

卫生部规划教材
全国高等医药院校教材

供药学类专业用

分析化学

第四版

上册

孙毓庆 主编

人民卫生出版社



全国高等医药院校教材

供药学类专业用

分 析 化 学

第 四 版

上 册

(化学定量分析)

孙毓庆 主编

编者 (以姓氏笔画为序)

孙毓庆 (沈阳药科大学)

李发美 (沈阳药科大学)

李章万 (华西医科大学)

吴玉田 (第二军医大学)

郑斯成 (北京医科大学)

郁韵秋 (上海医科大学)

胡育筑 (中国药科大学)

本书编写组
本书分为定性分析、定量分析、仪器分析、应用分析四大类。

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 上册/孙毓庆主编.-4版.-北京:人民卫生出版社,1999
ISBN 7-117-03281-2

I. 分… II. 孙… III. 分析(化学)-分析方法 IV. 0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 33657 号

分 析 化 学
第 四 版
上 册
(化学定量分析)

主 编: 孙毓庆

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 67616688)

地 址: (100078) 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

印 刷: 三河市潮河印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.5

字 数: 282 千字

版 次: 1986 年 11 月第 1 版 2000 年 7 月第 4 版第 15 次印刷

印 数: 101 811—105 810

标准书号: ISBN 7-117-03281-2/R·3282

定 价: 12.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等医药院校药学专业 第四轮规划教材修订说明

为适应我国高等药学教育的改革和发展,在总结前三轮药学专业教材编写经验的基础上,卫生部教材办公室于1996年9月决定进行第四轮教材修订,根据药学专业的培养目标,确定了第四轮教材品种和修订的指导思想,药学本科教育的培养对象是从事一般药物制剂、鉴定及临床合理用药等工作的药师,教材修订应紧紧围绕培养目标,突出各学科的基本理论、基本知识,同时又反映学科的新进展。该套教材可供药学及相关专业选用。全套教材共22种,均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材目录如下:

- | | | | | | |
|------------------|-----|----|-----------------|-----|----|
| 1. 高等数学(第三版) | 毛宗秀 | 主编 | 11. 药理学(第四版) | 李 端 | 主编 |
| 2. 医药数理统计方法(第三版) | | | 12. 药物分析(第四版) | 刘文英 | 主编 |
| | 刘定远 | 主编 | 13. 药用植物学(第三版) | 郑汉臣 | 主编 |
| 3. 物理学(第三版) | 王鸿儒 | 主编 | 14. 生药学(第三版) | 郑俊华 | 主编 |
| 4. 物理化学(第四版) | 侯新朴 | 主编 | 15. 药物化学(第四版) | 郑 虎 | 主编 |
| 5. 无机化学(第三版) | 许善锦 | 主编 | 16. 药剂学(第四版) | 毕殿洲 | 主编 |
| 6. 分析化学(第四版) | 孙毓庆 | 主编 | 17. 天然药物化学(第三版) | 姚新生 | 主编 |
| 7. 有机化学(第四版) | 倪沛洲 | 主编 | 18. 中医学基础(第四版) | 李向中 | 主编 |
| 8. 人体解剖生理学(第四版) | | | 19. 药事管理学(第二版) | 吴 蓬 | 主编 |
| | 龚茜玲 | 主编 | 20. 生物药剂学与药代动力学 | | |
| 9. 微生物学与免疫学(第四版) | | | | 梁文权 | 主编 |
| | 李明远 | 主编 | 21. 分子生物学基础 | 史济平 | 主编 |
| 10. 生物化学(第四版) | 吴梧桐 | 主编 | 22. 药英语(第二版) | 胡廷熹 | 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版。

卫生部教材办公室

全国药学专业教材第二届评审委员会

主任委员:彭 司 勋

副主任委员:郑 虎

委员(以姓氏笔画为序)

