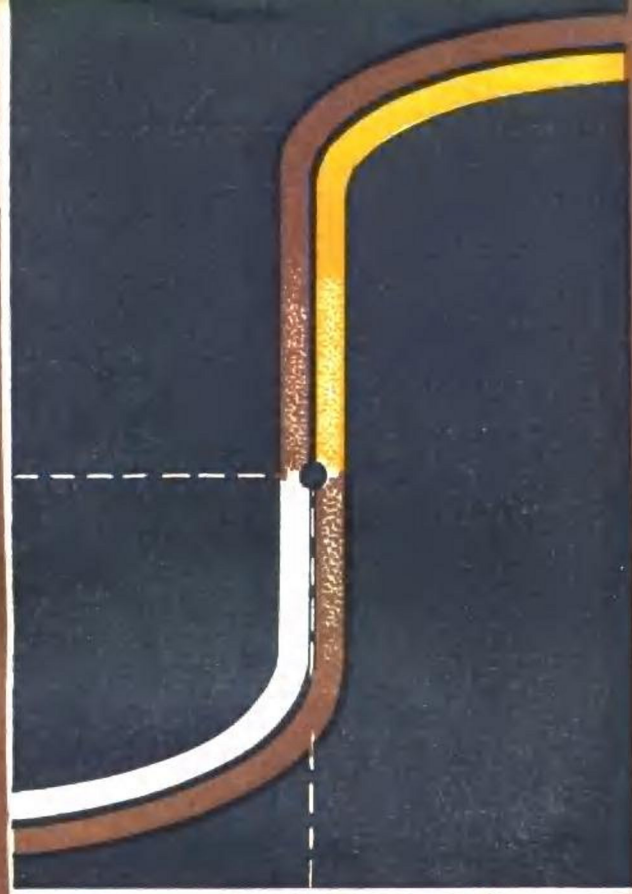


高等学校教材



分析化学

(第二版)

华东化工学院分析化学教研组
成都科学技术大学分析化学教研组 编

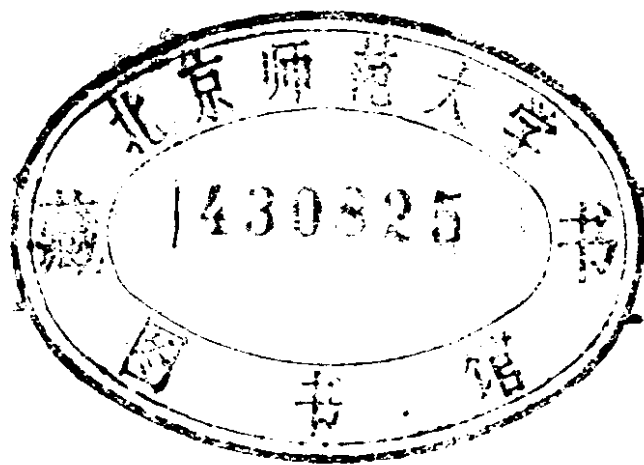


高等学校教材

分析化学

(第二版)

华东化工学院分析化学教研组
成都科学技术大学分析化学教研组 编



高等教育出版社



本书是在 1978 年出版的高等学校化工类专业用《分析化学》试用教材的基础上,按照 1980 年审订的高等工业学校分析化学教学大纲(草案)和 1982 年对教学大纲的补充说明进行修订的。

在第二版中,适当增加了有关误差和数据处理,非水溶液中的酸碱滴定,滴定误差,线性法确定酸碱滴定终点,氢化物原子化法等方面的内容;删去了第一版中的弱电解质电离平衡及计算,以质子理论贯穿“酸碱滴定法”一章;精简了紫外分光光度分析;对“气相色谱”一章亦略作删节;删去“几种仪器分析法的简介”一章;对某些内容作了适当的合并,对某些基本原理、概念作了进一步的阐述。

