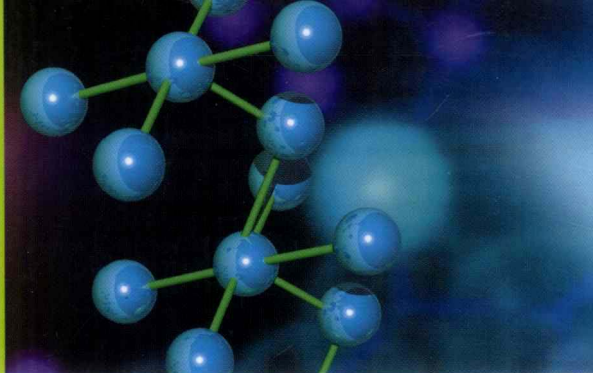


 21世纪高等院校教材



分析化学

主 编 潘祖亭
副主编 李步海 李春涯

 科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

分析化学

主编 潘祖亭

副主编 李步海 李春涯

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共 16 章,包括绪论,分析化学中的误差、数据处理及质量保证,分析测量中的样品制备及常用的分离方法,化学分析概论,酸碱平衡与酸碱滴定,络合平衡与络合滴定,氧化还原平衡与氧化还原滴定,沉淀平衡与沉淀分析法,紫外-可见吸收光谱法,红外吸收光谱法,分子发光分析法,原子光谱分析法,核磁共振波谱法,电分析化学法,色谱分析法和其他仪器分析方法简介。每章后有精选的思考题、习题及部分参考答案。另附有相关的英文与希文的符号及缩写、参考文献和附录。

本书可作为高等理工院校和师范院校化学、应用化学、化学工程与工艺、材料、生物、医药、环境、地质、农林等专业的分析化学教材及考研参考书,也可供相关师生及分析测试工作者、自学者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/潘祖亭主编. —北京:科学出版社,2010.5

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-027238-6

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 067244 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:朱光光

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 5 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 5 月第一次印刷 印张:26 3/4

印数:1—4 000

字数:634 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会拟订的《化学类专业化学教学基本内容》要求而编写的,也是近几年来我们实施教育部“国家理科基地创建分析化学名牌课程优秀项目”,进行分析化学教学内容、课程体系及教学方法改革和实践的经验总结。

分析化学已经发展成为一门以多学科为基础的综合学科,因而早有“分析科学”的称谓。诸多学科的理论 and 实际问题的解决越来越需要分析化学的参与。分析化学家的主导作用在生命科学、食品安全、环境科学、材料科学、突发事件处理等许多涉及人类健康和生命安全的领域得到了充分体现。例如,生命过程是空间和时间的函数并受到生理甚至心理因素的影响,因此需要采用在体、原位、实时且最好是非侵入的方法进行检测,这就需要不断探索与采用各种新方法、新仪器和新技术,以解决分析化学所面临的越来越复杂的挑战。

我国著名的分析化学家、中国科学院院士梁树权教授曾指出:分析化学是一个整体,化学分析和仪器分析构成分析化学的两大支柱^①,两部分内容相互补充,并在化学及相关专业人才培养中继续起着非常重要的作用。美国 *Analytical Chemistry* 杂志也曾两次刊登著名分析化学家 Beck II C M 的长文^②,强调重视经典化学分析的重要性、加强经典化学分析人才培养的紧迫性。

本书的编写正是基于以上基本原则,将化学分析和仪器分析作为一个整体,优化整合,精选内容,突出重点、共性与个性,着重阐述各类分析方法的基本原理和应用,便于教和学,并提高学生的综合运用能力,增强学生对分析化学学科的系统性、完整性、应用的广泛性以及各种方法的共性与特殊性的认识。实际上,当今和未来相当长的一段时期内,随着生命科学、材料科学、能源科学、环境科学和宇宙科学等的发展,分析化学的研究与实践、参与问题的解决将面临大量的工作和挑战,这些也必将与时俱进,促进分析化学的进一步发展。

