



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



分析化学 (下册) (第四版)

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔



科学出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

分析化学(下册)

(第四版)

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,也是“十二五”江苏省高等学校重点教材(编号:2013-1-039)。

全书分为上、下册,上册为定量化学分析部分,共9章,包括绪论、误差和分析数据处理、重量分析法、滴定分析法导论、酸碱滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法及取样与样品预处理方法;下册为仪器分析部分,共16章,包括绪论、电位分析法和永停滴定法、光谱分析法导论、紫外-可见分光光度法、分子发光分析法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、光谱综合解析法、原子光谱分析法、色谱分析法导论、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法及色谱联用技术。各章末附有习题;上、下册分别附有习题参考答案、主要参考文献及附录。

本书努力将分析化学理论和医药行业实践相结合,应用示例大多结合医药实际及药典,符合对药物质量控制及药品检验方法验证的有关规定。本书配套教材包括《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等。

本书可作为高等学校药学及相关专业的教材,也可作为化学、化工、医学、环境等专业分析化学课程的教学参考书,并可供相关专业从事分析测试及科研的科技人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学.下册/胡育筑主编. —4版. —北京:科学出版社,2015.6

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-03-044919-1

I. ①分… II. 胡… III. ①分析化学-高等学校-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第126931号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:赵桂芬 张小霞

责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2006年9月第二版 印张:27 1/2

2011年6月第三版 字数:672 000

2015年6月第四版 2015年6月第二十一一次印刷

定价:55.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《分析化学》(下册)编写委员会

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔

编 委(按姓名汉语拼音排序)

陈 蓉 (中国药科大学)

杜迎翔 (中国药科大学)

高金波 (佳木斯大学)

郭怀忠 (河北大学)

郝小燕 (贵州医科大学)

何 华 (中国药科大学)

胡育筑 (中国药科大学)

季一兵 (中国药科大学)

蒋 晔 (河北医科大学)

孙国祥 (沈阳药科大学)

孙秀燕 (烟台大学)

孙毓庆 (沈阳药科大学)

许丽晓 (烟台大学)

严拯宇 (中国药科大学)

第四版前言

《分析化学》(上、下册)(第三版)(科学出版社,2011年6月)出版以来,受到学界同行和用书师生的普遍好评,已于2014年被遴选为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材和“十二五”江苏省高等学校重点教材。本次修订是在向各用书院校征集意见的基础上集思广益,吸取教学一线教师诸多有价值的意见和建议,对修订指导思想取得以下共识:

(1) 继续沿用第三版教材的结构框架及编写原则,在原基础上强化药学特色,贯彻保证质量、有利教学的原则。

(2) 在我国医药事业改革的新形势下,药学及相关专业本科人才培养的目标及其知识结构也随之变化。为适应本科药学教育改革形势,除继续包含应有的基础理论和相关知识,新版教材要更好地反映学科前沿发展,有利于促进学生创新思维的建立和拓宽。

(3) 在保证系统性和科学性前提下应有一定层次,照顾到不同院校的需求,适合各校根据教学情况灵活使用。

据此,本次再版在保持原有结构的基础上对全书内容进行修订。编者收集和研读了国内外部分近期出版的同类教材,结合学科发展和专业需求,对全书各章内容、例题和习题进行了调整和修改。

本书仍然分为上、下两册,上册为定量化学分析部分,下册为仪器分析部分;既可按上、下册顺序使用,也可单独将上册作为基础分析化学教学使用,下册作为仪器分析教学使用,以适应各院校不同教学需求。本书上册重点在加强基础前提下增补了联系医药实践的内容;下册各章根据专业和学科前沿的发展,对内容进行了全面修订、补充和完善,重点增加适合药学特色及反映医药科技发展动向的新知识、新技术和新方法;对习题及答案进行了修改和补充,新增了部分启发性的习题,以满足不同层次的教学需求。上册第1章绪论补充了分析仪器基础以及学科发展与展望等内容,下册第10章原子光谱分析法部分新增了原子发射光谱法。为了使本书上、下两册具有相对的独立性,方便使用,下册附录新收录了常用化学分析常数简表和符号及缩写。

本书在基本概念、主要内容、计量单位等方面力求严谨规范,争取做到内容充实,紧跟学科发展,叙述简明扼要,文字精练,深浅适度,使用方便;内容仍分为掌握、熟悉、了解三个层次,有利于学生掌握药学专业必需的分析化学基本理论、基本知识和基本技能,有助于扩宽学生知识面,为今后学习专业知识打好基础。

