

湖南大学化学化工学院 组编
张正奇 主编

分析化学

国家工科化学基础课程教学基地

湖南大学

化学主干课程系列教材

4



科学出版社

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材之四

分 析 化 学

湖南大学化学化工学院 组编

张正奇 主编

黄杉生 陈贻文 罗明辉
王玉枝 曾鸽鸣 编

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书为《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》之四,上课时间在《基础物理化学(上、下册)》之后,与《无机化学》同步。本书结合我校近年来国家工科化学基地建设和教学改革的实践经验,将化学分析和仪器分析作为一个整体,在课程体系和教学内容上进行了大幅度改革,是一本 21 世纪的理工科通用型分析化学教材。

全书共八章,包括绪论、分析质量保证、化学分析法、分离分析方法、原子光谱分析法、分子光谱分析法、核磁共振谱法、质谱法和电化学分析法。对分析化学中各类分析方法的基本原理、仪器结构、特点、应用领域及最新进展等做了介绍。每章前有内容提要,后有小结、习题和思考题,并有分析化学前沿知识介绍、科学家传略等阅读材料,力争给读者提供最新的分析化学知识和技巧,以尽可能提高读者的学习效率和乐趣。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的教材,也可供相关师生、分析测试工作者和自学者参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/张正奇主编. -北京:科学出版社,2001

(国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材之四/
湖南大学化学化工学院组编)

ISBN 7-03-009394-1

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 22627 号

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>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2001 年 9 月第一次印刷 印张:35

印数:1—4 000 字数:673 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材
编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委 员 (以姓氏笔画为序)

毛友安 申 成 何凤姣 张正奇

陈贻文 陈新斌 肖晓明 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle R.)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言中所指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展做出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig J.)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学定量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter J.)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant I.)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深

明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除了原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量以微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新,从而形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,2~6 学期进行性质、反应、合成试验,第 6 学期开设综合实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构-性质-反应-应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合国防科技大学、太原理工大学、中南大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化

学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共 6 册。其讲义经四届 15 个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学时数为 416 左右(物理化学上册 100,下册 76,无机化学 60、分析化学 80、有机化学 100),实验 400 学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容,对工科不作要求的章节都标注 * 记号。工科的理论授课学时为 264 左右,物理化学(含结构化学)112、无机化学 38、分析化学 50、有机化学 64 学时,实验 196 学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中,得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助,在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果,在许多方面都带有研究性和探索性,难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》

编写委员会

2000 年 2 月

前 言

本教材是根据教育部理工科化学教学指导委员会拟订的关于化学、应用化学和化工类专业化学教学基本内容的要求而编写的。它是近几年来我们进行分析化学教学内容、课程体系及教学方法改革,并在化学和应用化学专业进行教学改革实践的经验总结,也是湖南大学国家工科化学教学基地建设的成果之一。

分析化学是获得物质化学成分和结构信息的科学。现代分析化学正处在第三次变革时期。生命科学、材料科学、环境科学和信息科学的飞速发展不断对分析化学提出新的挑战,也为分析化学提供了新的发展机遇和研究领域。当代生物技术、计算机技术和信息技术等新成就的引入,使分析化学进入了一个崭新时代,分析化学的研究手段和研究对象众多复杂。在现代分析化学的坐标轴上,已不仅是传统的分析信号与浓度的二维关系,而要扩展到与时间、温度、空间结构和性能、生物活性等多维空间。为了培养适应现代分析化学高速发展需要的人才队伍,世界各国都在进行分析化学教学改革。近些年来,我们在分析化学教学中进行了系统的改革,在改革中不断更新教学观念、教育思想和教学内容,不断实践,不断总结经验,推出了这本“分析化学”教材,作为化学、应用化学和化工类专业分析化学基础课程教材,它是《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》之四。本教材以物理化学为先导课程,将化学分析和仪器分析作为一个整体,进行优化整改,精选内容,突出重点,着重阐述各类分析方法的基本原理和应用,提高学生综合运用能力。本教材主要的变化有下面几个方面:

