

高等师范院校教材

分析化学

王 彤 赵清泉

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“九五”国家级重点教材。

本书是根据国家教委有关文件的精神,在总结编者多年的教学经验和多次教材编写经验的基础上编写而成的。本书内容主要包括定性分析化学和定量分析化学。分章介绍了阳离子分析、阴离子分析、误差与数据处理、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、吸光光度法、分析过程等。

本书可作为高等师范院校本专科化学专业分析化学教材,也可供其他理工院校选用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 王彤, 赵清泉 . —北京: 高等教育出版社, 2003.6
ISBN 7 - 04 - 011966 - 8

分 王 ... 赵 ... 分析化学 - 高等学校 - 教材 .065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 010350 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010 - 64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	850 × 1168 1/32		
印 张	12.125	版 次	年 月第 版
字 数	300 000	印 次	年 月第 次印刷
插 页	1	定 价	15.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

责任编辑	耿承延
封面设计	罗 洪
责任绘图	杜晓丹
版式设计	陆瑞红
责任校对	王效珍
责任印制	

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E - mail: dd@hep .com .cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

前 言

本书是根据原国家教育委员会《关于印发普通高等教育“九五”国家级重点教材立项选题的通知》(教高[1997]16号)文件精神编写的。

国家教委要求,“九五”国家级重点教材要出精品教科书,要体现教学领域的国家级水平。编者按照这一要求,在博览国内外文献的基础上,结合教学实践经验,编写成本书。

本书的编写原则是:

一、从我国教学的实际需要出发,吸取国内外教材在教学内容和教学方法方面的精华。

二、紧密结合教育改革的实际,面向专科院校,同时充分考虑本科院校需求。

三、少而精,易教、易学,便于学生自学,着眼于培养学生的能力。

本书由王彤任主编。赵清泉拟定编写大纲,编写绪论,通读全书并整理。王彤编写第一章至第十一章,修改全文并定稿。

由于作者水平有限,本书会有错误和不妥之处,望读者提出批评、指正。

编 者

2003年1月

目 录

绪论	1
一、分析化学的任务和作用	1
二、分析方法的分类	2
三、分析化学的发展	3
第一章 阳离子定性分析	5
§ 1 - 1 概述	5
一、定性分析的任务和方法	5
二、鉴定反应	6
§ 1 - 2 阳离子系统分析	11
一、分别分析和系统分析	11
二、阳离子分组方案	12
§ 1 - 3 第一组阳离子分析	13
一、本组阳离子的性质	13
二、组试剂的作用条件	15
三、本组离子的系统分析	16
§ 1 - 4 第二组阳离子分析	17
一、本组离子的性质	18
二、组试剂作用条件	21
三、本组离子的系统分析	24
四、本组离子的分别分析	28
§ 1 - 5 第三组阳离子分析	28
一、本组离子的性质	28

二、组试剂的作用条件	34
三、本组离子的系统分析	35
四、本组离子的分别鉴定	39
§ 1 - 6 第四组阳离子分析	39
一、本组离子的性质	39
二、本组离子的系统分析	41
§ 1 - 7 阳离子未知液的系统分析步骤	45
习题	46

第二章 阴离子分析	50
§ 2 - 1 阴离子分析概述	50
一、阴离子的分析特性	50
二、阴离子的初步试验	51
§ 2 - 2 阴离子的分别鉴定	55
一、 CO_3^{2-} 的鉴定	55
二、 SO_4^{2-} 的鉴定	55
三、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的鉴定	55
四、 SiO_3^{2-} 的鉴定	57
五、 PO_4^{3-} 的鉴定	57
六、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的鉴定	58
七、 NO_2^- 的鉴定	59
八、 NO_3^- 的鉴定	59
九、 Ac^- 的鉴定	60
§ 2 - 3 定性分析的一般程序	60
一、试样的观察和准备	61
二、预测试验	62
三、阳离子试液的制备和分析	63
四、阴离子试液的制备和分析	65
五、分析结果的判断	66
习题	67

