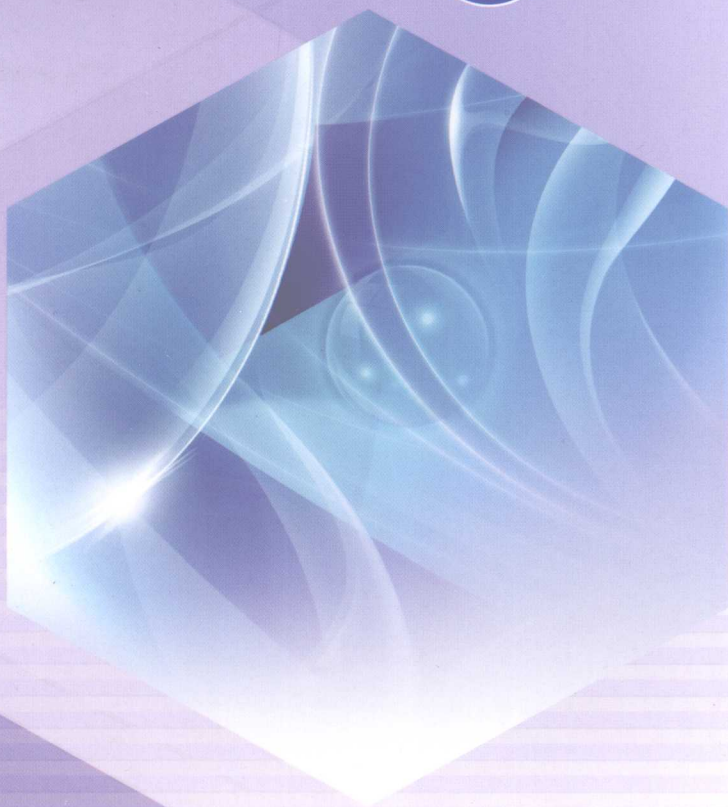




全国高职高专教育“十一五”规划教材



分析化学

(第三版)

■ 高职高专化学教材编写组 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

全国高职高专教育“十一五”规划教材

分析化学

(第三版)

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

内容提要

本书是全国高职高专教育“十一五”规划教材,是在第二版的基础上结合分析化学学科的发展及教学需求和生产实际修订而成的。本书保留了原书各章的主体框架,进行了适当的增删,强化了仪器分析内容。每章都安排了“知识目标”、“能力目标”、“相关链接”、“实例分析”、“课堂活动”、“本章小结”和“同步测试”等内容,书后附有测试题的参考答案,便教易学。

与本书相关的数字化教学资源有教师授课用电子教案、试题库系统等。

本书适用于各类应用性、技能型的化工、轻工、材料、冶金、环保等专业的分析化学课程教学,也可供相关工程、科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 高职高专化学教材编写组编. —3 版.

—北京:高等教育出版社,2008.6

ISBN 978-7-04-024015-3

I. 分… II. 高… III. 分析化学—高等学校:技术学校—教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 070900 号

策划编辑	周先海	责任编辑	董淑静	封面设计	王凌波	责任绘图	尹文军
版式设计	范晓红	责任校对	刘莉	责任印制	陈伟光		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 中青印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 19
字 数 450 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1993 年 8 月第 1 版
2008 年 6 月第 3 版
印 次 2008 年 6 月第 1 次印刷
定 价 24.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 24015-00

第三版前言

进入 21 世纪以来,我国已逐渐成为工业品的生产制造大国。石油化工、生物工程、钢铁、有色金属冶炼等行业迅猛发展,价格不菲的 ICP-AES 光谱分析仪和光电直读光谱仪,已经是氯碱化工企业和钢铁企业比较普遍的实验室配置,但传统的化学分析方法仍然是主要的分析手段。企业视质量为生命,更加重视质量检验工作……高职高专相关专业开设的分析化学课程,其教学目标应该是为工业生产第一线培养更多不但掌握传统的化学分析方法的理论和分析技能,而且还学习了一些现代仪器分析的基本原理,具有一定仪器设备操作技能,注重理论知识的应用,实践动手能力强的专业人才。2006 年 12 月,在教育部高等学校高职高专化工技术类专业教学指导委员会的指导、组织下,高等教育出版社启动了《分析化学》(第三版)的修订工作,以适应不断发展的学科体系和专业改革、实际教学的要求。

修订后的第三版教材与第二版相比,主要有以下变动。

1. 第二版教材的主体框架予以保留,重量分析内容做了进一步的删减;分光光度计的光学系统等在《分析化学实验》中已讲解的内容也做了删减;加强仪器分析部分的内容,如发射光谱分析中加强了 ICP 光源,增加了光电直读光谱仪的内容,气相色谱法中增加介绍电子捕获检测器等,以满足食品质量、食品安全检测项目等的需要。

