

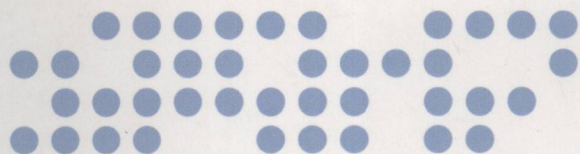


全国高等农林院校“十一五”规划教材

分析化学

应用化学专业用

徐宝荣 吕波 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

徐宝荣 吕波 主编

应用化学专业用

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/徐宝荣, 吕波主编. —北京: 中国农业出版社, 2009. 7

全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-109-13878-0

I. 分… II. ①徐…②吕… 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 (2009) 第 081096 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)

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

2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月北京第 1 次印刷

开本: 820mm×1080mm 1/16 印张: 18

字数: 440 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)

[illegible]

为适应 21 世纪高等农林院校应用化学专业教学改革的需要, 本教材密切结合农林教学、科研和生产实践, 增加了各种分析方法在农林领域的应用, 强化了分析化学的实用性, 增强了知识的可应用性。同时, 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。本教材语言简练、概念准确、深入浅出、便于阅读。每章后设置思考题和习题, 使学生学习时目标明确、内容清楚, 便于预习与复习。

本书可作为高等农林院校应用化学、材料化学、药学及相关专业本科生的教材，也可作为从事与分析化学相关专业人员的参考书。

主 编 徐宝荣 吕 波

副主编 王文保 吕海涛

张雪梅 薛 珍

白 玲 王 芬

参 编 (按姓氏笔画排序)

王修中 冯 时

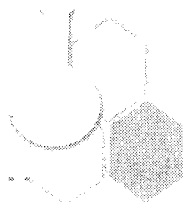
朱金坤 李铭芳

陆瑞利 姜 彬

徐峙晖

主 审 赵世铎

前 言



本书为全国高等农林院校“十一五”规划教材。为适应 21 世纪高等农林院校应用化学专业教学改革的需要,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,我们组织编写了这部《分析化学》教材。本教材可作为高等农林院校应用化学专业本科生的教材,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。根据农林院校应用化学专业本科生的培养目标和分析化学教学的基本要求,考虑到农林院校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“等物质的量反应规则”,并把基本单元引用到计算中,降低了计算的难度和复杂性,使计算简单实用,这在同类教材中是一创新。

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。为后续课打基础,为专业课服务,突出农林院校应用化学专业分析化学教材的特色。

5. 本教材语言简练、概念准确、深入浅出、便于阅读。

6. 每章后设置思考题和习题,使学生学习时目标明确、内容清楚,对某些不作基本要求的内容用小字体排出,便于预习与复习。

参加本教材编写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东北农业大学、南京农业大学、

江西农业大学、安徽农业大学、安徽科技学院、内蒙古农业大学、沈阳农业大学、青岛农业大学。全书由主编修改统稿。

本教材在编写过程中参阅了一些同类教材，并吸收了一些内容，在此对这些教材的作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏欠妥之处，恳请同行专家和使用本书的同学批评指正，以期再版时订正。

编 者

2009年4月

郑 重 声 明

中国农业出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 65005894, 59194974, 59194971

传 真：(010) 65005926

E - mail: wlxyaya@sohu.com

通信地址：北京市朝阳区农展馆北路 2 号中国农业出版社教材出版中心

邮 编：100125

购书请拨打电话：(010) 59194972, 59195117, 59195127

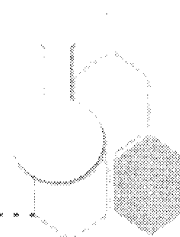
数码防伪说明：

本图书采用出版物数码防伪系统，用户购书后刮开封底防伪密码涂层，将 16 位防伪密码发送短信至 106695881280，免费查询所购图书真伪，同时您将有机会参加鼓励使用正版图书的抽奖活动，赢取各类奖项，详情请查询中国扫黄打非网 (<http://www.shdf.gov.cn>)。

短信反盗版举报：编辑短信“JB，图书名称，出版社，购买地点”发送至 10669588128

短信防伪客服电话：(010) 58582300/58582301

目 录



前言

0 绪论	1
0.1 分析化学的任务和作用	1
0.2 分析方法的分类	2
0.3 分析化学的发展与趋势	3
0.4 当今分析化学的前沿	5
1 定量分析的一般步骤	7
1.1 试样的采取和调制	7
1.1.1 试样的采取	7
1.1.2 分析试样的制备	9
1.1.3 湿存水的处理	11
1.2 试样的分解处理	11
1.2.1 无机试样的分解处理	11
1.2.2 有机试样的分解处理	14
1.3 分析方法的选择原则	15
思考题	16
习题	16
2 定量分析的误差及数据处理	17
2.1 定量分析的误差	17
2.1.1 误差及产生原因	17
2.1.2 准确度和误差	18
2.1.3 精密度和偏差	19
2.1.4 准确度与精密度的关系	21
2.2 随机误差的分布	21
2.2.1 频率分布	21
2.2.2 正态分布	22
2.2.3 随机误差的区间概率	23

