



普通高等教育农业部“十二五”规划教材
全国高等农林院校“十二五”规划教材

分析化学

FENXI HUAXUE

许 辉 刘利平 主编

 中国农业出版社

非
外
借

普通高等教育农业部“十二五”规划教材
全国高等农林院校“十二五”规划教材

分 析 化 学

许 辉 刘利平 主编

常州大学图书馆
藏书章

中国农业出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 许辉, 刘利平主编. —北京: 中国农业出版社, 2016. 8

普通高等教育农业部“十二五”规划教材 全国高等农林院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-109-21792-8

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第165366号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街18号楼)

(邮政编码 100125)

责任编辑 曾丹霞

北京中兴印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行

2016年8月第1版 2016年8月北京第1次印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 14.75

字数: 360千字

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

本教材参考了《高等农业院校 21 世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》和各农林院校现行的教学大纲等,并考虑到分析化学教学改革学时设置与农业院校各专业对分析化学课程的需求而编写。针对农业院校的生物工程、食品、农学、生态、制药等专业与化学相关性极强的特点,仪器分析部分编写了吸光光度法、电势分析法和色谱分析法。

本教材共分 10 章,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、电势分析法、色谱分析法等内容。每章后有思考题与习题,习题附参考答案。

本教材适合高等农林院校各相关专业本科生使用,同时可作为从事分析化学相关工作的专业技术人员的参考书。

主 编 许 辉 刘利平

副主编 李金梅 钟志梅

参 编 乌兰图亚 萨楚拉图 平贵臣

前言

科学技术的迅猛发展,对分析化学提出了许多新的任务和要求。分析化学是一门独立的、应用性很强的学科。它不仅对化学,而且对诸如生物学、环境科学、材料科学、食品营养学、农学、林学、医学等多学科都具有极其重要的作用。分析化学是高等农业院校农林、食品、生物等专业的一门重要的基础课程,分析化学课程的内容与教学和方式也不断进行改革,以培养合格的农业专业人才。因此,本书是参考《高等农业院校 21 世纪化学系列课程教学基本要求和教学大纲汇编》及各农林院校现行的分析化学教学大纲内容,结合老师们多年来的教学实践经验而编写的,力求做到结合农业院校的相关专业的特点,并保持分析化学理论的系统性。

分析化学内容丰富,鉴于农业院校各专业的要求和学时数的设置,本书内容共有 10 章。其中化学分析法部分主要为“四大滴定”分析法,仪器分析法部分主要介绍吸光光度法、电势分析法、色谱分析法等内容。以期农业院校学生通过本书学习,掌握分析化学的基本方法和原理,牢固确立量和误差的概念,获得能根据样品来源和性质及实验目的等合理选择分析方法获得可靠分析结果的能力。各校在教学中可根据专业需要及实际授课学时数,按不同层次选择仪器分析部分内容。

在本书编写过程中,我们力求做到语言简练、文字流畅、概念确切、思路清楚、重点突出,便于阅读学习;力求深度与广度的适宜性,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出发,结合分析化学学科发展的趋势,参考了国内外先进教材。在仪器分析部分,考虑到农业院校部分专业与化学学科联系密切、应用较多的实际情况,单独编写了色谱分析法一章。

本书编写人员如下:钟志梅(第 1 章,第 2 章)、萨楚拉图(第 3 章,第 7 章,附录)、刘利平(第 4 章)、李金梅(第 5 章,第 8 章)、乌兰图亚(第 6 章)、许辉(第 9 章)、平贵臣(第 10 章)。全书由许辉教授和刘利平副教授担任主编,负责全书编写的组织工作,

并对书稿进行了审阅、修改及最后通读和审定。

本书在编写和出版过程中,得到了学校各级领导、相关教师以及中国农业出版社的大力支持,在此一并致谢。

限于编者的水平,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

2015年10月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1
1.2 分析方法的分类	1
1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析	2
1.2.2 无机分析和有机分析	2
1.2.3 化学分析和仪器分析	2
1.2.4 常量、半微量、微量及超微量分析	3
1.2.5 例行分析和仲裁分析	4
1.2.6 分析方法的选择	4
1.3 定量分析的一般过程	4
1.3.1 试样采集	4
1.3.2 试样分解	6
1.3.3 样品测定	7
1.3.4 数据处理及结果的表示	7
1.4 分析化学的发展简史与趋势	8
思考题	8
第 2 章 定量分析的误差及数据处理	9
2.1 误差的种类和来源	9
2.1.1 系统误差	9
2.1.2 随机误差	10