(1) 鉴于分析化学正处在变革时期,分析方法正在由化学分析方法向仪器分析方法转变,测定的含量由常量向微量、痕量转变,分析仪器在向智能化、微型化转变,测量方式由离线(离体)检测向在线(in line)检测和活体分析转变,本教材在布局和内容编排上作了较大调整。例如,在化学分析部分,抓住平衡体系中分布系数这根主线,将酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定四章合并为“滴定分析法”一章;仪器分析中的光度滴定、电导滴定、电位滴定、电流滴定和交流示波极谱滴定等并入本章中的“确定滴定终点的方法”一节;仪器分析中的电解分析法也并入化学分析部分的重量分析法中;色谱分析法并入分离分析方法一章;光学分

析部分合并为原子光谱分析法和分子光谱分析法两章;电位分析法、伏安和极谱法以及库仑分析法合并为电化学分析法。以增强学生对分析化学学科的系统性、完整性和整体感的认识。

(2)“量”是分析化学的核心之一。分析化学的“产品”是分析测试数据。分析测试数据的可信度即为该产品的质量。为了提高分析测试质量,增强分析数据的可靠性,我们在本教材第一章“分析质量保证”中加强了数理统计理论阐述,将分析测定结果的可靠性检验方法,如 u -检验、 t -检验、 F -检验和 χ^2 -检验等理论与化学应用紧密结合,深入浅出、简明扼要地论述了保证分析质量的原理和提高分析质量的方法,使学生不仅懂得如何处理分析数据,还懂得为什么要这样处理。

(3)在取材方面,秉着精选内容、删除陈旧、强化基础、注重应用、兼顾前沿的原则,简明扼要地讲深讲透各类方法的基本原理及其特点,用适当篇幅介绍这些分析方法在生命科学、环境科学、材料科学和信息科学中的应用,并扼要地介绍其最新发展。

本教材理工通用。理科化学分析 40 学时,仪器分析 70 学时,讲授全书内容。工科化学分析 24 学时,仪器分析 40 学时,不讲授本教材中带“*”号的章节。

本教材是湖南大学化学化工学院分析化学教研室全体教师共同努力的结果。参加编写的人员有:张正奇(绪论、第八章)、陈贻文(第六、七章以及第三章第六、七、八节、第五章第二节)、黄杉生(第四、五章)、罗明辉(第二章)、王玉枝(第三章、第二章第六节)、曾鸽鸣(第一章)。本书由张正奇任主编。在编写过程中,得到了国防科技大学毛友安、湖南师范大学马铭和长沙电力学院李丹的大力支持;中南大学周春山教授主审了本教材,并提出了许多宝贵意见,编者深表谢意。

限于我们对分析化学教学改革的理解和教学经验,书中难免存在不妥之处,甚至错误,愿望专家和读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2001 年 2 月于湖南大学

目 录

总序	i
出版说明	iii
前言	v
绪论	1
0.1 分析化学的任务与作用	1
0.2 分析方法的分类	2
0.2.1 化学分析法	2
0.2.2 仪器分析法	3
0.3 发展中的分析化学	4
1 分析质量保证	7
1.1 分析化学中关于误差的一些基本概念	7
1.1.1 准确度与精密度	7
1.1.2 分析测试中的误差	9
1.2 有效数字及其运算规则	10
1.2.1 有效数字	10
1.2.2 有效数字运算规则	11
1.2.3 有效数字的运算规则在分析化学测定中的应用	12
1.3 分析数据的统计处理	13
1.3.1 测量值集中趋势	13
1.3.2 正态分布和 t -分布	17
1.3.3 随机误差的传递	25
1.3.4 分析数据的可靠性检验	26
1.3.5 异常值的检验与取舍	34
* 1.4 提高分析结果准确度的方法	36
小 结	38
思考题	42
习 题	43
分析化学前沿领域简介——化学计量学	44
2 化学分析法	46

