

分析化学

ANALYTICAL CHEMISTRY

张少文 主编

应用技术大学系列教材

分 析 化 学

张少文 主 编

关润伶 副主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 张少文主编. —北京: 中国环境出版社,
2016.1

应用技术大学系列教材

ISBN 978-7-5111-2678-8

I. ①分… II. ①张… III. ①分析化学—高等学校—
教材 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 318863 号

出 版 人 王新程
责任编辑 黄晓燕 侯华华
责任校对 尹 芳
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (环评与监察图书分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2016 年 1 月第 1 版
印 次 2016 年 1 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 29
字 数 490 千字
定 价 43.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

教学改革和教材建设是高等教育主动适应社会生产发展,培养高质量科技人才的基础性工作。近年来,科学技术的迅速发展,分析化学的内涵已发生了很多变化,与多学科相互交叉渗透,复合性、基础性学科地位日益明显。现代分析测试技术与社会经济发展及日常生活的方方面面联系密切,分析技术在促进生产发展和生活质量提高方面的重要性愈加突出。为适应新形势下高等教育转型发展和学科专业建设之需要,通过深入产品质量检验、环境监测、食品药品检验和疾病预防控制中心等专业机构以及企业、科研院所进行实地调研,了解分析检测的技术应用和实际水平,剖析专业人才培养的知识能力构成,结合多年教学经验,我们组织力量编写和出版了以应用型人才培养为导向的分析化学教材。

本书既注重化学分析的基础性地位,又适当增加了应用性较强的仪器分析内容。化学分析部分以四大化学平衡基础的滴定分析方法(酸碱、配位、氧化还原和沉淀滴定)为主,突出了基本理论、概念等重点教学内容,简化了公式推导过程等理论性内容。同时注重理论知识与实际应用的结合,各章教学内容均以分析检测实例引入,内容具体生动,便于理解。同时,充实了相关知识的应用实例,做到学用结合、学以致用。仪器分析部分,在分光光度分析的基础上,增加了电位分析和气相色谱、液相色谱分析,使教学内容更接近分析测试的实际,为化学化工及相关专业学生的专业发展奠定基础。另外,专业综合素质培养增加了分析试样前处理技术和实验室规范化建设部分,这既是现代分析测试技术的重要组成,也是专业技术

素质培养的基本要求，实践性和应用性较强，对全面提高培养专业人才质量不可或缺。

本书共分 10 章，在参照其他院校教材基础上通过集体努力完成。参加本书编写工作的有张少文（前言、第 1 章、第 8 章），关润伶（第 4 章、第 9 章、第 10 章），陈华军（第 3 章、第 5 章），席晓晶（第 2 章、第 6 章），王安亭（第 7 章、第 9 章）。全书由张少文、关润伶统稿，陈华军、席晓晶负责公式、图表编辑，最后由张少文负责整理定稿。

在本书的编写和出版过程中，许多兄弟院校、科研单位和中国环境出版集团公司给予了大力支持，并提出了宝贵的修改意见。在此一并致以衷心的感谢。

本书作为面向应用型本科院校教材的一次尝试，加之时间仓促，水平有限，一定存在缺点与不足，有待于进一步完善，恳切希望有关专家、同行提出批评意见，我们将认真加以改正。

编 者

2015 年 7 月

目 录

第 1 章 概 论.....	1
1.1 分析化学的概念、任务与作用.....	1
1.2 分析化学的发展	2
1.3 分析化学的内容	3
1.3.1 定性分析、定量分析与结构分析.....	3
1.3.2 无机分析与有机分析.....	3
1.3.3 化学分析与仪器分析.....	4
1.3.4 常量、半微量、微量与超微量分析.....	4
1.3.5 例行分析与仲裁分析.....	5
1.3.6 快速分析和标准分析.....	5
1.3.7 分析方法的选择.....	6
1.4 分析化学过程	6
1.5 如何学好分析化学.....	7
第 2 章 误差和数据处理.....	9
2.1 准确度与精密度	9
2.1.1 准确度与误差.....	9
2.1.2 精密度与偏差.....	10
2.1.3 准确度与精密度的关系	12
2.2 误差的来源与分类.....	13
2.2.1 系统误差.....	14
2.2.2 随机误差.....	14

