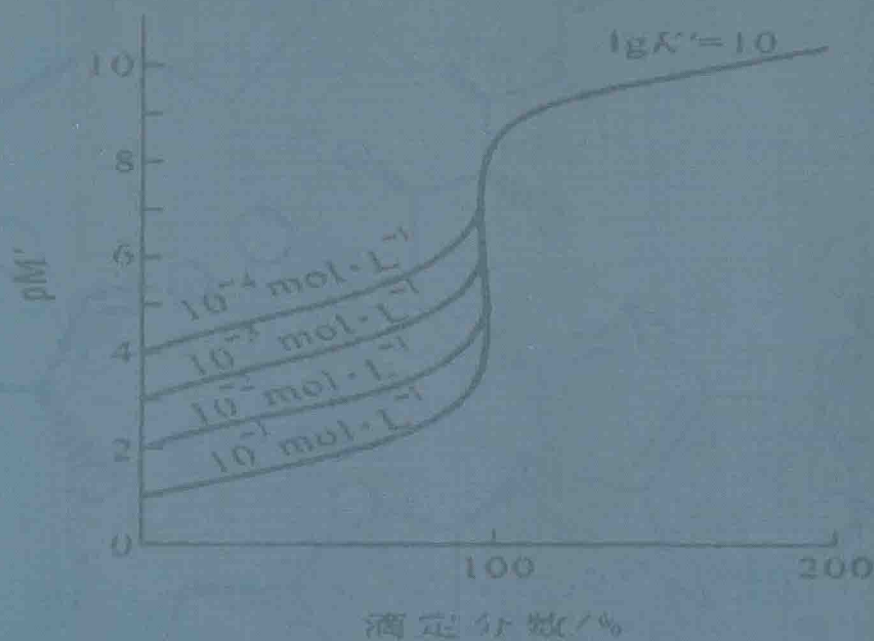


应用型本科院校基础化学丛书

FENXI
HUAXUE
分析化学

李慎新 卢燕 向珍 主编



科学出版社

应用型本科院校基础化学丛书

分 析 化 学

李慎新 卢 燕 向 珍 主 编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本“分析化学”教材依据学分制的教学规范及卓越工程师培养与工程认证培养的要求编写,针对工科类本科公共课开设的“分析化学”教学内容,适合公共课“分析化学”的教学,同时使教师教学和学生在学习更有目的性。在体系和内容上,更加注重分析化学基础内容的系统性,略去那些属于仪器分析的内容,尽量少重复无机化学的内容(如:有关酸碱平衡的内容),更多地反映生产实际,反映现代分析化学的方法和特点,努力培养学生联系实际的习惯,提高运用知识解决实际问题的能力。

本书适合作为高等学校化工、轻工、环境、制药等工科专业的本专科教材,也可以作为其他专业的教学参考书,还可供从事相关工作的专业人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 /李慎新,卢燕,向珍主编. —北京:科学出版社,
2014.6

(应用型本科院校基础化学丛书)

ISBN 978-7-03-040923-2

I. ①分… II. ①李… ②卢… ③向… III. ①分析化学—
高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第120385号

责任编辑:杨 岭 郑述方/责任校对:韩雨舟

责任印制:余少力/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第一版 开本:B5(720×1000)

2014年6月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:300 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

分析化学是高等学校化工、轻工、环境、制药等工科类专业的重要专业基础课。为了贯彻教育部全面提高教育质量、培养和造就高素质的卓越工程师人才、全面推进工程认证培养要求和加强教材建设的精神，我们编写了这本针对学分制下工科类本科公共课“分析化学”教学内容的分析化学教材。它具有较好的思想性、科学性、先进性、启发性和实用性。

本书得到了四川理工学院教材建设项目立项（JC1313）。项目组成员是长期从事分析化学教学和科研的一线教师，具有较高的学术水平和丰富的教学实践经验。

本书对相关专业学生分析化学课程必须掌握的基础理论、基本知识进行了精选和整合。全书分为8章，包括绪论、误差和数据处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、定量分析的一般步骤，并附习题和附录。全书内容更多地注重反映生产实际，反映现代分析化学的方法和特点。在编写过程中努力做到重点突出，基本原理叙述清楚，概念准确，语言精练，便于教学。