2. 编者接触到大量生产一线分析化验人员,了解了学生掌握和应用分析化学知识的实际困难,特在教材中引入了“学习目标”、“相关链接”、“实例分析”、“课堂活动”等新的教学形式,引导学生对知识的理解、思考,产生教学互动,达到更好的教学效果。每章的本章小结,理清知识的脉络,便于学生对前后知识的衔接。每章后的“同步测试”,内容紧扣基本知识,特别注意编写了一些紧密联系实际题目,例如吸光光度法绘制工作曲线时,各种试剂加入顺序、实验条件、测量条件选择等,引导学生使用阅读、剖析、比较的方法掌握知识;少量具有一定难度的分析题,能培养和提高学生综合应用理论知识分析和解决实际问题的能力。

3. 为了方便教师授课和学生课余学习,与本书相配套,同步研发了相关的数字化教学资源,如教师授课用电子教案、试题库系统等。

参加本次修订工作的有余协瑜(重庆科技学院、重庆嘉陵化学制品有限公司,修订第一、三、四章并统稿),牛桂玲(承德石油高等专科学校,修订第五、七章),李刚(重庆科技学院,修订第八、九、十、十一章),丁邦东(扬州工业职业技术学院,修订第二、六、十二章)。

恳切欢迎广大读者提出批评和建议,修订者对此表示诚挚的谢意!

修订者

2008 年 4 月

第二版说明

近些年来,随着高等工程专科教育事业的发展,教学改革工作取得了重要进展,确立了高等工程专科教育的目标是培养生产和工作第一线高等应用性人才;在教学工作中应该强调理论知识的应用和实践动手能力的培养;对于基础理论教学以应用为目的,以必需够用为度;教学重点应放在讲清概念、强化应用上。本书就是以上述的教学指导思想为原则,结合课程教学的基本要求与编者在教学改革实践中的体会而进行修订的。

由于分析化学的发展,传统的重量分析与沉淀滴定分析的应用范围逐渐被新的有机试剂或新的仪器分析方法(如离子选择性电极)等所取代,因此在本次修订中将沉淀滴定法和重量分析法内容予以淡化处理,删去非晶形沉淀的沉淀条件等内容,并将两章合并为一章。加之其他滴定分析章节的删减,全书化学分析内容的比重有所下降。

修订工作中,删去一些不必要的推导和叙述文字,突出了思路;增加分析方法的应用示例,使读者能更好地了解分析方法的实用性。此外在科学性、逻辑思维和文字表述等方面也给予较多的注意,有的整章重新改写,多数章节内容做了较大幅度的更动,以使读者能准确地掌握科学原理与清晰的思维脉络,有利于培养获取知识和运用知识的能力。

经过修订,全书习题中思考性质和计算方面的题目数量都分别增加四分之一以上,质量也有所提高,力求引导读者更多的思考,加深对基本概念的理解,掌握基本内容和加强计算能力的训练。

参加修订工作的有张济新(华东理工大学,修订第十一章)、陆为林(盐城工学院,修订第一、二、五、八、九、十章)和余协瑜(重庆工业高等专科学校,修订第三、四、六、七、十二章),全书由张济新统稿。

天津大学化学系肖新亮教授对修订初稿提出了审阅意见和宝贵建议,修订者据此作了修改和补充。北京联合大学化学工程学院周考文副教授按照1999年制定的“高职高专化学课程教学基本要求(初稿)”对全书审稿。特此致以衷心的感谢。

恳切欢迎读者就书中存在的不妥之处提出批评和建议,修订者对此表示诚挚的谢意。

修订者

1998年12月

第一版前言

为了进一步促进高等学校工程专科教育办出特色,提高教育质量,我们以国家教委 1991 年审订的高等学校工程专科分析化学课程的教学基本要求为依据,以高等学校工程专科的培养目标——应用性高级技术人才为准则,结合多年来从事工程专科教育的实际经验编写出这本“分析化学”教材。

分析化学是高等学校工程专科有关专业的基础课之一。为使学生能较好地掌握分析化学的基本原理、基本技能,培养学生分析问题和解决问题的能力,以及为学习后继课程乃至今后工作打下一定的基础,我们在编写过程中充分注意到精选理论内容,讲清基本概念,注意联系实际,突出生产应用。同时,考虑到高等学校工程专科的不同专业的不同要求,在化学分析法中增加了“沉淀滴定法和重量分析法”,在仪器分析法中介绍了“发射光谱分析法”、“气相色谱法”等,供选用。

本书由陈玄杰(主编,盐城工业专科学校)编写第五、六、七、十章,谢能咏(江汉大学)编写第二、三、八、十二章,陆为林(盐城工业专科学校)编写第一、四、九、十一、十三章。全书由陈玄杰统稿。