2.3 有限数据的统计处理	24
2.3.1 总体均值的置信区间——对 μ 的区间的估计	25
2.3.2 显著性检验——系统误差的判断	27
2.3.3 可疑值的检验	29
2.3.4 分析结果的报告	31
2.4 提高测定结果准确度的方法	32
2.4.1 选择合适的分析方法	32
2.4.2 减小测量误差	32
2.4.3 减小随机误差	33
2.4.4 检验和消除测定过程的系统误差	33
2.5 有效数字及其计算规则	34
2.5.1 有效数字	34
2.5.2 有效数字位数的确定	34
2.5.3 有效数字的修约	35
2.5.4 有效数字计算规则	35
2.5.5 有效数字在分析化学中的应用	36
思考题	36
习题	37
3 滴定分析法概论	39
3.1 概述	39
3.1.1 滴定分析法的特点	39
3.1.2 滴定分析法的分类	39
3.1.3 滴定分析法对滴定反应的要求	40
3.1.4 滴定分析法的滴定方式	40
3.2 滴定分析中的标准溶液	41
3.2.1 基准物质与标准溶液	41
3.2.2 标准溶液浓度的表示方法	43
3.3 滴定分析的计算	46
3.3.1 滴定分析计算基本原理	46
3.3.2 滴定分析计算公式	46
3.3.3 滴定分析计算示例	48
3.4 滴定分析的误差	51
3.4.1 方法误差	51
3.4.2 称量误差	51
3.4.3 测量体积误差	51
思考题	52
习题	52

4 酸碱滴定法	54
4.1 酸碱反应及其平衡常数	54
4.1.1 酸碱反应	54
4.1.2 酸碱反应的平衡常数	55
4.1.3 活度与浓度及平衡常数的几种形式	57
4.2 酸度对弱酸(碱)型体分布的影响	59
4.2.1 一元弱酸溶液中各种型体的分布	59
4.2.2 多元酸溶液中各种型体的分布	61
4.3 酸碱溶液中酸碱度的计算	63
4.3.1 水溶液中酸碱平衡处理的方法	63
4.3.2 一元弱酸(碱)溶液 pH 计算	64
4.3.3 两性物质溶液 pH 计算	66
4.3.4 多元酸溶液 pH 的计算	67
4.3.5 弱酸及其共轭碱 $[\text{HA} + \text{A}]$ 混合溶液 pH 计算	68
4.3.6 强酸(碱)溶液 pH 计算	70
4.3.7 混合酸和混合碱溶液 pH 计算	70
4.4 酸碱缓冲溶液	72
4.4.1 缓冲容量和缓冲范围	72
4.4.2 缓冲溶液的选择	74
4.4.3 标准缓冲溶液	75
4.5 酸碱指示剂	76
4.5.1 指示剂的变色原理	76
4.5.2 指示剂变色范围	77
4.5.3 影响指示剂变色范围的因素	79
4.5.4 混合指示剂	79
4.6 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	81
4.6.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	81
4.6.2 一元弱酸(碱)的滴定	83
4.6.3 多元酸的分步滴定	87
4.6.4 多元碱的滴定	88
4.6.5 混合酸(碱)的滴定	89
4.7 终点误差	89
4.7.1 代数法计算终点误差	89
4.7.2 终点误差公式和终点误差图及其应用	91
4.8 标准溶液的配制与标定	94
4.8.1 酸标准溶液	94
4.8.2 碱标准溶液	95

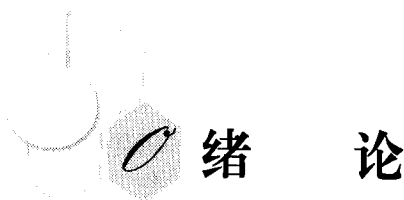
4.9	CO ₂ 对酸碱滴定的影响	95
4.9.1	CO ₂ 的来源	95
4.9.2	CO ₂ 的影响	95
4.9.3	CO ₂ 影响的消除	96
4.10	酸碱滴定法的应用	96
4.10.1	直接滴定法	96
4.10.2	其他滴定方式	98
思考题		99
习题		100
5	配位滴定法	102
5.1	概述	102
5.1.1	配位滴定法及其对反应的要求	102
5.1.2	常用配位剂	102
5.1.3	EDTA 及 EDTA 配位化合物的特点	103
5.2	配位平衡	105
5.2.1	配合物的稳定常数和各级配合物的分布	105
5.2.2	配位反应的副反应系数	108
5.2.3	配合物的条件稳定常数	112
5.3	配位滴定基本原理	114
5.3.1	金属离子指示剂	114
5.3.2	配位滴定曲线	117
5.3.3	终点误差	119
5.3.4	配位滴定中酸度的控制	121
5.4	混合离子选择性滴定简介	122
5.4.1	控制酸度进行分步滴定	122
5.4.2	使用掩蔽剂提高配位滴定的选择性	124
5.4.3	使用预先分离方法提高配位滴定的选择性	126
5.5	配位滴定的方式及其应用	126
5.5.1	EDTA 标准溶液的配制和标定	126
5.5.2	配位滴定方式	127
思考题		128
习题		128
6	氧化还原滴定法	130
6.1	氧化还原反应平衡和反应速率	130
6.1.1	概述	130
6.1.2	条件电势	131

