

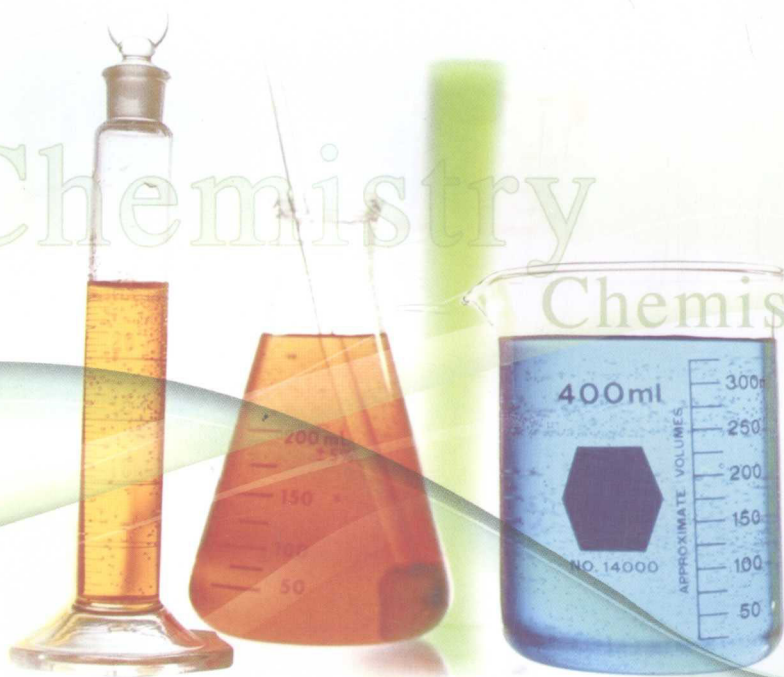


普通高等教育农业部“十二五”规划教材

全国高等农林院校“十二五”规划教材

定量分析化学

■ 周 红 主编



 中国农业出版社

普通高等教育农业部“十二五”规划教材
全国高等农林院校“十二五”规划教材

定量分析化学

周 红 主编



中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

定量分析化学 / 周红主编. —北京: 中国农业出版社, 2012. 2

普通高等教育农业部“十二五”规划教材 全国高等农林院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-109-16274-7

I. ①定… II. ①周… III. ①定量分析-高等学校-教材 IV. ①O655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 272921 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 100125)

策划编辑 曾丹霞

文字编辑 毛志强

北京通州皇家印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2012 年 1 月第 1 版 2012 年 1 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 18.5

字数: 325 千字

定价: 29.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 周 红

副主编 马俊蓉 邓维萍

李兴玉 荆小院

参 编 赵红梅 赵 蕾



前言

教师、教材、学生共同构成教学的三大要素，教材是教学活动的依据，教师依据教材组织教学，学生依据教材进行学习。所以，教材虽然不是唯一的课程资源，但无疑是最重要的课程资源。

定量分析化学是一门实验性极强的科学。定量分析化学中建立的多种分析方法，广泛地应用于生物、农林科技领域，所以定量分析化学是农林院校一门重要的基础课程，更是一门以实践为主的工具课程。本书是编者根据定量分析化学教学的需要，在总结历年定量分析化学教学实践经验的基础上编写而成的，并且结合农林类院校学生的特点，因材施教。通过各位编者对教学的潜心研究，在编写时力求做到语言亲切，具有可读性、科学性、知识性和趣味性。同时贯彻少而精的原则，选编有代表性、应用广泛、最基本的10章内容，精选的习题，多数是用于复习巩固基本原理的。精选的思考题题型多样，除了有问答题外，还有选择题、填空题和判断题，对有能力的学生和感兴趣的学生进一步学习和研究会有所启迪，留给学生思考、质疑和探究的空间。

本书由云南农业大学基础与信息工程学院的周红担任主编，负责对全书进行组织、修改、通读和审阅。参加本书编写的有云南农业大学基础与信息工程学院的周红（前言、第四章）、马俊蓉（第一章、第十章）、邓维萍（第二章、第三章）、李兴玉（第七章、第八章）、赵红梅（第九章、附录）、赵蕾（第五章），山西农业大学文理学院荆小院（第六章）。

