



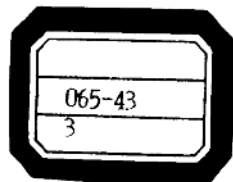
吴庆生
林延滨

主编

高等农林院校通用教材

分析化学

上海交通大学出版社



1778247

高等农林水院校通用教材

分析化学

主 编 吴庆生 林延滨

副主编 王津蜀 丁霞

王文保

编写人员(按姓氏笔划为序)

丁霞 王文保

王津蜀 吴庆生

林延滨 陆瑞利

嵇正平 蒋疆



上海交通大学出版社



北师大图 B1484917

内 容 提 要

本书根据“全国高校面向 21 世纪分析化学教学研讨会”精神编著,内容包括定性分析、定量分析中的误差及数据处理、滴定分析法、酸碱滴定法、沉淀重量法和沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、电位分析法、吸光光度法、几种常用仪器分析方法介绍等。

本书可作为高等农林水院校各专业的分析化学教材,亦可供理工医师其他高校非化学专业参考使用。

分 析 化 学

主 编 吴庆生 林延滨

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 64281208 传真 64683798

全国新华书店经销

常熟文化印刷厂·印刷

开本:850×1168(mm) 1/32 印张:10 字数:258 千字

版次:1998 年 11 月 第 1 版

印次:1998 年 11 月 第 1 次 印数:1—6500

ISBN 7-313-02084-8/O·143

定价:12.50 元

本书任何部分文字及图片,如未获得本社书面同意,
不得用任何方式抄袭、节录或翻印。

(本书如有缺页、破损或装订错误,请寄回本社更换。)

前 言

本书是根据“全国高校面向 21 世纪分析化学教学研讨会”精神,为高等院校非化学专业本科生编写的《分析化学》教材。

分析化学作为一门基础课,主要任务是使学生掌握基本理论、基本知识和基本技能,为后续课程的学习和将来从事专业工作或科学研究打下良好的基础。为此,我们在编写过程中对于基础理论和基本原理的阐述尽量做到全面、系统、清楚和准确。

为兼顾不同院校、不同专业的需要,本书保留了定性分析内容。在定量分析方面,除着重介绍化学分析内容外,还对吸光光度法和电位分析法加以重点阐述;对其他仪器分析方法也作了简单介绍,意在扩大学生视野。为了便于组织课堂教学,本书在文字表述和书写格式上力求言简意明,并附以脚注和小字编排。为了提高学生分析问题和解决问题的能力,并做到理论密切联系实际,本书在每章后均附有一定数量的思考题、填空题和计算题。

我们认为,教材应具有较强的系统性和较广的适应面,但在具体执行时又不应对教学工作有过多的约束。各校在使用本教材时,可根据实际情况,对某些章节内容作适当选择和调整。

该书全面贯彻了国家法定计量单位的有关规定。

本书由吴庆生、林延滨任主编,王津蜀、丁霞、王文保任副主编。参加本书编写的人员有:安徽农业大学吴庆生(前言、第一章)、王文保(第十章)、陆瑞利(第七章);福建农业大学林延滨(第六、第十一章)、蒋疆(第二章);扬州大学农学院王津蜀(第四、第五章)、丁霞(第八、第九章)、嵇正平(第三章)。

在本书编写过程中,得到了编者所在单位领导及教研室全体教师的大力支持和帮助,在此一并致谢。

由于编写时间仓促,编者水平有限,书中难免存在一些缺点和不足,恳请读者批评指正。

编者

1998年5月

目 录

第一章 绪论.....	(1)
§ 1—1 分析化学的任务和作用.....	(1)
§ 1—2 分析方法的分类.....	(2)
§ 1—3 分析化学的进展.....	(5)
§ 1—4 一般物质分析步骤.....	(6)
第二章 定性分析	(11)
§ 2—1 定性分析的反应	(11)
§ 2—2 阴离子分析	(15)
§ 2—3 阳离子分析	(21)
§ 2—4 一般物质的分析	(34)
习题	(42)
第三章 定量分析中的误差及数据处理	(44)
§ 3—1 定量分析的准确度与精密度	(44)
§ 3—2 分析数据的统计处理	(50)
§ 3—3 提高分析结果准确度的方法	(57)
§ 3—4 有效数字及其运算规则	(60)
习题	(62)
第四章 滴定分析法概述	(64)
§ 4—1 滴定分析基本概念	(64)
§ 4—2 滴定分析的标准溶液	(67)
§ 4—3 滴定分析的计算	(70)
习题	(75)
第五章 酸碱滴定法	(78)
§ 5—1 水溶液中的酸碱平衡	(78)
§ 5—2 酸碱指示剂	(93)

