



“十二五” 江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

分析化学

主 编 陈国松 张莉莉



南京大学出版社



“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

分析化学

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 陈国松 张莉莉

副主编 张松柏 田 澍 张红梅

参 编 (按姓氏笔画为序)

卜洪忠 王 翼 边 敏

吕金顺 杜江燕 仲 慧

杨晓庆 周秋华 胡玉林

主 审 方惠群



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 陈国松, 张莉莉主编. —南京: 南京大学出版社, 2014. 7

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13659-7

I. ①分… II. ①陈… ②张… III. ①分析化学
IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 170804 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材

书 名 分析化学

总 主 编 姚天扬 孙尔康

主 编 陈国松 张莉莉

责任编辑 揭维光 蔡文彬 编辑热线 025-83596997

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 常州市武进第三印刷有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 21.5 字数 470 千

版 次 2014 年 7 月第 1 版 2014 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13659-7

定 价 39.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

编委会

总主编 姚天扬(南京大学)

孙尔康(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

王 杰(南京大学)

左晓兵(常熟理工学院)

石玉军(南通大学)

许兴友(淮阴工学院)

邵 荣(盐城工学院)

周诗彪(湖南文理学院)

郎建平(苏州大学)

钟 秦(南京理工大学)

赵宜江(淮阴师范学院)

赵 鑫(苏州科技学院)

姚 成(南京工业大学)

姚开安(南京大学金陵学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

唐亚文(南京师范大学)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马宏佳

王济奎

王龙胜

王南平

许 伟

朱平华

华万森

华 平

李 琳

李心爱

李巧云

李荣清

李玉明

沈玉堂

吴 勇

汪学英

陈国松

陈景文

陆 云

张莉莉

张 进

张贤珍

罗士治

周益明

赵朴素

赵登山

宣 婕

夏昊云

陶建清

缪震元

序

教材建设是高等学校教学改革的重要内容,也是衡量教学质量提高的关键指标。高校化学化工基础理论课教材在近几年教学改革中取得了丰硕成果,编写了不少有特色的教材或讲义,但就其内容而言基本上大同小异,在编写形式和介绍方法以及内容的取舍等方面不尽相同,充分体现了各校化学基础理论课的改革特色,但大多数限于本校自己使用,面不广、量不大。由于各校化学基础课教师相互交流、相互讨论、相互学习、相互取长补短的机会少,各校教材建设的特色得不到有效推广,不能实施优质资源共享;又由于近几年教学经验丰富的老师纷纷退休,年轻教师走上教学第一线,特别是江苏高校广大教师迫切希望联合编写有特色的化学化工理论课教材,同时希望在编写教材的过程中,实现教师之间相互教学探讨,既能实现优质资源共享,又能加快对年轻教师的培养。

为此,由南京大学化学化工学院姚天扬、孙尔康两位教授牵头,以地方院校为主,自愿参加为原则,组织了南京大学、南京理工大学、苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、南京邮电大学、南通大学、苏州科技学院、南京晓庄师院、淮阴师范学院、盐城工学院、盐城师范学院、常熟理工学院、淮海工学院、淮阴工学院、江苏第二师范学院、南京大学金陵学院、南理工泰州科技学院等 18 所江苏省高等院校,同时吸收了解放军第二军医大学、湖北工业大学、华东交通大学、湖南文理学院、衡阳师范学院、九江学院等 6 所省外院校,共计 24 所高等学校的化学专业、应用化学专业、化工专业基础理论课一线主讲教师,共同联合编写“高等院校化学化工教学改革规划教材”一套,该系列教材包括《无机化学(上、下册)》、《无机化学简明教程》、《有机化学(上、下册)》、《有机化学简明教程》、《分析化学》、《物理化学(上、下册)》、《物理化学简明教程》、《化工原理(上、下册)》、

《化工原理简明教程》、《仪器分析》、《无机及分析化学》、《大学化学(上、下册)》、《普通化学》、《高分子导论》、《化学与社会》、《化学教学论》、《生物化学简明教程》、《化工导论》等18部。

该系列教材适合于不同层次院校的化学基础理论课教学任务需求,同时适应不同教学体系改革的需求。

该系列教材体现如下几个特点:

1. 系统介绍各门基础理论课的知识点,突出重点,突出应用,删除陈旧内容,增加学科前沿内容。
2. 该系列教材将基础理论、学科前沿、学科应用有机融合,体现教材的时代性、先进性、应用性和前瞻性。
3. 教材中充分吸取各校改革特色,实现教材优质资源共享。
4. 每门教材都引入近几年相关的文献资料,特别是有关应用方面的文献资料,便于学有余力的学生自主学习。

该系列教材的编写得到了江苏省教育厅高教处、江苏省高等教育学会、相关高校化学化工系以及南京大学出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢!