重视“量”与“定量”的概念。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。”“定量”是分析化学的核心之一。分析化学家所做的就称为分析化学,而分析化学家的“产品”和工作主要是分析测试数据和参与相关问题的解决,探讨从取样原则、试样的处理与分析、分析方法的选择、分离与富集、分析测量到误差与分析结果的统计处理等全过程,努力提高分析测试数据的可信度,包括提出问题、分析问题和解决问题,举一反三,触类旁通,而这些正是实施素质教育所提倡和企盼的。

① 梁树权. 分析化学过去、现在和展望. 分析试验室, 1993, 12(1): 11.

② Beck II C M. Classical analysis: a look at the past, present and future. *Analytical Chemistry*, 1991, 63: 20; 1994, 66: 4.

注重理论与实际相联系,强调理论与实际应用两个方面。分析化学是唯一能将无机化学、有机化学、物理化学、环境化学、临床与医药化学、生物化学、材料化学等学科相结合,进行综合应用的学科。

全书分为三部分:分析化学概论部分,包括第1~3章;化学分析部分,包括第4~8章;仪器分析部分,包括第9~16章。章后有精选的思考题、习题及部分参考答案。另附有相关的英文与希文的符号及缩写、参考文献以及附录。

参加本书编写的人员有李步海(第1、3章)、沈静茹(第2、8章)、潘祖亭和詹国庆(前言、第4、5、12章和附录)、柳畅先(第6章)、池泉(第7章)、李春涯(第9、14章)、王献(第10、13章)、蔡冬梅(第11、16章)、姚礼峰(第15章)。李春涯仔细阅改了仪器分析部分,并做了大量的编辑工作;潘祖亭仔细阅改了分析化学概论部分和化学分析部分,并对全书进行了策划和统稿。

本书的编者来自武汉大学、中南民族大学和武汉理工大学。在本书编写出版过程中得到以上三所学校和分析化学同行们的鼓励与帮助,为分析化学教学和教材建设打下了坚实的基础。在本书编写过程中,还参考了国内外近期出版的优秀教材、教学参考书以及网络资源。科学出版社的编辑也为本书的出版付出了辛勤的劳动。在本书出版之际,谨向他们表示由衷的感谢。

由于编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2009年12月于武汉

符号及缩写

英 文

A	absorbance	吸光度
A_r	relative atomic mass	相对原子质量
A. R.	analytical reagent	分析(纯)试剂
a	acid	酸
a	activity	活度
	fraction titration	滴定分数
$[B]$	equilibrium concentration of species B	物质 B 的平衡浓度
b	base	碱
c_B	analytical concentration of substance B	物质 B 的分析浓度
CBE	charge balance equation	电荷平衡方程
CV	coefficient of variation	变异系数(相对标准偏差 RSD)
D	distribution ratio	分配比
d	mean deviation	平均偏差
E	extraction rate	萃取率
E_a	absolute error	绝对误差
E_r	relative error	相对误差
E_t	end point error	终点误差
	titration error	滴定误差
EBT	eriochrome black T	铬黑 T
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
e	electron	电子
ep	end point	滴定终点
F	stoichiometric factor	化学因数(换算因数)
f	degree of freedom	自由度
G. R.	guaranteed reagent	保证(纯)试剂
I	ionic strength	离子强度
	electric current	电流
	luminous intensity	光强度
In	indicator	指示剂
K	equilibrium constant	平衡常数
K'	conditional equilibrium constant	条件平衡常数

