



全国高等农林院校“十一五”规划教材

分析化学

王 芬 孙太凡 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

王 芬 孙太凡 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 / 王芬, 孙太凡主编. —北京: 中国农业出版社, 2006. 6

全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 7-109-10850-3

I. 分... II. ①王...②孙... 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 (2006) 第 037990 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)

出版人: 傅玉祥

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

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 19

字数: 336 千字

定价: 25.00 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 王 芬 (沈阳农业大学)
孙太凡 (黑龙江八一农垦大学)

副主编 王艳芳 (沈阳农业大学)
徐宝荣 (东北农业大学)
夏远亮 (黑龙江八一农垦大学)

参 编 王 旭 (沈阳农业大学)
王新一 (沈阳农业大学)
申凤善 (延边大学)
梁大栋 (吉林农业大学)

主 审 康立娟 (吉林农业大学)

前 言

本书为全国高等农林院校“十一五”规划教材。为适应 21 世纪高等农林院校教学改革的需要,根据“高等农林院校面向 21 世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲”,结合多年来的教材编写实践,并吸取了近年来国内外分析化学教材的许多优点,我们组织编写了这本《分析化学》教材。本教材可作为高等农林院校非化学专业本科生的使用教材,也可作为从事与分析化学相关专业人员的参考书。编者力求体现教材的科学性、先进性与实用性,在内容的选择及编排上具有如下特色:

(1) 重点突出。根据农林院校本科生的培养目标和分析化学教学基本要求,考虑到农林院校分析化学学时较少,国家扩大招生和部分省市实行大综合考试后,学生的化学基础知识薄弱,在教材体系上不过多地追求学科体系的完整性,简化理论要求,力求少而精,简明扼要。

(2) 重视“量”的概念和使用。定量分析计算是分析化学的重要内容之一。本教材在标准溶液的配制与标定、待测组分含量的计算中,使用“等物质的量规则”,并把基本单元引用到计算中,使计算简单实用。同时适当降低了计算的难度和复杂性,这在农业院校同类教材中是一种创新。

(3) 与农林领域结合紧密。教材在内容的安排上,注意强化基础理论、基本知识的应用,紧密结合农林教学、科研和生产实践,增加各种分析方法在农林领域的应用,强化分析化学的实用性,增强了知识的可应用性。

(4) 结合环境、食品、生物、农药、畜牧等农林领域的实际情况,适当反映分析化学的新发展和新成就等前沿性内容,以加强教材的科学性和先进性。为后继课打基础,为专业课服务,突出农业院校基础课教材的特色。

(5) 本教材语言简练、概念准确、深入浅出、便于阅读。并与普通化学教材使用的有关物理量的符号、单位相衔接,尽量统一于国际单位制(SI)和我国的法定计量单位及量和单位的国家标准 GB 3102—86 的规定。

(6) 每章开篇前有“教学目标”,章后设置“思考题”和“习题”,使学生学习时目标明确,大致内容清楚,便于预习与复习。书末有附录、主要参考文献。

参加本教材编写工作的教师均是长期从事分析化学教学和科研工作的人员,具有丰富的教学经验和较高的学术水平。参加本书编写的学校有沈阳农业大学、黑龙江八一农垦大学、东北农业大学、延边大学、吉林农业大学。全书由主编修改统稿。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏欠妥之处,恳请同行专家和读者批评指正,以期再版时订正。

编 者

2006 年 3 月

目 录

前言

绪论	1
一、分析化学的任务和作用	1
二、分析方法的分类	2
三、分析化学的发展趋势	4
第一章 定量分析的一般步骤	6
一、样品的采取和调制	6
二、试样的分解处理	11
三、分析方法的选择原则	16
思考题	18
习题	18
第二章 定量分析的误差及数据处理	19
一、定量分析误差	19
二、准确度和精密度	21
三、分析数据的处理	27
四、有效数字及其运算规则	33
思考题	36
习题	36
第三章 滴定分析法概论	38
一、方法概述	38
二、滴定分析中的标准溶液	41
三、滴定分析计算	47
四、滴定分析误差	55
思考题	57
习题	58
第四章 酸碱滴定法	61
一、酸碱平衡	61
二、酸碱溶液中酸碱度的计算	64