2.2 准确度和精密度	11
2.2.1 准确度和误差	11
2.2.2 精密度和偏差	12
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	16
2.3.1 选择合适的分析方法	16
2.3.2 检验和消除系统误差	17
2.3.3 减小随机误差	17
2.3.4 减小测量的相对误差	18
2.4 分析数据的统计处理	18
2.4.1 置信区间和置信概率	19
2.4.2 可疑值的检验	20
2.4.3 显著性检验	22
2.5 有效数字及其运算规则	26
2.5.1 有效数字	26
2.5.2 有效数字修约规则	27
2.5.3 有效数字运算规则	28
思考题	29
习题	29
第3章 滴定分析法概述	31
3.1 滴定分析法的分类及对化学反应的要求	31
3.1.1 滴定分析法的分类	31
3.1.2 滴定分析法对化学反应的要求	32
3.2 滴定方式	32
3.2.1 直接滴定法	32
3.2.2 间接滴定法	32
3.2.3 返滴定法	32
3.2.4 置换滴定法	32
3.3 基准物质和标准溶液	33
3.3.1 基准物质必备条件	33
3.3.2 标准溶液浓度的表示	33
3.3.3 标准溶液的配制	34
3.3.4 标准溶液的标定	34
3.4 滴定分析的计算	35
3.4.1 基本关系式	35
3.4.2 计算实例	35

思考题	37
习题	37
第4章 酸碱滴定法	38
4.1 水溶液中的酸碱平衡	38
4.1.1 酸碱质子理论	38
4.1.2 弱酸和弱碱的解离平衡	39
4.1.3 共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	41
4.2 酸度对酸碱存在形式的影响	41
4.2.1 分析浓度、平衡浓度及活度	41
4.2.2 一元酸碱和多元酸碱的分布分数、分布图及其应用	42
4.2.3 物料平衡、电荷平衡和质子平衡	45
4.3 酸碱溶液 pH 的计算	47
4.3.1 强酸(碱)溶液	47
4.3.2 一元弱酸(碱)溶液	47
4.3.3 多元酸(碱)溶液	49
4.3.4 两性物质溶液	50
4.3.5 缓冲溶液	52
4.3.6 混合酸(碱)溶液	53
4.4 酸碱指示剂	54
4.4.1 酸碱指示剂的变色原理	54
4.4.2 酸碱指示剂的变色范围	55
4.4.3 影响酸碱指示剂变色范围的因素	55
4.4.4 常用酸碱指示剂	56
4.4.5 混合酸碱指示剂	56
4.5 酸碱滴定曲线与指示剂选择	57
4.5.1 强酸强碱的滴定	58
4.5.2 强碱滴定一元弱酸	60
4.5.3 强酸滴定一元弱碱	62
4.5.4 多元酸(碱)的滴定	63
4.5.5 混合酸(碱)的滴定	66
4.5.6 CO_2 在酸碱滴定中的影响	66
4.6 酸碱滴定法的应用	67
4.6.1 酸(碱)标准溶液的配制及标定	67
4.6.2 酸碱滴定法应用实例	68
思考题	72
习题	73

第5章 配位滴定法	76
5.1 乙二胺四乙酸(EDTA)及其配合物	77
5.1.1 EDTA 配位剂	77
5.1.2 EDTA 金属螯合物的特点	78
5.2 配位平衡	79
5.2.1 配合物的稳定常数	79
5.2.2 配位平衡中各型体浓度的计算	81
5.3 影响配位平衡的主要因素	82
5.3.1 酸效应和酸效应系数	82
5.3.2 配位效应与配位效应系数	83
5.3.3 条件稳定常数(表观稳定常数、有效稳定常数)	83
5.4 配位滴定法的基本原理	84
5.4.1 配位滴定曲线	84
5.4.2 影响配位滴定突跃的主要因素	86
5.4.3 金属离子可被准确滴定的条件	87
5.4.4 配位滴定中酸度的控制	88
5.5 金属指示剂	89
5.5.1 金属指示剂的作用原理	89
5.5.2 金属指示剂应具备的条件	90
5.5.3 常用的金属指示剂	90
5.5.4 金属指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象	92
5.6 提高配位滴定选择性的方法	92
5.6.1 控制溶液的酸度	93
5.6.2 利用掩蔽和解蔽作用	93
5.6.3 采用其他配位剂	95
5.6.4 分离干扰离子	95
5.7 配位滴定法的应用	95
5.7.1 EDTA 标准溶液的配制与标定	95
5.7.2 各种配位滴定方式及其应用	96
思考题	99
习题	99
第6章 氧化还原滴定法	101
6.1 氧化还原反应	101
6.1.1 标准电位和条件电位	101
6.1.2 氧化还原反应方向	104