本书的出版要感谢中国农业出版社，同时还要感谢云南农业大学基础与信息工程学院化学系教师的积极参与和支持。

由于编者水平有限，书中如有疏漏和不妥之处，诚望读者和专家批评指正！

编 者

2011年8月



目 录

前言

第一章 绪论	1
Chapter 1 Introduction	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 分析化学的发展趋势	4
1.4 定量分析的一般程序	5
1.5 学习定量分析的注意事项	6
本章小结	6
思考题	7
第二章 误差和数据处理	8
Chapter 2 Error and Analytical Data Processing	8
2.1 基本概念	8
2.1.1 真值	8
2.1.2 准确度与精密度	9
2.2 提高分析结果准确度的方法	15
2.2.1 选择适当的分析方法	15
2.2.2 减小测量误差	15
2.2.3 增加平行测定次数	16
2.2.4 消除测量中的系统误差	17
2.3 有限数据的统计处理	18
2.3.1 t 分布	18

2.3.2 平均值的置信区间和置信概率	20
2.3.3 测定数据的评价	22
2.3.4 分析结果的报告	28
2.4 有效数字及其运算法则	28
2.4.1 有效数字	29
2.4.2 有效数字位数的确定	29
2.4.3 有效数字的修约	29
2.4.4 有效数字运算规则	30
本章小结	31
思考题	31
习题	34
第三章 滴定分析法概论	36
Chapter 3 Conspectus of Titrimetric Analysis	36
3.1 概述	36
3.1.1 滴定分析法的特点	36
3.1.2 滴定分析对滴定反应的要求	37
3.1.3 滴定分析的方法	37
3.1.4 滴定分析进行的方式	38
3.2 标准溶液	39
3.2.1 标准溶液浓度的表示方法	39
3.2.2 标准溶液的配制	40
3.3 滴定分析的计算	42
3.3.1 溶液配制的计算	42
3.3.2 反应物的物质的量之间的关系	43
3.3.3 分析结果的计算	45
3.4 滴定分析的误差	48
3.4.1 方法误差	48
3.4.2 称量误差	48
3.4.3 测量体积的误差	48
3.4.4 操作过失或错误	49
本章小结	49
思考题	50
习题	51

第四章 酸碱滴定法	53
Chapter 4 Acid - Base Titration	53
4.1 酸碱质子理论	53
4.1.1 基本概念	53
4.1.2 酸碱离解常数与酸碱的强度、共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	55
4.2 水溶液中弱酸(碱)各型体分布	56
4.2.1 处理水溶液中酸碱平衡的方法	56
4.2.2 酸度对弱酸各型体分布的影响	58
4.3 酸(碱)溶液中氢离子浓度的计算	62
4.3.1 一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算	62
4.3.2 多元弱酸(碱)溶液 pH 的计算	63
4.3.3 两性物质溶液 pH 的计算	64
4.4 酸碱指示剂	66
4.4.1 指示剂的作用原理	66
4.4.2 指示剂的 pH 变色点和变色范围	67
4.4.3 影响指示剂变色范围的因素	68
4.4.4 混合指示剂	70
4.5 强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定	71
4.5.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	71
4.5.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	74
4.5.3 直接准确滴定一元弱酸(碱)的可行性判据	79
4.5.4 滴定误差	79
4.6 多元酸(碱)的滴定	80
4.6.1 多元酸分步滴定的可行性判据	80
4.6.2 多元酸的滴定	81
4.6.3 多元碱的滴定	82
4.7 酸碱标准溶液的配制和标定	84
4.7.1 HCl 标准溶液的配制和标定	84
4.7.2 NaOH 标准溶液的配制和标定	85
4.8 酸碱滴定法的应用	87
4.8.1 混合碱的分析	87
4.8.2 铵盐中含氮量的测定	90
本章小结	92