本书由来自于长沙医学院、广东药学院、贵州医科大学、哈尔滨医科大学、河北大学、河北医科大学、湖南师范大学、佳木斯大学、沈阳药科大学、温州医科大学、烟台大学和中国药科大学的20位教师共同编写而成。前三版的主编孙毓庆教授由于年事已高,不再出任主编,而是担任主审职责,自始至终热情指导和支持编写委员会的工作,对于修订计划和人员组成发挥了重要作用;特别值得敬佩的是他以八十五岁的高龄,直接参加了本书下册三章的编写和修订,孙毓庆教授为本书的出版做出了不可磨灭的贡献。

本书获得了江苏省教育厅和中国药科大学重点教材建设项目的支持,获得了数十所使用本书院校任课教师的帮助,还得到编委所在各校有关领导的关心,在此一并致谢。

感谢科学出版社为本书的建设和出版付出的辛勤劳动。

由于编者的水平有限,书中难免存在疏漏与不当之处,恳请读者批评指正。

编者

2015年3月于南京

第三版前言

普通高等教育“十五”与“十一五”国家级规划教材《分析化学》第一版和第二版,近年来在高校分析化学教学中被广泛使用,共印刷 15 次,印数达 46 000 余册,取得了良好的使用效果。《分析化学》(第三版)是在《分析化学》第一版与第二版的基础上,由中国药科大学、沈阳药科大学、第二军医大学、广东药学院、河北医科大学、湖南师范大学、贵州医学院、吉林大学、烟台大学、河北大学、哈尔滨医科大学、福州中医学院等 22 所院校的同仁,根据两版教材的使用情况,结合各校的教学实践,深入讨论,取众校之长、补原教材之短,以与时俱进为原则,适当增加新内容,删支强干、改正错误等修订而成。

为了便于教学和适应一些院校将仪器分析单列为一门课程的需求,《分析化学》(第三版)分为上、下两册出版,上册为化学定量分析部分,下册为仪器分析部分。与第二版教材相比,化学定量分析部分增加了“取样与样品预处理方法”一章;仪器分析部分将“荧光分析法”及“经典液相色谱法”分别更名为“分子发光分析法”及“平面色谱法”。在“分子发光分析法”中,增加了化学发光分析法的内容;在“平面色谱法”中删去原经典柱色谱部分,充实了薄层色谱法的内容。此外,在“核磁共振波谱法”中还增加了核磁共振碳谱及核磁共振二维谱简介等内容。在章节顺序上也有所调整:一是将“原子吸收分光光度法”调整至各分子吸收光谱法及“综合光谱解析”之后,以适应光谱法的分类;二是根据与色谱理论的相关程度,将“平面色谱法”移至“气相色谱法”及“高效液相色谱法”之后。

在修订过程中,编者认真贯彻教育必须为现代化建设服务、为培养目标服务的原则,以提高教材质量为目标;强调“三基”(基本内容、基本理论与基本技能)和“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性);减轻学生负担,把教材分为“掌握、熟悉与了解”三个层次,并向生命科学倾斜。

修订后,上册化学定量分析部分包括绪论、误差和分析数据处理、化学定量分析法等 5 章及取样与样品预处理方法等,共 9 章;下册仪器分析部分包括电化学分析法、光学分析法等 8 章、色谱分析法等 5 章、色谱联用技术及绪论等,共 16 章。

本书上册由胡育筑、孙毓庆任主编,黄庆华、邱细敏任副主编;下册由孙毓庆、胡育筑任主编,杜迎翔、蒋晔任副主编。18 位编委通力合作完成编修任务。在编修过程中得到科学出版社、烟台大学、中国药科大学、沈阳药科大学以及原教材编委们的大力支持,一并致谢。

《分析化学》为立体化系列教材,由《分析化学》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》、《仪器分析选论》及《分析化学多媒体教学软件》组成。《分析化学习题集》与《分析化学实验》是为配合《分析化学》的教学需要而编写的。《仪器分析选论》可作为本科生高年级选修课或研究生课程的教材。《分析化学简明教程》供少学时或大专层次的教学使用。《分析化学多媒体教学软件》包含教材各章的教学课件(主要供教师授课用)、习题与题解、学生自我测试及阅读资料,用于配合《分析化学》、《分析化学简明教程》及《分析化学习题集》的教学与自学用。

本书可作为高等学校药学、化学及化工等专业本科分析化学教学使用,也可作为相关专业的教学参考书。

书中不妥与疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2011年5月

第二版前言

普通高等教育“十一五”国家级规划教材《分析化学》为分析化学立体化系列教材之一。分析化学立体化系列教材由《分析化学》、《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等构成。本书是在《分析化学》(第一版)(科学出版社,2003)及《分析化学》(第四版)(人民卫生出版社,1999)的基础上,改正错误、削枝强干、拾遗补缺,修订而成。

