

FEN XI HUA XUE



分析化学

● 葛 兴 主 编

中国农业大

学出版社

分 析 化 学

葛 兴 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/葛兴主编. —北京:中国农业大学出版社,2004.2

ISBN 7-81066-710-6/O · 37

I. 无… II. 葛… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第124955号

书 名 分析化学

作 者 葛 兴 主编

策划编辑 丛晓红

责任编辑 王艳欣

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

邮政编码 100094

电 话 发行部 010-62891190,2620

读者服务部 010-62892336

编辑部 010-62892617,2618

出 版 部 010-62893440

网 址 www.cau.edu.cn/caup

E-mail caup@public.bta.net.cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷厂

版 次 2004年2月第1版 2004年2月第1次印刷

规 格 787×1 092 16开本 21.5印张 340千字

印 数 1~3 000

定 价 26.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主 编 葛 兴

副主编 郑燕英 罗 蓓

编 者 (排名不分先后)

苑嗣纯 李元珍 蔡 红 胡唐华 王占英

主 审 赵士铎 张曙生

前 言

参照有关教学大纲,结合农林高等院校分析化学教学经验,我们编写了这本教材。

针对我国农林高等院校分析化学基础课开设的目的要求(分析化学知识面要宽些、理论浅些、与实际结合广),为了使 学生掌握分析化学的基本原理、基本知识和基本技能,在编写这本教材的过程中,注意体现下面几个特点。

1. 注意有机化合物的分析问题。重点解决有机物分析的程序(过程)问题,并结合农林各专业的特点,介绍了各种分析方法。

2. 将无机定性分析与有机化合物初步分析单列为一部分,使学生了解定性分析应解决的问题以及解决问题的方法。

3. 注意巩固和加深酸碱、配位、氧化还原及沉淀四大平衡理论,突出酸碱平衡,重点介绍酸碱滴定法,并适当联系不同专业的实际,举一反三地解决其余三大平衡理论及其滴定分析法的有关问题,避免烦琐重复。

4. 鉴于仪器分析是分析化学发展的方向,新的分析仪器和分析方法层出不穷,根据学生培养目标和教学要求,将常用的仪器分析法——光学分析、色谱分析、电化学分析编入本教材中。我们在本书中仍强调基础仪器分析的教学,对每种仪器分析,侧重从方法原理、定量依据、仪器条件的选择、干扰的排除等方面予以介绍,对仪器的结构和工作原理也作了必要的讨论。

5. 鉴于大多数专业设有概率统计课程,本教材介绍有关误差和分析数据的统计处理内容,显著性检验等内容以够用为准。

6. 本教材力求简明扼要,对基本概念、基本理论和基本知识的叙述,力求准确、明了、重点突出;注意文字通俗易懂,便于启发学生思维和自学;例题和习题选编力求合理,以有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。

本教材中的实验是根据高等农林院校的实际情况,从各高等院校及国家标准方法中编出来的,其中有些实验内容有所改进,并增加了一些应用性较强的实验内容。

本教材增加了部分定性分析实验内容,使学生对定性分析有所了解,定量分析部分则以加深对基本理论的理解为主。有一定分量的实际样品分析,特别是增加了非水滴定的内容,以培养学生解决实际问题的能力。

学习分析化学,需要不断地思考,掌握分析原理和方法,培养熟练灵巧的实验操作能力。编者力图在书中灌输(贯穿)这一指导思想,以满足教师和学生的教学需要。

参加本书编写的有:葛兴(第一、四、五章),郑燕英(第八、九、十、十三章),罗橦(第二、三章),苑嗣纯(第七章),李元珍(第十一章),蔡红(第六章),胡唐华(第十二章)。参与实验部分编写的有葛兴、郑燕英、罗橦、李元珍、苑嗣纯、蔡红、王占英。全书由主编、副主编修改统稿完成。本教材由中国农业大学赵士铎、张曙生先生审稿,在这里为赵先生、张先生付出的巨大努力表示由衷的感谢。

