



教育部高等农林院校理科基础课程
教学指导委员会推荐示范教材

分析化学

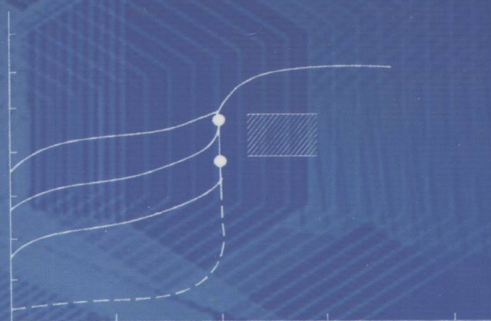
H

● 胡广林 许 辉 主编

Analytical Chemistry

Analytical Chemistry

Analytical Chemistry



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE



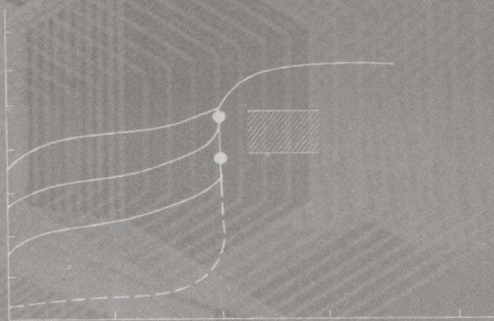
教育部高等农林院校理科基础课程
教学指导委员会推荐示范教材

分析化学

H

● 胡广林 许 辉 主编

Analytical Chemistry
Analytical Chemistry
Analytical Chemistry



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/胡广林,许辉主编. —北京:中国农业大学出版社,2009.12
ISBN 978-7-81117-913-2

I. 分… II. ①胡…②许… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 208858 号

书 名 分析化学

作 者 胡广林 许 辉 主编

策划编辑 魏秀云 董夫才

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

电 话 发行部 010-62731190,2620

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

经 销 新华书店

印 刷 北京鑫丰华彩印有限公司

版 次 2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 20.25 印张 460 千字

定 价 31.00 元

责任编辑 孟 梅

责任校对 陈 莹 王晓凤

邮政编码 100193

读者服务部 010-62732336

出 版 部 010-62733440

e-mail cbsszs @ cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编写委员会

主 编 胡广林 许 辉

副 主 编 王 芬 刘毓琪 吕海涛 徐宝荣 刘金龙 王素利
牛草原

编写人员 (按姓氏拼音排序)

胡广林	李金梅	梁振益	刘金龙	刘毓琪	吕海涛
马传利	牛草原	许 辉	王 芬	王素利	徐宝荣
胥 涛	杨桂霞	印家健			

教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会 推荐示范教材编审指导委员会

主 任 江树人

副主任 杜忠复 程备久

委 员(以姓氏笔画为序)

王来生	王国栋	方炎明	李宝华	张文杰	张良云
杨婉身	吴 坚	陈长水	林家栋	周训芳	周志强
高孟宁	戚大伟	梁保松	曹 阳	焦群英	傅承新

教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会 推荐化学类示范教材编审指导委员会

主 任 周志强

委 员(以姓氏笔画为序)

王 志	王俊儒	兰叶青	叶 非	刘文丛	李 斌
陈长水	杜凤沛	周 杰	庞素娟	赵士铎	贾之慎
廖蓉苏					

出版说明

在教育部高教司农林医药处的关怀指导下,由教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会(以下简称“基础课教指委”)推荐的本科农林类专业数学、物理、化学基础课程系列示范性教材现在与广大师生见面了。这是近些年全国高等农林院校为贯彻落实“质量工程”有关精神,广大一线教师深化改革,积极探索加强基础、注重应用、提高能力、培养高素质本科人才的立项研究成果,是具体体现“基础课教指委”组织编制的相关课程教学基本要求的物化成果。其目的在于引导深化高等农林教育教学改革,推动各农林院校紧密联系教学实际和培养人才需求,创建具有特色的数理化精品课程和精品教材,大力提高教学质量。