本书适用 80~100 学时范围(包括实验),其中分析化学实验学时不宜少于总学时的 60%。

本书初稿于 1991 年在上海纺织高等专科学校召开的审稿会上审稿,由张济新(华东理工大学)担任主审,参加审稿的还有司徒佑(上海轻工业高等专科学校)、徐嘉凉(上海石油高等专科学校)、方忠报、谢秀娟(上海纺织高等专科学校)、林友奎(宁波高等专科学校)、刘莲芬(上海化工高等专科学校)。审稿会上与会代表提出了许多宝贵意见和建议,对此我们一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中难免有缺点和错误,竭诚欢迎读者批评指正。

编 者

1993 年 10 月

目 录

第一章 概论	1	第二章 滴定分析法概述	21
第一节 分析化学概述	1	第一节 滴定反应的条件与滴定方式	21
一、分析化学的任务和作用	1	一、滴定反应的条件	21
二、分析化学的分类	2	二、滴定方式	22
三、分析化学的发展	2	第二节 基准物质和标准溶液	23
第二节 定量分析的误差	3	一、基准物质	23
一、误差的表征——准确度与精密度	4	二、标准溶液的配制	24
二、误差的表示	4	第三节 标准溶液浓度的表示方法	25
三、误差的分类及减免	5	一、物质的量及其单位——摩尔	25
第三节 定量分析结果的数据处理	7		
一、数据集中趋势的表示方法	8		
二、数据分散程度的表示方法	8		
三、置信度与平均值的置信区间	10		
四、可疑数据的取舍	12		
第四节 有效数字及其运算规则	14		
一、有效数字及位数	14		
二、数字修约规则	15		
三、有效数字的运算规则	15		
四、定量分析结果的表示方法	16		
本章小结	17		
同步测试	17		
第三章 酸碱滴定法	35		
第一节 酸碱平衡的理论基础	35		
一、酸碱质子理论	35		
二、酸碱解离平衡	37		
第二节 水溶液中酸碱组分不同型体的分布	39		
一、一元弱酸的分布	39		
二、二元弱酸的分布	40		
三、三元弱酸的分布	41		
第三节 酸碱溶液 pH 的计算	42		
一、质子条件	42		
二、酸碱溶液 pH 的计算	43		
第四节 缓冲溶液	45		
第五节 酸碱指示剂	47		
一、酸碱指示剂的作用原理	47		
二、指示剂的变色范围	48		
三、混合指示剂	49		
第六节 一元酸碱的滴定	50		
一、强碱滴定强酸	50		
二、强碱滴定弱酸	53		
三、强酸滴定弱碱	55		
第七节 多元酸碱的滴定	56		

一、多元酸的滴定	56	三、使用金属指示剂时可能出现的问题	82
二、多元碱的滴定	58	四、常用的金属指示剂	82
第八节 酸碱标准溶液的配制和标定	59	第六节 提高配位滴定选择性的方法	83
一、酸标准溶液的配制和标定	59	一、控制溶液的酸度	84
二、碱标准溶液的配制和标定	60	二、掩蔽和解蔽的方法	84
第九节 酸碱滴定法的应用	60	三、化学分离法	86
一、食用醋中总酸度的测定	60	四、选用其他配位滴定剂	87
二、混合碱的分析	61	第七节 配位滴定的应用	87
三、铵盐中含氮量的测定	61	一、滴定方式	87
四、硼酸的测定	62	二、配位滴定法应用示例	88
五、硅酸盐中 SiO_2 的测定	63	本章小结	89
六、酯类的测定	63	同步测试	89
七、醛、酮的测定	63	第五章 氧化还原滴定法	93
第十节 酸碱滴定法结果计算示例	64	第一节 氧化还原反应	93
第十一节 非水溶液中的酸碱滴定	66	一、标准电极电位和条件电极电位	93
一、溶剂的分类及其作用	66	二、氧化还原反应进行的程度	95
二、非水溶液滴定条件的选择	67	三、影响氧化还原反应速率的因素	96
三、非水溶液滴定法的应用	67	第二节 氧化还原滴定	97
本章小结	68	一、氧化还原滴定曲线	97
同步测试	68	二、氧化还原滴定终点的确定	100
第四章 配位滴定法	72	第三节 氧化还原滴定前的预处理	101
第一节 概述	72	一、进行预处理的必要性	101
第二节 乙二胺四乙酸的性质及其配合物	73	二、常用的预处理试剂	102
一、乙二胺四乙酸及其二钠盐	73	第四节 高锰酸钾法	103
二、EDTA 与金属离子的配合物	74	一、概述	103
第三节 配位解离平衡及影响因素	75	二、 KMnO_4 标准滴定溶液的制备	104
一、EDTA 与金属离子的主反应及配合物的稳定常数	75	(GB/T 601—2002)	104
二、副反应及副反应系数	76	三、高锰酸钾法应用示例	105
三、条件稳定常数	78	第五节 重铬酸钾法	106
第四节 配位滴定法原理	79	一、方法概要	106
一、滴定曲线	79	二、重铬酸钾法应用示例	107
二、酸效应曲线和滴定金属离子的最小 pH	80	第六节 碘量法	108
第五节 金属指示剂	81	一、直接碘量法	108
一、金属指示剂的作用原理	81	二、间接碘量法	108
二、金属指示剂必须具备的条件	81	三、碘量法标准滴定溶液的制备	109
		(GB/T 601—2002)	109
		四、碘量法应用示例	111
		五、其他的氧化还原滴定法	112

