

GAODENGYIYAOYUAXIAOJIAOCAI • GAODENGYIYAOYUAN

高等医药院校教材

分析化学

余忠谊 邹学贤 主编

湖北科学技术出版社



高等医药院校教材

分析化学

余忠谊 邹学贤 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

湖北科学技术出版社

高等医药院校教材

分析化学

余忠道 邹学贤 主编

湖北科学技术出版社出版发行 新华书店湖北发行所经销

同济医科大学印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 22.25印张 544千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

ISBN7—5352—0597—6/R·107

印数：1—8000 定价：7.80元

主编 余忠谊(同济医科大学)

邹学贤(昆明医学院)

编委 (以姓氏笔画为序)

文翰章(广西医学院)

江继文(湖南医科大学)

李开密(河南医科大学)

何世文(同济医科大学)

沈林芬(广东医药学院)

邹学贤(昆明医学院)

余忠谊(同济医科大学)

林乐文(山东医科大学)

张 禄(昆明医学院)

第二版 编写说明

《分析化学》第一版自1986年问世以来,得到了全国许多兄弟院校的支持和鼓励,几年来的教学实践说明,它已经收到了预期的效果。由于形势的发展和教学改革的需要,根据“打好基础,精选内容,逐步更新,利于教学”的原则,在充分听取广大师生对原教材意见和总结教学经验的基础上,经过编写单位协商,一致同意对第一版进行改编和修订。

在改编和修订过程中,主要是对教材内容作了进一步精选,篇幅有所减少,并将定量分析概论中的一些内容合并到酸碱滴定法一章中扼要介绍,而适当地增大了仪器分析的比重。全书采用了国家法定计量单位,在计算问题上不再使用当量和当量定律的原则。

第二版由同济医科大学和昆明医学院主编,参加编写单位(以校名笔画为序)有山东医科大学、广东医药学院、广西医学院、河南医科大学和湖南医科大学。编写分工如下:绪言和第二、九章由余忠谊编写;第一章由林乐文编写;第三、十章由李开密和张洪权编写;第四、七章由何世文编写;第五章由张禄编写;第六章由江继文编写;第八章由文翰章编写;第十一章由沈林芬编写;第十二章由姜会敏和林乐文编写;第十三章由向群辉编写;第十四章、十五章由邹学贤编写;第十六章由文翰章和秦冰冰编写。初稿完成后,曾在编委之间进行初审,并于1990年1月在昆明医学院召开了定稿会,以求集思广益。出席定稿会的除编者外,贵阳医学院鲍日铨副教授、武汉冶金医学专科学校孔祥瑞副教授、南京铁道医学院朱广华讲师等应邀参加了会议,并提出了许多宝贵意见,会后各编委再次修改,最后由余忠谊、邹学贤审阅统稿。

本书在编写过程中,得到了同济医科大学和昆明医学院领导的重视和有关同志的帮助,湖北科学技术出版社对本书的出版给予大力支持,同济医科大学曾仁端副教授为本书绘制了全部插图,在此谨致谢意。

限于编者的水平,书中谬误和疏漏之处在所难免,在分析化学和医学中如何使用国家法定计量单位尤其缺乏经验,希望读者特别是使用本教材的师生给予批评指正。

编 者

一九九〇年二月八日

目 录

绪言	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类	1
一、化学分析法与仪器分析法	1
二、常量、半微量和微量分析	2
第三节 分析化学的发展概况	3
第一章 定性分析	5
第一节 概述	5
一、定性分析的任务和方法	5
二、定性分析反应进行的条件	5
三、鉴定反应的灵敏度和选择性	5
四、空白试验和对照试验	7
五、分别分析和系统分析	7
第二节 常见阳离子的系统分析法	8
一、阳离子第一组(盐酸组)	8
二、阳离子第二组(硫化氢组)	10
三、阳离子第三组(硫化铵组)	14
四、阳离子第四组(碳酸铵组)	17
五、阳离子第五组(可溶组)	18
第三节 常见阴离子的分析	19
一、阴离子的分组	19
二、阴离子分析试液的制备	20
三、阴离子的初步检验	21
四、阴离子的鉴定	22
习题	25
第二章 误差与分析数据处理	28
第一节 误差及其表示方法	28
一、误差的分频	28
二、准确度与精密度	29
三、误差与偏差	29
四、标准偏差	30
第二节 误差的统计概念	32
一、随机误差的正态分布	32
二、有限数据的统计处理	33
三、显著性检验	35

