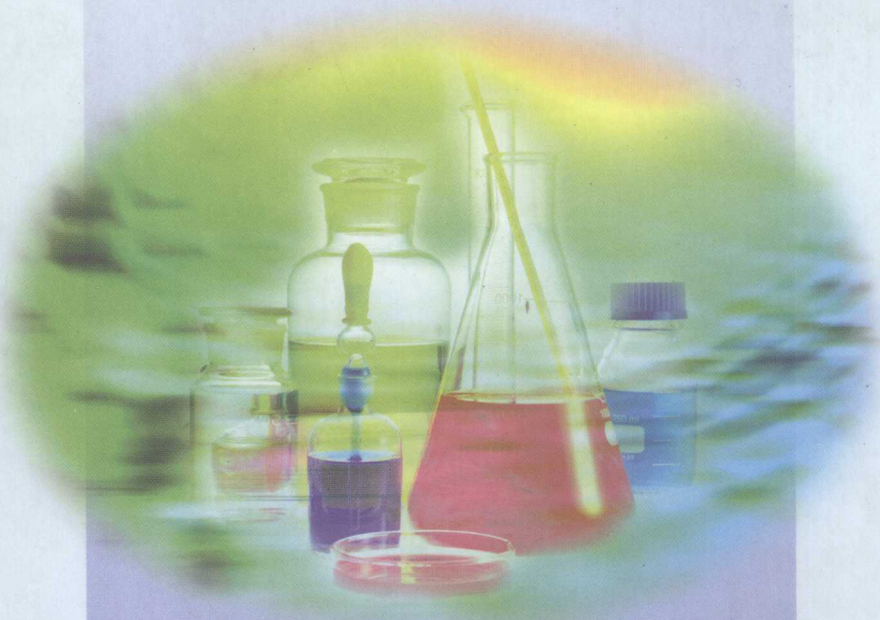


全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

分析化学

任健敏 主编



中国农业出版社



全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

分 析 化 学

任健敏 主编

中 国 农 业 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 / 任健敏主编. —北京: 中国农业出版社,
2003.12

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-08550-3

I. 分... II. 任... III. 分析化学-高等学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 113396 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 毛志强

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

787mm×960mm 1/16 印张: 23

字数: 410 千字

定价: 30.10 元

割、装订错误, 请向出版社发行部调换)

内 容 提 要

本书为全国高等农业院校“十五”规划教材，参考由面向 21 世纪高等农林教育教学内容和课程体系改革计划工作协调指导小组推荐的《高等农林院校面向 21 世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》，结合多年来的教学实践，并吸取了近年来国内外分析化学教材的许多优点编写而成。该书分分析化学理论和实验两部分，理论部分共分 12 章，在介绍四大滴定方法的基础上增加了定性分析简介、几种常用仪器分析方法简介和分析化学中常用的分离和富集方法等内容，使学生对分析化学有一全面系统的了解。实验部分安排了常规实验和设计性实验共 22 个。

本书可作为高等院校非化学专业本科生的使用教材，同时也可作为从事有关分析化学专业人员的参考书。

主 编 任健敏 (江西农业大学)

副主编 (按姓氏笔画排序)

许 辉 (内蒙古农业大学)

李生泉 (山西农业大学)

陈庆榆 (安徽技术师范学院)

赵国虎 (甘肃农业大学)

参 编 (按姓氏笔画排序)

白 玲 (江西农业大学)

司文会 (安徽技术师范学院)

温 琳 (山西农业大学)

薛 珍 (内蒙古农业大学)

前 言

本书是参考由面向 21 世纪高等农林教育教学内容和课程体系改革计划工作协调指导小组推荐的《高等农林院校面向 21 世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》，结合多年来的教学实践，并吸取了近年来国内外分析化学教材的许多优点编写而成的，可作为高等院校非化学专业本科生的使用教材，同时也可作为从事有关分析化学专业人员的参考书。