$K^{\ominus}$	thermodynamic constant	热力学常数
K_c	concentration constant	浓度常数
K_D	distribution coefficient	分配系数
K_{mix}	mixed constant	混合常数
K_t	titration constant	滴定常数
M	molar mass	摩尔质量
M_r	relative molecular mass	相对分子质量
MBE	material balance equation	物料平衡方程
MO	methyl orange	甲基橙
MR	methyl red	甲基红
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
n	amount of substance	物质的量
	sample capacity	样本容量
Ox	oxidation state	氧化态
P	probability	概率
	confidence level	置信水平
PBE	proton balance equation	质子平衡方程
PP	phenolphthalein	酚酞
R	range	极差
Red	reduced state	还原态
Redox	reduction oxidation	氧化还原
RMD	relative mean deviation	相对平均偏差
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
s	sample	试样
s	standard deviation	标准偏差
	solubility	溶解度
sp	stoichiometric point	化学计量点
T	thermodynamic temperature	热力学温度
	transmittance	透光率
t	time	时间
	student distribution	t 分布
V	volt	伏特
V	volume	体积
w	mass fraction	质量分数
XO	xylene orange	二甲酚橙
$\bar{x}$	mean (average)	平均值
x_M	median	中位数
x_T	true value	真值

希 文

α	side reaction coefficient	副反应系数
	significance level	显著性水平
β	buffer capacity	缓冲容量
	cumulative stability constant	累积稳定常数
γ	activity coefficient	活度系数
δ	distribution fraction	分布系数
	population mean deviation	总体平均偏差
ε	molar absorption coefficient	摩尔吸收系数
λ	wavelength	波长
μ	micro-(gram, molar)	微(克,摩)
μ	population mean	总体平均值
ρ	mass density	质量浓度
σ	population standard deviation	总体标准偏差
φ	electrode potential	电极电势
$\varphi^{\ominus}$	standard electrode potential	标准电极电势
$\varphi^{\ominus'}$	conditional electrode potential	条件电极电势

目 录

前言

符号及缩写

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1
1.1.1 分析化学的定义	1
1.1.2 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析方法分类	2
1.2.1 定性分析与定量分析	2
1.2.2 化学分析与仪器分析	3
1.2.3 无机分析、有机分析及生物分析	3
1.2.4 常量分析、半微量分析、微量分析及痕量分析	3
1.3 分析过程	4
1.3.1 分析项目的任务和要求	4
1.3.2 分析方法的选择	4
1.3.3 样品的采取与处理	6
1.3.4 必需的化学分离、富集与掩蔽	6
1.3.5 计算分析结果并写出报告	6
第 2 章 分析化学中的误差、数据处理及质量保证	8
2.1 误差、数据处理	8
2.1.1 分析化学中关于误差的一些基本概念	8
2.1.2 有效数字及其运算规则	14
2.1.3 分析数据的统计处理	17
2.1.4 显著性检验	24
2.1.5 可疑值取舍	27
2.1.6 标准曲线的回归分析法	29
2.1.7 提高分析结果准确度的方法	32
2.2 质量保证	33
2.2.1 质量控制	34
2.2.2 质量评价	35
2.2.3 不确定度和溯源性	44
思考题与习题	46
第 3 章 分析测量中的样品制备及常用的分离方法	49
3.1 分析试样的采取与制备	49

3.1.1 分析试样的采取	49
3.1.2 样品的制备	50
3.2 常用分离方法	52
3.2.1 沉淀分离法	52
3.2.2 溶剂及固相萃取分离法	54
3.2.3 平面色谱分离法	60
3.2.4 离子交换色谱分离法	62
3.2.5 液膜分离法	64
思考题与习题	64
第4章 化学分析概论	66
4.1 化学分析概述	66
4.2 定量分析结果的表示	66
4.3 滴定分析概述	68
4.3.1 滴定分析过程与术语	68
4.3.2 滴定分析法对滴定反应的要求	68
4.3.3 滴定分析方式	68
4.4 标准物质、标准溶液及其浓度表示	69
4.4.1 标准物质	69
4.4.2 基准物质	70
4.4.3 标准溶液	71
4.5 滴定分析中的计算	72
4.5.1 滴定分析计算的依据和常用公式	72
4.5.2 滴定分析法的有关计算	72
思考题与习题	76
第5章 酸碱平衡与酸碱滴定	80
5.1 引言	80
5.1.1 酸碱平衡与酸碱滴定的主要内容	80
5.1.2 酸碱平衡的研究方法	80
5.1.3 浓度、活度和活度系数	80
5.1.4 酸碱反应的平衡常数——解离常数	82
5.2 分布系数 δ 的计算	83
5.2.1 一元弱酸及其共轭碱	83
5.2.2 多元弱酸及其共轭碱	84
5.3 质子条件与 pH 计算	86
5.3.1 质子条件	86
5.3.2 pH 的计算	87
5.4 酸碱缓冲溶液	90
5.4.1 缓冲溶液 pH 的计算	91