2.1 滴定分析概述	46
2.1.1 滴定分析方法的分类	46
2.1.2 滴定分析对滴定反应的要求	47
2.1.3 基准物质和标准溶液	48
2.1.4 滴定方式	49
2.2 滴定分析的基本理论	50
2.2.1 平衡体系中各组分的分布系数	50
2.2.2 酸碱溶液中 $[\text{H}^+]$ 的计算	56
2.2.3 配位平衡条件稳定常数的计算	65
2.2.4 氧化还原电对的条件电极电位	72
2.3 确定滴定终点的方法	77
2.3.1 指示剂法	77
2.3.2 仪器分析法指示终点	87
2.4 滴定条件选择	91
2.4.1 滴定曲线	91
2.4.2 滴定误差	97
2.4.3 用指示剂指示终点时的滴定条件	99
* 2.5 滴定分析的应用	106
2.5.1 直接滴定法	106
2.5.2 回滴定法	110
2.5.3 置换滴定法	113
2.5.4 间接滴定法	114
* 2.6 重量分析法	115
2.6.1 重量分析理论基础	115
2.6.2 重量分析对沉淀形式及称量形式的要求	117
2.6.3 沉淀剂的选择	118
2.6.4 沉淀的形成与沉淀的条件	118
2.6.5 沉淀的过滤、洗涤、干燥或灼烧	123
2.6.6 电重量法	124
小 结	130
思考题	133
习 题	134
3 分离分析方法	137
* 3.1 分析试样的制备和分解	137

3.1.1 分析试样的制备	137
3.1.2 分析试样的分解	140
* 3.2 沉淀分离法	143
3.2.1 无机沉淀剂沉淀分离法	143
3.2.2 有机试剂沉淀分离法	145
3.2.3 盐析法	146
3.2.4 等电点沉淀法	147
* 3.3 溶剂萃取分离法	147
3.3.1 分配系数、分配比、萃取效率、分离因数	147
3.3.2 逆流分配分离	148
3.3.3 萃取溶剂的选择	148
3.3.4 萃取操作与反萃取	149
* 3.4 离子交换分离法	149
3.4.1 阴阳离子交换及离子交换树脂	149
3.4.2 离子交换分离操作程序	151
3.4.3 离子交换分离法的应用	152
* 3.5 挥发和蒸馏分离法	153
3.6 气相色谱法	154
3.6.1 色谱法的分类	154
3.6.2 气相色谱分离原理	156
3.6.3 气相色谱固定相	157
3.6.4 气相色谱检测器	166
3.6.5 色谱理论	173
3.6.6 色谱操作条件的选择	179
3.6.7 定性和定量分析	182
3.7 高效液相色谱法	192
3.7.1 基本原理	192
3.7.2 固定相	197
3.7.3 流动相	200
3.7.4 高效液相色谱仪	201
* 3.8 色谱分离技术发展简介	203
3.8.1 毛细管柱气相色谱法	204
3.8.2 离子色谱法	206
3.8.3 色谱-质谱联用法	208

3.8.4	毛细管电泳分离与分析法	209
3.8.5	生物大分子的色谱分离法	211
* 3.9	膜分离法	212
3.9.1	过滤、超滤和纳滤	212
3.9.2	透析	213
* 3.10	激光分离法	214
3.10.1	激光光解提纯与稀土元素的分离	215
3.10.2	激光分离同位素	216
* 3.11	复杂试样分析实例	218
* 3.12	分离技术的发展趋势	221
	小 结	222
	思考题	223
	习 题	224
	科学家及其思维方法简介——色谱学家马丁	225
4	原子光谱分析法	226
4.1	原子吸收分光光度法	226
4.1.1	原子吸收分光光度法的基本原理	226
4.1.2	仪器装置	230
4.1.3	分析方法	235
4.1.4	原子吸收光谱中的干扰及其抑制	236
4.1.5	灵敏度与检出限	237
* 4.2	原子发射光谱分析法	237
4.2.1	原子发射光谱基本原理	238
4.2.2	光谱定性分析	242
4.2.3	光谱定量分析	244
	小 结	245
	思考题	246
	习 题	246
5	分子光谱分析法	247
5.1	紫外-可见分光光度法	249
5.1.1	光吸收的基本定律	249
5.1.2	有机及无机化合物的电子光谱	254
5.1.3	显色反应及光度测量条件的选择	264
5.1.4	分光光度测定方法	273