近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷。虽然本书配套教材《仪器分析选论》基本包括了与复杂体系分析、化学结构分析及生命科学研究相关的新方法、新技术,但考虑分析化学教材的先进性、适用性和完整性,因而在《分析化学》(第一版)(科学出版社,2003)的基础上修订时,增加了原子吸收分光光度法、毛细管电泳法、综合光谱解析法及色谱联用技术四章。为了便于教学及学生学习,在每章结尾增加了本章小结(含基本要求、基本概念、主要计算公式、难点与要点)。

修订后,《分析化学》(第二版)共22章,包含绪论、误差和分析数据处理(计2章),第一篇化学定量分析(计5章)及第二篇仪器分析(计15章)。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(主编)、吴玉田(副主编)、李章万(副主编)、郑斯成、赵怀清、严拯宇、杜迎翔、黄庆华及孙璐等同志共同编写而成。编写过程中得到沈阳药科大学、中国药科大学及科学出版社的大力支持,在此一并致谢。

本书主要供高等学校药学、化学及化工等专业本科分析化学基础课教学使用,也可作为相关专业的教学参考书。

《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》是为配合《分析化学》教材的教学需要而编写的。《仪器分析选论》可用作选修课或研究生教材。

书中的错误与不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2006年5月

第一版前言

“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”《分析化学》为系列教材,配套有《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等教学参考书及电子课件。本书是在《分析化学》(第四版)的基础上,重新修订而成。

自《分析化学》(第三版)及《分析化学》(第四版)出版以来,10 年上、下册共印刷十余万册。两次修订和 10 年的教学实践说明,该书已取得了较好的效果。《分析化学》(第三版),1996 年获“卫生部全国优秀教材二等奖”、“国家医药管理局优秀图书三等奖”;《分析化学》(第四版)与《分析化学习题集》,获“教育部 2002 年全国普通高等学校优秀教材二等奖”。

根据分析化学的发展、教学改革和扩大本教材使用范围的需要,遵循国家教委 1991 年颁发的《全国普通高等学校药学专业(四年制)〈分析化学〉课程基本要求》的精神,并参考普通化学专业的教学要求,修订本教材。

在修订中,本教材认真贯彻了“教育必须为现代化建设服务”;“为培养目标服务,以提高教材质量为目标”;强调“三基”(基本内容、基本理论与基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性);减轻学生过重负担和把教材分为“掌握、熟悉与了解”三个层次及向生命科学倾斜等原则。

遵循上述原则,我们将第四版教材的内容重新安排,分为三篇。本书含第一、二两篇,为基础分析化学的内容,包括《分析化学》(第四版)上、下册的化学定量分析及仪器分析的基本内容,并在原有基础上对章节安排和主要内容做了一定的改动。第三篇为仪器分析选论,面向已学完基础分析化学的学生,重点介绍分析化学学科前沿领域的新技术和新方法,以及某些院校或专业涉及的一些分析方法,以使本教材能适用于不同专业、不同院校的本科教学及选修课教学的需要,和学有余力学生的自学需要。第三篇将作为《分析化学》系列教材的一册单独出版。

近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷,考虑本教材是“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”,应具有一定的先进性和较广泛的适用性,因此《仪器分析选论》主要收录了一些与复杂体系分析、化学结构分析及生命科学研究相关的常用新方法、新技术,包括:计算分光光度法、近红外分光光度法、拉曼光谱法、碳核磁共振波谱法、综合光谱解析法、液相色谱溶剂系统优化法、毛细管电泳法、微流控芯片分析系统、免疫分析及色谱联用技术等,还包括一些在本书未涉及的常用仪器分析方法(如伏安法、毛细管气相色谱法、热分析法、X 射线衍射分析法、流动注射分析法、原子吸收分光光度法等)及复杂物质的分离分析技术等。

修订后,新版《分析化学》共含 18 章。第一篇为化学定量分析法,共 7 章(含绪论、误差和分析数据处理);第二篇为仪器分析法,共 11 章。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(副主编)、李章万(副主编)、吴玉田、郑斯成、赵怀清、杜迎翔等同志共同编写而成。在编写中得到沈阳药科大学、中国药科大学及科学出版社的刘俊来、杨向萍等诸同志的大力支持,一并致谢。

本书主要供高等院校药学、化学、化工等专业的本科教学使用,可作为分析化学基础

课教材。

《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》是为配合《分析化学》教材的教学需要而编写,有关这些书籍的编写内容将在各书中介绍。