第一版中有关实验部分内容,已抽出另编成实验教材出版。第一版分上下两册,现第二版合为一册。

本书可作为高等学校化工类专业的分析化学教材,也可供其他有关专业、厂矿分析化学实验室的有关人员参考。

本修订版由韩葆玄初审,经高等学校工科化学教材编审委员会分析化学编审小组于 1982 年 5 月召开的全体会议复审,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材
分 析 化 学
(第二版)

华东化工学院分析化学教研组
成都科学技术大学分析化学教研组 编

*

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
复旦大学印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 14.5 字数 350,000

1978 年 8 月第 1 版 1982 年 10 月第 2 版 1987 年 2 月第 5 次印刷

印数 425,201—465,200

书号 13010·0224 定价 2.45 元

修 订 说 明

1978年出版的高等学校工科《分析化学》试用教材是根据1977年高等学校工科教材编写会议制订的编写大纲,按当时的教学情况编写的。几年来,学生的基础水平逐步提高,1980年教育部组织高等学校工科化学教材编审委员会重新修订了工科分析化学教学大纲,其中有些内容要求是1978年版试用教材中所没有的。现按照教学大纲,参照兄弟院校提出的意见,并根据我们两校在使用教材中的体会,对1978年版的《分析化学》进行了修订。

在修订过程中,对内容的增删均以1980年的工科分析化学教学大纲及1982年对教学大纲的补充说明为准则,力图做到保证基础,精选教材内容,按照学科的发展和教学的实际情况逐步更新教材内容,使之有利于培养和提高学生的思维能力和动手解决问题的能力。

在1978年第一版的基础上,主要作了如下的修订:适当增加有关误差和数据处理的内容;把各种滴定分析方法的共同性问题(如基本概念、滴定反应的条件、标准溶液和计算等)列为“滴定分析”一章;改写“酸碱滴定法”一章,删去原书中的弱电解质电离平衡及计算部分,以质子理论贯穿酸碱滴定法一章的教学,适当增加“非水溶液中的酸碱滴定”的内容,增加了“滴定误差”和“线性法确定酸碱滴定终点”两节;在“氧化还原法”一章中,进一步阐明克式量电位的意义,并注意运用克式量电位来说明滴定分析过程中的问题;将“沉淀分离”方法从“重量分析”中抽出,与其它分离方法合并为“定量分析中的分离方法”一章;采样及制备试样等另列“定量分析的一般步骤”一章;仪器分析部分在“比色分析及分光光度分析法”一章中,精简了紫外分光光度分析,对比耳定律的推导有所

更新,对分光光度分析的应用略有增加;在“原子吸收分光光度分析法”一章中,简要介绍了氧屏蔽及氢化物原子化法;在“电位分析法”一章中讲清楚电位分析是根据电动势的测量来进行的,并将pH玻璃电极及各种离子选择性电极一并归入指示电极中叙述,对玻璃电极的膜电位和pH标度的意义作了更为清楚的阐述;对“气相色谱法”一章略作删节;原书的第十二章“几种仪器分析法的简介”,因目前各校尚无法执行,为保证基础、精选内容,现完全删除。

将第一版中所有关于实验的内容(包括天平、容量器皿和各种测定实验),经适当补充,编成实验教材,另册出版。

化学分析部分及第八、十三章由华东化工学院汪葆浚、邵令嫻、朱明华、沈淑娟、张济新和陈玲君修订,并由邵令嫻统稿;仪器分析部分由成都科技大学高华寿、郭绍书、黄文辉、张义方、王万钧和郭铭素修订,并由皮以璠统稿;两校分析化学教研组的其他同志也参加了本书的部分修订工作。

修订稿由高等学校工科化学教材编审委员会委员韩葆玄同志初审,经工科分析化学教材编审小组复审。大连工学院、浙江大学、南京化工学院、北京化工学院与合肥工业大学等兄弟院校的分析化学教研组(室)对修订稿提出了宝贵的书面意见,特此一并志谢。

