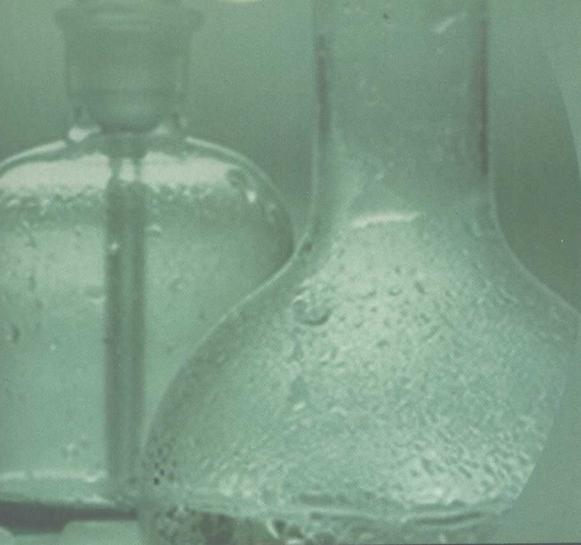




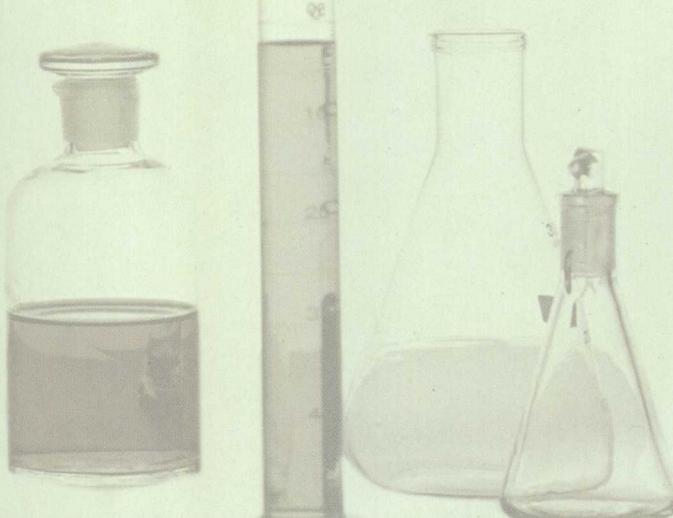
全国高等农林院校“十一五”规划教材



# 分析化学

FENXI HUAXUE

赵国虎 许 辉 主编



 中国农业出版社

全国高等农林院校“十一五”规划教材

# 分 析 化 学

赵国虎 许 辉 主编

中国农业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 / 赵国虎, 许辉主编. —北京: 中国农业出版社, 2008. 1

全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 978 - 7 - 109 - 11998 - 7

I. 分… II. ①赵… ②许… 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 (2007) 第 203341 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)

责任编辑 曾丹霞

---

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月北京第 1 次印刷

---

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 20.75

字数: 361 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)

## 内 容 简 介

本教材包括绪论、定量分析的误差及数据处理、滴定分析法概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量法和沉淀滴定法、吸光光度法、电位分析法、定量分析的分离方法简介以及其他仪器分析方法简介，共11章内容。

本教材在内容选择及顺序安排上，参考了由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21世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》及各编写院校现行的教学大纲。同时考虑了21世纪大学生的知识结构和高等农林院校的特点，适当地强化了样品的预处理及仪器分析的内容，注意了与生物学科的结合，使本教材具有高等农林院校的特色。本教材适合于高等农林院校各专业本科生使用，同时也可作为从事有关分析化学工作的专业人员的参考书。

**主 编** 赵国虎 (甘肃农业大学)  
许 辉 (内蒙古农业大学)  
**副主编** 李生泉 (山西农业大学)  
陈庆榆 (安徽科技学院)  
周玲妹 (河南农业大学)  
**参 编** (按姓氏笔画排序)  
刘惠民 (内蒙古农业大学)  
李国琴 (甘肃农业大学)  
张浩波 (甘肃农业大学)  
娄天军 (河南科技学院)  
谢协忠 (山东农业大学)

# 前 言

本书为全国高等农林院校“十一五”规划系列教材中的“分析化学”课程教材。在编写过程中，参考了由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21世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》，融合了我们的教学体会，充分地征求了各参编兄弟院校的宝贵意见及建议，并参阅了国内外的现有同类教材。本教材适用于高等农林院校各有关专业的教学，也可作为相关专业人士的参考书。

