

高职高专
教材

分析化学

◎ 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

于世林 苗凤琴 编

化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/于世林,苗凤琴编. —北京:化学工业出版社,2000
高职高专教材
ISBN 7-5025-3067-3

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 79755 号

高职高专教材

分 析 化 学

于世林 苗凤琴 编

责任编辑:梁虹

责任校对:陶燕华

封面设计:官历

*

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)

发行电话:(010)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 393 千字

2001 年 1 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 7 次印刷

ISBN 7-5025-3067-3/G·790

定 价:22.00 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

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,力图作到内容广而新,既拓宽基础,又介绍前沿,使学生适应对跨世纪人材培养的要求。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,既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对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。对配合物滴定法、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

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理论,依据高职高专层次对分析化学理论的需求,全书共分十章,由定量分析误差和数据处理、副反应系数法处理化学平衡、定量化学分析方法、仪器分析方法及化学分离方法与一般分析步骤五部分组成。

本书系高等工程高职高专学校化工类各专业的教材,可作为综合性大学、理、工、医、农、师范院校非分析化学、工业分析专业的参考书,也可供在职分析人员自学使用。

目 录

第一章 分析化学概论	1
§ 1-1 分析化学定义的几种提法	1
§ 1-2 分析化学基本任务	1
§ 1-3 分析方法分类	2
§ 1-4 分析测定一般过程	4
§ 1-5 分析化学与化学计量学,过程分析化学	5
§ 1-6 分析化学前沿与分析化学人才	6
第二章 法定计量单位与分析化学计算	8
§ 2-1 法定计量单位与国际单位制	8
一、法定计量单位	8
二、国际单位制	8
三、我国的法定计量单位	9
§ 2-2 分析化学中常用的物理量和法定单位	9
一、物质的量和摩尔	10
二、摩尔质量与物质的量浓度	10
三、物质 B 基本单元的确定	12
§ 2-3 定量化学分析计算	16
一、滴定分析计算	16
二、应用化学因数的计算	18
习题	20
第三章 定量分析测定误差与分析化学质量保证	24
§ 3-1 定量分析测定误差	24
一、误差、定量分析误差定义	24
二、误差分类	25
三、分析结果的表征——准确度、精密度	26
§ 3-2 有效数字	28
§ 3-3 实验数据的统计处理及分析结果的正确表达	30
一、随机误差的正态分布与 t 分布	30

二、数据的统计处理方法及分析结果正确表达	33
§ 3-4 分析质量与分析实验室质量控制、质量保证	36
一、分析质量	36
二、分析实验室质量控制	38
三、分析实验室质量保证	38
习题	38
第四章 化学分析中的反应及平衡处理方法 副反应系数法	41
§ 4-1 酸碱反应及其平衡处理	41
一、酸碱质子理论	41
二、酸碱反应平衡常数与酸碱强度	43
三、酸碱水溶液平衡组分浓度计算	44
四、溶液中离子平衡图解法的应用	46
五、酸碱溶液的 H^+ 浓度计算	48
六、酸碱缓冲溶液	54
§ 4-2 配位化合物反应及其平衡处理	60
一、配位化合物的稳定常数	60
二、各级配位化合物的分布	64
三、副反应系数	65
四、配合物的条件(稳定)常数	71
五、金属离子缓冲溶液	77
§ 4-3 氧化还原反应及其平衡处理	78
一、水溶液中的氧化还原反应和电对电位	78
二、条件电位	78
三、氧化还原反应的速度与反应条件的控制	79
§ 4-4 沉淀反应及其平衡处理	81
一、条件溶度积	81
二、影响沉淀溶解度因素	81
§ 4-5 非平衡状态反应在分析测定中应用——介绍 FIA 技术	83
习题	85
第五章 滴定分析法	93
§ 5-1 滴定分析法条件与误差	93
一、滴定分析法的名词术语	93
二、滴定反应	95