6.1.3 外界条件对条件电势的影响	132
6.1.4 氧化还原反应进行的程度	136
6.1.5 氧化还原反应速率及其影响因素	138
6.2 氧化还原滴定法的指示剂	139
6.2.1 自身指示剂	139
6.2.2 显色指示剂	140
6.2.3 氧化还原指示剂	140
6.3 氧化还原滴定曲线	142
6.3.1 氧化还原滴定曲线	142
6.3.2 氧化还原滴定曲线的影响因素	144
6.3.3 终点误差	145
6.4 氧化还原滴定的预处理	146
6.5 常用氧化还原滴定法	146
6.5.1 高锰酸钾法	146
6.5.2 重铬酸钾法	149
6.5.3 碘量法	152
6.5.4 其他氧化还原滴定法	156
思考题	157
习题	158
7 沉淀滴定法	160
7.1 滴定曲线	160
7.1.1 滴定曲线的绘制	160
7.1.2 影响滴定突跃大小的因素	161
7.2 银量法的分类	162
7.2.1 莫尔法	162
7.2.2 佛尔哈德法	164
7.2.3 法扬司法	165
7.3 银量法的应用	167
7.3.1 标准溶液的配制和标定	167
7.3.2 应用示例	167
思考题	168
习题	168
8 非水滴定	169
8.1 非水滴定的溶剂	169
8.1.1 溶剂的分类	169
8.1.2 溶剂的性质	171

8.2 非水滴定的滴定剂和基准物质	174
8.2.1 非水滴定的滴定剂	174
8.2.2 非水滴定的基准物	177
8.3 非水滴定的指示剂	178
8.3.1 酸碱指示剂	178
8.3.2 氧化还原滴定常用的指示剂	180
8.3.3 指示剂选用原则	181
8.4 非水滴定条件的选择	182
8.4.1 溶剂的选择	182
8.4.2 滴定剂的选择	182
8.4.3 滴定终点的确定	183
8.5 非水滴定的应用	183
8.5.1 酸碱滴定法	183
8.5.2 氧化还原滴定法	184
8.5.3 配位滴定法	186
8.5.4 沉淀滴定法	187
思考题	187
习题	187
9 重量分析法	189
9.1 概述	189
9.1.1 重量分析法的分类和特点	189
9.1.2 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求	190
9.2 沉淀的溶解度及其影响因素	191
9.2.1 溶解度与固有溶解度, 溶度积与条件溶度积	191
9.2.2 影响沉淀溶解度的因素	192
9.3 沉淀的形成	196
9.4 沉淀的纯度	197
9.4.1 共沉淀	197
9.4.2 后沉淀	199
9.4.3 共沉淀或后沉淀对分析结果的影响	199
9.5 沉淀的条件	199
9.5.1 沉淀条件的选择和沉淀后的处理	199
9.5.2 均匀沉淀法	201
9.6 称量形式的获得	201
9.6.1 沉淀的过滤和洗涤	201
9.6.2 沉淀的干燥和灼烧	202
9.7 重量分析的计算	203

9.7.1 换算因数	203
9.7.2 重量分析结果的计算	204
思考题	204
习题	204
10 吸光光度法	206
10.1 吸光光度法的基本原理	206
10.1.1 光的基本性质	206
10.1.2 物质对光的选择性吸收	206
10.2 光的吸收定律	209
10.2.1 朗伯—比尔定律	209
10.2.2 影响偏离朗伯—比尔定律的因素	210
10.3 显色反应及其条件	211
10.3.1 对显色反应的要求	211
10.3.2 显色反应的条件	211
10.3.3 共存离子干扰的消除	212
10.4 吸光光度法及其仪器	212
10.4.1 各种方法的简介与对比	212
10.4.2 分光光度法的测定方法	213
10.4.3 分光光度计简介	214
10.5 测量条件的选择和测量误差	216
10.5.1 测量条件的选择	216
10.5.2 测量误差	217
10.6 其他吸光光度法和吸光光度法在农业中的应用	217
10.6.1 示差分光光度法	217
10.6.2 多组分分析	218
10.6.3 双波长分光光度法	219
10.6.4 吸光光度法在农业方面的应用	220
思考题	221
习题	221
11 分析化学中常用的分离与富集方法	223
11.1 沉淀分离法	223
11.1.1 无机沉淀分离法	223
11.1.2 有机沉淀分离法	225
11.1.3 微量组分的分离和富集	227
11.2 萃取分离法	228
11.2.1 溶剂萃取的基本原理	228