2.3 提高分析结果准确度的方法.....	24
2.3.1 消除测定过程中的系统误差.....	24
2.3.2 增加平行测定次数.....	25
2.4 可疑数据的取舍	25
2.4.1 Q 检验法.....	26
2.4.2 格鲁布斯 (Grubbs) 检验法	27
2.4.3 $4\bar{d}$ 检验法	28
2.5 显著性检验	28
2.5.1 t 检验法	29
2.5.2 F 检验法	31
2.6 平均值的置信区间.....	33
2.7 有效数字及其运算.....	35
2.7.1 有效数字及位数.....	35
2.7.2 有效数字的运算规则.....	36
2.7.3 有效数字在分析工作中的应用	38
2.8 回归分析法	40
2.8.1 一元线性回归方程及回归直线.....	40
2.8.2 相关系数.....	42
2.9 实验设计与实验条件的优化.....	44
2.9.1 单因素试验的设计与分析.....	44
2.9.2 多因素的试验设计	46
思考题	48
习 题	49
 第 3 章 滴定分析基础.....	 52
3.1 滴定分析概述	52
3.1.1 滴定反应的条件.....	52
3.1.2 滴定分析法的分类.....	53
3.1.3 滴定方式.....	53
3.2 标准溶液	54

3.2.1 溶液浓度的表示方法.....	54
3.2.2 化学试剂的分类.....	58
3.2.3 标准溶液的配制与标定.....	59
3.3 滴定分析中的计算.....	63
3.3.1 换算因数法.....	63
3.3.2 等物质的量规则.....	64
思考题	68
习 题	69
 第 4 章 酸碱滴定法.....	 70
4.1 酸碱反应与酸碱平衡.....	70
4.1.1 酸碱反应.....	70
4.1.2 酸碱反应的平衡常数.....	73
4.2 不同 pH 溶液中酸碱的各种存在形式的分布——分布曲线.....	77
4.2.1 分析浓度和平衡浓度.....	78
4.2.2 酸度对酸碱溶液中各种存在形式浓度的影响.....	78
4.3 酸碱溶液 pH 的计算.....	82
4.3.1 物料平衡, 电荷平衡和质子条件.....	82
4.3.2 强酸或强碱溶液.....	84
4.3.3 一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算.....	86
4.3.4 多元酸碱溶液 pH 值的计算.....	90
4.3.5 混合溶液 pH 值计算.....	92
4.3.6 两性物质溶液 pH 值的计算.....	94
4.4 缓冲溶液	96
4.4.1 缓冲作用原理.....	97
4.4.2 缓冲溶液 pH 值的计算.....	98
4.4.3 缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围.....	101
4.4.4 缓冲溶液的选择和配制.....	102
4.5 酸碱指示剂	104
4.5.1 酸碱指示剂的变色原理.....	104

4.5.2 混合指示剂.....	106
4.5.3 影响指示剂使用的因素.....	108
4.6 酸碱滴定原理.....	109
4.6.1 强酸强碱的滴定.....	109
4.6.2 一元弱酸、弱碱的滴定.....	114
4.6.3 多元弱酸、混合酸和多元弱碱的滴定.....	120
4.7 终点误差.....	123
4.7.1 滴定强酸、碱的终点误差.....	123
4.7.2 滴定弱酸、碱的终点误差.....	126
4.7.3 滴定多元酸和混合酸的终点误差.....	128
4.8 酸碱滴定法的应用.....	131
4.8.1 酸碱标准溶液的配制与标定.....	131
4.8.2 酸碱滴定法应用实例.....	133
4.9 非水溶液中的酸碱滴定.....	137
4.9.1 非水滴定中的溶剂.....	138
4.9.2 非水滴定条件的选择.....	141
4.9.3 非水溶液酸碱滴定的应用.....	143
思考题.....	145
习 题.....	146
 第 5 章 配位滴定法.....	 149
5.1 配位化合物.....	149
5.1.1 乙二胺四乙酸.....	150
5.1.2 EDTA 配合物的特点.....	152
5.1.3 EDTA 配合物的离解平衡.....	153
5.2 副反应及副反应系数.....	156
5.2.1 EDTA 的副反应及副反应系数.....	157
5.2.2 金属离子的副反应及副反应系数.....	159
5.3 条件稳定常数.....	161
5.4 金属指示剂.....	163

