



高职高专教材

分析化学

第二版

▶ 于世林 苗凤琴 编



化学工业出版社
教材出版中心

高 职 高 专 教 材

分 析 化 学

第二版

于世林 苗凤琴 编



化 工 出 版 社
教 材 出 版 中 心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/于世林, 苗凤琴编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2005.12

高职高专教材

ISBN 7-5025-8076-X

I. 分… II. ①于…②苗… III. 分析化学-高等
学校: 技术学院-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 156683 号

**高职高专教材
分 析 化 学
第二版**

于世林 苗凤琴 编

责任编辑: 陈有华

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 郑小红

*

**化学工业出版社 出版发行
教材出版中心**

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 378 千字
2006 年 3 月第 2 版 2006 年 3 月北京第 8 次印刷

ISBN 7-5025-8076-X

定 价: 23.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前　　言

本书再版根据高职高专学校对分析化学课程的要求，贯彻理论够用为度的原则，注重理论与实践相联系，在确保基本理论、基本概念、基本知识的前提下，精简教学内容，并注重基本知识的更新，以适应高职高专教学改革的需要。

本书内容包括化学分析法和仪器分析法两大部分。

化学分析法中以容量分析法作为主体，重点介绍溶液中的酸碱平衡和配位平衡。在酸碱平衡中以酸碱质子理论为中心，突出分布系数、质子平衡方程式及 H^+ （或 OH^- ）离子平衡浓度的计算。在配位平衡中，突出以酸效应系数为重点的各种副反应系数的应用。此外对氧化还原平衡、沉淀平衡也作了适度的介绍，从而使容量分析方法确立坚实的理论依据，并对酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法的一般程序进行了扼要阐述，为扩展知识面还简介了在非平衡状态下，用于定量分析的流动注射分析法和在酸碱滴定法中使用的强化滴定的措施。称量分析法是化学分析法不可缺少的一部分，沉淀生成理论至今仍在纳米材料制备中获得重要应用。

定量分析测定误差与分析质量保证不仅是化学分析法也是仪器分析法必须关注的内容，它们是涉及分析结果的正确表达及建立分析实验室的质量保证体系的关键环节。

随着仪器分析法在分析化学中的应用日益广泛，本教材对仪器分析法给予了较多的关注，在介绍多种仪器分析法的方法原理、仪器组成、应用范围的基础上，对原子吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法作了较详细的介绍，因为它们在无机物和有机物的成分分析中已发挥了重要的作用。本书介绍的各种仪器分析法可根据实际需求，择需采用。如可选学原子发射光谱法、原子吸收光谱法

和电化学分析法；也可选学紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法，而不必求全，以免加重学生的负担。通过仪器分析法的学习，使学生看到分析化学发展的广阔前景，激发学生走出课堂，在生产实践中进一步深造。

本教材力求重点突出，阐述深入浅出，理论内容服务于应用，突出了结论对分析应用的指导作用，适度介绍分析化学的新方法，以给学生留下进一步深造的向往。书中以“阅读材料”出现的内容，可以选用，以启发学生的求知欲。

全书各章附有习题，以培养学生综合运用所学理论去解决问题的能力。

本次重新修订分析化学概论，增加了不确定度，精炼了酸碱平衡、配位平衡的阐述，删除了电化学分析中的极谱分析法。在气相色谱法中加强了毛细管柱和程序升温的内容，在分离方法中扼要介绍了膜分离法、固相萃取和固相微萃取、微波溶样或微波萃取、超临界流体萃取技术。

由于编者水平所限，全书不妥之处在所难免，恳请同行及读者提出宝贵意见。

于世林 苗凤琴
2005年9月

第一版前言

根据高职高专学校对分析化学课程的要求，我们从实用观点出发，介绍了分析化学的理论和方法，力图做到内容广而新，既拓宽基础，又介绍前沿，以使学生适应对跨世纪人才培养的要求。本书具有以下特点。