由于我们的学识水平有限,不妥与错误之处恳请读者给予批评指正。

编 者

2003 年 8 月 30 日

目 录

上篇 分析化学理论

1 绪论	(3)
1.1 分析化学	(3)
1.2 分析化学的分类	(4)
1.3 分析化学的发展	(5)
2 误差和分析数据的处理	(8)
2.1 误差及其产生的原因	(8)
2.2 误差和偏差的表示方法	(10)
2.3 偶然误差的正态分布	(17)
2.4 实验数据的统计处理	(21)
2.5 有效数字及其运算规则	(30)
3 滴定分析法概述	(36)
3.1 滴定分析的过程和特点	(36)
3.2 滴定分析法的分类和滴定方式	(36)
3.3 滴定分析中标准溶液浓度的表示方法	(38)
3.4 标准溶液的配制和标准溶液浓度的标定	(40)
3.5 滴定分析中的计算	(42)
4 酸碱平衡和酸碱滴定	(48)
4.1 酸碱质子理论	(48)
4.2 酸度对酸碱平衡体系中存在的各种型体分布的影响	(52)
4.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算	(55)
4.4 缓冲溶液	(63)
4.5 酸碱指示剂	(66)
4.6 酸碱滴定的基本原理	(69)
4.7 非水溶液中的酸碱滴定	(80)
4.8 酸碱滴定的应用	(82)
5 配位滴定法	(89)
5.1 配位滴定法概述	(89)
5.2 EDTA 及 EDTA 配位化合物的特点	(90)
5.3 配位平衡	(93)
5.4 配位滴定的基本原理	(98)
5.5 金属指示剂	(103)

5.6	提高配位滴定选择性的方法	(108)
5.7	配位滴定法的应用	(110)
6	沉淀滴定法	(114)
6.1	沉淀滴定法概述	(114)
6.2	银量法滴定终点的确定	(114)
6.3	沉淀滴定法的计算示例	(118)
7	氧化还原滴定法	(119)
7.1	氧化还原反应的方向和程度	(119)
7.2	氧化还原反应的速率	(125)
7.3	氧化还原滴定法	(128)
7.4	氧化还原滴定法中的计算	(135)
7.5	常用的氧化还原滴定法	(137)
8	吸光光度法	(147)
8.1	吸光光度法及其分类	(147)
8.2	吸光光度法的基本原理	(148)
8.3	光度分析的方法和仪器	(152)
8.4	显色反应与显色条件	(156)
8.5	测量条件的选择	(159)
8.6	比色分析法与吸光光度法的误差	(161)
8.7	吸光光度法的应用	(162)
9	电位分析法	(167)
9.1	电位分析法概述	(167)
9.2	参比电极	(168)
9.3	指示电极	(169)
9.4	直接电位法	(175)
9.5	电位滴定法	(178)
10	色谱分析法	(181)
10.1	气相色谱法概述	(181)
10.2	气相色谱分析理论基础	(185)
10.3	气相色谱固定相	(191)
10.4	气相色谱检测器	(197)
10.5	气相色谱定性定量方法	(201)
10.6	几种气相色谱技术简介	(205)
10.7	气相色谱的应用	(207)
10.8	液相色谱分析法简介	(207)
11	有机化合物初步分析	(211)
11.1	初步分析	(211)
11.2	物理常数的测定	(212)
11.3	元素定性分析	(218)

11.4	溶解度分组	(221)
11.5	官能团的检验	(224)
11.6	衍生物的制备	(225)
12	无机定性分析概论	(229)
12.1	无机定性分析概述	(229)
12.2	定性分析的化学反应	(231)
12.3	阴离子分析	(233)
12.4	阳离子分析	(236)
13	分析化学中的样品处理(简介)	(244)
13.1	试样的处理	(244)
13.2	试样的分解	(246)
13.3	干扰物的分离及测定方法选择	(247)

下篇 分析化学实验

1	分析化学实验课程简介	(251)
1.1	实验数据的记录	(251)
1.2	实验报告	(251)
1.3	学生实验成绩的评定	(252)
2	定量分析基本操作实验	(253)
2.1	天平称量练习	(253)
2.2	滴定分析基本操作练习	(254)
3	定量分析化学实验	(257)
3.1	氢氧化钠溶液的标定及比较滴定	(257)
3.2	食用白醋的分析	(259)
3.3	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的测定	(259)
3.4	铵盐中氮的质量分数的测定(甲醛法)	(260)
3.5	混合碱的测定	(262)
3.6	不同强度酸碱之间的滴定	(264)
3.7	非水滴定法测定 α -氨基酸	(266)
3.8	水硬度的测定	(267)
3.9	铝合金中铝的测定	(269)
3.10	铋、铅的测定	(271)
3.11	重铬酸钾法测定样品中的铁	(272)
3.12	胆矾中铜的测定	(273)
3.13	水样中化学耗氧量的测定	(275)
3.14	溴酸钾法测定苯酚	(277)
3.15	碘量法测定食盐中的碘	(278)