第七节 氧化还原滴定法计算示例	114	三、电磁波谱	143
本章小结	117	第二节 吸光光度法的基本原理	143
同步测试	118	一、单色光、复合光和互补色光	143
第六章 重量分析法和沉淀滴定法	122	二、物质对光的选择性吸收	143
第一节 重量分析法概述	122	三、光吸收的基本定律——朗伯—比尔定律	144
一、重量分析法的分类和特点	122	四、偏离朗伯—比尔定律的原因	146
二、沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	123	第三节 显色反应及显色条件的选择	147
三、沉淀剂的选择	124	一、对显色反应的要求	147
四、重量分析法的主要操作过程	125	二、显色条件的选择	148
第二节 沉淀的溶解度及其影响因素	125	三、显色剂	149
一、同离子效应	125	四、三元配合物	150
二、盐效应	126	第四节 测量条件的选择	151
三、酸效应	126	一、入射光波长的选择	151
四、配位效应	127	二、参比溶液的选择	152
第三节 沉淀的形成及沾污	127	三、吸光度范围的选择	152
一、沉淀的形成	127	第五节 目视比色与分光光度计	153
二、沉淀的沾污	128	一、目视比色法	153
第四节 沉淀的条件	129	二、分光光度计	154
一、晶形沉淀	129	第六节 吸光光度法的应用	155
二、无定形沉淀	129	一、单组分分析	155
三、均匀沉淀法	130	二、示差吸光光度法	157
第五节 重量分析法应用示例	130	三、多组分分析	157
一、可溶性硫酸盐中硫的测定(氯化钡沉淀法)	130	四、应用示例	157
二、钢铁中镍含量的测定(丁二酮肟重量法)	131	五、分析结果计算示例	158
第六节 重量分析结果的计算	132	本章小结	159
第七节 沉淀滴定法	133	同步测试	160
一、莫尔法——铬酸钾作指示剂	134	第八章 原子吸收分光光度法	163
二、佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂	135	第一节 概述	163
三、法扬斯法——吸附指示剂法	136	第二节 原子吸收分光光度法基本原理	164
本章小结	137	一、共振线和吸收线	164
同步测试	138	二、基态与激发态原子的分配	165
第七章 吸光光度法	141	三、原子吸收分光光度法的定量基础	165
第一节 光学分析法概述	141	第三节 原子吸收分光光度计	167
一、电磁辐射的二象性	142	一、光源——空心阴极灯	168
二、电磁辐射区	142	二、原子化系统	168
		三、分光系统	171

四、检测系统	171	一、惰性金属电极	198
第四节 定量分析方法	172	二、金属-金属离子电极	198
一、标准曲线法	172	三、金属-金属难溶盐电极	198
二、标准加入法	172	四、汞电极	199
三、浓度直读法	173	五、玻璃电极	199
四、原子吸收分析的灵敏度和检出极限	173	六、其他离子选择性电极	200
第五节 原子吸收分析的实验技术	175	第四节 直接电位法	205
一、试样预处理	175	一、pH 的电位法测定	205
二、实验条件的选择	175	二、离子活(浓)度的测定	207
三、原子吸收分光光度法中的干扰及抑制	176	第五节 电位滴定法	210
本章小结	178	一、电位滴定法的仪器装置及测定原理	210
同步测试	178	二、电位滴定的终点确定方法	211
第九章 原子发射光谱分析法简介	181	三、电位滴定法的应用	212
第一节 概述	181	四、自动电位滴定法	213
一、发射光谱分析的基本原理	181	本章小结	214
二、发射光谱分析的特点	182	同步测试	215
第二节 发射光谱分析仪器	182	第十一章 气相色谱法	218
一、光源	183	第一节 概述	218
二、分光系统(摄谱仪)	185	一、分类	219
三、检测系统	186	二、气相色谱的分析流程	219
第三节 发射光谱分析的应用	187	三、气相色谱的分离原理	219
一、光谱的定性分析	187	四、气相色谱法的特点	220
二、光谱的半定量分析	188	第二节 气相色谱的固定相及其选择	221
三、光谱的定量分析	189	原则	221
第四节 火焰光度分析法	191	一、气固色谱的固定相(吸附剂)	221
一、火焰光度分析法的基本过程	191	二、气液色谱的固定相	222
二、火焰光度分析仪器	191	三、聚合物固定相	223
三、火焰光度定量分析方法	192	第三节 气相色谱法理论基础	224
四、火焰光度法应用示例	193	一、色谱流出曲线及有关术语	224
本章小结	193	二、气相色谱法的基本理论	225
同步测试	193	三、分离度	227
第十章 电位分析法	195	第四节 气相色谱分离条件的选择	229
第一节 概述	195	一、载气及其线速率 u 的选择	229
第二节 参比电极	196	二、柱温的选择	229
一、甘汞电极	196	三、柱长和柱内径的选择	229
二、银-氯化银电极	197	四、进样量和进样时间的选择	230
第三节 指示电极	198	五、汽化温度的选择	230
		第五节 气相色谱检测器	230