王 夔 安登魁 李万亥 邹立家

郑俊华 胡昌奇 姚新生 梁文权

秘 书:翁玲玲 冉 兰

第四版《分析化学》编写说明

本书第三版自1992年出版以来,通过多次重印及6年的教学实践,已取得了预期的效果。由于医药科学的发展和教学改革的需要,以国家教委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》、卫生部教材办公室下发的《关于修订药学专业第四轮教材的几点意见》等文件及1997年6月全国高等医药院校药学专业教材评审委员会第二届第三次会议暨第四轮规划教材主编人会议精神为依据,并采纳了使用本教材近30所医药院校同行的建议与意见,对第三版教材进行了修订。

在修订中,认真贯彻“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)和“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性);减轻学生负担过重和把教材分为“掌握、熟悉与了解”三个层次等原则,并汲取了第三版教材的精华,删繁就简、削枝强干、订正错误,按180学时修编(第三版按210学时编写,第四版比第三版约删减18万字)。

在第四版教材中,主要做了如下变动:删去第三版中的定量分析操作一般步骤及流动注射分析法两章。定量分析操作一般步骤的内容将移至与本教材配套的《分析化学实验》中;流动注射分析法虽是很有发展前途的分析方法,但使用本教材的多数学校不讲此内容,故删去。近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷,考虑本教材是跨世纪教材并遵循向生命科学适当倾斜的原则,在篇幅允许的范围内适当增加了一些新内容,如生命科学研究的有力手段——毛细管电泳法等。计算分光光度法的篇幅,也比第三版有所扩充。

修订后,全书共21章,上篇为化学定量分析法,下篇为仪器分析法。考虑使用上的方便,仍分上、下两册。上册9章,含绪论、误差和分析数据处理及化学定量分析;下册12章,为仪器分析部分。

第四版教材由孙毓庆(主编)、李发美、李章万、吴玉田、郑斯成、郁韵秋及胡育筑等同志共同编写。黄跃生与邸欣同志先后任编写组秘书,并参加了第13章的编写工作。在编写中得到原编写组同志的帮助,并得到中国药科大学、第二军医大学刘荔荔、沈阳药科大学王东援、班允东、孙国祥;天津医科大学王安等诸多同志的大力支持,一并致谢。

书中的错误与不当之处,恳请读者批评指正。

1998年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析化学方法的分类	1
(一) 结构分析、定性分析与定量分析	2
(二) 无机分析与有机分析	2
(三) 化学分析与仪器分析	2
(四) 常量、半微量、微量与超微量分析	3
(五) 例行分析与仲裁分析	3
第三节 分析化学的发展与趋势	3
第四节 分析化学文献	5
一、参考书	5
(一) 分析化学理论书籍	5
(二) 手册	6
(三) 丛书	6
二、杂志	7
第二章 误差和分析数据处理	9
第一节 概述	9
第二节 测量误差	9
一、绝对误差和相对误差	9
(一) 绝对误差	9
(二) 相对误差	9
(三) 真值与标准参考物质	10
二、系统误差和偶然误差	10
(一) 系统误差	10
(二) 偶然误差	11
三、准确度和精密度	11
(一) 准确度与误差	11
(二) 精密度与偏差	12
(三) 准确度与精密度的关系	13
四、误差的传递	14
(一) 系统误差的传递	14
(二) 偶然误差的传递	15
五、提高分析准确度的方法	16
第三节 有效数字及运算法则	17
一、有效数字	17
二、运算法则	18

三、数字修约规则	18
第四节 有限量实验数据的统计处理	19
一、 t 分布	19
二、平均值的精密度和置信区间	21
(一) 平均值的精密度	21
(二) 平均值的置信区间	21
三、显著性检验	23
(一) t 检验	23
(二) F 检验	25
(三) 使用显著性检验的几点注意事项	26
四、可疑数据的取舍	27
(一) 舍弃商法 (Q 检验法)	27
(二) G 检验法 (Grubbs 检验法)	28
五、相关与回归简介	29
思考题	30
习题	30
参考资料	32

