

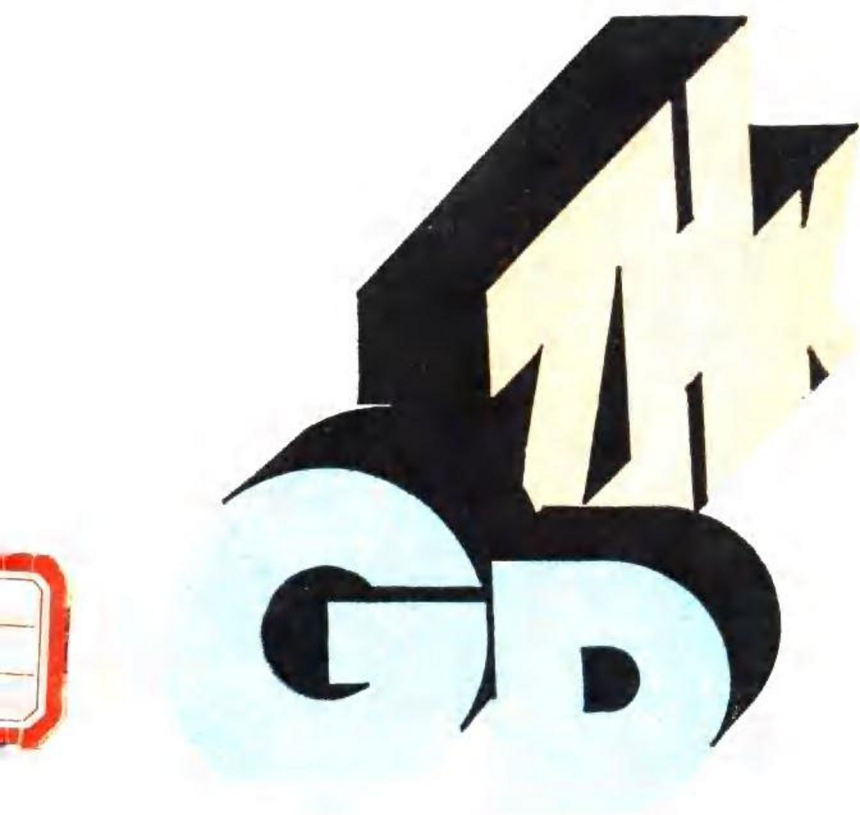
高等学校工程专科教材

分析化学

陈玄杰 (主编)

谢能咏 陆为林 编

高等教育出版社



高等学校工程专科教材

分析化学

陈玄杰 (主编)
谢能泳 陆为林 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

本书是根据国家教委1991年审订的高等学校工程专科分析化学课程的教学基本要求编写的。全书共分十三章, 主要内容包括“定量分析的误差”、“滴定分析法”、“重量分析法”和“物质的定量分析过程”等化学分析的基本方法原理及其应用; 同时有选择有重点地介绍了“吸光光度法”、“原子吸收分光光度法”、“发射光谱分析法简介”、“电位分析法”、“气相色谱法”等仪器分析法。

本书可作为高等学校工程专科各有关专业的分析化学教材、也可供厂矿企业有关专业的工程、科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/陈玄杰主编. —北京: 高等教育出版社, 19

95

高等学校工程专科教材

ISBN 7-04-005110-9

I. 分… II. 陈… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. 0

65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第00575号

高等教育出版社 出版

新华书店总店北京发行所发行

通县兔子店印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张11.25 字数 290 000

1995年3月第1版 1995年5月第1次印刷

印数0001—2 422

定价 6.50 元

前 言

为了进一步促进高等学校工程专科教育办出特色,提高教育质量,我们以国家教委1991年审订的高等学校工程专科分析化学课程的教学基本要求为依据,以高等学校工程专科的培养目标——应用型高级技术人才为准则,结合多年来从事工程专科教育的实际经验编写出这本“分析化学”教材。

分析化学是高等学校工程专科有关专业的基础课之一。为使 学生能较好地掌握分析化学的基本原理、基本技能,培养学生分析问题解决问题的能力,以及为学习后继课程乃至今后工作打下一定的基础,我们在编写过程中充分注意到精选理论内容,讲清基本概念,注意联系实际,突出生产应用。同时,考虑到高等学校工程专科的不同专业的不同要求,在化学分析法中增加了“沉淀滴定法和重量分析法”,在仪器分析法中介绍了“发射光谱分析法”、“气相色谱法”等,供选用。

