



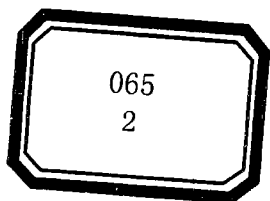
中等专业学校教材

分析化学

邢文卫 编

ZHONGDENGZHUANYEXUEXIAOJIAOCAI

化学工业出版社



中等专业学校教材

分析化学

邢文卫 编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/邢文卫编. —北京:化学工业出版社,
1997. 11
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-1977-7

I. 分… II. 邢… III. 分析化学-概论 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 12888 号

中等专业学校教材

分 析 化 学

邢文卫 编

责任编辑:梁 虹

责任校对:李 丽 顾淑云

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 字数 278 千字

1997 年 11 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-1977-7/G·568

定 价:17.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

本书是根据化学工业部人教司 1995 年 12 月颁布的《分析化学教学大纲》编写的，适用于初中毕业四年制及高中毕业二年制工业分析专业教学用书。

本书内容以该大纲为准则，力图保证基础，精选教材内容，并注意学科发展新技术的运用。关于本书内容，作如下几点说明。

一、贯彻国家法定计量单位的有关规定。本书以分子、离子的某种特定组合为基本单元，表示物质的量浓度和进行滴定分析的有关计算。

二、有些分析术语与化工部化学试剂标准化技术归口单位及化学试剂质量监督中心所编《化学试剂标准大全》(1995 年版)取得一致。例如，滴定分析用标准溶液称为“标准滴定溶液”；以标准滴定溶液标定另一溶液称为“比较”等。

三、为适合中专学生特点，有些内容如分布系数，配位平衡中各种存在形式浓度的计算，称量分析中盐效应、酸效应、配位效应的计算等均不作“量”的讨论，只进行定性说明。

四、为精简内容，避免与《分析化学实验》教材的重复，将有关内容如分析天平、滴定分析与称量分析的仪器及使用等归入《分析化学实验》教材，与本书配套使用。

五、分析化学是一门实践性很强的学科，本书力求理论与实际相结合，在应用方面注意与国家标准靠拢。

六、本书各章编写有“本章小结”，明确学习重点和必须掌握的基本内容，以利于复习巩固所学知识。在思考题和习题方面，注意引导学生思考，培养他们在掌握基本理论和基本知识的基础上提高综合运用能力和分析问题解决问题的能力。思考题和习题较多，可供选择。

本书在编写过程中，得到北京化工学校王芝、北京市化工学校袁琨的关心和帮助，在此表示衷心感谢。

限于编者业务水平，本书还有疏漏和欠妥之处，欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类	2
第三节 分析化学的进展	3
第四节 学习方法和要求	4
本章小结	4
思考题	5
第二章 误差和分析数据的处理	6
第一节 定量分析中的误差	6
第二节 分析数据的处理	14
第三节 有效数字和运算规则	19
本章小结	21
思考题	24
习题	25
第三章 滴定分析	28
第一节 概述	28
第二节 标准滴定溶液的配制	30
第三节 溶液浓度的表示方法	32
第四节 滴定分析中的计算	34
第五节 滴定分析的误差	41
本章小结	43
思考题	46
习题	47
第四章 酸碱滴定法	50
第一节 活度	50
第二节 酸碱平衡中有关浓度的计算	54
第三节 盐类溶液酸碱度的计算	59
第四节 缓冲溶液	64