化 学 定 量 分 析

第三章 滴定分析法概论	33
第一节 概述	33
(一) 滴定分析法	33
(二) 滴定方式	33
第二节 标准溶液	34
(一) 标准溶液与基准物质	34
(二) 标准溶液浓度的表示方法	34
第三节 滴定分析的计算	36
(一) 滴定分析计算的依据	36
(二) 滴定分析计算实例	37
第四节 滴定分析中的化学平衡	38
(一) 分布系数和副反应系数	39
(二) 电荷平衡和质量平衡	39
(三) 化学平衡的系统处理方法	40
思考题	41
习题	41
参考资料	41
第四章 酸碱滴定法	43
第一节 概述	43
第二节 水溶液中的酸碱平衡	43
一、质子论的酸碱概念	43

(一) 酸碱的定义	43
(二) 酸碱反应的实质	43
(三) 溶剂的质子自递反应	44
(四) 酸碱的强度	44
二、溶液中酸碱组分的分布	45
(一) 酸的浓度和酸度	45
(二) 酸碱的分布系数	45
(三) 酸度对酸碱型体分布的影响	46
三、酸碱溶液的 pH 计算	48
(一) 质子条件式	48
(二) 一元酸碱溶液的 pH 计算	48
(三) 多元酸碱溶液的 pH 计算	49
(四) 两性物质溶液的 pH 计算	50
(五) 缓冲溶液的 pH 计算	51
第三节 酸碱指示剂	51
(一) 指示剂的变色原理	51
(二) 指示剂的变色范围	52
(三) 影响指示剂变色范围的因素	54
(四) 混合指示剂	55
第四节 酸碱滴定法的基本原理	56
(一) 强酸(强碱)的滴定	56
(二) 一元弱酸(碱)的滴定	58
(三) 多元酸(碱)的滴定	63
第五节 滴定终点误差	65
(一) 强酸(碱)的滴定终点误差	65
(二) 弱酸(碱)的滴定终点误差	66
第六节 应用与示例	67
一、酸碱标准溶液的配制与标定	67
(一) 酸标准溶液	67
(二) 碱标准溶液	67
二、应用与示例	67
(一) 直接滴定法	67
(二) 间接滴定法	68
思考题	69
习题	70
参考资料	72
第五章 非水滴定法	73
第一节 概述	73
第二节 基本原理	73
一、溶剂的分类	73
(一) 质子溶剂	73
(二) 无质子溶剂	73

二、溶剂的性质	74
(一) 溶剂的离解性	74
(二) 溶剂的酸碱性	75
(三) 介电常数	76
(四) 均化效应和区分效应	77
三、溶剂中的酸碱反应	78
(一) 质子溶剂中的酸碱反应	78
(二) 无质子溶剂中的酸碱反应	79
四、溶剂的选择	80
第三节 碱的滴定	81
(一) 溶剂	81
(二) 标准溶液与基准物质	81
(三) 指示剂	82
(四) 应用与示例	83
第四节 酸的滴定	85
(一) 溶剂	85
(二) 标准溶液与基准物质	85
(三) 指示剂	85
(四) 应用与示例	86
思考题	88
习题	89
参考资料	90
第六章 配位滴定法	91
第一节 概述	91
第二节 基本原理	92
一、配位平衡	92
(一) 稳定常数与累积稳定常数	92
(二) 副反应系数	93
(三) 条件稳定常数	96
二、配位滴定曲线	97
(一) 滴定曲线的计算	97
(二) 化学计量点 pM' 值的计算	98
三、金属指示剂	99
(一) 金属指示剂的作用原理	99
(二) 金属指示剂颜色转变点 pM_t 的计算	100
(三) 常用金属指示剂	101
四、滴定终点误差	101
第三节 滴定条件的选择	102
一、酸度的选择	102
二、掩蔽剂的选择	104
第四节 标准溶液	105
一、标准溶液和指示剂的配制	105