课程教学基本要求是高等学校制定相应课程教学计划和教学大纲的基本依据,也是规范教学和检查教学质量的依据,同时还是编写课程教材的依据。“基础课教指委”在教育部高教司农林医药处的统一部署下,经过批准立项,于2007年底开始组织农林院校有关数学、物理、化学基础课程专家成立专题研究组,研究编制农林类专业相关基础课程的教学基本要求,经过多次研讨和广泛征求全国农林院校一线教师意见,于2009年4月完成教学基本要求的编制工作,由“基础课教指委”审定并报教育部农林医药处审批。

为了配合农林类专业数理化基础课程教学基本要求的试行,“基础课教指委”统一规划了名为“教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会推荐示范教材”(以下简称“推荐示范教材”)。“推荐示范教材”由“基础课教指委”统一组织编写出版,不仅确保教材的高质量,同时也使其具有比较鲜明的特色。

一、“推荐示范教材”与教学基本要求并行 教育部专门立项研究制定农林类专业理科基础课程教学基本要求,旨在总结农林类专业理科基础课程教育教学改革经验,规范农林类专业理科基础课程教学工作,全面提高教育教学质量。此次农林类专业数理化基础课程教学基本要求的研制,是迄今为止参与院校和教师最多、研讨最为深入、时间最长的一次教学研讨过程,使教学基本要求的制定具有扎实的基础,使其具有很强的针对性和指导性。通过“推荐示范教材”的使用推动教学基本要求的试行,既体现了“基础课教指委”对推行教学基本要求的决心,又体现了对“推荐示范教材”的重视。

二、规范课程教学与突出农林特色兼备 长期以来各高等农林院校数理化基础课程在教学计划安排和教学内容上存在着较大的趋同性和盲目性,课程定位不准,教学不够规范,必须科学地制定课程教学基本要求。同时由于农林学科的特点和专业培养目标、培养规格的不同,对相关数理化基础课程要求必须突出农林类专业特色。这次编制的相关课程教学基本要求最大限度地体现了各校在此方面的探索成果,“推荐示范教材”比较充分反映了农林类专业教学改革的新成果。

三、教材内容拓展与考研统一要求接轨 2008年教育部实行了农学门类硕士研究生统一入学考试制度。这一制度的实行,促使农林类专业理科基础课程教学要求作必要的调整。“推荐示范教材”充分考虑了这一点,各门相关课程教材在内容上和深度上都密切配合这一考试制度的实行。

四、多种辅助教材与课程基本教材相配 为便于导教导学导考,我们以提供整体解决方案的模式,不仅提供课程主教材,还将逐步提供教学辅导书和教学课件等辅助教材,以丰富的教学资源充分满足教师和学生的需求,提高教学效果。

乘着即将编制国家级“十二五”规划教材建设项目之机,“基础课教指委”计划将“推荐示范教材”整体运行,以教材的高质量和新型高效的运行模式,力推本套教材列入“十二五”国家级规划教材项目。

“推荐示范教材”的编写和出版是一种尝试,赢得了许多院校和老师的参与和支持。在此,我们衷心地感谢积极参与的广大教师,同时真诚地希望有更多的读者参与到“推荐示范教材”的进一步建设中,为推进农林类专业理科基础课程教学改革,培养适应经济社会发展需要的基础扎实、能力强、素质高的专门人才做出更大贡献。

中国农业大学出版社

2009年8月

内 容 简 介

本书为教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会组织编写的理科基础课程示范教材,是根据教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会制定的普通高等农林院校非化学专业化学教学基本要求编写的。

全书共 14 章,包括绪论、定量分析的一般过程、误差与分析数据的处理、滴定分析、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、电势分析法、吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法以及分析化学中的分离与富集方法。为便于教师开展多媒体教学,本教材还提供配套的《分析化学课件》。

本书是一本近化类专业通用型的化学基础课程教材,可供植物生产类、动物生产类、草业科学类、森林资源类、环境生态类、动物医学类、水产类以及生命科学、环境科学、食品科学、资源与环境科学、制药工程、林产化工等专业使用。