6.1.3 氧化还原反应进行的程度	105
6.1.4 影响氧化还原反应速率的因素	106
6.2 氧化还原滴定原理	107
6.2.1 氧化还原滴定曲线	107
6.2.2 影响氧化还原滴定突跃的因素	109
6.3 氧化还原滴定中的指示剂	111
6.3.1 自身指示剂	111
6.3.2 特殊指示剂	111
6.3.3 氧化还原指示剂	111
6.4 常用的氧化还原滴定法	113
6.4.1 高锰酸钾法	113
6.4.2 重铬酸钾法	115
6.4.3 碘量法	117
6.5 氧化还原滴定法中样品的预处理	120
6.6 氧化还原滴定结果的计算	120
思考题	123
习题	123
第7章 重量法和沉淀滴定法	125
7.1 重量法	125
7.1.1 重量法的一般程序	125
7.1.2 重量法对沉淀形式和称量形式的要求	125
7.1.3 沉淀的溶解度及其影响因素	126
7.1.4 影响沉淀纯度的因素	128
7.1.5 提高沉淀纯度的方法	128
7.1.6 沉淀的形成和沉淀条件的选择	129
7.1.7 重量法的结果计算	130
7.2 沉淀滴定法	130
7.2.1 方法简介	130
7.2.2 莫尔法	131
7.2.3 佛尔哈德法	132
7.2.4 法扬斯法	133
7.3 沉淀滴定法的应用	134
7.3.1 AgNO_3 、 NH_4SCN 标准溶液的配制和标定	134
7.3.2 沉淀滴定法的应用实例	135
思考题	135
习题	135

第 8 章 吸光光度法	137
8.1 概述	137
8.2 吸光光度法的基本原理	137
8.2.1 光的基本性质	137
8.2.2 溶液颜色和光的吸收关系	138
8.2.3 吸收光谱曲线	139
8.3 光吸收基本定律——朗伯-比耳定律	140
8.3.1 朗伯-比耳定律	140
8.3.2 吸光系数和摩尔吸光系数	141
8.3.3 偏离朗伯-比耳定律的原因	142
8.4 比色法和吸光光度法的方法和仪器	143
8.4.1 目视比色法	143
8.4.2 吸光光度法	144
8.4.3 吸光光度计	145
8.5 显色反应	147
8.5.1 吸光光度法对显色反应的要求	147
8.5.2 影响显色反应的主要因素	148
8.6 吸光光度法测量误差及测量条件的选择	150
8.6.1 仪器的测量误差	150
8.6.2 测量条件的选择	152
8.7 吸光光度法的定量方法及应用	152
8.7.1 标准工作曲线法及比较法	153
8.7.2 示差吸光光度法	153
8.7.3 双波长吸光光度法	154
8.7.4 导数吸光光度法	155
8.7.5 多组分分析	157
思考题	157
习题	158
第 9 章 电势分析法	160
9.1 电势分析法概述	160
9.2 电极的分类	161
9.2.1 参比电极	161
9.2.2 指示电极	163
9.3 直接电势法	167
9.3.1 直接电势法测定溶液 pH	167