二、标准溶液的标定	106
第五节 滴定方法与示例	107
一、滴定方法	107
二、应用与示例	109
思考题	109
习题	109
参考资料	110
第七章 氧化还原滴定法	111
第一节 概述	111
第二节 氧化还原反应	111
一、条件电位	111
二、影响条件电位的因素	113
(一) 盐效应	113
(二) 生成沉淀	113
(三) 生成配合物	114
(四) 酸效应	115
三、氧化还原反应进行的程度	116
四、氧化还原反应的速度	118
第三节 氧化还原滴定	118
一、滴定曲线	118
二、指示剂	121
(一) 自身指示剂	121
(二) 特殊指示剂	122
(三) 氧化还原指示剂	122
三、滴定前的预处理	123
第四节 碘量法	124
一、概述	124
二、标准溶液	125
(一) 碘标准溶液	125
(二) 硫代硫酸钠标准溶液	125
三、指示剂	125
四、标定	126
(一) 碘标准溶液 (0.05mol/L) 的标定	126
(二) 硫代硫酸钠标准溶液 (0.1mol/L) 的标定	126
五、应用与示例	126
(一) 直接碘量法	126
(二) 剩余碘量法	127
(三) 置换碘量法	128
(四) 水的测定——Karl Fischer 法	128
第五节 高锰酸钾法	129
一、概述	129
二、标准溶液	129

三、指示剂	129
四、标定	129
五、应用与示例	130
(一) 过氧化氢的测定	130
(二) 硫酸亚铁的测定	130
第六节 其他氧化还原滴定法	131
一、溴酸钾法及溴量法	131
二、铈量法	132
三、高碘酸钾法	132
四、亚硝酸钠法	134
五、重铬酸钾法	135
思考题	135
习题	136
参考资料	137
第八章 沉淀滴定法	138
第一节 概述	138
第二节 银量法	138
一、基本原理	138
(一) 滴定曲线	138
(二) 分步滴定	140
二、指示终点的方法	140
(一) 铬酸钾指示剂法	140
(二) 铁铵矾指示剂法	141
(三) 吸附指示剂法	142
三、标准溶液与基准物质	144
第三节 应用与示例	144
一、无机卤化物和有机氢卤酸盐的测定	144
二、有机卤化物的测定	145
思考题	146
习题	146
参考资料	147
第九章 重量分析法	148
第一节 概述	148
第二节 挥发法	148
一、直接法	148
二、间接法	148
三、应用与示例	150
第三节 液-液萃取法	150
一、基本原理	150
(一) 萃取分离的本质	150
(二) 分配定律	150

(三) 分配比	151
(四) 萃取效率	151
(五) 分离因子与分离系数	152
二、萃取类型	153
(一) 有机化合物	153
(二) 离子缔合物	153
(三) 金属配位化合物	154
第四节 沉淀法	155
一、沉淀形态与沉淀的形成	155
(一) 沉淀的形态	155
(二) 沉淀的形成	156
二、沉淀完全的程度与影响因素	157
(一) 溶度积与溶解度	157
(二) 影响沉淀溶解度的因素	158
三、沉淀的纯净	162
(一) 共沉淀	162
(二) 后沉淀	162
四、沉淀的条件	163
(一) 晶形沉淀的沉淀条件	163
(二) 无定形沉淀的沉淀条件	163
(三) 均匀沉淀	163
(四) 利用有机沉淀剂	164
五、沉淀的过滤、灼烧与干燥	164
六、称量形式与结果计算	165
七、沉淀法示例——氯化银沉淀重量法测定氯化物含量	166
思考题	166
习题	166
参考资料	167
附录一 中华人民共和国法定计量单位	168
附录二 国际制 (SI) 单位与 cgs 单位换算及常用物理化学常数	170
附录三 酸、碱在水中的电离常数	171
附录四 难溶化合物的溶度积 (K_{sp})	174
附录五 配位滴定有关常数	175
附录六 标准电极电位表 (25℃)	179
附录七 标准缓冲溶液于 0~95℃ 的 pH 值	185
附录八 常用式量表	185
附录九 国际原子量表 (1995)	187