全书包括分析化学理论和分析化学实验两部分。理论部分共分 12 章，配合理论教学共选编了 22 个实验，供不同专业选用。本教材为适应教学改革的需要，精选内容，压缩篇幅；注意理论和实验的紧密配合；力求深度和广度的适宜；在保持本学科系统性的基础上，删除了一些与普通化学重复的内容，增添了定性分析简介、分析化学中常用的分离和富集方法、仪器分析简介的内容，各校可根据课时多少及专业实际需要自行调整删减。

在本教材的编写过程中，我们力求做到语言简练，文字流畅，概念确切，思路清晰，重点突出，便于阅读。并与普通化学教材使用的有关符号、单位相衔接，贯彻了国家法定计量单位的有关规定。

本书是由江西农业大学、内蒙古农业大学、山西农业大学、安徽技术师范学院、甘肃农业大学等五所高等院校共同编著的全国高等农业院校“十五”规划教材。全书由主编、副主编审稿、修改，最后由主编通读、修改和定稿。限于编者水平，对书中存在的错误和缺点，恳请读者批评指正。

本书在编写过程中，得到许多院校教师的支持，得到了江西农业大学、内蒙古农业大学、山西农业大学、安徽技术师范学院、甘肃农业大学各级领导和教师的大力支持、帮助和关心，在此一并致谢。

编 者
2003 年 9 月

目 录

前 言

分析化学理论部分

1 定量分析化学概论	1
1.1 分析化学的任务、作用及发展趋势	1
1.2 定量分析方法的分类	2
1.3 定量分析的过程	4
2 定性分析简介	7
2.1 定性分析概论	7
2.2 阳离子分析	10
思考题	15
3 定量分析的误差和分析结果的数据处理	18
3.1 定量分析误差的来源及误差的表示方法	18
3.2 随机误差的正态分布	25
3.3 有限数据的统计处理	26
3.4 提高分析结果准确度的途径	33
3.5 有效数字及其运算规则	35
思考题	38
习题	38
4 滴定分析法概述	40
4.1 滴定分析法的分类及对化学反应的要求	40
4.2 滴定分析法中的滴定方式	41
4.3 基准物质和标准溶液	42
4.4 浓度、活度与活度系数	44
4.5 滴定分析法中的计算	45
思考题	49
习题	50
5 酸碱滴定法	51

5.1	水溶液中的酸碱平衡	51
5.2	酸碱指示剂	62
5.3	酸碱滴定法的基本原理	66
5.4	酸碱滴定法的应用	77
	思考题	82
	习题	83
6	沉淀重量法和沉淀滴定法	85
6.1	沉淀重量法	85
6.2	沉淀滴定法	95
	思考题	99
	习题	99
7	配位滴定法	101
7.1	乙二胺四乙酸及其配合物	102
7.2	配位平衡	106
7.3	影响配位平衡的主要因素	108
7.4	金属离子指示剂	113
7.5	配位滴定法的基本原理	118
7.6	提高配位滴定选择性的途径	123
7.7	配位滴定法的应用	127
	思考题	129
	习题	130
8	氧化还原滴定法	132
8.1	氧化还原平衡	132
8.2	氧化还原滴定法的基本原理	140
8.3	氧化还原滴定中的指示剂	145
8.4	常用的氧化还原滴定法及应用	148
	思考题	159
	习题	159
9	电位分析法	161
9.1	电位分析法概述	161
9.2	电位分析法的基本原理	162
9.3	离子选择性电极	165
9.4	直接电位法	173
9.5	电位滴定法	180