5.4.1 金属指示剂作用原理.....	163
5.4.2 金属指示剂应具备的条件.....	164
5.4.3 金属指示剂的封闭、僵化、氧化变质现象.....	164
5.4.4 常用的金属指示剂.....	165
5.5 EDTA 滴定法基本原理.....	168
5.5.1 滴定曲线.....	168
5.5.2 影响突跃范围大小的因素.....	171
5.6 单一离子准确滴定.....	173
5.6.1 准确滴定判别式.....	173
5.6.2 配位滴定的适宜酸度范围.....	175
5.7 提高配位滴定选择性的方法.....	178
5.7.1 选择性滴定中的酸度控制.....	178
5.7.2 掩蔽效应的利用.....	180
5.8 配位滴定方式.....	182
5.8.1 直接滴定法.....	182
5.8.2 返滴定法.....	182
5.8.3 置换滴定法.....	183
5.8.4 间接滴定法.....	183
5.9 配位滴定法的特点及其应用.....	184
5.9.1 配位滴定法的特点.....	184
5.9.2 配位滴定法的应用.....	184
思考题.....	187
习 题.....	187
 第 6 章 氧化还原滴定法.....	 190
6.1 氧化还原平衡.....	190
6.1.1 概述.....	190
6.1.2 条件电极电位.....	191
6.1.3 氧化还原反应进行的程度.....	193
6.2 氧化还原反应速率及影响因素.....	194

6.2.1 氧化还原反应的复杂性.....	195
6.2.2 影响氧化还原反应速率的因素.....	195
6.3 氧化还原滴定法基本原理.....	197
6.3.1 氧化还原滴定曲线.....	197
6.3.2 检测终点的方法.....	202
6.4 氧化还原滴定前的预处理.....	205
6.4.1 预氧化和预还原.....	205
6.4.2 有机物的除去.....	209
6.5 常用的氧化还原滴定法.....	209
6.5.1 高锰酸钾法.....	209
6.5.2 重铬酸钾法.....	214
6.5.3 碘量法.....	218
6.6 氧化还原滴定计算示例.....	224
思考题.....	228
习 题.....	229
 第7章 重量分析法及沉淀滴定法.....	 232
7.1 重量分析法概述.....	232
7.1.1 重量分析法分类和特点.....	232
7.1.2 沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求.....	233
7.2 沉淀的溶解度及影响因素.....	235
7.2.1 沉淀溶解度.....	235
7.2.2 影响沉淀溶解度的因素.....	238
7.3 沉淀的类型和沉淀的形成过程.....	246
7.3.1 沉淀的类型.....	246
7.3.2 沉淀的形成过程.....	246
7.4 影响沉淀纯度的主要因素.....	249
7.4.1 共沉淀现象.....	249
7.4.2 后沉淀现象.....	251
7.4.3 减少沉淀玷污的方法.....	252