第三节 分析数据处理与分析质量控制	37
一、可疑数据的取舍	37
二、有效数字及计算规则	38
三、控制图	39
第四节 提高分析准确度的方法	40
习题	41
第三章 滴定分析概述与酸碱滴定法	44
第一节 滴定分析概述	44
一、滴定分析法的特点和分类	44
二、滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	44
三、标准溶液和基准物质	45
四、滴定分析法的计算	47
第二节 酸碱滴定法	50
一、酸碱平衡及有关浓度计算	50
二、酸碱指示剂	55
三、酸碱滴定曲线和指示剂的选择	57
四、酸碱溶液的配制和标定	65
五、酸碱滴定法的应用示例	66
习题	67
第四章 络合滴定法	70
第一节 概述	70
第二节 乙二胺四乙酸及其螯合物	71
一、乙二胺四乙酸的离解平衡	71
二、金属EDTA螯合物的特点	72
三、金属EDTA螯合物的离解平衡	73
第三节 滴定曲线与滴定条件	78
一、滴定曲线	78
二、络合滴定条件的判断	80
三、络合滴定中溶液酸度的控制	81
第四节 金属离子指示剂	83
一、金属离子指示剂的作用原理	83
二、常用的金属离子指示剂	84
第五节 提高络合滴定选择性的方法	86
一、控制溶液的酸度	87
二、掩蔽	87
第六节 络合滴定的方式和应用	89
习题	91
第五章 重量分析法和沉淀滴定法	93
第一节 重量分析法概述	93

第二节 气化重量法	93
一、食品及药物中水分的测定	93
二、食品和药物中灰分的测定	94
第三节 萃取重量法	94
一、工业废水中石油的含量分析	94
二、食品中脂肪的测定	94
第四节 沉淀法	95
一、样品的采取和溶解	95
二、沉淀的制备	95
三、沉淀的过滤和洗涤	97
四、沉淀的干燥、灼烧和称量	97
五、分析结果的计算和实例	97
第五节 沉淀滴定法	98
一、铬酸钾指示剂法——莫尔法	98
二、铁铵矾指示剂法——佛尔哈德法	99
三、吸附指示剂法——法扬司法	100
四、银量法的标准溶液制备及应用实例	101
习题	102
第六章 氧化还原滴定法	104
第一节 氧化还原反应的基本知识	104
一、氧化还原反应的特点	104
二、氧化还原反应与电极电位	104
三、外界因素对氧化还原反应方向的影响	107
四、氧化还原反应的平衡常数	108
第二节 氧化还原滴定的滴定曲线	110
第三节 氧化还原滴定用的指示剂	114
一、氧化还原指示剂	114
二、专属指示剂	116
三、自身指示剂	116
第四节 氧化还原滴定的常用方法	116
一、高锰酸钾法	117
二、碘量法	119
三、重铬酸钾法	122
第五节 氧化还原滴定法的应用实例	122
一、食物中钙的测定	122
二、维生素C粉剂的测定	123
三、土壤底质中硫化物的测定	124
四、水中溶解氧的测定	124
五、水中化学耗氧量的测定	125