第一章 绪 论

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一门科学, 是化学的一个重要分支。它的任务主要有三方面: 鉴定物质的化学组成 (或成分)、测定各组分的相对含量及确定物质的化学结构。它们分属于定性分析 (qualitative analysis)、定量分析 (quantitative analysis) 及结构分析的内容。

分析化学不仅对于化学本身的发展起着重大作用, 而且对国民经济、科学研究、医药卫生、学校教育等方面都起着重要的作用。

国民经济 在资源勘探, 油田、煤矿、钢铁基地选定中的矿石分析; 工业生产中的原料、中间体、成品分析; 在农业生产中的土壤、肥料、粮食、农药分析; 以及原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析等, 都要应用分析化学。分析化学是工业生产的“眼睛”。有关生产过程的控制和管理、生产技术的改进与革新, 都常常要依靠分析结果进行工作。

科学研究 在化学学科中, 许多定理、理论都是用分析化学的方法确证的。在其它许多自然科学的研究中, 分析化学也起着重要的作用。各有关科学和技术的发展, 又给解决分析上的问题提供了有利条件, 促进了分析化学的发展。

医药卫生与环境保护 在医药卫生事业中, 如药品鉴定、新药研制、体内药物分析、病因调查、临床检验; 环境保护的环境分析与三废处理等, 无不应用分析化学的理论、知识与技术。

学校教育 在高等学校中, 学习分析化学的目的, 不仅在于掌握各种不同物质的分析鉴定方法的理论和技术, 而且还在于学到科学研究的方法。因为分析化学能够培养学生观察判断问题的能力和精密地进行科学实验的技能。在药学教育中, 各门化学课和专业课都要应用分析化学的理论和方法, 来解决该门学科中的某些问题。例如, 药物化学中的原料、中间体及成品分析, 理化性质与化学结构关系的探索; 药物分析中的方法选择及药品质量标准的制定; 药剂学中制剂的稳定性及生物利用度的测定; 天然药物化学中天然药物有效成分的分离、定性鉴别及化学结构测定; 药理学中药物分子的理化性质与药理作用、药效的关系及药物代谢动力学研究等, 无不与分析化学有着密切的关系。

由上述介绍可见, 分析化学对国民经济各个部门、各有关学科, 都有着重要的作用。对科学研究、医药卫生和药学教育, 也同样有着重要的作用。

第二节 分析化学方法的分类

按照不同的分类方法, 可将分析化学方法归属于不同的类别。按分析任务 (或目的) 分类, 分为定性分析、定量分析与结构分析; 按照分析对象分类, 分为无机分析和有机分析; 按照分析方法的原理分类, 分为化学分析和仪器分析; 按照试样用量分类, 分

为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析等。各类方法，简要说明如下：

(一) 结构分析、定性分析与定量分析

结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构；定性分析的任务是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成；测定试样中某组分的含量，则是定量分析的任务。

在试样的成分已知时，可以直接进行定量分析。否则，需先进行定性分析，而后进行定量分析。对于新发现的化合物，需首先进行结构分析，以确定分子结构。

(二) 无机分析与有机分析

无机分析的对象是无机物，由于组成无机物的元素多种多样，因此在无机分析中要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成，以及各组分的相对含量。这些内容分属于无机定性及无机定量分析。

有机分析的对象是有机物，虽然组成有机物的元素并不多（碳、氢、氧、氮、硫等），但化学结构却很复杂，不仅需要鉴定组成元素，更重要的是进行官能团分析及结构分析。同理，也可分为有机定性分析与定量分析。