§ 5—3 酸碱滴定法基本原理	(98)
§ 5—4 酸碱滴定法的应用	(114)
习题	(120)
第六章 沉淀重量法和沉淀滴定法	(123)
§ 6—1 沉淀重量法	(123)
§ 6—2 沉淀滴定法	(129)
习题	(135)
第七章 配位滴定法	(136)
§ 7—1 EDTA 配位剂及其配合物	(137)
§ 7—2 配位平衡	(141)
§ 7—3 配位滴定法的基本原理	(150)
§ 7—4 金属指示剂	(157)
§ 7—5 提高配位滴定选择性的方法	(164)
§ 7—6 配位滴定法的应用	(168)
习题	(172)
第八章 氧化还原滴定法	(174)
§ 8—1 氧化还原反应的方向、程度和速度	(174)
§ 8—2 氧化还原滴定法基本原理	(183)
§ 8—3 常用的氧化还原滴定法	(190)
习题	(203)
第九章 电位分析法	(206)
§ 9—1 电位分析法的基本原理	(206)
§ 9—2 离子选择性电极	(211)
§ 9—3 直接电位法	(219)
§ 9—4 电位滴定法	(224)
习题	(229)
第十章 吸光光度法	(230)
§ 10—1 物质对光的选择性吸收	(230)
§ 10—2 光吸收基本定律	(234)
§ 10—3 显色反应及其影响因素	(240)

§ 10—4 比色法和分光光度法	(244)
§ 10—5 光度测量误差和测量条件的选择	(250)
§ 10—6 可见分光光度法的应用	(254)
习题	(257)
第十一章 几种常用仪器分析方法简介	(259)
§ 11—1 发射光谱分析法	(259)
§ 11—2 原子吸收分光光度法	(265)
§ 11—3 荧光分析法	(269)
§ 11—4 色谱分析法	(271)
§ 11—5 极谱分析法	(282)
附录	(290)
表一 浓酸和浓氨水的近似比重、质量百分数 和浓度	(290)
表二 弱酸、弱碱在水中的离解常数	(290)
表三 配合物的稳定常数	(293)
表四 氨羧配合剂类配合物的稳定常数	(298)
表五 标准电极电位表	(300)
表六 某些氧化还原电对的条件电位	(305)
表七 微溶化合物的溶度积	(306)
表八 化合物的式量表	(308)
表九 原子量表	(311)
主要参考书目	(312)

第一章 绪 论

§ 1—1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的重要分支,是研究物质化学组成和结构的分析方法及有关理论的科学。分析化学包括结构分析和成分分析两个方面,目前成分分析仍是它的基本内容。成分分析又分为定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分;而定量分析的任务则是测定各组分的相对含量。在分析未知物时,首先要作定性分析。但在日常工作中,待测组分常常是已知物,因此,大量的日常分析工作多是进行定量分析。

分析化学不仅对化学学科本身的发展曾经起过而且继续起着重要作用(如新元素的发现,原子、分子论的创立,原子、分子量的测定,元素周期律的建立,化学定律的证明以及化学的每一个分支学科的发展等),而且对国民经济、国防建设和科学研究的发展都有很大的实际意义。例如,在工业上,工业原料的选择、工艺流程的控制、产品质量的检验、生产技术的革新、资源的勘探开发、“三废”处理与环境监测等,都必须以分析结果为重要依据。在农业上,土壤的普查、作物的营养诊断、森林的养分循环、化肥农药饲料及农产品品质的检测、农药在作物和环境中的降解与残留、以及家禽家畜的临床诊断等,都要用到分析化学。在国防、公安方面,武器装备的生产和研制、敌特及犯罪活动的刑侦破案等,也经常需要分析化学工作的配合。另外,在国际贸易中的进出口商品检验,在体育竞技中的兴奋剂检测,在医药卫生部门的化验和药检,在考古工作中的文物鉴定与保护,在金银珠宝行业的成色与真伪的识别等,无一不与分析化学有着密切的关系。在其他许多科学领域中,

如生物学、海洋学、天文学、物理学、地质学、冶金学等,也都广泛应用到分析化学。现在,分析化学实际上已经成为“从事科学研究的科学”。

由此可见,分析化学是生产、科研的“眼睛”,它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化进程中具有极其重要的作用。