该系列教材已被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

该系列教材是由高校联合编写的分层次、多元化的化学基础理论课教材,是我们工作的一项尝试。尽管经过多次讨论,在编写形式、编写大纲、内容的取舍等方面提出了统一的要求,但参编教师众多,水平不一,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家提出批评和指正,以便我们今后修改和订正。

编委会
2014年5月于南京

前 言

分析化学广义上涵盖了化学分析和仪器分析两大部分,本书主要讲述化学分析部分的内容。随着仪器分析的快速发展,化学分析的任务和作用已悄然发生了一些改变。定性分析、多组分共存体系的定量分析等不宜过分地在化学分析的范畴内勉为其难。但是化学分析对于培养化学及相关专业的学生在科学研究中牢固树立“量”的概念,合理、灵活地利用化学反应里的计量关系进行定量分析,养成规范严谨的治学作风仍然具有非常重要的作用。

本书参照和借鉴了一些优秀分析化学理论教材的成功经验,充分利用了参编各校多年来在分析化学教学中取得的成果,突出了以下四个方面的特点:

1. 强化了采样与分析前处理方面的内容,这是化学分析和仪器分析都无法逾越的过程,而在其他课程中一般却未有安排。

2. 以实验结果的规范表达为主线,理顺和细化了误差与分析数据处理方面的内容,适当引进了一些简单实用的计算机处理方法。

3. 以建立滴定分析方案所必需的知识为主线展开滴定分析的有关章节,调整了溶液pH计算的思路和方法,大大减少了记忆性内容。删除了离子强度、活度系数、复杂体系中干扰组分的掩蔽和配位滴定、不对称电对氧化还原滴定误差计算等在其他课程中已有详述或不太实用的内容。并介绍了MATLAB在处理滴定曲线相关问题和定量计算中的应用。

4. 适当引入了一些具有社会热点问题背景的例题和习题,如PM_{2.5}、食品分析、医学检测和水质分析等。

参加本书编写的有南京工业大学陈国松、卜洪忠、边敏,淮阴师范学院张莉莉、吕金顺、仲慧,湖南文理学院张松柏,南通大学田澍、胡玉林,盐城师范学院张红梅、周秋华,南京师范大学杜江燕,南京理工大学泰州科技学院杨晓庆、王翼。南京工业大学唐美华、张之翼老师,研究生杨丽君、黄千姿、杨晓露、吕丹丹、贺小云等同学在文稿校对、附录收集、数据核对等方面付出了辛勤的劳动,在此对以上各位老师和同学表示衷心感谢!

全书由南京工业大学陈国松统稿、定稿。南京大学方惠群教授主审,姚天扬和孙尔康老师也提出了许多宝贵的意见和建议,在此对他们的关怀和支持致以深深的敬意和感激!

由于编者水平有限,时间仓促,书中会存在不少缺点和错误,希望得到读者的批评指正,我们多所学校的参编人员将仔细研讨,努力在今后的工作中使本书得以不断完善。

编 者
2014年7月

目 录

绪 论	1
§ 0.1 分析化学的任务和作用	1
§ 0.2 分析方法的分类	1
§ 0.3 分析化学的发展空间	3
§ 0.4 常用分析化学文献资源简介	4
第一章 定量化学分析概论	6
§ 1.1 概述	6
§ 1.2 标准溶液和基准物质	10
§ 1.3 定量化学分析的一般步骤和原则	12
§ 1.4 定量分析结果的计算	12
第二章 误差与分析数据的统计处理	22
§ 2.1 误差的基本概念	22
§ 2.2 有限实验数据的统计处理	25
§ 2.3 误差的传递	40
§ 2.4 有效数字及其运算规则	42
§ 2.5 提高分析结果准确度的方法	45
§ 2.6 Excel 在实验数据处理与误差分析中的应用	48
第三章 分析试样的采集和前处理	54
§ 3.1 概述	54
§ 3.2 试样的采集	55
§ 3.3 试样的制备	60
§ 3.4 试样的分解	63
§ 3.5 分离与富集	69

