

定量分析

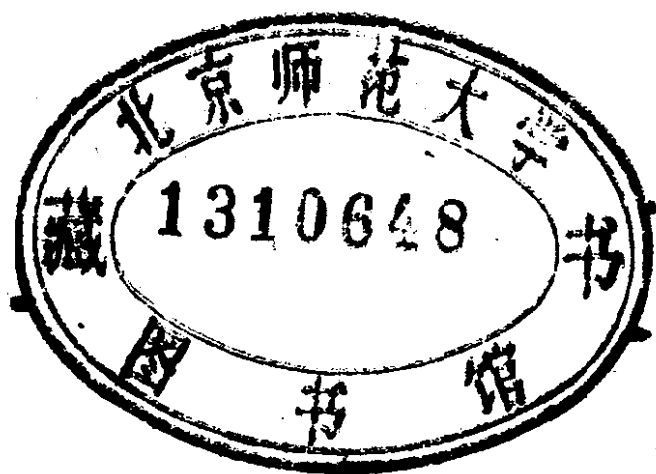
DINGLIANG FENXI

陶增宁 等编

复旦大学出版社

定量分析

陶增宁等编



复旦大学出版社

内 容 提 要

本书根据复旦大学化学系定量分析的教学内容编写而成，它与仪器分析（复旦版）构成完整的分析化学基础课教材。全书分九章，包括定量分析的误差、滴定分析法、重量分析法和分离方法等。本书从加强基础理论出发，对各章内容进行了较为详尽的叙述，特别是对各种分析方法的原理作了较全面系统的阐述。各章附有复习思考题和习题，书末列有习题答案。

本书可作为综合大学和师范院校化学系各专业定量分析基础课教材，也可作为其他各类院校教学参考书。

定 量 分 析

复旦大学出版社出版

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印刷

字数 332 千字 开本 850×1168 1/32 印张 13.75

1985 年 8 月第一版

1985 年 8 月第一次印刷

印数：1—10,000

书号：13253·015

定价：3.10 元

JY1/29/10

前 言

分析化学是综合性大学和师范院校化学系基础课之一。在复旦大学化学系,自1961年以来,分析化学基础课由分析化学(一)和分析化学(二)两门课程组成,前者是传统的定量分析化学,后者为增设的仪器分析,而定性分析则并入无机化学(现普通化学)课程中。本书是在复旦大学化学系近年来使用的分析化学(一)教材的基础上,参考了部颁教学大纲修改而成的。

本书的主要内容是基础的无机定量分析。为了使学 生能较好地掌握定量分析的基本理论和基本知识,同时培养他们分析问题和解决问题的能力,为学习后继课程和今后的工作打下一定的基础,本书对各章内容作了较严格的叙述,特别是对分析方法的基本原理进行了较详细的讨论。

本书可以作为综合性大学和师范院校化学系各专业定量分析基础课教材或教学参考书。

参加本书编写的有陶增宁、柴华丽(第六章)和唐尚明(第八章)等同志。最后由陶增宁同志整理定稿。

在本书编写过程中,曾得到不少兄弟院校同志以及本校有关同志的帮助和支持,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中差错在所难免,敬希读者批评指正。

编 者

一九八四年一月

绪 言

分析化学是化学学科的一个重要组成部分，主要包括定性分析和定量分析两个方面。定性分析的任务是鉴定物质的化学成分，包括有关元素及其价态、原子团和有机官能团等。必要时还要鉴定物质的化学结构。定量分析的任务是测定有关组分的含量。在分析化学中，定量分析所占的比重远远超过定性分析。

化学学科的各个组成部分，如无机化学、有机化学、物理化学、电化学、高分子化学、放射化学等，以及和化学有密切关系的一些学科，如物理学、生物学、地质学、医药学、国防科学等，都经常需要利用分析化学去解决科学研究中的具体问题。在工农业生产、进出口商品检验、环境保护等许多领域中也都需要通过分析结果去了解所分析的对象。分析化学在科学和生产的发展上起着重要的作用，因此，在高等学校化学系的教学计划中，将分析化学和分析化学实验列为基础课和基础实验课。

