



普通高等教育“十五”国家级规划教材

分析化学

(第二版)

孙毓庆 胡育筑 主 编
吴玉田 李章万 副主编

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书为分析化学立体化系列教材之一。

本书是基础分析化学部分,专辟2章介绍误差和分析数据处理;第一篇化学定量分析包括:滴定分析法概论、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量分析法等内容;第二篇仪器分析包括:电位分析法及永停滴定法、光学分析法概论、紫外-可见分光光度法、荧光分析法、原子吸收分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、质谱法、综合光谱解析法、色谱分析法概论、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等内容。

本书配套教材有《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》,其内容与《分析化学》密切相关,可按需选用。

本书可作为高等院校药学、化学、化工等专业本科生教材,也可供相关专业教学和科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/孙毓庆,胡育筑主编. —2版. —北京:科学出版社,2006.
普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-03-017184-5

I. 分… II. ①孙… ②胡… 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(2006)第 041647 号

责任编辑:杨向萍 刘俊来 吴伶伶 / 责任校对:李奕莹

责任印制:张克忠 / 封面设计:黄华斌 陈 敬

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

*

2003年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年7月第 二 版 印张:40 1/2

2006年7月第六次印刷 字数:764 000

印数:9 751—12 750

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<双青>)

《分析化学(第二版)》

编委会

主 编 孙毓庆 胡育筑

副主编 吴玉田 李章万

编 委 (按姓氏笔画排序)

亓云鹏(第二军医大学)

孙 璐(沈阳药科大学)

孙毓庆(沈阳药科大学)

杜迎翔(中国药科大学)

李章万(四川大学华西药学院)

严拯宇(中国药科大学)

吴玉田(第二军医大学)

郑斯成(北京大学)

胡育筑(中国药科大学)

赵怀清(沈阳药科大学)

黄庆华(广东药学院)

第二版前言

《分析化学》为立体化系列教材之一,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,为“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”。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、杨向萍等诸多同志的大力支持,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

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务与作用	1
1.2 分析化学方法的分类	2
1.2.1 结构分析、定性分析与定量分析	2
1.2.2 无机分析与有机分析	2
1.2.3 化学分析与仪器分析	2
1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析	3
1.2.5 例行分析与仲裁分析	4
1.3 分析化学的发展与趋势	4
1.4 分析化学文献	6
1.4.1 丛书、手册	6
1.4.2 杂志	6
参考文献	7
第 2 章 误差和分析数据处理	8
2.1 概述	8
2.2 测量误差	8
2.2.1 绝对误差和相对误差	8
2.2.2 系统误差和偶然误差	10
2.2.3 准确度和精密度	11
2.2.4 误差的传递	14
2.2.5 提高分析准确度的方法	16
2.3 有效数字及运算法则	18
2.3.1 有效数字	18
2.3.2 运算法则	19
2.3.3 数字修约规则	19
2.4 有限量实验数据的统计处理	20
2.4.1 t 分布	20
2.4.2 平均值的精密度和置信区间	22

2.4.3 显著性检验	25
2.4.4 可疑数据的取舍	28
2.4.5 相关与回归简介	31
本章小结	32
思考题	34
习题	34
参考文献	35

第一篇 化学定量分析

第3章 滴定分析法概论	39
3.1 概述	39
3.1.1 滴定分析法及有关术语	39
3.1.2 滴定方式	40
3.2 标准溶液	40
3.2.1 标准溶液与基准物质	40
3.2.2 标准溶液浓度的表示方法	42
3.2.3 滴定度	42
3.3 滴定分析的计算	43
3.3.1 滴定分析计算的依据	43
3.3.2 滴定分析计算实例	44
3.4 滴定分析中的化学平衡	46
3.4.1 分布系数和副反应系数	46
3.4.2 电荷平衡和质量平衡	47
3.4.3 化学平衡的系统处理方法	48
本章小结	48
思考题	50
习题	50
参考文献	50
第4章 酸碱滴定法	52
4.1 概述	52
4.2 水溶液中的酸碱平衡	52
4.2.1 质子论的酸碱概念	52
4.2.2 溶液中酸碱组分的分布	55
4.2.3 酸碱溶液的 pH 计算	57
4.3 酸碱指示剂	61