第四章 酸碱滴定法	106
§ 4.1 概述	106
§ 4.2 酸碱组分的分布分数	108
§ 4.3 质子条件式	112
§ 4.4 酸碱溶液 pH 的计算	114
§ 4.5 酸碱缓冲溶液	118
§ 4.6 酸碱指示剂	123
§ 4.7 酸碱滴定曲线	129
§ 4.8 酸碱滴定误差的估算	132
§ 4.9 酸碱滴定法的应用	135
第五章 配位滴定法	145
§ 5.1 概述	145
§ 5.2 配合物及其稳定常数	145
§ 5.3 副反应系数和条件稳定常数	152
§ 5.4 配位滴定曲线及化学计量点时金属离子的浓度	159
§ 5.5 金属离子指示剂	163
§ 5.6 终点误差的计算及滴定条件的控制	168
§ 5.7 配位滴定中酸度的选择与控制	171
§ 5.8 提高配位滴定选择性的方法	174
§ 5.9 配位滴定的方式及应用	184
第六章 氧化还原滴定法	194
§ 6.1 概述	194
§ 6.2 氧化还原平衡	194
§ 6.3 氧化还原反应的速率	202
§ 6.4 氧化还原滴定曲线	204
§ 6.5 氧化还原滴定指示剂	209
§ 6.6 氧化还原滴定的预处理	212
§ 6.7 常用的氧化还原滴定方法	214

§ 6.8 氧化还原滴定结果的计算	221
第七章 沉淀滴定法	230
§ 7.1 概述	230
§ 7.2 沉淀滴定方法	230
第八章 沉淀重量分析法	238
§ 8.1 概述	238
§ 8.2 沉淀重量分析法对沉淀的要求	239
§ 8.3 沉淀的溶解度及其影响因素	240
§ 8.4 沉淀纯度的影响因素	248
§ 8.5 沉淀条件的选择	254
§ 8.6 有机沉淀剂	256
§ 8.7 沉淀重量分析法的应用	258
第九章 分光光度法	265
§ 9.1 概述	265
§ 9.2 分光光度法的基本原理	266
§ 9.3 分光光度计	274
§ 9.4 显色反应及其影响因素	277
§ 9.5 分光光度分析方法	284
§ 9.6 分光光度法的应用	289
第十章 复杂试样前处理及分析示例	299
§ 10.1 水泥熟料中硅、钙、镁、铁、铝的测定	299
§ 10.2 液态奶中非蛋白氮的测定	301
§ 10.3 环境水样中总磷的测定	302
附 录	303
表 1 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数(25 °C, 离子强度 $I=0$)	303
表 2 常用缓冲溶液	306
表 3 酸碱指示剂	306
表 4 混合酸碱指示剂	307

表 5	配合物的稳定常数(18~25 °C).....	308
表 6	金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$	313
表 7	EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$	314
表 8	氨基酸类配合物的稳定常数(18~25 °C, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	315
表 9	铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 及有关常数	317
表 10	一些配位剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$	318
表 11	校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式配合物效应后 EDTA 配合物的 条件稳定常数	318
表 12	标准电极电位(18~25 °C)	319
表 13	某些氧化还原电对的条件电位($E^{\ominus'}$)	324
表 14	微溶化合物的溶度积(18~25 °C, $I=0$)	325
表 15	元素的相对原子质量	327
表 16	常见化合物的相对分子质量	329

绪 论

§ 0.1 分析化学的任务和作用

分析化学是获取物质化学组成、结构、状态等信息的科学,既包含相关的基础理论,又包含相关的实验技术和方法手段,是化学的重要分支学科。其内涵、手段、学科地位和社会作用正处于迅速更替发展和充实壮大之中。

历史上,铬、镉等众多元素的发现离不开分析化学;倍比定律、定组成定律等一大批基本化学定律的确立离不开分析化学;滴定管、沉淀重量法等很多实验器具和实验方法产生于分析化学实验。雨后春笋般不断涌现的各种分析仪器极大地拓展了人类认识宏观物质世界与微观物质世界的视野,提高了人类认识世界和自身的能力。

化学、化工、材料、电子等社会生产离不开分析化学;大气、水体、土壤环境的监测离不开分析化学;食品安全、医疗卫生等关乎人民健康的关键问题离不开分析化学;考古、勘探、侦破未知、打击犯罪等也都离不开分析化学。分析化学有科学技术的眼睛之称,是新药、新材料等热点研究的强力支撑。

当前,众多社会热点问题使得 PM_{2.5}、PM₁₀、氮氧化物、二氧化硫、总磷、总氮、COD、BOD、TOC、TVOC、三聚氰胺、瘦肉精、塑化剂、甲醛、化学品暴露等专业名词迅速大众化和口语化。表明人们不仅关注名茶、名烟、名酒、真药假药的鉴别问题,也关注果蔬粮食的农药残留问题;不仅关注装修建材的污染超标问题,也关注非法超标使用激素和添加剂所带来的食品安全问题;不仅关注水体富营养化、重金属污染和可生化性下降的水污染问题,也关注不合理的工业布局、管理粗放裸露的建筑工地、总量快速增长的汽车尾气排放等所造成的空气污染问题。这些问题无一不与分析化学的社会责任密切相关。