一、热导池检测器	230	第四节 测定方法的选择原则	256
二、氢火焰离子化检测器	232	第五节 复杂物质分析示例——	
三、电子捕获检测器	233	硅酸盐的分析	257
四、火焰光度检测器	234	一、硅酸盐试样的分解	257
第六节 气相色谱分析方法	235	二、 SiO_2 的测定	258
一、定性分析	235	三、 Fe_2O_3 , Al_2O_3 和 TiO_2 的测定	259
二、定量分析	236	四、 CaO 和 MgO 的测定	260
第七节 高效液相色谱分析法简介	238	本章小结	261
第八节 色谱分析法的应用示例	239	同步测试	261
本章小结	240	附录	264
同步测试	241	附录一 弱酸和弱碱的解离常数	264
第十二章 物质的定量分析过程	244	附录二 常用酸碱溶液的相对密度、	
第一节 分析试样的采取与制备	245	质量分数与物质的量浓度	266
一、组成分布比较均匀的试样采取	245	附录三 常用的缓冲溶液	268
二、组成分布不均匀的试样采取	245	附录四 常用基准物质的干燥条件	
三、分析试样的制备	246	和应用	269
四、采取与制备试样应注意的事项	247	附录五 金属配合物的稳定常数	270
第二节 试样的分解	247	附录六 标准电极电位($18\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$)	273
一、无机物的分解方法	247	附录七 一些氧化还原电对的条件	
二、有机物的分解方法	250	电极电位	277
三、试样分解方法的选择	250	附录八 难溶化合物的溶度积常数	
第三节 干扰组分的分离方法	251	($18\text{ }^\circ\text{C}$)	279
一、沉淀分离法	251	附录九 国际相对原子质量表	281
二、液-液萃取分离法	252	附录十 一些化合物的相对分子质量	282
三、层析分离法	253	同步测试参考答案	284
四、离子交换分离法	254	参考书目	288

第一章 概论

类位阶考分排位,二

。分析化学是研究物质化学组成的科学。分析化学的任务是鉴定物质的化学结构、化学成分及测定各成分的含量。它们分别属于结构分析、定性分析和定量分析的研究内容。分析化学发展过程中,已经为探索地球的奥秘、人类的起源和演化等问题做出了应有的贡献。今天,分析化学已发展成为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器科学基础上的综合性的边缘学科。生产建设中,资源的探测、原料的配比、工艺流程的控制、化肥和农药的生产、工农业产品和进出口商品的质量检验、“三废”的治理,都将分析化学作为“眼睛”;现代科学研究中,包括可控热反应、信息高速公路、纳米材料和智能材料的研制、生物技术征服疾病等,其决策和结论均基于化学测量的结果,这也对分析科学提出更新更高的要求。分析化学成为国计民生不可或缺的科学。

学习目标

→ 知识目标

- 了解分析化学在国民经济中的任务、作用和分类。
- 掌握定量分析中误差的表示方法和计算方法。
- 掌握有效数字及其运算规则。

→ 能力目标

- 能结合分析实践认识准确度与精密度的关系。
- 能结合实践区分分析中产生的误差属于系统误差或随机误差,正确使用校正系统误差的方法。
- 掌握一定置信度下,平均值的置信区间的计算方法和含义。
- 能在分析实践中应用有效数字及其运算规则,正确记录、处理实验数据,正确表达分析结果。

第一节 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

在人类的生产实践、科学实验和社会活动中,会接触和应用到各种各样的物质。人们需要了解这些物质的化学成分是什么,含量有多少,其分子是什么结构,这正是应该由分析化学来解答的问题。所以,分析化学是研究物质化学组成的科学,分析化学的任务是鉴定物质的化学结构、化学成分及测定各成分的含量。它们分别属于结构分析、定性分析和定量分析的研究内容。