3.16	高碘酸氧化法测定丙三醇	(279)
4	仪器分析实验	(282)
4.1	邻二氮菲吸光光度法测定微量铁	(282)
4.2	吸光光度法测定样品中的磷	(284)
4.3	溶液pH值的测定	(286)
4.4	离子选择性电极测定水中的氟	(287)
4.5	叶绿素的测定(比色法)	(289)
4.6	混合液中 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 双组分的测定	(290)
4.7	饮料中咖啡因的测定(紫外分光光度法)	(293)
4.8	维生素C的测定(紫外快速测定法)	(294)
5	定性分析实验	(296)
5.1	无机阳离子分析	(296)
5.2	无机阴离子分析	(299)
5.3	有机化合物中元素的定性分析	(302)

附 录

1	分析化学常用数据	(307)
2	滴定分析的基本操作及常用仪器的使用	(321)
2.1	滴定管及其使用	(321)
2.2	容量瓶及其使用	(322)
2.3	移液管及其使用	(323)
3	天平	(325)
3.1	分析天平的分类	(325)
3.2	称量原理——替代法原理	(325)
3.3	使用说明	(326)
3.4	未知试样称量步骤	(328)
3.5	已知试样质量的称量步骤	(328)
4	实验安全知识	(329)
5	化学试剂规格	(330)
	参考文献	(332)

上

篇

分析化学理论

原书空白页

1 绪论

化学通常可区分为几个清晰与意义明确的分支学科——分析化学、无机化学、有机化学、物理化学与生物化学。虽然分支学科之间常有一些重叠之处,但对大多数化学工作者来说,每一分支都具有明确的范畴。任何特定化学工作者的任务也相当清楚,他们所承担的工作范围是很明确的。

1.1 分析化学

一般来讲,分析化学是“表征和量测的科学”,是研究物质的化学组成的分析方法及相关原理的科学。按分析化学的任务,可将分析化学分为定性分析、定量分析和结构分析3部分。定性分析是确定物质是由哪些组分(元素、离子、基团或化合物)所组成的,也就是确定组成物质的各组分“是什么”;定量分析是确定物质中有关组分的含量,也就是确定物质中被测组分“有多少”;结构分析是确定物质各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响。

分析工作中,首先需要确定物质的组成,然后选择合适的分析方法进行含量测定,对于未知结构的物质,还需要进行结构的剖析。由于实际工作中遇到的试样有些是比较复杂的,如精细化工产品,食品,无机非金属材料,被污染的大气、水质、土壤等,对它们进行分析时,必须考虑干扰组分的分离,因此分析化学的任务还包括物质的分离和富集。

但是,过去的20多年来,在化学中最突出的趋势之一是它的分支学科间的分界线逐渐趋于模糊,化学和其他科学(如物理学与生物学)之间也不像过去那样有清晰的分界线了。有些领域,例如化学物理、生物物理化学、物理有机化学、地球化学和化学海洋学等已经在很大程度上获得了公认,虽然还很难确定它们的精密定义。伴随所有这些变化,大学教学计划中的化学课程大多还保留了它们的原有名称,但课程内容却已发生了重要改变。例如,在有机化学课程中增加了分子光谱学和化学动力学内容,有些学校的分析化学课程中包括了溶液热力学、电极过程动力学和电子学。

在化学科学中,分析化学是一个既老又新的分支。分析研究正与合成相反,前者是从“魔术”与“炼丹术”开始而发展成为定量科学的。分析技术直接引导了化学革命,合理的实验方法使化学建立在坚实的事实基础上。

近年来的发展促使分析化学成为许多研究领域的前哨,研究工作之间的联系使技术训练的分界线也趋于模糊,因此在许多情况下不可能明确判定到底什么是分析化学家的任务。

正像D·N·胡姆(Hume)教授所述的那样:“分析化学家目前遇到的最难的问题之一是无法对他人说清楚什么是分析化学。许多困难来源于工作性质的改变和一个名词可能包含一系列意义,……。近代化学的复杂性在一定程度上造成这些混乱,同一化学家很少只能在一个分支内工作,他常需要把几种技术与知识加以综合。”