4.3.1 指示剂的变色原理	61
4.3.2 指示剂的变色范围	62
4.3.3 影响指示剂变色范围的因素	65
4.3.4 混合指示剂	66
4.4 酸碱滴定法的基本原理	66
4.4.1 强酸(强碱)的滴定	67
4.4.2 一元弱酸(碱)的滴定	69
4.4.3 多元酸(碱)的滴定	73
4.5 滴定终点误差	75
4.5.1 强酸(碱)的滴定终点误差	76
4.5.2 弱酸(碱)的滴定终点误差	77
4.6 应用与示例	78
4.6.1 酸碱标准溶液的配制与标定	78
4.6.2 酸碱滴定法的应用与示例	78
4.7 非水溶液中的酸碱滴定	79
4.7.1 基本原理	80
4.7.2 碱的滴定	86
4.7.3 酸的滴定	88
本章小结	90
思考题	92
习题	94
参考文献	96
第5章 络合滴定法	97
5.1 概述	97
5.2 基本原理	98
5.2.1 络合平衡	98
5.2.2 络合滴定曲线	104
5.2.3 金属指示剂	106
5.2.4 滴定终点误差	108
5.3 滴定条件的选择	110
5.3.1 酸度的选择	110
5.3.2 掩蔽剂的选择	112
5.4 应用与示例	115
5.4.1 标准溶液的配制和标定	115
5.4.2 滴定方式及其应用	117

本章小结	119
思考题	121
习题	121
参考文献	122
第6章 氧化还原滴定法	123
6.1 概述	123
6.2 氧化还原反应	123
6.2.1 电极电位方程式	123
6.2.2 条件电位	124
6.2.3 影响条件电位的因素	125
6.2.4 氧化还原反应的进行程度	129
6.2.5 氧化还原反应的速率	131
6.3 氧化还原滴定	132
6.3.1 滴定曲线	132
6.3.2 指示剂	135
6.3.3 滴定前的预处理	137
6.4 常用氧化还原滴定方法	138
6.4.1 碘量法	138
6.4.2 高锰酸钾法	144
6.4.3 其他氧化还原滴定法	146
本章小结	151
思考题	153
习题	153
参考文献	154
第7章 沉淀滴定法和重量分析法	155
7.1 概述	155
7.2 沉淀滴定法	155
7.2.1 银量法的基本原理	156
7.2.2 银量法终点的指示方法	158
7.2.3 应用与示例	163
7.3 重量分析法	164
7.3.1 沉淀重量分析法	165
7.3.2 挥发重量法	176
本章小结	178
思考题	180

习题.....	180
参考文献.....	181

第二篇 仪器分析

第8章 电位分析法及永停滴定法	185
8.1 概述	185
8.2 电化学分析法的基本原理	186
8.2.1 相界电位、电极电位(金属)、液接电位	186
8.2.2 化学电池和电池电动势	187
8.2.3 电极的分类 ^[4]	188
8.2.4 可逆电极和可逆电池	190
8.2.5 电极电位的测量	191
8.3 直接电位法	191
8.3.1 氢离子活度的测定	192
8.3.2 其他离子浓度的测定	197
8.4 电位滴定法	207
8.4.1 仪器装置和方法原理	207
8.4.2 确定电位滴定终点的方法	208
8.4.3 滴定的应用与示例	209
8.5 永停滴定法	211
8.5.1 基本原理	212
8.5.2 仪器与实验方法	213
8.5.3 永停滴定的应用与示例	214
本章小结.....	215
思考题.....	217
习题.....	217
参考文献.....	219
第9章 光学分析法概论	220
9.1 光学分析法的定义和分类	220
9.2 电磁辐射及其与物质的相互作用	221
9.2.1 电磁辐射和电磁波谱	221
9.2.2 电磁辐射与物质的相互作用	223
9.3 光谱分析法	223
9.3.1 各电磁波谱区域及其相应的光谱分析法	224
9.3.2 光谱分析法的类型与作用机理	226