前言

在自然科学领域,分析化学恐怕是在最近几十年内经历了最大拓宽的一门学科。当然分析化学也是农林院校各相关专业的一门十分重要的化学基础课程。一本适用专业面较宽的通用型分析化学教材,是当前高等农林院校教学改革的重要内容。本书属于教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会组织的基础课程系列示范教材之一,是根据教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会制定的普通高等农林院校非化学专业“化学教学基本内容”编写的,适用于动物生产类、植物生产类、草业科学类、森林资源类、环境生态类、动物医学类、水产类、生命科学、环境科学、食品科学、资源与环境科学、制药工程、林产化工等专业。

本书内容包括两个层次:基本层次、较高层次。其中,化学定量分析、取样及试样处理、分析数据处理属于基本层次;仪器分析中吸光光度法属于基本层次,而电势分析法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法属于较高层次。各校可根据专业需要及实际授课学时数,按不同层次开设本课程。对与化学更加密切相关的专业,如生命科学、环境科学、食品科学、资源与环境科学、制药工程、林产化工等,建议按较高层次开设本课程;对农林院校的其他专业(不包括人文、经管、社科等专业),建议按基本层次开设本课程。

本书编写从注重基础知识和基本技能,培养学生科学品质和潜在发展能力的指导思想出发,结合分析化学学科发展的趋势、参考国内外先进教材和编者的教学经验,考虑了以下诸方面,与同类教材相比形成了一定特色。

(1)注重化学分析与仪器分析的联系 本书涵盖了化学分析和仪器分析的基础内容。为了强调两者的联系,对通用知识“定量分析的一般过程”、“误差与分析数据的处理”、“分析化学中的分离与富集方法”各专设一章。这样,有利于学生从整体上把握分析化学的概貌。

(2)精简化学分析的内容,加强基础仪器分析的内容 如在化学分析中,略去重量分析法,扼要介绍了四大滴定分析法。考虑到仪器分析是分析化学发展的主流和趋势,基础仪器分析内容所占比重有所提高。鉴于高效液相色谱法应用的广泛性,并已成为常规分析手段,本书单独设为一章。

(3)突出分析化学中的质量保证 错误的分析数据比分析数据的缺失更糟糕,因为会造成工农业生产、科学研究等方面无法弥补的损失。因此,分析化学中的质量保证相关内容应予以必要的重视,有必要从学生接触分析化学之初就培养分析数据的质量意识。为此,在“误差与分析数据的处理”中简介了分析化学中的质量保证体系和质量控制图。在各类分析方法有关章节中强调了误差的来源和减免、干扰及其消除等相关问题。

(4)重视理论应用 本书以方法原理、仪器细节及对实际应用的简略描述适当结合的方

式传授分析化学知识,其最终目标是为了学生能用分析化学思想去解决问题。因此对各类分析方法编选了典型应用实例,有利于学生理论知识的巩固,有益于训练学生理论联系实际的能力。

(5)教材的易教易学性 编写中力求语言精练、叙述准确,各章编写体例统一。同时编写了配套的分析化学电子教案(PowerPoint),将与教材同步出版发行。配套的《分析化学习题解答》编写工作在进行中。这些措施与努力,有助于提高教学效率和质量。

(6)本教材特别适用于与化学关系密切的,如生命科学、环境科学、食品科学与工程、动物营养学、土壤科学、制药工程、林产化工等专业开设较高层次化学课程使用。

本书各章编写人员如下:海南大学胡广林编写第1章,附录;内蒙古农业大学许辉编写第2章;沈阳农业大学王芬编写第3章;东北林业大学刘毓琪编写第4章;东北农业大学徐宝荣编写第5章;内蒙古农业大学李金梅编写第6章;吉林农业大学杨桂霞编写第7章;河南农业大学牛草原编写第8章;山西农业大学刘金龙编写第9章;海南大学胥涛编写第10章;青岛农业大学吕海涛、马传利编写第11章;海南大学梁振益编写第12章;河北北方学院王素利编写第13章;四川农业大学印家健编写第14章;本书由胡广林教授和许辉教授担任主编。主编对全书进行组织、审阅、修改,最后通读和审定。