书中的错误与不当之处,恳请读者批评指正。

孙毓庆

2003年5月

目 录

第四版前言

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 仪器分析的特点	1
1.3 仪器分析方法及其分类	1
1.4 分析仪器基础简介	2
1.4.1 分析仪器的基本结构单元	2
1.4.2 分析仪器的性能指标及其选择	2
1.5 仪器分析方法的建立和验证	4
1.5.1 仪器分析方法的建立	4
1.5.2 分析仪器的系统适用性试验	4
1.5.3 实验数据的校正和结果处理	5
1.6 仪器分析学科发展与展望简介	5
1.6.1 仪器分析学科发展进程的启示	5
1.6.2 当代仪器分析学科的发展趋势	6
1.6.3 近期仪器分析重点发展的领域	6
思考题	7
第 2 章 电位分析法和永停滴定法	8
2.1 概述	8
2.2 电位分析法的基本原理	8
2.2.1 化学电池和电池电动势	8
2.2.2 相界电位和液接电位	10
2.2.3 电极的分类	10
2.2.4 可逆电极和可逆电池	12
2.2.5 电极电位的测量	12
2.3 直接电位法	13
2.3.1 氢离子活度的测定	13
2.3.2 其他离子浓度的测定	17
2.4 电位滴定法	23
2.4.1 仪器装置和方法原理	23
2.4.2 确定电位滴定终点的方法	24
2.4.3 应用与示例	25

2.5 永停滴定法	27
2.5.1 基本原理	27
2.5.2 仪器与实验方法	28
2.5.3 永停滴定法的应用与示例	29
本章小结	30
思考题	31
习题	32
第3章 光谱分析法导论	33
3.1 概述	33
3.2 光谱分析法的基本原理	33
3.2.1 电磁辐射的二象性	33
3.2.2 电磁波谱	35
3.2.3 电磁辐射与物质的相互作用	36
3.3 光谱分析法的分类	38
3.3.1 原子光谱法和分子光谱法	38
3.3.2 吸收光谱法和发射光谱法	39
3.3.3 基于不同能级跃迁的光谱法分类	40
3.3.4 质谱法	41
3.4 光谱分析仪器	41
3.4.1 光谱分析仪器的基本结构	41
3.4.2 光源	42
3.4.3 波长选择器	42
3.4.4 检测器	44
3.5 光谱分析法的进展简介	44
3.5.1 新型仪器配件和仪器自动化、微型化的发展	44
3.5.2 原子光谱分析	45
3.5.3 分子光谱分析	45
3.5.4 光谱成像技术	45
3.5.5 联用技术和多维光谱	45
本章小结	46
思考题	47
习题	47
第4章 紫外-可见分光光度法	48
4.1 概述	48
4.2 基本原理	48
4.2.1 分子光谱的产生	48
4.2.2 电子跃迁类型	49
4.2.3 常用术语	50
4.2.4 吸收带及其与分子结构的关系	51
4.2.5 影响吸收带的因素	53

4.3	定量分析基础	55
4.3.1	Lambert-Beer 定律	55
4.3.2	偏离 Beer 定律的因素	56
4.4	紫外-可见分光光度计	58
4.4.1	主要组成部件	58
4.4.2	分光光度计的类型	61
4.4.3	分光光度计的校正与检定	62
4.5	常规分析方法	63
4.5.1	定性鉴别	63
4.5.2	纯度检查	65
4.5.3	单组分样品定量方法	65
4.5.4	多组分样品定量方法	67
4.5.5	光电比色法	70
4.5.6	酸碱平衡常数的测定	72
4.6	有机化合物结构研究简介	73
4.6.1	有机化合物的紫外吸收光谱	73
4.6.2	有机化合物结构的研究	75
4.7	应用与示例	76
	本章小结	77
	思考题	79
	习题	79
第5章	分子发光分析法	81
5.1	概述	81
5.2	分子荧光分析法	81
5.2.1	基本原理	81
5.2.2	定量分析方法	89
5.2.3	荧光分析技术及应用	90
5.3	化学发光分析法	95
5.3.1	基本原理	95
5.3.2	化学发光反应的类型	96
5.3.3	化学发光分析仪	98
5.3.4	化学发光分析技术的应用	98
5.4	分子发光分析新技术简介	99
5.4.1	无机化合物的分析	99
5.4.2	有机化合物的分析	100
	本章小结	102
	思考题	103
	习题	104
第6章	红外吸收光谱法	105
6.1	概述	105

