



21世纪 高职高专通用教材

分析化学

刘建华 主编
蔡彭骥 主审

上海交通大学出版社

21 世纪高职高专通用教材

分 析 化 学

主 编 刘建华

副主编 王建梅 许广胜 陆道明

主 审 蔡彭骥

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书是为轻工、化工类高等职业教育编写的分析化学课程教材。全书共 14 章,主要包括定量化学分析中的四大滴定分析方法和重量分析方法、几种常用的仪器分析方法,以及实验数据的数理统计方法。在具体内容的选择和理论深度的掌握上基本遵循必需和实用的原则,因而与一般同类教材比较,内容作了精选,增加了不少例题和实例。对此概念、原理的阐述采用了新的方法。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/刘建华主编. —上海:上海交通大学出版社,2001

21 世纪高职高专通用教材

ISBN 7-313-02629-3

I. 分… II. 刘… III. 分析化学 高等学校:技术学校 教材 R. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 87307 号

分 析 化 学

刘建华 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

上海交通大学印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本:890mm×1240mm 1/32 印张:12.875 字数:368 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 次印刷

印数:1~4050

ISBN 7-313-02629-3/O·133 定价:20.00 元

版权所有 侵权必究

21 世纪高职高专通用教材编纂委员会

(以姓氏笔划为序)

编纂委员会顾问

白同朔 王成福 詹平华

编纂委员会名誉主任

王式正 叶春生

编纂委员会主任

闵光太 潘立本

编纂委员会副主任

王永祥	王 乔	王俊堂	王继东	牛宝林	方沛伦
东鲁红	冯伟国	朱家建	朱懿心	吴惠荣	吴仁秀
房世荣	郑桂富	赵祥大	秦士嘉	黄 斌	常立学

编纂委员会委员(委员 99 名):

王平嶂	王永祥	王式正	王成福	王 乔	王俊堂
王继东	尤孺英	孔庆鸿	牛宝林	方沛伦	东鲁红
叶春生	白同朔	伍建国	史旦旦	冯伟国	匡奕珍
华玉弟	华正荣	华雅言	毕明生	朱大刚	朱家建
朱熙然	朱懿心	刘大茂	刘风菊	刘志远	刘伯生
刘 敏	刘德发	江谷传	江林升	李卫芬	李巨光
李立玲	李杰菊	李跃中	杨宏林	杨国诗	陈立德
陈志伟	陈良政	张 劲	张祖芳	肖 军	肖华星
余彤仑	汪祥云	何树民	闵光太	吴仁秀	吴惠荣
林木顺	金 升	周文锦	周奇迹	罗钟鸣	房世荣
房培玉	郑桂富	洪本健	赵祥大	胡大超	胡 刚
姚国强	姚家伦	夏仕平	秦士嘉	硕仲圻	顾志伟
顾国建	陶宝元	陶铁生	徐升华	徐余法	唐育正
曹林根	曹茂华	盛立刚	黄建平	黄 晖	黄 斌
常立学	屠群锋	韩培江	焦庆堂	程宜康	曾文斗
董惠良	虞孟博	詹平华	翟向阳	蒋瑞松	潘立本
潘家俊	薛新华	戴正华			

序

发展高等职业技术教育,是实施科教兴国战略、贯彻《高等教育法》与《职业教育法》、实现《中国教育改革与发展纲要》及其《实施意见》所确定的目标和任务的重要环节;也是建立健全职业教育体系、调整高等教育结构的重要举措。

近年来,年轻的高等职业教育以自己鲜明的特色,独树一帜,打破了高等教育界传统大学一统天下的局面,在适应现代社会人才的多样化需求、实施高等教育大众化等方面,做出了重大贡献。从而在世界范围内日益受到重视,得到迅速发展。

我国改革开放不久,从1980年开始,在一些经济发展较快的中心城市就先后开办了一批职业大学。1985年,中共中央、国务院在关于教育体制改革的决定中提出,要建立从初级到高级的职业教育体系,并与普通教育相沟通。1996年《中华人民共和国职业教育法》的颁布,从法律上规定了高等职业教育的地位和作用。目前,我国高等职业教育的发展与改革正面临着很好的形势和机遇:职业大学、高等专科学校和成人高校正在积极发展专科层次的高等职业教育;部分民办高校也在试办高等职业教育;一些本科院校也建立了高等职业技术学院,为发展本科层次的高等职业教育进行探索。国家学位委员会1997年会议决定,设立工程硕士、医疗专业硕士、教育专业硕士等学位,并指出,上述学位与工程学硕士、医学科学硕士、教育学硕士等学位是不同类型的同一层次。这就为培养更高层次的一线岗位人才开了先河。