习题	126
第七章 电位分析法	129
第一节 电位分析法基础知识	129
一、化学电池	129
二、相间电位	130
第二节 直接电位法	131
一、直接电位法的基本原理	131
二、参比电极	132
三、指示电极——离子选择性电极	133
四、直接电位法的应用	141
五、直接电位法的准确度和特点	145
第三节 电位滴定法	146
一、确定滴定终点的方法	147
二、电位滴定法的应用和指示电极的选择	149
习题	150
第八章 电导分析法与库仑分析法	152
第一节 电导分析法	152
一、溶液电导的基本知识	152
二、电导仪和电导的测量	154
三、直接电导法的应用	157
四、电导滴定	158
第二节 库仑分析法	159
一、有关电解的基础知识	159
二、库仑分析与法拉第电解定律	162
三、控制电位库仑分析法	162
四、恒电流库仑分析法	163
习题	168
第九章 伏安法	171
第一节 经典极谱法	171
一、极谱分析概述	171
二、极谱分析的原理	172
三、干扰电流及其消除方法	174
四、极谱定量分析方法	176
五、经典极谱法的特点和应用	177
第二节 单扫描示波极谱法	177
一、单扫描示波极谱法的基本原理	177
二、峰电流与峰电位方程式	178
三、方法特点	179
第三节 溶出伏安法	179

一、溶出伏安法的分类	179
二、溶出伏安法的两个主要过程	180
三、溶出伏安法仪器装置	182
四、定量方法	183
五、溶出伏安法特点和应用	184
习题	186
第十章 紫外及可见分光光度法	187
第一节 光辐射的波粒二象性	187
第二节 分子吸收光谱	188
一、分子吸收光谱的产生	188
二、分子吸收光谱的特征	189
三、有机化合物中常见的电子跃迁类型	190
第三节 光的吸收定律	191
一、光的吸收定律——Lambert-Beer 定律	191
二、影响 Lambert-Beer 定律的因素	193
第四节 分光光度计	194
一、分光光度计的主要部件	194
二、分光光度计的类型	198
三、双波长分光光度计	201
第五节 定性及定量分析方法	202
一、定性分析	202
二、定量分析	203
第六节 分光光度法反应条件和测量条件的选择	204
一、显色反应及其条件的选择	204
二、测量条件的选择	206
第七节 提高分析灵敏度和准确度的方法	208
一、示差分光光度法	208
二、胶束增溶分光光度法	209
三、萃取分光光度法	211
四、双波长分光光度法	212
第八节 紫外及可见分光光度法的应用示例	214
一、双硫腈法测定尿中微量镉	214
二、苯酚的分光光度测定	215
三、分光光度法测定人的血清或尿中的无机磷	215
习题	216
第十一章 原子吸收分光光度法	218
第一节 概述	218
第二节 原子吸收分光光度法的基本原理	219
一、原子吸收光谱和共振线	219

二、谱线轮廓与谱线变宽	219
三、原子吸收值与原子浓度间的关系	220
第三节 原子吸收分光光度计	222
一、仪器的主要部件	222
二、原子吸收分光光度计的类型	226
第四节 定量分析方法	227
一、标准曲线法	227
二、直接比较法	228
三、标准加入法	228
第五节 干扰及其消除方法	229
一、光谱干扰及其消除	229
二、电离干扰及其消除	229
三、化学干扰及其消除	229
四、物理干扰及其消除	230
五、背景吸收与扣除	230
第六节 原子吸收实验技术及应用	230
一、灵敏度与检测限	230
二、测量条件的选择	231
三、应用示例	232
习题	233
第十二章 分子荧光分析法	235
第一节 分子荧光的发生和荧光光谱	235
一、荧光的发生	235
二、激发光谱和荧光光谱	236
三、荧光与物质分子结构的关系	237
第二节 溶液的荧光强度	238
一、荧光强度与溶液浓度的关系	238
二、影响荧光强度的因素	239
第三节 测量荧光的仪器	241
一、荧光计的主要部件	241
二、荧光计的类型	242
第四节 荧光分析方法和应用	243
一、定量分析	243
二、荧光分析法的应用和示例	244
习题	246
第十三章 液相色谱法	248
第一节 概述	248
第二节 柱色谱法	248
一、吸附柱色谱	249