9.4 非光谱分析法——X射线衍射法	229
9.5 光学分析仪器的基本组成	230
9.5.1 辐射源	231
9.5.2 分光系统	231
9.5.3 辐射的检测	231
9.6 光谱分析法发展概况	232
本章小结	233
参考文献	234
第10章 紫外-可见分光光度法	235
10.1 紫外-可见吸收光谱的基本概念	235
10.1.1 跃迁类型	235
10.1.2 紫外-可见吸收光谱中的常用术语	237
10.1.3 吸收带及其与分子结构的关系	238
10.1.4 影响吸收带的因素	241
10.2 基本原理	243
10.2.1 Lambert-Beer 定律	243
10.2.2 偏离 Beer 定律的因素	245
10.3 紫外-可见分光光度计	249
10.3.1 主要部件	249
10.3.2 分光光度计的光学性能与类型	253
10.3.3 分光光度计的校正	255
10.4 紫外-可见吸收光谱常规分析方法	257
10.4.1 定性鉴别	257
10.4.2 纯度检测	259
10.4.3 单组分样品的定量方法	260
10.4.4 多组分样品的定量方法	262
10.4.5 光电比色法	265
10.5 有机化合物分子结构研究简介	268
10.5.1 有机化合物的紫外吸收光谱	268
10.5.2 有机化合物结构的研究	271
10.6 应用与示例	272
本章小结	273
思考题	275
习题	276
参考文献	277

第 11 章 荧光分析法	278
11.1 概述	278
11.2 基本原理	278
11.2.1 分子荧光光谱的产生	278
11.2.2 激发光谱与发射光谱	281
11.2.3 分子结构与荧光的关系	283
11.2.4 影响荧光强度的外部因素	286
11.3 定量分析方法	289
11.3.1 荧光强度与荧光物质浓度的关系	289
11.3.2 定量分析方法	291
11.4 荧光分析技术及应用	291
11.4.1 荧光仪器简介	291
11.4.2 应用与示例	293
11.4.3 荧光分析新技术	294
本章小结	296
思考题	297
习题	297
参考文献	298
第 12 章 原子吸收分光光度法	299
12.1 基本原理	299
12.1.1 共振吸收线	299
12.1.2 原子的量子能级和能级图	300
12.1.3 原子在各能级的分布	301
12.1.4 原子吸收线的形状	302
12.1.5 原子吸收值与原子浓度的关系	304
12.2 原子吸收分光光度计	305
12.2.1 光源	306
12.2.2 原子化器	307
12.2.3 单色器	308
12.2.4 检测系统	308
12.3 定量分析方法	308
12.3.1 标准曲线法	309
12.3.2 标准加入法	309
12.3.3 内标法	309
12.4 实验技术	309

12.4.1 样品处理	309
12.4.2 测定条件的选择	310
12.4.3 干扰及其抑制	311
12.5 应用与示例	311
本章小结	312
思考题	313
习题	313
参考文献	314
第 13 章 红外分光光度法	315
13.1 概述	315
13.1.1 红外线的区划	315
13.1.2 红外吸收光谱的表示方法	315
13.1.3 红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别	317
13.1.4 用途	318
13.2 基本原理	319
13.2.1 振动能级与振动光谱	319
13.2.2 振动形式	320
13.2.3 基频峰与泛频峰	324
13.2.4 特征峰与相关峰	325
13.2.5 吸收峰的位置	327
13.2.6 吸收峰的强度	333
13.3 典型光谱	334
13.3.1 脂肪烃类	334
13.3.2 芳香烃类	336
13.3.3 醚、醇与酚类	337
13.3.4 羰基化合物	339
13.3.5 含氮化合物	343
13.4 红外分光光度计及制样	345
13.4.1 光栅红外分光光度计	345
13.4.2 干涉分光型红外分光光度计(FT-IR)	346
13.4.3 仪器性能	347
13.4.4 制样	349
13.5 光谱解析法与示例	349
13.5.1 光谱解析方法	349
13.5.2 光谱解析示例	352