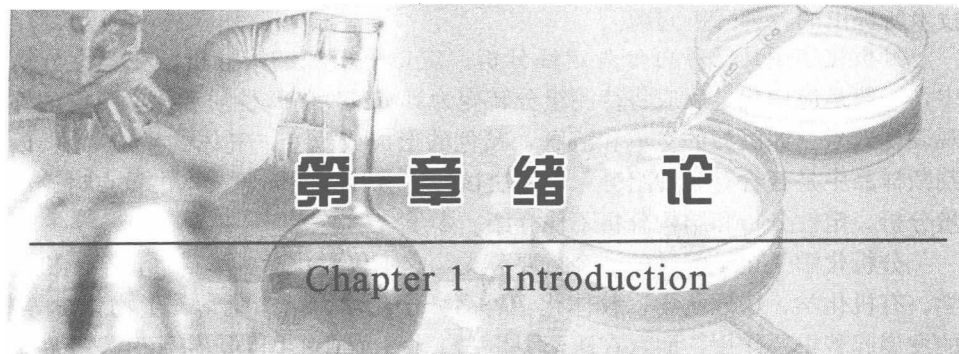
思考题	93
习题	96
第五章 沉淀滴定与重量分析	99
Chapter 5 Precipitation Titration and Weight Analysis	99
5.1 沉淀滴定法	99
5.1.1 概述	99
5.1.2 滴定曲线	100
5.1.3 银量法滴定终点的确认	101
5.2 重量分析	105
5.2.1 重量分析的一般过程	105
5.2.2 沉淀的溶解度、结构和纯度	106
5.2.3 沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧	108
5.2.4 重量分析的计算	108
本章小结	109
思考题	110
习题	110
第六章 配位滴定法	112
Chapter 6 Coordination Titration	112
6.1 概述	112
6.1.1 无机配位剂与简单配合物	113
6.1.2 有机配位剂与螯合物	113
6.1.3 乙二胺四乙酸	114
6.1.4 乙二胺四乙酸的螯合物	115
6.1.5 配合物的稳定常数	116
6.1.6 副反应系数和条件稳定常数	119
6.2 金属离子指示剂	123
6.2.1 金属指示剂的作用原理	123
6.2.2 金属指示剂应具备的条件	123
6.2.3 金属指示剂的理论变色点 (pM_{ep})	124
6.2.4 常用金属指示剂	124
6.2.5 使用金属指示剂中存在的问题	127
6.3 配位滴定曲线	127

6.3.1 曲线绘制	127
6.3.2 影响滴定突跃范围的主要因素	130
6.4 滴定条件的选择	131
6.4.1 单一离子的滴定	131
6.4.2 混合离子的选择性滴定	135
6.5 配位滴定方法及应用	136
6.5.1 直接滴定法及应用	136
6.5.2 返滴定法及应用	137
6.5.3 置换滴定法及应用	138
6.5.4 间接滴定法及应用	139
本章小结	139
思考题	141
习题	143
第七章 氧化还原滴定法	144
Chapter 7 Oxidation - reduction Titration	144
7.1 氧化还原滴定法的特点	144
7.2 电极电位	145
7.2.1 标准电极电位	145
7.2.2 条件电极电位	146
7.2.3 影响条件电极电位的因素	147
7.3 氧化还原反应进行的程度	150
7.4 影响氧化还原反应速度的因素	151
7.5 氧化还原滴定曲线及指示剂	153
7.5.1 氧化还原滴定曲线	153
7.5.2 氧化还原指示剂	156
7.6 氧化还原滴定前的预处理	158
7.6.1 预氧化剂和预还原剂的条件	158
7.6.2 常用的预氧化剂和预还原剂	159
7.7 常用的氧化还原滴定法	162
7.7.1 高锰酸钾法	162
7.7.2 重铬酸钾法	166
7.7.3 碘量法	169
7.8 氧化还原滴定计算示例	175