二、分配柱色谱	252
三、离子交换柱色谱	253
四、凝胶柱色谱法	255
第三节 薄层色谱法和纸色谱法	256
一、薄层色谱法	257
二、纸色谱法	264
习题	265
第十四章 气相色谱法	267
第一节 概述	267
一、气相色谱法的分类	267
二、气相色谱分析流程	267
三、气相色谱法的特点	268
第二节 气相色谱基本理论	269
一、色谱流出曲线及有关术语	269
二、塔板理论	271
三、速率理论	276
第三节 气相色谱分离条件的选择	278
一、分离度——柱的总分离效能指标	278
二、分离操作条件的选择	280
第四节 色谱柱	283
一、气相色谱固定相	284
二、填充色谱柱的制备	288
三、毛细管色谱柱	288
第五节 气相色谱检测器	289
一、检测器的性能指标	289
二、热导池检测器	291
三、氢火焰离子化检测器	292
四、电子捕获检测器	294
五、火焰光度检测器	295
第六节 气相色谱定性方法和定量方法	296
一、定性分析	296
二、定量分析	297
第七节 气相色谱法的应用	302
一、大气成分及大气污染物的分析	303
二、水质污染分析	303
三、农药残留量测定	304
第十五章 高效液相色谱法	306
第一节 概述	306
第二节 基本原理及影响色谱峰展宽的因素	307

一、柱内展宽	307
二、柱外展宽	309
第三节 固定相与流动相	310
一、固定相	310
二、流动相	312
第四节 高效液相色谱仪	313
一、输液系统	313
二、进样装置	313
三、色谱柱	314
四、检测器	314
第五节 高效液相色谱分离分析方法的选择和应用	315
一、高效液相色谱分离分析方法的选择	315
二、化学衍生法简介	317
三、应用	317
第十六章 样品分析的一般步骤	320
第一节 样品的采集和保存	320
第二节 试样的处理	321
一、干法灰化	322
二、湿法消化	322
第三节 干扰物质的分离	323
一、溶剂萃取法	323
二、沉淀分离与共沉淀分离法	325
三、挥发和蒸馏分离法	327
四、巯基纤维素分离法	328
第四节 分离方法与分析方法的选择	329
一、分离方法的选择	329
二、分析方法的选择	330
附录	333
一、希腊字母表	333
二、无机弱酸和某些有机弱酸的离解常数 (25℃)	334
三、弱碱的离解常数 (18~25℃)	335
四、难溶化合物的溶度积常数 (18℃)	336
五、几种络合平衡常数表示方法的比较	336
六、标准电极电位表 (18~25℃)	337
七、条件电极电位表	339
八、一些化合物的相对分子质量	341
九、相对原子质量表 (1985年)	342
十、国际单位制 (S I) 及常用常数	342
主要参考资料	344

绪 言

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学 (analytical chemistry) 是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的学科, 它包括定性分析 (qualitative analysis), 定量分析 (quantitative analysis) 和结构分析 (structural analysis)。定性分析的任务是确定物质由哪些元素、离子、官能团或化合物所组成。定量分析的任务是测定试样中各有关组分的含量。而结构分析的任务是确定物质的分子或晶体的结构形式。对于组分不明的试样, 应先进行定性分析, 但在预防医学及检验学的常规分析中, 通常其组分种类已经明确, 因此, 大多数的分析任务是定量分析。

分析化学是化学的重要支柱, 它不仅对化学学科本身的发展而且在科学技术的许多领域中都起着重要的作用。确定物质的化学组成及含量, 在科学研究和生产中常常是至关重要的, 因此, 分析化学与国民经济各个领域密切相关。在工业生产中从资源的勘探、原料的选择到中间产品和成品的检验, 工艺流程的控制, 以及“三废”的处理和综合利用等, 都要通过分析化验提供数据, 进行质量判断。在农业方面, 如化肥及农药的生产、土壤的改良、农田灌溉和作物生长过程的研究也需要应用分析化学。

在医药卫生的各个领域中, 无论是临床医学、法医学和药学还是预防医学都要以分析化学的理论和技術作为基础和研究手段。例如, 配合诊断和治疗疾病的临床化学检验; 协同侦破刑事案件的法医化学检验; 药物的质量检验和疗效观察等等, 无一不是与分析化学密切相关的。随着医学科学的发展, 微量元素与人体健康的关系, 越来越广泛地引起人们的重视, 而准确测定人体内各种微量元素的含量, 是这项研究的基础, 并将成为诊断疾病的依据之一。在预防医学领域内所开展的环境监测、职业中毒检验、食品的营养成分和卫生分析, 毒物检验等, 都需要分析化学理论和实验技术。