5.4.2	缓冲指数 β 与缓冲范围	92
5.4.3	缓冲溶液的种类、选择与配制	94
5.5	酸碱指示剂	95
5.5.1	酸碱指示剂原理	95
5.5.2	指示剂的用量	96
5.5.3	混合指示剂	97
5.6	酸碱滴定原理	97
5.6.1	用强碱滴定强酸的滴定曲线	97
5.6.2	用强碱滴定一元弱酸的滴定曲线	99
5.6.3	用强碱滴定多元酸或混合酸的滴定曲线	100
5.7	终点误差	101
5.7.1	强碱滴定强酸的终点误差	101
5.7.2	强碱滴定一元弱酸	102
5.7.3	强碱滴定多元弱酸	103
5.8	酸碱滴定的应用	104
5.8.1	混合碱的测定	104
5.8.2	极弱酸(碱)的测定	105
5.8.3	铵盐中氮的测定	106
5.8.4	用酸碱滴定法测定磷	106
5.8.5	氟硅酸钾容量法测定硅	107
5.8.6	有机化合物中氮的测定——凯氏定氮法	107
	思考题与习题	108
第6章	络合平衡与络合滴定	112
6.1	分析化学中常用的络合物	112
6.1.1	络合物的基本概念	112
6.1.2	羧基络合剂及乙二胺四乙酸	113
6.2	络合物在溶液中的解离平衡	114
6.2.1	络合物的平衡常数	114
6.2.2	溶液中各级络合物的分布	116
6.3	副反应系数和条件稳定常数	117
6.3.1	副反应系数	118
6.3.2	条件稳定常数	121
6.4	络合滴定法的基本原理	123
6.4.1	络合滴定曲线	123
6.4.2	金属离子指示剂	125
6.4.3	终点误差	127
6.5	络合滴定中酸度的控制	130
6.5.1	单一离子滴定的适宜酸度范围	130

6.5.2 混合离子分别滴定的适宜酸度范围	131
6.6 提高络合滴定选择性的途径	132
6.6.1 控制溶液的 pH	132
6.6.2 掩蔽干扰离子	133
6.6.3 其他滴定剂的应用	135
6.7 络合滴定方式及滴定结果的计算	135
6.7.1 络合滴定方式	135
6.7.2 络合滴定结果的计算	137
思考题与习题	138
第7章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	142
7.1 氧化还原平衡	142
7.1.1 电极电势方程和条件电极电势	142
7.1.2 影响条件电极电势的因素	143
7.1.3 氧化还原反应进行的程度	147
7.1.4 氧化还原反应的速率	149
7.2 氧化还原滴定原理	150
7.2.1 氧化还原滴定曲线	150
7.2.2 氧化还原指示剂	154
7.3 氧化还原滴定中的预处理	156
7.4 常用的氧化还原滴定法	158
7.4.1 高锰酸钾法	158
7.4.2 重铬酸钾法	160
7.4.3 碘量法	161
7.4.4 其他氧化还原滴定法	165
7.5 氧化还原滴定结果的计算	168
思考题与习题	173
第8章 沉淀平衡与沉淀分析法	176
8.1 沉淀溶解平衡的移动及其影响因素	176
8.1.1 溶度积、条件溶度积和溶解度及相互换算	176
8.1.2 沉淀溶解平衡的移动因素	177
8.2 沉淀滴定	180
8.2.1 滴定曲线	180
8.2.2 沉淀滴定法	181
8.3 重量分析法	183
8.3.1 概述	183
8.3.2 沉淀的类型和沉淀的形成	184
8.3.3 影响沉淀纯度的因素	185
8.3.4 沉淀条件的选择	187