5.1.5 紫外分光光度法在有机化合物结构鉴定中的应用	278
5.2 红外光谱法	284
5.2.1 基本原理	286
5.2.2 红外光谱仪	289
5.2.3 红外光谱与分子结构的关系	289
5.2.4 红外光谱的应用	309
* 5.3 分子发光分析法	316
5.3.1 分子荧光及磷光光谱法	316
5.3.2 化学发光与生物发光分析法	326
小 结	331
思考题	332
习 题	332
光分析化学前沿简介——光化学传感器	334
6 核磁共振谱法	336
6.1 基本原理	336
6.1.1 原子核的自旋及分类	336
6.1.2 原子核的回旋	337
6.1.3 核磁共振	339
6.1.4 核磁弛豫	339
6.2 核磁共振谱仪	341
6.3 化学位移	343
6.3.1 化学位移的产生	343
6.3.2 化学位移的测量	344
6.3.3 影响化学位移的因素	345
6.3.4 化学位移与结构的关系	349
6.4 自旋偶合与自旋裂分	353
6.4.1 自旋裂分的产生和规律	354
6.4.2 核的等价性与不等价性	355
6.4.3 自旋系统分类的几项规定	357
6.4.4 一些常见的自旋偶合系统	358
6.4.5 偶合常数与分子结构的关系	362
6.5 核磁共振谱图解析	371
6.5.1 简化谱图的方法	371
6.5.2 谱图解析举例	375

6.6	^{13}C 核磁共振谱	381
6.6.1	提高 ^{13}C 谱检测灵敏度的方法	381
6.6.2	简化谱图的方法	383
6.6.3	化学位移与结构的关系	386
6.6.4	^{13}C 谱图解析举例	390
	小 结	392
	思考题	392
	习 题	393
7	质谱法	397
7.1	基本原理	397
7.2	质谱仪	399
7.2.1	单聚焦质谱仪	399
7.2.2	双聚焦质谱仪	401
7.2.3	四极质谱仪	401
7.3	离子的主要类型	402
7.3.1	分子离子	402
7.3.2	碎片离子	404
7.3.3	亚稳离子	405
7.3.4	同位素离子	406
7.3.5	重排离子	406
7.4	有机化合物质谱	407
7.4.1	电子转移符号	407
7.4.2	有机化合物裂解方式	408
7.4.3	有机化合物的质谱	409
7.5	质谱图解析	421
7.5.1	解析质谱的一般程序	421
7.5.2	质谱解析举例	424
7.6	飞行时间质谱简介	428
	小 结	429
	思考题	429
	习 题	430
8	电化学分析法	431
8.1	电位分析法	432
8.1.1	电位分析法基本原理	432

8.1.2 电位型电化学传感器与膜电位	433
8.1.3 电位型电传感器的性能参数	444
8.1.4 定量分析法	447
* 8.2 极谱法和伏安法	450
8.2.1 普通极谱法原理	450
8.2.2 极谱电流	453
8.2.3 直流极谱波类型及直流极谱波方程	460
8.2.4 定量分析方法	465
8.2.5 单扫描极谱法	466
8.2.6 循环伏安法	468
8.2.7 交流、方波和脉冲极谱法	471
8.2.8 极谱催化波	475
8.2.9 溶出伏安法	480
* 8.3 库仑分析法	481
8.3.1 Faraday 定律	481
8.3.2 控制电位库仑分析	482
8.3.3 控制电流库仑分析	484
* 8.4 电分析化学新进展	487
8.4.1 计时分析法	487
8.4.2 光谱电化学	491
8.4.3 电化学传感器	495
8.4.4 生物分析法与生物电化学传感器	505
小 结	512
思考题	512
习 题	513
附录	517
参考文献	539
后记	540