思考题	185
习题	185
10 吸光光度法	187
10.1 物质对光的选择性吸收	187
10.2 光的吸收的基本定律	191
10.3 比色法和吸光光度法及其仪器	195
10.4 显色反应与反应条件的选择	199
10.5 仪器测量误差和测量条件的选择	205
10.6 可见吸光光度法的应用	208
思考题	211
习题	212
11 分析化学中常用的分离和富集方法	215
11.1 概述	215
11.2 沉淀分离法	216
11.3 蒸馏分离法	221
11.4 液-液萃取分离法	222
11.5 离子交换分离法	227
11.6 纸上色谱分离法	234
11.7 新近的分离和富集方法简介	235
思考题	236
习题	236
12 几种仪器分析方法简介	237
12.1 原子发射光谱分析法	237
12.2 原子吸收分光光度法	242
12.3 气相色谱分析法	248
12.4 毛细管电泳简介	255
12.5 极谱分析法	258
思考题	263

定量分析化学实验部分

13 定量分析化学实验的要求及注意事项	265
13.1 定量分析化学实验的基本要求	265
13.2 实验时应注意的事项	266
14 定量分析实验基本知识	268

14.1	玻璃器皿的洗涤	268
14.2	分析用水	269
14.3	化学试剂的规格及选用	269
15	定量分析化学实验仪器和基本操作	271
15.1	玻璃量器	271
15.2	分析天平	277
15.3	可见分光光度计	283
15.4	酸度计	286
16	定量分析实验内容	289
实验一	分析天平的称量练习 (差减法)	289
实验二	滴定分析操作练习 (酸碱比较滴定)	290
实验三	酸碱溶液的标定	292
实验四	氨水中含氮量的测定	295
实验五	铵盐中氮含量的测定 (甲醛法)	296
实验六	食醋中总酸量的测定	298
实验七	食碱中 NaCO_3 和 NaHCO_3 含量的测定 (双指示剂法)	299
实验八	凯氏定氮法测定奶粉中的蛋白质	300
实验九	莫尔法测定食盐中的氯	302
实验十	水的总硬度及钙镁含量的测定	303
实验十一	可溶性硫酸盐中 SO_4^{2-} 含量的测定	306
实验十二	过氧化氢含量的测定 (高锰酸钾法)	308
实验十三	石灰石中钙含量的测定	309
实验十四	亚铁盐中铁含量的测定 (重铬酸钾法)	311
实验十五	胆矾中铜含量的测定 (碘量法)	313
实验十六	碘量法测定葡萄糖	314
实验十七	pH 电位法测土壤和自来水的 pH	316
实验十八	离子选择电极法测定天然水中微量氟	318
实验十九	自动电位滴定法测定氯离子的含量	321
实验二十	分光光度法测定铁	323
实验二十一	分光光度法测定磷	326
实验二十二	滴定分析方案设计实验 (组分分析及测定)	328
附录		329
附录一	常用浓酸浓碱的密度和浓度	329

附录二	常用基准物质的干燥条件和应用	329
附录三	常用弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25 ℃, $I=0$)	330
附录四	配合物的稳定常数 (18~25 ℃)	332
附录五	氨羧配位剂类配合物的稳定常数 (18~25 ℃, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	339
附录六	标准电极电位表 (18~25 ℃)	340
附录七	部分氧化还原电对的条件电极电位	344
附录八	微溶化合物的溶度积 (18~25 ℃, $I=0$)	345
附录九	化合物的摩尔质量	347
附录十	相对原子质量表	350
附录十一	几种常用缓冲溶液的配制	351
附录十二	符号与缩写	352
•		
主要参考文献		355

分析化学理论部分

1 定量分析化学概论

1.1 分析化学的任务、作用及发展趋势

分析化学是化学学科的一个重要分支，它的任务常常是鉴定物质由哪些成分（元素、原子团或化合物）所组成；测定物质中有关成分的相对含量；确定物质的分子结构或晶体结构。它们分别属于定性分析、定量分析和结构分析，这是分析化学中的三大主要分支，它们既有区别又紧密联系。