分析化学是高等农林院校各有关专业的一门基础课程。开设此课程的目的在于使学生在学习无机化学的基础上，学习和掌握分析化学的基本原理、基本知识及基本操作技能；培养严谨的科学态度和良好的实验习惯；培养学生分析问题和解决问题的能力，为学习后续课程以及将来从事的专业工作及科研工作打下良好的基础。

通过本课程的学习，使学生掌握水溶液中化学平衡理论及其在分析化学中的应用；树立准确的“量”的概念，正确计算有关问题；掌握滴定分析、重量分析和吸光光度分析法的基本原理和方法，熟悉这些方法在生产实践中的主要应用；了解分析化学测定中各种误差的来源及其规律，学会分析数据处理的基本方法；了解几种简单的仪器分析方法等。

教材中打“\*”的章节，使用教材的院校可根据本课程的总学时及教学要求选讲。

本教材由甘肃农业大学和内蒙古农业大学主编，参加编写的有

甘肃农业大学赵国虎（第1章、第11章）、李国琴（第4章）、张浩波（第2章），内蒙古农业大学许辉（第10章）、刘惠民（第3章），山西农业大学李生泉（第8章），安徽科技学院陈庆榆（第6章），河南农业大学周玲妹（第7章），河南科技学院娄天军（第5章），山东农业大学谢协忠（第8章）等同志。全书由赵国虎教授和许辉教授整理定稿。

在本教材的编写过程中，得到了许多院校领导和教师的关心和帮助，尤其是得到了甘肃农业大学教务处在诸多方面的支持，在此一并致谢。

由于编者的水平有限，尽管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，但错误仍然难免，恳请读者批评指正。

编 者

2007年11月

# 目 录

## 前言

<b>1 绪论</b>	1
<b>基本要求</b>	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.2.1 定性分析、定量分析及结构分析	3
1.2.2 无机分析及有机分析	3
1.2.3 化学分析及仪器分析	3
1.2.4 常量、半微量、微量及超微量分析	5
1.2.5 常规分析、在线分析及仲裁分析	5
1.3 分析化学的发展与趋势	6
1.4 定量分析的一般程序	7
1.4.1 采样	7
1.4.2 样品制备	8
1.4.3 试样分解	8
1.4.4 测定	9
1.4.5 数据处理及结果的表示	9
<b>思考题</b>	9
<b>2 定量分析的误差及数据处理</b>	10
<b>基本要求</b>	10
2.1 误差的种类和来源	10
2.1.1 系统误差	10
2.1.2 偶然误差	11
2.1.3 过失	12
2.2 准确度和精密度	12
2.2.1 准确度和误差	12
2.2.2 精密度和偏差	13

2.2.3 准确度和精密度的关系 .....	16
2.3 提高分析结果准确度的方法 .....	17
2.3.1 检验并消除系统误差 .....	17
2.3.2 减小随机误差 .....	18
2.3.3 减小测量误差 .....	18
2.4 分析数据的统计处理 .....	19
* 2.4.1 置信区间和置信概率 .....	19
2.4.2 可疑值的取舍 .....	21
* 2.4.3 显著性检验 ( $t$ , $F$ 检验) .....	23
2.5 有效数字及运算规则 .....	26
2.5.1 有效数字 .....	26
2.5.2 有效数字的修约规则 .....	27
2.5.3 有效数字的运算规则 .....	28
思考题 .....	29
习题 .....	30
<b>3 滴定分析法概述 .....</b>	<b>32</b>
基本要求 .....	32
3.1 滴定分析的分类及对化学反应的要求 .....	33
3.1.1 滴定分析法的分类 .....	33
3.1.2 滴定分析法对化学反应的要求 .....	33
3.2 滴定分析的方式 .....	33
3.2.1 直接滴定法 .....	33
3.2.2 反滴定法 .....	33
3.2.3 置换滴定法 .....	34
3.2.4 间接滴定法 .....	34
3.3 基准物质和标准溶液 .....	35
3.3.1 基准物质必备条件 .....	35
3.3.2 标准溶液浓度的表示 .....	35
3.3.3 标准溶液的配制 .....	36
3.3.4 标准溶液的标定 .....	36
3.4 滴定分析的计算 .....	37
3.4.1 根据化学计量关系计算——物质的量比规则 .....	37
3.4.2 根据“等物质的量规则”计算 .....	38