6.1.1	红外线的区划	105
6.1.2	红外吸收光谱的表示方法	105
6.1.3	红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别	107
6.1.4	用途	108
6.2	基本原理	108
6.2.1	振动能级与振动光谱	108
6.2.2	振动形式	109
6.2.3	基频峰与泛频峰	112
6.2.4	特征峰与相关峰	114
6.2.5	吸收峰的位置	115
6.2.6	吸收峰的强度	120
6.3	典型光谱	121
6.3.1	脂肪烃类	121
6.3.2	芳香烃类	123
6.3.3	醚、醇与酚类	125
6.3.4	羰基化合物	127
6.3.5	含氮化合物	131
6.4	红外光谱仪及制样	133
6.4.1	光栅红外光谱仪	133
6.4.2	傅里叶变换红外光谱仪	133
6.4.3	仪器性能	135
6.4.4	制样	136
6.5	光谱解析方法与示例	136
6.5.1	光谱解析方法	136
6.5.2	光谱解析示例	139
6.6	定量分析方法	141
6.7	近红外吸收光谱法简介	143
6.7.1	近红外吸收光谱法和中红外吸收光谱法的区别	143
6.7.2	近红外吸收光谱分析方法简介	143
6.7.3	近红外吸收光谱法在药物分析上的应用	144
	本章小结	145
	思考题	146
	习题	146
第7章	核磁共振波谱法	150
7.1	概述	150
7.2	基本原理	151
7.2.1	原子核的自旋与磁矩	151
7.2.2	核磁共振	152
7.2.3	核的弛豫历程	155
7.2.4	自由感应衰减信号与脉冲傅里叶变换核磁共振仪	156

7.3 化学位移	157
7.3.1 化学位移及其表示方法	157
7.3.2 化学位移及其影响因素	159
7.3.3 各类型质子的化学位移	161
7.3.4 质子化学位移的计算	162
7.4 自旋偶合和自旋系统	165
7.4.1 自旋偶合与自旋分裂	165
7.4.2 自旋系统	169
7.5 核磁共振氢谱的解析方法	171
7.5.1 送样要求	171
7.5.2 氢分布的计算	171
7.5.3 解析顺序	171
7.5.4 解析示例	172
7.6 核磁共振波谱新技术简介	173
7.6.1 核磁共振碳谱相关谱技术应用示例	173
7.6.2 2D-NMR 相关谱技术	177
7.6.3 碳谱解析示例	179
本章小结	179
思考题	181
习题	181
第8章 质谱法	184
8.1 概述	184
8.2 质谱仪及其工作原理	185
8.2.1 质谱仪的基本部件	185
8.2.2 样品的导入与离子源	185
8.2.3 质量分析器	188
8.2.4 离子检测器和真空系统	191
8.2.5 质谱仪的主要性能指标	191
8.3 各类离子及其裂解过程	192
8.3.1 阳离子的裂解类型	192
8.3.2 离子的分类及其特点	193
8.4 典型有机化合物的质谱特征	196
8.4.1 烃类	196
8.4.2 羟基化合物	198
8.4.3 羰基化合物	199
8.5 质谱法测定分子结构原理	201
8.5.1 相对分子质量的测定	201
8.5.2 分子式的确定	202
8.5.3 解析程序与示例	203
8.6 质谱法在医药学中的应用	207

8.6.1	药物定性、定量分析	207
8.6.2	无机质谱和生物质谱简介	209
	本章小结	210
	思考题	211
	习题	212
第9章	光谱综合解析法	215
9.1	各种光谱在综合解析中的作用	215
9.1.1	质谱	215
9.1.2	紫外吸收光谱	215
9.1.3	红外吸收光谱	215
9.1.4	核磁共振氢谱	216
9.1.5	核磁共振碳谱	216
9.1.6	无畸变极化转移增益技术	216
9.1.7	核磁共振相关谱	216
9.2	光谱解析的一般步骤	216
9.2.1	了解样品的来源	216
9.2.2	光谱解析顺序	217
9.2.3	验证	217
9.3	解析示例	218
	本章小结	226
	习题	227
第10章	原子光谱分析法	234
10.1	概述	234
10.2	原子吸收分光光度法	234
10.2.1	基本原理	234
10.2.2	原子在各能级的分布	236
10.2.3	原子吸收线的形状	236
10.2.4	原子吸收值与原子浓度的关系	238
10.2.5	原子吸收分光光度计	238
10.2.6	定量分析方法	241
10.2.7	实验技术	242
10.2.8	应用与示例	245
10.3	原子发射光谱法简介	245
10.3.1	基本原理	245
10.3.2	原子发射光谱仪	246
10.3.3	定性分析	247
10.3.4	半定量分析法	247
10.3.5	定量分析	247
10.3.6	应用与示例	249
10.4	原子光谱法在药学中的应用	249