分析化学的方法有化学分析法、物理化学分析法和物理方法等几类，其中，化学分析法和物理化学分析法都以化学反应作为基础。在习惯上将化学分析法列为一类，将物理和物理化学分析法列为另一类。前者以分析天平和滴定管作为主要的测试仪器，例如重量分析法和滴定分析法等；后者尚需要采用分析天平和滴定管以外的其他分析仪器，所以也称为仪器分析法，例如分光光度法、电位分析法、质谱分析法等。

从被测组分的含量看，还可以分成常量组分 ($>1\%$)、微

量组分 ($0.01\sim 1\%$)、痕量组分 ($<0.01\%$) 的分析。有些分析方法的灵敏度很高,即使被测组分的含量极低,例如只有 1ppb(10亿分之一),也照样可以进行定量分析。

根据试样的用量,又可以分为常量分析(试样超过0.1克)、半微量分析(试样0.01~0.1克)、微量分析(试样0.0001~0.01克)和超微量分析(试样少于0.0001克)等。

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;有些分析方法可以对试样的微区进行分析。

在本课程中所讨论的是最基本的常量的化学定量分析。各种仪器分析方法将在以后的课程中讨论。

一般的定量分析大致包括以下几个过程:

1. 取样 分析试样是分析对象的代表,因此取样时一定要注意分析试样的代表性。

2. 试样分解 化学分析法需要将固体试样分解并将欲测组分转入溶液后方能进行测定,为此,要选择合适的试样分解的方法。

3. 分离 试样中其他组分对测定如有干扰,一般用掩蔽法来消除它。若掩蔽法不能达到预期效果,则采用分离法将干扰组分除去。

4. 测定 根据被测组分和共存组分的性质和含量,以及对分析结果准确度的要求等因素来选择合适的测定方法。

5. 计算结果 根据要求计算结果并写出报告。

目 录

绪 言

第一章 定量分析的误差	1
§ 1-1 准确度和精密度、误差和偏差	1
§ 1-2 系统误差和偶然误差	6
§ 1-3 计算过程中误差的传递	12
§ 1-4 有效数字	14
§ 1-5 误差的正态分布	16
§ 1-6 置信区间	19
§ 1-7 显著性检验	22
§ 1-8 可疑值的弃舍	26
第二章 滴定分析法概述	31
§ 2-1 滴定分析对滴定反应的要求	31
§ 2-2 滴定方式	32
§ 2-3 标准溶液和基准物质	33
§ 2-4 滴定分析法的计算	34
第三章 酸碱平衡中有关组分浓度的计算	45
§ 3-1 不同酸度下弱酸的各种存在形式浓度的计算	48
§ 3-2 氢离子浓度的计算	54
第四章 酸碱滴定法	86
§ 4-1 酸碱指示剂	86
§ 4-2 滴定过程中溶液 pH 的变化——滴定曲线	92
§ 4-3 终点误差	113
§ 4-4 酸碱标准溶液的配制和标定	121

§ 4-5	酸碱滴定法的应用	125
§ 4-6	非水溶液中的酸碱滴定	132
第五章	络合滴定法	149
§ 5-1	氨羧络合剂	149
§ 5-2	络合平衡	154
§ 5-3	络合滴定的基本原理	172
§ 5-4	金属指示剂	188
§ 5-5	混合离子的滴定	200
§ 5-6	络合滴定的方式	210
第六章	氧化还原滴定法	219
§ 6-1	电极电位	219
§ 6-2	影响电极电位的因素	228
§ 6-3	氧化还原反应的完全程度	236
§ 6-4	氧化还原反应速度及其影响因素	239
§ 6-5	氧化还原滴定曲线	244
§ 6-6	氧化还原滴定中的指示剂	252
§ 6-7	氧化还原滴定前的预处理	256
§ 6-8	高锰酸钾法	262
§ 6-9	重铬酸钾法	268
§ 6-10	碘法	270
§ 6-11	铈量法	280
§ 6-12	溴酸钾法	282
§ 6-13	亚砷酸钠-亚硝酸钠法	284
第七章	重量分析和沉淀滴定法	291
§ 7-1	重量分析概论	291
§ 7-2	影响沉淀溶解度的因素	294
§ 7-3	沉淀的形成和颗粒的大小	304
§ 7-4	沉淀的沾污	311

