



普通高等教育“十三五”规划教材



# 分析化学

中南民族大学 组编

沈静茹 李春涯 王 猷 池 泉 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

# 分析化学

中南民族大学 组编

沈静茹 李春涯 王献 池泉 主编



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书共 17 章, 包括绪论、分析化学数据的质量保证、分析测量中的样品制备及常用的分离方法、化学分析概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、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、电化学分析法、色谱分析法、核磁共振波谱法、质谱法和其他仪器分析方法简介。每章有精选的思考题、习题及部分答案, 另附有相关的符号及缩写、参考文献和附录。

本书可作为高等理工类院校化学、应用化学、化工、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 / 沈静茹等主编; 中南民族大学组编. —北京: 科学出版社, 2019.1

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-059967-4

I. ①分… II. ①沈… ②中… 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 (2018) 第 285000 号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 何艳萍

责任印制: 师艳茹 / 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>

文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 29 1/2

字数: 774 000

定价: 79.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

分析化学不断接受着材料科学、生命科学、环境科学和信息科学飞速发展带来的新挑战。当代计算机信息技术的成就使分析化学进入了一个崭新时代，也为现代分析化学提供了新的发展机遇。分析化学研究手段和研究对象众多，已扩展到空间结构和生物活性、时间、性能、温度等多维空间。

分析化学是化学专业的基础课程之一，在材料科学、生命科学、药学、环境科学等相关领域中形成了多样化的内容，因此在化学总课程中的时间分配和对适用教材的需求显得越来越重要。此即编者设计本版分析化学教材的初衷，期望为分析化学课程形成通用的、模块化的教学打下基础。

为了培养适应现代分析化学高速发展需要的人才，世界各国都在进行分析化学教学改革。近年来，随着本科化学课程学时在各专业中的不断调整，各大高校对分析化学教学也进行了系统的改革。编者在改革中不断更新教学观念、教育思想和教学内容，根据教育部化学类专业教学指导委员会颁布的关于化学教学基本内容的要求，将化学分析、仪器分析和波谱分析进行优化整合，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，具体体现在以下几方面：


(1) 本书在布局和内容编排上保留了传统化学分析各章节所要求的深度，给学生提供了一个严密的、特别重要的分析化学原理背景，帮助学生打下牢固的学科基础，为后续学习创造条件。

(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，在第2章“分析化学数据的质量保证”中加强了理论与实际应用的结合，深入浅出、简明扼要。

(3) 对仪器分析中的光化学分析、电化学分析、色谱分析部分也做了较为详尽的阐述。例如，紫外-可见吸收光谱法的编写，既有分光光度法的必要内容，又融合了光化学分析的相关知识，为教师教学提供了便利，既可合并统一讲述，也可针对不同程度的教学需求各有侧重地选择教学内容；除了常规紫外-可见吸收光谱法、荧光和磷光、化学发光、原子光谱等，还选编了拉曼光谱、电子能谱和热分析等介绍性章节供使用者选择。

(4) 继续深造和社会实际需求对学生在物质定性、结构鉴定方面能力的要求越来越高，因此本书将波谱分析课程中红外光谱、核磁共振波谱和质谱等部分在原理和具体谱图解析方面的内容进行了强化。

(5) 在取材方面，秉承精选内容、强化基础、注重应用、兼顾前沿的原则，简明扼要地讲透各类方法的基本原理及其特点。

本书还配有相关知识的数字化资源，读者可扫描二维码下载“爱一课”APP 查看以辅助学习。

本书为高等理工类院校中开设分析化学、仪器分析和波谱分析等课程的学生系统学习相

关知识提供了便利, 针对学时有限又对内容有要求的专业是非常实用的一本教材, 也是编写组成员认真准备、精心编写的一本内容紧凑、基础全面的教材。本书理工通用。理科(专业)化学分析 48 学时, 仪器分析 48 学时, 波谱分析 36 学时, 讲授全书内容; 工科(非专业)可选择性讲授教材中相关章节。

本书是中南民族大学化学与材料科学学院分析化学教研室全体一线教师共同努力的结果。参加编写的人员有: 沈静茹(第 1、2、4、8 章)、察冬梅(第 3、11、17 章)、池泉(第 5~7 章、符号及缩写、附录)、李海燕(第 5 章)、李春涯(第 9、13 章)、王献(第 10、16 章)、方怀防(第 12 章)、张慧娟(第 14 章)、叶晓雪(第 15 章)。李春涯仔细阅改了仪器分析部分, 王献仔细阅改了波谱分析部分, 池泉仔细阅改了化学分析部分并做了大量的文案工作, 沈静茹对全书进行了策划和统稿。