§ 0.2 分析方法的分类

根据测定原理、分析对象、分析要求、待测组分的含量或试样的用量、应用领域等的不同

同,定量分析方法有多种分类,如表 0-1 所示。这些分类并不是绝对的,相互之间可能会有所交叉,无需死记,随着分析化学学习和应用的深入,相信这些不同的表达方式渐渐会成为脱口而出的术语。

表 0-1 定量分析方法的分类

分类依据	分析方法及含量范围		
测定原理	化学分析	滴定分析:酸碱、配位、氧化还原、沉淀	
		重量分析:化学沉淀	
	仪器分析	色谱分析:气相、液相、超临界流体、电泳、层析等	
		光谱分析:发射、吸收、荧光、磷光、激光、发光等	
		波谱分析:紫外-可见、红外、核磁、质谱	
		电化学分析:电位、伏安、电导、库仑等	
		免疫、能谱、流动注射、联用技术等	
分析对象	无机分析		
	有机分析		
	生化分析		
分析要求	定性分析		
	定量分析		
	结构分析		
待测组分含量	常量组分分析	1%~100%	$10^4 \sim 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
	微量组分分析	0.01%~1%	$10^2 \sim 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
	痕量组分分析	$10^{-4}\% \sim 0.01\%$	$1 \sim 10^2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
	超痕量分析	$<10^{-4}\%$	$<1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
试样用量	常量分析	$>0.1 \text{ g}$	$>10 \text{ mL}$
	半微量分析	$0.01 \sim 0.1 \text{ g}$	$1 \sim 10 \text{ mL}$
	微量分析	$10^{-4} \sim 0.01 \text{ g}$	$0.01 \sim 1 \text{ mL}$
	痕量分析	$<10^{-4} \text{ g}$	$<0.01 \text{ mL}$
应用领域	食品分析		
	药物分析		
	临床检验		
	环境监测		
	刑侦分析		

(续表)

分类依据	分析方法		
实际作用	例行分析		
	仲裁分析		
其他	微区分析、无损分析、瞬态分析、POCT、快检、微纳流控、芯片实验室等		

本课程主要系统地讲述分析化学中化学分析的基本理论,期望读者能够初步掌握定量化学分析的一般过程,明晰需要着力考虑的基本问题,能够综合化学及其他相关知识,较好地制订相应的分析方案,进行实验操作和有关定量计算,科学规范地评价和表达分析结果。形成良好的习惯,为后续课程的学习和今后从事科学研究打下基础。

§ 0.3 分析化学的发展空间

分析化学综合了无机化学、有机化学、物理化学、生命科学、仪器分析、材料、机械、电子、信息等领域研究成果,正向着不同方向交汇融合,快速渗透,热点众多,空间浩大,为思维活跃、热爱科学的年轻一代提供了发展和创新的广阔舞台。图 0-1 为分析化学的一些发展趋向。

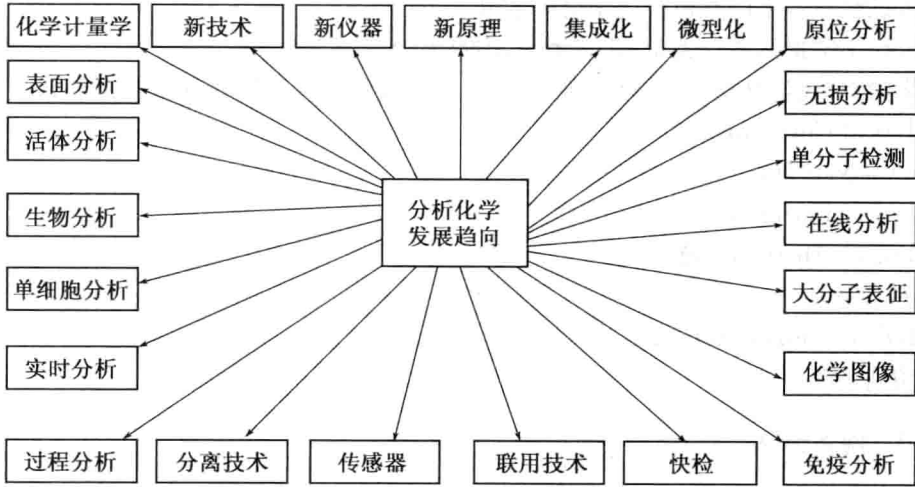


图 0-1 分析化学的一些发展趋向

随着知识的积累和科技的进步,以及社会生产和人民生活需求的提高,分析化学将会有更多的发展趋向进入人们的视野。每个人都可以向分析化学提出新的要求,分析化学也将在发展中不断地向前推进。

§ 0.4 常用分析化学文献资源简介

丰富的文献资源是学好分析化学的一个重要支撑。在系统地学习化学化工文献检索课程之前,本书列举一些分析化学相关的文献资源,以期对分析化学的学习有所帮助。

0.4.1 丛书、大全、手册

杭州大学化学系分析化学教研室.《分析化学手册(第二版)》,北京:化学工业出版社,1997.