第三章 误差与数据处理	69
§ 3 - 1 定量分析的误差	69
一、误差的分类	69
二、准确度和精密度	71
三、随机误差的规律性	75
四、提高分析准确度的方法	80
§ 3 - 2 分析数据的处理	81
一、分析数据的统计处理	81
二、有效数字及计算规则	86
习题	89
第四章 滴定分析概论	92
§ 4 - 1 滴定分析法概述	92
一、滴定分析法	92
二、对滴定反应的要求	93
三、滴定分析法的分类	93
四、滴定操作方式	93
五、标准溶液的配制	95
§ 4 - 2 滴定分析的计算	96
一、溶液浓度的表示方法	96
二、滴定分析计算	97
习题	101
第五章 酸碱滴定法	103
§ 5 - 1 酸碱平衡	103
一、酸碱质子概念	103
二、溶剂的质子自递常数	105
三、酸碱的强度	106
§ 5 - 2 酸碱平衡体系中酸碱的各种存在形式的分布分 数及其浓度计算	109
一、分析浓度和平衡浓度	109

二、酸度对酸碱溶液中各种存在形式浓度的影响	109
§ 5 - 3 酸碱溶液酸度的计算	115
一、物料平衡 电荷平衡 质子平衡	115
二、酸碱溶液 pH 的计算	118
§ 5 - 4 缓冲溶液	128
一、缓冲溶液 pH 的计算	129
二、缓冲容量	130
三、缓冲溶液的选择和配制	133
§ 5 - 5 酸碱指示剂	134
一、酸碱指示剂的作用原理	134
二、指示剂的变色范围	135
三、混合指示剂	137
§ 5 - 6 酸碱滴定基本原理	138
一、强酸与强碱的滴定	138
二、强碱滴定弱酸	142
三、强酸滴定弱碱	145
四、影响滴定曲线突跃范围的因素	147
§ 5 - 7 多元酸和多元碱的滴定	148
一、多元酸的滴定	148
二、多元碱的滴定	151
§ 5 - 8 终点误差	153
§ 5 - 9 非水溶液中的酸碱滴定	155
一、溶剂的分类	156
二、溶剂性质对物质酸碱性的影响	156
三、非水溶液酸碱滴定的应用	158
习题	161

第六章 配位滴定法	165
§ 6 - 1 配位滴定中的配合物	165
一、配合物	165
二、氨羧配位剂	166

三、乙二胺四乙酸	166
§ 6 - 2 配合物在水溶液中的解离平衡	169
一、配合物的形成常数	169
二、影响配位滴定反应平衡的因素	170
三、复杂平衡体系中的副反应系数	175
四、配合物的表观形成常数	180
§ 6 - 3 配位滴定基本原理	183
一、滴定曲线	183
二、影响滴定曲线突跃范围的因素	186
§ 6 - 4 金属指示剂	188
一、金属指示剂的作用原理	188
二、金属指示剂的选择	189
三、金属指示剂简介	191
§ 6 - 5 终点误差	193
一、配位滴定的终点误差	193
二、酸碱滴定的终点误差	201
§ 6 - 6 配位滴定的选择性	206
一、选择滴定的可能性	206
二、提高配位滴定选择性的途径	209
习题	212

第七章 氧化还原滴定法	215
§ 7 - 1 氧化还原反应平衡	215
一、条件电极电位	215
二、氧化还原反应平衡常数	218
三、影响氧化还原反应方向的因素	220
§ 7 - 2 氧化还原滴定法	225
一、滴定曲线	225
二、滴定曲线的突跃范围与滴定反应平衡常数的关系	229
§ 7 - 3 氧化还原滴定指示剂	231
一、指示剂的分类	231

二、几种常用的氧化还原指示剂	233
三、氧化还原滴定的可行性	234
§ 7 - 4 高锰酸钾法	235
一、概述	235
二、 KMnO_4 标准溶液的配制和标定	236
三、高锰酸钾法应用示例	237
§ 7 - 5 重铬酸钾法	240
一、概述	240
二、重铬酸钾法应用示例	240
§ 7 - 6 碘量法	242
一、概述	242
二、 I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制和标定	244
三、碘量法应用示例	245
习题	247
 第八章 沉淀滴定法	 250
§ 8 - 1 摩尔法	250
一、概述	250
二、滴定条件	251
§ 8 - 2 佛尔哈德法	254
一、概述	254
二、滴定条件	255
§ 8 - 3 法扬司法	256
一、概述	256
二、滴定条件	257
习题	259
 第九章 重量分析法	 261
§ 9 - 1 概述	261
一、重量分析法的分类和特点	261
二、对沉淀形式和称量形式的要求	262