本教材建设项目组由李慎新、卢燕、胡伟、向珍、蔡述兰组成，全书由李慎新统稿和定稿，由中山大学博士生导师李华斌教授主审。

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
2014年2月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
一、分析化学 (analytical chemistry) 定义	1
二、分析化学的任务	1
三、重要作用	1
第二节 分析方法的分类	2
一、根据分析任务分类	2
二、根据分析的对象分类	2
三、根据分析所需试样用量或被测组分含量分类	3
四、根据分析方法所用手段分类	3
五、根据分析结果的用途分类	5
第三节 分析化学的发展与趋势	5
一、分析化学的发展	5
二、分析化学发展的前沿和趋势	6
三、分析化学的特点	8
四、怎样学好分析化学	8
第二章 误差和数据处理	9
第一节 定量分析中的误差	9
一、误差的分类	9
二、错误误差 (过失误差)	10
三、公差	10
四、减少误差的方法	11
五、误差的表示	11
第二节 分析数据的处理	17
一、 t 分布曲线	17
二、平均值的置信区间	18

三、异常值的取舍 (离群值的统计检验)	19
第三节 有效数字及运算规则	22
一、有效数字	22
二、有效数字的记录	23
三、数字修约规则: 四舍六入五成双	23
四、运算规则	23
第三章 滴定分析概论	28
第一节 滴定分析法概述	28
一、基本概念	28
二、滴定分析对化学反应的要求	29
三、滴定分析法分类	29
四、滴定操作方式	30
五、标准溶液的配制	31
六、标准溶液的配制与标定方法步骤	32
七、分析化学常用的量及单位	32
第二节 滴定分析法计算	32
一、滴定剂与被测物质之间的关系	32
二、溶液浓度的表示	33
三、待测组分含量的计算	34
四、滴定分析计算示例	34
第四章 酸碱滴定法	38
第一节 酸碱质子理论	38
一、布朗斯台德 (Brönsted) 的酸碱定义	38
二、水分子的两性	39
三、酸碱反应实质	39
第二节 酸碱溶液有关浓度的计算	39
一、溶液中酸碱组分的分布	40
二、酸碱溶液 pH 的计算	42
第三节 酸碱指示剂	49
一、酸碱指示剂的变色原理	50
二、酸碱指示剂的变色范围	50
三、影响指示剂变色范围的因素	51
四、混合酸碱指示剂	52
第四节 酸碱滴定法基本原理	53

一、强碱滴定强酸	53
二、强碱滴定一元弱酸	55
三、多元酸、碱和混合酸的滴定	57
第五节 酸碱滴定法的应用	60
一、酸碱标准溶液的配制和标定	60
二、直接滴定法的应用与示例	61
三、间接滴定法的应用与示例	65
第五章 配位滴定法	70
第一节 概述	70
一、配位滴定中的配位剂	70
二、乙二胺四乙酸 (EDTA) 及其钠盐	71
三、金属离子-EDTA 配合物的特点	72
第二节 配合物在水溶液中的解离平衡	74
一、配合物的形成常数	74
二、溶液中各级配合物型体的分布	76
第三节 外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	78
一、配位滴定中的副反应和副反应系数	78
二、MY 配合物的条件形成常数	82
三、配位滴定中酸度的选择和控制	84
第四节 EDTA 滴定曲线	87
一、滴定曲线的绘制	87
二、影响滴定突跃的主要因素	89
第五节 配位滴定指示剂	91
一、金属指示剂的作用原理	91
二、金属指示剂变色点的 pM 值	92
三、金属指示剂在使用中存在的问题	94
四、常用金属指示剂简介	95
第六节 混合离子的分别滴定	97
一、分步滴定的可行性分析判据	97
二、消除干扰离子的措施	99
第七节 配位滴定的方式和应用	104
一、直接滴定法	104
二、返滴定法	105
三、置换滴定法	105

四、间接滴定法	106
第六章 氧化还原滴定法	110
第一节 氧化还原反应平衡	110
一、电极电位	110
二、条件电位及影响因素	112
第二节 氧化还原反应进行的程度	114
一、进行的程度用反应平衡常数来衡量	114
二、滴定反应 sp 时: 滴定反应的完全度应 $>99.9\%$	116
第三节 氧化还原反应的速率及影响因素	116
一、氧化剂或还原剂性质	117
二、反应物浓度和酸度	117
三、反应温度	118
四、催化剂	118
五、诱导作用	119
第四节 氧化还原滴定曲线及终点的确定	120
一、滴定曲线	120
二、氧化还原滴定指示剂	122
第五节 氧化还原滴定法的预处理	124
一、预氧化	125
二、预还原	125
第六节 常用氧化还原滴定法及应用	125
一、 KMnO_4 法	126
二、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	129
三、碘量法	131
四、其他氧化还原滴定法	136
第七章 重量分析法和沉淀滴定法	141
第一节 重量分析概述	141
一、重量分析法	141
二、重量分析法分类	141
三、重量分析法特点	142
第二节 重量分析对沉淀的要求	142
一、重量分析法的一般过程	142
二、对沉淀形式的要求	142
三、对称量形式的要求	143