本书由陈玄杰(主编,盐城工业专科学校)编写第五、六、七、十章,谢能咏(江汉大学)编写第二、三、八、十二章,陆为林(盐城工业专科学校)编写第一、四、九、十一、十三章。全书由陈玄杰统稿。

本书适用80~100学时范围(包括实验),其中分析化学实验学时不宜少于总学时的60%。

本书初稿于1991年在上海纺织高等专科学校召开的审稿会上审稿,由张济新(华东理工大学)担任主审,参加审稿的还有司徒佑(上海轻工业高等专科学校)、徐嘉凉(上海石油高等专科学校)、方忠报、谢秀娟(上海纺织高等专科学校)、林友銓(宁波高等专科学校)、刘莲芬(上海化工高等专科学校)。审稿会上与会

代表提出了许多宝贵意见和建议，对此我们一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中难免有缺点和错误，竭诚欢迎读者批评指正。

编者

1993年10月

目 录

第一章 概论	1
§ 1-1 分析化学概述	1
§ 1-2 定量分析的误差	4
§ 1-3 有效数字及其运算规则	12
§ 1-4 定量分析结果数据处理与报告	16
习题	22
第二章 滴定分析法概述	25
§ 2-1 滴定反应的条件与滴定方式	25
§ 2-2 标准溶液和基准物质	27
§ 2-3 标准溶液浓度的表示方法	29
§ 2-4 滴定分析法计算	31
习题	35
第三章 酸碱滴定法	37
§ 3-1 酸碱平衡	37
§ 3-2 水溶液体系中酸碱组分的分布	42
§ 3-3 缓冲溶液	47
§ 3-4 酸碱指示剂	50
§ 3-5 酸碱滴定曲线	54
§ 3-6 酸碱滴定法的应用	64
§ 3-7 非水溶液中的酸碱滴定	72
习题	75
第四章 配位滴定法	78
§ 4-1 概述	78
§ 4-2 乙二胺四乙酸的性质及其配合物	79
§ 4-3 配位离解平衡及影响因素	82
§ 4-4 配位滴定法原理	90
§ 4-5 金属指示剂	92

§ 4-6 提高配位滴定选择性的方法	98
§ 4-7 配位滴定的方式和应用示例	103
习题	106
第五章 氧化还原滴定法	109
§ 5-1 概述	109
§ 5-2 氧化还原平衡	109
§ 5-3 氧化还原滴定法	117
§ 5-4 氧化还原滴定前的预处理	122
§ 5-5 常用的氧化还原滴定法	125
习题	144
第六章 沉淀滴定法	148
§ 6-1 概述	148
§ 6-2 滴定曲线	149
§ 6-3 指示滴定终点的方法	150
§ 6-4 银量法的应用示例	155
§ 6-5 沉淀滴定法计算示例	156
习题	157
第七章 重量分析法	158
§ 7-1 概述	158
§ 7-2 沉淀的形式及影响沉淀溶解度的因素	162
§ 7-3 影响沉淀纯度的因素及沉淀条件的选择	166
§ 7-4 重量分析法计算示例	170
§ 7-5 重量分析法应用示例	172
习题	174
第八章 吸光光度法	176
§ 8-1 概述	176
§ 8-2 物质的颜色及对光的选择性吸收	176
§ 8-3 光吸收的基本定律	179
§ 8-4 显色反应及显色条件的选择	183
§ 8-5 测量条件的选择	190
§ 8-6 比色、分光光度法及仪器	193

§ 8-7 吸光光度法的应用	198
习题	202
第九章 原子吸收分光光度法	204
§ 9-1 概述	204
§ 9-2 原子吸收分光光度法基本原理	205
§ 9-3 原子吸收分光光度计	209
§ 9-4 定量分析方法	214
§ 9-5 原子吸收分析中的干扰及抑制	218
习题	221
第十章 发射光谱分析法简介	223
§ 10-1 概述	223
§ 10-2 发射光谱分析仪器	225
§ 10-3 发射光谱分析的应用	230
§ 10-4 火焰光度分析法	234
习题	238
第十一章 电位分析法	239
§ 11-1 概述	239
§ 11-2 参比电极	240
§ 11-3 指示电极	242
§ 11-4 直接电位法	250
§ 11-5 电位滴定法	256
习题	262
第十二章 气相色谱法	263
§ 12-1 概述	263
§ 12-2 气相色谱法理论基础	267
§ 12-3 气相色谱的固定相及其选择原则	276
§ 12-4 气相色谱分离条件的选择	281
§ 12-5 气相色谱检测器	283
§ 12-6 气相色谱分析方法	289
§ 12-7 高效液相色谱分析法简介	294
习题	296