## 目 录

---

3.4.3 计算实例 .....	39
思考题 .....	42
习题 .....	42
<b>4 酸碱滴定法 .....</b>	<b>44</b>
<b>    基本要求 .....</b>	<b>44</b>
4.1 水溶液中的酸碱平衡 .....	45
4.1.1 酸碱质子理论 .....	45
4.1.2 酸碱质子理论中的酸碱共轭关系 .....	45
4.1.3 共轭酸碱对的 $K_a$ 与 $K_b$ 的关系 .....	46
4.2 酸度对酸碱存在形式的影响 .....	47
4.2.1 分析浓度、平衡浓度及活度 .....	47
4.2.2 物料平衡、电荷平衡和质子条件 .....	48
4.2.3 一元酸碱和多元酸碱的分布分数、分布图及其应用 .....	51
4.3 酸碱溶液 pH 的计算 .....	55
4.3.1 强酸（强碱）溶液 .....	55
4.3.2 一元弱酸（弱碱）溶液 .....	55
4.3.3 多元弱酸（弱碱）溶液 .....	58
4.3.4 混合酸（碱）溶液 .....	59
4.3.5 两性物质水溶液 .....	60
4.3.6 共轭酸碱对溶液 .....	63
4.4 酸碱指示剂 .....	65
4.4.1 酸碱指示剂的变色原理 .....	65
4.4.2 酸碱指示剂的变色范围 .....	66
4.4.3 影响酸碱指示剂变色范围的因素 .....	67
4.4.4 常用酸碱指示剂 .....	68
4.4.5 混合酸碱指示剂 .....	68
4.5 酸碱滴定曲线与指示剂的选择 .....	70
4.5.1 强酸强碱的滴定 .....	70
4.5.2 强碱滴定一元弱酸 .....	74
4.5.3 强酸滴定一元弱碱 .....	78
4.5.4 多元酸（碱）和混合酸的滴定 .....	79
4.5.5 酸碱滴定中 $\text{CO}_2$ 的影响 .....	83
4.6 酸碱滴定法的应用 .....	84

4.6.1 酸碱标准溶液的配制和标定 .....	84
4.6.2 酸碱滴定法应用实例 .....	86
思考题 .....	93
习题 .....	94
<b>5 配位滴定法 .....</b>	<b>97</b>
<b>基本要求 .....</b>	<b>97</b>
5.1 乙二胺四乙酸 (EDTA) 及其配合物 .....	98
5.1.1 EDTA 配位剂 .....	98
5.1.2 EDTA 金属螯合物的特点 .....	100
5.2 配位平衡 .....	101
5.3 影响配位平衡的主要因素 .....	103
5.3.1 EDTA 的酸效应及酸效应系数 .....	103
5.3.2 金属离子的配位效应及配位效应系数 .....	105
5.3.3 条件稳定常数 .....	106
5.4 配位滴定的基本原理 .....	107
5.4.1 配位滴定曲线 .....	107
5.4.2 影响配位滴定突跃的主要因素 .....	110
5.4.3 准确滴定的条件 .....	111
5.4.4 配位滴定中的酸度控制 (最高和最低酸度的计算) .....	111
5.5 金属指示剂 .....	113
5.5.1 金属指示剂的作用原理 .....	113
5.5.2 金属指示剂应具备的条件 .....	114
5.5.3 常用的金属指示剂 .....	115
5.5.4 金属指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象 .....	117
5.6 提高配位滴定选择性的方法 .....	118
5.6.1 控制溶液酸度 .....	118
5.6.2 掩蔽和解蔽作用 .....	120
5.6.3 采用其他配位剂 .....	122
5.6.4 分离干扰离子 .....	123
5.7 配位滴定法的应用 .....	123
5.7.1 EDTA 标准溶液的配制及标定 .....	123
5.7.2 各种配位滴定方式及其应用 .....	124
思考题 .....	126