第三节 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素	143
一、沉淀的溶解度	144
二、影响沉淀溶解度的因素	146
第四节 影响沉淀纯度的因素	149
一、影响沉淀纯度的因素	149
二、提高沉淀纯度的措施	151
第五节 沉淀的形成与沉淀的条件	152
一、沉淀的形成	152
二、沉淀的条件	154
第六节 重量分析的计算和应用示例	157
第七节 沉淀滴定法概述	158
一、沉淀滴定法 (precipitation titration)	158
二、沉淀滴定法对沉淀反应的要求	158
三、银量法	158
四、应用	159
第八节 银量法滴定终点的确定	159
一、莫尔法	159
二、佛尔哈德法	161
三、法扬司法	162
第八章 定量分析的一般步骤	167
第一节 试样的采取与制备	167
一、取样的基本原则	167
二、取样操作方法	167
第二节 试样的分解	172
一、无机试样的分解	172
二、有机试样的分解	175
三、有机试样的溶解	177
第三节 测定方法的选择	177
一、测定的具体要求	177
二、被测组分的性质	178
三、被测组分的含量	178
四、共存组分的影响	178
第四节 分析结果的质量评价	178
一、用标准物质的方法	179

二、用标准方法	179
三、用测定回收率的方法	179
附 录	180
附录一 弱酸在水中的解离常数 (25 °C)	180
附录二 弱碱在水中的解离常数 (25 °C)	182
附录三 金属配合物的稳定常数 (25 °C)	182
附录四 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	185
附录五 EDTA 配合物的条件稳定常数	185
附录六 标准电极电位 (25 °C)	186
附录七 条件电极电位	187
附录八 一些难溶化合物的溶度积常数 (25 °C)	188
附录九 相对原子质量	189
附录十 相对分子质量	191

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

一、分析化学 (analytical chemistry) 定义

分析化学是化学学科的一个重要分支,是研究获得物质化学组成、结构信息、分析方法及相关理论的科学。它所解决的问题是确定物质中含有哪些组分,这些组分在物质中是如何存在的,各个组分的相对含量是多少,以及如何表征物质的化学结构。

二、分析化学的任务

- ①鉴定物质的化学组成。属于分析化学的定性分析。
- ②测定各组分的相对含量。属于分析化学的定量分析。
- ③确定物质的化学结构。属于分析化学的结构分析。

三、重要作用

1. 化学基本定律的建立方面

在化学发展的历史中,质量守恒定律、定比定律、倍比定律、原子论分子论的创立、相对原子质量的测定、元素周期表的建立等,分析化学都发挥了重要作用。

2. 相关学科领域方面

在矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、农业科学、天文学、考古学、环境科学、材料科学、生命科学等学科领域的发展中,分析化学的理论与技术已经得到广泛应用。

3. 工农业生产方面

资源勘探,产品质量检测,工艺过程质量控制,商品检验和环境检测,水、土壤成分调查,农药、化肥、残留物、作物的营养诊断等,都离不开分析化学。

4. 学校教育

分析化学是高等学校化学专业及相关学科专业的基础课之一。通过学习此课

程,可以掌握分析化学的基本理论和测量方法,准确树立量的概念,正确进行有关的计算,培养严肃认真、实事求是的科学态度,以及严谨细致地进行科学实验的技能、技巧和创新能力,从而取得科学技术工作者应具备的基本素质。

著名的分析化学家科瓦爾斯基(Kowalski)认为“分析化学已由单纯提供数据,上升到从分析数据中获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者”。

第二节 分析方法的分类

一、根据分析任务分类

1. 定性分析 (qualitative analysis)

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几种化学成分,化学成分可以是元素、离子、原子团、化合物等。

2. 定量分析 (quantitative analysis)

定量分析的任务是确定物质中有关化学成分的含量。

3. 结构分析 (structural analysis)

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的化合物,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。

二、根据分析的对象分类

1. 无机分析 (inorganic analysis)

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。

2. 有机分析 (organic analysis)