7.5 沉淀条件的选择	253
7.5.1 晶形沉淀的沉淀条件	253
7.5.2 无定形沉淀的沉淀条件	254
7.5.3 均匀沉淀法	255
7.6 有机沉淀剂	256
7.7 重量分析法的应用	257
7.8 沉淀滴定法	260
7.8.1 滴定曲线	261
7.8.2 沉淀滴定指示剂	263
7.8.3 混合离子的沉淀滴定	268
7.8.4 沉淀滴定法的应用	269
思考题	270
习 题	271
 第 8 章 仪器分析	 274
8.1 吸光光度分析法	274
8.1.1 吸光光度法基本原理	274
8.1.2 分光光度计	279
8.1.3 显色反应及其影响因素	281
8.1.4 分析条件的选择和吸光光度分析误差控制	287
8.1.5 吸光光度分析法的应用	290
8.2 电位分析法	294
8.2.1 概述	294
8.2.2 电位分析中的电极	296
8.2.3 电位分析法的应用	307
8.3 气相色谱分析法	314
8.3.1 概述	314
8.3.2 气相色谱分离原理	315
8.3.3 气相色谱固定相	324
8.3.4 色谱定性分析	328

8.3.5 气相色谱定量分析.....	329
8.3.6 毛细管柱气相色谱法.....	331
8.3.7 气相色谱的主要应用.....	333
8.4 高效液相色谱法.....	335
8.4.1 高效液相色谱法的特点.....	335
8.4.2 高效液相色谱法基本类型.....	336
8.4.3 高效液相色谱仪.....	336
8.4.4 正反相色谱体系.....	336
8.4.5 高效液相色谱速率方程.....	337
8.4.6 高效液相色谱固定相和流动相.....	339
8.4.7 液-固吸附色谱.....	340
8.4.8 液-液分配色谱.....	342
8.4.9 键合相高效液相色谱.....	342
8.4.10 离子交换色谱.....	344
8.4.11 体积排阻色谱.....	346
思考题.....	347
习 题.....	348
第9章 分析试样的采集制备及常用分离方法.....	350
9.1 分析试样的采集与制备.....	350
9.1.1 试样的采集.....	350
9.1.2 分析试样的制备.....	354
9.2 试样处理原则.....	355
9.3 试样的分解.....	356
9.3.1 溶解法.....	356
9.3.2 熔融法.....	359
9.3.3 半熔法.....	361
9.3.4 干式灰化法.....	361
9.3.5 微波辅助消解法.....	362
9.4 分析化学常用的分离和富集方法.....	363

9.4.1 气态分离法.....	364
9.4.2 沉淀与过滤分离.....	364
9.5 萃取分离法.....	368
9.5.1 液-液萃取分离法.....	368
9.5.2 固相萃取和固相微萃取分离法.....	374
9.5.3 微波辅助萃取分离法.....	376
9.5.4 超临界流体萃取分离法.....	376
9.6 复杂试样处理实例.....	377
思考题.....	378
习 题.....	379
 第 10 章 分析检测的质量保证与控制.....	 381
10.1 分析检测质量保证概述.....	381
10.1.1 分析结果的可靠性.....	382
10.1.2 分析方法的可靠性.....	383
10.1.3 质量保证的工作内容.....	386
10.2 分析过程的质量保证与质量控制.....	387
10.2.1 分析前的质量保证与质量控制.....	387
10.2.2 分析中的质量保证与质量控制.....	389
10.2.3 分析后的质量保证与质量控制.....	397
10.2.4 质量控制的标准化操作程序.....	399
10.2.5 实验室质量保证体系.....	400
10.3 标准方法与标准物质.....	400
10.3.1 标准分类与标准化.....	400
10.3.2 分析方法标准.....	402
10.3.3 标准物质与标准试样.....	402
10.4 实验室认可.....	408
10.4.1 现场考核试验.....	409
10.4.2 测量不确定度的评估.....	410
10.4.3 量值溯源.....	413

思考题	415
参考文献	416
附 表	417

第 1 章 概 论

1.1 分析化学的概念、任务与作用

分析化学是通过发展和应用各种理论、方法、仪器和技术以获取有关物质组成和性质信息的科学，又称为分析科学。

分析化学的主要任务是研究物质的化学组成和结构信息，即物质中所含有的组分，各种组分的含量以及形态构成。解决这些问题，就需要应用相应的实验方法、实验技术和实验仪器。分析化学还担负着不断建立新的分析检测方法、开发新的实验技术和研制新实验仪器的任务。