本章小结	176
思考题	176
习题	177
第八章 吸光光度法	179
Chapter 8 Absorption Spectrophotometry	179
8.1 概述	179
8.1.1 吸光光度法的特点和适用范围	180
8.1.2 光的基本性质	180
8.1.3 光的选择性吸收和溶液的颜色	181
8.2 光的吸收定律	182
8.3 溶液对单色光的吸收	183
8.4 显色反应及其影响因素	184
8.4.1 显色反应和显色剂	184
8.4.2 影响显色反应的因素	186
8.5 吸光光度法及其仪器	188
8.5.1 目视比色法	188
8.5.2 分光光度法	188
8.6 分光光度法条件选择	192
8.7 分光光度法的误差	193
8.7.1 有色溶液偏离朗伯-比尔定律所引起的误差	193
8.7.2 吸光度测量的误差	195
8.8 其他吸光光度法	195
8.8.1 示差吸光光度法	195
8.8.2 双波长吸光光度法	196
8.8.3 导数吸光光度法	197
8.9 吸光光度法的应用实例	197
本章小结	198
思考题	198
习题	199
第九章 电位分析法	201
Chapter 9 Potentiometric Analysis	201
9.1 电位分析法的基本原理	202

9.1.1 指示电极	202
9.1.2 参比电极	203
9.1.3 电池电动势的测量	204
9.2 pH 电位测定法	206
9.2.1 玻璃电极	206
9.2.2 pH 的电位测定法	209
9.3 离子选择性电极	210
9.3.1 离子选择性电极的测量原理	210
9.3.2 离子选择性电极的选择性及分类	211
9.3.3 离子选择性电极的测量方法	213
9.3.4 影响测量的因素	214
9.3.5 离子选择性电极的应用	216
9.4 电位滴定法	216
9.4.1 仪器装置	216
9.4.2 滴定终点的确定	217
9.4.3 电位滴定法的应用和指示电极的选择	220
本章小结	221
思考题	222
习题	222
第十章 几种仪器分析法简介	224
Chapter 10 The Brief Introduction of Several Instrumental	
Analysis	224
10.1 气相色谱法	224
10.1.1 仪器装置和流程	225
10.1.2 气相色谱法常用术语	226
10.1.3 气相色谱法的分离原理	228
10.1.4 色谱柱效能	229
10.1.5 分离度——总分离效能指标	232
10.1.6 气相色谱的定性分析	233
10.1.7 气相色谱的定量方法	234
10.1.8 应用	237
10.1.9 优缺点	238
10.2 高效液相色谱法	238
10.3 原子发射光谱法	240

10.3.1 光学分析法概要	240
10.3.2 原子发射光谱法的基本原理	240
10.3.3 分类	242
10.3.4 仪器组成	242
10.3.5 分析方法	244
10.3.6 原子发射光谱法的特点	246
10.3.7 火焰光度法	247
10.4 原子吸收分光光度法	248
10.4.1 原子吸收分光光度法的基本原理	249
10.4.2 原子吸收分光光度计	253
10.4.3 原子吸收分光光度法的定量分析方法	257
10.4.4 原子吸收分光光度法中的干扰及其抑制	257
本章小结	260
思考题	260
习题	260
附录	262
附录1 相对原子质量表	262
附录2 常见化合物式量表	263
附录3 常见的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	264
附录4 常用弱酸及弱碱的离解常数表 (25 °C)	266
附录5 难溶化合物的溶度积常数表 (18~25 °C)	268
附录6 一些配合物的形成常数表 (18~25 °C)	271
附录7 氨羧配位剂类配合物的形成常数 (18~25 °C)	273
附录8 标准电极电位表 (25 °C)	274
附录9 部分氧化还原电对的条件电位表	280
主要参考文献	282



第一章 绪 论

Chapter 1 Introduction

【教学目标】

- (1) 了解分析化学的任务和作用。
- (2) 掌握分析方法的分类。
- (3) 简单了解分析化学的发展历史、现状和未来趋势。
- (4) 熟悉分析工作的基本流程。
- (5) 了解课程的任务和要求。