分析化学对化学各学科的发展起着重要的作用,没有分析化学就不可能有化学其他学科的发展和进步。许多化学定律和理论都是用分析化学的方法确定的,其他各个科学研究领域,只要涉及化学现象,都无一例外地需要分析测定。不仅如此,分析化学对国民经济、国防建设和人民生活等方面都有很大的实际意义。例如,工业上资源的勘探、原料的选择、工艺流程的控制、成品的检验、“三废”的处理与环境的监测,农业上土壤的普查、作物营养的诊断、化肥及农产品的质量检验,尖端科学和国防建设中,像人造卫星、核武器的研究和生产以及原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析等,都要应用分析化学。在国际贸易方面,对进出口的原料、成品的质量分析,不仅具有经济意义,而且具有重大的政治意义。因此,人们常将分析化学称为生产的“眼睛”,它在工业、农业、国防和科学技术现代化进程中起着极其重要的作用。可以说,分析化学的水平已成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

1.2 分析化学的分类

为了便于从不同的角度对某一类问题进行研究,可将分析化学进行分类。

1.2.1 根据分析任务分类

根据组分分析的目的和要求,分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析是鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成,它能够回答所分析的对象(称为试样或样品)中含有什么成分。定量分析是测定试样中有关组分的含量,它能够回答所分析物质中某种成分的含量有多少,是分析化学的重要内容。结构分析是确定物质各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响。

1.2.2 根据分析对象分类

根据分析对象的化学属性,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机化合物,主要是进行组分分析,必要时也进行晶体结构分析。有机分析的对象是有机物,虽然有机物的组成元素数目不多,但结构复杂、种类繁多。所以,有机分析不仅进行元素或化合物的定性、定量分析,而且也进行官能团的鉴定和分子的结构分析。

1.2.3 根据分析原理分类

按照分析的原理不同有化学分析法和仪器分析法之分。化学分析法是以物质发生的化学反应为基础所进行的定性和定量分析方法。仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为依据的分析方法。由于在这类分析方法中常用到比较特殊的精密仪器,故称为仪器分析。

化学分析法和仪器分析法是分析化学的两个重要组成部分。化学分析法历史悠久、设备简单、应用广泛,称经典分析法。定量化学分析法主要有重量分析法和容量分析法(亦称滴定分析法)。仪器分析法是分析化学发展速度最快的一部分,主要有光学分析法、电化学分析法和色谱分析法等。

1.2.4 根据分析时所用试样量分类

按完成分析任务时所用试样量的多少,可以分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析(表1-1)。

表1-1 根据分析时所用试样量对分析化学进行的分类

方 法	试样质量/g	试液体积/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	$0.01\sim0.1$	$1\sim10$
微量分析	$0.0001\sim0.01$	$0.01\sim1$
超微量分析	<0.0001	<0.01

1.2.5 根据被测组分在样品中的相对含量分类

根据被测组分在样品中的相对含量可将分析化学分为:常量组分分析($>1\%$)、微量组分分析($0.01\%\sim1\%$)和痕量组分分析($<0.01\%$)。

应当注意,按照分析时所用试样量分类的方法与按照被测组分在样品中的相对含量分类的方法不可混淆。

随着科学技术水平的提高和测试手段的不断更新,人们对微量组分和痕量组分的理解也在发生着变化。同时,根据生产目的的不同,也可将分析化学分为快速分析、仲裁分析、例行分析等。

分析化学的分类完全是人为的,并非绝对不变。一般来说,常量组分的定量分析多采用化学分析法,而微量组分、痕量组分的分析多采用仪器分析法,需要专门的技术,操作难度稍大一些。

1.3 分析化学的发展

分析化学这门科学自诞生以来,就在人类认识自然、改造自然和征服自然中发挥着应有的作用。

1.3.1 分析化学的发展规律

学科之间的相互渗透(包括分析方法中不同技术的联用)、相互促进是分析化学发展的基本规律。一方面,工农业生产及新兴科学技术的发展,为分析化学提出了一系列难题,促进了分析化学的发展,也促进了相关学科的发展;另一方面,新兴科学技术的发展也为分析化学的发展提供了理论基础和技术条件,使分析化学的发展有了可能。