分析化学是高等院校中化学、化工、生物、医药、冶金、地质、农林、牧医、水产、食品、生态、环保等学科的一门重要基础课。一方面,分析化学是学习这些专业课程的重要基础;另一方面,分析化学是参加这些专业工作和科学研究必不可少的工具和手段;同时也是培养学生分析问题和解决问题能力的有效途径。因此,必须重视分析化学的学习,为后续课程的学习和将来从事专业工作及科学研究打下良好的基础。

分析化学的实践性很强,全部课程中实验教学占有较大的比重,学习分析化学,大部分时间将要在实验室里度过。因此,必须理论联系实际,理论与实验并重。通过本课程的学习,不仅要掌握分析化学的基本原理和方法,而且更重要的是通过严格的实验训练,培养严谨求实的科学态度,树立准确的量的概念,掌握有关科学实验的技能与技巧,提高分析问题和解决问题的能力。

§ 1—2 分析方法的分类

分析化学的内容十分丰富,根据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量及被测组分含量等方面情况的不同,可分为许多不同的种类。

一、定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务的不同,分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。其任务分别是鉴定物质的组分(元素、离子、基团或化合物)、测定有关组分的含量以及确定物质的化学结构。本书主要讨论定性分析和定量分析。

二、无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,可分为无机分析和有机分析。前者的对象是无机物,后者的对象是有机物。虽然两者在分析原理上大体相同,但由于对象不同,故在分析要求和手段上也常常存在很大差异。在无机分析中,组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的组成和测定组分的相对含量。在有机分析中,组成有机物的元素种类不多,但结构相当复杂,故分析的重点是官能团分析和结构分析。在本书中所讨论的内容主要是无机分析,不涉及有机分析中的一些特殊问题。

三、化学分析和仪器分析

根据分析时所依据的物质性质的不同,可分为化学分析和仪器分析。

1. 化学分析法

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称经典分析法。主要有重量分析法、滴定分析法和气体分析法等。

(1) 重量分析法 根据反应产物(一般是沉淀)的质量来确定被测组分在试样中的含量。

(2) 滴定分析法 将一种已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液),滴加到被测物质的溶液中(或反向操作),直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应为止。然后根据试剂溶液的浓度和用量来计算被测物质的含量。此法亦称为容量分析法。

(3) 气体分析法 在一定的温度、压力下,依据反应中产生的气体或气体试样在反应前后体积的变化,来测定有关物质的含量。

2. 仪器分析法

这是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法,称为物理分析法或物理化学分析法。由于这两类分析方法都需要较特殊的仪器,所以一般都称为仪器分析法。当前,主要的仪器分

析方法有如下几类:

(1) 光学分析法 是利用物质的光学性质来进行分析的一类方法。目前常用的光学分析方法有红外、紫外、可见分光光度法,原子吸收光谱法,原子发射光谱法,等离子体发射光谱法,荧光分析法,化学发光分析法等。

(2) 电化学分析法 是利用物质的电学或电化学性质来进行分析的方法。它主要包括电位^①分析法、极谱分析法、库仑分析法、电导分析法等。

(3) 色谱分析法 利用物质在两相中的溶解、解析、吸附、脱附或其他亲和作用性能的差异,来进行物质的分离与测定的方法称为色谱分析法,也叫层析法或色层法。其中主要有气相色谱法和液相色谱法两大类。

仪器分析法除上述三大主流分支外,还有质谱分析法、核磁共振波谱分析法、电子探针和离子探针微区分析法、放射分析法、差热分析法、光声光谱分析法以及各种联用技术等。

四、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样用量和操作规模的不同,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析等。通常认为,常量分析的试样用量在0.1g以上(试液体积大于10mL);半微量分析的试样用量在0.01g~0.1g(试液体积在1mL~10mL)之间;微量分析的试样用量在0.0001g~0.01g(试液体积在0.01mL~1mL)之间;超微量分析的试样用量小于0.0001g(试液体积小于0.01mL)。

在经典定量化学分析中一般采用常量分析法;在无机定性化学分析中一般采用半微量分析法;而在某些稀有、珍贵样品的分析中,微量分析和超微量分析技术则具有更重要的意义。

^① 严格地说,这里的“电位”应说成“电势”。因为根据物理学知,“电位”是将单位正电荷从无穷远处移到该点所做的功,具有绝对意义;而“电势”则指空间两点的电位差,是具有相对意义的概念。