三、酸碱指示剂	70
四、酸碱滴定法的基本原理	75
五、酸碱滴定法的应用	87
思考题	91
习题	92
第五章 氧化还原滴定法	94
一、氧化还原反应基本知识	94
二、氧化还原滴定法基本原理	99
三、氧化还原滴定中的指示剂	103
四、常用的氧化还原滴定法及其应用	105
思考题	113
习题	114
第六章 配位滴定法	116
一、方法概述	116
二、EDTA 及其金属配合物	117
三、影响 EDTA 配合物稳定性的因素	119
四、金属指示剂	122
五、配位滴定法的基本原理	126
六、提高配位滴定选择性的方法	133
七、配位滴定法的应用	137
思考题	139
习题	140
第七章 沉淀滴定法	142
一、银量法的分类	142
二、银量法的应用	148
思考题	149
习题	149
第八章 重量分析法	151
一、方法概述	151
二、沉淀的溶解度及其影响因素	153
三、沉淀的形成和沉淀的纯度	158
四、沉淀条件的选择	161
五、沉淀析出后的处理	163
六、重量分析计算	165

思考题	166
习题.....	166
第九章 吸光光度法	168
一、方法概述	168
二、吸光光度法的基本原理	169
三、显色反应及其条件的选择	173
四、吸光光度法及其仪器	175
五、测量条件的选择和测量误差	181
六、吸光光度法的应用	184
思考题	190
习题.....	191
第十章 电势分析法	193
一、方法概述	193
二、电势分析法的基本原理	194
三、离子选择性电极	197
四、直接电势法	203
五、电势滴定法	207
思考题	211
习题.....	212
第十一章 定量分析中常用的分离方法	214
一、沉淀分离法	215
二、萃取分离法	221
三、色谱分离法	229
四、离子交换分离法	235
五、气浮分离法	243
六、新的分离和富集方法简介	245
思考题	254
习题.....	255
第十二章 几种仪器分析方法简介	257
一、火焰光度法	257
二、原子吸收光谱法	261
三、气相色谱法	268
思考题	278

附录	279
附录 1 弱酸在水中的离解常数 (25℃)	279
附录 2 弱碱在水中的离解常数 (25℃)	280
附录 3 难溶化合物的溶度积 (18~25℃)	281
附录 4 酸性溶液中的标准电极电势 (18~25℃)	282
附录 5 碱性溶液中的标准电极电势 (18~25℃)	283
附录 6 条件电极电势	284
附录 7 一些化合物的摩尔质量	285
附录 8 相对原子质量	287
附录 9 汉英对照常用分析化学术语	287
主要参考文献	291

绪 论

一、分析化学的任务和作用

分析化学的研究对象是物质的化学组成和结构，它所要解答的问题是物质中含有哪些组分，这些组分在物质中是以怎样形式存在的，以及各组分的相对含量是多少。显然，要解决这些问题，不仅要研究物质的分析方法，还要研究有关的理论，因此，分析化学是研究物质化学组成和结构的分析方法及有关理论的一门科学。分析化学的理论、方法、仪器和技术的飞跃发展，使分析化学正发展成为一门与数学、物理学、生物学、计算科学相结合的多学科性的综合性科学。

分析化学分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质含有哪些组分（元素、离子、基团或化合物）；定量分析的任务是测定各组分的相对含量。如果对物质的组成一无所知，就无法进行定量测定。因为定量分析方法的选择和分析方案的拟订，离不开对物质组成的了解。因此，在定量分析之前，应先做定性分析，然后再进行定量分析。这就是我们通常所说的“先定性后定量”。当然对已知组分的试样，就没有必要进行定性分析了，可直接选择合适的定量分析方法测定组分的含量。

分析化学是一门工具科学，分析化学中建立的多种分析方法，可以帮助人们扩大和加深对自然界的认识，在工农业生产和科学研究中有着重要的应用。如土壤肥力的测定、灌溉用水水质的化验、作物植株营养的诊断、农畜产品的品质鉴定、农药残留量的分析，以及土壤改良、新品种的培育、饲料添加剂的分析，复合化肥、生物农药、生态农业等问题都需要以分析化学为研究手段，去加以分析测试和研究解决。在工业生产方面，对于矿山的开发、资源的勘探、工业原料的选择、工艺流程的控制、产品的检验、新产品的试制以及三废（废水、废气、废渣）的处理和利用等都要靠分析化学提供数据进行分析。在科学研究方面，分析化学已渗透到许多学科领域，如生物学、医药学、天文学、地质学、矿物学、海洋学、国防科学、材料科学、环境化学以及考古学等，任何研究课题，都要以分析化学为研究手段，去加以处理和解决。因此分析化学有工农业生产的“眼睛”，科学研究的“参谋”之称。它在工农业生产和科学技术现代化的进