三、标准溶液的配制与标定	95
四、容量仪器	96
五、终点确定方法	97
六、滴定方式	97
§ 5-2 酸碱滴定法	99
一、酸碱滴定反应	99
二、滴定曲线和指示剂的选择	100
三、滴定可行性判断	109
四、酸碱滴定反应的强化措施	113
五、酸碱滴定法误差	117
六、酸碱滴定法应用	119
§ 5-3 配合物滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法	123
一、配合物滴定法	123
二、氧化还原滴定法	131
三、沉淀滴定法	143
习题	145
第六章 称量分析法	148
§ 6-1 概述	148
一、挥发法	148
二、沉淀法	148
三、电解法	148
§ 6-2 挥发法在分析中应用	149
一、水分测定	149
二、灼烧失量测定	150
三、灰分、挥发分测定	150
四、不溶物、悬浮物、可溶性溶解物测定	150
五、萃取称量法	150
§ 6-3 沉淀分析法原理	150
一、沉淀类型	151
二、沉淀的形成与原理	151
三、减少沉淀沾污获得纯净沉淀的方法	153
四、沉淀分析法应用	154
§ 6-4 均匀沉淀法与沉淀法在材料制备中应用	155

第七章 光谱分析法	158
§ 7-1 可见光吸收光谱法——分光光度法	158
一、物质对光的选择性吸收与吸收光谱法	158
二、可见分光光度法特点与基本原理	160
三、分光光度法的基本原理	160
四、分光光度测定方法	165
五、分光光度仪器	168
六、分光光度法误差与提高分析结果准确度的方法	171
§ 7-2 紫外吸收光谱法	173
一、基本原理	173
二、有机化合物的紫外吸收光谱	177
三、影响紫外吸收光谱的主要因素	177
四、紫外分光光度计简介	182
五、紫外吸收光谱法的应用	184
§ 7-3 红外吸收光谱法	186
一、基本原理	186
二、有机化合物的红外吸收光谱	191
三、红外分光光度计简介	194
四、红外吸收光谱法在有机分析中的应用	196
§ 7-4 原子发射光谱法	201
一、基本原理	201
二、原子发射光谱仪	204
三、定性分析	211
四、定量分析	211
§ 7-5 原子吸收光谱法	214
一、基本原理	214
二、原子吸收光谱仪	219
三、原子吸收光谱的测量技术	226
四、原子吸收光谱的分析方法	230
思考题和习题	233
第八章 电化学分析法	242
§ 8-1 各种测量用电极	242
一、参比电极	242

二、指示电极	243
三、离子选择性电极	247
§ 8-2 电位分析法及其应用	252
一、电位分析法测定溶液的 pH 值	252
二、电位分析法测定离子活度	253
三、电位滴定法	255
§ 8-3 库仑分析法	259
一、控制电位库仑分析	259
二、恒电流库仑滴定	260
三、微库仑分析法(动态库仑分析)简介	261
§ 8-4 极谱分析法	262
一、基本原理	262
二、半波电位与极谱定性分析	264
三、扩散电流与极谱定量分析	265
四、极谱分析的新技术	272
思考题和习题	275
第九章 色谱分析法	279
§ 9-1 色谱分析法的原理及分类	279
一、茨维特的经典实验	279
二、色谱分析法的分离原理及特点	280
三、色谱分析法的分类	281
§ 9-2 气相色谱分析法	282
一、方法简介	283
二、气相色谱仪	287
三、气相色谱固定相	302
四、气相色谱检测器	312
五、气相色谱的定性及定量方法	326
六、气相色谱法基本原理	336
七、气相色谱分析法测定实例	343
§ 9-3 高效液相色谱分析法	350
一、方法简介	350
二、高效液相色谱仪	351
三、高效液相色谱检测器	364