分析化学是高等医学院校预防医学的一门重要的专业基础课, 这是因为其他专业课, 如劳动卫生与职业病学, 营养及食品卫生学, 环境卫生学以及临床检验学等都广泛应用分析化学的理论和技術。

通过本课程的学习, 不仅要深刻理解有关理论与分析方法, 还应重视实验技能的训练; 树立准确“量”的概念, 为后续课程的学习及今后从事科学研究和日常分析打下良好的基础。

第二节 分析方法的分类

试样的含量可以采用不同方法进行分析, 下面介绍常用的分类方法。

一、化学分析法与仪器分析法

1. 化学分析法: 以物质的化学性质和化学反应为基础的分析方法, 主要有重量分析法与滴定分析法等。化学分析法适用于常量组分的测定, 一般可达0.1%左右的准确度。其

中, 滴定分析法比重量分析法更为简便和快速, 应用范围较广, 对无机物和有机物的测定都是非常重要的, 在适当条件下其测定准确度也能接近准确度较高的重量分析法。因此, 滴定分析法被认为是化学分析中最基本的方法之一。根据滴定反应类型的不同, 滴定分析法又可分为酸碱滴定法, 络合滴定法, 氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

2. 仪器分析法: 以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法, 该方法由于必需藉较精密的仪器进行分析测定, 因此, 通常称为仪器分析法。

根据不同的测定原理, 以及预防医学和检验学的实际需要, 本书介绍的仪器分析法, 是以下三大类:

(1) 光学分析法: 根据物质与辐射能相互作用而建立起来的分析方法。包括紫外及可见分光光度法, 原子吸收分光光度法和分子荧光分析法。

(2) 电化学分析法: 根据试样溶液的电化学性质来确定试样中组分含量的方法。包括电位法、电导法、库仑分析法和伏安法。

(3) 色谱分析法: 根据试样中各组分在互不相溶的两相中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异来进行分离及分析的方法。包括液相色谱法, 气相色谱法和高效液相色谱法等。

仪器分析具有快速和灵敏等优点, 所需试样量少, 适于微量组分的分析和生产过程中的控制分析。60年代以来, 仪器分析的发展非常迅速, 它已由元素的定性或定量分析发展到物质的结构、价态和化学状态分析, 微区分析和表面分析等。但是应该指出尽管仪器分析有许多优点, 但也离不开化学分析的辅助。事实上, 在实际分析工作中只要组分含量不是很低, 大都采用化学分析法。不仅如此, 在进行仪器分析之前, 通常都需对试样进行一系列预处理, 例如, 进行分离和富集。在建立新的仪器测定方案中, 往往也需要化学分析的理论 and 实验进行核对, 显然化学分析法是仪器分析法的基础, 两者是相辅相成的。

二、常量、半微量和微量分析

根据试样的用量和待测组分含量, 通常划分为常量、半微量、微量和超微量分析, 如表 I 所示。

表 1 分析方法按照试样量的分类

方 法	试样重量	试样体积
常量分析	> 100mg	> 10mL
半微量分析	10 ~ 100mg	1 ~ 10mL
微量分析	1 ~ 10mg	0.01 ~ 1mL
超微量分析	< 1 mg	< 0.01mL

应该指出, 这种分类并不是绝对的, 彼此也无明显的界线, 尤其是未能反映他们与组分含量之间有确切的关系。为此, 通常还根据待测组分的含量, 粗略地分为常量组分(> 1%)分析、微量组分(0.01 ~ 1%)分析和痕量组分(< 0.01%)的分析。以便于在实际工作中选择合适的方法。

第三节 分析化学发展的概况

工农业生产和科学研究的需要不断对分析化学提出了越来越多的新课题。科学技术的突飞猛进特别是环境科学、材料科学、宇宙科学等的开拓都促进分析化学朝着超痕量分析、化学状态分析、微区分析和表面分析等方面迅速发展；另一方面现代科学技术的新成就又为分析化学的发展创造了条件。当前分析化学发展的主要趋势是：