(三) 化学分析与仪器分析

1. 化学分析 化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。被分析的物质称为试样（或样品），与试样起反应的物质称为试剂。试剂与试样所发生的化学变化称为分析化学反应。根据定性分析反应的现象和特征鉴定物质的化学组成；根据定量分析反应中试样和试剂的用量，测定物质组成中各组分的相对含量。前者属于化学定性分析，后者为化学定量分析。化学定量分析又分为重量分析与滴定分析（或容量分析）。

例如，某定量分析化学反应为：



C 为被测组分，R 为试剂，可根据生成物 C_mR_n 的量 W ，或与组分 C 反应所需的试剂 R 的量 V ，求出组分 C 的量 X 。如果用称量方法求得生成物 C_mR_n 的重量，这种方法称为重量分析；如果从与组分反应的试剂 R 的浓度和体积求得组分 C 的含量，这种方法称为滴定分析或容量分析。重量分析和滴定分析是化学定量分析法的两个组成部分，由于这两种方法最早用于定量分析，故称这些方法为经典分析方法。化学分析法所用仪器简单，结果准确，因而应用范围广泛。但也有一定的局限性，例如对于试样中痕量或微量杂质的定性或定量分析往往不够灵敏，常常不能满足快速分析的要求，而需用仪器分析方法来解决。

2. 仪器分析 根据被测物质的某种物理性质（如相对密度、相变温度、折射率、旋光度、及光谱特征等）与组分的关系，不经化学反应直接进行定性或定量分析的方法，叫做物理分析（physical analysis），如光谱分析等。根据被测物质在化学变化中的某种物理性质与组分之间的关系，进行定性或定量分析的方法叫做物理化学分析（physico-chemical analysis），如电位分析法等。由于进行物理和物理化学分析时，大都需要精密仪器，故这类分析方法又称为仪器分析法（instrumental analysis）。仪器分析是灵敏、快速、准确的分析方法，发展很快，应用很广。仪器分析法主要包括电化学分析、光学分析、质谱分析、色谱分析、放射化学分析及流动注射分析等。简要介绍如下：

电化学分析 按电化学原理可分为电导分析、电位分析及电解分析三类方法。

光学分析 可分为一般光学分析（折光与旋光分析等）及光谱分析两大类方法。按能级跃方向，光谱分析又可分为吸收光谱法（紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、核磁共振波谱法等）及发射光谱法（原子发射光谱及荧光分光光度法等）。

色谱分析 按流动相的分子聚集状态可分为液相色谱与气相色谱两大类方法。按分离原理又可分为吸附、分配、空间排斥、离子交换色谱及亲合色谱法等。

各种分析方法分类的进一步说明，详见各类方法的概论章。

（四）常量、半微量、微量与超微量分析

根据试样用量的多少，分析方法可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各种方法所需试样量列于表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的取样量^①

方 法	试样重量	试液体积
常量分析	>0.1g	>10ml
半微量分析	0.1~0.01g	10~1ml
微量分析	10~0.1mg	1~0.01ml
超微量分析	<0.1mg	<0.01ml

①武汉大学主编：分析化学，第二版，北京：高等教育出版社，1982.3

在无机定性分析中，多采用半微量分析方法；在化学定量分析中，一般采用常量分析方法。进行微量分析及超微量分析时，多需采用仪器分析方法。

还需指出，根据试样被测组分的百分含量，可粗略地分为常量组分（>1%）、微量组分（0.01~1%）及痕量组分（<0.01%）。这些组分的分析又分别称为常量组分分析、微量组分分析及痕量（组分）分析。这种分类法与按取样量分类法角度不同，两种概念不要混淆。还需说明，采用哪种取样量的分析方法，应考虑组分的含量，但两者并不存在直接对应关系。例如常量组分分析可用常量分析方法，也可用半微量或微量分析方法，主要取决于取样量。

