

分析化学

Analytical
Chemistry

范为群 / 编著



黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社



作者简介


范为群，出生于1960年，1982年1月毕业于宁夏大学化学系化学专业，大学学历。1997年评为高级讲师，毕业后一直从事中学和中等职业学校的化学教学和管理工作。同时，在科研方面也做了一些研究和探索，先后在国家和省级刊物上发表了多篇论文。近年来她积极参与教学改革的实践活动，负责宁夏农业学校“国家中等职业教育改革发展示范校建设”项目工作，同时是省级精品课“分析化学”的主要主持人之一。



分析化学

Analytical
Chemistry

范为群 / 编著

 黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 范为群编著. -- 银川 : 宁夏人民教育出版社, 2018.7

ISBN 978-7-5544-2956-3

I. ①分… II. ①范… III. ①分析化学—中等专业学校—教材 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 175011 号

分析化学

范为群 编著

责任编辑 王 宁 钱蓁兮

封面设计 小 勉

责任印制 殷 戈



黄河出版传媒集团 出版发行
宁夏人民教育出版社

地 址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦 (750001)

网 址 <http://www.yrpubm.com>

网上书店 <http://www.hh-book.com>

电子信箱 jiaoyushe@yrpubm.com

邮购电话 0951-5014284

印刷装订 宁夏凤鸣彩印广告有限公司

印刷委托书号 (宁)0010580

开本 787 mm × 1092 mm 1/16

印张 9.5 字数 200 千字

版次 2018 年 7 月第 1 版

印次 2018 年 7 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5544-2956-3

定价 30.00 元

版权所有 侵权必究

目 录

第一章 绪论

第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类	2
第三节 分析化学的发展趋势	4
第四节 分析化学的学习方法	5

第二章 定量分析的误差和有效数字

第一节 误差	8
第二节 有效数字及其应用	13
第三节 定量分析结果的处理	16

第三章 重量分析法

第一节 重量分析法的分类及特点	20
第二节 挥发法	21
第三节 萃取法	25

第四章 滴定分析法概论

第一节 滴定分析法的特点、分类及条件	28
第二节 标准溶液	30
第三节 滴定分析计算	33
第四节 滴定分析常用仪器的使用方法和注意事项	38

第五章 酸碱滴定法

第一节 酸碱指示剂	43
第二节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	46
第三节 酸碱标准溶液的配制和标定	53
第四节 应用与示例	55

第六章 沉淀分析法	
第一节 铬酸钾指示剂法	58
第二节 铁铵矾指示剂法	60
第七章 配位滴定法	
第一节 氨羧配位剂	65
第二节 配位滴定的指示剂	69
第三节 标准溶液	73
第四节 EDTA 滴定法的应用与示例	74
第八章 氧化还原滴定法	
第一节 氧化还原反应	78
第二节 高锰酸钾法	80
第三节 碘量法	83
第九章 分光光度法	
第一节 分光光度法的特点	90
第二节 基本原理	91
第三节 分光光度计	94
第四节 定量方法	96
第五节 分光光度法的误差和测量条件的选择	99
第十章 色谱法	
第一节 色谱法的原理和分类	104
第二节 柱色谱法	105
第三节 纸色谱法	112
第四节 薄层色谱法	116
第五节 其他色谱法简介	121
分析化学实验指导	124
实验一 分析天平的使用	124
实验二 滴定分析仪器的洗涤和使用	126
实验三 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的配制与标定	128
实验四 设计实验:食醋的含量测定	129

实验五	0.05 mol/L EDTA 标准溶液的配制与标定	130
实验六	水的硬度测定	131
实验七	0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定	131
实验八	铜盐的含量测定	132
实验九	电位法测溶液的 pH	133
实验十	分光光度计的使用	135
实验十一	药物中微量铁的测定	136
实验十二	偶氮染料的分离——柱色谱法	137
参考答案	139

第一章 绪 论

学习目标:

