



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学 (下册)

(第三版)

主 编 孙毓庆 胡育筑
副主编 杜迎翔 蒋 晔



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学(下册)

(第三版)

主 编 孙毓庆 胡育筑
副主编 杜迎翔 蒋 晔

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为分析化学立体化系列教材之一。

本书分为上、下两册,上册为化学定量分析部分,下册为仪器分析部分。上册共9章,包括绪论、误差与分析数据处理、重量分析法、滴定分析概论、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;下册共16章,包括绪论、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、分子发光分析法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、质谱法、综合光谱解析、原子吸收分光光度法、色谱分析法概论、气相色谱法、高效液相色谱法、平面色谱法、毛细管电泳法及色谱联用技术。

本书内容全面、系统、新颖,符合学生的认识规律,并能满足分析化学各教学环节及不同层次的需求。

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

本书可作为高等学校药学、化学及化工等专业的本科生教材,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.下册/孙毓庆,胡育筑主编. —3版. —北京:科学出版社,2011
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-032247-0

I. ①分… II. ①孙… ②胡… III. ①分析化学-高等学校-教材
IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 176940 号

责任编辑:赵晓霞 杨媛媛 / 责任校对:张怡君

责任印制:张克忠 / 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>

新蕾印刷厂印刷

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:24 1/2

2011年6月第 三 版 字数:621 000

2011年6月第十六次印刷 印数:46 751—49 750

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《分析化学》(下册)

编委会

主 编 孙毓庆 胡育筑

副主编 杜迎翔 蒋 晔

编 委 (按作者姓氏拼音排序)

丁长江(吉林大学)

杜迎翔(中国药科大学)

范国荣(第二军医大学)

郭怀忠(河北大学)

郝小燕(贵阳医学院)

何 华(中国药科大学)

胡 娟(福建中医药大学)

胡育筑(中国药科大学)

蒋 晔(河北医科大学)

亓云鹏(第二军医大学)

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)

严拯宇(中国药科大学)

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,削支强干、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 电化学分析法	1
1.3 光谱分析法	2
1.3.1 光谱法的分类	2
1.3.2 质谱法	3
1.4 色谱分析法	3
1.5 色谱联用技术	5
1.6 仪器分析方法的建立	5
1.6.1 分析方法的验证	5
1.6.2 色谱系统的适用性试验	6
1.7 仪器分析法的沿革与发展	6
1.7.1 分析化学的三次变革	6
1.7.2 仪器分析法的发展趋势	7
第 2 章 电位分析法及永停滴定法	9
2.1 概述	9
2.2 电位分析法的基本原理	9
2.2.1 化学电池和电池电动势	9
2.2.2 相界电位和液接电位	10
2.2.3 电极的分类	11
2.2.4 可逆电极和可逆电池	12
2.2.5 电极电位的测量	13
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	18
2.4 电位滴定法	24
2.4.1 仪器装置和方法原理	24
2.4.2 确定电位滴定终点的方法	24
2.4.3 应用与示例	26
2.5 永停滴定法	27
2.5.1 基本原理	28
2.5.2 仪器与实验方法	29

2.5.3 永停滴定法的应用与示例	29
本章小结	30
思考题	32
习题	32
第3章 光学分析法概论	35
3.1 光学分析法的定义和分类	35
3.2 电磁辐射及其与物质的相互作用	36
3.2.1 电磁辐射和电磁波谱	36
3.2.2 电磁辐射与物质的相互作用	37
3.3 光谱分析法	38
3.3.1 各电磁波谱区域及其相应的光谱分析法	38
3.3.2 光谱分析法的类型与作用机理	39
3.4 光学分析仪器的基本组成	42
3.4.1 辐射源	43
3.4.2 分光系统	43
3.4.3 辐射的检测	43
3.5 光谱分析法的应用进展	44
本章小结	45
思考题	46
第4章 紫外-可见分光光度法	47
4.1 紫外-可见吸收光谱的基本概念	47
4.1.1 跃迁类型	47
4.1.2 紫外-可见吸收光谱中的常用术语	49
4.1.3 吸收带及其与分子结构的关系	49
4.1.4 影响吸收带的因素	52
4.2 基本原理	53
4.2.1 Lambert-Beer 定律	53
4.2.2 偏离 Beer 定律的因素	55
4.3 紫外-可见分光光度计	59
4.3.1 主要部件	59
4.3.2 分光光度计的类型与光学性能	62
4.4 紫外-可见吸收光谱的常规分析方法	64
4.4.1 定性鉴别	64
4.4.2 纯度检测	66
4.4.3 单组分样品的定量方法	67
4.4.4 多组分样品的定量方法	69
4.4.5 可见分光光度法	72
4.5 有机化合物分子结构研究简介	74
4.5.1 有机化合物的紫外吸收光谱	74
4.5.2 有机化合物的结构研究	76