第五节	酸碱指示剂	70
第六节	酸碱滴定曲线及指示剂选择	76
第七节	酸碱滴定法的应用及计算	87
第八节	非水溶液中的酸碱滴定	97
本章小结	108
思考题	111
习题	113
第五章	配位滴定法	118
第一节	配位滴定法概述	118
第二节	EDTA 及其配合物	120
第三节	配合物在溶液中的离解平衡	123
第四节	配位滴定的基本原理	130
第五节	配位滴定指示剂	136
第六节	提高配位滴定选择性的方法	143
第七节	配位滴定的方式	147
第八节	配位滴定法的应用	150
本章小结	156
思考题	158
习题	159
第六章	氧化还原滴定法	162
第一节	电极电位	162
第二节	氧化还原反应的方向及影响因素	166
第三节	氧化还原反应进行的程度	168
第四节	氧化还原反应的速度	170
第五节	氧化还原滴定曲线	172
第六节	氧化还原滴定法指示剂	176
第七节	高锰酸钾法	178
第八节	重铬酸钾法	184
第九节	碘量法	188
第十节	其他氧化还原滴定法	195
本章小结	199
思考题	202
习题	202
第七章	沉淀滴定法	207

第一节	概述	207
第二节	莫尔法	208
第三节	佛尔哈德法	210
第四节	法扬司法	213
第五节	银量法的应用	215
本章小结	218
思考题	219
习题	220
第八章 称量分析法	222
第一节	概述	222
第二节	称量分析对沉淀的要求	223
第三节	影响沉淀完全的因素	225
第四节	沉淀的类型和形成	229
第五节	沉淀的纯净	232
第六节	沉淀的条件	235
第七节	沉淀的过滤、洗涤、烘干和灼烧	237
第八节	应用实例	241
第九节	称量分析结果的计算	244
本章小结	247
思考题	250
习题	250
第九章 常用的化学分离法	253
第一节	沉淀分离法	253
第二节	萃取分离法	263
第三节	离子交换分离法	268
第四节	色层分离法	273
第五节	挥发与蒸馏分离法	276
本章小结	277
思考题	279
习题	280
附录	282
表一	弱酸、弱碱在水中的离解常数	282
表二	常用的酸和碱溶液的相对密度和浓度	284
表三	不同浓度溶液的体积校正	286

表四	常用的缓冲溶液	287
表五	羧酸配位剂类配合物的稳定常数	289
表六	标准电极电位 (18~25 C)	291
表七	条件电极电位	295
表八	难溶化合物的溶度积 (18~25 C)	298
表九	化合物的相对分子质量	300
表十	元素的相对原子质量 (1989 年)	304

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质组成、含量和结构的分析方法及有关理论的一门科学，是化学学科的一个重要分支。

分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分，由哪些元素或离子所组成；对有机物质还需确定其官能团和分子结构。定量分析的任务是测定物质各组分的相对含量。在实际分析工作中，首先要了解被测物质的定性组成，对未知试样则要做全分析，然后根据试样组成选择适当的定量分析方法测定有关组分的含量。

分析化学是一门重要学科，在化学学科本身的发展，以及与化学有关的各学科领域中都起着重要的作用。例如，无机化学、有机化学、物理化学、矿物学、地质学、生物学、医药学、天文学、海洋学、考古学、环境化学等等，都需要分析化学作为它们科学研究的手段。

在国民经济建设中，分析化学具有更重要的实用意义。例如在工业生产上，原料的选择、生产过程的控制和管理、成品质量检验以及新技术的探索应用、新产品的开发研制等；在农业上，土壤的普查，灌溉用水水质的化验以及农产品质量检验、新品种的培育等等，都是以分析结果作为重要依据的。其他方面如医药卫生方面的药品检验和临床诊断，国防公安方面武器装备的研制生产、犯罪活动的侦察破案等也都离不开分析检验。

当前环境污染已成为全人类面临的严峻问题，环境保护已经引起人们的普遍重视。对大气和水质的监测、对三废的处理和综合利用、研究生态平衡，提高环境质量等，分析化学也发挥着重要作用。人们常说分析化学是工农业生产的“眼睛”，科学研究的“参谋”，以说明分