本书编写、出版过程中,得到全国高等农林院校理科基础课程示范教材编写委员会、参编学校各级领导、中国农业出版社的指导和支持,在此一并致以衷心的感谢。

限于编者的水平和经验,书中不尽完善和错漏之处,恳请读者和同行专家批评指正。

编者
2009年10月

C 目录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务与作用	1
1.2 分析化学方法的分类与选择	1
1.3 分析化学发展简况和发展趋势	3
本章小结	4
思考题	4
第 2 章 定量分析的一般过程	5
2.1 试样的采取和制备	5
2.2 试样的分解	8
2.3 测定方法的选择	10
2.4 分析结果的计算及数据评价	11
本章小结	12
思考题	12
习题	13
第 3 章 误差与分析数据的处理	14
3.1 定量分析中的误差	14
3.2 分析结果的数据处理	24
3.3 有效数字及其计算规则	29
3.4 分析化学中的质量保证与质量控制	32
本章小结	35
思考题	35
习题	36
第 4 章 滴定分析	38
4.1 滴定分析概述	38
4.2 标准溶液	41
4.3 滴定分析的计算	44
4.4 滴定分析的误差	49
本章小结	50
思考题	51
习题	51

第 5 章 酸碱滴定法	54
5.1 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线	54
5.2 酸碱溶液 pH 的计算	58
5.3 酸碱指示剂	61
5.4 一元酸碱滴定曲线和指示剂的选择	65
5.5 多元酸(碱)与混合酸(碱)滴定	71
5.6 CO ₂ 对酸碱滴定的影响	74
5.7 酸碱滴定法的应用	75
本章小结	79
思考题	79
习题	80
第 6 章 配位滴定法	82
6.1 概述	82
6.2 乙二胺四乙酸及其配合物	83
6.3 配位平衡	87
6.4 外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	89
6.5 配位滴定法的基本原理	92
6.6 金属指示剂	98
6.7 提高配位滴定选择性的途径	103
6.8 配位滴定法的应用	106
本章小结	109
思考题	110
习题	110
第 7 章 氧化还原滴定法	112
7.1 氧化还原平衡	112
7.2 氧化还原反应的速率与影响因素	115
7.3 氧化还原滴定原理	116
7.4 常用氧化还原滴定法	120
本章小结	125
思考题	125
习题	125
第 8 章 沉淀滴定法	127
8.1 莫尔法	127
8.2 佛尔哈德法	131
8.3 法扬司法	132
本章小结	133
思考题与习题	133

第 9 章	电势分析法	135
9.1	电势分析法概述	135
9.2	电极的分类	136
9.3	直接电势法	145
9.4	电势滴定法	153
	本章小结	156
	思考题	157
	习题	158
第 10 章	吸光光度法	159
10.1	吸光光度法的基本原理	159
10.2	吸光光度法的基本定律——朗伯-比尔定律	161
10.3	分光光度计及其基本部件	165
10.4	显色反应与显色条件的选择	169
10.5	吸光度测量条件的选择	174
10.6	吸光光度法的应用	176
	本章小结	181
	思考题	182
	习题	182
第 11 章	原子吸收光谱法	186
11.1	概述	186
11.2	原子吸收光谱法的定量依据	187
11.3	灵敏度、检测限和测定条件的选择	191
11.4	原子吸收光谱仪	193
11.5	定量分析方法	198
11.6	原子吸收光谱法中的干扰及其抑制	199
11.7	应用示例	201
	本章小结	202
	思考题	203
	习题	203
第 12 章	气相色谱法	205
12.1	概述	205
12.2	固定相	210
12.3	气相色谱分析基础理论	211
12.4	气相色谱分离操作条件的选择	217
12.5	气相色谱检测器	220
12.6	气相色谱定性定量方法及应用示例	226
12.7	毛细管柱气相色谱法简介	232
12.8	气相色谱分析方法建立的一般步骤	235