1. 了解分析化学的任务、分析方法的分类及试样分析的程序。
2. 了解分析化学的学习方法。

重点:

1. 分析化学的任务和作用。
2. 分析化学方法的分类。

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门科学,它是化学学科的一个重要分支。分析化学的任务是鉴定物质的化学组成、测定物质有关组分的相对含量以及确定物质的化学结构。

分析化学是一门重要的科学,它不仅对于化学学科的发展有重要意义,而且在科学研究、国民经济建设及医药卫生事业的发展中也发挥着重要的作用。

科学研究方面,从化学学科本身来看,正是由于分析化学的重大贡献,才使得某些化学基本定律和理论得以发现和建立。同时,分析化学在其他许多科学领域中也起着重要作用,为它们的发展和研究提供了重要的分析方法,解决了科研中的许多问题。例如,在生命科学、材料科学、能源科学、环境科学、海洋学等学科中无一不需要分析化学。当然,其他学科的发展也促进了分析化学的发展,在国民经济中,分析化学具有重要的使用意义。例如,自然资源开发中,矿样的分析;工业生产中,从原料的选择,半成品、成品的检验,到新产品的试制,生产的控制和管理,技术的改进和革新;农业生产中,从土壤成分、化肥、农药到农作物生长的研究分析等,都需要运用分析化学提供的分析结果进行工作。

在医药卫生方面,药物的研制、药品的鉴定;生化检验、临床检验;食品卫生检验、食品营养成分、食品添加剂及有毒成分分析;环境保护中对水质、大气的检测、三废(废水、废气、废渣)的处理和综合利用都需要应用分析化学的理论、知识和技术。

分析化学是中等卫生职业学校医学检验专业的重要基础课,其基础理论、基本知识和实验技能在专业课中都有广泛的应用。

第二节 分析方法的分类

分析方法的种类较多,根据具体分析任务、分析对象、分析方法原理、试样用量、被测组分含量和要求的不同,分为许多不同的类别。

一、定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务的不同,将分析化学的方法分为:

(一)定性分析

定性分析的任务是鉴定试样由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成。

(二)定量分析

定量分析的任务是测定试样中有关组分的相对含量。

(三)结构分析

结构分析的任务是研究试样的化学结构。在实际工作中,如果所分析物质的成分是未知的,则先要进行定性分析,然后再进行定量分析。因为只有确定试样中所含的组分,才能选择确切的方法来测定各组分的相对含量。

二、无机分析和有机分析

根据分析对象不同将分析化学方法分为:

(一)无机分析

无机分析的对象是无机物,无机物含元素的种类较多,主要鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,以及各种组分相对含量。

(二)有机分析

有机分析的对象是有机物,有机物组成的元素种类不多,但结构复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。

本教材主要讨论无机分析。

三、化学分析和仪器分析

根据分析方法原理不同将分析化学方法分为：

(一)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,被分析的物质称为试样(或称样品),与试样起反应的物质称为试剂,试剂与试样所发生的化学反应称为分析化学反应。化学分析法包括定性分析和定量分析。

在定性分析中,根据被测组分在定性分析反应中产生的现象和特征(例如颜色、气体、沉淀的生成或溶解)来鉴定物质的组成。

在定量分析中,试样和试剂反应完全后,根据生成物的量或者试样和试剂两者的用量测定各组分的相对含量。主要有重量分析法和滴定分析(容量分析法)。

重量分析法:重量分析法是运用一定的方法将被测成分从样品中分离出来,通过称取物质在化学反应前后的质量来测定被测组分的含量。

滴定分析法:滴定分析法是把样品制成溶液后,滴加已知准确浓度的试剂溶液,当反应完全时,根据试剂溶液的浓度和消耗的体积,计算被测组分的含量。

化学分析法是分析化学的基础,这一方法历史悠久,故称为经典的分析方法。化学分析法所用仪器简单,测定结果准确,操作方便,因而应用范围广泛,但化学分析法也有一定的局限性,例如对于试样中微量组分的定性或定量分析往往不够灵敏,常常不能满足快速分析的要求,需要用仪器分析方法来解决。