析化学在国家建设中起着重要作用。

第二节 分析方法的分类

分析化学的分类方法很多,除按任务分为定性分析和定量分析外,还可根据分析对象、试样用量、被测组分含量、测定原理和操作方法等类别,分为不同方法。

一、无机分析和有机分析

按分析对象不同,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,通常要求鉴定物质的组成(元素、离子或化合物)和测定各组分的相对含量。有机分析的对象是有机物,组成有机物的元素种类不多,但结构复杂,除元素分析外,更重要的是官能团分析和结构分析。

二、常量、半微量和微量分析

按试样用量多少,分为常量分析、半微量分析和微量分析,其固体试样量及试液体积分列如下:

常量分析	0.1g 以上	10mL 以上
半微量分析	0.01~0.1g	1~10mL
微量分析	0.001~0.01g	0.01~1mL

三、常量组分、微量组分和痕量组分分析

按被测组分含量的多少,可分为:

常量组分分析	1% 以上
微量组分分析	0.01%~1%
痕量组分分析	0.01% 以下

四、化学分析和仪器分析

按测定原理和操作方法,可分为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。在定性分析中,许多分离和鉴定反应,就是根据组分在化学反应中生成沉淀、气体或有色物质而进行的。在定量分析中,根据物质化学反应的计量关系来确定待测组分的含量,主要有滴定分析法和称量分析法。滴定分析法是将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质的溶液中,直至所加试剂与待测组分反应达化学计量点时,根据所加试剂的体积和浓度计

算出待测组分的含量。称量分析法是将试样中的待测组分转化为一种难溶化合物，经分离后，根据该难溶化合物的质量计算待测组分的含量。滴定分析法和称量分析法是分析化学的基础，是经典的化学分析法，通常用于待测组分在1%以上含量的测定。

以待测物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法，称为物理或物理化学分析法。这类方法需要借助特殊的仪器进行测量，通常将它们称为仪器分析法。仪器分析法包括光学分析、电化学分析、色谱分析等。近年来，还发展了一些新的仪器分析法，如质谱分析、核磁共振波谱分析、放射化学分析、电子探针和离子探针微区分析等。

仪器分析法的优点是迅速、灵敏、操作简便，能测定含量极低的组分。但是，仪器分析是以化学分析为基础的，如试样预处理、制备标样、方法准确度的校验等，都需要化学分析法来完成。因此，仪器分析法和化学分析法是密切配合、相互补充的，只有掌握好化学分析法的基础知识和基本技能，才能学好和掌握仪器分析法。

第三节 分析化学的进展

分析化学是近年来发展较为迅速的学科之一。随着现代科学技术的发展，给分析化学提出了更多、更高的要求，同时也向分析化学提供了新的理论、新的分析方法和手段，使分析化学面貌一新。

从对分析化学的要求看，分析手段必须向越来越灵敏、准确、快速、简便、自动化和电子计算机化的方向发展。例如，在半导体技术中使用的超纯物质，要求其杂质分析的灵敏度达到 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ ；在原子能工业中，反应堆材料的有害杂质含量不能大于 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ ；在冶金工业中，需要快速检测炼钢炉中钢液的成分；在环境监测中，需要定时、定点收集大量数据；在宇宙科研中，需要发展星际遥测、遥控和自动化分析技术。不仅如此，分析化学的任务也不再局限于测定物质的组分和含量，还需要提供物质更全面的资料：从常量到微量及微粒分析；从组成到形态分析；从总体到微区、表面分布及逐层分析；从宏观组分到微观结构分析；从静态到动态分析；从破坏试样到无损分析等等。

随着基础理论研究的进步与深入、各门学科向分析化学的渗透,以及各种分析方法的互相结合,分析化学所应用的原理和手段正在不断丰富和发展。例如,由于激光理论的研究和应用,可利用激光的高强度、单色性、定向性等优良性能,使痕量分析的灵敏度达到了极限,实现了检测单个分子和单个原子的水平。由于近代物理学、电子学、各种现代技术进入分析化学领域,发展了许多新的分析手段及有关的理论。许多经典的分析方法逐步同仪器的使用结合起来,电子技术和电子计算机为这种发展提供了设备和手段,使原有各类分析方法迅速提高了效率,扩大了应用范围。