1. 提高分析方法的准确度：这是发展各种分析技术的共性问题，已受到各国分析化学家的重视。为此，许多国家大力开发用于校准分析仪器和评价分析方法的标准参考物质；并在实际工作中力求减小空白值，消除基体干扰，提高分离、富集等样品处理过程的回收率。以满足对分析结果高准确度的要求。

2. 提高分析方法的灵敏度：目前，痕量分析 ($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$) 和超痕量分析 ($10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$) 方法的应用日益广泛。例如，对大气飘尘中含量为 10^{-9}g 多环芳烃的测定，雨水中含量为 $2 \times 10^{-10} \text{g}$ 汞的测定，都需要高灵敏度的测试方法和测试仪器。改进试样的分离与浓缩技术，采用高灵敏度的检测器，使用强激发源等都是提高分析灵敏度的有效途径。

3. 提高分析速度：科学研究，生产过程和临床检验往往需要在很短的时间内对众多的试样得出准确的分析结果，必须及时采取相应的措施，才能提高工作效率。快速工艺流程的控制，低稳定性的中间产物和产品的研究，尤其需要快速并能自动连续分析的手段。计算机技术的应用为快速分析提供了条件，使分析仪器发展为具有人工智能的自动分析系统。例如，电子计算机控制的中子活化分析仪能在几分钟内分析300个试样，解决了某些快速分析的课题。

4. 发展无损试样的分析技术：分析过程中不损坏试样，对于人体内活细胞内某些成分的测定，以及稀少和珍贵样品、文物、案件证物的鉴定分析极为重要。电子微探针技术提供了无损试样的微区分析工具，中子活化分析、X射线荧光光谱和其他适合于表面微区分析的各种分析手段，为无损试样分析作出了贡献。近年来发展起来的离子选择性微电极，可以插入活的细胞内，在不严重干扰细胞正常生理代谢的条件下，对活细胞内的某些离子活度进行定性、定量、定位及连续动态记录和观察，这对观测机体内许多生物活性物质具有重要意义。

5. 联用技术迅速发展：两种或多种测试仪器的联用，可有效地发挥多种技术的特长。自气相色谱仪-质谱仪联用成功之后，高效液相色谱仪分别与质谱仪、原子吸收光谱仪、极谱仪等联用技术也日益得到发展。这种高效分离和灵敏检测相结合的联用技术为化学状态分析、复杂组分的分析提供了有力的工具。

近来，国内外在环境监测方面相继采用自动监测系统，从采样、分析、数据处理和传送都已实现自动化。遥测技术已应用于环境分析，例如，星际介质组分的遥测，利用飞行体对大气层污染的遥测，能及时判断环境是否受污染和污染的程度。

学科之间的相互渗透，是当今科学技术发展的一个重要特点。化学计量学的兴起就是一个例证，借助于数学和统计学方法，使用形式逻辑来设计和选择最佳方式，从有限的分析数据中获得尽可能高质量的信息。它通过模式识别，过程拟合，信号过滤（消除噪声）来发展同一试样的多种分析物同时测定，并且利用快速付立叶变换处理分析结果和发展人工智能，利用计算机模拟人们的思维过程来解决分析问题，人们预测化学计量学具有较好的发展前

景。

分析化学与生物学的相互渗透与相互促进也是比较突出的,近年来生物材料已经开始应用于分析化学,利用动物和植物组织膜甚至细菌进行固定化组成生物传感器,它们比纯化酶更为稳定和活化。而利用分析化学的手段监测和调控生物工程,已经取得良好的作用,得到科技界的高度重视。

当前科学技术正在不断前进,生物医学、生物工程、新材料、遗传工程以及环境科学的科学研究日新月异,分析化学本身需要迅速提高,才能适应发展的需要。充分利用近代科学的新成就,积极开展本学科基础理论研究和新技术研究是十分必要的。可以预见不久的将来,将会得到更大的发展。

(同济医科大学 余忠谊)