本章小结.....	355
思考题.....	356
习题.....	357
参考文献.....	359
第 14 章 核磁共振波谱法	360
14.1 概述.....	360
14.2 基本原理.....	362
14.2.1 原子核的自旋与磁矩	362
14.2.2 核磁共振	364
14.3 化学位移.....	367
14.3.1 化学位移及其表示	367
14.3.2 化学位移的影响因素	370
14.3.3 质子化学位移的计算	373
14.4 自旋偶合和自旋系统.....	377
14.4.1 自旋偶合与自旋分裂	377
14.4.2 自旋系统	381
14.5 核磁共振氢谱的解析方法与示例.....	385
14.5.1 送样要求	385
14.5.2 解析顺序	385
14.5.3 解析示例	386
本章小结.....	388
思考题.....	390
习题.....	390
参考文献.....	392
第 15 章 质谱法	393
15.1 概述.....	393
15.2 质谱仪及工作原理.....	394
15.2.1 样品的导入与离子源	394
15.2.2 质量分析器	397
15.2.3 离子检测器和质谱	399
15.2.4 质谱仪的主要性能指标	400
15.3 质谱中的离子与分裂类型.....	401
15.3.1 离子类型	401
15.3.2 阳离子的裂解类型	404
15.4 质谱法测定分子结构原理.....	406

15.4.1 相对分子质量的测定	407
15.4.2 元素组成的确定	407
15.4.3 推测官能团和化合物类型	408
15.5 几类化合物质谱的裂解特征	408
15.5.1 烃类	408
15.5.2 羟基化合物	410
15.5.3 醛、酮类	412
15.5.4 酸与酯	413
15.6 应用与示例	414
15.6.1 解析顺序	414
15.6.2 解析示例	414
本章小结	416
思考题	418
习题	418
参考文献	420
第 16 章 综合光谱解析法	421
16.1 概述	421
16.2 综合光谱解析的一般步骤	421
16.2.1 样品的来源与性质	421
16.2.2 分子式和相对分子质量的确定	421
16.2.3 分子结构的推测	421
16.2.4 结构的验证	422
16.3 解析示例	422
本章小结	428
习题	429
参考文献	432
第 17 章 色谱分析法概论	433
17.1 概述	433
17.1.1 色谱法的起源和发展	433
17.1.2 色谱法的分类	434
17.2 色谱过程与术语	435
17.2.1 色谱过程	435
17.2.2 基本术语	436
17.3 色谱分离的基本理论	442
17.3.1 分配系数和保留行为的关系	442

17.3.2 等温线	442
17.3.3 塔板理论	443
17.3.4 速率理论	445
17.3.5 影响分离度的因素	448
17.4 基本类型色谱法的分离机理	449
17.4.1 吸附色谱法	449
17.4.2 分配色谱法	450
17.4.3 离子交换色谱法	450
17.4.4 分子排阻色谱法	451
17.5 色谱法的发展趋势	452
17.5.1 新型固定相和检测器的研究	452
17.5.2 色谱新技术的研究	453
本章小结	454
思考题	456
习题	456
参考文献	457
第 18 章 经典液相色谱法	458
18.1 概述	458
18.2 液-固吸附柱色谱法	458
18.2.1 分离原理	458
18.2.2 吸附剂	458
18.2.3 色谱条件的选择	460
18.3 离子交换柱色谱法	461
18.3.1 离子交换树脂	461
18.3.2 离子交换树脂的性能	462
18.3.3 离子交换色谱法的分离原理	463
18.4 平面色谱参数	463
18.4.1 定性参数	463
18.4.2 相平衡参数	464
18.4.3 分离参数	466
18.5 薄层色谱法	467
18.5.1 分离原理	467
18.5.2 固定相的选择	467
18.5.3 展开剂的选择	468
18.5.4 操作方法	468