8.3.5 重量分析结果的计算	188
8.3.6 有机沉淀剂	189
思考题与习题	190
第9章 紫外-可见吸收光谱法	192
9.1 紫外-可见吸收光谱的基本原理	192
9.1.1 概述	192
9.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生机理	192
9.1.3 常用术语	197
9.1.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素	199
9.2 紫外-可见分光光度计	202
9.2.1 紫外-可见分光光度计的基本结构	202
9.2.2 紫外-可见分光光度计的类型	204
9.3 紫外-可见光谱的应用	206
9.3.1 纯度检查	206
9.3.2 定性分析	206
9.3.3 定量分析	208
思考题与习题	213
第10章 红外吸收光谱法	215
10.1 引言	215
10.1.1 红外光区的特点	215
10.1.2 红外吸收光谱图的表示方法	216
10.2 红外吸收的基本原理	217
10.2.1 红外光谱产生的条件	217
10.2.2 分子振动与振动频率	217
10.2.3 基团频率和特征吸收峰	220
10.3 红外光谱仪	225
10.3.1 红外光谱仪的类型	225
10.3.2 红外光谱仪主要部件	227
10.4 红外吸收光谱法的应用	228
10.4.1 试样的制备	228
10.4.2 定性分析	230
10.4.3 定量分析	231
思考题与习题	233
第11章 分子发光分析法	234
11.1 引言	234
11.2 荧光和磷光分析法	234
11.2.1 荧光和磷光的产生过程	234
11.2.2 激发光谱和发射光谱	237

11.2.3 影响荧光和磷光的因素	239
11.2.4 荧光和磷光分析仪器	242
11.2.5 荧光、磷光分析方法及其应用	244
11.3 化学发光分析法	246
11.3.1 概述	246
11.3.2 化学发光分析的基本原理	246
11.3.3 化学发光的测量仪器	247
11.3.4 化学发光反应及应用	248
思考题与习题	249
第12章 原子光谱分析法	250
12.1 引言	250
12.1.1 发展简史	250
12.1.2 分析特点	250
12.2 原子光谱分析法的理论基础	251
12.2.1 原子光谱的产生	251
12.2.2 原子能级图	251
12.2.3 谱线强度	252
12.2.4 谱线的自吸与自蚀	253
12.3 原子发射光谱分析法	254
12.3.1 原子发射光谱分析仪	254
12.3.2 分析方法	261
12.3.3 光谱背景的扣除	263
12.4 原子吸收光谱分析法	263
12.4.1 原子吸收光谱分析的理论基础	263
12.4.2 原子吸收分光光度计	267
12.4.3 干扰及其消除方法	273
12.4.4 原子吸收光谱分析法的实验技术	276
12.4.5 原子吸收的分析方法	277
12.4.6 分析方法的评价	278
12.5 原子荧光光谱法	279
12.5.1 原子荧光光谱分析的基本原理	279
12.5.2 原子荧光分析仪器	281
12.5.3 原子荧光干扰及消除	282
思考题与习题	282
第13章 核磁共振波谱法	284
13.1 核磁共振基本原理	284
13.1.1 原子核的自旋运动	284
13.1.2 核的自旋能级和核磁共振	285