§ 9 - 2	沉淀的溶解度	263
一、	溶解度和溶度积	264
二、	影响沉淀溶解度的因素	265
§ 9 - 3	沉淀的形成	275
一、	晶核的形成	275
二、	晶形沉淀和无定形沉淀	277
§ 9 - 4	沉淀的污染和纯化	278
一、	共沉淀	278
二、	后沉淀	281
三、	沉淀条件的选择	281
§ 9 - 5	重量分析结果计算	284
一、	换算因数	284
二、	计算示例	284
习题		286

第十章	吸光光度法	288
§ 10 - 1	吸光光度法基本原理	288
一、	吸收光谱的产生	288
二、	光吸收定律	291
三、	偏离比尔定律的原因	295
§ 10 - 2	光度分析的方法和仪器	297
一、	目视比色法	297
二、	分光光度法	298
§ 10 - 3	分析条件的选择	300
一、	显色反应条件的选择	300
二、	仪器测量条件的选择	305
三、	光度分析中的干扰及消除方法	307
§ 10 - 4	吸光光度法的应用	308
一、	定量分析	308
二、	配合物组成及其稳定常数的测定	310
三、	酸碱解离常数的测定	313

习题.....	314
第十一章 分析过程	317
§ 11 - 1 试样的制备和分解	317
一、试样的采集和制备	317
二、试样的分解	320
§ 11 - 2 被测组分与干扰组分的分离	323
一、沉淀分离法	323
二、萃取分离法	326
三、离子交换分离法	332
四、纸上色谱分离法	337
习题.....	340
主要参考书	342
附录	344
表一 弱酸、弱碱在水中的解离常数(25)	344
表二 配合物的形成常数(20 ~ 25)	347
表三 EDTA 在不同 pH 时的 $\alpha_{Y(H)}$ 和 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	351
表四 氨羧配合剂类配合物的形成常数(20)	352
表五 标准电极电位表(18 ~ 25)	353
表六 部分氧化还原电对的条件电极电位($\varphi^{\text{酸}}$)	357
表七 难溶化合物的溶度积常数(18 ~ 25)	360
表八 金属氢氧化物沉淀的 pH	362
表九 化合物的摩尔质量表	363
表十 离子的体积参数(a) 值(10^{-10} m)	367
表十一 离子的活度系数	368
表十二 元素的相对原子质量表(1997 年)	369

绪 论

一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的组成、含量及结构,给生产实践和科学研究提供综合信息的一门学科。它是科学研究和生产实践的重要工具。随着科学技术的飞速发展,各学科之间的相互交叉和渗透愈加显著。分析化学发展至今,已不仅限于化学学科之内,它与其他自然科学,如物理学、生物学、医药学及信息科学等有着密切的联系。首先,分析化学的建立与发展是以无机化学、有机化学、物理化学、物理学、电子学、计算机技术等为基础的。反过来,分析化学又为其他自然学科的建立和发展提供必要的服务,如特殊性能材料的研制、新药物的合成、新资源的开发、自然环境的保护和治理以及从生命微观领域到宇宙万物的认知等等,几乎所有自然学科的研究都离不开分析化学所提供的信息。

分析化学在现代化建设中具有重要意义。在地质、冶金、矿物、生物、海洋、医药、农业、核技术、航天、环境、材料、电子及生命科学等各领域,分析化学都具有广泛的应用。产品分析是鉴定产品质量的重要手段,例如进出口产品的质量鉴定需要进出口检验部门对产品进行分析,提出产品检验报告,裁定产品是否合格。材料的性能如何是由材料的化学组成决定的,这就需要做材料化学组成的分析。例如,在炼钢过程中控制炼钢炉内钢水的化学组成是非常重要的,它直接决定钢材的质量。应用计算机控制的光谱

分析可以快速、准确地提供钢水化学组成的信息,从而及时加以调整,以确保钢材质量。由此可见,工业生产中间过程的控制,也需要分析化学提供信息。所以,人们形象地把分析化学比作生产中的“眼睛”。