高小霞.《分析化学丛书》,北京科学出版社,1986.

Meites L. Handbood of Analytical Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1963.

0.4.2 期刊

《分析化学》,中国化学会主办.

《分析测试学报》,中国分析测试学会主办

《分析试验室》,中国有色金属学会等主办

《分析科学学报》,武汉大学,北京大学,南京大学联合主办

《理化检验》化学分册,上海材料研究所,机械工程学会理化检验分会联合主办

Analytical Chemistry(美)

The Analyst(英)

Analytical Letter(美)

Analytical Abstracts(英)

Talanta(英)

Analytica Chimica Acta(荷)

分析化学(日)

0.4.3 网络资源

百度: <http://www.baidu.com>

搜狐: <http://www.sohu.com>

新浪: <http://www.sina.com.cn>

网易: <http://www.163.com>

雅虎: <http://www.yahoo.com>(英文版)

<http://www.yahoo.com.cn>(中文版)

中国期刊网:<http://www.cnqk.org>

中国知网:<http://www.cnki.net>

中国标准网:<http://www.chinabzw.com>

中国国家数字图书馆化学学科信息门户:<http://www.chinweb.com.cn>

美国国家标准与技术研究院物性数据库:<http://webbook.nist.gov/chemistry>

Cambridgesoft 公司化学数据库:<http://chemfinder.cambridgesoft.com>

美国材料与试验协会标准与出版物:<http://www.astm.org>

0.4.4 参考书

武汉大学.《分析化学》第五版上册.北京:高等教育出版社,2006.

华东理工大学化学系,四川大学化工学院.《分析化学》.北京:高等教育出版社,2003.

华中师范大学,东北师范大学,陕西师范大学等.《分析化学》第四版上册.北京:高等教育出版社,2011.

张正奇.《分析化学》第二版.北京:科学出版社,2006.

李克安.《分析化学教程》.北京:北京大学出版社,2005.

Kolthoff I M 著,南京化工学院分析化学教研组张恩隆等译.《定量化学分析》.北京:人民教育出版社,1981.

第一章 定量化学分析概论

§ 1.1 概 述

定量化学分析是依据定量化学反应中物质间的计量关系,测定样品中某个或某些组分含量的方法。主要分为两类:滴定分析法和重量分析法。其中,根据滴定分析所依据的化学反应类型的不同,滴定分析法又分为四类:酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法。

通过目视滴定体系的颜色变化来确定滴定分析终点的上述四类滴定方法是本书的重点内容。本章主要讲述定量化学分析中的几个共性问题。

1.1.1 滴定分析法

滴定分析法是将一种已知准确浓度的试液(滴定剂),通过滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到所加的试剂溶液与被测物质按确定的化学计量关系恰好完全反应为止(这一点称为化学计量点,stoichiometric point,简称 sp),根据所用试剂溶液的浓度和消耗的体积,计算被测物质浓度或含量的方法。滴定分析以测量试液的体积为基础,又曾被称作容量分析法。

许多滴定体系本身在到达化学计量点时,外观上并无明显的变化,为了确定化学计量点的到达,常在滴定体系中加入一种辅助试剂,借助其颜色的明显变化(突变)指示化学计量点的到达。这种能通过颜色突变指示化学计量点到达的辅助试剂称为指示剂(indicator)。

指示剂在滴定过程中存在两种不同的形体,且两种形体具有显著不同的颜色。两种形体的浓度恰好相等时,称为指示剂的理论变色点。当观察到指示剂的颜色发生突变而终止滴定时,称为滴定终点(end point,简称 ep)。由于人眼对不同颜色的敏感程度不同,滴定终点与指示剂的理论变色点往往并不完全一致。

当然,滴定终点与化学计量点在实际滴定操作中也不完全一致,由此而造成的分析误差称为终点误差或滴定误差(titration error),用 E_t 表示。通常,它并不包括由具体人为操作所引起的不确定性,因此,指示剂在一定条件下的理论变色点就被称作滴定终点。这样,终