分析化学在科学研究和实际生产中具有基础性作用。现代科学的诸多领域及社会生产实践都与分析化学密切相关，分析化学的应用推动了相关学科的发展。如新材料科学研究中，材料的性能与其化学组成和结构直接相关；对细胞内 DNA、蛋白质和糖类等的含量进行检测，可实现对重大疾病的早发现、早诊治；对 PM_{2.5} 的主要成分、来源及危害机理等研究有助于全面了解细颗粒物的环境影响。食品安全及产品质量检测如牛奶、奶粉中三聚氰胺、肉毒杆菌，蔬菜水果的农药残留等都是民生热点问题，需要借助于现代分析化学的理论和方法进行细致缜密的研究。物理学、材料科学和自动化技术等为分析化学开拓新分析方法、实验技术和仪器设备提供了强有力的保证，而数学、统计学和信息学等是处理和分析大量数据所必备的理论工具。相关学科的发展及社会生产的进步又对分析化学提出了更高的需求，从而促进了分析化学的蓬勃发展。

分析化学是理论与实践紧密结合、应用非常广泛的学科，涉及社会发展、国民经济的众多领域。从工业生产中工艺过程的选择与优化、产品质量检测控制到工业“三废”（废气、废液、废渣）治理与综合利用；从人类赖以生存的环境质量

监测与评价到食品的营养成分检测、蔬菜、粮油安全评估；从临床诊断、病理研究、药物筛选，到基因缺陷研究；以及登陆月球后的岩样分析，这些都离不开分析化学。分析化学的重要性关系到国计民生、科技进步和社会发展稳定。如 1999 年，比利时发生的二噁英污染事件，分析化学家 P. Sandra 教授最终确认了二噁英与多氯联苯的关系并提出了相应的解决办法。2008 年国内发生的三聚氰胺事件涉及乳品中蛋白质分析检测方法的改进与乳品质量控制方面的关键问题。

1.2 分析化学的发展

分析化学具有悠久的历史，其起源可以追溯到古代炼金术。古代农业、医药业和金属冶炼等技术的发展都离不开对物质组成的了解，它们共同推动了各种定性和定量检测技术的发展，但尚未形成系统的理论。直到 19 世纪末，物质不灭定律、元素周期律和溶液平衡理论的建立和发展，奠定了分析化学的理论基础，使分析化学由检测技术逐渐发展成为一门独立的学科。

20 世纪以来，分析化学的发展过程经历了三次重大变革。第一次变革发生在 20 世纪初，由于溶液四大平衡（酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及沉淀平衡）理论的发展，化学分析的理论和方法趋于成熟和完善；第二次变革发生在第二次世界大战前后至 20 世纪 60 年代，物理学、电子学、半导体等新技术的发展促进了仪器分析的发展，使以化学分析为主的经典分析化学逐步发展到以仪器分析为主的现代分析化学；第三次变革发生在 20 世纪 70 年代末至今，分析化学采用的手段从利用光、电、热、磁、声等物理现象到进一步利用数学、计算机和生物学的方法；分析化学的任务从获得物质化学成分信息扩展到获取结构和其他多维信息。通过现代分析仪器与计算机技术的结合，以提高分析方法的灵敏度、准确度和选择性，实现自动化和智能化为目标，在理论、方法、技术、仪器方面都有了前所未有的进展，发展到了具有综合性和交叉性特征的分析科学阶段。

21 世纪是科学技术日新月异、迅猛发展的新世纪。生命科学、材料科学、环境科学的迅速发展和社会经济的突飞猛进，对分析化学提出了更高的要求，也为其发展提供了机遇。分析化学已由过去单纯地提供数据，上升到从分析数据中获取有用的信息和知识，成为科研和生产中实际问题的解决者。例如，21 世纪初期人类基因组计划的完成就体现出分析化学深入发展对人类进步作出的巨大贡献。