痕量组分的含量还常用 ppm (parts per million; $10^{-6}W/W$ 或 V/V ，百万分率)、ppb (parts per billion; $10^{-9}W/W$ 或 V/V ；十亿分率) 及 ppt (parts per trillion; $10^{-12}W/W$ 或 V/V ；万亿分率) 表示。它们是百分含量的一种表示方法，与重量单位 μg ($10^{-6}g$)、 ng ($10^{-9}g$) 及 pg ($10^{-12}g$) 不同，必须注意。

（五）例行分析与仲裁分析

例行分析是指一般化验室在日常生产或工作中的分析，又称为常规分析。例如，药厂化验室的日常分析工作。仲裁分析是指不同单位对某一产品的分析结果有争议时，要求某仲裁单位（如一定级别的药检所、法定检验单位等）用法定方法，进行准确分析，以仲裁原分析结果是否正确。

第三节 分析化学的发展与趋势

分析化学是一门古老的科学，它的起源可以追溯到古代炼金术。当时依靠人们的感官与双手进行分析与判断。至 16 世纪出现了第一个使用天平的试金实验室，才使分析化学开始赋有科学的内涵。到 19 世纪末，虽然分析化学由鉴定物质组成的化学定性手段与

定量技术所组成, 但还只能算是一门技术。

20 世纪以来, 由于现代科学技术的发展, 相邻学科间的相互渗透, 使分析化学的发展经历了三次巨大变革^①。

第一次变革在本世纪初, 由于物理化学溶液理论的发展, 为分析化学提供了理论基础, 建立了溶液四大平衡理论, 才使分析化学由一门技术发展成为一门科学。

第二次变革在第二次世界大战前后, 物理学与电子学的发展, 促进了分析化学中物理方法的发展。一些简便、快速的仪器分析方法, 取代了烦琐费事的经典分析方法。分析化学从以化学分析为主的经典分析化学, 发展到以仪器分析为主的现代分析化学。

第三次变革是由 70 年代末至今。由于生产和现代科学技术的发展, 对分析化学的要求不再限于一般的“有什么?”和“有多少?”的范围, 而是要求能提供物质更多的、更全面的信息。从常量到微量及微粒分析; 从组成到形态分析; 从总体到微区分析; 从宏观组分到微观结构分析; 从整体到表面及逐层分析; 从静态到快速反应追踪分析; 从破坏试样到无损分析; 从离线到在线分析等等。总之, 分析化学吸收了当代科学技术的最新成就, 利用物质一切可以利用的性质, 建立分析化学的新方法与新技术。

高鸿^②认为, 当前分析化学有六个活跃的领域(热点): 生物分析与生命科学、光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱及联用技术等。这些领域都有了长足的进展, 成为分析化学的前沿或最重要组成部分。本书作者认为 70 年代中期兴起的流动注射分析法(flow injection analysis; FIA), 应算为分析化学的第七个热点。

流动注射分析法开辟了利用非平衡化学反应进行定量分析的成功途径。并能将各种化学分析方法实现仪器化、程序化及微型化, 大大提高了分析速度, 并能获得大量的分析信息。流动注射分析法不仅是一种分析方法, 而且是样品的处理方法, 能将样品的各种处理方法、步骤(化学反应、萃取、过滤等)实现程序化、自动化, 使复杂的样品处理过程变得简捷、易行。最近开展的热门课题“芯片实验室(lab on chip)”^{③④}研究, 是将 FIA 的流路系统、检测元件及各步操作等, 刻划、组装到一块芯片上, 实现超微型化与集成化。预计它的成功将改变样品处理、分析化学甚至某些化学合成反应的现状。90 年代兴起的顺序注射分析法(sequential injection analysis; SIA)^⑤是 FIA 新发展起来的一个分支。SIA 用注射泵代替了 FIA 所使用的蠕动泵, 流路耐有机溶剂, 操作步骤由计算机编程控制。SIA 是药物分析与生命科学有广阔发展前景的分析方法^{⑥⑦}。