第十三章 物质的定量分析过程	298
§ 13-1 概述	298
§ 13-2 分析样品的采取与制备	298
§ 13-3 样品的分解	302
§ 13-4 干扰组分的分离方法	308
§ 13-5 测定方法的选择原则	319
§ 13-6 复杂物质分析示例——硅酸盐的分析	320
习题	326
参考书目	327
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	329
附录二 常用的酸碱溶液的相对密度和百分含量与物质的量浓度	331
附录三 常用的缓冲溶液	333
附录四 常用基准物质的干燥条件和应用	335
附录五 金属配合物的稳定常数	336
附录六 标准电极电位	339
附录七 某些氧化还原电对的条件电极电位	344
附录八 难溶化合物的溶度积常数(18℃)	346
附录九 国际原子量表	349

第一章 概 论

§ 1-1 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的重要分支，是研究物质化学组成或结构的分析方法及有关理论的一门学科。它可分为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。在进行物质分析时，首先要确定物质有哪些组分，然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。在生产中，大多数情况下物料的基本组成是已知的，只需要对生产中的原料、半成品、成品以及其它辅助材料进行及时准确的定量分析，因此本书主要内容是讨论定量分析。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一，任何科学研究，只要涉及化学现象，分析化学常作为一种手段而被运用到其研究工作中去。例如在地质学、海洋学、矿物学、考古学、生物学、医药学、农业科学、材料科学、能源科学、环境科学等学科中，都需要分析化学作为它们的研究手段。当然其它学科的技术进步，也促进了分析化学的发展。

在国民经济建设中，分析化学具有重要的地位和作用。例如在工业上，资源的探测、原料的配比、工艺流程的控制、产品检验与“三废”处理，在农业上，土壤的普查、化肥和农药的制造、农产品的质量检验，在尖端科学和国防建设中，如原子能材料、半导体材料、超纯物质、航天技术等研究都要应用分析化学。

对于进出口原料、产品的质量检验、引进产品的“消化”、“吸收”，也需用分析化学。因此，人们常将分析化学称为生产、科研的“眼睛”，它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟目标中具有重要的作用。

分析化学是一门实践性很强的学科，是一门以实验为基础的科学。在学习过程中一定要理论联系实际，加强实验环节的训练。通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本理论知识和基本分析方法，加强分析化学的基本操作技术的训练，培养严谨求实的实验作风和科学态度，树立准确的“量”的概念，提高分析问题和解决问题的能力，为学习后继课程打下坚实的基础。

二、分析化学的分类

分析化学的内容十分丰富，除按任务分为定性分析与定量分析外，还可根据分析对象、测定原理、试样用量、被测组分含量多少和生产部门的要求，分为如下不同类别：

（一）无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物，有机分析的对象是有机物。对象不同，要求往往有所不同。在无机分析中，无机物所含的元素种类繁多。通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成，各组分的含量是多少。在有机分析中，情况不一样，组成有机化合物的元素虽然为数很少，但由于结构复杂，有机化合物的种类已达千万种以上，故分析方法不仅有元素分析，还有官能团分析和结构分析。

（二）化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。主要有滴定分析法和重量分析法。以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器，故通常称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等，种类很多，而且新的分析方法正在不断出现。

（三）常量分析、半微量分析和微量分析

分析工作中根据试样的用量多少可分为常量分析、半微量分析、微量分析。见表1-1所示。

表 1-1 根据试样用量划分的分析方法

分析方法名称	常量分析	半微量分析	微量分析
固态试样质量/g	1~0.1	0.1~0.01	<0.01
液态试样体积/mL	10~1	1~0.01	<0.01

通常按被测组分含量范围又可分为：常量组分（>1%）、微量组分（1%~0.01%）和痕量组分（<0.01%）分析。

（四）例行分析、快速分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室对日常生产中的原材料和产品所进行的分析，又叫“常规分析”。快速分析主要用于为控制生产过程提供信息。例如炼钢厂的炉前分析，要求在尽量短的时间内报出分析结果以便控制生产过程，这种分析要求速度快，准确的程度达到一定要求便可。这类分析又可分为快速分析、特快分析和高速分析。