1. 选材面广、内容新颖

编者根据近 40 年分析化学教学和科研实践，认为分析化学在教学内容上应当既有化学分析法也有仪器分析法；在实验技术上既介绍依据溶液中化学平衡原理建立的容量分析方法，也介绍在非平衡状态下依据化学反应和物理分散两个过程的动力学建立的流动注射分析方法；在研究对象上既有无机物也有有机物；在分析应用上既有与国计民生相关的化工、轻工、冶金、医药、农业等部门的应用，也有在国防、生命、材料、环境等前沿科学的应用。上述各方面并存的内容，就是分析化学在生产、科研中应用的实际情况。从实际出发介绍分析化学的理论和方法，就保证了选材面广、内容新颖。

2. 加强基础、重视更新

面对培养跨世纪人才的要求和当前仪器分析迅速发展的现状，结合分析化学在生产、科研中实际应用的情况，应当重新认真审定分析化学的基本理论、基本概念和基本知识。为此本教材在章、节内容上有所更新，全书分成三大部分。

(1) 分析误差与分析质量保证：学生通过分析化学的学习树立“量”的概念，在学习了化学分析法和仪器分析法之后，应当了解常量分析方法和微量分析方法的误差来源及表达方法，还应了解分析检验工作对产品质量管理的重要性，为此增加了分析质量控制与质量保证的内容。

(2) 化学平衡与化学分析法：在化学平衡原理中涉及到多种平衡共存时，为求算某一组分的平衡浓度，往往需进行复杂的数学运算，现随计算机技术的发展，对求解氢离子浓度的精确计算式，计算影响配合物平衡的副反应效应系数、绘制溶液中共存的多组分的分配图、浓度对数图等，都已比较容易进行。因此在化学平衡原理中将上述概念和图示法引入教材中，即使学生加深对化学平衡原理的理解，也使学生掌握具有重要实用价值的处理化学平衡的一般方法。

对经典的化学分析法中具有共性的内容集中介绍。对酸碱滴定法进行了重点剖析，介绍了滴定曲线的绘制、指示剂的选择和滴定误差的计算。对配位滴定法、氧化还原滴定法，侧重介绍了方法特点及应用范围。对称量分析法，介绍了在原材料分析、标准物质定值、超微粒子制备及环境污染分析中的应用。通过化学分析法的学习，使学生全面认识各种分析方法之间的关系是相辅相成的，并能了解湿法化学分析的前沿领域——流动注射分析（FIA）技术是在非平衡状态下化学反应在分析测定中应用的最新成果。

(3) 分析仪器与仪器分析法：随着仪器分析法的迅速发展，功能齐全，微机化的分析仪器获得广泛的应用，本教材对仪器分析法给予了较多的关注，在介绍多种仪器分析法的方法原理、仪器组成及新进展，应用范围的基础上，对原子吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法作了较详细的介绍，因它们在无机物和有机物定量分析中，已经发挥了重要的作用。本部分介绍的各种方法可根据实际需求，择需使用，如可选学原子发射光谱法、原子吸收光谱法和电化学分析法；也可选学紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法，而不必求全，以免加重学生的负担。通过仪器分析法的学习使学生看到分析化学发展的广阔前景，激发学生走出课堂，在生产实际中进一步深造。

3. 结合实际，深浅适度：分析化学作为高职高专学校学生获取信息的工具，理论内容应服务于应用，各章节在阐述分析方法的基本原理、处理化学平衡通用方法的基础上，注意实际应用对理论

部分的要求，书中删除了冗长的理论推导，突出了结论对分析应用的指导作用。涉及分析化学前沿的新理论、新方法在本教材中的适当引入，是为了给学生留下再学习、进一步深造的向往。

本教材对超出课程要求的原理、方法及应用实例，以“阅读材料”方式编入教材，以启发学生的求知欲。全书各章附有习题、思考题，以培养学生综合运用所学理论去解决问题的能力。

本教材化学分析理论及方法由苗凤琴编写，仪器分析法由于世林编写。从大纲编写到初稿成文得到北京大学童沈阳教授精心指教，定稿后承北京大学常文保教授审阅，提出了宝贵意见，鼓励教材要创新，在此深深致谢。