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学 (analytical chemistry) 是研究物质的分离 (separation)、鉴定 (identification)、测定 (determination) 原理与方法的科学。分析化学的主要任务是进行定性分析以鉴定物质的化学组成 (元素、离子、官能团或化合物), 进行定量分析以测定物质的有关组分的含量, 进行结构分析以确定物质的结构 (化学结构、晶体结构、空间分布) 和存在形态 (价态、配位态、结晶态), 进行动态分析以表征组成、含量、结构、形态、能态的动力学特征及其与物质性质之间的关系等。因此, 通过分析化学可获得物质及其变化的全面信息。研究对象从单质到复杂的混合物和大分子化合物, 从无机物到有机物, 从低分子质量到高分子质量。样品可以是气态、液态和固态。称样质量可由 100 g 以上至毫克以下。1931 年, 威森伯格提出的残渣测定, 只取 $10\ \mu\text{g}$ 样品, 属于超微量分析。所用仪器从试管直到高级仪器 (自动化设备并用电子计算机程序控制、记录和储存)。分析化学以化学基本理论和实验技术为基础, 吸收物理、生物、统计、电子计算机、自动化等方面的知识以充实本身的内容, 从而解决科学、

技术所提出的各种分析问题。

分析化学按其任务可分为定性分析、定量分析和结构分析。在定性分析中，一般是应用化学反应将待测组分转变为具有某些特殊性质和化学反应的外观表现效果（如沉淀的生成和溶解，颜色的形成或改变，气体的生成等），以判断样品中是否含有某种组分，即解决试样中有什么的问题。本书重点讨论定量分析，定性分析和结构分析不作介绍。

分析化学是化学学科的一个重要分支，它不仅对化学各学科（包括无机化学、有机化学、物理化学、胶体化学、高分子化学、结构化学、生物化学等）的发展起着重要作用，而且在医药卫生、工业、农业、国防、资源开发等许多领域中都有着广泛的作用，都需要分析化学的理论、技术并提供必要的数

据。在化学领域里，只要涉及物质及其变化的研究都需要使用分析化学的方法，如质量守恒定律的证实（18世纪中叶）、原子质量的测定（19世纪前半期）、门捷列夫周期律的创建（19世纪后半期）、有机合成、催化机理、溶液理论等的确证。临床医学中用于诊断和治疗的临床检验，预防医学中环境监测、职业中毒检验、营养成分分析等，法医学的法医检验、药学领域的药物成分含量的测定、药物药代动力学及新药的药物分析等。在环境监测、食品、药品分析中，分析化学都是不可缺少的手段。如水中三氮的测定，水中有毒物质的测定（Pb、Hg、HCN等），食品、蔬菜中农药残留量的检测，血液中有毒物质的测定，血液中药物浓度的分析，血液、头发中微量元素的分析等。另外，在以生命科学技术和生物工程为基础的绿色革命中，分析化学在细胞工程、基因工程、发酵工程和蛋白质工程的研究中发挥着重要作用，如确定糖类、蛋白质、DNA、酶以及各种抗原抗体、激素及激素受体的组成、结构、生物活性及免疫功能等。在工业生产中的重要作用主要表现在资源勘探、生产原料、中间体工艺流程的控制、产品质量的检验、三废的处理等方面。在农业方面，分析化学在水土成分调查，化肥、农药及其残留物和农产品质量检验中都具有重要作用。在国防建设中，分析化学在核武器的燃料、武器的结构材料、航天材料及环境污染的预防、监测和治理等研究中都有广泛的应用。在地质勘探、冶金、考古、法医侦破中，也都离不开分析化学。

所以，分析化学常被比喻为生产、科研中的眼睛，它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中起着重要的作用。

1.2 分析方法的分类

当代分析化学研究分为两个范畴，一个是分析的对象，另一个是分析的方法。

法。分析方法可以有不同的分类。

(1) 根据分析任务的不同分为定性分析、定量分析和结构分析。在一般分析工作中,定性分析必先于定量分析,但在实际工作中各种生产原料、辅助材料、产品和副产品大多为已知组分,仅由于产地不同,生产条件不同,各组分的百分含量有差异,在此情况下,就无需进行定性分析,可直接选择定量分析方法测定组分的百分含量。定量分析比定性分析应用更加广泛。