尽管分析化学在不断发展着,化学分析仍然是分析化学的基础。许多仪器分析都需要应用化学分析的理论、方法和手段;化学分析在解决常量组分测定方面仍然起着重要作用。

第四节 学习方法和要求

分析化学是化学类专业的重要基础课之一,它是一门实践性很强的学科。前面已经提到,分析化学按其任务可以分为定性分析和定量分析两个部分。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,不需要进行定性分析,其基本内容已包括在其他课程中。本书主要讨论以化学分析方法为主的定量分析的各种方法。

通过本课程的学习,要求掌握分析化学的基本原理、基础知识和实验的基本操作,树立准确的“量”的概念。实验在本课程中占有很大比重,基本操作必须正确,规范化,在一定的训练基础上,应能获得可靠的分析结果。在实验过程中,应养成良好的实验室工作习惯,注意培养严谨求实的科学态度,提高分析问题和解决问题的能力,为学习后续课程和以后从事专业技术工作打下良好基础。

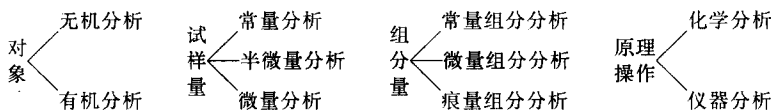
本章小结

一、分析化学的性质和任务

分析化学是研究物质组成、含量的分析方法及有关理论的科学,其任务包括定性分析和定量分析。

分析化学的重要性在于国民经济建设的各个方面都发挥着作用。

二、分析方法分类



三、学习内容

以无机物为主要对象、以试样量及组分含量均为常量的化学定量分析方法为本课程学习内容。本课程是工业分析专业的基础课，是学好后续课和以后从事分析技术工作及管理工作必需的基础。

思 考 题

1. 分析化学的主要任务是什么？在国民经济建设中有何作用？
2. 从学习和生活实践中举出一例说明分析化学所起的作用。
3. 分析方法分类的依据是什么？如何分类？
4. “分析化学”和“化学分析”在概念上有什么不同？
5. 要学好分析化学，你有什么打算？

第二章 误差和分析数据的处理

第一节 定量分析中的误差

定量分析的任务是准确测定试样中有关组分的含量。在分析实践中，当我们取某一试样进行多次重复测定时，测定结果总是不能完全一致。如果取一已知成分的试样进行测定，所得结果也不一定与已知值完全符合。这就是说，在分析过程中，误差是客观存在的。因此，我们应该了解分析过程中产生误差的原因，采取相应措施减小误差，以便得到比较准确的结果。

一、误差及其产生原因

根据误差的性质与产生的原因，可将误差分为系统误差和偶然误差。

(一) 系统误差

系统误差是在分析过程中由于某些固定的原因所引起的误差。在一定条件下，重复测定时，它会重复出现，而且误差的大小是恒定的，可以测定出来，误差的符号具有单向性，故又称为可测误差。

系统误差的产生主要有以下原因。

1. 方法误差

这种误差是由于分析方法本身所造成的。例如，在称量分析中，由于沉淀的溶解及共沉淀；在滴定分析中，由于反应进行不完全、干扰离子的影响、副反应的发生及滴定终点与化学计量点不相吻合等，都会引起系统误差，影响测定结果。