本章小结	235
思考题	236
习题	236
第 13 章 高效液相色谱法	237
13.1 概述	237
13.2 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素	239
13.3 高效液相色谱法的主要类型	241
13.4 高效液相色谱仪	248
13.5 应用与示例	255
本章小结	259
思考题	260
习题	260
第 14 章 分析化学中的分离与富集方法	262
14.1 沉淀分离法	263
14.2 溶剂萃取分离法	266
14.3 层析法	271
14.4 离子交换分离法	274
14.5 现代分离方法简介	280
本章小结	284
思考题	285
习题	285
附录	288
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	288
附录二 常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	290
附录三 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	291
附录四 标准电极电势(298.15K)	292
附录五 条件电极电位	295
附录六 难溶化合物的溶度积常数	297
附录七 国际相对原子质量表(2005)	299
附录八 一些化合物的相对分子质量	300
参考文献	303

教学目标

- 理解分析化学的任务,了解分析化学的作用。
- 掌握分析化学方法的分类及其依据,了解分析方法选择的一般原则。
- 了解分析化学的发展简况及发展趋势。

1.1 分析化学的任务与作用

分析化学(analytical chemistry)是人们获得物质化学组成和结构信息的一门科学,其任务主要是鉴定物质的化学组成、测定物质有关成分的含量及化学结构。随着科学技术的发展,分析化学的研究内容不断丰富,它与物理学、数学、统计学、电子、计算机、信息、机械、资源、材料、生物医学、药学、农学、环境科学、天文学、宇宙科学等多学科相互交叉和渗透。分析化学已超越化学领域,成为一门以多学科为基础的综合性科学,又被称为分析科学。

分析化学在化学学科本身的发展上,以及相当广泛的学科门类的研究领域中都起着重要作用,在国民经济发展、国防建设、医药卫生、科学技术进步和资源开发利用等方面的作用是举足轻重的,不仅是科学技术的“眼睛”,用于发现生产和科研中的问题,而且参与实际问题的解决。

据统计,在已经颁布的所有诺贝尔物理、化学奖中,有 1/4 的项目和分析化学直接相关。20 世纪末“人类基因测序”被认为是一项可与人类登月相比的伟大工程,当该工程面临进展缓慢的困难时,是分析化学家对毛细管电泳测序方法的重大革新,使得这项工程提前完成,从而揭开了后基因时代的序幕。农产品质量检测,农业用水及土壤分析;工业生产中工艺条件的选择、生产过程的质量控制及产品质量评价;环境污染监测与治理;临床诊断、病理研究与药物筛选;药品与食品安全工程;毒物和毒品分析;月面物质分析及深空探测……所有这些方面都离不开分析化学。

1.2 分析化学方法的分类与选择

依据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量及分析要求等,可对分析化学方法进行大

致分类。

1.2.1 定性分析、定量分析与结构分析

依据分析任务分类,分析方法可分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structure analysis)。定性分析的任务是鉴定试样的元素、原子团、功能基或化合物的组成;定量分析的任务是测定试样中有关组分的含量;结构分析的任务是研究物质分子、晶体结构或综合形态。

在试样成分明确时,可以直接进行定量分析。否则,需先进行定性分析,而后进行定量分析。对于新发现的化合物,需首先进行结构分析,以确定分子结构。对于复杂体系则需先分离,而后进行定性分析及定量分析。

1.2.2 无机分析与有机分析

依据分析对象分类,分析方法可分为无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)。无机分析的对象是无机物质,在无机分析中,要求鉴定试样的化学组成及各组分的含量,分属于无机定性分析及无机定量分析。有机分析的对象是有机物质,不仅需要鉴定元素的组成,还要进行官能团分析及结构分析。两者分析对象不同,对分析的要求和使用的方法多有不同。针对不同的分析对象,还可以进一步分类,如冶金分析、地质分析、环境分析、药物分析、材料分析和生物分析等。