在本书编写过程中, 编者参考了国内外出版的优秀教材、参考书和网络资源, 以及李步海、潘祖亭、柳畅先和詹国庆等在之前的辛苦付出; 科学出版社的编辑为此付出了辛勤的工作, 中南民族大学也提供了大力支持, 谨向他们表示由衷的感谢。

由于编者对分析化学教学改革的理解和教学经验有限, 书中难免存在不妥或疏漏之处, 恳请专家和读者批评指正, 不胜感激。

编 者

2018 年 9 月于中南民族大学

# 符号及缩写

## 1. 英文

$a$	1. activity 2. titration fraction	活度 滴定分数
$a$	acid	酸
$A$	absorbance	吸光度
$A_r$	relative atomic mass	相对原子质量
AR	analytical reagent	分析(纯)试剂
$b$	base	碱
$[B]$	equilibrium concentration of species B	型体 B 的平衡浓度
$c_B$	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)
$\bar{d}$	mean deviation	平均偏差
$D$	distribution ratio	分配比
$e^-$	electron	电子
ep	end point	滴定终点
$E$	extraction rate	萃取率
$E_a$	absolute error	绝对误差
$E_r$	relative error	相对误差
$E_t$	1. end point error 2. titration error	终点误差 滴定误差
EBT	Eriochrome black T	铬黑 T
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
$f$	degree of freedom	自由度
$F$	stoichiometric factor	化学因数(换算因数)
GR	guaranteed reagent	保证(纯)试剂
$I$	1. ionic strength 2. electric current 3. luminous intensity	离子强度 电流 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

$K^0$	thermodynamic constant	热力学常数
$K^c$	concentration constant	浓度常数
$K^{\text{mix}}$	mixed constant	混合常数
$K_t$	titration constant	滴定常数
$K_D$	distribution coefficient	分配系数
$m_B$	mass of substance B	物质 B 的质量
$M$	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
$n$	1. amount of substance 2. sample capacity	物质的量 样本容量
Ox	oxidation state	氧化态
$P$	1. probability 2. confidence level	概率 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
$s$	1. standard deviation 2. solubility	标准偏差 溶解度
sp	stoichiometric point	化学计量点
$t$	1. time 2. student distribution	时间 $t$ 分布
$T$	1. thermodynamic temperature 2. transmittance	热力学温度 透射比
V	volt	伏特
$V$	volume	体积
$w$	mass fraction	质量分数
$\bar{x}$	mean (average)	平均值
$x_m$	median	中位数
$x_t$	true value	真值
XO	xylenol orange	二甲酚橙

## 2. 希文

$\alpha$	1. side reaction coefficient 2. significance level	副反应系数 显著性水平
$\beta$	1. buffer capacity 2. cumulative stability constant	缓冲容量 累积稳定常数
$\gamma$	activity coefficient	活度系数
$\delta$	1. distribution fraction 2. population mean deviation	分布系数 总体平均偏差
$\varepsilon$	molar absorption coefficient	摩尔吸光系数
$\lambda$	wavelength	波长
$\mu$	population mean	总体平均值
$\rho$	mass density	质量浓度
$\sigma$	population standard deviation	总体标准偏差
$\varphi$	electrode potential	电极电位
$\varphi^{\ominus}$	standard electrode potential	标准电极电位
$\varphi^{\ominus'}$	conditional electrode potential	条件电位

# 目 录

前言

符号及缩写

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析	2
1.2.2 无机分析和有机分析	2
1.2.3 化学分析和仪器分析	2
1.2.4 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析	2
1.2.5 例行分析和仲裁分析	3
1.3 典型的定量分析步骤	3
1.3.1 选择方法	4
1.3.2 采集样品	4
1.3.3 样品处理	5
1.3.4 消除干扰	5
1.3.5 计算结果	6
1.3.6 结果的可靠性评估	6
1.4 累积作用的化学分析：反应控制系统	6
思考题与习题	7
第 2 章 分析化学数据的质量保证	8
2.1 误差及数据处理	8
2.1.1 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	23
2.1.5 可疑值取舍	26
2.1.6 标准曲线的回归分析法	28
2.1.7 提高分析结果准确度的方法	30
2.2 质量保证和质量控制的一般原则	32
2.2.1 质量控制	33
2.2.2 质量评价	34
2.2.3 不确定度和溯源性	41
思考题与习题	43