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。

三、根据分析所需试样用量或被测组分含量分类

1. 根据所用试样量分类

表 1-1 分析方法按试样用量分类

分析方法	试样质量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量分析	$0.1\sim10\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
痕量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

2. 根据组分在试样中相对含量分类

表 1-2 分析方法按试样中相对含量分类

分析方法	被测组分的含量
常量组分分析	$>1\%$
微量组分分析	$0.01\%\sim1\%$
痕量组分分析	$<0.01\%$

3. 分析化学采用的分析方法

定性分析部分：采用半微量分析法。

定量分析部分：采用常量分析法。

四、根据分析方法所用手段分类

1. 化学分析 (chemical analysis)

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。

本教材主要介绍重量分析和滴定分析的内容。

滴定分析法按照所利用的化学反应类型不同,可分为下列4种。

酸碱滴定法:是以质子传递反应为基础的一种滴定分析法。

沉淀滴定法:是以沉淀反应为基础的一种滴定分析法。

配位滴定法:是以配位反应为基础的一种滴定分析法。

氧化还原滴定法:是以氧化还原反应为基础的一种滴定分析法。

化学分析的特点:

①仪器简单。

②结果准确。

③应用范围广泛。

④局限性:不适于测定痕量或微量组分、分析速度较慢等。

2. 仪器分析 (instrumental analysis)

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(如吸光强度、发射光谱强度、旋光度、折光率)、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,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。

(1) 物理分析 (physical analysis)

根据被测物质的某种物理性质与组分的关系,不经化学反应直接进行定性或定量分析的方法。

如:光谱分析等。

(2) 物理化学分析 (physical-chemical analysis)

根据被测物质在化学变化中的某种物理性质与组分之间的关系,进行定性或

定量分析的方法。如电位分析法等。

仪器分析法具有灵敏、快速、准确的优点，因此特别适用于含量低的组分的分析和要求快速得到结果的分析。当组分的含量非常低时，一般只能用仪器分析法而不能用化学分析法进行测定。在一些生产过程的控制分析中，要求在非常短时间内即得到分析结果，此时也可以用仪器分析法而不能用化学分析法。仪器分析法发展很快，应用非常广。但仪器分析法也存在着仪器价格高、分析成本高等局限性。

3. 二者的关系

测量常量组分常用化学分析，而测量微量或痕量组分时，则常用仪器分析。

化学分析是仪器分析的基础，仪器分析离不开化学分析；二者互为补充，不可偏废。

五、根据分析结果的用途分类

根据分析结果的用途，可将分析方法分为常规分析与仲裁分析。常规分析是指一般实验室在日常工作中的分析，又称为例行分析。例如，某工厂化验室进行的日常分析就属于常规分析。仲裁分析是指某仲裁单位用法定的方法对某产品进行的准确分析。当不同单位对某产品的分析结果有争议时，就需经过仲裁分析裁定原分析结果是否正确。

第三节 分析化学的发展与趋势

一、分析化学的发展

追述分析化学产生的确切时间已无法考证，但据记载，应当在炼金术前后已有分析化学的萌芽。根据化学家在化学史上的作用，一般认定波义耳是定性分析的创始人，定量分析则是从贝格曼开始的。

分析化学定性发展史始于波义耳，他首次给化学元素提出了科学的定义，为人们研究物质的组成指明了方向。1821年汉立希提出了选择一定量的试剂区分溶液中不同性质的元素，这个方法已有了定性分析系统化的萌芽。

分析化学定量发展史则是从贝格曼制定了湿法分析矿物详细的步骤开始的，他所倡导的一些反应至今仍在分析化学中保留。而创建酸碱滴定法的则是日夫鲁瓦；氧化还原滴定法始于18世纪末，1795年由德克劳西以靛蓝的硫酸溶液滴定次氯酸，至溶液颜色变绿为止，是最早的氧化还原法。

1826年比拉狄厄制得碘化钠，滴定次氯酸钙，用淀粉做指示剂，这是碘量

法的首次应用。19 世纪 40 年代后,又发展出高锰酸钾氧化还原滴定法、重铬酸钾滴定法等多种容量分析方法。

在定量分析中重量法采用得也比较早,1823 年已经能生产出精密的分析天平,灵敏度可达 0.5 mg。1846 年伏累森纽斯的《定量分析教程》对定量分析作了全面的总结。