分析化学在工农业生产领域中应用十分广泛且起着极其重要的作用。例如：在工业生产方面，从资源勘探、矿山开采、工业原料选择、工业生产流程控制、新技术研究到新产品的试制和产品质量的检验都必须依赖分析化学提供的分析结果；在农业生产方面，土壤的普查，化肥、饲料、农药及农副产品品质的评定，作物生长过程中营养、病毒的控制和研究，以及家禽、家畜的临床诊断等都要用到分析化学的方法和技术；在其他学科领域中，如国防、公安部门中的武器装备研究、刑侦破案，考古中的文物鉴定与保护，国际贸易中进出口商品的检验，体育竞技中兴奋剂的检测，医药卫生部门的病理化验和药物检验，环境监测与保护，“三废”的处理和利用都要借助分析化学为之提供重要的依据；对于科学研究，只要涉及化学现象，都需要运用分析测试来解释。

21 世纪社会和科技的飞速发展，给分析化学提出了许多新的课题和更高的要求。人类社会的五大危机：资源、能源、人口、粮食、环境；四大理论：天体、地球、生命、人类；21 世纪科技热点：可控热核反应、信息高速公路、纳米材料和技术；生命科学方面的人类基因；生物技术征服癌症、心血管疾病、艾滋病、纳米材料与技术、智能材料以及环境问题等都给分析化学提出了各种各样的难题。分析化学的任务从单纯提供数据上升到解决实际问题，现代分析化学实际上已发展成为一门多科性的综合学科——分析科学，在人类认识自然、征服自然和改造自然的活动中继续发挥它的重要作用。

分析化学发展的方向是向高灵敏度（达原子级、分子级水平）、高选择性（复杂体系）。快速启动、简便、经济、分析仪器自动数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点，特别是分离与检测方法的联用。

现代分析化学发展总目标：①高灵敏度或低检测限；②更好的选择性或更少的基体干扰；③高准确度或高精密度；④高分析速度；⑤高自动化程度；⑥更完善的多元素（分析物）同时检测能力；⑦更完善的形态分析；⑧更小的样品用量要求，并且实现微损或无损分析；⑨原位、活体内实时分析；⑩更大的应用范围，如：遥测、极端或特殊环境中的分析；⑪高分辨成像等。总之，就是消耗少量的材料，尽可能缩短分析测定的时间，用少的风险和经费开支而获得更多、更有效的化学信息。

本书对定性分析作简单介绍，主要讨论的是分析化学三大分支之一的定量分析化学。通过学习，要求学生掌握定量分析的基本原理，树立准确的“量”的概念。在学习该课程时，必须同时重视实验课程的学习，加强基本操作的训练，认真地培养严谨求实的科学态度，提高分析问题、解决问题的能力。

1.2 定量分析方法的分类

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务不同，分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。

1.2.2 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同，分析方法可分为无机分析和有机分析两大类。

无机分析的对象是无机物。在无机分析中，组成无机物的元素种类繁多，通常要求进行定性分析和定量分析。

有机分析的对象是有机物。在有机分析中，组成有机物的元素种类不多，但结构相当复杂，通常要求进行结构分析和定量分析。

1.2.3 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量不同，可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析，通常按下表1-1所示分类。在某些稀有珍贵样品的分析中，微量和超

表 1-1 各种分析方法的试样用量

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	0.01~1 mL
超微量分析	<0.1 mg	0.01 mL

微量分析具有重要的意义。

1.2.4 常量组分、微量组分和痕量组分分析

根据样品中待测组分的相对含量高低不同,可把分析方法粗略分为常量组分分析($>1\%$)、微量组分分析($0.01\% \sim 1\%$)、痕量组分分析($<0.01\%$)。

痕量组分的分析不一定是微量分析,为了测定痕量组分,取样往往超过 0.1g 。应该指出,上述分类方法的标准并不是绝对的。不同时期、不同国家或不同部门可能有不同的划分。

1.2.5 化学分析法和仪器分析法

根据测定原理和测定方法不同,定量分析方法可分为化学分析法和仪器分析法两大类。

1. 化学分析法 以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析方法。化学分析法有悠久历史,是分析化学的基础,故又称经典分析法,适用于常量分析。主要有重量分析法、滴定分析法和气体分析法。