<b>第3章 分析测量中的样品制备及常用的分离方法</b> .....	46
3.1 分析试样的采集与制备 .....	46
3.1.1 分析试样的采集 .....	46
3.1.2 样品的制备 .....	47
3.2 常用分离方法 .....	49
3.2.1 沉淀分离法 .....	49
3.2.2 溶剂及固相萃取分离法 .....	51
3.2.3 平面色谱分离法 .....	56
3.2.4 离子交换色谱分离法 .....	58
3.2.5 液膜分离法 .....	60
思考题与习题 .....	61
<b>第4章 化学分析概述</b> .....	62
4.1 分析结果的表示方法 .....	62
4.1.1 浓度、活度和活度系数 .....	62
4.1.2 分析化学相关量的表示方法 .....	63
4.2 滴定分析概述 .....	65
4.2.1 滴定分析法的特点 .....	65
4.2.2 滴定分析法对滴定反应的要求 .....	65
4.2.3 滴定分析法分类 .....	65
4.3 基准物质和标准溶液 .....	66
4.3.1 基准物质 .....	66
4.3.2 标准溶液 .....	68
4.4 滴定分析计算 .....	68
4.4.1 计算依据和常用公式 .....	68
4.4.2 滴定分析计算类型 .....	69
思考题与习题 .....	72
<b>第5章 酸碱滴定法</b> .....	76
5.1 概述 .....	76
5.1.1 酸碱质子理论 .....	76
5.1.2 酸碱的解离平衡 .....	76
5.2 溶液中酸碱组分的分布 .....	78
5.2.1 一元酸溶液 .....	78
5.2.2 多元酸溶液 .....	79
5.3 酸碱溶液 pH 的计算 .....	80
5.3.1 质子条件 .....	80
5.3.2 各类酸碱溶液 pH 的计算 .....	81
5.4 酸碱缓冲溶液 .....	85
5.4.1 缓冲溶液 pH 的计算 .....	85
5.4.2 缓冲容量与缓冲范围 .....	87
5.4.3 缓冲溶液的选择 .....	88

5.5 酸碱滴定终点的判断方法	88
5.5.1 指示剂法	88
5.5.2 电位滴定法	90
5.6 酸碱滴定原理	90
5.6.1 强酸强碱的滴定	91
5.6.2 一元弱酸弱碱的滴定	93
5.6.3 多元酸碱的滴定	94
5.7 终点误差	96
5.7.1 强酸(碱)的滴定	96
5.7.2 一元弱酸(碱)的滴定	97
5.7.3 多元弱酸的滴定	98
5.8 酸碱滴定的应用	99
5.8.1 混合碱的测定	99
5.8.2 极弱酸(碱)的测定	100
5.8.3 铵盐中氮的测定	100
5.8.4 有机化合物中氮的测定	101
5.8.5 磷的测定	102
5.8.6 氟硅酸钾滴定法测定硅	102
5.8.7 醛和酮含量的测定	103
思考题与习题	103
<b>第6章 配位滴定法</b>	107
6.1 配位滴定中的滴定剂	107
6.1.1 无机配位剂和有机配位剂	107
6.1.2 EDTA 及其配位反应的特点	109
6.2 溶液中配合物的解离平衡	111
6.2.1 配合物的稳定常数	111
6.2.2 溶液中各级配合物的分布	111
6.3 副反应系数和条件稳定常数	113
6.3.1 金属离子的副反应系数 $\alpha_M$	114
6.3.2 EDTA 的副反应系数 $\alpha_Y$	115
6.3.3 条件稳定常数	117
6.4 配位滴定基本原理	119
6.4.1 滴定曲线	119
6.4.2 金属离子指示剂	121
6.4.3 终点误差	124
6.5 配位滴定中酸度的控制	126
6.5.1 单一离子滴定的适宜酸度范围	126
6.5.2 混合离子选择滴定的适宜酸度范围	128
6.6 提高配位滴定选择性的途径	129
6.6.1 控制溶液的 pH	129