## 目 录

习题 .....	127
<b>6 氧化还原滴定法 .....</b>	<b>130</b>
<b>基本要求 .....</b>	<b>130</b>
6.1 氧化还原平衡 .....	130
6.1.1 条件电位 .....	130
6.1.2 氧化还原反应的方向 .....	134
6.1.3 氧化还原反应进行的程度 .....	135
6.1.4 影响氧化还原反应速率的因素 .....	137
6.2 氧化还原滴定法 .....	138
6.2.1 氧化还原滴定曲线 .....	138
6.2.2 影响氧化还原滴定突跃的因素 .....	141
6.2.3 氧化还原滴定法的计算 .....	142
6.3 氧化还原滴定中的指示剂 .....	144
6.3.1 自身指示剂 .....	145
6.3.2 专属指示剂 .....	145
6.3.3 氧化还原指示剂 .....	145
6.4 常用的氧化还原滴定法 .....	148
6.4.1 高锰酸钾法及应用示例 .....	148
6.4.2 重铬酸钾法及应用示例 .....	151
6.4.3 碘量法及应用示例 .....	153
6.4.4 其他氧化还原滴定法 .....	158
6.5 氧化还原滴定法中样品的预处理 .....	159
思考题 .....	159
习题 .....	160
<b>7 重量法和沉淀滴定法 .....</b>	<b>162</b>
<b>基本要求 .....</b>	<b>162</b>
* 7.1 重量法概述 .....	162
7.1.1 重量法的分类 .....	162
7.1.2 重量法对沉淀形式和称量形式的要求 .....	163
* 7.2 沉淀的溶解度及其影响因素 .....	164
7.2.1 沉淀的溶解度 .....	165
7.2.2 影响沉淀溶解度的因素 .....	166

---

* 7.3 沉淀的类型及沉淀的形成过程 .....	169
7.3.1 沉淀的类型 .....	169
7.3.2 沉淀的形成过程 .....	169
* 7.4 影响沉淀纯度的因素 .....	171
7.4.1 共沉淀现象 .....	172
7.4.2 后沉淀现象 .....	173
* 7.5 沉淀条件的选择 .....	174
7.5.1 晶形沉淀的沉淀条件 .....	174
7.5.2 无定形沉淀的沉淀条件 .....	175
7.5.3 均匀沉淀法 .....	175
* 7.6 重量法的应用实例及结果计算 .....	176
7.6.1 重量法的应用实例 .....	176
7.6.2 重量分析结果的计算 .....	177
7.7 沉淀滴定法 .....	179
7.7.1 莫尔法 (Mohr) —— 利用生成有色沉淀指示终点 .....	179
7.7.2 佛尔哈德法 (Volhard) —— 利用生成有色配合物指示终点 .....	182
7.7.3 法扬斯法 (Fajans) —— 利用吸附指示剂指示终点 .....	184
7.8 沉淀滴定法的应用 .....	185
7.8.1 标准溶液的配制和标定 .....	185
7.8.2 沉淀滴定法的应用实例 .....	187
思考题 .....	187
习题 .....	188
<b>8 吸光光度分析法 .....</b>	<b>190</b>
基本要求 .....	190
8.1 吸光光度法 .....	190
8.2 吸光光度法的基本原理 .....	191
8.2.1 光的基本性质和物质对光的选择性吸收 .....	191
8.2.2 溶液的颜色和光的吸收关系 .....	192
8.2.3 光吸收曲线 .....	192
8.2.4 吸收光谱产生的机理 .....	193
8.3 光吸收基本定律——朗伯-比尔定律 .....	195
8.3.1 朗伯-比尔定律 .....	195
8.3.2 吸光系数及摩尔吸光系数 .....	196