仲裁分析是因为不同的单位对同一试样分析得出不同的测定结果，并由此发生争议时，要求权威机构用公认的标准方法进行准确的分析，以裁判原分析结果的准确性。显然，在仲裁分析中，对分析方法和分析结果要求有较高的准确度。

三、分析化学的发展

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。它同现代科学技术总的发展是分不开的，现代科学的发展给分析化学提出了更高的要求，同时也向分析化学提供了新的理论、方法和手段，迅速地改变着分析化学的面貌。

分析化学朝着越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化的方向发展。例如，半导体技术中的原子级加工，要求测出单个原子

的数目；纯氧顶吹炼钢每炉只用几十分钟，它要求炉前高速分析；在地质普查、勘探工作中，需要获得上百万、上千万个数据，不仅要求快速自动化，而且要求发展遥测技术。不仅如此，分析化学的任务也不再限于测定物质的成分和含量，而且往往还要知道物质的结构、价态、状态等性质，因而它活动的领域也由宏观发展到微观，从总体进入到微区、表面或薄层，由表面深入到内部，由静态发展到动态。

随着电子工业和真空技术的发展，许多新技术渗透到分析化学中来，出现了日益增多的新的测试方法和分析仪器，它们以高度灵敏和快速为其特点。如使用电子探针，则试样体积可小至 10^{-12}mL ；电子光谱的绝对灵敏度可达 10^{-18}g 。近年来激光技术已应用在可见光分光光度分析、原子吸收光谱分析和液相色谱法等方面。由于引入了傅立叶变换技术，使得电化学、红外光谱分析和核磁共振等分析技术的面目焕然一新，进一步提高了分析的灵敏度和速度。各种分析方法的结合和大型仪器的联用，使原有分析方法更为迅速有效，扩大了应用范围。

近年来，由于计算机和计算科学的发展，微机与分析仪器的联用，不但可以自动报出数据，对于科学实验条件或生产工艺进行自动调节、控制，而且可以对分析程序进行自动控制，使分析过程自动化，大大提高了分析工作的水平。

尽管分析化学正向着高灵敏度、高速度、仪器自动化的方向发展，化学分析仍然是分析化学的基础，当前许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用，因此分析化学作为一门基础课，仍然要从化学分析学起。所以本课程仍以化学分析为主要内容。

§ 1-2 定量分析的误差

定量分析的任务是测定试样中有关组分的含量。要求测定的

结果必须达到一定的准确度，方能满足生产和科学研究的需要。不准确的分析结果将会导致生产的损失、资源的浪费、科学上的错误结论。

在分析测试过程中，由于主、客观条件的限制，使得测定结果不可能和真实含量完全一致。即使是技术很熟练的人，用同一最完善的分析方法和最精密的仪器，对同一试样仔细地进行多次分析，其结果也不会完全一样，而是在一定范围内波动。这就说明分析过程中客观上存在难于避免的误差。因此，人们在进行定量分析时，不仅要得到被测组分的含量，而且必须对分析结果进行评价，判断分析结果的可靠程度，检查产生误差的原因，以便采取相应措施减小误差，使分析结果尽量接近客观真实值。

一、误差的表征——准确度与精密度

准确度是指分析结果与真实值相接近的程度。它们之间的差值越小，则分析结果的准确度越高。

为了获得可靠的分析结果，在实际分析中，人们总是在相同条件下对样品平行测定几份，然后取平均值，如果几个数据比较接近，说明分析的精密度高。所谓精密度就是几次平行测定结果相互接近的程度。

如何从精密度和准确度两方面评价分析结果呢？如图 1-1 所示可知，甲、乙、丙、丁四人分析同一水泥试样中氧化钙含量的

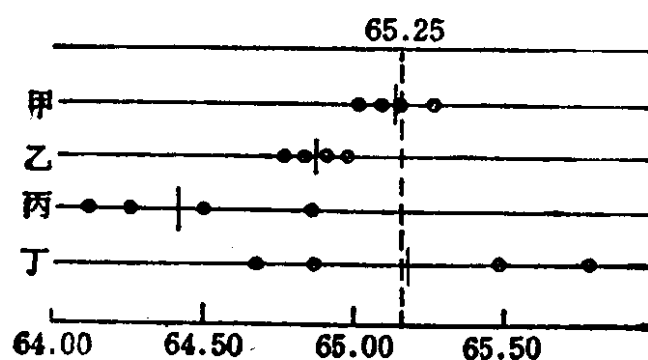


图 1-1 不同人员分析同一样品的结果
(•表示个别测定值，|表示平均值)