6.6.2	掩蔽干扰离子	130
6.6.3	其他滴定剂的应用	131
6.7	配位滴定方式及应用	132
6.7.1	配位滴定方式	132
6.7.2	配位滴定结果的计算	134
	思考题与习题	134
<b>第7章</b>	<b>氧化还原滴定法</b>	137
7.1	氧化还原平衡	137
7.1.1	标准电极电位	137
7.1.2	条件电极电位	138
7.1.3	影响电极电位的因素	139
7.1.4	氧化还原反应进行的程度	141
7.1.5	氧化还原反应的速率	145
7.2	氧化还原滴定基本原理	147
7.2.1	氧化还原滴定曲线	147
7.2.2	氧化还原滴定中的指示剂	150
7.2.3	氧化还原滴定的终点误差	152
7.3	氧化还原滴定中的预处理	154
7.4	常用的氧化还原滴定法	155
7.4.1	高锰酸钾法	155
7.4.2	重铬酸钾法	157
7.4.3	碘量法	158
7.4.4	其他氧化还原滴定法	162
7.5	氧化还原滴定结果的计算	163
	思考题与习题	164
<b>第8章</b>	<b>沉淀分析法</b>	167
8.1	沉淀平衡及其影响因素	167
8.1.1	溶解度、溶度积和条件溶度积	167
8.1.2	沉淀平衡	168
8.2	沉淀滴定法	171
8.2.1	滴定曲线	171
8.2.2	沉淀滴定	172
8.3	重量分析法	174
8.3.1	重量分析法概述	174
8.3.2	沉淀的类型和形成	175
8.3.3	影响沉淀纯度的因素	176
8.3.4	沉淀条件的选择	177
8.3.5	重量分析结果的计算	178
8.3.6	有机沉淀剂	179
	思考题与习题	180

第 9 章 紫外-可见吸收光谱法	183
9.1 紫外-可见吸收光谱的基本原理	183
9.1.1 概述	183
9.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生机理	183
9.1.3 常用术语	190
9.1.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素	191
9.2 分光光度分析法	194
9.2.1 基本术语	196
9.2.2 朗伯-比尔定律	196
9.2.3 吸收定律的适用性	197
9.2.4 定量分析方法	198
9.3 紫外-可见分光光度计	203
9.3.1 紫外-可见分光光度计的基本结构	203
9.3.2 紫外-可见分光光度计的类型	205
9.4 紫外-可见吸收光谱的应用	206
9.4.1 纯度检查	206
9.4.2 定性分析	206
9.4.3 定量分析	208
9.4.4 其他应用	209
思考题与习题	210
第 10 章 红外吸收光谱法	212
10.1 概述	212
10.1.1 红外光区的特点	212
10.1.2 红外吸收光谱图的表示方法	212
10.2 红外吸收的基本原理	213
10.2.1 红外光谱产生的条件	213
10.2.2 分子振动与振动频率	214
10.2.3 基团频率和特征吸收峰	217
10.2.4 影响基团频率的因素	219
10.3 红外吸收光谱仪	221
10.3.1 红外吸收光谱仪的类型	221
10.3.2 红外光谱仪主要部件	222
10.4 红外吸收光谱法的应用	224
10.4.1 试样的制备	224
10.4.2 定性分析	225
10.4.3 定量分析	228
思考题与习题	229
第 11 章 分子发光分析法	231
11.1 概述	231
11.2 荧光和磷光分析法	231

11.2.1	荧光和磷光的产生过程	231
11.2.2	激发光谱和发射光谱	234
11.2.3	影响荧光和磷光的因素	235
11.2.4	荧光和磷光分析仪器	239
11.2.5	荧光、磷光分析方法及其应用	240
11.3	化学发光分析法	242
11.3.1	概述	242
11.3.2	化学发光分析的基本原理	242
11.3.3	化学发光的测量仪器	243
11.3.4	化学发光反应及应用	244
	思考题与习题	245
<b>第 12 章</b>	<b>原子光谱分析法</b>	<b>246</b>
12.1	概述	246
12.1.1	发展简史	246
12.1.2	分析特点	246
12.2	原子光谱分析法的理论基础	247
12.2.1	原子光谱的产生	247
12.2.2	原子能级图	247
12.2.3	谱线强度	248
12.2.4	谱线的自吸与自蚀	249
12.3	原子发射光谱分析法	249
12.3.1	原子发射光谱仪	249
12.3.2	分析方法	254
12.3.3	光谱背景的扣除	256
12.4	原子吸收光谱分析法	256
12.4.1	原子吸收光谱分析的理论基础	256
12.4.2	原子吸收分光光度计	259
12.4.3	干扰及其消除方法	264
12.4.4	原子吸收光谱分析法的实验技术	268
12.4.5	原子吸收的分析方法	269
12.4.6	分析方法的评价	269
	思考题与习题	270
<b>第 13 章</b>	<b>电化学分析法</b>	<b>272</b>
13.1	概述	272
13.1.1	电化学分析基本装置	272
13.1.2	电化学分析基本术语和概念	276
13.1.3	电化学分析方法分类	279
13.2	电位分析法	280
13.2.1	概述	280
13.2.2	指示电极分类	280