2. 仪器误差

这种误差是由于使用的仪器不够精确而造成的误差。例如，砝码、滴定管及移液管的标示值与其实际质量或体积不相符合引起的误差。

3. 试剂误差

这种误差是由于试剂不纯或蒸馏水中含有干扰杂质而引起的误差。

4. 操作误差

操作误差是由于分析人员操作不当或主观原因所造成的误差。例如，滴定分析中对滴定终点颜色的判断，有的人偏深，有的人偏浅；滴定管读数有人偏高有人偏低等。有的人在滴定分析中用移液管吸取试液进行平行测定，在判断终点或读取滴定管读数时，主观上尽量使第二份结果与第一份结果相吻合。分析工作者应以科学的实事求是态度对待每一次测定，以减少操作误差。

(二) 偶然误差

偶然误差是在分析中一些无法控制的偶然因素造成的误差，也称为不可测误差。例如，测定时环境的温度、湿度或气压的微小波动，分析人员操作时未察觉的微小变化等都可能引起误差。偶然误差给分析结果带来的影响有时大，有时小；有时正，有时负，难以控制。粗略看来，由偶然因素引起的误差没有规律，实际上在相同条件下，如果对同一试样进行多次重复测定，可以发现偶然误差的分布具有一定的规律，其特点是：

(1) 大小相近的正误差和负误差出现的几率相等；

(2) 小误差出现的几率较高，大误差出现的几率较低，很大误差出现的几率非常少。

偶然误差的这种规律性，可用图 2-1 的曲线表示，称之为误差的正态分布曲线。从曲线可以得出，随着平行测定次数的增加，偶然误差的算术平均值逐渐减小。因此，在消除系统误差的前提下，测定次数越多，测定结果的算术平均值越接近真实值。实验表明当重复测定多于 10 次以上时，误差的算术平均值已减小到不显著的数值，见图 2-2。在一般测定中平行测定 10 次就足够了。

此外，由于工作粗心大意，不遵守操作规程造成一些差错，如试液溅失、加错试剂、读错刻度、看错砝码、记录错误等。这些都是不应有的过失，不属误差范畴。这种由于过失造成的误差在工作上应列为责任事故。只要我们加强责任心，严格遵守操作规程，认真细致地

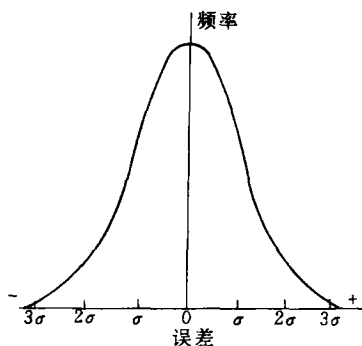


图 2-1 误差的正态分布曲线

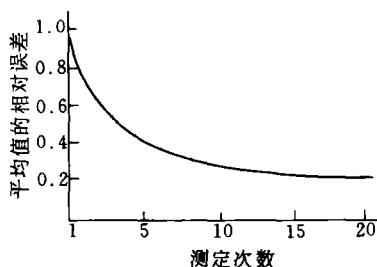


图 2-2 平均值的相对误差与测定次数的关系

进行操作，过失是完全可以避免的。如果在测定结果中出现相差很大的测定值时，应分析查出原因，若由过失引起，则将该次测定结果弃去不用。

二、准确度与误差

准确度表示测定结果与真实值相接近的程度^①，以误差表示。测定结果与真实值的差值越小，测定结果的准确度越高。此差值称为绝对误差。

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

绝对误差不能确切地反映测定值的准确度。例如，分析天平的称量误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ ，称量两份实际质量为 1.5131g 及 0.1513g 的试样，得 1.5130g 及 0.1512g ，两者的绝对误差均为 -0.0001g ，但称量的准确度却不同。前者的绝对误差只占其真实值的 -0.007% ，后者则为 -0.07% 。这种绝对误差在真实值中所占比率称为相对误差（以百分数或千分数表示）。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

^① 任一物质各组分的含量都是客观存在的真实数值，却是我们不知道的。一般是由有经验的分析人员用公认的标准方法，在消除系统误差的前提下进行多次测定。然后将这些数据用统计方法处理，所得的平均值极接近其真实值，可将此值看作“真实值”。