(二)仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。根据物质的某种物理性质(如密度、折光率、沸点、熔点、颜色等)与组分的关系,不经化学反应直接进行定性或定量分析的方法,称为物理分析法。根据被测物质在化学反应中的某种物理性质与组分之间的关系,而进行定性或定量分析的方法,称为物理化学分析法,如电势分析法。这类方法都需要较特殊的仪器,通常称为仪器分析法。主要的仪器分析法有:光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等。

仪器分析法具有快速、灵敏、准确等特点,仪器分析法发展很快,应用很广。但仪器分析与化学分析并不是对立的,而是相辅相成的两类方法。例如仪器分析中样品的预处理、杂质的分离,方法准确度的验证等必须采用化学分析方法。在实际工作中,应根据具体情况和要求选择适当的方法。

四、常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样的用量不同,可分为常量、半微量、微量和超微量,分析见表 1-1:

表 1-1 各种分析方法的取样量

方法	试样质量(mg)	试样体积(ml)
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

无机定性分析中,多采用半微量分析;化学定量分析中,多采用常量分析;仪器分析中,多采用微量或超微量分析。

根据被测组分的含量高低不同,又可粗略地分为常量分析(质量分数>0.01)、微量成分分析(质量分数 0.0001~0.01)和痕量成分分析(质量分数<0.0001)。这种分类法与按取样量分类法的角度不同,两种概念不要混淆,两者并不存在直接对应的关系。例如,痕量成分的分析不一定是微量分析,有时为了测定痕量成分,也可取样千克以上。

五、常规分析和仲裁分析

一般化验室日常工作的分析,称为常规分析,又叫例行分析。不同单位对同一析样品得出不同的分析结果,由此发生争议时,请有关单位用指定的方法进行裁判的分析工作,称为仲裁分析。

第三节 分析化学的发展趋势

分析化学的发展,决定于实践的需要,例如,20世纪50年代,由于原子科学发展的需要,建立了放射化学分析法;60年代半导体技术的兴起,催生了超纯物质分析方法的建立;70年代环境科学和宇宙科学的发展,带动了痕量分析、超痕

量分析以及遥测分析方法的建立。当今,随着现代科学技术、国民经济建设、医药卫生事业的发展,对分析化学提出了更高的要求,分析化学研究的内容和范围越来越广泛,要求在确定物质组成和含量的基础上,能够提供更多、更全面的信息。从常量分析到微量及微粒分析,从总体到微区分析,从整体到表面分析,从宏观组分到微观结构分析,从破坏试样到无损试样的分析等等。另一方面,各学科现代理论和技术的发展,特别是以计算机为代表的新技术的迅速发展,为分析化学建立高灵敏性、高选择性、高准确性、自动化和智能化的新方法提供了条件。同时,激光技术及联用技术等新技术的开发,如色谱与质谱、色谱与光谱等联用技术的日益发展和完善,对分析化学的发展起到了巨大的推动作用。

分析化学正在由单纯的化学模式逐渐转向化学与专业学科结合的模式,它向有关专业的渗透将更加广泛和深入。分析化学将研究更加深入的层次,解决愈来愈复杂的物质,分析化学将从单纯地想某些专业提供分析数据,转向主动参与课题的研究,为其解决实际问题。分析化学将吸收当代科学的新成就,进一步发展光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析及联用技术等现代分析方法,充分发挥计算机优势,向仪器化、自动化和连续测定的方向发展,向遥感技术方向发展,向快速、准确、用量少、操作更简便、灵敏度更高的方向发展。创建与医学检验发展相适应的分析方法,以扩大分析化学的应用领域,这对于分析化学来说尤为重要。