(2) 根据测定对象的不同可分为无机分析和有机分析。无机分析的分析对象是无机物。例如,重量分析法测定硫酸盐含量。有机分析的分析对象是有机物。例如,利用双键对紫外光吸收的特性进行分析。

(3) 根据试样用量不同分为常量、半微量、微量及超微量分析。如表 1-1 所示,这种分类方法完全是人为的,不同的部门或国家,常常对此有不同看法。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方法	试样质量 (mg)	试样体积 (mL)
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

(4) 根据测定原理和使用仪器不同分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法 (chemical analysis) 是以物质的化学反应为基础的分析方法。假设化学反应式为



式中, C 为被测物质; R 为试剂; C_mR_n 为反应生成物。

由 C_mR_n 的质量求被测组分的含量的方法称为重量分析法 (gravimetric analysis)。由试剂的准确浓度及它与待测组分按化学计量关系反应完全的精确容积 (volume) 来计算待测组分含量的方法,称为滴定分析法 (titrimetric analysis) 或容量分析法 (volumetric analysis)。

重量分析法和滴定分析法适用于常量分析。重量分析法准确度高,常用作标准分析法或仲裁分析,有时用它来测定标准物质或检验一种新的分析方法。但操作烦琐,耗时较多,一般较少采用。滴定分析法操作简单、快速,使用的仪器也不多,测定结果的准确度也较高,被广泛应用于例行分析中。

仪器分析法 (instrumental analysis) 是以物质的物理性质和物理化学性质为基础,借用较精密仪器测定被测物质含量的分析方法。因这种分析方法需要专用仪器,所以称为仪器分析法。仪器分析法可分为以下几类:

① 光学分析法。使光与待测成分发生相互作用，从光的发射、吸收、折射、散射、旋转、反射、衍射等性质来进行定量分析的方法。主要有吸光分析法（包括可见光、紫外光和红外光的分光光度法、原子吸收分光光度法、核磁共振光谱法等）、发射光谱法（包括发射光谱法、火焰光度法、荧光分析法等）、旋光分析法、折光分析法、反射分析法、衍射分析法等。

② 电化学分析法。即利用物质的电化学性质进行分析的方法，如电位法、电导法、电解法、极谱法、库仑分析法等。

③ 色谱分析法。即利用物质在两相中吸附、解吸、溶解、分配和亲和作用的不同，进行物质的分离与测定的方法。如气相色谱法（GC）、液相色谱法（LC）、薄层色谱法（TLC）等。

④ 其他分析法。质谱分析法、热分析法等。

仪器分析法的特点是快速、灵敏度高、操作简单，可测量含量很低的杂质（微量）。由于仪器分析法的优点，发展较迅速，化学分析法已较多地被仪器分析法所代替。但有些仪器比较昂贵，又影响了仪器分析法的普遍推广。

尽管如此，化学分析法在现代化学中仍是不可缺少的，化学分析法的准确度是其他方法所不及的。有时在用仪器分析法测定前，试样要经过化学处理，如试样的溶解，干扰物质的分离等，这些都是在化学分析法的基础上进行的。所以，化学分析法是基础，仪器分析法是发展方向。只有学习好化学分析法，将来才能更好地进行仪器分析。本书将重点讨论化学分析法。

(5) 根据分析目的不同分为例行分析和仲裁分析。例行分析是指一般化验室配合生产的日常分析（又称常规分析）。仲裁分析是指不同单位不同人员对某一试样的分析结果有争议时，要求指定单位用指定的方法进行准确的分析，判断原分析结果的可靠性，又称裁判分析。

1.3 分析化学的发展趋势

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，也向分析化学提供了新的理论、方法和手段，使分析化学不断丰富和发展。

分析化学学科的发展经历了三次巨大变革：第一次是随着分析化学基础理论，特别是物理化学的基本概念（如溶液理论）的发展，使分析化学从一种技术演变成为一门科学。第二次变革是由于物理学和电子学的发展，改变了经典的以化学分析为主的局面，使仪器分析获得蓬勃发展。目前，分析化学正处在