



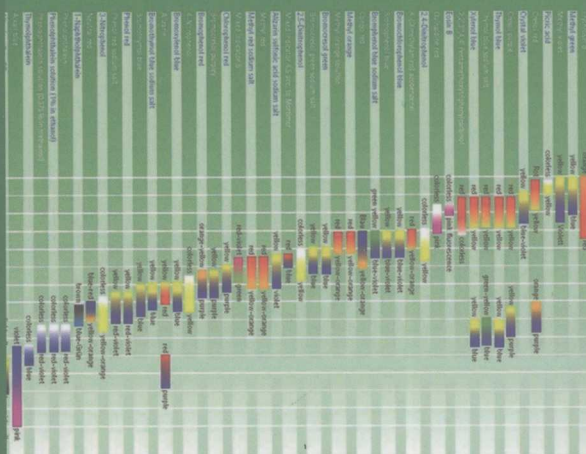
全国普通高等院校工科化学

规划精品教材

分析化学

Analytical Chemistry

◎ 廖力夫 主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

QGP TGDYXGKH XGHJPJC

分 析 化 学

主 编	廖力夫			
副主编	刘 红	刘新玲	邱凤仙	郑先君
参 编	王冬梅	李春露	李 晶	陈立新
	曹永林	谢 冰		

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/廖力夫 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008年8月
ISBN 978-7-5609-4635-1

I. 分… II. 廖… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 086536 号

分析化学

廖力夫 主编

责任编辑:朱建丽

封面设计:刘 卉

责任校对:李 琴

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:22

字数:402 000

版次:2008年8月第1版

印次:2008年8月第1次印刷

定价:33.00 元

ISBN 978-7-5609-4635-1/O · 451

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

编 委 会

主 任

吴元欣 武汉工程大学校长, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
孙兆林 辽宁石油化工大学校长, 化学类专业教学指导分委员会委员
郑旭煦 重庆工商大学副校长, 制药工程专业教学指导分委员会委员

副主任

程功臻 武汉大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员
代 斌 石河子大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员
刁国旺 扬州大学教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员
樊 君 西北大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员
马万勇 山东轻工业学院教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员
杨亚江 华中科技大学教授, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
张 珩 武汉工程大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员

编 委

蔡定建	江西理工大学	聂长明	南华大学
车振明	西华大学	庞素娟	海南大学
池永庆	太原科技大学	邱凤仙	江苏大学
丁一刚	武汉工程大学	宋欣荣	湖南工程学院
傅 敏	重庆工商大学	王金华	湖北工业大学
贡长生	武汉工程大学	许培援	郑州轻工业学院
郭书好	暨南大学	姚国胜	常州工学院
胡立新	湖北工业大学	易 兵	湖南工程学院
李炳奇	石河子大学	尹建军	兰州理工大学
李东风	长春工业大学	张光华	陕西科技大学
李 华	郑州大学	张金生	辽宁石油化工大学
李宪臻	大连轻工业学院	张 龙	长春工业大学
李再峰	青岛科技大学	郑燕升	广西工学院
李忠铭	江汉大学	钟国清	西南科技大学
林树坤	福州大学	周梅村	昆明理工大学
刘 彬	黄石理工学院	周仕学	山东科技大学
刘志国	武汉工业学院		

内 容 提 要

本书根据工科类本科化学教学的要求编写,着眼于培养有创新能力、高素质的工科人才。全书分为 11 章,主要内容包括定量分析的误差与数据处理、各类滴定分析法(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、电位分析法、分光光度法、分离与富集方法、复杂体系的定量分析等。力求突出重点,将基本理论叙述清楚。书中有例题、小结和习题,便于教学。

本书适合于作为高等院校化工、轻工、石油、环境、制药等工科类专业的本科教材,也可作为其他专业的分析化学教学参考书,还可供从事相关工作的专业人员阅读参考。

前 言

分析化学是高等院校化工、轻工、石油、环境、制药等工科类专业学生的一门极其重要的专业基础课。为了贯彻教育部全面提高教育质量、培养与造就高素质的人才及加强教材建设的精神,我们根据 2006 年全国普通高等院校工科化学规划精品教材建设研讨会的要求,编写了这本具有思想性、科学性、先进性、启发性和适用性的分析化学教材。