从与分析化学的发展历程来看,可将其概括为 20 世纪 50 年代仪器化、60 年代电子化、70 年代计算机化、80 年代智能化、90 年代信息化,21 世纪必将是仿生化 and 进一步智能化的时代。总体说来,分析化学的发展方向是向着高灵敏度(分子、原子水平)、高选择性、快速、自动、简便、经济、数字化和计算机化发展,并向智能化、仿生化纵深发展。分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。

第一次变革在 20 世纪初,物理化学溶液理论的发展为分析化学提供了理论基础,建立了四大平衡理论,分析化学由一门技术发展为一门独立的学科。

第二次变革是 20 世纪 40 年代,即第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,分析化学从以化学分析为主的经典分析化学,发展到以仪器分析为主的现代分析化学。

第三次变革从 20 世纪 70 年代末至今,现代科学技术和生产的飞速发展,特别是计算机的普及及使用,使现代分析化学的使命已由单纯提供数据,发展到以最优方式最大限度地提供更全面的信息和知识,以解决生命、环境、航天、自动化、能源、材料等学科向分析化学提出的许多新的、复杂的任务。所以,高效率、微观化、微量化和自动化是现代分析化学的特色。

在第三次变革中,计算机技术、化学计量学、过程分析化学、激光技术及联用技术等,对分析化学的发展起了巨大的推动作用。

通过多次变革,分析化学进入了一个蓬勃发展的新阶段,并上升为一门多学科交叉的化学信息学科。分析化学已成为目前最有活力的学科之一。

二、分析化学发展的前沿和趋势

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一,这是同现代科学技术总的发展趋势密切相关的。现代科学技术的飞速发展给分析化学提出了越来越高的要求,同时,由于各门学科向分析化学渗透并提供了新的理论、方法和手段,分析化学得以不断丰富和发展。

1. 由分析对象来看

分析化学发展方向是:无机物分析→有机物分析→活性物质分析。

2. 由分析对象的数量级来看

分析化学发展方向是：常量→微量→痕量→分子水平。

3. 由分析自动化程度来看

分析化学发展方向是：手工操作→仪器→自动化→智能化仪器。

分析化学目前在许多领域中发挥着越来越突出的关键作用，也是目前最为活跃的学科之一。例如，20 世纪 90 年代开始实行的人类基因组计划，期间曾经处于停滞状态，正是由于分析化学家及时研究和开发了 DNA 测序新技术，才使该计划得以完成。又如，已有人调查证实，在美国的疾病诊断中，70% 靠的是分析化验，只有 30% 靠的是医生的经验。现在分析化学已进入一个新的发展时期，为了使分析化学在科学进步中发挥更为重要的作用，人们对分析化学提出了更高的要求。目前分析化学主要从以下几个方面进行发展：一是要研究新的仪器和测量技术以应对日新月异的各种挑战；二是要与计算机科学等领域紧密结合，使分析化学能够从复杂的体系和大量的数据中挖掘出丰富的信息，并向智能化发展；三是要积极进入生命科学、环境科学、材料科学等当今的研究前沿，不仅仅是作为数据的提供者，而是要成为课题的决策者和问题的解决者。

分析化学在生物分析、生命科学、光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱及联用技术等领域非常活跃。

尽管目前已经出现了不少新的高性能的仪器和测量技术，但继续研究更好的仪器和测量技术以不断满足人们的更高要求，仍是分析化学目前最重要的发展动力。

计算机科学技术的发展推动了信息科学的迅速发展。分析化学是一门化学信息科学，将分析化学与计算机科学紧密结合是分析化学发展的重要方向。目前计算机不但已经成为分析仪器的重要部分，为仪器的自动化和智能化提供了条件和基础，而且计算机与分析化学相结合使一门新的学科得到了迅速的发展，这就是化学计量学（chemometrics）。化学计量学是化学的一个分支学科，它应用数学、统计学及计算机科学，设计和优化测量程序与实验方法并通过解析化学测量数据而最大限度地获得化学信息。化学计量学目前研究的主要内容有：分析信息理论、采样理论、分析试验设计、误差理论、分析仪器讯号的变换与解析、化学数据库与专家系统等内容。随着研究的深入，化学计量学的研究内容还在不断地充实与扩大。化学计量学已经在分析化学的各个领域得到了广泛的应用并取得了巨大的成就。随着分析化学与计算机科学的紧密结合，分析化学将取得更大的进展。

从化学过程得到定性或定量的信息来控制或优化化学过程的学科称为过程分析化学（process analytical chemistry, PAC）。过程分析化学的主要研究内容包