由于编者水平所限，全书不妥之处，恳请同行及读者提出宝贵意见。

编 者
1997年5月

内 容 提 要

本书根据高等工程高职高专学校分析化学课程大纲编写。

本书从实用观点出发介绍了分析化学中的化学分析法和仪器分析法。全书共分十章，化学分析法包括定量分析测定误差与分析化学质量保证；酸碱、配合、氧化还原、沉淀四大平衡的基础理论；容量和称量分析法。仪器分析法包括光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法。还介绍了定量分析中的分离方法及一般分析步骤。

本书可作为高等工程高职高专学校化工类各专业的分析化学教材，也可作为理、工、农、医院校非分析化学、工业分析专业的参考书，同时可供在职从事分析化学检测工作人员自学使用。

目 录

第一章 分析化学概论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析化学方法的分类	4
第三节 分析测定的一般过程	8
第四节 分析化学与化学计量学、过程分析化学	9
第五节 分析化学前沿与分析化学人才的培养	10
第二章 法定计量单位与分析化学计算	12
第一节 法定计量单位与国际单位制	12
一、法定计量单位	12
二、国际单位制	12
三、我国的法定计量单位	13
第二节 定量化学分析计算	14
一、滴定分析法	14
二、称量分析法	20
三、微量分析法	21
习题	22
第三章 定量分析测定误差与分析化学质量保证	26
第一节 定量分析测定误差	26
一、误差、定量分析误差定义	26
二、误差分类	27
三、分析结果的表征——准确度、精密度	29
第二节 有效数字	31
第三节 实验数据的统计处理及分析结果的正确表达	33
一、随机误差的正态分布与 t 分布	33
二、数据的统计处理方法及分析结果正确表达	36
第四节 分析质量与分析实验室质量控制、质量保证	41
一、分析质量	41

二、分析实验室质量控制	43
三、分析实验室质量保证	44
习题	44
第四章 化学分析中的反应及平衡处理方法——副反应系数法	47
第一节 酸碱反应及其平衡处理	47
一、酸碱质子理论	47
二、酸碱反应平衡常数与酸碱强度	49
三、酸碱水溶液平衡组分浓度计算	50
四、溶液中离子平衡图解法的应用	52
五、酸碱溶液的 H ⁺ 浓度计算	55
六、酸碱缓冲溶液	61
第二节 配位化合物反应及其平衡处理	66
一、配位化合物的稳定常数	66
二、各级配位化合物的分布	71
三、副反应系数	71
第三节 氧化还原反应及其平衡处理	81
一、水溶液中的氧化还原反应和电对电位	81
二、条件电位	81
三、氧化还原反应的速率与反应条件的控制	82
第四节 沉淀反应及其平衡处理	84
一、条件溶度积	84
二、影响沉淀溶解度因素	85
第五节 非平衡状态反应在分析测定中的应用——FIA 技术	87
习题	89
第五章 滴定分析法	97
第一节 滴定分析法条件与误差	97
一、滴定分析法的基本概念	97
二、标准溶液的配制与标定	98
三、容量分析仪器	99
四、滴定终点确定方法	100
五、滴定方式	100
第二节 酸碱滴定法	102
一、酸碱滴定反应的类型	103

二、滴定曲线和指示剂的选择	104
三、滴定可行性判断	113
四、酸碱滴定反应的强化措施	118
五、酸碱滴定法误差 (阅读材料)	120
六、酸碱滴定法应用	121
第三节 配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法	125
一、配位滴定法	125
二、氧化还原滴定法	134
三、沉淀滴定法	145
习题	148
第六章 称量分析法	151
第一节 概述	151
第二节 挥发法在分析中应用 (阅读材料)	152
一、水分测定	152
二、灼烧失量测定	153
三、灰分、挥发分测定	153
四、不溶物、悬浮物、可溶性溶解物测定	153
五、萃取称量法	153
第三节 沉淀分析法的原理和应用	154
一、沉淀类型	154
二、沉淀的形成原理	154
三、减少沉淀沾污, 获得纯净沉淀的方法	156
四、沉淀分析法应用	157
第四节 均匀沉淀法与沉淀法在材料制备中应用	158
第七章 光谱分析法	160
第一节 可见光吸收光谱法——分光光度法	160
一、物质对光的选择性吸收与吸收光谱法	160
二、可见分光光度法特点	162
三、分光光度法的基本原理	163
四、分光光度测定方法	166
五、分光光度计	169
六、分光光度法误差与提高分析结果准确度的方法	173
第二节 紫外吸收光谱法	174

