 = X_1 - \bar{X}$$

式中: d_1 ——个别数据的偏差值;

X_1 ——测定值;

$\bar{X}$ ——一系列测定数据的平均值。

分析结果的准确度和精密度没有必然的联系,即准确度高,精密度不一定好。但从分析工作来看,精密度却是前提,如果一批分析结果的精密度差,那就谈不上准确度了。有的时候分析结果的精密度很好,但准确度却不高,这就必须考虑可能出现了系统误差。

例如甲乙丙三人同时测定某一物质含量,各分析四次,其测定结果以“°”表示。从图 1-1 可见,甲测定结果的精密度很高,但

* 一个物质的某一组分含量应该有一个客观存在的真实数值,这就是通常所谓的真值。

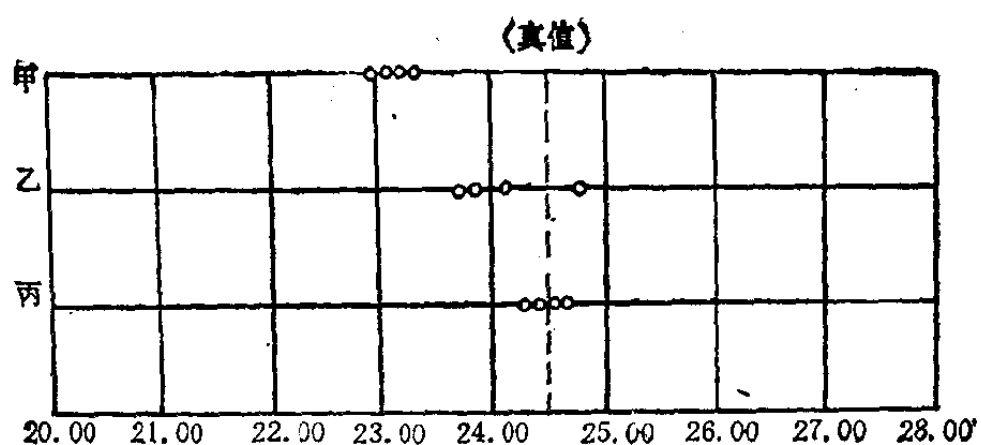


图 1-1 甲乙丙三人的测定结果

平均值与真实值相差较大, 说明其准确度低。乙测定结果的精密度不高, 准确度也低。只有丙测定结果的精密度和准确度均高。

(二) 误差与偏差

准确度可以用误差来衡量。若分析结果的误差越小, 则表示准确度越高, 反之亦然。误差可以分为绝对误差和相对误差。其计算公式如下:

$$\text{绝对误差: } E = X_1 - X_t \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差 \%} = \frac{E}{X_t} \times 100 \quad (1-2)$$

精密度可以用偏差来衡量。若分析结果的偏差越小, 则说明精密度越好, 反之亦然。偏差亦可分为绝对偏差和相对偏差。计算公式如下:

$$\text{绝对偏差: } d_1 = X_1 - \bar{X} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差 \%} = \frac{d_1}{\bar{X}} \times 100 \quad (1-4)$$

绝对误差、相对误差、绝对偏差和相对偏差均有正、负值。为正值时, 测定值偏高; 为负值时, 测定值偏低。

应当指出,平均值 $\bar{X}$ 通常是指算术平均值,即将测定值的总和除以测定总次数所得的商。

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1-5)$$

但也可以是中位值,即将一系列测得值按大小顺序排列时的中间值。若测定次数为偶次数,则中位值为正、中两个值的平均值。中位数的最大优点是求法简便而又有直观意义,但它与两端的数据分布无关,只有当测定值正常地均匀分布在两端时,其代表性最佳。另外还有众数,即取测得值中出现次数最多的值作为平均值。

由上述讨论可知,误差与偏差具有不同的含义,前者以真值为标准,后者以多次测定值的平均结果为标准。但是,任何真值均不可能准确地知道。实际工作中,对某样品中的某组分,经过反复多次的测定,按数理统计的方法得一平均值作为“标准值”,以代替真值,但还是平均值。在应用中,通常将偏差也称为误差,不作严格的区分,然而在概念上应予明确区分。

1. 算术平均偏差 有一系列数据 $X_1, X_2, \cdots, X_n$, 其平均值为 $\bar{X}$ 。它们的绝对偏差(d)分别为:

$$d_1 = X_1 - \bar{X}$$

$$d_2 = X_2 - \bar{X}$$

$$\vdots$$

$$d_n = X_n - \bar{X}$$

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

式中 $\sum |d_i| = |d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|$, 为第 1, 2, $\cdots$ n 次测量结果的绝对偏差总和。