本书的编写成员来自国内多所高校,且均是长期从事分析化学教学和科研的教师,具有较高的学术水平和丰富的教学实践经验。

本书对工科相关专业学生必须掌握的分析化学的基础理论、基本知识和基本技能进行了精选和整合。全书分为 11 章,主要包括定量分析的误差与数据处理、各类滴定分析法(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、电位分析法、分光光度法、分离与富集方法、复杂体系的定量分析等。全书注重对学生分析问题、综合解决问题和创新思维能力的培养与提高,在编写过程中力求做到重点突出,基本原理叙述清楚,概念准确,语言简练。另外,书中有例题、小结和习题,便于教学。

参加本书编写的有南华大学廖力夫(第 1、7 章)、郑州轻工业学院谢冰(第 2 章)、山东科技大学王冬梅(第 3 章)、郑州轻工业学院郑先君(第 4 章)、湖南工程学院刘新玲(第 5 章)、石河子大学刘红(第 6 章)、辽宁科技大学李晶(第 8 章)、山东科技大学李春露(第 9 章)、湖南工程学院陈立新(第 10 章)、江苏大学邱凤仙和曹永林(第 11 章)。全书由廖力夫统稿、修改和定稿,由华中科技大学博士生导师陆晓华教授主审。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2008 年 3 月

目 录

第 1 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	(2)
1.3 分析化学的进展	(5)
第 2 章 定量分析的误差与数据处理	(8)
2.1 定量分析的一般步骤	(8)
2.1.1 试样的采取与制备	(8)
2.1.2 试样的分解	(13)
2.1.3 测定方法的选择	(18)
2.1.4 分析结果的质量评价	(19)
2.2 定量分析中的误差	(20)
2.2.1 误差的分类及表示方法	(20)
2.2.2 随机误差的正态分布	(25)
2.2.3 误差的传递	(26)
2.2.4 提高分析准确度的方法	(28)
2.3 分析结果的数据处理	(30)
2.3.1 有限次测定随机误差的 t 分布	(30)
2.3.2 平均值的精密度和置信区间	(31)
2.3.3 显著性检验	(33)
2.3.4 可疑数据的取舍	(36)
2.4 有效数字及其运算规则	(37)
2.4.1 有效数字	(37)
2.4.2 修约规则	(38)
2.4.3 运算规则	(39)
2.5 回归分析法	(40)
2.5.1 一元线性回归方程	(40)
2.5.2 回归方程的检验	(42)
本章小结	(44)
习题	(45)
第 3 章 滴定分析	(48)
3.1 滴定分析法概述	(48)

3.1.1 滴定分析法的基本概念和术语	(48)
3.1.2 滴定分析的操作程序	(49)
3.1.3 滴定分析法的分类和滴定反应条件	(50)
3.1.4 滴定方式	(51)
3.2 物质组成的标度方法	(52)
3.2.1 不同试样组成的表示方法	(52)
3.2.2 溶液组成的表示方法	(52)
3.3 基准物质和标准溶液	(55)
3.3.1 基准物质	(55)
3.3.2 标准溶液的配制	(57)
3.3.3 标准溶液浓度的计算示例	(59)
3.4 滴定分析的计算	(60)
3.4.1 滴定分析计算的依据	(60)
3.4.2 滴定分析计算示例	(61)
阅读材料	(62)
本章小结	(63)
习题	(63)
第4章 酸碱滴定法	(66)
4.1 酸碱质子理论	(66)
4.1.1 酸碱质子理论的基本概念	(66)
4.1.2 水溶液中的酸碱平衡	(68)
4.2 酸碱溶液有关浓度的计算	(69)
4.2.1 溶液中酸碱组分的分布	(69)
4.2.2 酸碱溶液 pH 值的计算	(73)
4.3 缓冲溶液	(82)
4.3.1 缓冲溶液的组成和作用机制	(82)
4.3.2 缓冲溶液 pH 值的计算	(82)
4.3.3 缓冲容量	(84)
4.3.4 缓冲溶液的配制	(85)
4.4 酸碱指示剂	(86)
4.4.1 酸碱指示剂的变色原理	(87)
4.4.2 酸碱指示剂的变色范围	(88)
4.4.3 影响指示剂变色范围的因素	(89)
4.4.4 混合酸碱指示剂	(90)
4.5 酸碱滴定法的基本原理	(90)