五、常量组分、微量组分和痕量组分分析

根据样品中被测组分相对含量的大小,可分为常量组分分析(含量 $>1\%$)、微量组分分析(含量为 $0.01\% \sim 1\%$)和痕量组分分析(含量 $<0.01\%$)。

痕量组分的分析不一定采用微量分析方法进行,有时为了测定痕量组分,取样量达千克以上。

六、例行分析、快速分析和仲裁分析

根据分析工作性质的不同,还可分为例行分析、快速分析和仲裁分析等。例行分析指一般化验室所进行的日常分析,又叫常规分析。快速分析指一些要求快速简易、能在短时间内获得结果的分析工作。例如,田间作物的营养诊断、土壤速测、炉前分析等。快速分析的误差要求较宽。仲裁分析通常指不同单位对某一产品的分析结果有争议时,由权威单位用指定的方法对样品进行准确的分析,以裁决原分析结果准确与否。

虽然分析化学方法种类繁多,但每一种方法都有它的特点和适用范围,也各有其局限性。就化学分析和仪器分析来说,化学分析法简便、准确、费用低廉,适用于常量分析,但当被测组分含量低时,准确度稍差。仪器分析法灵敏、快速、准确度也较好,自动化和连续化程度高,但设备较复杂,价格较昂贵,而且分析前的样品处理、方法校正或溶液标化等工作往往都离不开化学分析的方法。因此,化学分析法与仪器分析法是互相联系、互相配合、互相补充、相辅相成的。化学分析的原理和方法是各种分析方法的基础;而仪器化、自动化则是社会发展的需要和分析化学发展的方向。本书以化学分析为主,同时介绍部分仪器分析方法。

§ 1—3 分析化学的进展

分析化学历史悠久,在科学史上,曾经是研究化学的开路先

锋,它对元素的发现、原子量的测定、定比倍比定律等化学基本定律的确立、矿产资源的勘察与利用等,都曾作出重要贡献。

进入 20 世纪以后,分析化学蓬勃发展,经历了 3 次巨大变革。第一次变革在本世纪初到 30 年代,由于物理化学的发展及溶液中“四大平衡”理论的确立,使分析化学由一门技术发展为一门科学。第二次变革约在 40 年代~60 年代,在物理学和电子学的推动下,进一步发展了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析方法,同时丰富了这些分析方法自身的理论体系,使分析化学面貌一新。从 70 年代末直到现在,分析化学进入第三次变革时期,以计算机应用为代表的高新技术的迅速发展,为分析化学提供了高灵敏度、高选择性、高速化、自动化、智能化等新的手段;同时,材料科学、环境科学、生命科学、太空科学等综合性科学的发展,又给分析化学提出了许多新的课题和更高的要求。当今,对分析化学来说,不仅要作组分分析,而且要作价态、形态、状态、结构、甚至能态分析测定;不仅要作常量、微量分析,而且要作痕量、超痕量分析,甚至单原子、分子的检测;不仅要对样品的平均组分进行分析,而且要了解各组分的分布,甚至需要进行微区分析和逐层分析;不仅要求作静态分析,而且要求作动态分析和快速连续测定;不能只靠实验室离线分析,还要作现场实时分析、在线分析或遥测;不仅要求能作破坏性取样分析,而且越来越多地要求作无损分析,甚至活体分析。为此,分析化学必须吸取当代科技的最新成就,广泛应用电子计算机和其他科学的新技术,充分运用数学和统计学的方法处理分析化学信息,不断加强与其他学科的交叉结合和互相渗透,使分析化学在人类认识自然、征服自然和改造自然的活动中继续发挥它的重要作用。

§ 1—4 一般物质分析步骤

样品的分析过程一般包括下列步骤:样品的采取和制备、定性检验、试样的分解、干扰物质的处理、定量测定、数据的处理及结果

计算等。对于定性分析将在第二章详细讨论,对于其他分析步骤,本章作如下简单介绍。

一、采样和缩分

从总体分析对象中抽取一小部分作为分析材料的过程,称为采样。所采取的分析材料称为样品。样品的组成与总体分析对象的平均组成相符合的程度,称为代表性。

对某一物质进行定性或定量分析时,每次分析所取该物质的量是很少的。为了使少至不到 1g 的样品的组分含量能代表多至数千吨物料的含量,首先就要保证能采集到可代表被测物料平均组分的样品。若所采集的样品组成没有代表性,进行分析工作便是毫无意义的,甚至导致错误的结论,造成巨大的损失。因此,采样的关键是要设法提高和保证样品的代表性。