13.1.3 核自旋能级分布和弛豫过程	287
13.2 化学位移和核磁共振谱	288
13.2.1 化学位移	288
13.2.2 影响化学位移的因素	290
13.2.3 化学位移与结构的关系	292
13.2.4 核磁共振谱图	294
13.3 自旋耦合与自旋系统	294
13.3.1 自旋耦合和自旋分裂	294
13.3.2 耦合常数	296
13.3.3 自旋系统	297
13.4 核磁共振波谱仪	298
13.4.1 连续波核磁共振波谱仪	298
13.4.2 脉冲傅里叶变换波谱仪	299
13.4.3 核磁共振技术的应用	301
思考题与习题	303
第 14 章 电分析化学法	305
14.1 引言	305
14.1.1 电分析化学基本装置	305
14.1.2 电分析化学基本术语和概念	307
14.1.3 电分析化学方法分类	309
14.2 电位分析法	309
14.2.1 概述	309
14.2.2 电位分析法的指示电极	310
14.2.3 离子选择性电极的类型	313
14.2.4 电位分析方法	315
14.3 电解分析法和库仑分析法	317
14.3.1 电解分析法	317
14.3.2 库仑分析法的基本原理	319
14.4 极谱法和伏安法	322
14.5 电分析化学新方法	329
14.5.1 化学修饰电极	329
14.5.2 生物电化学传感器	330
14.5.3 微、纳米电分析化学	330
14.5.4 联用技术	330
思考题与习题	330
第 15 章 色谱分析法	332
15.1 引言	332
15.1.1 色谱法简介	332

15.1.2 色谱法的分类	332
15.1.3 色谱图及色谱常用术语	333
15.2 色谱理论基础	336
15.2.1 塔板理论	336
15.2.2 速率理论	337
15.2.3 分离度	340
15.2.4 色谱定性与定量分析	341
15.3 气相色谱法	343
15.3.1 概述	343
15.3.2 气相色谱仪	344
15.3.3 气相色谱固定相	347
15.3.4 气相色谱法分离条件的选择	351
15.4 高效液相色谱法	353
15.4.1 概述	353
15.4.2 高效液相色谱仪	353
15.4.3 高效液相色谱的分类和分离原理	357
思考题与习题	361
第16章 其他仪器分析方法简介	363
16.1 热分析法	363
16.1.1 概述	363
16.1.2 热重法	363
16.1.3 差热分析法	366
16.1.4 差示扫描量热法	368
16.2 电子能谱法	370
16.2.1 概述	370
16.2.2 X射线光电子能谱法原理及应用	370
16.2.3 X射线光电子能谱仪	371
16.3 质谱分析法	373
16.3.1 概述	373
16.3.2 质谱仪	373
16.3.3 质谱分析过程、原理及应用	376
16.4 拉曼光谱法	377
16.4.1 概述	377
16.4.2 拉曼光谱仪	378
16.4.3 拉曼光谱法与红外光谱法的比较	379
16.4.4 拉曼光谱法的应用	380
思考题与习题	381
参考文献	382

附录	384
附录 1 离子的 $\hat{a}$ 值	384
附录 2 离子的活度系数	384
附录 3 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数(25 °C, $I=0$)	385
附录 4 常用缓冲溶液	387
附录 5 酸碱指示剂	388
附录 6 混合酸碱指示剂	389
附录 7 络合物的稳定常数(18~25 °C)	389
附录 8 羧基络合类螯合物的稳定常数(18~25 °C, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	395
附录 9 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	396
附录 10 一些络合剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	397
附录 11 金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	397
附录 12 校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式络合物效应后 EDTA 络合物的条件稳定常数	398
附录 13 常用金属指示剂	398
附录 14 标准电极电势 $E^{\circ}(\varphi^{\circ})$ (18~25 °C)	399
附录 15 某些氧化还原电对的条件电极电势 $E^{\circ'}(\varphi^{\circ'})$	403
附录 16 微溶化合物的溶度积(18~25 °C, $I=0$)	404
附录 17 国际相对原子质量表	406
附录 18 一些化合物的相对分子质量	407