一、基本原理	174
二、有机化合物的紫外吸收光谱	178
三、影响紫外吸收光谱的主要因素	178
四、紫外分光光度计简介	183
五、紫外吸收光谱法的应用	185
第三节 红外吸收光谱法	187
一、基本原理	187
二、有机化合物的红外吸收光谱	192
三、红外分光光度计简介	195
四、红外吸收光谱法在有机分析中的应用	197
第四节 原子发射光谱法	202
一、基本原理	202
二、原子发射光谱仪	205
三、定性分析	211
四、定量分析	212
第五节 原子吸收光谱法	214
一、基本原理	214
二、原子吸收光谱仪	220
三、原子吸收光谱的测量技术	228
四、原子吸收光谱的分析方法	230
思考题和习题	234
第八章 电化学分析法	243
第一节 各种测量用电极	243
一、参比电极	243
二、指示电极	245
三、离子选择性电极	248
第二节 电位分析法及其应用	254
一、电位分析法测定溶液的 pH	254
二、电位分析法测定离子活度	255
三、电位滴定法	257
第三节 库仑分析法	260
一、控制电位库仑分析	261
二、恒电流库仑滴定（库仑滴定）	262

三、微库仑分析法（动态库仑分析）简介	263
第四节 阳极溶出伏安法	264
第五节 双指示电极安培滴定（永停终点法）	266
思考题和习题	267
第九章 色谱分析法	269
第一节 色谱分析法的原理及分类	269
一、茨维特的经典实验	269
二、色谱分析法的分离原理及特点	270
三、色谱分析法的分类	271
第二节 气相色谱分析法	272
一、方法简介	273
二、气相色谱仪	277
三、气相色谱固定相	291
四、气相色谱检测器	303
五、气相色谱的定性及定量方法	317
六、气相色谱法基本原理	328
七、程序升温操作技术	337
八、气相色谱分析法测定实例（阅读材料）	340
第三节 高效液相色谱分析法	346
一、方法简介	347
二、高效液相色谱仪	348
三、高效液相色谱检测器	360
四、高效液相色谱的固定相和流动相	371
五、高效液相色谱的基本理论	380
六、高效液相色谱分析法测定实例（阅读材料）	384
思考题和习题	388
第十章 定量分析中的分离方法及一般分析步骤	394
第一节 定量分析中的分离方法	394
一、沉淀分离法	395
二、液液萃取分离法	397
三、离子交换分离法	399
四、液相色谱分离法	401
五、膜分离法	403

六、固相萃取和固相微萃取	407
七、微波溶样或微波萃取	410
八、超临界流体萃取	411
第二节 定量分析的一般步骤	413
一、试样的采取和制备	413
二、试样的溶解和分解	414
三、干扰组分的分离	416
四、欲测组分定量分析方法的选择	416
思考题和习题	418
附录	420
表一 弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数 (25℃)	420
表二 金属配合物的稳定常数	422
表三 金属离子与氨羧配合剂配合物稳定常数的对数值	423
表四 一些配合物滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg\alpha_{L(H)}$ 值	424
表五 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	425
表六 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值 (即 pM_t 值)	426
表七 标准电极电位 (φ^\ominus) 及一些氧化还原电对的条件电位 (φ^\ominus')	427
表八 难溶化合物的活度积 (K_{sp}^\ominus) 和溶度积 (K_{sp}) (25℃)	429
表九 国际相对原子质量表 (1979 年)	431
表十 国际单位制的基本单位	432
表十一 国际单位制的辅助单位	432
表十二 国际单位制中具有专门名称的导出单位	432
表十三 国家选定的非国际单位制	433
表十四 SI 词头	433
参考文献	434