限于我们的政治思想水平、业务水平和教学经验,修订版中还有欠妥之处,欢迎读者提出批评和建议,不胜感谢。

修订者

1982年7月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 分析化学的任务和作用	1
§ 1-2 分析方法的分类与分析化学的进展	2
化学分析方法 仪器分析方法 分析化学的进展	
§ 1-3 定量分析中的误差	6
准确度和精密度 误差产生的原因及减免的方法	
§ 1-4 分析结果的数据处理	11
有效数字及其运算规则 分析结果的数据处理	
§ 1-5 误差的传递	20
思考题	21
习 题	22
参考资料	22
第二章 滴定分析	24
§ 2-1 滴定分析概述	24
§ 2-2 滴定分析方法的分类与滴定反应的条件	24
§ 2-3 标准溶液	25
§ 2-4 标准溶液浓度表示法	27
克当量和克当量数 当量浓度 摩尔浓度 式量和克式量浓度 滴定度	
§ 2-5 活度与活度系数	31
§ 2-6 滴定分析中的计算	33
思考题	36
习 题	36
第三章 酸碱滴定法	38
§ 3-1 酸碱反应的理论基础	38
• 酸碱质子理论 酸碱离解平衡	
思考题 3-1	44
习 题 3-1	44
§ 3-2 酸碱指示剂	46
§ 3-3 一元酸碱的滴定	53

强碱滴定强酸 强碱滴定弱酸 强酸滴定弱碱	
§ 3-4 多元酸的滴定	62
§ 3-5 盐类的滴定	65
思考题 3-2	68
习 题 3-2	69
§ 3-6 酸碱滴定应用示例	70
直接测定 间接测定 有机物分析	
§ 3-7 酸碱标准溶液的配制和标定	75
酸标准溶液 碱标准溶液	
§ 3-8 酸碱滴定法结果计算示例	77
§ 3-9 不同 pH 值溶液中酸碱存在形式的分布情况与滴定误差	79
不同 pH 值溶液中酸碱存在形式的分布情况 滴定误差	
§ 3-10 非水溶液中的酸碱滴定	84
溶剂的种类和性质 物质的酸酸性与溶剂的关系	
拉平效应和区分效应 标准溶液和确定滴定终点的方法	
§ 3-11 线性法确定酸碱滴定终点	88
葛拉恩函数公式 殷格曼和伽汉森公式	
思考题 3-3	92
习 题 3-3	92
参考资料	94
第四章 沉淀滴定法	95
§ 4-1 概述	95
§ 4-2 银量法滴定终点的确定	95
摩尔法——铬酸钾作指示剂 佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂	
法扬司法——吸附指示剂	
思考题	101
习 题	101
参考资料	102
第五章 络合滴定法	103
§ 5-1 络合滴定法概述	103
§ 5-2 EDTA 与金属离子的络合物及其稳定性	106
§ 5-3 酸度对 EDTA 与金属离子的络合物的稳定性的影响	109
EDTA 的离解平衡 EDTA 的酸效应及其对金属离子络合物稳定性的影响	

酸度和其它络合剂对金属离子的影响	
§ 5-4 滴定曲线	117
§ 5-5 金属指示剂	121
金属指示剂的性质和作用原理 金属指示剂应具备的条件 常见的金属指示剂	
§ 5-6 提高络合滴定选择性的方法	128
控制溶液的酸度 掩蔽和解蔽的方法 分离除去干扰离子或分离待测定离子	
用其它络合剂滴定	
§ 5-7 络合滴定的方式和应用	135
思考题	137
习 题	138
参考资料	140
第六章 氧化还原滴定法	141
§ 6-1 氧化还原反应的方向、次序和反应进行的程度	141
电极电位和克式量电位 氧化还原反应的方向 氧化还原反应的次序	
氧化还原反应进行的程度	
§ 6-2 氧化还原反应的速度与影响反应速度的因素	152
§ 6-3 氧化还原滴定终点的确定	157
氧化还原滴定曲线 氧化还原指示剂	
§ 6-4 氧化还原滴定结果的计算	163
氧化还原当量 氧化还原法计算示例	
思考题 6-1	169
习 题 6-1	170
§ 6-5 高锰酸钾法	172
高锰酸钾标准溶液 应用示例	
§ 6-6 重铬酸钾法	178
应用示例	
习 题 6-2	179
§ 6-7 碘法	180
概述 硫代硫酸钠标准溶液 碘标准溶液 应用示例	
费休法测定微量水分	
§ 6-8 其它氧化还原滴定法	189
铈量法 溴酸钾法	