(1) 重量分析法。重量分析法是将待测组分与试样中的其他组分分离后,转化为一定的称量形式,用称重方法测定该组分的含量。根据分离方法不同,重量分析法又分为沉淀重量法、气化法和电解重量法等。

(2) 滴定分析法。滴定分析法又称容量分析法,这种方法是将一种已知准确浓度的标准溶液,通过滴定管滴加到待测组分的溶液中,或者是将待测组分的溶液滴加到标准溶液中,直到标准溶液与被滴组分发生的化学反应恰好进行完全,根据标准溶液的浓度和消耗体积计算待测组分的含量。

根据化学反应的类型不同,滴定分析法又分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

(3) 气体分析法。在一定温度、一定压力下,依据反应中产生气体或气体试样在反应前后体积的变化来测定待测组分的含量。

2. 仪器分析法 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。这类方法都需要使用较特殊的仪器,所以通常称为仪器分析法。它具有操作简便、快速、灵敏度高、准确度好等优点,适用于痕量组分和微量组分的分析。主要有以下几类:

(1) 光学分析法。光学分析法是利用物质的光学性质所建立的一类分析方法。主要有紫外可见分光光度法、红外光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、火焰光度法、荧光分析法等。

(2) 电化学分析法。电化学分析法是利用物质的电学及电化学性质而建立的一类分析方法。它主要包括电位分析法、电导分析法、极谱分析法、库仑分

析法、伏安分析法等。

(3) 色谱分析法。利用物质在两相中的吸附、溶解或其他亲和作用性能的差异来进行物质分离与测定的方法。主要有气相色谱法、液相色谱法。

(4) 其他仪器分析法。除上述三大类外，仪器分析法还包括质谱分析法、核磁共振波谱分析法、电子探针和离子探针微区分析法、放射分析法、差热分析法、光声光谱分析法以及各种联用技术分析等。

以上分析方法各有特点，也各有一定的局限性，通常要根据待测组分的性质、组成、含量和分析结果准确度的要求等，来选择最适当的分析方法进行测定。

1.2.6 例行分析、快速分析和仲裁分析

根据分析工作要求的不同，分析方法还可分为例行分析、快速分析和仲裁分析等。一般实验室进行的日常分析，称为例行分析，又叫常规分析。要求快速简易、在短时间内获得结果的分析工作称为快速分析，如：炉前分析、土壤速测等。快速分析的误差要求较宽。当不同单位对分析结果有争论时，请权威的单位进行裁判的分析工作，称为仲裁分析。

1.3 定量分析的过程

定量分析的任务是测定物质中的有关组分的含量。完成这一任务时，通常要进行以下几个步骤的工作。

1.3.1 试样的采取和制备

试样的采取和制备是指从大批量物料中采取原始样品，然后再制备成供分析用的分析试样。分析试样的组成必须能代表全体物料的平均组成，即要求试样具有高度的代表性，否则进行分析工作便是毫无意义的，甚至导致错误的结论，造成巨大的损失。因此，在进行分析工作之前，了解试样的来源，明确分析的目的，做好试样的采取和制备工作是非常重要的。试样的采取和制备过程中也可称为采样和缩分过程。

采样的具体方法依分析对象的形态、均匀程度、数量以及分析项目的不同而异，在各类物质（如：土壤、肥料、水质、饲料、食品等）的专门分析书籍和分析检测规程中均有规定。但总的原则是要多点采取原始样品，采取的样品必须要有代表性。