第一章 分析化学概论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是一门实践性很强的化学学科的分支，它的任务是研究各种物质化学组成的测定方法，依据分析任务要求的不同，分析化学可分为定性分析和定量分析。定性分析可确定物质是由哪些元素、离子、官能团或化合物所组成；定量分析是测定物质中各个组分的含量。

20世纪50年代以前，分析化学的任务主要是成分分析，它利用化学平衡的基本理论，采用湿法化学分析方法，以分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、瓷坩埚和各种玻璃器皿作为分析工具，对各种矿石、金属冶炼材料、钢材、合金进行了大量的分析测定工作，提出了H₂S系统定性分析法及用于定量分析的重量分析法和容量分析法，满足了采矿、冶金、机械工业发展对成分分析的需求，并针对物质中含有的微量或痕量组分，发展了比色分析法，以后发展成至今广泛使用的分光光度法。

进入20世纪60年代以后，随着石油化学工业、半导体、集成电路、电子计算机工业的发展，以及人类对环境保护认识的提高，为了追踪污染源和对环境污染的治理，广泛开展了环境监测工作。这都使分析化学面临新的挑战，已经建立的许多成熟的成分分析的化学方法，已不能满足工业生产和社会发展的需求，从而迅速促使仪器分析方法的不断涌现。仪器分析方法是依据物理学（如光学、电学、磁学、热学、质谱学等）；物理化学（色谱学）；生物化学（锁匙络合物的亲和原理）；数学和计算机科学（数理统计、化学计量学等）的基本原理，建立了各种组分或化合物的快速、灵敏、准

确的测定方法。由仪器分析方法测定的数据不仅可满足成分分析的需求，还可提供化合物中不同原子排布及相互关联的分子结构信息；对半导体或超纯物质（纯度大于 99.99%）可进行表面、微区分析，以研究纳米 ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) 尺寸粒子的导电行为；对环境污染物可进行价态和形态分析，来判断它们的生理作用、生态效应和环境行为，特别是对人体健康产生的影响。

20 世纪分析化学获得了巨大的进展，它由成分分析扩展到结构分析；表面、微区分析；价态和形态分析，分析化学吸取了当代科学技术的最新成就，利用物质一切可以利用的性质，建立了对不同物质进行表征测量的新技术、新方法、新领域。

分析化学的巨大进展使它从一门实验技术上升为具有理论、测定方法和实际应用的一门科学。分析化学研究的对象不再局限于矿石、金属的定性、定量组成；还要对石油、高聚物、催化剂、化工助剂、农药进行分子结构的测定；还要对高新技术中使用的超纯材料进行痕量杂质 ($10^{-9} \sim 10^{-12}$ 量级) 含量及表面、微区原子排列、电子结构的分析；还要研究人类生存环境中大气、水源、土壤污染物存在的数量、价态、形态及对人类生命的危害；还要在基因工程、蛋白质组学中对影响人类生命活动的核酸、蛋白质、多糖的结构和生物活性进行测定。在完成上述分析任务的过程中，分析化学使用的分析手段和测试工具也发生了质的变化。分析化学使用的测试工具不仅是分析天平、滴定管、容量瓶和移液管，而广泛使用了各种电极和多种电化学分析仪器、分光光度计、原子发射光谱仪、原子吸收光谱仪、气相色谱仪、高效液相色谱仪、紫外吸收光谱仪、红外吸收光谱仪、核磁共振波谱仪、质谱仪、透射和扫描电子显微镜、电子能谱仪和离子能谱仪。

分析化学提供了有关物质成分组成的信息；分子结构的信息；表面、微区原子、电子空间分布信息；污染物存在价态、形态的信息，它与计算机技术相组合，实现了大量、快速的信息的处理、传递，从而使分析化学不仅能检测或探测信息，并且可识别和处理信息，使分析化学延伸成分析化学信息学。