11.2.2 萃取的体系与条件	231
11.2.3 萃取分离方式	234
11.3 层析分离法	234
11.3.1 柱层析法	235
11.3.2 纸层析法	236
11.3.3 薄层层析法	237
11.4 离子交换分离法	237
11.4.1 离子交换剂的类型、结构和性能	238
11.4.2 离子交换平衡和选择性	240
11.4.3 离子交换操作方法	241
11.4.4 离子交换分离法的应用	242
11.5 新近的分​​离和富集方法简介	243
思考题	244
习题	244
附录	245
附录 I 酸碱滴定各类数据	245
附录 I-1 一些离子的离子体积参数 ($\bar{a}$) 和活度系数 (γ)	245
附录 I-2 弱酸及其共轭碱在水中的离解常数 (25 °C, $I=0$)	245
附录 II 配位滴定各类数据	247
附录 II-1 配合物的稳定常数 (18 ~ 25 °C)	247
附录 II-2 不同 pH 时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$	253
附录 II-3 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$	253
附录 II-4 校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式配合物 效应后 MY 的条件稳定常数	254
附录 II-5 金属离子与 EDTA 配合物稳定常数的对数	255
附录 II-6 常用金属指示剂	255
附录 II-7 铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha_{In(H)}$	256
附录 II-8 EDTA 滴定中常用的掩蔽剂	256
附录 III 氧化还原滴定各类数据	257
附录 III-1 标准电极电势 (18~25 °C)	257
附录 III-2 条件电极电势	261
附录 III-3 预处理时常用的氧化剂	262
附录 III-4 预处理时常用的还原剂	263
附录 IV 沉淀滴定难溶化合物的溶度积 (18~25 °C, $I=0$)	263
附录 V 一些化合物的摩尔质量	265
附录 VI 元素的相对原子质量	268
主要参考文献	270



绪论

0.1 分析化学的任务和作用

分析化学 (analytical chemistry) 是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息的一门学科, 是使用和有赖于化学、物理学、数学、信息科学和生物学定律的一门边缘科学。它要回答的是这样一个在理论上和实际中都很重要的问题——物质世界是如何组成的。

分析化学按其任务可分为成分分析 (composition analysis) 和结构分析 (structure analysis), 但目前仍以成分分析为本课程的基本内容。成分分析的目的是找出存在于一个系统中的化学组分的类型和数量。主要可以分为定性分析 (qualitative analysis) 和定量分析 (quantitative analysis) 两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含组分 (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。在定量之前必须清楚试样的来源和组成情况, 原则是先做试样的定性分析, 然后再进行定量分析。因为定量分析方法的选择要考虑到试样中存在哪些干扰成分, 量的多少, 以及怎样消除干扰等问题。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, 在科学研究上可以帮助我们扩大和加深对自然界的认识, 起着“眼睛”的作用。它几乎与国民经济的一切部门都有着密切联系, 在生产和科学研究工作中有着十分重要的实际意义。例如, 在农业生产方面, 对土壤的性质、灌溉用水、化肥、农药以及农作物生产过程的研究等都要用到分析化学。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, 许多研究课题, 都需要以分析化学为研究手段, 去解决科学研究中的具体问题。公安部门在侦察、破获敌特活动和刑事犯罪活动等也经常需要分析化验工作的配合。所以分析化学有工农业生产的“眼睛”, 科学研究的“参谋”之称。可以说现代分析化学在促进其他学科的发展和直接为国民经济、国防建设服务方面, 不仅影响着人们物质文明和社会财富的创造, 而且还影响解决有关人类生存 (如环境、生态等) 和政治决策 (如资源、能源开发) 等重大社会问题, 成为衡量一个国家科技水平的标志之一。

在高等农业院校的应用化学专业, 分析化学是一门重要的基础课, 它为后续的有关课程打基础。例如, 物理化学、食品理化检验、植物保护学、农药学等课程, 都要用到分析化学的理论和操作技术。通过本课程的学习, 不仅要使学生了解分析化学的有关基础理论, 学会分析方法, 掌握分析技术, 树立准确的量的概念, 还要培养学生严谨的工作作风和实事求是的科学态度, 提高分析问题和解决问题的能力, 为后续课程的学习和今后从事生产及科学研究工作打下必要的基础, 这