采样的具体方法依分析对象的性质、均匀程度、数量的多少以及分析项目的不同而异,在各类物质的专门分析书籍和分析化验规程中均有规定。这里仅介绍采样的总体原则:即按照不同地区、不同部位、不同大小的试样,首先多点采取原始样品(所需的量依原料总量、均匀程度和区域大小而定),然后再逐步缩减为实验室所需的量。这种缩小样品数量的处理称为缩分。

样品的缩分可用手工或机械(分样器)进行,常用的手工缩分方法是四分法。这种方法的具体操作步骤见图 1-1。



图 1-1 四分法

1. 堆成锥形; 2. 稍压平, 经顶部中间按十字形均分为四等分;
3. 弃去相对的两份

将采集来的样品缩分至实验室所需的量往往要用四分法缩分多次。在缩分过程中,常常要进行破碎、过筛等手续,因为每次缩分时,样品的粒度与保留的样品量之间应符合采样缩分公式^①。

干燥并缩分好的样品应贮存在具有磨口玻璃的广口瓶中,贴好标签备用。

二、试样的分解

从供分析的样品中,称取进行分析测定时所需样品的操作叫做称样。此时,称得的样品通称为试样。每一测定所取试样的多少,应根据欲测组分在样品中的含量、测定方法可能达到的准确程度、量取试样所用仪器的精密程度、以及分析测定的目的要求来确定。

在实际分析工作中,除单纯的物理方法(如光谱分析、X 荧光分析等)外,一般都要将试样分解,使其中的被测组分转化为可测形式,在溶液状态下进行测定。这种溶液就称为试液。常用的分解方法有溶解、熔融、烧结和干灰化等。不论采用何种方法处理,分解试样都必须注意如下三点:①试样分解应该完全,不能剩有原试样的残渣或粉末;②试样分解过程中待测组分不能有所损失;③不应引入被测组分和干扰物质。下面对几种方法分别作一简单介绍。

1. 溶解分解法

是采用适当的溶剂将试样溶解制成溶液的一种方法。根据所用溶剂性质的不同主要分为酸溶法和碱溶法两种(有的还可用水溶)。酸溶法是利用酸的酸性、氧化还原性和配位作用使试样溶解。常用的酸溶剂主要有盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、磷酸和一些混合酸等。碱溶法是利用碱的强碱性使试样溶解,常用的

① 样品缩分经验公式为: $Q = Kd^2$ 。式中 Q 为试样的最小重量(kg); K 为缩分常数,由各部门根据经验拟定,通常在 0.02 ~ 1 之间; d 为试样的最大粒度(直径 mm)。

碱溶剂主要为氢氧化钠和氢氧化钾溶液。

2. 熔融分解法

是将试样与固体熔剂混合,在高温下加热进行复分解反应,使试样的全部组分转化成易溶于水或酸的化合物。根据所用的熔剂的化学性质不同,可分为酸性熔解法和碱性熔融法。常用的酸性熔剂有焦硫酸钾、硫酸氢钾和铵盐混合物等;碱性熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾和过氧化钠等。

3. 烧结法(半熔法)

是将试样与熔剂混合后,在低于熔点的温度下加热,使熔剂与试样发生反应。和熔融法相比,烧结法的温度较低,加热时间较长,但不易损坏坩埚。

4. 干灰化法

是将试样置于坩埚或蒸发皿内,于空气中加热干燥、炭化并灰化的方法。一般在马福炉中于 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 下进行。所得的灰分溶解后供分析用。该法通常用于燃烧有机物,特别是研究生物样品和食物中的非挥发组分,尤其微量元素。干灰化也可在充满氧气并盛有少许吸收溶液的容器中进行,通电使试样燃烧分解。

三、干扰组分的处理

所测定的试样或试液中常含有多种组分,当这些共存组分对测定有干扰时,就必须在测定前或测定中对干扰组分进行处理。处理干扰组分的方法很多,通常按如下思路进行。

首先,尽量采用选择性高的测定反应或者创造专属反应条件;如果上述方法不行,再尽量采用掩蔽的方法来消除干扰组分的影响;上述方法仍不能消除干扰时,则需要分离处理以消除干扰。此外,随着计算机技术和化学计量学方法的发展,很多干扰问题可在仪器测试中或测试后通过计算机处理(如光谱干扰的扣除等)来解决,也可以通过计算分析将干扰组分同时测定来达到消除干扰的目的。