高等职业教育本身具有鲜明的职业特征,这就要求我们在改革课程体系的基础上,认真研究和改革课程教学内容及教学方法,努力加强教材建设。但迄今为止,符合职业特点和要求的教材却似凤毛麟角。

由泰州职业技术学院、上海第二工业大学、金陵职业大学、上海商业职业技术学院、青岛职业技术学院、济南机械职工大学、潍坊市职工大学、山东商业职业技术学院、江西财经大学职业技术学院、苏州工艺美术职业技术学院、镇江市高等专科学校、常州技术师范学院、南京工业职业技术学院、江南学院、福州大学职业技术学院、芜湖职业技术学院、蚌埠高等专科学校、安徽新华职业技术学院、宁波高等专科学校等 60 余所院校长期从事高等职业教育、有丰富教学经验的资深教师共同编写的《21 世纪高职高专通用教材》，将由上海交通大学出版社陆续向读者朋友推出，这是一件值得庆贺的大好事，在此，我们表示衷心的祝贺。并向参加编写的全体教师表示敬意。

高职教育的教材面广量大，花色品种甚多，是一项浩繁而艰巨的工程，除了高职院校和出版社的继续努力外，还要靠国家教育部和省（市）教委加强领导，并设立高等职业教育教材基金，以资助教材编写工作，促进高职教育的发展和改革。高职教育以培养一线人才岗位与岗位群能力为中心，理论教学与实践训练并重，二者密切结合。我们在这方面的改革实践还不充分。在肯定现已编写的高职教材所取得的成绩的同时，有关学校和教师要结合各校的实际情况和实训计划，加以灵活运用，并随着教学改革的深入，进行必要的充实、修改，使之日臻完善。

阳春三月，莺歌燕舞，百花齐放，愿我国高等职业教育及其教材建设如春天里的花园，群芳争妍，为我国的经济建设和社会发展作出应有的贡献！

叶春生

2000 年 4 月 5 日

前 言

本书为高等职业教育而编写。高等职业教育以培养高等技术应用性专门人才为根本任务,所使用的教材在内容的选择上应以必需和实用为基本原则。本书的编写基本上遵循了这个原则。

在基本内容方面,本书包括定量化学分析方法和几种常用的仪器分析方法,但在具体内容和理论深度方面与一般的同类教材有所不同。比如,酸碱滴定法一章摒弃了对数图解法;在配位滴定法一章关于滴定曲线的讨论及在氧化还原滴定一章关于氧化还原反应进行的程度的讨论,都作了简化处理;而在一些重要章节则提供了较多的例题和实例。

本书编者认为,必需和实用原则不能排斥某些基本的、甚至有一定深度的理论阐述。因为高等职业教育的课程仍然分为基础课程、专业基础课程和专业课程,在基础课程和专业基础课程中难免理论的内容多一些,有些理论尽管不具有实用性,但是却为系统理论中的必要环节,不可缺少;另外,有些关键性的有一定深度的理论内容,对于学生思维能力的培养以及今后业务上的发展还是必需的,因此,有些章节还有一定的深度和难度,这里谨提醒使用此书的教师和学生注意。

本书还编入“分析化学中的数理统计方法”一章,这对于高等职业教育的教学可能偏难了一点。但是考虑到一些数理统计方法早已融入分析化学,即使从实用性的角度来看,我们都不能回避这个内容。

参加本书编写的有福州大学刘建华(第1,2,4,8章)、南京化工学校王建梅(第3,5,12章)、镇江市高等专科学校陆道明(第6,7章)、淮南联合大学许广胜(第9,10章)、福州大学

林翠英(第 11,13 章)、泰州职业技术学院戴小波(第 14 章),全书由刘建华统稿和选编附录,泰州职业技术学院蔡彭骥担任本书的主审。

由于水平有限及经验不足,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2000 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.3 定量分析中的误差	3
1.4 有效数字及其运算规则	7
习题	10
第 2 章 滴定分析法概述	11
2.1 滴定分析法的分类	11
2.2 滴定分析法对化学反应的要求	12
2.3 基准物质和标准溶液	12
2.4 活度与活度系数	15
2.5 滴定分析中的计算	17
习题	19
第 3 章 酸碱滴定法	21
3.1 酸碱质子理论	21
3.2 酸碱平衡中有关组分浓度的计算	26
3.3 缓冲溶液	31
3.4 酸碱指示剂	36
3.5 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	42
3.6 酸碱滴定法的应用	51
3.7 非水溶液中的酸碱滴定	56
习题	63