分析化学发展过程中,已经为探索地球的奥秘、人类的起源和演化等问题做出了应有的贡献。今天,分析化学已发展成为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器科学基础上的综合性的边缘学科。生产建设中,资源的探测、原料的配比、工艺流程的控制、化肥和农药的生产、工农业产品和进出口商品的质量检验、“三废”的治理,都将分析化学作为“眼睛”;现代科学研究中,包括可控热反应、信息高速公路、纳米材料和智能材料的研制、生物技术征服疾病等,其决策和结论均基于化学测量的结果,这也对分析科学提出更新更高的要求。分析化学成为国计民生不可或缺的科学。

二、分析化学的分类

分析化学的内容十分丰富,按任务分为定性分析与定量分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物质还需要确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。除此之外,还可根据分析对象、测定原理、试样用量、被测组分含量多少和生产部门的要求,分为如下不同类别。

1. 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机化合物,有机分析的对象是有机化合物。在无机分析中,无机化合物所含的元素种类繁多,通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成,各组分的含量是多少。在有机分析中,虽然组成有机化合物的元素种类不多,但由于有机化合物结构复杂,其种类已达千万种以上,故分析方法不仅有元素分析,还有官能团分析和结构分析。

2. 化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。主要有滴定分析法和重量分析法。以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。这类方法都需要特殊的仪器,通常称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等,种类很多,而且新的分析方法正在不断出现。

3. 常量分析、半微量分析和微量分析

分析工作中根据试样用量的多少可分为常量分析、半微量分析和微量分析。见表 1-1 所示。

表 1-1 根据试样用量划分的分析方法

分析方法名称	常量分析	半微量分析	微量分析
固态试样质量/g	1~0.1	0.1~0.01	<0.01
液态试样体积/mL	10~1	1~0.01	<0.01

另外,按被测组分含量范围又可分为:常量组分($>1\%$)、微量组分($1\% \sim 0.01\%$)和痕量组分($<0.01\%$)分析。

4. 例行分析、快速分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室对日常生产中的原材料和产品所进行的分析,又叫“常规分析”。

快速分析主要为控制生产过程提供信息。例如炼钢厂的炉前分析,要求在尽量短的时间内报出分析结果,以便控制生产过程,这种分析要求速度快,准确的程度达到一定要求便可。

仲裁分析是因为不同的单位对同一试样分析得出不同的测定结果,并由此发生争议时,要求权威机构用公认的标准方法进行准确的分析,以裁判原分析结果的准确性。显然,在仲裁分析中,对分析方法和分析结果要求有较高的准确度。

三、分析化学的发展

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。它同现代科学技术总的发展是分不开的,一方面,现代科学的发展要求分析化学提供更多的关于物质组成和结构的信息;另一方面,现代科

学也向分析化学不断提供新的理论、方法和手段,也促进了分析化学的发展。

分析化学朝着越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化的方向发展。例如,半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子的数目;纯氧顶吹炼钢每炉只用几十分钟,它要求炉前高速分析;在地质普查、勘探工作中,需要获得上百万、上千万个数据,不仅要求快速自动化,而且要求发展遥测技术。不仅如此,分析化学的任务也不再限于测定物质的成分和含量,而且往往还要知道物质的结构、价态、状态等性质,因而它活动的领域也由宏观发展到微观,由表面深入到内部,从总体进入到微区、表面或薄层,由静态发展到动态。

随着电子工业和真空技术的发展,许多新技术渗透到分析化学中来,出现了日益增多的新的测试方法和分析仪器,它们以高度灵敏和快速为其特点。例如,使用电子探针,则试样体积可小至 10^{-12} mL;电子光谱的绝对灵敏度可达 10^{-18} g。近年来激光技术已应用在可见光分光光度分析、原子吸收光谱分析和液相色谱等方面。由于引入了傅里叶变换技术,使得电化学、红外光谱和核磁共振等分析技术的面目焕然一新,进一步提高了分析的灵敏度和速度。各种分析方法的结合和仪器的联用技术,使原有分析方法更为迅速有效,扩大了应用范围。

近年来,由于计算机和计算科学的发展,微机与分析仪器的联用,不但可以自动报出数据,对于科学实验条件或生产工艺进行自动调节、控制,而且可以对分析程序进行自动控制,使分析过程自动化,大大提高了分析工作的水平。

尽管分析化学正向着高灵敏度、高速度和仪器自动化的方向发展,化学分析仍然是分析化学的基础,当前许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用,因此分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,进而扩展到仪器分析。这两部分的内容都是高级工程技术人员应该掌握的。

在进行物质分析时,首先要确定物质有哪些组分,然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。在生产中,大多数情况下物料的基本组成是已知的,只需要对生产中的原料、半成品、成品以及其他辅助材料进行及时准确的定量分析,因此本书主要内容是讨论定量分析。