习 题 6-3	191
参考资料.....	193
第七章 重量分析	194
§ 7-1 概述	194
§ 7-2 重量分析对沉淀的要求	195
对沉淀形式的要求 对称量形式的要求 沉淀剂的选择	
§ 7-3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素	197
沉淀平衡, 溶度积 影响沉淀溶解度的因素	
§ 7-4 影响沉淀纯度的因素	204
共沉淀 后沉淀 获得纯净沉淀的措施	
§ 7-5 沉淀的形成过程与沉淀作用进行的条件	207
沉淀的形成 沉淀条件的选择	
§ 7-6 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	211
沉淀的过滤 沉淀的洗涤 沉淀的烘干或灼烧	
§ 7-7 重量分析的计算和应用示例	215
重量分析结果的计算 重量分析应用示例	
思考题.....	219
习 题.....	220
参考资料.....	222
第八章 定量分析中的分离方法	223
§ 8-1 沉淀分离法	223
无机沉淀剂沉淀分离法 有机沉淀剂沉淀分离法 共沉淀分离法	
§ 8-2 溶剂萃取分离法	231
分配系数、分配比和萃取效率、分离因数 萃取体系的分类和萃取条件的选择	
§ 8-3 层析分离法	237
层析法的基本概念 纸层析 薄层层析法	
§ 8-4 离子交换分离法	246
离子交换树脂 离子交换分离操作法 离子交换分离法应用示例 离子交 换层析法	
思考题.....	252
习 题.....	253
参考资料.....	253

第九章 比色分析及分光光度法	255
§ 9-1 概述	255
比色分析及分光光度法的特点 光的基本性质 物质对光的选择性吸收	
§ 9-2 光的吸收基本定律	259
朗白-比耳定律 吸光度的测量 偏离比耳定律的原因	
§ 9-3 比色分析和分光光度分析方法及仪器	267
目视比色法 光度分析法及光度计	
§ 9-4 显色反应及显色条件的选择	273
显色反应的选择 显色条件的选择 显色剂 三元络合物在光度分析中的应用特性简介	
§ 9-5 光度测量条件的选择	282
入射光波长的选择 参比溶液的选择 吸光度读数范围的选择	
§ 9-6 比色法及分光光度法的应用	285
高含量组分的测定——示差法 多组分分析 光度滴定 酸(碱)离解常数的测定 络合物组成及稳定常数的测定	
思考题	292
习 题	293
参考资料	294
第十章 原子吸收分光光度法	295
§ 10-1 原子吸收分光光度法基本原理	296
共振线和吸收线 火焰中基态原子和激发态原子的分配 原子吸收测量方法	
§10-2 原子吸收分光光度计	
光源——空心阴极灯 原子化系统 分光系统 检测系统	
§ 10-3 定量分析方法	318
标准加入法 浓度直读法 内标法	
§ 10-4 原子吸收分光光度法中的干扰及其抑制	321
§ 10-5 分析方法和测定条件的选择	324
分析方法的选定 灵敏度 检出极限 测定条件的选择	
思考题	327
习 题	327
参考资料	329
第十一章 电位分析法	330