第 4 章 配位滴定法	68
4.1 分析化学中的配合物	68
4.2 配合物在溶液中的离解平衡	73
4.3 副反应系数和条件稳定常数	77
4.4 配位滴定化学计量点的确定	87
4.5 准确滴定的条件	96
4.6 混合离子的选择滴定	102
4.7 配位滴定的方式及应用	108
习题	111
第 5 章 氧化还原滴定法	114
5.1 条件电极电势	114
5.2 氧化还原反应的方向和次序	117
5.3 氧化还原反应进行的程度	120
5.4 氧化还原反应的速度及其影响因素	122
5.5 氧化还原滴定曲线	124
5.6 氧化还原滴定中的指示剂	127
5.7 高锰酸钾法	129
5.8 重铬酸钾法	134
5.9 碘量法	136
5.10 其他氧化还原滴定法	142
5.11 氧化还原滴定结果的计算	145
习题	149
第 6 章 沉淀滴定法	153
6.1 概述	153
6.2 摩尔法	153
6.3 佛尔哈德法	155
6.4 法扬司法	157

习题.....	159
第 7 章 重量分析法.....	160
7.1 概述	160
7.2 沉淀溶解度的影响因素	162
7.3 沉淀纯度的影响因素	164
7.4 沉淀的形成与沉淀的条件	167
7.5 重量分析结果的计算和应用示例	170
习题.....	172
第 8 章 分析化学中的数理统计方法.....	173
8.1 随机误差的正态分布	173
8.2 标准偏差	179
8.3 少量测量数据的统计处理	181
8.4 工作曲线的回归分析	189
习题.....	192
第 9 章 电位分析法.....	195
9.1 概述	195
9.2 电位分析所用的电极	196
9.3 直接电位法	205
9.4 电位滴定法	212
习题.....	217
第 10 章 吸光光度法	219
10.1 概述.....	219
10.2 物质对光的选择性吸收.....	220
10.3 光吸收的基本定律.....	221
10.4 显色反应及显色条件的选择.....	226
10.5 测量条件的选择.....	232

10.6	吸光光度法定量分析及其应用	235
	习题	239
第 11 章	原子吸收光谱法	241
11.1	概述	241
11.2	原子吸收光谱分析法的基本原理	243
11.3	原子吸收分光光度计	249
11.4	定量分析方法	258
11.5	干扰及其消除方法	259
11.6	灵敏度和检测限	262
	习题	263
第 12 章	气相色谱分析法	265
12.1	概述	265
12.2	气相色谱固定相	270
12.3	气相色谱流出曲线和有关术语	282
12.4	气相色谱分离理论	284
12.5	气相色谱分离操作条件的选择	291
12.6	气相色谱检测器	299
12.7	气相色谱定性分析	308
12.8	气相色谱定量测定方法	311
12.9	高效液相色谱分析简介	318
12.10	毛细管色谱简介	324
	习题	325
第 13 章	定量分析中的分离方法	328
13.1	沉淀分离法	328
13.2	溶剂萃取分离法	334
13.3	色层分析法	341
13.4	离子交换分离法	348

习题.....	355
第 14 章 物质的定量分析步骤	356
14.1 试样的采取和制备.....	356
14.2 试样的分解.....	361
14.3 测定方法的选择.....	368
14.4 复杂物质分析实例——硅酸盐的系统 分析.....	370
习题.....	374
附录.....	376
表 I 弱酸、弱碱在水中的离解常数	376
表 II 配合物的稳定常数	378
表 III 金属—EDTA 配合物的稳定常数	384
表 IV 标准电极电位	385
表 V 一些电对的条件电位	389
表 VI 微溶化合物的溶度积	393
表 VII 化合物的相对分子质量	395
表 VIII 元素相对原子质量	398

第 1 章 绪 论

分析化学是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。分析化学涉及样品中组分的分离、鉴定(定性分析和结构分析)和相对含量的测定(定量分析)。定性分析的任务是揭示样品的化学成分,定量分析的任务则是确定其中一种或几种物质的相对含量。在分析工作中,首先需要了解样品的化学成分,然后根据要求进行一种或几种成分的定量分析。分离步骤通常是定性及定量分析的组成部分。