二、分析方法的分类

分析方法一般是按照分析对象、分析所依据的物质的性质、分析工作的目的和分析所用试样的量来进行分类的。

1. 按分析对象分类

可分为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。

2. 按分析所依据的性质分类

可分为化学分析和仪器分析。化学分析法是以物质之间的化学反应及其计量关系为依据的分析方法。如酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法等属化学分析法,这类方法只需简单的化学仪器。仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为依据的分析方法,需要采用特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或物理化学性质参数来确定物质的化学组成、含量及结构。

3. 按照分析工作的任务分类

可分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定试样的化学组成,定量分析的任务是测定试样中有关组分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

4. 按照分析试样的用量分类

可分为如下表所示的几类。

分析方法	试样质量	试液体积
常量分析	> 0.1 g	> 10 mL
半微量分析	0.01 ~ 0.1 g	1 ~ 10 mL
微量分析	0.1 ~ 10 mg	0.1 ~ 1 mL
痕量分析	< 0.1 mg	< 0.01 mL

随着科学技术的进步,新的分析方法不断出现,方法的分类也有所变化。在此不再一一列举。

三、分析化学的发展

几个世纪以来,从人们开始探索物质世界的构成到发现了元素这一漫长的过程中,分析化学就在孕育和发展着,最初仅限于定性分析,它对元素的发现起了重要作用。在许多化学定律(如质量守恒定律、定比定律、倍比定律)的研究和确立过程中,定量分析应运而生。由此可见,分析化学是由自然科学研究和发展的需要而产生并发展起来的。

到 20 世纪初,分析化学逐渐形成了自己的理论体系,并成为一门独立的学科。这一飞跃是基于物理化学关于溶液平衡理论的巨大发展,它为人们研究分析化学中的一些基本理论问题,如溶液平衡、沉淀现象、滴定曲线、指示剂选择等提供了理论依据。随着理论的探索和完善,大量的化学分析方法迅速建立并逐步成熟起来。

从 20 世纪 40 年代起,物理学和电子学的飞速发展为分析化学提供了越来越多的新仪器。分析化学不再限于利用物质的化学性质,可以采用仪器,通过检测物质的物理性质和物理化学性质参数及其变化来进行分析工作。仪器分析发展迅速并且逐渐显出诸多的优越性。分析化学形成了仪器分析和化学分析并列的两个分支。

近年来,物理学、电子学、数学、激光技术、等离子体技术、生物技术、傅里叶变换、分子束,特别是计算机的发展、促进了分析仪器的现代化、自动化,同时仪器分析的新方法也不断涌现。分析化学又进入了一个新的飞跃时期。科学技术的高速发展对分析化学提出了新的任务和更高的要求。现代分析化学的任务已不限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的结构(分子结构、晶体结构

等)、形态(氧化还原态、配位形态等)、微区、薄层及活性等提供综合的全面的信息。仪器分析的特点大致如下:

灵敏度高。如用仪器分析法进行超纯稀土和半导体材料的分析,能测定每立方厘米中含有杂质原子的个数。激光共振电离光谱能检测单个原子。利用分子技术、电子探针等作微区分析、状态分析,已得到广泛应用。

速度快。如化学动力学的研究,往往需要测定只瞬间存在的浓度非常低的反应中间产物,了解反应全过程的本质,现代仪器分析已能完成这种分析任务。

信息量大。如在环境保护,地质勘探工作中,往往要在很短的时间内测定百万、千万个数据,采用先进的仪器分析法就能快速自动地提供大量符合要求的数据。

总之,分析化学正以前所未有的速度发展。理论研究日趋活跃,分析化学的国际会议平均每年召开十多次,论文内容体现了分析化学和其他学科的相互渗透,研究领域不断扩展。许多灵敏、快速、准确和自动化的大型设备面世,迅速改变着分析化学的面貌。

仪器分析和化学分析法各有其特点,也各有一定的局限性,要根据被测物质的性质、含量、试样的组成和对分析结果准确度的要求,选用适当的分析方法进行测定。化学分析是仪器分析的重要基础,因为在使用先进的仪器测定之前,试样往往要经过复杂的化学处理。再者化学工作者是为解决化学问题而使用仪器的,采用先进的手段,发展化学学科是化学工作者的己任。学好化学分析是很重要的。