§ 7-5	沉淀的条件·····	315
§ 7-6	沉淀的洗涤和灼烧·····	320
§ 7-7	有机沉淀剂·····	323
§ 7-8	沉淀滴定法·····	326
第八章	分析化学中常用的分离方法 ·····	339
§ 8-1	沉淀分离法·····	340
§ 8-2	溶剂萃取分离法·····	351
§ 8-3	离子交换分离法·····	366
§ 8-4	液-液分配色谱分离法 ·····	376
§ 8-5	挥发和蒸馏分离法·····	379
第九章	试样的准备和分析示例 ·····	383
§ 9-1	代表性试样·····	383
§ 9-2	试样的分解·····	385
§ 9-3	试样的分析示例·····	391
习题答案	·····	400
附录		
表一	无机酸在水溶液中的离解常数 (25℃) ·····	406
表二	有机酸在水溶液中的离解常数 (25℃) ·····	407
表三	弱碱在水溶液中的离解常数 (25℃) ·····	409
表四	金属羟基络合物的稳定常数 ·····	410
表五	络合物的稳定常数 ·····	411
表六	EDTA滴定中应用的掩蔽剂 ·····	413
表七	标准电极电位表 ·····	414
表八	某些氧化还原电对的式量电位 ·····	416
表九	难溶化合物的溶度积 (25℃) ·····	418
表十	市售酸碱试剂的浓度及比重 ·····	421
表十一	化学式量表 ·····	421
表十二	原子量表 ·····	427

第一章 定量分析的误差

如果分析人员用同一种分析方法对同一个试样进行多次分析，即使分析方法是成熟的，仪器设备是优良的，而且分析人员的技术相当熟练，工作非常仔细，也还是不可能做到每一次分析的结果都完全相同。所以，在进行分析时，往往要平行分析多次，然后取几次结果的平均值作为这组分析结果的代表。但是，平均值同真实的数值之间还会存在差异。因此分析结果中误差是不可避免的。然而，分析结果应该是可靠的，其准确度应能满足工作的需要。有些工作，如原子量的测定等，对准确度的要求很高，希望分析结果能越准确越好；而有些工作虽然对准确度的要求不是很高，允许分析结果有较大的误差，但是对准确度还是有一定的要求。我们应该了解分析中产生误差的原因和误差出现的规律，对分析结果的可靠性和可信赖的程度作出合理的判断，并且采取措施减小误差，使分析结果能满足不同工作的需要。

§ 1-1 准确度和精密度、误差和偏差

所谓准确度，指的是测得值与真实值之间接近的程度。准确度的好坏用误差来衡量。测得值(X)或测得值的平均值($\bar{X}$)与真实值(X_t)之间的差值叫做绝对误差(ϵ)，绝对误差的单位与测得值所用的单位相同。绝对误差在真实值中所占的百分率或千分率叫做相对误差。通常，人们对相对误差更感兴趣。

$$\text{绝对误差: } \epsilon = X - X_t \text{ 或 } \epsilon = \bar{X} - X_t \quad (1-1)$$