1.2.3 化学分析与仪器分析

依据测定原理分类,分析方法可分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)。化学分析和仪器分析是分析化学的两大分支,两者互为补充;化学分析是分析化学的基础,仪器分析是分析化学的发展方向,其应用十分广泛。

化学分析是以化学反应及其计量关系为基础的分析方法,分为重量分析(gravimetry)(称重分析)法和滴定分析(titrimetry)(容量分析)法。重量分析法的准确度很高,至今还是—些组分测定的标准方法,但其操作繁琐,分析速度较慢。滴定分析法臻于成熟,操作简便、快速,条件易于控制,测定结果的准确度高(在一般情况下相对误差为 $\pm 0.2\%$),是重要的例行分析手段之一。化学分析法仪器简单,结果准确,适合于常量分析,被称为经典分析法。

以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法。仪器分析法大多具有灵敏度高、选择性强、试样用量少、简便快速等优点,最适合生产过程中的控制分析,尤其对含量很低的组分,更加需要选用仪器分析法。根据其原理,仪器分析法又可分为电化学分析、光谱分析、质谱分析、色谱分析等。

1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析

依据试样用量的多少,分析方法可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析(表1-1)。在化学分析中,一般采用常量或半微量分析方法。进行微量分析及超微量分析时,一般需采用仪器分析方法。



表 1-1 各种分析方法的取样量

分析方法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析(meso)	>100	>10
半微量分析(semimicro)	10~100	1~10
微量分析(micro)	0.1~10	0.01~1
超微量分析(ultramicro)	<0.1	<0.01

根据试样中被测组分的含量,又可粗略分为常量组分(major, >1%)分析、微量组分(micro, 0.01%~1%)分析及痕量组分(trace, <0.01%)分析。值得注意的是,微量组分分析不一定是微量分析。例如,金矿中金的含量是 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 级(t 为吨),称样量往往达 50~200 g。

对痕量组分含量的表示有时还常用法定计量单位 ppm、ppb 和 ppt, ppm(parts per million)为 10^{-6} m/m 或 V/V , ppb(parts per billion)为 10^{-9} m/m 或 V/V , ppt(parts per trillion)为 10^{-12} m/m 或 V/V 。

1.2.5 例行分析和仲裁分析

依据分析要求分类,分析方法可分为例行分析(routine analysis)和仲裁分析(arbitral analysis)。一般分析实验室对日常生产、临床、环保等进行的常规分析称为例行分析。当对分析结果有争议时,为了判断原分析结果的可靠性,请权威分析部门用指定的方法进行准确的分析称为仲裁分析(裁判分析)。

1.2.6 分析方法的选择

当分析任务明确之后,需要选择恰当的方法来实现。分析方法的选择,需结合各种方法的检出限、灵敏度、选择性、准确度,以及分析速度来进行,有赖于对各类分析方法基础知识(原理、优缺点、适用范围等)的理解、掌握及平时经验的积累。选择分析方法时,通常应综合考虑以下诸方面,以便设计合理的分析程序,圆满完成分析任务。

- (1) 现有仪器设备条件,分析人员的理论水平、实验技能和经验。
- (2) 测定的具体要求(如对结果准确度、完成测定的时间、是否选用标准方法,测定成本等方面的要求),试样、待测组分性质,试样量的大小与待测组分含量范围。
- (3) 在了解试样基体大致组成和复杂性程度的基础上,进一步考虑共存组分对测定的干扰影响。
- (4) 拟定合适的分离富集方法,以改善分析方法的灵敏度、提高分析方法的选择性。
- (5) 考虑保障分析方法准确可靠性的对策。

1.3 分析化学发展简况和发展趋势

分析化学有着悠久的历史,其萌芽和起源可以追溯到古代炼金术。在科学史上,分析化学曾是研究化学的开路先锋,它对元素的发现、相对原子质量的测定、定比定律、倍比定律等化学基本定律的确立曾做出重要贡献。

一般认为,分析化学经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在 20 世纪初,由于物理