9.3.2	离子活(浓)度的测定	170
9.3.3	直接电势法的应用	173
9.4	电势滴定法	173
9.4.1	电势滴定法的仪器装置	173
9.4.2	电势滴定终点的确定方法	174
9.4.3	电势滴定法的应用	175
思考题		176
习题		176
第 10 章	色谱分析法	178
10.1	色谱分析法导论	178
10.1.1	色谱法的分类	178
10.1.2	色谱流出曲线和色谱参数	179
10.1.3	色谱分离的基本理论	181
10.1.4	色谱定性和定量分析	183
10.2	气相色谱法	187
10.2.1	气相色谱仪	187
10.2.2	气相色谱的固定相	189
10.2.3	气相色谱分离条件的选择	190
10.2.4	气相色谱法的应用	192
10.3	高效液相色谱法	193
10.3.1	高效液相色谱仪	193
10.3.2	高效液相色谱的分离模式	195
10.3.3	高效液相色谱的应用	198
10.3.4	联用技术	200
思考题		201
习题		201
附录		202
附录一	相对原子质量表	202
附录二	常见化合物的相对分子质量表	204
附录三	常见弱酸弱碱在水中的解离常数	207
附录四	难溶化合物的溶度积	209
附录五	金属配合物的稳定常数	211
附录六	标准电极电势	214
附录七	部分氧化还原电对的条件电极电势	218
附录八	常用基准物质的干燥条件和应用	219
主要参考文献		220

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的定义、任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略,以获取有关物质在相对时空内的组成和性质的信息的一门科学,又称为分析科学。

分析化学所要解决的问题是研究物质的化学组成、测量各组成的含量、表征物质的化学结构,这三个方面的任务又可以分解为定性分析、定量分析及结构分析研究领域。

分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,吸收生物、物理、计算机、自动化、统计学等多方面的知识,为其他科学、技术所提出的问题提供有用的信息。因此,分析化学被称为化学中的信息科学。

分析化学不仅对化学本身的发展起着重大作用,而且对于国民经济的发展、自然资源的开发以及科学技术的进步等方面都有举足轻重的作用。现代研究的诸多学科都与分析化学息息相关,物理学、工程学、电学、机械学、医学、药学、材料科学、社会学、农学、环境科学、地质学、生命科学等领域都会用到分析化学的基本知识。例如,原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析;资源勘探,油田、煤矿中矿石及油气分析;农业中的水源、土壤、肥料、农药、饲料的分析;环境保护中对于污染源、污染物的危害分析及消除;食品营养与安全监测等方面都离不开分析化学。

总之,在化学学科本身的发展以及相当广泛的学科门类的研究领域中,分析化学都起着显著的作用。分析化学不仅是科学技术的“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。

分析化学是高等学校化学、材料科学、生命科学、环境科学、医学、药学、农学、地学等专业的重要基础课之一。本课程的理论学习和实验基本技能的训练,可使学生掌握分析化学的基本理论、基础知识和实验方法;还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,树立量的概念;使学生具备观察实验现象,分析、判断和解决问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能,具有科学技术工作者必备的素质。以便在今后的工作中,能够很好地解决科学技术和国民经济中存在的问题。

1.2 分析方法的分类

为研究方便起见,可以从不同角度将分析化学进行分类。根据分析任务、分析要求、分析对象、测定原理、试样用量与待测组分含量的不同及工作性质,分析方法可以进行不同的

分类。

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务的不同,分析化学可以分为定性分析(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物质由哪些元素、离子、基团或化合物组成;定量分析的任务是测定试样中某组分的含量;结构分析的任务是研究物质的结构和形态(分子结构、晶体结构或综合形态)。

在已知试样成分时,可以直接进行定量分析;否则,需要首先进行定性分析,然后进行定量分析。对于新化合物,需要先进行结构分析,以确定分子结构。对于复杂体系,需要首先进行分离,然后进行定性分析和定量分析。

1.2.2 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学分为无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)。无机分析的分析对象为无机物质。组成无机物的元素多种多样,鉴定无机试样的元素、离子、原子团、化合物组成的分析称为无机定性分析;测定无机试样各组分的相对含量的分析称为无机定量分析。

有机分析的分析对象为有机物质。组成有机物的元素种类不多(主要为碳、氢、氧、氮、硫),但其结构复杂,分析的重点是进行官能团分析及结构分析。

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、药物分析和生物分析等。

1.2.3 化学分析和仪器分析

分析化学按测定原理不同分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrument analysis)。

1. 化学分析 化学分析是以物质的化学反应和计量关系为基础的分析方法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典分析法。当用已知试剂与未知试样反应,根据反应的现象和特征鉴定物质的化学组成时,称为化学定性分析;而根据反应中试样和试剂的用量测定各组分的相对含量时,称为化学定量分析。