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

如果测得值大于真实值，则误差为正值；如果测得值小于真实值，则误差为负值。误差越小，表明测得值的准确度越好；误差越大，表明测得值的准确度越差。

例1.某试液中银的真实含量是 8.1234 克/升，而三次分析的结果分别为 8.1201、8.1193 和 8.1185 克/升。问分析结果的绝对误差和相对误差为多少？

$$\text{解：平均值} = \frac{8.1201 + 8.1193 + 8.1185}{3}$$

$$= 8.1193 \text{ 克/升}$$

$$\text{绝对误差} = 8.1193 - 8.1234 = -0.0041 \text{ 克/升}$$

$$\text{相对误差}\% = \frac{-0.0041}{8.1234} \times 100 = -0.050$$

任何真实值都是不可能绝对准确地知道的。但是，在实际工作中，人们可以利用标准的分析方法或可靠的分析方法，甚至多种方法配合起来，对试样反复测定多次，得出尽可能准确的分析结果，这叫做“标准值”。标准值虽然仍具有一定的误差，但要比用一般方法得到的结果的误差小。所以，往往可以用标准值代表真实值来检查一些分析方法的准确度。

所谓精密度，指的是用相同的方法对同一个试样平行分析多次，得到的几次分析结果相互接近的程度，也就是指分析结果再现性的好坏程度。精密度的好坏可以用各类偏差来衡量。每一个测得值 (X_i) 同平均值 ($\bar{X}$) 的差值叫做绝对偏差 (d_i)，绝对偏差所用的单位也与测得值的单位相同。绝对偏差在平均值中所占的百分率或千分率叫做相对偏差。可见，绝对偏差和相对偏差只能用来衡量每一个测得值对平均值的偏离程度。

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

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

在一般的分析工作中，常用平均偏差($\bar{d}$)和相对平均偏差来衡量一组测得值的精密度。平均偏差是各个偏差的绝对值的平均值。如果不取绝对值，各个偏差之和将等于零。

$$\begin{aligned} \text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \end{aligned} \quad (1-5)$$

$$\text{相对平均偏差 \%} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100 \quad (1-6)$$

因为平均偏差是平均值，所以它可以代表一组测得值中任何一个数据的偏差。每一个测得值的偏差是有正负号的，但是平均偏差并没有正负号。平均偏差小，表明这一组分析结果的精密度好；平均偏差大，表明精密度差。

例2. 测定某试样中氯的百分含量，三次分析结果分别为25.12、25.21和25.09，计算平均偏差和相对平均偏差。如果真实百分含量为25.10，计算绝对误差和相对误差。

$$\text{解: 平均值 } \bar{X} = \frac{25.12 + 25.21 + 25.09}{3}$$

$$= 25.14(\%)$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{0.02 + 0.07 + 0.05}{3}$$

$$= 0.05(\%)$$

$$\text{相对平均偏差 \%} = \frac{0.05}{25.14} \times 100$$

$$= 0.2$$

25
0.04 g

$$\text{绝对误差 } \varepsilon = 25.14 - 25.10 = +0.04(\%)$$

$$\text{相对误差 } \% = \frac{+0.04}{25.10} \times 100 = +0.2$$

在用统计方法处理数据时，常用标准偏差(S)来衡量一组测得值的精密度。与平均偏差相似，在一组测量数据中，任何单次测量的标准偏差是相同的。标准偏差可以用下式来计算

$$\begin{aligned} \text{标准偏差 } S &= \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

式中的 $n-1$ 称为自由度，表明 n 次测量中只有 $n-1$ 个独立变化的偏差。这是因为 n 个偏差之和等于零，所以只要知道 $n-1$ 个偏差就可以确定第 n 个偏差了。

标准偏差在平均值中所占的百分率或千分率叫做相对标准偏差，也叫做变异系数。

$$\text{相对标准偏差 } \%: \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (1-8)$$