4.6 应用与示例	78
本章小结	78
思考题	80
习题	80
第5章 分子发光分析法	82
5.1 概述	82
5.2 荧光分析法	82
5.2.1 基本原理	82
5.2.2 定量分析方法	90
5.2.3 荧光仪器简介	91
5.2.4 应用与示例	92
5.2.5 荧光分析新技术	94
5.3 化学发光分析法	96
5.3.1 基本原理	96
5.3.2 化学发光反应的类型	98
5.3.3 化学发光分析仪	99
5.3.4 化学发光分析技术的应用	99
本章小结	100
思考题	101
习题	101
第6章 红外分光光度法	104
6.1 概述	104
6.1.1 红外线的区划	104
6.1.2 红外吸收光谱的表示方法	104
6.1.3 红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别	106
6.1.4 用途	107
6.2 基本原理	107
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	111
6.2.4 特征峰与相关峰	113
6.2.5 吸收峰的位置	114
6.2.6 吸收峰的强度	119
6.3 典型光谱	120
6.3.1 脂肪烃类	120
6.3.2 芳香烃类	122
6.3.3 醚、醇与酚类	124
6.3.4 羰基化合物	126
6.3.5 含氮化合物	129
6.4 红外分光光度计及制样	130

6.4.1 光栅红外分光光度计	131
6.4.2 傅里叶变换红外光谱仪	131
6.4.3 仪器性能	133
6.4.4 制样	133
6.5 光谱解析法与示例	134
6.5.1 光谱解析方法	134
6.5.2 光谱解析示例	136
6.6 定量分析方法	139
本章小结	140
思考题	141
习题	141
第7章 核磁共振波谱法	144
7.1 概述	144
7.2 基本原理	145
7.2.1 原子核的自旋与磁矩	145
7.2.2 核磁共振	146
7.2.3 核的弛豫历程	148
7.2.4 自由感应衰减信号	149
7.2.5 NMR 测定的方法	149
7.3 化学位移	151
7.3.1 化学位移及其表示方法	151
7.3.2 化学位移的影响因素	152
7.3.3 各类型质子的化学位移	154
7.3.4 质子化学位移的计算	155
7.4 自旋偶合和自旋系统	158
7.4.1 自旋偶合与自旋分裂	158
7.4.2 自旋系统	162
7.5 核磁共振氢谱的解析方法	163
7.5.1 送样要求	163
7.5.2 氢分布的计算	164
7.5.3 解析顺序	164
7.5.4 解析示例	164
7.6 核磁共振波谱新技术简介	165
7.6.1 核磁共振碳谱相关谱技术应用示例	165
7.6.2 2D-NMR 相关谱技术	170
7.6.3 碳谱解析示例	172
本章小结	172
思考题	173
习题	174

第 8 章 质谱法	176
8.1 概述	176
8.2 质谱仪及其工作原理	177
8.2.1 质谱仪的基本部件	177
8.2.2 样品的导入与离子源	177
8.2.3 质量分析器	180
8.2.4 离子检测器和真空系统	182
8.2.5 质谱仪的主要性能指标	183
8.3 各类离子及其裂解过程	184
8.3.1 阳离子的裂解类型	184
8.3.2 离子的分类及其特点	185
8.4 典型有机化合物的质谱特征	188
8.4.1 烃类	188
8.4.2 羟基化合物	189
8.4.3 羰基化合物	191
8.5 质谱法测定分子结构原理	192
8.5.1 相对分子质量的测定	192
8.5.2 分子式的确定	194
8.5.3 解析程序与示例	195
本章小结	197
思考题	198
习题	198
第 9 章 综合光谱解析	200
9.1 各种光谱在综合光谱解析中的作用	200
9.1.1 质谱	200
9.1.2 紫外吸收光谱	200
9.1.3 红外吸收光谱	201
9.1.4 核磁共振氢谱	201
9.1.5 核磁共振碳谱	201
9.1.6 无畸变极化转移增益技术	201
9.2 综合光谱解析的一般步骤	201
9.2.1 了解样品的来源	201
9.2.2 综合光谱解析顺序	201
9.2.3 验证	202
9.3 解析示例	203
本章小结	209
思考题	209
习题	210
第 10 章 原子吸收分光光度法	213
10.1 概述	213