在所有这些活跃领域中, 都是以提高分析方法或仪器的灵敏度、准确度、选择性、自动化或智能化为目标。在第三次变革中, 特别值得指出的是计算机技术、化学计量学、激光技术及联用技术等, 对分析化学的发展起了巨大的推动作用。

计算机广泛用于分析仪器, 已成为分析仪器的重要组成部分, 不仅为实现仪器的自动化提供了条件, 而且为向智能化发展提供了基础。具有专家系统的智能色谱仪及具有光谱解析功能的智能光谱仪商品已经问世。使实验条件的优化及分析数据的处理或分析

① Laitinen H A. Anal Chem, 1980, 52 (6) : 605A

② 国家教委科技化学学科组. 分析化学前沿与教育讨论会报告集. 北京: 北京大学, 1990. 1~16

③ Boyce N. Clinical Lab News. 1996, 22 (12) : 21

④ Carig C. Bioworld Today. 1996, 7 : 176

⑤ Ruzicka J and Marshall D. Anal Chim Acta. 1990, 237 : 329

⑥ Christian G D. J Pharm Biomed Anal. 1992, 10 : 769

⑦ 高鸿主编. 分析化学前沿. 北京: 科学出版社, 1991

结果的解析速度,大为提高、正确率增加。

化学计量学(chemometrics)是一门新兴的科学,按1981年国际化学计量学会的最初定义:“化学计量学是一门化学分支,它应用数学来选择最优的测量程序和实验方法,并通过解析化学数据而获得最大限度的信息。在分析化学领域里,化学计量学是用数学和统计方法、最佳方式获得关于物质系统的有关信息”^①。随着人们广泛深入的探讨,它的研究内容不断充实与扩大。目前它的研究内容包括:分析信息理论、采样理论、分析试验设计、误差理论、分析仪器讯号的变换与解析、化学数据库与专家系统等内容。从其研究内容,可见化学计量学对分析化学发展的重要性,以及计算机对分析仪器发展的贡献,也应并入化学计量学的范畴。

由于激光具有高单色性、高强度和高方向性等特点,建立了许多激光光谱技术,如激光拉曼光谱、激光光声光谱及激光质谱等。这些方法不仅极大地提高了检测灵敏度及选择性,而且使单原子与单分子的检测得以实现。

联用技术是指两种分析技术联用,取长补短,互相补充,解决复杂成分样品的分析问题。目前常见的有:色谱-光谱联用、色谱-质谱联用及色谱-色谱联用(二维色谱)。以色谱-光谱(质谱)联用为例,色谱作为分离手段,光谱(质谱)充当鉴定工具,各用其长,是当今复杂混合物各组分定性、定量分析的最有力方法。

现代分析化学已经突破了纯化学领域,它将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学。著名分析化学家Kowalski^②认为“分析化学已由单纯提供数据,上升到从分析数据中获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者”。

综上所述,分析化学在飞速发展,正在进入一个崭新的境界。

第四节 分析化学文献

一个分析化学工作者,欲跟上分析化学中某一领域的发展形势,必须养成按期阅读文献及浏览期刊的习惯,并且能就某一问题查阅文献与专著。

一、参 考 书

(一) 分析化学理论书籍

1. 武汉大学主编. 分析化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 是综合性大学现用分析化学教材之一。
2. 华中师范大学等. 分析化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1989.
3. 薛华等. 分析化学. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 1994.
4. 于如嘏主编. 分析化学. 第2版(上、下册). 北京: 人民卫生出版社, 1986.
5. 董维宪. 化学分析法基础(上、下册). 北京: 人民教育出版社, 1982.
6. Harris D C. Quantitative Chemical Analysis. 4th ed, New York: Freeman and Company, 1995. 是目前美国许多大学和分析化学教材和参考书。
7. Christian G D. Analytical Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons,

① 赵新那. 数学方法在分析化学中的应用. 中南工业大学出版社, 1987. 222

② Kowalski BR. Trends in Anal Chem. 1981, 71: 1