4.5.1 强碱滴定强酸	(91)
4.5.2 强碱滴定一元弱酸	(94)
4.5.3 多元酸、碱和混合酸的滴定	(98)
4.6 滴定终点误差	(101)
4.6.1 强酸的滴定终点误差	(101)
4.6.2 弱酸的滴定终点误差	(102)
4.7 酸碱滴定法的应用	(103)
4.7.1 酸碱标准溶液的配制与标定	(103)
4.7.2 直接滴定法的应用与示例	(105)
4.7.3 间接滴定法的应用与示例	(108)
4.8 非水溶液中的酸碱滴定	(109)
4.8.1 非水滴定中的溶剂	(109)
4.8.2 非水滴定条件的选择	(113)
4.8.3 非水滴定的应用	(114)
本章小结	(114)
习题	(115)
第 5 章 配位滴定法	(118)
5.1 配合物与配位反应概述	(118)
5.1.1 分析化学中常用的配合物	(118)
5.1.2 配合物的配位平衡	(119)
5.2 EDTA 与金属离子的配位平衡及影响因素	(123)
5.2.1 EDTA 的性质	(123)
5.2.2 EDTA 与金属离子的配合物	(124)
5.2.3 副反应系数	(125)
5.2.4 条件稳定常数	(128)
5.3 金属指示剂	(130)
5.3.1 金属指示剂的作用原理	(130)
5.3.2 金属指示剂应具备的条件	(131)
5.3.3 使用金属指示剂应注意的问题	(131)
5.3.4 常用金属指示剂	(132)
5.4 配位滴定法的基本原理	(134)
5.4.1 配位滴定曲线	(134)
5.4.2 配位滴定终点误差	(137)
5.4.3 配位滴定中酸度的控制	(139)
5.5 提高配位滴定选择性的方法	(140)

5.5.1 在不同酸度下的分步滴定	(140)
5.5.2 掩蔽法	(142)
5.5.3 用其他配位剂滴定	(144)
5.5.4 化学分离法	(146)
5.6 配位滴定的方式和应用	(147)
5.6.1 直接滴定法	(147)
5.6.2 返滴定法	(147)
5.6.3 置换滴定法	(147)
5.6.4 间接滴定法	(148)
本章小结	(149)
习题	(150)
第 6 章 氧化还原滴定法	(152)
6.1 氧化还原反应	(152)
6.1.1 电极电位和条件电位	(152)
6.1.2 影响电极电位的因素	(155)
6.1.3 氧化还原平衡	(158)
6.1.4 在化学计量点时反应进行的程度	(159)
6.1.5 氧化还原反应速率及影响因素	(160)
6.2 氧化还原滴定法的基本原理	(162)
6.2.1 氧化还原滴定指示剂	(162)
6.2.2 氧化还原滴定曲线	(164)
6.3 氧化还原滴定的预处理	(168)
6.3.1 预氧化	(169)
6.3.2 预还原	(170)
6.4 常用氧化还原滴定法及应用	(171)
6.4.1 高锰酸钾法	(171)
6.4.2 重铬酸钾法	(175)
6.4.3 碘量法	(177)
6.4.4 其他氧化还原滴定法	(183)
本章小结	(186)
习题	(187)
第 7 章 重量分析法与沉淀滴定法	(190)
7.1 沉淀溶解平衡及影响因素	(190)
7.1.1 沉淀的溶解度和溶度积	(190)
7.1.2 影响沉淀溶解度的因素	(192)