## 目 录

8.3.3 偏离比尔定律的因素 .....	198
8.4 吸光光度分析法及仪器 .....	199
8.4.1 目视比色法 .....	199
8.4.2 吸光光度法 .....	200
8.4.3 分光光度计 .....	201
8.5 显色反应及显色条件选择 .....	203
8.5.1 吸光光度法对显色反应的要求 .....	203
8.5.2 影响显色反应的主要因素 .....	204
8.5.3 多元配合物显色体系 .....	206
8.5.4 重要显色剂简介 .....	207
8.6 吸光光度法测量误差及测量条件的选择 .....	209
8.6.1 吸光光度法的测量误差 .....	209
8.6.2 测量条件的选择 .....	211
8.7 吸光光度法的应用 .....	212
8.7.1 示差吸光光度法 .....	212
8.7.2 多组分的分析 .....	213
8.8 其他吸光光度法简介 .....	214
8.8.1 双波长吸光光度法 .....	214
8.8.2 导数吸光光度法 .....	216
思考题 .....	218
习题 .....	218
* 9 电位分析法 .....	221
基本要求 .....	221
9.1 电位分析法的基本原理 .....	221
9.1.1 参比电极 .....	221
9.1.2 指示电极 .....	223
9.1.3 电池电动势的测量 .....	224
9.2 离子选择性电极 .....	225
9.2.1 离子选择性电极的构造及分类 .....	225
9.2.2 离子选择性电极的电极电位 .....	229
9.2.3 离子选择性电极的性能 .....	229
9.3 直接电位法 .....	231
9.3.1 溶液 pH 的测定 .....	231

9.3.2 离子活度(浓度)的测定 .....	233
9.4 电位滴定法 .....	236
9.4.1 基本原理 .....	236
9.4.2 滴定终点的确定 .....	237
9.4.3 电位滴定法的应用 .....	239
思考题 .....	239
习题 .....	240
<b>* 10 定量分析的分离方法简介 .....</b>	<b>242</b>
<b>基本要求 .....</b>	<b>242</b>
10.1 沉淀分离法 .....	242
10.1.1 利用无机沉淀剂进行沉淀分离 .....	243
10.1.2 利用有机沉淀剂进行沉淀分离 .....	245
10.1.3 共沉淀分离与富集微量组分 .....	246
10.2 溶剂萃取分离法 .....	247
10.2.1 萃取分离机理 .....	248
10.2.2 分配系数和分配比 .....	248
10.2.3 萃取效率及分离因数 .....	249
10.2.4 萃取体系的分类和萃取条件 .....	250
10.3 离子交换分离法 .....	253
10.3.1 离子交换树脂的种类 .....	253
10.3.2 离子交换树脂的特性 .....	254
10.3.3 离子交换分离法的操作方法 .....	255
10.3.4 离子交换法应用实例 .....	256
10.4 层析分离法 .....	257
10.4.1 纸层析法 .....	257
10.4.2 薄层层析法 .....	259
10.5 其他分离富集方法 .....	260
10.5.1 固相微萃取分离法 .....	260
10.5.2 超临界流体萃取分离法 .....	260
10.5.3 液膜萃取分离法 .....	260
10.5.4 毛细管电泳分离法 .....	261
10.5.5 微波萃取分离法 .....	261
思考题 .....	261

## 目 录

习题	262
* 11 其他仪器分析方法简介	263
基本要求	263
11.1 原子吸收分光光度法简介	263
11.1.1 概述	263
11.1.2 原子吸收光谱法的优缺点	264
11.1.3 基本原理	265
11.1.4 原子吸收分光光度计	265
11.1.5 定量分析法	268
11.2 色谱分析法	269
11.2.1 概述	269
11.2.2 色谱法的原理	270
11.2.3 色谱定性及定量分析	271
11.2.4 气相色谱法	272
11.2.5 高效液相色谱法	277
11.3 流动注射分析法	281
11.3.1 概述	281
11.3.2 流动注射分析法的优点	282
11.3.3 流动注射分析的基本原理	283
11.3.4 流动注射分析仪器	284
11.3.5 FIA 在农业及林业分析中的应用	284
11.4 毛细管电泳简介	286
11.4.1 毛细管区带电泳	286
11.4.2 毛细管电泳的应用及发展趋势	289
思考题	290
附录	291
附录一 相对原子质量表	291
附录二 常见化合物相对分子质量表	293
附录三 常见弱酸弱碱在水中的离解常数	295
附录四 常见难溶电解质的溶度积	297
附录五 常见配合物的稳定常数	298
附录六 氨羧配位剂类配合物的稳定常数	303

附录七 标准电极电势 (298.15 K) .....	304
附录八 部分氧化还原反应的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 值 .....	309
附录九 常用基准物质的干燥条件和应用 .....	310
附录十 常用缓冲溶液 .....	310
附录十一 常见缓冲溶液的配制方法 .....	311
主要参考文献 .....	312