

21

世纪高等院校教材
国家工科基地教材



分析化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院
张正奇

组编
主编



科学出版社
www.sciencep.com

湖南大学化学主干课程系列教材



21世纪高等院校教材
国家工科基地教材

分 析 化 学

(第二版)

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

北 京

内 容 简 介

本书为2004年国家级精品课程配套教材。

本书为《湖南大学化学主干课程系列教材》之一,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。第二版根据第一版的各方反馈意见,并结合精品课程建设的实践经验,对内容进行了增删,使其真正成为一本21世纪的理工科通用型分析化学教材。

全书共8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,后有小结和习题,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;湖南大学化学化工学院组编. 2版. —北京:科学出版社,2006

(21世纪高等院校教材·国家工科基地教材)

ISBN 7-03-016426-1

I. 分… II. ①张… ②湖… 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(2005)第 129069 号

责任编辑:王志欣 刘俊来 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

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>

双青印刷厂 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:B5(720×1000)

2006年1月第 二 版 印张:33 1/4

2006年1月第三次印刷 字数:628 000

印数:8 001—11 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《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。化学量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 学期开设综合设计实验。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。

《湖南大学化学主干课程系列教材》编写委员会

2001 年 2 月

第二版前言

承蒙广大读者厚爱,自《分析化学》第一版问世以来,许多读者来信来电,提出了宝贵意见,特别是华东交通大学的老师十分关心本教材,提出了许多修改建议。鉴于分析方法已由化学分析方法向仪器分析方法转变,分析仪器也正在向智能化、微型化方向发展,因此,本次再版仍保留第一版的整体结构和布局,仅对部分章节内容作了修改。

近两年来,我们在使用本教材第一版进行教学过程中,发现部分内容必须调整和修订,才能满足教和学的需要,为此,我们进行了认真的总结研究。比如:对于第2章,抓住酸碱滴定、配位滴定、沉淀滴定和氧化还原滴定的共性,即四大滴定反应可用一个化学反应式来描述,从而奠定了构建滴定分析整体的基础;同时,抓住分布系数这根主线,将酸碱平衡体系、配位平衡体系、沉淀平衡体系和氧化还原平衡体系中各型体平衡浓度的计算公式归纳为一个公式。这样,使酸碱滴定、配位滴定、沉淀滴定和氧化还原滴定真正地融为一体,因而教起来方便,学起来轻松,记起来容易,教学时数也可压缩为12学时左右,达到了分析化学教学以仪器分析为主的目的。又如:在第7章增加了紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱综合解析一节,以提高读者综合运用所学理论解决实际问题的能力和解析技巧。思考题从章末移至相关内容后,更便于读者理解和掌握教学重点。

参加本次修订的均为原参编人员,其中张正奇对全书进行了统稿。

感谢华东交通大学以及使用本教材的各校师生对本教材的关心和支持。书中难免存在错误,敬请读者批评指正。

编 者

2004年2月

第一版前言

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,恳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

符 号 表

α	活度		磁矩(核磁共振)
$\alpha_{(Ox)}$	氧化态活度	τ	过渡时间
α_{Red}	还原态活度	v	速度
α_Y	EDTA 副反应系数	ω	质量分数(化学分析法中)
$\alpha_{Y(H)}$	EDTA 酸效应系数		角速度(仪器分析中)
$\alpha_{Y(N)}$	共存离子效应系数	ν	频率
α_M	金属离子副反应系数	ν_0	中心频率
$\alpha_{M(L)}$	配位效应系数	σ	总体标准偏差(化学分析中)
β	累积稳定常数		屏蔽常数(核磁共振)
γ	活度系数磁旋比(核磁共振)		标准偏差(色谱法中)
δ	分布系数(化学分析法中)	Ω	不饱和度
	化学位移(核磁共振谱中)	A	电极面积(电化学分析法中)
	扩散层厚度(电化学分析法中)		吸光度(光学分析法中)
ϵ	摩尔吸光系数	A_{Red}	还原态吸光度
η	超电压	$A_{(Ox)}$	氧化态吸光度
η_a	阳极超电位	c	分析浓度; 总浓度
η_c	阴极超电位	D	扩散系数
φ	电极电位	E	电池电动势
φ_a	阳电极电位	$E_{分}$	分解电压
φ_c	阴电极电位	E_i	激发电位
$\varphi^\ominus$	标准电极电位	E_e	电子运动能量
$\varphi^{\ominus'}$	条件电极电位	E_n	核能
$\varphi_{参}$	参比电极电极电位	E_r	分子转动能量
φ_{Hg}	滴汞电极电极电位	E_t	分子平动能量
$\varphi_{接}$	液接电位	E_v	分子振动能量
$\varphi_{指}$	指示电极电极电位	F	法拉第常数
φ_M	膜电位	H	磁场强度
λ	波长	H_0	外磁场强度
λ_{max}	最大吸收波长	I	光强度
μ	折合质量(红外光谱)	i	电流

i_d	极限扩散电流	K_{MY}	配合物稳定常数
$i_{d,m}$	平均扩散电流	K'_{MY}	条件稳定常数
i_{dc}	还原电流	P	动量矩
i_{da}	氧化电流	Q	电量
i_p	峰电流	Q_{dl}	双电层充电电量
J	偶合常数	Q_{ads}	吸附电活性物消耗电量
K	平衡常数	S_x	样本标准偏差
K_a	酸离解常数	T	绝对标准温度
Γ_0	吸附量	t	时间
K_b	碱离解常数	t_R	保留时间
K_{af}	酸稳定常数	t_R'	调整保留时间
K_{bf}	碱稳定常数	z	电荷
K_w	水离子积	m/z	质荷比
K_{wf}	水稳定常数	m	质量
K_{sp}	溶度积	u	沉淀聚集速度(在化学分析法中)
β_{pf}	沉淀累积稳定常数		线速度(色谱分离分析中)