利用标准偏差来衡量精密度，可以更好地将较大的偏差和测量次数对精密度的影响反映出来。例如，下面三组数据的平均偏差都是相同的，但标准偏差却不相同。

第一组：10.02, 10.02, 9.98, 9.98

$$\bar{X}: 10.00, \bar{d}: 0.02, S: \sqrt{5.3} \times 10^{-2}$$

第二组：10.01, 10.01, 10.02, 9.96

$$\bar{X}: 10.00, \bar{d}: 0.02, S: \sqrt{7.3} \times 10^{-2}$$

第三组：10.02, 10.02, 9.98, 9.98, 10.02,

10.02, 9.98, 9.98

$\bar{X}$: 10.00, $\bar{d}$: 0.02, S : $\sqrt{4.6} \times 10^{-2}$ 。

同第一组数据相比，第二组中出现了偏差较大的数据9.96，而第三组数据恰好是两份第一组的数据。从标准偏差的数值可以看出，第三组数据的精密度最好，第一组次之，第二组最差。

用统计方法处理数据时还经常用到平均值的标准偏差($S_{\bar{x}}$)。一组 n 次的测量有一个平均值，很多组 n 次测量将会有很多个平均值，而平均值之间的精密度一定会更好些。平均值之间的精密度可以用所谓平均值的标准偏差来衡量。利用统计方法可以证明， n 次测量平均值的标准偏差为单次测量的标准偏差的 $\frac{1}{\sqrt{n}}$ 倍。

$$\text{平均值的标准偏差: } S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1-9)$$

由于平均偏差和标准偏差之间有着确定的关系，所以平均偏差和 n 次测量平均值的平均偏差($\bar{d}_{\bar{x}}$) 之间也相差 $\sqrt{n}$ 倍。

$$\text{平均值的平均偏差: } \bar{d}_{\bar{x}} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} \quad (1-10)$$

一组测量数据的准确度和精密度大致有四种可能出现的情况，可以用图 1-1 表示。在图 1-1 中，A 组分析结果的精密度较好，平均值 $\bar{X}_A$ 的准确度也较好；B 组分析结果的精密度虽然较好，但 $\bar{X}_B$ 的准确度却较差。可见，精密度好的分析结果，其准确度不一定都好。C 组分析结果的精密度差， $\bar{X}_C$ 的准确度也比较差；D 组分析结果的精密度差，但是 $\bar{X}_D$ 却与 X_i 接近，显然，这只是偶然的巧合而已。如果重新做若干

次分析，因为精密度差，平均值不太可能再与原来的 $\bar{X}_D$ 一致，准确度得不到保证。所以，在讨论分析结果的准确度时，应该以好的精密度作为前提，如果精密度很差，就不可能有什么好的准确度。

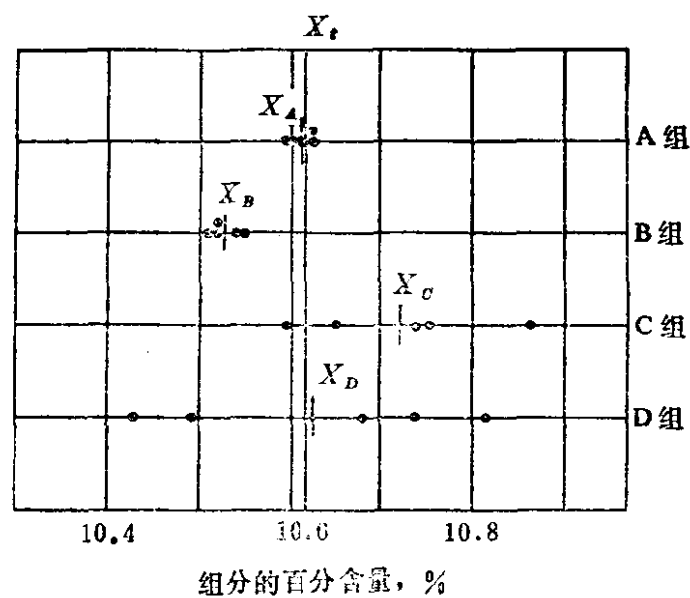


图1-1 定量分析中准确度和精密度示例图

§ 1-2 系统误差和偶然误差

定量分析中，产生误差的原因很多，按照误差的性质，一般可以分为系统误差和偶然误差两大类。

一、系统误差

系统误差是由某种固定的原因造成的。从原则上讲，在重复进行分析时，只要情况相同，系统误差会以相同的大小和正负号重复出现，因而系统误差的数值是可以测量的，并且可以通过校正的办法来消除它，所以系统误差又称为可测误差。图1-1的B组分析结果中带有系统误差，所以精密度虽好，但准