化学定量分析是本课程的主要研究内容,其可以进一步分为滴定分析(titrimetry)法和重量分析法(gravimetry)。

(1)滴定分析法 根据滴定所消耗标准溶液的浓度和体积,以及被测物质与标准溶液所进行的化学反应计量关系,求出被测物质的含量,称为滴定分析法。滴定分析根据反应类型的不同,又可以分为酸碱滴定分析法、配位滴定分析法、氧化还原滴定分析法和沉淀滴定分析法。滴定分析法所用仪器设备简单、操作方便、分析速度快、准确度高、相对误差小,应用比较广泛。该法可用于测定很多元素和化合物,特别是在常量分析中,常作为标准方法使用。

(2)重量分析法 作为一种经典的化学分析法,重量分析法一般是通过适当的方法,将被测组分与试样中的其他组分分离,转化为一定的称量形式,然后用称重方法测定该组分的含量。

根据分离方法的不同,重量分析法一般分为三种:沉淀法、挥发法和电解法。沉淀法是利用沉淀反应使被测组分以微溶化合物的形式沉淀出来,实现与混合组分的分离;挥发法是

利用物质的挥发性，通过加热等方法，使挥发组分逸出而进行分离；电解法是利用电解的方法，使待测金属离子在电极上还原析出进行分离。

重量分析法直接用分析天平称量而获得分析结果，不需要与标准试样或基准物质进行比较，且准确度较高。若分析方法可靠、操作细心，对于常量组分的测定，通常可以得到准确的分析结果，其相对误差一般小于0.1%，常作为国家或行业颁布的标准分析方法。目前，常量的硅、硫、镍等元素的精确测定多采用重量分析法。重量分析法的缺点是操作烦琐、耗时多、周期长。

2. 仪器分析 仪器分析是以待测物的物理或物理化学性质为基础建立的分析方法，如借助光、电仪器测量溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电势、电导)等物理或物理化学参数来求出待测组分含量，也称物理或物理化学分析方法，由于需要使用特殊的仪器进行分析测定，所以又称为仪器分析法。根据分析原理和使用仪器的不同，可将其进行进一步分类。最主要的仪器分析法包括：

(1) 光学分析法(optical method) 以物质的光学性质为基础的分析方法，称为光学分析法。可以分为光谱法和非光谱法两种。光谱法主要包括分子光谱法和原子光谱法。分子光谱法包括可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光分析法等；原子光谱法包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法；其他如光声光谱法、化学发光分析法等。非光谱法主要包括折光法、旋光法等。

(2) 电化学分析法(electrochemical method) 以物质的电学或电化学性质为基础的分析方法，称为电化学分析法。主要包括电势分析法(直接电势法和电势滴定法)、电重量分析法和库仑法、伏安法和极谱法、电导分析法等。

(3) 热分析法(thermal analysis) 根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法。主要包括测温滴定法、热重量法、差示热分析法等。

(4) 色谱分析法(chromatography analysis) 利用物质的物理化学性质(如吸附、分配、分子体积、极性等)差异进行分离分析的方法，称为色谱分析法。例如薄层色谱分析法、气相色谱分析法、液相色谱分析法、毛细管电泳分析法等。

近年来还发展了一些新的分析方法，如质谱法、核磁共振波谱法、免疫分析、生物分析。同时，随着仪器分析技术的不断发展，一些仪器强强联合。如气相色谱-质谱联用技术、液相色谱-质谱联用技术、色谱-红外联用分析、色谱-核磁共振联用分析法等，使得仪器分析法的应用更加广泛，功能日益强大。

化学分析和仪器分析是现代分析化学的两大分支，二者互为补充，且前者是后者的基础之一，仪器分析是现代分析化学发展的方向。仪器分析法的优点是操作简单而快速，最适合生产过程中的控制分析。但一般不适用于高含量组分的测定，且仪器设备较为复杂，价格比较昂贵，对维护及检修要求较高。化学分析作为分析化学的基础，仍然具有重要的应用价值，不可忽视，一般适用于常量组分分析，准确度较高。另外，试样在用仪器分析之前一般都要先用化学分析的方法进行预处理，比如试样的溶解、分离富集、标样的合成与标定等方面都需要化学分析方法。

1.2.4 常量、半微量、微量及超微量分析

根据分析过程所需试样量的多少，分析方法可以分为常量分析(macro analysis)、半微量分析(semimicro analysis)、微量分析(micro analysis)及超微量分析(ultramicro analysis)。