分析化学依靠实验数据得出结论,是一门以实验为基础的科学。在学习过程中一定要理论联系实际,掌握分析化学的基本理论,加强分析化学实验基本操作技能的训练,培养严谨、求实的实验作风和科学态度,树立准确的“量”的概念,提高应用理论知识分析和解决实际问题的能力,提高综合素质,为学习后继课程打下基础。

第二节 定量分析的误差

定量分析的任务是测定试样中组分的含量。要求测定的结果必须达到一定的准确度,方能满足生产和科学研究的需要。显然,不准确的分析结果将会导致生产的损失、资源的浪费以及科学上的错误结论。

在分析测试过程中,由于主、客观条件的限制,使得测定结果不可能和真实含量完全一致。即使是技术很熟练的人,用同一完善的分析方法和最精密的仪器,对同一试样仔细地进行分析,其结果也不会完全一样,而是在一定范围内波动。这就说明分析过程中客观上存在难以避免的误差。因此,人们在进行定量分析时,不仅要得到被测组分的含量,而且必须对分析结果进行评价,判断分析结果的可靠程度,检查产生误差的原因,以便采取相应措施减小误差,使分析结果

尽量接近客观真实值。

一、误差的表征——准确度与精密度

准确度是指分析结果与真实值相接近的程度。它们之间的差值越小,则分析结果的准确度越高。

为了获得可靠的分析结果,在实际分析中,人们总是在相同条件下对试样平行测定几份,然后取平均值,如果几个数据比较接近,说明分析的精密度高。所谓精密度就是几次平行测定结果相互接近的程度。

如何从精密度和准确度两方面评价分析结果呢?图1-1是甲、乙、丙、丁四人分析同一水泥试样中氧化钙含量的结果示意图。图中65.15%处的虚线表示真实值,由此,可评价四人的分析结果如下:甲所得结果准确度与精密度均好,结果可靠;乙的精密度虽高,但准确度较低;丙的精密度与准确度均很差;丁的平均值虽也接近于真实值,但几个数据彼此相差甚远,而仅是由于正负误差相互抵消才凑巧使结果接近真实值,因而其结果也是不可靠的。

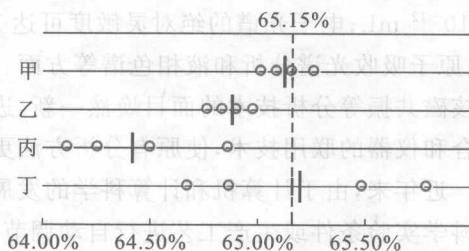


图1-1 不同人员分析同一试样的结果

(○表示个别测定值, |表示平均值)

综上所述:

(1) 精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所测结果不可靠,就失去了衡量准确度的前提。对于教学实验来说,首先要重视测量数据的精密度。

(2) 高的精密度不一定能保证高的准确度,但可以找出精密而不准确的原因,而后加以校正,就可以使测定结果既精密又准确。

二、误差的表示

1. 误差

准确度的高低用误差来衡量。误差表示测定结果与真实值的差异。差值越小,误差就越小,即准确度越高。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差 E 是表示测定值 x_i 与真实值 μ 之差。即

$$E = x_i - \mu \quad (1-1)$$

相对误差 E_r 是指绝对误差在真实值中所占的百分率:

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

例1 测定硫酸铵中氮含量为20.84%,已知真实值为20.82%,求其绝对误差和相对误差。

解:

$$E = 20.84\% - 20.82\% = +0.02\%$$

$$E_r = \frac{+0.02\%}{20.82\%} \times 100\% = +0.1\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值,分别表示分析结果偏高或偏低。由于相对误差能反映误差在真实值中所占的比例,故常用相对误差来表示或比较各种情况下测定结果的准确度。

2. 偏差

在实际分析工作中,真实值并不知道,一般是取多次平行测定值的算术平均值 $\bar{x}$ 来表示分析结果:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \tag{1-3}$$

各次测定值与平均值之差称为偏差。偏差的大小可表示分析结果的精密度,偏差越小说明测定值的精密度越高。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差: $d_i = x_i - \bar{x}$ (1-4)

相对偏差: $d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$ (1-5)

3. 公差

由前面的讨论可以知道,误差与偏差具有不同的含义。前者以真实值为标准,后者是以多次测定值的算术平均值为标准。严格地说,人们只能通过多次反复的测定,得到一个接近于真实值的平均结果,用这个平均值代替真实值来计算误差。显然,这样计算出来的误差还是偏差。因此在生产部门并不强调误差与偏差的区别,而用“公差”范围来表示允许误差的大小。

公差是生产部门对分析结果允许误差的一种限量,又称为允许误差。如果分析结果超出允许的公差范围称为“超差”。遇到这种情况,则该项分析应该重做。公差范围的确定一般是根据生产需要和实际情况而制定的,所谓根据实际情况是指试样组成的复杂情况和所用分析方法的准确程度。对于每一项具体的分析工作,各主管部门都规定了具体的公差范围,例如钢铁中碳含量的公差范围,国家标准规定如表 1-2 所示。