确度不高。如果经过校正，除去系统误差，准确度就能提高。系统误差是分析结果中误差的主要来源。

系统误差可以分成仪器和试剂误差、操作误差和方法误差三类。

1. 仪器和试剂误差

仪器和试剂误差是由所用的仪器和试剂引起的。例如，砝码的表面值和真实值不够一致；天平的灵敏度不恰当，致使电光天平的游标读数不准；滴定管或移液管等容量仪器的刻度值不够准确；因器皿受试剂腐蚀而引入其他物质，使分析结果不准；试剂（包括蒸馏水）的纯度较差，引入被测物质或干扰物质；基准物质的组成与化学式不完全相符等等。所有这些都可以通过仪器校正和试剂提纯等方法得到克服和改善。

在测定试样中微量组分的含量时，因试剂不纯和器皿受腐蚀所引起的误差往往比较严重，一般可以利用空白试验来检查并消除它。做空白试验时，不加试样，按照与试样分析相同的步骤进行实验，得到的结果称为空白值。从分析结果中扣去空白值称为空白校正，通过空白校正可以提高结果的准确度。但是，如果空白值相当大，例如与分析结果相近甚至超出时，就不能作空白校正，此时必须改用更纯的试剂或更合适的器皿。

2. 操作误差

操作误差是分析人员在操作中由于经验不足、操作不熟练，实际操作与正确的操作稍有出入引起的。例如，器皿没有加盖，使灰尘落入；滴定速度太快，滴定管读数过早；溶液或沉淀的转移不够定量；沉淀没有充分洗涤或进行了过分的洗涤；灼烧沉淀时温度不恰当；坩埚没有完全冷却就去称重；被称量的物质吸湿等等。此类误差在重复进行分析时也会重复出现，但不允许用校正的办法去克服。初学者应该努力找出可能存在的操作误差，注意勤学多练，当取得一定的经验后，操作误差就

可以克服。如果分析人员由于工作时粗枝大叶而引入误差，只能称作工作过失，那是更不能容许的。

另一种操作误差是由分析人员生理条件的限制而引起的。例如，有些人员对指示剂颜色的变化判断不够灵敏，在滴定时就会稍微过量。

此外，初学者还容易犯主观误差的毛病，在估计读数的最后一位数字时，往往会不自觉地向前一次分析的数据靠拢，这样就人为地引入了误差。应该注意克服主观误差。

3. 方法误差

方法误差是由于分析方法不够完善所引起的，即使仔细操作也不能克服。例如，所选用的指示剂不恰当，使滴定终点和等当点不一致；滴定反应进行得不够完全或不够迅速；有副反应发生；有干扰物质存在；沉淀的溶解损失；有共沉淀或后沉淀现象；沉淀在灼烧时部分挥发或分解等等。在分析复杂试样或有干扰物质共存时，方法误差往往要比分析纯物质时严重得多。方法误差是系统误差中最严重的一种。

要检查方法误差，比较有效的方法是进行对照试验。下面介绍三种对照试验方法。一种是以所用的分析方法对标准试样或人工合成试样进行分析，然后将分析结果与标准值进行对照，从差值就可以判断方法误差的大小。但是，所用的标准试样或人工合成试样的组成必须尽可能与需要测定的实际试样一致，否则会得出错误的结论。另一种是用可靠的标准方法或经典方法和所用的分析方法一起，对实际试样进行分析，再将分析结果进行对照，就可以判断方法误差的大小。还可以利用加入回收法进行对照试验。试样中加入已知量的被测组分，然后进行分析，将得到的分析结果同试样的分析结果相比较，可以看出加入量的回收程度，从而判断方法误差的大小。要消除方法误差，根本的途径是设法找出产生误差的原因，然后针对分