程中, 不仅影响着人们的物质生活文明和社会财富的创造, 还影响着有关人类生存环境的改善与治理, 资源的利用和能源的开发等重大社会问题。所以分析化学已成为在一定程度上衡量一个国家的科学技术水平的标志之一。

分析化学是高等农林院校中一门重要的基础课, 更是一门以实践为主的工具课。通过本课程的学习, 使学生获得化学分析的基本原理、基本方法和基本技能, 掌握各种分析方法在农业生产和日常生活中的应用, 为进一步学习专业课或专业基础课和今后从事农业生产及科学研究工作打下必要的基础。

分析化学是一门实践性很强的学科。作为一门课程, 它的实验部分占有很大的比重, 学习分析化学的大部分时间要在实验室里度过。学习者除需掌握各种基本原理和操作技能, 还应着力培养观察、思考、推理、判断、表达及应变能力, 所以, 学习分析化学必须在理论联系实践的基础上加强基本操作的训练, 自觉地养成科学的工作态度、良好的工作习惯。在学习过程中不能只重视理论而忽视实验, 否则是学不好分析化学的。

二、分析方法的分类

分析化学应用的领域非常广泛, 所研究的内容十分丰富, 所以采用的分析方法也多种多样, 其分析方法的分类也不尽一致, 根据分析任务、分析对象、分析方法、测定原理和具体要求的不同, 分析方法可分为许多种类。

1. 结构分析、定性分析、定量分析 结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构; 定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的; 定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。

2. 无机分析、有机分析 根据分析对象的不同, 分析化学可以分为无机分析和有机分析。前者的分析对象是无机物, 后者的分析对象是有机物。虽然两者在分析原理上大体相同, 但分析对象不同也必然带来一些要求上的差异和分析手段上的不同。无机物所含的元素种类繁多, 要求分析的结果以某些元素、离子、化合物是否存在, 以及相对的含量多少来表示。有时也要做晶体结构测定。而有机分析中, 情况就不大一样, 因为组成有机物的元素虽为数不多, 但结构却很复杂, 所以不仅要求鉴定组成元素, 更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

3. 常量、半微量、微量、超微量分析 根据试样的用量及操作方法不同, 可分为常量、半微量、微量和超微量分析, 如表 0-1 所示。

注意, 这种分类方法不是绝对的。在无机定性化学分析中, 一般采用半微量操作法, 而在经典定量化学分析中, 一般采用常量操作法。

表 0-1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积/mL
常量分析	$>0.1\text{g}$	>10
半微量分析	$0.01\sim 0.1\text{g}$	$1\sim 10$
微量分析	$0.1\sim 10\text{mg}$	$0.01\sim 1$
超微量分析	$<0.1\text{mg}$	<0.01

必须指出, 常量、半微量、微量分析并不表示被测组分的相对含量。不要把根据被测组分的含量而区分的常量成分 ($>1\%$) 分析、微量成分 ($0.01\%\sim 1\%$) 分析和痕量成分 ($\leq 0.01\%$) 分析混为一谈。

4. 化学分析和仪器分析 根据测定原理及方法的不同, 分析方法还可分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法 以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。在定性分析中, 组分的分离和鉴定是通过组分在化学反应中生成沉淀、气体或有色物质而进行的。在定量分析中, 主要有重量分析、滴定分析等方法。这些方法历史悠久, 是分析化学的基础。所以又称为经典化学分析法。经典化学分析法准确度比较高, 适用于高含量及中等含量的测定, 即待测组分的含量一般在 1% 以上。该分析方法所用的仪器简单, 应用范围也较广, 是重要的例行测试手段之一。但对于样品中低含量组分或微量试样的分析就不能满足要求了, 应选取另一种分析方法。

仪器分析法 仪器分析法是根据被测物质的某些物理性质或物理化学性质为基础, 并用特殊仪器进行分析, 故一般称为仪器分析法。比较常用的仪器分析法可分为以下四类。

(1) **光学分析法** 这是基于物质对光 (电磁波) 的选择吸收或发射所建立的一类分析方法。如可见-紫外分光光度法、红外光谱法、原子发射与原子吸收光谱法、荧光光谱法和核磁共振波谱法等。