四、高效液相色谱的固定相和流动相	373
五、高效液相色谱的基本理论	382
六、高效液相色谱分析法测定实例	386
思考题和习题	390
第十章 定量分析中的分离方法及一般分析步骤	395
§ 10-1 定量分析中的分离方法	395
一、沉淀分离法	395
二、液液萃取分离法	398
三、离子交换分离法	400
四、液相色谱分离法	402
§ 10-2 定量分析的一般步骤	404
一、试样的采取和制备	404
二、试样的溶解和分解	405
三、干扰组分的分离	407
四、欲测组分定量分析方法的选择	407
思考题和习题	409
附录	411
表一 弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数	411
表二 金属配合物的稳定常数	413
表三 金属离子与氨羧配合剂配合物稳定常数的对数值	415
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	416
表五 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	417
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	418
表七 标准电极电位($\varphi^\ominus$)及一些氧化还原电对的条件电位($\varphi^\ominus'$)	420
表八 难溶化合物的活度积($K_{sp}^\ominus$)和溶度积(K_{sp})	422
表九 国际相对原子质量(Ar)表	426
表十 国际单位制的基本单位	427
表十一 国际单位制的辅助单位	427
表十二 国际单位制中具有专门名称的导出单位	427
表十三 国家选定的非国际单位制	428
表十四 SI 词头	428
表十五 分析化学中常用的量及单位	429
参考书目与文献	430

第一章 分析化学概论

§ 1-1 分析化学定义的几种提法

关于分析化学的定义,著名分析化学家柯尔蜀夫(I. M. Kolthoff) 1894 年定义为“分析化学即鉴定各种物质和测定其成分的技术,定性化学分析研究试样组分的检测和鉴定,而定量化学分析研究它们的含量。”

随着科学技术的发展,分析化学定义的内涵和外延正在不断深入和扩展。当前一般教科书认为“分析化学是化学学科一个重要分支,是研究物质的组成含量的分析方法及有关理论的一门科学”。分析化学从一门技术上升为一门科学。

著名的分析化学家莱蒂南(H. A. Laitinen)把分析化学定义为“化学表征与测量的科学”。这种表达的含义实质上包括有信息的意义,代表了当前对分析化学的新提法,标志着计算机技术在分析化学中的应用,使分析化学不仅探测信息和检测信息而且识别信息,把分析化学引入现代发展阶段。近期的教科书已提出“分析化学是研究物质组成、含量、结构及其他多种信息的一门科学”,将分析化学延伸到分析化学信息学。

我国学者汪尔康等人认为“现代分析化学是应用化学、物理学、电子学各学科原理、方法、技术成就,以解决物质的无机和有机的组成,结构以及微区、薄层、价态、状态等的分析科学”,把现代分析化学概括为“研究原子、分子信息探测和识别规律的科学”,在分析化学定义中出现了“现代分析化学”的提法。

§ 1-2 分析化学基本任务

与分析化学定义的不同提法相应,分析化学任务提法也不完全

相同。

作为研究物质的化学组成、含量、分析方法的有关理论的一门科学,它主要分为定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务对无机物主要是鉴定物质由哪些元素离子组成;对有机物还要判断分子中有哪些特征的官能团及排列情况即结构分析;对半导体材料、合金、绝缘体有时还要确定其表面的化学状态和结构。定量分析的任务是确定组成物质的各个组分的含量。

作为化学表征与测量的科学,把分析化学延伸到分析化学信息学。它的任务是对大至一个矿区,小到厚度为几个分子的表面或直径为微米级的微区,精确描述无机物、有机物的结构、状态、价态等特征,也就是捕捉原子、分子信息。这也正是现代分析化学的基本任务。

原子、分子信息包括种类、数量、结合状态和点、线、面、体多维空间分布等,也就是现代分析化学任务中的定性、定量、化合价态、微区、表层结构分析。获取这些信息的特殊性,在于必须通过科学手段,包括量子化学的、物理的和电子学的、生物学的原理而设计的分析方法、分析仪器和必要的数学方法、计算技术。