10.2 基本原理	213
10.2.1 共振吸收线	213
10.2.2 原子的量子能级和能级图	213
10.2.3 原子在各能级的分布	215
10.2.4 原子吸收线的形状	215
10.2.5 原子吸收值与原子浓度的关系	216
10.3 原子吸收分光光度计	217
10.3.1 光源	218
10.3.2 原子化器	218
10.3.3 单色器	219
10.3.4 检测系统	219
10.4 定量分析方法	219
10.4.1 标准曲线法	219
10.4.2 标准加入法	220
10.4.3 内标法	220
10.5 实验技术	220
10.5.1 样品处理	220
10.5.2 测定条件的选择	221
10.5.3 干扰及其抑制	221
10.6 应用与示例	222
本章小结	223
思考题	224
习题	224
第11章 色谱分析法概论	225
11.1 概述	225
11.2 色谱法的基础知识	226
11.2.1 色谱过程	226
11.2.2 色谱法的基本术语	227
11.2.3 色谱法的分类	231
11.2.4 色谱基本类型的分离机理	231
11.3 色谱分离的基本理论	235
11.3.1 分配系数与保留行为的关系	235
11.3.2 等温线	235
11.3.3 塔板理论	236
11.3.4 速率理论	237
11.3.5 影响分离度的因素	239
11.4 色谱法的发展趋势	240
11.4.1 新型固定相和检测器的研究	241
11.4.2 色谱新技术的研究	241
本章小结	242

思考题	243
习题	244
第 12 章 气相色谱法	245
12.1 概述	245
12.2 填充气相色谱法	246
12.2.1 载体	246
12.2.2 固体固定相	247
12.2.3 固定液	248
12.2.4 色谱柱的充填与处理	251
12.3 毛细管气相色谱法	252
12.3.1 毛细管气相色谱法的特点	252
12.3.2 毛细管柱(开管柱)速率理论	253
12.3.3 毛细管色谱柱	253
12.4 衍生化气相色谱法	256
12.4.1 硅烷化反应法	256
12.4.2 酰化反应法	256
12.5 气相色谱仪	257
12.5.1 常规气相色谱仪	257
12.5.2 数据处理与实验条件的选择	261
12.5.3 毛细管气相色谱仪简介	264
12.6 定性与定量分析方法	266
12.6.1 定性分析法	266
12.6.2 定量分析法	266
12.7 应用与示例	270
12.7.1 合成药物分析	270
12.7.2 中药成分研究	270
12.7.3 体内药物分析	270
12.7.4 药物残留溶剂的检测	271
本章小结	271
思考题	273
习题	273
第 13 章 高效液相色谱法	274
13.1 概述	274
13.2 高效液相色谱法的分类与基本原理	275
13.2.1 高效液相色谱法的分类	275
13.2.2 基本原理	275
13.3 各类高效液相色谱法	278
13.3.1 液-固吸附色谱法	278
13.3.2 液-液分配色谱法	279
13.3.3 化学键合相色谱法	280

13.3.4 其他色谱法	282
13.4 固定相	284
13.4.1 液-固色谱固定相	284
13.4.2 化学键合相	285
13.4.3 其他固定相	287
13.5 流动相(溶剂系统)	289
13.5.1 分离方程式	289
13.5.2 Snyder 溶剂分类	289
13.5.3 正相洗脱与反相洗脱	291
13.5.4 洗脱方式	292
13.5.5 溶剂系统选择的一般原则	292
13.6 高效液相色谱仪	293
13.6.1 输液泵	293
13.6.2 色谱柱与进样器	294
13.6.3 检测器	295
13.6.4 超高效液相色谱仪	298
13.7 定性、定量分析方法	300
13.7.1 定性分析方法	300
13.7.2 定量分析方法	300
13.8 应用与示例	303
本章小结	305
思考题	306
习题	307
第14章 平面色谱法	308
14.1 概述	308
14.1.1 平面色谱法的一般过程	308
14.1.2 平面色谱法的分离原理、分类及其分离机理	308
14.2 平面色谱法的主要技术参数	309
14.2.1 定性参数	309
14.2.2 相平衡参数	310
14.2.3 面效参数	311
14.2.4 分离参数	311
14.3 平面色谱法的固定相、载体与薄层板的制备	312
14.3.1 纸色谱的固定相与载体	312
14.3.2 薄层色谱的固定相与载体	312
14.3.3 薄层板的制备与活化	313
14.4 平面色谱的样品制备与点样	313
14.4.1 平面色谱法的样品制备	313
14.4.2 平面色谱法的点样方式	314
14.5 平面色谱法的展开	314