分析化学的发展经历了3次巨大的变革:

第一次变革发生在20世纪初。由于物理化学的发展,建立了溶液中四大平衡的理论,为分析技术提供了理论基础,使分析化学从一门技术发展成一门科学。也可以说20世纪初是分析化学与物理化学结合的时代,这一时期分析化学的确是化学的一个分支。

第二次变革发生在第二次世界大战前后直到20世纪60年代。物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析中物理方法及仪器分析方法的大发展。因为,化学方法在很多方面已无能为力。例如,半导体学科向分析化学提出砷化镓中砷常量分析的测定准确度要达到 10^{-6} 级,对高纯材料中杂质元素的含量最好能找出它含有几个原子,化学方法在这里毫无办法。因此,在这一段时间物理方法大大发展。有人说与其把今天的分析化学叫“分析化学”还不如叫“分析物理”更符合实际,这足见物理方法在分析化学中的比重有多大。也可以说20世纪60年代是分析化学与物理学、电子学结合的时代。

从20世纪70年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来了巨大的活力。分析化学正处在第三次变革时期,分析化学已经发展到分析科学阶段,分析化学正在成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等基础上的综合性的边缘科学。

1.3.2 21世纪的分析化学

当今全球竞争实际上就是科技竞争。整个社会要长期发展必须考虑人类社会的五大危机(资源、能源、人口、粮食和环境)以及四大理论(天体、地球、生命、人类的起源和演化问题)的解决,这些都与分析科学密切相关。21世纪科技热点包括可控热核反应,信息高速公路,生命科学方面的人类基因,生物技术征服癌症、心脑血管疾病和艾滋病等,这些纳米材料与技术,智能材料以及环境问题等,这些都对分析科学有所要求。世贸、工商以至食品、药品和环境卫生等方面也都要求有严格的质量评估和保险系统,这些都是现代分析化学所面临的艰难任务。

现代分析化学的目标就是,消耗少量材料,缩短分析测试时间,减小风险,少支经费,获得更多更有效的化学信息。分析化学发展方向(图1-1)是:高灵敏度(达原子级、分子级水平),高选

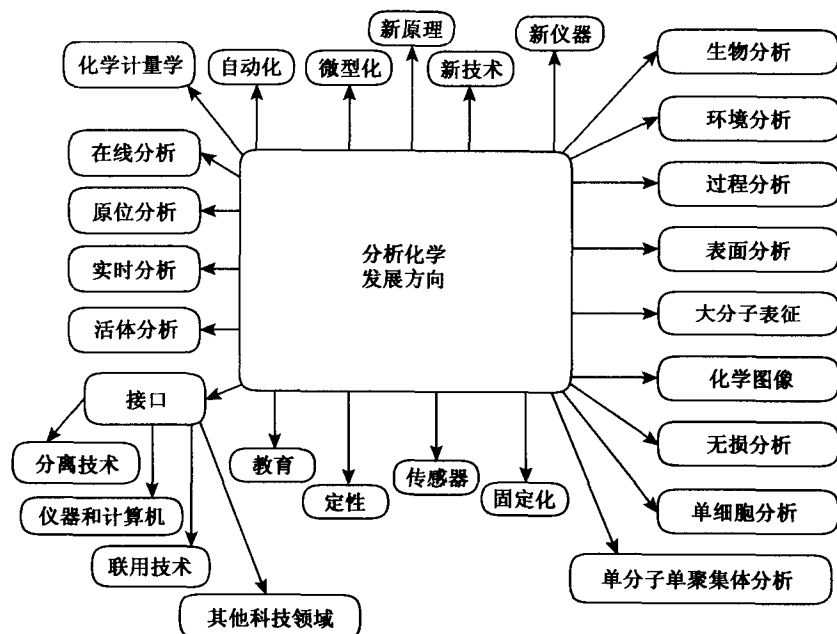


图1-1 分析化学发展方向

择性(复杂体系),快速,自动,简便,经济,分析仪器自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。

21 世纪中化学传感器发展将小型化、仿生化,诸如生物芯片,化学和物理芯片以及电子鼻(嗅觉)和电子舌(味觉)鲜度和食品检测传感器等,提高信噪比是提高一切分析方法和仪器灵敏度的关键。痕量与超痕量分析(ng/g 至 pg/g 以及 fg/g 和 ag/g ,甚至 zg/g)是现代分析化学的一个重要方向。生物和环境分析是现代分析化学发展的前沿领域,它们将推动现代分析化学的发展。