§ 11-1 概述	330
§ 11-2 参比电极	331
甘汞电极 银-氯化银电极	
§ 11-3 指示电极	333
金属-金属离子电极 金属-金属难溶盐电极 惰性金属电极 玻璃电极及其膜电位 离子选择性电极	
§ 11-4 直接电位法及其应用	341
pH 的电位测定 离子活(浓)度的测定 离子选择性电极的应用	
§ 11-5 电位滴定法	354
电位滴定法基本原理 电位滴定的仪器装置 电位滴定终点的确定方法 电位滴定法的应用	
思考题	364
习 题	364
参考资料	365
第十二章 气相色谱分析法	366
§ 12-1 概述	366
色谱法简介 气相色谱分析流程 气相色谱流出曲线及有关术语	
§ 12-2 气相色谱分离理论基础	371
气相色谱分离原理 气相色谱柱效能 气相色谱分离条件的选择	
§ 12-3 气相色谱检测器	389
热导池检测器 氢火焰离子化检测器	
§ 12-4 气相色谱定性方法和定量方法	399
定性方法 定量方法	
思考题	406
习 题	407
参考资料	408
第十三章 定量分析的一般步骤	410
§ 13-1 试样的采取和制备	410
组成分布比较均匀的试样的采取和制备 组成分布很不均匀的试样的采取和制备	
§ 13-2 试样的分解	414
分解试样的常用方法 试样分解方法的选择	
§ 13-3 分析方法的选择原则	420

参考资料	422
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	424
附录二 络合物稳定常数	426
附录三 标准电极电位	428
附录四 克式量电位 φ'	431
附录五 难溶化合物的溶度积常数	433
附录六 常用的缓冲溶液	435
附录七 常用的酸和碱溶液的比重和浓度	439
附录八 一些化合物的分子量	441
附录九 国际原子量表	444
附录十 对数及反对数表	445

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的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它主要可以分成定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物质还需要确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。在实际工作中,首先必须了解物质的定性组成,即试样的主要成分(或官能团)和主要杂质,必要时则要做试样的全分析,然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。在化学学科本身的发展上,以及与化学有关的各科学领域中,分析化学都起着一定的作用,例如矿物学、地质学、生理学、医学、农业和许多技术科学,都要用到分析化学。几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,分析化学就要作为一种手段而被运用到其研究工作中去。

在国民经济建设中,分析化学的实用意义就更加明显了。在许多工业,如化学工业和冶金工业等部门中,分析化学起着工业生产上的“眼睛”的作用。原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检查,生产过程的控制和管理,都需要应用分析化学;新技术和新工艺的探索和推广也常以分析结果作为重要依据之一。

随着人们对于生产过程的深入探讨,可借助于分析化学测定出更多的生产过程中的参数,而后者则是在生产过程中采用电子计算机进行自动控制所必需的。

近年来,环境保护问题已经引起人们的普遍重视,对大气和水质等的连续监测,也是分析化学的任务之一。对废气、废液、废渣

的处理和综合利用,也都需要分析化学发挥其作用。

总之,由于分析化学不仅可能用以解决生产上的一些分析检验问题,而且在改进现代生产和实现自动化的进程中,也大有用武之地,所以分析化学在我国实现工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟建设中,具有一定作用。

在高等学校工科有关专业中,分析化学也是一门基础课程。学生通过分析化学的学习,可以把无机化学中所学过的理论进一步运用到分析化学中来,使理论更密切地联系实际。通过分析化学的教学,还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,观察、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能。为此,在教学中应注意理论联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,对学生加强实验基本技能训练,培养分析问题和解决问题的能力,为他们学习后修课程和以后参加祖国的社会主义建设打下良好的基础。

§ 1-2 分析方法的分类与分析化学的进展

上节已经提到,分析化学按其任务可以分为定性分析与定量分析两个部分。但在一般情况下,分析试样的来源、主要成分及主要杂质都是已知的,尤其是工业生产中的原料分析、中间产品的控制分析和出厂成品的质量检查等,常常不再需要进行定性分析,而只需要进行定量分析,因此本书主要讨论定量分析的各种方法。

可以用不同的方法来进行分析,一般可把这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

化学分析方法

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

如果通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再通过称量该化合物的重量,从而计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为重量分析。