13.2.3	离子选择性电极的类型	283
13.2.4	电位分析方法	287
13.3	电解分析法和库仑分析法	290
13.3.1	电解分析法	290
13.3.2	库仑分析法	293
13.4	极谱法和伏安法	297
13.4.1	极谱法	297
13.4.2	循环伏安法	301
13.4.3	线性扫描伏安法	303
13.4.4	方波伏安法	303
13.4.5	微分脉冲伏安法	304
13.4.6	溶出伏安法	304
13.5	电化学分析新方法	305
13.5.1	化学修饰电极	305
13.5.2	生物电化学传感器	306
13.5.3	微纳米电化学分析	307
13.5.4	联用技术	307
	思考题与习题	308
第 14 章	色谱分析法	310
14.1	概述	310
14.1.1	色谱法的产生与发展	310
14.1.2	色谱分析方法分类	310
14.1.3	色谱分离的过程	311
14.2	色谱基本概念与基础理论	313
14.2.1	色谱图及相关术语	313
14.2.2	色谱基础理论	316
14.2.3	分离方程与优化色谱分离条件的因素	320
14.2.4	色谱法定性、定量分析	322
14.3	气相色谱法	324
14.3.1	气相色谱仪	325
14.3.2	气相色谱固定相	329
14.4	高效液相色谱法	331
14.4.1	高效液相色谱法的特点	331
14.4.2	高效液相色谱仪	332
14.4.3	高效液相色谱的分类及应用	336
14.5	毛细管电泳法	340
14.5.1	毛细管电泳仪基本结构	341
14.5.2	毛细管电泳基本理论	343
14.5.3	毛细管电泳分离原理	345
14.5.4	毛细管电泳分离模式及其应用	345

思考题与习题	347
<b>第 15 章 核磁共振波谱法</b>	<b>350</b>
15.1 核磁共振基本原理	350
15.1.1 原子核的自旋运动与磁矩	350
15.1.2 核磁矩的空间量子化和核磁共振的条件	351
15.1.3 核自旋能级分布和弛豫过程	353
15.2 核磁共振波谱仪	354
15.2.1 连续波核磁共振波谱仪	354
15.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	355
15.3 化学位移	357
15.3.1 化学位移的定义	357
15.3.2 影响化学位移的因素	358
15.3.3 化学位移与结构的关系	360
15.4 自旋偶合与自旋系统	361
15.4.1 自旋偶合和自旋分裂	361
15.4.2 偶合常数	362
15.4.3 自旋系统	363
15.5 核磁共振碳谱	364
15.5.1 核磁共振碳谱的特点	365
15.5.2 $^{13}\text{C}$ NMR 的去偶技术及 NOE 增强	365
15.6 一维核磁共振谱图解析	366
15.6.1 一维核磁共振氢谱	366
15.6.2 一维核磁共振碳谱	369
15.7 核磁共振技术的应用	370
思考题与习题	372
<b>第 16 章 质谱法</b>	<b>374</b>
16.1 概述	374
16.1.1 基本原理	374
16.1.2 质谱仪的组成	374
16.1.3 质谱仪的性能指标和应用	380
16.2 质谱中的离子类型和质谱裂解	381
16.2.1 质谱中的离子类型	381
16.2.2 质谱裂解规律	383
16.3 各类有机化合物的质谱	390
16.3.1 烃	390
16.3.2 羟基化合物	393
16.3.3 卤化物	394
16.3.4 醚	395
16.3.5 醛、酮	396
16.3.6 羧酸	397

16.3.7 羧酸酯	398
16.3.8 胺	399
16.3.9 酰胺	400
16.3.10 腈	401
16.3.11 硝基化合物	402
16.4 质谱的解析	402
16.4.1 分子离子峰的识别和相对分子质量的测定	402
16.4.2 分子式的确定	404
16.4.3 质谱解析的程序	405
16.4.4 质谱解析实例	407
16.5 质谱联用技术	410
16.5.1 串联质谱	410
16.5.2 气相色谱-质谱联用分析技术	411
思考题与习题	413
<b>第 17 章 其他仪器分析方法简介</b>	<b>415</b>
17.1 热分析法	415
17.1.1 概述	415
17.1.2 热重法	415
17.1.3 差热分析法	418
17.1.4 差示扫描量热法	420
17.2 电子能谱法	422
17.2.1 概述	422
17.2.2 X 射线光电子能谱法的原理及应用	422
17.2.3 X 射线光电子能谱仪	423
17.3 拉曼光谱法	424
17.3.1 概述	424
17.3.2 拉曼光谱仪	425
17.3.3 拉曼光谱法与红外光谱法的比较	426
17.3.4 拉曼光谱法的应用	427
思考题与习题	428
参考文献	429
附录	432