(2) **电化学分析法** 这是依据物质的电化学性质所建立的一类分析法。如电势分析法、电解分析法、电导分析法、库仑分析法和极谱分析法等。

(3) **色谱分析法** 这是利用物质的吸附与溶解性能的差别通过反复分配使不同组分达到分离的一类分析方法。主要有气相色谱、液相色谱分析法等。这类方法同时具有分离与分析能力, 适用于混合组成的分析。

(4) **质谱分析法** 它是根据不同质/荷比的带电粒子在磁场中的运动轨迹不同, 达到对不同质荷比粒子的分离与鉴定的一类分析方法。

仪器分析法的优点是分析速度快、检测灵敏度高、提供信息量大, 适用于微量组分的测定、分子结构分析、过程控制分析与原位分析等, 应用十分广

泛。仪器分析已经成为分析化学的主体，也是分析化学的发展方向。

随着科学技术的进步，各种新的仪器分析方法还在不断出现，在农业及其他行业中已大量使用。但有的仪器价格较高，平时的维修比较困难；一般来说，越是复杂、精密的仪器，维护要求（如恒温、恒湿、防震）也越高。此外，在进行仪器分析之前，需要用化学方法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）；在建立测定方法过程中，要把未知物的分析结果和已知的标准做比较，而该标准则常需要用化学法测定，所以，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，共同构成分析科学。因此，分析化学作为一门基础课，还要由化学分析学起，并以化学分析作为本课程的主要学习内容。

三、分析化学的发展趋势

当前分析化学在生物、环境、食品、农药等各个领域均已获得了广泛的应用。更加引人注目的是分析化学中的新技术、新方法在工农业生产和高新科技中的应用日益普遍，应用范围涉及各领域的发展前沿，这为分析化学教学提供了新的内容。未来的分析化学发展趋势是：

1. 智能自动性 主要体现在计算机的应用和化学计量学的发展以及自动分析、遥测分析方面。计算机在分析数据处理、实验条件优化、数字模拟、图形解析、理论研究以及生物环境测控与管理中都起着非常重要的作用。

2. 功能联用性 主要体现在不同分析方法的联用，充分发挥各种方法的优势，使分析手段功能更为强大。例如将具有很高分离能力的气相色谱法与具有很强鉴定能力的质谱法、红外光谱法、核磁共振法联用，可以迅速地分析复杂试样。

3. 灵敏精确性 计算机技术的应用，大大提高了仪器分析的灵敏度和准确度，如激光微探针质谱法对采购化合物的检出限为 $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ g}$ ，对某些金属的检出限可达 $10^{-19} \sim 10^{-20} \text{ g}$ ，且能分析生物大分子和高聚物；电子探针分析所用试液体积可低至 10^{-12} mL ，高含量的相对误差值已达到 0.01% 以下。

4. 微观无损性 主要体现在表面分析与微区分析等方面。如电子探针 X 射线微量分析法，可分析半径和深度为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的微区，其相对检出限为 0.1%~0.01%。

5. 学科渗透性 化学、物理、数学、电子学、计算机科学、生命科学等各学科的互相渗透、互相融合，使分析化学逐渐成为一门以一切可能的方法和技术，以一切可以利用的物质属性，对一切可以测定的化学组分及其形

态、结构、分布、反应历程进行测量及表征的综合性学科——分析学或分析科学。

随着现代科学和生产的发展，分析化学必将得到更加迅速的发展，广泛应用和服务于各个科学领域，必将更加有力地推动科学和生产的进步。

第一章 定量分析的一般步骤

【教学目标】

1. 了解试样的采取和调制方法。
2. 掌握试样的分解处理办法。
3. 了解分析方法的选择办法。

根据实际试样的多样性及其组分的复杂性，试样分析的一般程序是：采样和调制、定性检验、试样分解、干扰组分的分离、定量测定和计算分析。为了全面了解分析过程，合理地选择分析方法和制定分析方案，这里将对试样的采取、调制、分解，以及测定方法的选择等问题进行讨论。