如果将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中,使其与待测组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的,根据加入试剂的准确体积计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析(又称容量分析)。依据不同的反应类型,滴定分析又可分为酸碱滴定法(又称中和法)、沉淀滴定法(又称容量沉淀法)、络合滴定法和氧化还原法。

重量分析和滴定分析通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的含量一般在1%以上。重量分析准确度比较高,至今还有一些测定是以重量分析为标准方法的,但分析速度较慢。滴定分析操作简便,快速,测定结果的准确度也较高(在一般情况下相对误差为0.2%左右),所用仪器设备又很简单,因此滴定分析在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

上述重量分析和滴定分析都属化学分析的范围。

仪器分析方法

这是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导)等物理或物理化学性质而求出待测组分含量的方法。

有的物质,其吸光度或混浊度与浓度有关。例如 KMnO_4 的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的比色法或分光光度法测定。又如对微量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子,可利用它们能生成沉淀的性质,使溶液呈现混浊,在一定的条件下,混浊程度与浓度有关,因此可进行定量测定,这种方法称为比浊法。

用红外光或紫外光照射不同的试样(如有机化合物),可得到不同的光谱图,根据图谱能够测定有机物质的结构及含量等,这类方法称为红外吸收光谱分析和紫外吸收光谱分析。

不同的元素可以产生不同的光谱是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线(“最后线”)可进行定性分析,这是最灵敏的定性方法之一。此外,还可根据谱线的强度不同进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析。

由于测量技术的不断改进,近些年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,使得原子吸收分光光度分析也有了很大发展。

某些物质在紫外线照射下可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法,称为荧光分析法。

上述的比色法、比浊法、分光光度法、红外吸收光谱分析、紫外吸收光谱分析、发射光谱分析、原子吸收分光光度分析和荧光分析法等都是利用物质的光学性质的,可归纳为光学分析法。

另外,还有一类利用物质的电学及电化学性质来测定物质组分含量的,称为电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使待测定的组分借电解作用,以游离状态或以氧化物状态在已知重量的电极上析出,通过称量,求出待测组分的含量。

电容量分析法的原理与一般容量分析法相同,但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定,而是借溶液电导、电流或电位的改变来找出,如电导滴定、电流滴定和电位滴定。如通过测量电量的方法确定终点,则这种方法称为库仑滴定。

极谱分析也属于电化学分析法。它是利用对试液进行电解时,在极谱仪上得到的电流-电压曲线(极谱图)来确定待测组分及

其含量。

随着人们生产活动的不断扩大,作为分析手段,又有许多分析方法得到发展,如色谱分析法、质谱分析法、离子选择电极法、核磁共振法等。

仪器分析的优点是操作简便而快速,最适用于生产过程中的控制分析,尤其在组分的含量很低时,更加需要用仪器分析。但有的仪器价格较高,平时的维修比较困难;一般来说,越是复杂、精密的仪器,维护要求(如恒温、恒湿、防震)也越高。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需以化学法测定,所以化学分析法与仪器分析方法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

分析化学的进展

生产的发展和科学的进步给分析化学提出了越来越多的新课题,如工业生产过程中各种参数的连续自动测定,大气和水中超微量有害物质的监测,半导体材料的分析等等,都促进了分析化学的不断发展。在化学分析方面,由于使用选择性较好的试剂或掩蔽剂等提高了测定的特效性、灵敏度,减少了分析操作的步骤,也加快了分析的速度。

随着电子工业和真空技术的发展,许多物理方法逐渐渗透到分析化学中来,形成日益增多的新的测试方法和测试仪器,它们以高度灵敏和快速为其特点。如荧光法测定 Al、Mg、Se 的灵敏度均达到 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{g}$; 活化分析和质谱分析的绝对灵敏度为 10^{-14}g ; 使用电子探针则试样体积可小至 10^{-12}ml , 含 10^{-15}g 的元素也可检出; 电子光谱的绝对灵敏度则达 10^{-18}g 。近年来激光技术已应用在可见光分光光度分析、原子吸收分光光度分析和液相