结果：甲所得结果准确度与精密度均好，结果可靠；乙的精密度虽高，但准确度较低；丙的精密度与准确度均很差；丁的平均值虽也接近于真实值，但几个数据彼此相差甚远，而仅是由于正负误差相互抵消才凑巧使结果接近真值，因而其结果也是不可靠的。

综上所述：

1. 精密度是保证准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，就失去了衡量准确度的前提。对于教学实验来说，首先要重视测量数据的精密度。

2. 高的精密度不一定能保证高的准确度，但可以找出精密而不准确的原因，而后加以校正，就可以使测定结果既精密又准确。

二、误差的表示——误差、偏差、公差

(一) 误差

准确度的高低用误差来衡量。误差表示测定结果与真实值的差异。差值越小，误差就越小，即准确度越高。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差 E 是表示测定值 x_i 与真实值 μ 之差。即

$$E = x_i - \mu \quad (1-1)$$

相对误差 RE 是指绝对误差在真实值中所占的百分率：

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

例 1 测定硫酸铵中氮含量为20.84%，已知真实值为20.82%，求其绝对误差和相对误差。

解：绝对误差 $E = 20.84\% - 20.82\% = +0.02\%$

$$\text{相对误差 } RE = \frac{+0.02\%}{20.82\%} \times 100\% = +0.10\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值，分别表示分析结果偏高或偏低。由于相对误差能反映误差在真实值中所占的比例，故常用

相对误差来表示或比较各种情况下测定结果的准确度。

(二) 偏差

在实际分析工作中，真实值并不知道，一般是取多次平行测定值的算术平均值 $\bar{x}$ 来表示分析结果：

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-3)$$

各次测定值与平均值之差称为偏差。偏差的大小可表示分析结果的精密度，偏差越小说明测定值的精密度越高。偏差也分为绝对偏差和相对偏差：

$$\text{绝对偏差 } d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

$$\text{相对偏差 } Rd_i = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

在一般分析工作中，常用平均偏差 $\bar{d}$ 和相对平均偏差来衡量一组测定值的精密度。平均偏差是各个偏差的绝对值的平均值，又称算术平均偏差

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-6)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

但是平均偏差有时仍不能很好地描述测定的精密度，例如下列两组数据，各组测定值的偏差分别是

甲组	+0.3, -0.2, -0.4, +0.2, +0.1, +0.4, +0.0, -0.3, +0.2, -0.3
乙组	+0.0, +0.1, -0.7*, +0.2, -0.1, -0.2, +0.5*, -0.2, +0.3, +0.1

甲乙两组的平均偏差 $\bar{d}$ 均为0.24，但明显地看出乙组数据较为分散，其中有两个较大的偏差（标有*者），所以用 $\bar{d}$ 反映不出两组数据的精密度好坏。在数理统计中处理大量数据时常用标准偏差

来衡量精密度。

标准偏差又称均方根偏差，当测定次数趋于无穷大时，标准偏差 σ 表示如下：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \mu)^2}{n}} \quad (1-8)$$

式中 μ 为无限多次测定的平均值，又称为总体平均值。对于无限次测定而言，总体平均值 μ 是数据集中趋势，标准偏差 σ 是分散程度的表征。但它们是未知的，在有限次测定中，只能通过测定结果对 μ 和 σ 作估计。通常只作有限次数的测定，根据几率可以推导出有限测定次数时标准偏差 S 的表达式为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1-9)$$

上面两组数据的标准偏差分别为：

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{(0.3)^2 + (-0.2)^2 + \cdots + (-0.3)^2}{10 - 1}} = 0.28$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{(+0.0)^2 + (+0.1)^2 + \cdots + (+0.1)^2}{10 - 1}} = 0.33$$

可见甲组数据的精密度较好。标准偏差比平均偏差能更灵敏地反映出偏差的存在，因而能较好地反映测定结果的精密度。

相对标准偏差也称变异系数 (CV)，表达式为：

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-10)$$

例 2 分析铜合金中铜含量，得如下数据：62.54%，62.46%，62.50%，62.48%，62.52%。计算此结果的算术平均值、偏差、平均偏差、标准偏差、变异系数。

解：
$$\bar{x} = \frac{62.54\% + 62.46\% + 62.50\% + 62.48\% + 62.52\%}{5}$$
$$= 62.50\%$$

各次测量偏差分别是：

$$d_1 = +0.04\%, d_2 = -0.04\%, d_3 = 0.00\%, d_4 = -0.02\%,$$