表 1-2 钢铁中碳含量公差范围(用绝对误差表示)

碳含量范围/%	0.10~0.20	0.20~0.50	0.50~1.00	1.00~2.00	2.00~3.00	3.00~4.00	>4.00
公差/%	±0.015	±0.020	±0.025	±0.035	±0.045	±0.050	±0.060

三、误差的分类及减免

在图 1-1 的例中,为什么乙做的结果精密度很好而准确度差呢?为什么每人所做的四次平行测定结果都有或大或小的差别呢?这是由于在分析过程中存在着各种性质不同的误差。

误差按性质不同可分为两类:系统误差和随机误差。

1. 系统误差

这类误差是由某种固定的原因造成的,它具有单向性,即正负、大小都有一定的规律性。当重复进行测定时系统误差会重复出现。若能找出原因,并设法加以校正,系统误差就可以消除,因此也称为可测误差。乙所做结果精密度高而准确度差,就是由于存在系统误差。系统误差产生的主要原因如下。

(1) 方法误差 指分析方法本身所造成的误差。例如滴定分析中,由指示剂确定的滴定终

点与化学计量点不完全符合以及副反应的发生等,都将系统地使测定结果偏高或偏低。

(2) 仪器误差 主要是仪器本身不够准确或未经校准所引起的。如天平、砝码和容量器皿不准等,在使用过程中就会使测定结果产生误差。

(3) 试剂误差 由于试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的。

(4) 操作误差 是由于操作人员的主观原因造成。例如,对终点颜色变化的判断,有人敏锐,有人迟钝;滴定管读数偏高或偏低等。

以上各类误差可以采用对照试验、空白试验、校准仪器等方法加以校正,以提高分析结果的准确度。

(1) 对照试验 这是用来检验系统误差的有效方法。用已知准确含量的标准试样(或标准溶液),按同样方法进行分析测试,检验测试结果与标准值是否一致,如有差异,找出校正数据。对照实验也可以用不同的分析方法,或由不同的分析人员测试同一试样,互相对照。

生产中,常在分析试样的同时,用同样的方法做标样,以检查操作是否正确,仪器是否正常,若分析标样的结果符合“公差”规定,说明操作与仪器均符合要求,试样的分析结果是可靠的。

(2) 空白试验 在不加试样的情况下,按照试样的分析步骤和条件而进行的测定叫做空白试验。得到的结果称为“空白值”。从试样的分析结果中扣除空白值,就可以消除由试剂、蒸馏水、实验器皿和环境带入的杂质所引起的系统误差。空白值过大时,必须采取提纯试剂或改用适当器皿等措施来降低。

(3) 校准仪器 在日常分析工作中,因仪器出厂时已进行过校正,只要仪器保管妥善,一般可不必进行校准。在准确度要求较高的分析中,对所用的仪器如滴定管、移液管、容量瓶、天平砝码等,必须进行校准,求出校正值,并在计算结果时采用,以消除由仪器带来的误差。

(4) 方法校正 某些分析方法的系统误差可用其他方法直接校正。例如,在重量分析中,使被测组分沉淀绝对完全是不可能的,必须采用其他方法对溶解损失进行校正。如在沉淀硅酸后,可再用比色法测定残留在滤液中的少量硅,在准确度要求高时,应将滤液中该组分的比色测定结果加到重量分析结果中去。

2. 随机误差

随机误差是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差,如温度、湿度、气压的波动,仪器性能的微小变化,操作稍有出入等,都将使分析结果在一定范围内波动,从而造成误差。由于随机误差取决于测定过程中一系列随机因素,其大小和方向都不固定,因此无法测量,也不可能校正,所以随机误差又称为不可测误差。

随机误差不可避免,客观存在,难以觉察,难以控制,从表面看似没有规律,但是消除系统误差后,在同样条件下多次测定,则可发现随机误差的分布也是有规律的,一般服从正态分布统计规律。

(1) 大小相近的正误差和负误差出现的机会相等,即绝对值相近而符号相反的误差是以同等的机会出现的,因而等精度大量测量的数据,其随机误差的代数和有趋于零的趋势。

(2) 小误差出现的频率较高,而大误差出现的频率较低。

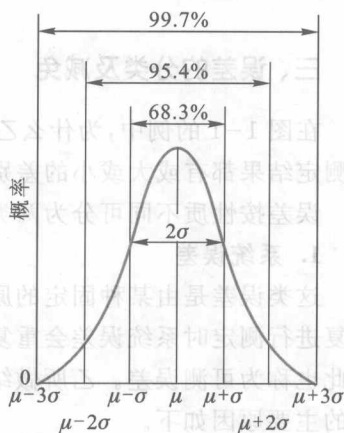


图 1-2 误差的正态分布曲线