1.1 分析化学的作用

分析化学广泛应用于农业、工业、商业、资源勘探、国防建设、环境保护、医疗卫生等许多行业部门。现代农业依据对农作物和土壤有关组分的定量分析,制订土壤改良和施肥方案。通过对食物中氮的定量分析能够推算蛋白质含量,从而评价食物的营养价值。工业生产中的原材料检验、生产控制分析、产品鉴定等是控制生产条件,保证产品质量的重要手段。例如,为了生产所需强度、硬度、延展性及抗腐蚀性的钢材,在炼钢过程中需要对钢样进行分析,以便调节钢中碳、镍和铬等元素的含量。商品检验是打击伪劣商品,保障进出口贸易正常进行的必要措施,分析化学的测试技术是商品检验技术不可缺少的组成部分。在煤炭、石油、天然气以及其他矿藏的探测、开采和炼制过程中,各个环节都需要分析测试技术的配合。环境污染是当今社会的突出问题,为了治理环境污染,首先需要对工业的排放水、气以及大气、江水、湖水、海水进行监测,并对城市中机动车尾气进行监测。人体中某些元素的定量分析已成为某种疾病的辅助诊断手段。例如,血清中离子钙含量的测定有助于诊断副甲状腺疾病。

此外,分析测定在化学、生物化学、生物学、地质学以及其他学科的

许多研究领域也起着重要的作用。

1.2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、方法原理以及试样用量的不同,分析方法有各种各样的分类。

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成,定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量,结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

1.2.2 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物。

在无机分析中,因为组成无机物的元素的种类较多,所以通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。在有机分析中,组成有机物的元素的种类较少,但结构复杂,分析的重点是官能团和结构。

1.2.3 化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典分析法,主要分为滴定分析(或容量分析)法和重量分析法。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。因为这类方法都需要较特殊的仪器,所以通常称为仪器分析法。主要分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法等。

光学分析法是根据物质的光学性质而建立的分析方法,包括分子光谱法(例如可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法),原子光谱法(例如原子发射光谱法、原子吸收光谱法),以及激光拉曼光谱法、化学发光分析等。

电化学分析法是根据物质的电化学性质而建立的分析方法,包括

电位分析法、电重量法和库仑法、电导分析法、极谱法和伏安法等。

色谱分析法是具有强有力的分离手段的分析方法,可分为气相色谱法、液相色谱法和离子色谱法等。

此外,还有热分析法、质谱法、核磁共振、X 射线、电子显微镜分析以及毛细管电泳等仪器分析法。

1.2.4 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作规模,分析方法可分为常量、半微量、微量和超微量分析,分类情况如表 1-1 所示。

表 1-1 依试样用量的分析方法分类

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

根据被测组分含量,可以将分析分为常量组分 ($>1\%$) 分析、微量组分 ($0.01\%\sim 1\%$) 分析和痕量组分 ($<0.01\%$) 分析。不过,这种分法已不具有分析方法分类的意义。

从以上关于分析方法的分类可以看出,分析化学的内容相当广泛。一本篇幅很有限的教科书不可能、也没有必要包罗分析化学的所有内容。本书只涉及作为分析化学基础的定量化学分析方法和几种常用的仪器分析方法。

1.3 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。但是在实际测定中,即使采用成熟可靠的分析方法以及精密的仪器,由技术熟练的分析人员进行操作,也不可能得到绝对准确的结果。而同一个分析人员在相同条件下对同一份试样进行多次测定,所得结果也不会完全相同。这表明,在分析过程中,误差总是客观存在的。因此,定量分析的任务

除了要测定试样中待测组分的含量之外,还应对测定结果作出评价,判断测定结果的准确程度和可靠程度。为了使测定结果尽可能准确可靠,必须了解分析过程中产生误差的原因及误差出现的规律,进而采取减小误差的相应措施。

1.3.1 准确度与误差

误差指测得值与真值之间的差值。准确度指测得值与真值的接近程度。显然,误差和准确度是一个问题的两种表述。对于一个测定结果,误差越小,就意味着准确度越高,反之亦然。

误差可用绝对误差和相对误差表示。绝对误差仅仅指测得值与真值之间的差值,用 E 表示:

$$E = x - x_T \quad (1-1)$$

式中 x, x_T 分别表示测得值和真值。当测得值大于真值时,误差为正值,表示测得值偏高;反之误差为负值,表示测得值偏低。例如,测得某样品中铁的百分含量为 20.05%,已知真实值为 20.03%,则

$$E = 20.05\% - 20.03\% = +0.02\%$$

相对误差指绝对误差在真值中所占的百分率,用 E_r 表示:

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% \quad (1-2)$$

例如,上例中铁的测定结果的相对误差为

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{+0.02\%}{20.03\%} \times 100\% = +0.1\%$$

1.3.2 精密度与偏差

偏差指个别测量值与平均值($\bar{x}$)之间的差值,精密度指各测量值相互接近的程度。不难看出,各测量值相互越接近,即精密度越高,偏差总体上就越小。

偏差分为个别偏差(d_i)、平均偏差($\bar{d}$)和相对平均偏差($\bar{d}_r$):

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (1-4)$$