固体试样的制备包括风干、破碎、过筛、混匀和缩分。

缩分可用手工或机械（分样器）进行，常用的手工缩分方法为“四分法”，如图 1-1 所示。

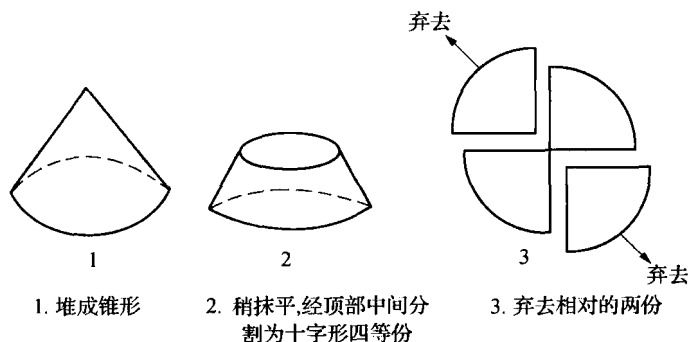


图 1-1 四分法示意图

将样品粉碎之后混合均匀，堆成锥形，然后略加压平，通过中心分为四等份，把任一对角的两份弃去，留下的两份混匀，这样样品便缩减了一半，称为缩分一次。连续进行多次缩分直至所剩样品稍大于所需试样质量为止。然后再进行粉碎、缩分，最后制备成100~300 g左右的分析试样，装入瓶中，贴上标签备用。

1.3.2 试样的称取和分解

称取试样的过程又叫称样，称样量的多少应根据待测组分的含量、测定方法的准确度、仪器的精密度及分析的目的要求等来确定。

将试样分解制成试液是分析工作的重要步骤之一。在分解试样时必须注意：(1) 试样分解必须完全，处理后的溶液中不应留有原试样的残渣或粉末；(2) 试样分解过程中待测组分不应有损失；(3) 试样分解过程中不应引入待测组分和干扰物质。由于试样的性质不同，采用的分解试样方法也有所不同。

1. 溶解分解法 溶解分解法是采用适当的溶剂将试样溶解制成溶液的一种较为简便的方法。常用的溶剂有水、酸、碱和混合酸等。对于不溶于水的试样，则可采用用酸或碱作溶剂的酸溶法和碱溶法来进行溶解。常用的酸溶剂有：盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、磷酸和一些混酸等；碱溶剂主要有：氢氧化钠和氢氧化钾溶液。

2. 熔融分解法 熔融分解法是将试样与固体熔剂混合，在高温下加热使试样的全部组分转化成易溶于水或酸的化合物。根据所用熔剂的化学性质不同可分为酸性熔融法和碱性熔融法。常用的酸性熔剂有焦硫酸钾 ($K_2S_2O_7$)、硫酸氢钾和铵盐混合物等；碱性熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾和过氧化钠等。

具体试样的分解方法可参考有关分析资料。

1.3.3 干扰组分的处理

所测定试样或试液常含有多种组分，当这些共存组分对测定彼此干扰时，就必须在测定前或测定中设法消除干扰。消除干扰的方法有很多，通常按如下思路考虑。

首先应考虑采用选择性高、干扰少的分析方法，再考虑用掩蔽的方法（配位掩蔽法、沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法等）消除干扰组分的影响，上述方法仍不能消除干扰的话，则需要采用各种分离方法（沉淀分离法、萃取分离法和色谱分离法等）进行分离处理以消除干扰。此外，随着计算机技术和化学计量学的发展，很多干扰问题可在仪器测试中或通过计算机处理来解决，也可以通过计算分析将干扰组分同时测定来达到消除干扰的目的。

1.3.4 测定方法的选择

对某种组分的测定往往有多种分析方法，这时应根据被测组分的性质、被测组分的含量、对测定的具体要求以及实验室的具体条件来选择合适的化学分析或仪器分析方法进行测定。这些都是建立在我们对各种方法了解、掌握的基础上进行的，因此，首先需要熟悉各种方法的原理及特点，以便在需要时能正确选择合适的分析方法。

1.3.5 计算分析结果

根据试样的用量、测量所得数据和分析过程中有关反应的计量关系等，计算出待测组分的含量。固体试样通常以质量分数 ω 表示，液体试样通常用质量浓度 ρ 表示，气体试样以体积分数表示。

分析结果以待测组分实际存在形式的含量表示。如果待测组分实际存在形式不清楚或有多种形式存在时，则分析结果最好以元素形式或氧化物形式的含量表示。