分析化学需要进一步开展基础理论和应用理论的研究,改进现有的分析方法,建立新方法与新技术,与其他学科更紧密地结合,它将发展成为为一门多学科性的综合科学。

第四节 分析化学的学习方法

分析化学是中等职业学校医学、生物制药等专业的重要基础课之一,其内容是根据专业特点选定的,包括分析化学的基本原理、基本知识和基本操作,主要为定量分析的内容,学好分析化学对于进一步学习检验各专业课十分重要。

为了学好分析化学,必须了解其课程特点及学习方法,才能达到预期的学

习效果,为此提出如下建议:

一、学习绪论

学习本书绪论,解决“分析化学研究什么?”“主要内容有哪些?”“为什么学习分析化学?”“怎样学好分析化学?”等问题。使学生了解本课程在专业学习中的作用、地位以及分析化学的主要内容,认识到学习的重要性,激发学生信息分析化学的兴趣和求知欲望。

二、复习、应用有关基础知识,掌握教材两大部分的重点内容

(一)化学定量分析是本教材重要学习内容之一

学习这部分内容时,必须结合无机化学中的四大类反应(酸碱反应、沉淀反应、配位反应及氧化还原反应)细致地讨论滴定分析法、重量分析法的基本原理、基本知识和基本计算。

(二)仪器分析内容

主要包括电位、光谱、色谱等分析,这部分内容易感到生疏、难懂,因此学生应学会并善于应用电化学、光学知识,理解响应信号间的关系,掌握其测定原理,实现物质定量分析。

三、了解课程的特点和要求

(一)滴定分析

滴定分析内容非常丰富,测定的物质繁多,学生应注意把握章节之间的内在关系,在教师的启发下,找出知识的规律性,抓住重点、突破难点。

(二)分析化学

分析化学对分析反应的条件有严格的要求,例如对反应物浓度、溶液的酸碱度、反应时的温度等条件均应严格控制。学习中应该牢固树立“量”和“定量”的概念,严格控制实验条件,才能达到定量分析的要求。

分析化学是一门实践性很强的学科,实验内容占有很大的比例。学生在学习过程中,一定要理论联系实际,加强实验这个环节,重视实验操作技能的训练,严格执行基本操作规程,仔细观察实验现象,认真做好实验记录,实事求是,保持严谨的科学态度,这样才能很好地完成分析化学的学习任务。

四、积极、主动地学习

课前应了解教学大纲对本章节的具体要求,根据“本章重点”的提示预习教

材,复习有关基础知识,带着问题进课堂学习。

学习过程中应积极参与教学过程,挖掘学习潜力,积极主动地用脑学习,养成思维活性。

课后复习所学内容,独立完成作业。对所学知识进行讨论,在理解的基础上增强记忆,举一反三,把所学的知识融会贯通。查阅有关书籍,开阔思路,加深对问题的理解,提高自己的学习能力。

学生应根据自己的学习情况采取可行的学习方法,希望上述建议对学生的学习有所帮助。

思考题

1. 分析化学的任务是什么?
2. 分析化学分哪些类别? 根据是什么?
3. 生物制药专业的学生为什么需要学习分析化学?
4. 怎样学好分析化学?

第二章 定量分析的误差和有效数字

学习目标:

1. 掌握误差的种类、来源、表示方法。
2. 了解误差的减免方法。
3. 熟悉有效数字及计算规则。
4. 了解空白实验和对照实验。

重点:

1. 误差的表示方法。
2. 有效数字的运算规则及应用。

定量分析的任务是准确测定各组分的相对含量,因此要求分析结果必须具有一定的准确度,否则不准确的分析结果会造成错误的结论。

在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、试剂和分析工作者的主观因素等方面的限制,使测得的分析结果不可能与真实值完全一致,即使是技术熟练的分析者使用最精密的仪器,在完全相同的情况下对同一样品进行多次测定,也不可能得到完全一致的分析结果,这说明误差是客观存在并且是难以避免的。因此,在进行分析时,不仅要测得被测组分的含量,而且要判断分析结果的准确性,查出产生误差的原因,采取有效措施减免误差,从而提高分析结果的准确度。