7.2 沉淀的形成和沉淀条件的选择	(196)
7.2.1 沉淀的类型和形成过程	(196)
7.2.2 影响沉淀纯度的主要因素	(198)
7.2.3 沉淀条件的选择	(200)
7.3 重量分析法及应用	(202)
7.3.1 重量分析法的类型和特点	(202)
7.3.2 重量分析法对沉淀的要求	(203)
7.3.3 重量分析法的计算	(203)
7.3.4 重量分析法的应用	(204)
7.4 沉淀滴定法及应用	(205)
7.4.1 沉淀滴定法概述	(205)
7.4.2 银量法的原理及应用	(206)
本章小结	(211)
习题	(212)
第8章 电位分析法	(216)
8.1 参比电极与指示电极	(217)
8.1.1 参比电极	(217)
8.1.2 指示电极	(220)
8.1.3 电极电位的测量	(234)
8.2 直接电位法及应用	(235)
8.2.1 pH值的测定	(235)
8.2.2 其他离子浓度的测定	(237)
8.3 电位滴定法及应用	(240)
8.3.1 电位滴定的装置和方法	(240)
8.3.2 电位滴定终点的确定方法	(241)
8.3.3 电位滴定法的应用	(243)
本章小结	(245)
习题	(247)
第9章 分光光度法	(250)
9.1 分光光度法的基本原理	(250)
9.1.1 物质对光的选择性吸收	(250)
9.1.2 朗伯-比耳定律	(251)
9.1.3 偏离朗伯-比耳定律的原因	(252)
9.2 分光光度计	(253)
9.2.1 分光光度计的基本结构	(253)

9.2.2 分光光度计的光学性能与类型	(256)
9.2.3 使用分光光度计的一些注意事项	(256)
9.3 分光光度法实验条件的选择	(256)
9.3.1 显色反应的选择	(256)
9.3.2 显色条件的选择	(257)
9.3.3 测定波长的选择	(259)
9.3.4 参比溶液的选择	(259)
9.3.5 吸光度范围的选择	(260)
9.4 分光光度法的应用	(261)
9.4.1 标准曲线法对单组分含量的测定	(261)
9.4.2 酸碱解离常数的测定	(261)
9.4.3 配合物组成和稳定常数的测定	(262)
9.4.4 示差分光光度法	(262)
9.4.5 多组分的同时测定	(264)
9.4.6 光度滴定法	(264)
本章小结	(265)
习题	(266)
第 10 章 分析化学中的分离与富集方法	(268)
10.1 概述	(268)
10.2 沉淀分离法	(269)
10.2.1 常量组分的沉淀分离	(269)
10.2.2 微量组分的共沉淀分离	(271)
10.3 溶剂萃取分离法	(272)
10.3.1 萃取分离的基本原理	(272)
10.3.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择	(275)
10.4 层析法	(279)
10.4.1 纸层析法	(280)
10.4.2 薄层色谱法	(281)
10.5 离子交换分离法	(283)
10.5.1 离子交换树脂	(284)
10.5.2 离子交换分离操作	(287)
10.5.3 离子交换分离法应用示例	(288)
10.6 挥发和蒸馏分离法	(290)
10.6.1 挥发分离	(290)
10.6.2 蒸馏分离	(291)