一、样品的采取和调制

在分析工作中，要分析的对象往往是大量的、很不均匀的，而分析时所采取的试样量是很少量的。从大量物料中取其一小部分作为分析材料的过程，称为采样。所采取的分析材料称为试样或样品。要使分析结果准确可靠，就必须要求分析试样具有高度的均一性和代表性，否则测得的分析结果再准确，也是毫无意义的。因此，分析之前必须做好试样的采取、调制和分解工作，即首先要按规定和要求从大量物料中采取原始试样，再将其调制分解成供分析用的分析试样。

对于一些较为均匀的物料，如气体、液体，采集的试样常常可以直接供分析使用，不必再进行调制。

（一）试样的采取

1. 气体、液体试样的采取 一般情况下，气体和液体都是均匀的。即使存在着浓度差异，也比较容易混合均匀，故采样方法较为简单。应该注意，采取前必须先把采样容器如样瓶或管道等清洗干净，并用被采取气体或液体冲洗3~5次，然后取样，以免混入杂质（气体或液体）。

对应用于工农业生产的气体物料，在常压或负压（即气体压力小于外界大气压力）下取样，可用吸筒、气泵等将样瓶和吸气管道抽成真空，再使其吸入气体试样；在正压（即气体压力大于外界大气压力）下取样，可用球胆或气囊、样瓶或吸气管道等直接盛取试样，试样体积不得少于1 000mL。样瓶口封

闭严密后，贴上标签，注明采样单位、采样人、采样日期、试样名称、批号等，并将其安全保存或送往实验室分析。

物料是液体，如液体肥料，大都是均匀的水溶液。依据不同的贮存条件，采用不同的采样方法。对装在大贮槽里的液体肥料，要在贮槽的各个不同方位和上、中、下不同深度取样，混合后应不少于 500mL，装于密封的塑料瓶或玻璃瓶中。对分装在罐、瓶、桶小容器里的肥料，每批按总件数的 5% 件数取样，取样数量不得少于 3 件，取样后混合均匀。在考虑到容器中液体成分不均匀时，应先将每个容器里的液体搅拌均匀后取样，样品不少于 500mL。

从水管中采取水样，应先放掉管道中积存的静水数分钟，再在水管上套上胶管，另一端插入样瓶底部，让样瓶盛满水溢出一段时间后，塞好瓶塞，以防空气影响水质。从池塘水库中取样，应在背阳的地方，先将样瓶塞塞紧，伸到距岸边 1~2m，离水面 0.5m 深的地方，拉开瓶塞灌取水样，拿出水面后立即盖好瓶塞。样品取好后体积不应少于 500mL。封好瓶口，同上处理保存。

2. 固体试样的采取 固体物料的种类，依其特征粗略分为土壤、粉状松散物料、矿石及金属锭块等四种类型。

(1) 耕地土壤试样的采取 土壤，特别是耕作土壤的差异是很大的，采样造成的误差往往要比分析误差大若干倍。因此，必须十分重视采取土壤样品。采集土壤样品必须按照一定的采样路线和“随机”、多点混合的原则进行。一般是在 20~30 个采样点（视面积大小可适当增加或减少取样点数）采取小样加以混合。采样的深度不能超过耕作层。采样时采样铲子要垂直地铲下，切取土样。在狭长地块、宽广方形地块和面积极大的地块上取样，分别按照图 1-1 (a)、(b)、(c) 的方式采样。采得的每份小样重约 0.5~1kg，全部小样放在铺平的塑料布或工作台上，除去其中的石块、树皮和草根杂物，捻细后充分混合均匀，用四分法缩分到最后质量不少于 1kg。装入样品袋，贴上标签（填写有采样地点、采样深度、采样日期和采样人），送实验室分析。

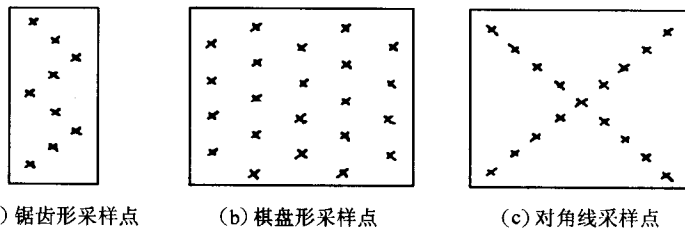


图 1-1 土壤样品的采样示意图

(2) 粉状松散物料样品的采取 农药、化肥、种子及精矿等属于粉状松散