各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点,特别是分离与检测方法的联用。例如,气相、液相或超临界液相色谱和光谱技术(如质谱、核磁、傅里叶变换红外或原子光谱等)相结合。这两类技术的各自缺点(色谱识别缺乏可靠性及光谱技术需要高纯的分析物)可由其优点互补(色谱分离的效能和光谱识别的可靠性)。

分析仪器智能化在快速发展,仪器本身具有自诊断系统与网络连接,厂家也可在厂内对遍布全球的用户仪器远距离诊断并指导维修,用户间也可互通信息交流。然而,用这些先进仪器进行的仍然是离线(off line)分析检测,其所报结果绝大多数都是静态的非直接的现场数据,不能瞬时、直接、准确地反映生产实际和生命环境的情景实况,以致不能及时控制生产、生态和生物过程。现在迫切要求在生命、环境和生产的动态过程中能瞬时反映实情、随时采取措施,以提高效率,降低成本,改善产品质量,保障环境安全,改善人口与健康,提高其素质,减少疾病,延长寿命。因此,运用先进的科学技术发展新的分析原理并研究建立有效而实用的原位(in situ)分析,在体(in vivo)分析,实时(real time)分析,在线(on line)分析,高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法及多元多参数的检测监视方法,从而研制出相应的新型分析仪器已势在必行。这将是 21 世纪分析化学发展的主流,也是分析化学第三次巨大变革的主要内容。

分析化学是一门以实验为基础的科学,在学习过程中一定要理论联系实际,加强实验训练这个重要环节。通过学习此课程,应掌握分析化学的基本原理和测定方法,树立准确的量的概念,培养严谨的科学态度,正确掌握有关实验的基本操作和技能,提高分析问题和解决问题的能力。

2 误差和分析数据的处理

【教学目标】

- ◆ 理解准确度和精密度的概念
- ◆ 掌握误差的表示方法和简单的数据处理方法
- ◆ 熟练掌握有效数字的计算规则
- ◆ 了解误差的来源及减免的方法

定量分析的任务是准确测定试样中组分的含量,它是通过一系列的分析步骤获得的准确含量。只有准确的、具有代表性的分析结果才能在生产和科研上起到其应有的作用,否则将会导致产品报废、资源浪费,甚至在科学研究上形成错误的结论。

在定量分析过程中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观条件等方面的限制,测定结果不可能与真实含量完全一致;即使是技术很娴熟的分析工作者,用最可靠的分析方法和最精密的仪器,在相同的条件下对同一种样品进行多次测定,其结果也不尽相同。因此,误差是客观存在的,是不可避免的。在进行定量测定时,必须:了解误差的概念,并对分析结果进行评价,以判断分析结果的准确性;检查产生误差的原因,采取减小误差的有效措施,从而不断提高分析结果的准确程度;科学地、合理地进行分析结果的处理,使测定的结果尽量接近真实值,以满足生产和科研的需要。

2.1 误差及其产生的原因

在定量分析过程中,分析结果与真实值之间的差值称为误差。分析结果大于真实值,误差为正;分析结果小于真实值,误差为负。

根据误差的性质与产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差3类。

2.1.1 系统误差

系统误差也称可测误差或恒定误差。这是由于分析、测定过程中某些经常的、固定的因素造成的。它对分析结果的影响是比较固定的,在同一条件的重复操作中可重复出现,从而使得测定结果有系统地偏低或偏高。这种情况常发生在未经校正过的仪器(如砝码等),当进行测定时,反复几次的称量就会使得误差重复出现,且每次称量的误差大小不会改变(恒定误差)。系统误差也存在着不恒定误差,如随实验条件的改变误差的正负值也会随着改变,它可发生在溶液的滴定操作过程中,当温度的变化影响滴定用的标准溶液的体积时,溶液浓度的变化即属不恒定误差。无论何种系统误差,只要掌握了它们的变化规律,都可找出对应的方法加以解决,因