10.7 分离新技术	(291)
10.7.1 固相微萃取法	(291)
10.7.2 液膜分离法	(293)
10.7.3 超临界流体萃取分离法	(294)
10.7.4 其他分离新技术	(296)
本章小结	(297)
习题	(298)
第 11 章 复杂体系的定量分析	(300)
11.1 硅酸盐分析	(300)
11.1.1 概述	(300)
11.1.2 硅酸盐经典分析系统	(302)
11.1.3 硅酸盐矿物和岩石中主要成分的测定方法	(304)
11.1.4 硅酸盐矿物和岩石全成分分析结果的表示方法和计算	(304)
11.2 合金分析	(306)
11.2.1 钢铁中合金元素分析	(306)
11.2.2 铝及铝合金分析	(314)
11.3 水样分析	(315)
11.3.1 概述	(315)
11.3.2 水质指标和标准	(316)
11.3.3 水样的采集和预处理	(316)
11.3.4 水样的物理性质检验	(316)
11.3.5 水样中常见金属元素的测定	(317)
11.3.6 水样中常见非金属元素的测定	(320)
11.3.7 化学需氧量的测定	(321)
本章小结	(322)
习题	(322)
附录	(323)
附录 A 弱酸在水中的解离常数(25 ℃)	(323)
附录 B 弱碱在水中的解离常数(25 ℃)	(325)
附录 C 金属配合物的稳定常数(25 ℃)	(325)
附录 D 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	(327)
附录 E EDTA 配合物的条件稳定常数	(328)
附录 F 标准电极电位(25 ℃)	(329)
附录 G 条件电极电位	(330)
附录 H 一些难溶化合物的溶度积常数(25 ℃)	(331)

附录 I 相对原子质量	(332)
附录 J 相对分子质量	(334)
参考文献	(336)
索引	(337)

第1章 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是研究获取物质化学组成和结构信息的方法及有关理论的一门科学,是化学的一个分支学科。分析化学的主要任务是确定物质的化学组成、测量各组成的含量和表征物质的化学结构,它们分别属于分析化学的定性分析、定量分析和结构分析。

分析化学要完成其承担的任务,就需要吸取化学、物理、数学、信息学、电子学、生命科学等各方面的成果,研究物质的各种物理和化学性质,创建并运用各种方法、仪器、技术及有关理论,以最大限度地获取物质的化学组成和结构信息。因此,分析化学是一门多学科交叉的化学信息学科。

在工业生产中,资源和能源的勘探、生产原料的成分分析、工艺条件的选择、生产过程的质量监控、生产技术的改革与创新、中间体和产品的质量检验、“三废”的处理和环境污染的防治等都离不开分析化学。在农业生产中,水土成分的调查、肥料和农药的质量控制、新型农业生产技术的开发、农产品的质量检验、农产品深加工过程的质量监控等同样离不开分析化学。

在国家安全中,国防核武器燃料的质量保障、新型武器材料和航天材料的研制、核污染和生化污染的预警与防范、出入境检验等都离不开分析化学。

在医药卫生中,病因的调查、疾病的临床检验诊断和疗效跟踪、新药的开发研究、药物作用机制研究、药物的质量检验、药物生产工艺条件选择和生产过程的质量监控、疾病预防中的食品检验和环境检测等都需要分析化学。

分析化学的理论与技术已经应用于物理学、电子学、生物学、医药学、天文学、材料学、地质学、海洋学等领域。尤其是在能源与资源科学、信息科学、生命科学与环境科学等学科的发展中,分析化学更是发挥着不可替代的作用。

在高等教育中,分析化学是化学、化工、制药、轻工、材料、资源与环境等许多专业的基础课程。通过分析化学课程的学习,学生不仅可以掌握各种分析方法的理论和技术,而且可以培养观察与判断的能力、精密进行科学实验的技能、实事求是的科学态度和科学的研究方法,从而取得科学技术工作者应具备的基本素质。

在学习分析化学课程时,要注意理论联系实际,深入理解所学的知识,培养分析问题和解决问题的能力,为后续课程的学习及以后从事科学研究和生产等实际

工作打下良好的基础。

1.2 分析方法的分类

分析化学中有多种分析方法,这些分析方法可以按照分析任务、分析对象、分析原理等进行分类。

1. 根据分析任务划分

根据分析任务的不同,可将分析方法分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structural analysis)三类。

定性分析的任务是确定物质的化学组成,即确定样品中是否含有某种或某几种化学成分,化学成分可以是元素、离子、原子团、化合物等。定量分析的任务是确定物质中有关化学成分的含量。结构分析的任务是确定物质中原子间的结合方式,包括化学结构、晶体结构、空间分布等。例如,要鉴定某矿石中是否含有铀元素,这属于定性分析的范畴;要确定矿石中含有多少铀,则属于定量分析的范畴;要了解矿石中铀的晶形,则属于结构分析的范畴。