第一节 误差

定量分析中,根据误差的产生原因和性质,可将误差分为系统误差和偶然误差。

一、系统误差和偶然误差

(一) 系统误差

系统误差也称可定误差，它是由于分析过程中某些确定的原因造成的，对分析结果的影响比较固定，在同一条件下重复测定时，它会重复出现，使测定结果总是偏高或偏低，并可以设法减小或加以校正。系统误差产生的主要原因有以下几方面：

1. 方法误差。

由于分析方法本身的某些不足所造成的误差称为方法误差。例如，滴定分析中，由于滴定终点和化学计量点不完全符合而产生的误差。

2. 仪器误差。

由于所用仪器本身不够准确或未经校准所引起的误差称为仪器误差。如天平两臂不等长，滴定管、容量瓶、移液管等容量仪器刻度不够准确，在使用过程中就会使测定结果产生误差。

3. 试剂误差。

由于所用试剂或蒸馏水不纯而引起的误差称试剂误差。如使用试剂中含有微量的被测组分或存在有干扰的杂质等。

4. 操作误差。

主要指在正常操作情况下，由于操作者的主观因素所造成的误差称为操作误差。例如，滴定管读数偏高或偏低，对某种颜色的辨别不够敏锐等所造成的误差。

(二) 偶然误差

偶然误差又称随机误差，它是由某些难以控制的偶然因素造成的误差。如测量时温度、湿度、气压的微小变化，分析仪器的轻微波动等，都会引起测量值的波动。偶然误差的大小、正负都不固定。引起偶然误差的原因难以观察和控制。但多次测定就会发现，偶然误差的出现服从统计规律，可以通过增加平行测定的次数予以减小。在消除系统误差的前提下，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将趋于零。因此，经常采用“多次测定，取平均值”的方法来消除偶然误差。

除以上两类误差以外，还有一类“过失误差”。它是由于分析工作者的粗心

大意或不按操作规程操作所产生的错误。例如,溶液溅失、读错刻度、记录和计算错误等。这些都是不应该有的过失,不属上述两种误差讨论的范围,但会对分析结果带来严重影响,必须避免。在分析过程中,当出现较大的误差时,应查明其原因。如果是由于过失引起的错误,则应将这次测定结果舍去。

二、误差的表示方法

(一)准确度与误差

准确度是指测量值与真实值接近的程度。准确度通常用误差来表示,误差越小,表示测量值与真实值越接近,准确度越高。相反,误差越大,表示准确度越低。误差又分为绝对误差和相对误差。表示方法如下:

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测量值}(x) - \text{真实值}(T)$$

$$\text{相对误差}(Re) = \frac{\text{绝对误差}(E)}{\text{真实值}(T)} \times 100\%$$

分析结果的准确度常用相对误差表示。例如,用万分之一分析天平称量某样品两份其质量分别为 2.1751 g 和 0.2176 g。假定两份样品的真实质量各为 2.1750 g 和 0.2175 g 则称量的绝对误差分别为:

$$E_1 = 2.1751 - 2.1750 = 0.0001(\text{g})$$

$$E_2 = 0.2176 - 0.2175 = 0.0001(\text{g})$$

称量的相对误差分别为:

$$Re = \frac{0.0001}{2.1750} \times 100\% = 0.005\%$$

$$Re_2 = \frac{0.0001}{0.2175} \times 100\% = 0.05\%$$

由此可见,两份样品称量的绝对误差相等,但相对误差不相等。第一份称量结果的相对误差比第二份称量结果的相对误差低 10 倍。当称量的质量较大时,相对误差小,准确度高。反之,称量的质量小时,相对误差大,准确度低。因此,用相对误差来表示测定结果的准确度更为确切。绝对误差和相对误差都有正、负值,正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

(二)精密度与偏差

1. 精密度。

是指在相同的条件下,多次测量值之间相互吻合的程度。精密度反映了测