目 录

总序

出版说明

第二版前言

第一版前言

符号表

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
0.3 发展中的分析化学	4
1 分析质量保证	6
1.1 分析化学中关于误差的一些基本概念	6
1.2 有效数字及其运算规则	9
1.3 分析数据的统计处理	12
*1.4 提高分析结果准确度的方法	34
小 结	36
习 题	40
分析化学前沿领域简介——化学计量学	41
2 化学分析法	43
2.1 滴定分析概述	43
2.2 滴定分析的基本理论	47
2.3 确定滴定终点的方法	75
2.4 滴定条件选择	88
2.5 滴定分析的应用	102
*2.6 重量分析法	110
小 结	124
习 题	127
化学大师 Liebig	129
3 分离分析方法	130
*3.1 分析试样的制备和分解	130
*3.2 沉淀分离法	136

* 3.3	溶剂萃取分离法	140
* 3.4	离子交换分离法	142
* 3.5	挥发和蒸馏分离法	145
3.6	气相色谱法	146
3.7	高效液相色谱法	182
* 3.8	色谱分离技术发展简介	193
* 3.9	膜分离法	201
* 3.10	激光分离法	203
* 3.11	复杂试样分析实例	206
* 3.12	分离技术的发展趋势	209
	小 结	210
	习 题	211
	科学家及其思维方法简介——色谱学家马丁	211
4	原子光谱分析法	213
4.1	原子吸收分光光度法	213
* 4.2	原子发射光谱分析法	224
	小 结	231
	习 题	231
	著名化学家本生对分析化学的贡献	232
5	分子光谱分析法	233
5.1	紫外-可见分光光度法	234
5.2	红外光谱法	265
* 5.3	分子发光分析法	294
	小 结	309
	习 题	310
	光分析化学前沿简介——光化学传感器	312
6	核磁共振谱法	314
6.1	基本原理	314
6.2	核磁共振谱仪	319
6.3	化学位移	320
6.4	自旋偶合与自旋裂分	330
6.5	核磁共振谱图解析	347
6.6	^{13}C 核磁共振谱	356
	小 结	366
	习 题	366

生物分子的革命性分析方法.....	370
7 质谱法	371
7.1 基本原理	371
7.2 质谱仪	373
7.3 离子的主要类型	376
7.4 有机化合物质谱	381
7.5 质谱图解析	394
7.6 飞行时间质谱简介	400
7.7 UV、IR、NMR 和 MS 四谱综合解析	401
小 结.....	405
习 题.....	405
科学展望——2000 年诺贝尔化学奖简介	409
8 电化学分析法	410
8.1 电位分析法	411
*8.2 极谱法和伏安法	428
*8.3 库仑分析法	457
*8.4 电分析化学新进展	463
小 结.....	485
习 题.....	486
2003 年诺贝尔化学奖得主阿格雷和麦金农	489
参考文献	491
附录	492
后记	513

绪 论

内容提要

本章阐述了分析化学的任务与作用、分析方法的分类和分析化学的发展趋势。

0.1 分析化学的任务与作用

分析化学(analytical chemistry)是获取物质的化学信息,研究物质的组成、状态和结构的科学,它是一门独立的化学信息科学。分析化学将化学与数学、物理学、计算机科学、生物学和医学结合起来,通过各种各样的方法和手段,得到分析数据,从中取得有关物质的组成、结构和性质的信息,从而揭示物质世界构成的真相。有人认为,分析化学是“解决有关物质体系问题的关键”,足见分析化学的重要性。

分析化学的发展与生命科学、环境科学、信息科学、材料科学以及资源和能源科学等的发展息息相关,其应用范围涉及国民经济、国防建设、资源开发、环境保护以及人的衣、食、住、行等各个方面。在即将到来的以生命科学和信息科学为龙头,以材料科学为基础的高新技术产业革命中,分析化学必将是一个十分活跃的学科领域。当代科学技术和人们的生产活动的高速发展向分析化学提出了严重的挑战,同时也为分析化学带来了发展机遇和扩展了分析化学的研究领域。

目前,环境科学研究是全世界瞩目的研究领域。美国出版的《化学中的机会》(*Opportunities in Chemistry*)一书中指出:分析化学在“推动我们弄清环境中的化学问题起着关键作用”。可见环境科学离不开分析化学。

在新材料研究中,微量分析和超纯物质分析对航天材料、通讯材料和激光材料的研究起着至关重要的作用。当今高新技术产品对材料性能或其化学、物理微结构的要求更严,不仅要把握其组成变化,控制痕量杂质元素对它的影响,而且也要了解元素及其状态的空间分布情况。Grasserbauer M. 在综述(*Trends Anal. Chem.* 1989,8:191)中列出了一些具体分析技术在表征高新技术固体材料中的应用。

在能源科学中,分析化学是获取地质矿物组分、结构和性能信息及揭示地质环境变化过程的主要手段。各种测试技术已被列入地质科学技术的四大体系之一。各种色谱分析方法已成为石油化学工业的一个不可分割的组成部分。

分析化学在生命科学、生物工程中发挥着巨大作用。色谱、质谱、核磁共振谱、