计算机技术在分析化学中的广泛应用,使分析化学信息传递、信息处理的全过程得以实现。分析化学的任务已不是当初有“有什么”和“有多少”,已不仅是探测信息和检测信息,而是捕捉、识别、研究原子、分子的种类、数量、结构和结合状态各种有价值的信息,为现代工业、农业、国防和技术服务的科学。分析化学实际上已成为从事生命科学、材料科学、能源科学、环境科学以及医药、物理、生物学等许多领域科学研究的科学。

§ 1-3 分析方法分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量、待测组分含量以及分析结果作用的不同角度,分析方法可以分为不同种类。

按分析任务区分:分析方法分为定性分析、定量分析、结构分析。定性分析的任务是确定物质的组成元素、原子团或化合物;定量分析的任务是确定各组成成分含量;结构分析的任务是研究物质的分子结构或

晶体结构。在实际测定中应先定性后定量,以便根据共存元素考虑干扰及杂质含量,以选择分析方法。

按分析对象无机物、有机物两大类区分:分析方法又分为无机分析、有机分析。

按测定原理区分:分析方法分为化学分析法与仪器分析法。化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法,主要有称量分析法和滴定分析法等;仪器分析法以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法,又称物理和物理化学分析法,如光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法、波谱分析法等。

化学分析法与仪器分析法由于测定原理不同,方法的精密度、准确度、适用范围也各不相同,在实际分析任务中可发挥不同的作用。化学分析法是学习分析化学的基础,由于它的准确度精密度高,在基准方法中起着重要作用,在常量分析中是广泛使用的方法。而仪器分析法吸收了当代科学技术的最新成就,利用物质一切可利用的性质,捕捉原子分子信息,具有快速、灵敏、适用于微量分析的特点,被认为是现代分析化学方法。著名分析化学家梁树权认为化学分析法和仪器分析法是分析化学两大支柱,两者唇齿相依、相辅相成,彼此相得益彰。

按待测组分含量区分:分析方法粗略分为常量($>1\%$)、微量($0.01\% \sim 1\%$)和痕量($<0.01\%$)成分的分析。

按试样用量区分:分为常量分析、半微量分析,微量分析和超微量分析(痕量分析),见下表。

按试样用量区分的分析方法

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

痕量分析与微量分析两者涵意不同。微量分析是指用尽可能少的样品获取尽可能多的化学信息而提出的分析技术,也就是取样量和操作规模都小于某一限度的分析技术。而痕量分析是以测出极低含量组分为目的,一般低于 0.01% 或 $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,样品用量的多寡不限。

按分析结果的作用区分:分为例行分析和仲裁分析。例行分析是指化验室在日常生产中所进行的原材料、中控、成品分析或监测分析。仲裁分析是指确认质量事故及其责任者,或不同单位对分析结果有争论时请权威单位用标准方法进行裁判的分析工作,所测结果将负有法律责任。

§ 1-4 分析测定一般过程

从分析方法分类可知,生产、科研向分析者提出的分析任务,通常为定性分析、定量分析、结构分析。为此,完成分析测定一般需以下过程。

1. 取样、制样

按国家标准或规定方法对固体、气体、液体所取分析样品,应具有代表性。

按规定方法制备分析样品,应具有均匀性和稳定性。

2. 定性分析

应用仪器分析法、发射光谱法、红外光谱法,对无机样品确定组成元素及其含量的大、中、小量,对有机样品确定含有的官能团。

3. 定量分析

(1)根据定性分析结果,依据待测元素含量及性质,确定选择化学分析法或仪器分析法。

例如,测定微量元素 Hg、Cd、Pb,在仪器分析法中应选择擅长分析重金属元素的分析手段——阳极溶出伏安法。

同时还要结合准确度、分析速度、成本、毒性等因素来考虑选择分析方法。

(2)根据试样性质及选择的分析方法进行试样分解或进一步制备。

(3)消除干扰。选用任何分析方法,均应考虑干扰的消除。通用方法有络合掩蔽、沉淀分离、萃取分离、离子交换及色谱分离等。应按规定方法或查手册、专著,选取消除干扰方法。

在微量分析中,消除干扰的同时,还可达到富集目的,所以称之为富集分离。

(4)定量测定。