定性分析、定量分析和结构分析既有不同的分工,又有相互关联。一般来说,对于一个成分已知的样品,可以直接进行定量分析;对于一个成分未知的样品,要先进行定性分析,再进行定量分析;对于一个新发现的未知化合物,则要先进行结构分析,然后才能进行定性分析和定量分析。例如,对于一个天然有机化合物,在经过结构分析得知其分子结构后,就可根据其分子结构信息,鉴定该物质在某样品中是否存在以及确定其具体含量。

本书主要介绍定量分析中的有关理论和技术。

2. 根据分析对象划分

根据分析对象的不同,可将分析方法分为无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)两类。

无机分析的对象是无机物。无机分析包括无机定性分析、无机定量分析和无机结构分析。无机定性分析主要是鉴定样品中的无机成分;无机定量分析主要是对样品中的无机成分进行定量测定;无机结构分析则主要是测定无机物的晶形结构。

有机分析的对象是有机物。有机分析包括有机定性分析、有机定量分析和有机结构分析。组成有机物的元素虽然不多,但有机化合物却非常多且往往分子结构复杂,因此有机结构分析在有机分析中占有非常重要的地位。有机物一般只有在弄清结构后,才能有效地进行定性分析和定量分析。

本书主要介绍无机分析中的有关理论和技术。

3. 根据分析原理划分

根据分析原理的不同,可将分析方法分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)两类。

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析的历史悠久,是分析化学的基础,故又称为经典分析方法。

化学分析又分为化学定性分析和化学定量分析两类。化学定性分析是根据化学反应的现象和特征来鉴定物质化学组成的定性分析方法。化学定量分析则是根据化学反应中各物质之间的计量关系来测定各组分相对含量的定量分析方法。化学定量分析又有多种方法,其中最常用的有滴定分析法和重量分析法。滴定分析法是通过滴定的方式将已知准确浓度的试剂定量地加到被测试液中,使其与被测组分按化学计量关系刚好反应完全,从而计算出被测组分含量的方法。重量分析法是使被测组分经过化学反应生成固定组成的产物,再通过称量产物的质量来计算被测组分含量的方法。

化学分析所用的仪器设备简单,操作简便,分析结果准确,因而得到广泛应用。但化学分析也存在着对低含量物质的分析不够灵敏、分析速度较慢等局限性。

仪器分析是以特殊的仪器测定物质的物理或物理化学性质的分析方法。这些性质有光学性质(如吸光度、发射光谱强度、旋光度、折光率等)、电学性质(如电流、电势、电导、电容等)、热学性质、磁学性质等。由于仪器分析要用到物质的物理或物理化学性质,故仪器分析法又称为物理分析法或物理化学分析法。

仪器分析法又可分为电化学分析法、光谱分析法、质谱分析法、色谱分析法、热分析法、放射化学分析法、流动注射分析法等,它们测量的物理或物理化学性质各不相同。其中每种方法又可进一步细分。例如,光谱分析法可分为吸收光谱法、发射光谱法、散射光谱法等,而吸收光谱法又可分为紫外可见光谱法、红外光谱法、原子吸收光谱法等。表 1-1 列出了常用仪器分析法的分类。

表 1-1 常用仪器分析法的分类

电化学分析法	电位分析法	直接电位法、电位滴定法
	伏安分析法	极谱分析法、溶出分析法、电流滴定法
	电导分析法	电导分析法、电导滴定法
	电解分析法	库仑分析法、电重量分析法、库仑滴定法
	电化学传感器	化学修饰电极、生物传感器、压电传感器
光谱分析法	吸收光谱法	紫外可见光谱法、红外光谱法、原子吸收光谱法
	发射光谱法	原子发射光谱法、分子荧光法、化学发光法
	散射光谱法	拉曼光谱法、共振光散射法