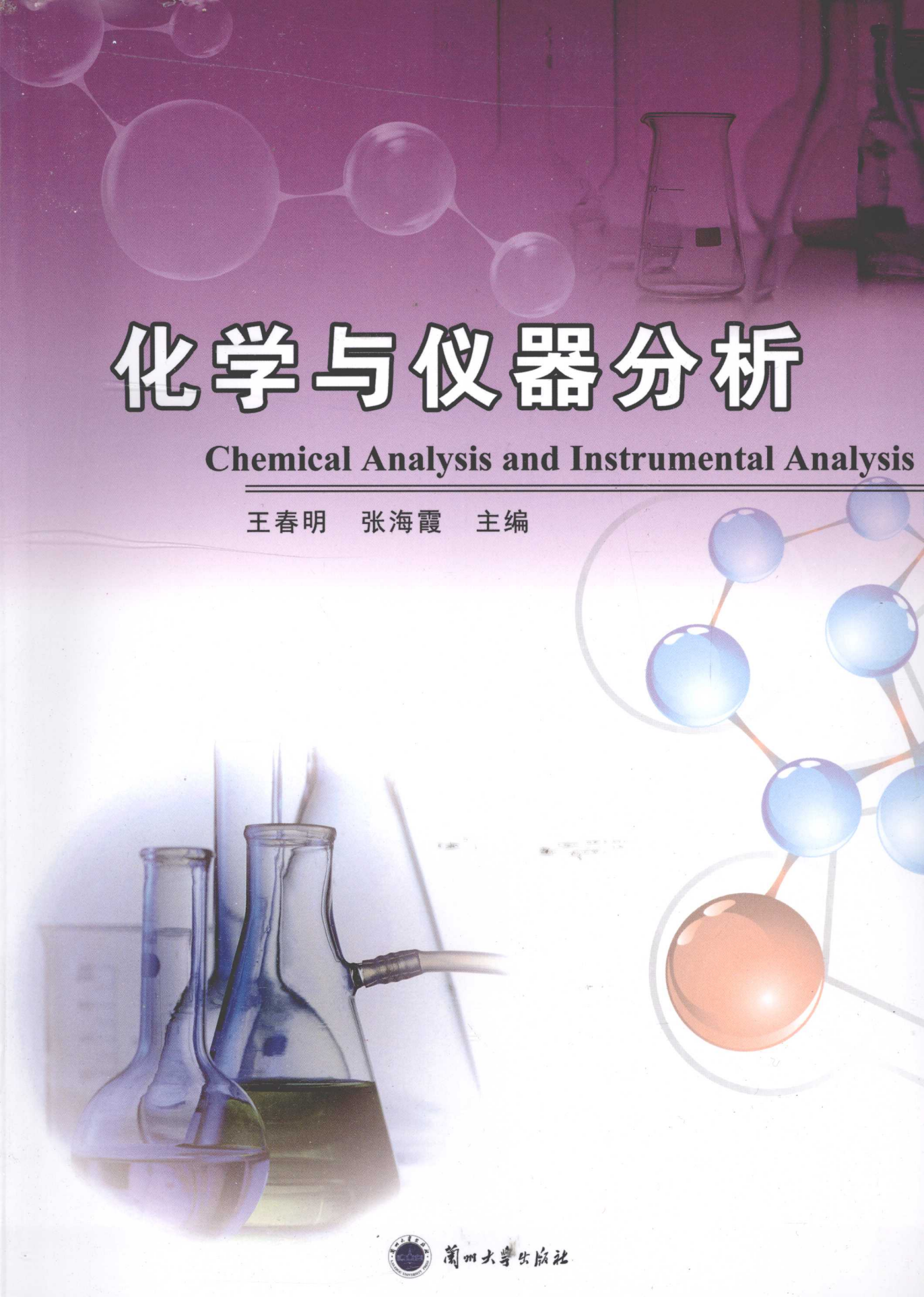


The background of the cover is a composite image. At the top, there are faint molecular models with spheres and connecting lines. Below these, on the right side, is a photograph of laboratory glassware, including a conical flask and a round-bottom flask. The central part of the cover is dominated by the title text. At the bottom left, there is a photograph of two glass flasks, one containing a yellow liquid. On the right side, there is a larger, more detailed molecular model with blue and orange spheres connected by lines.

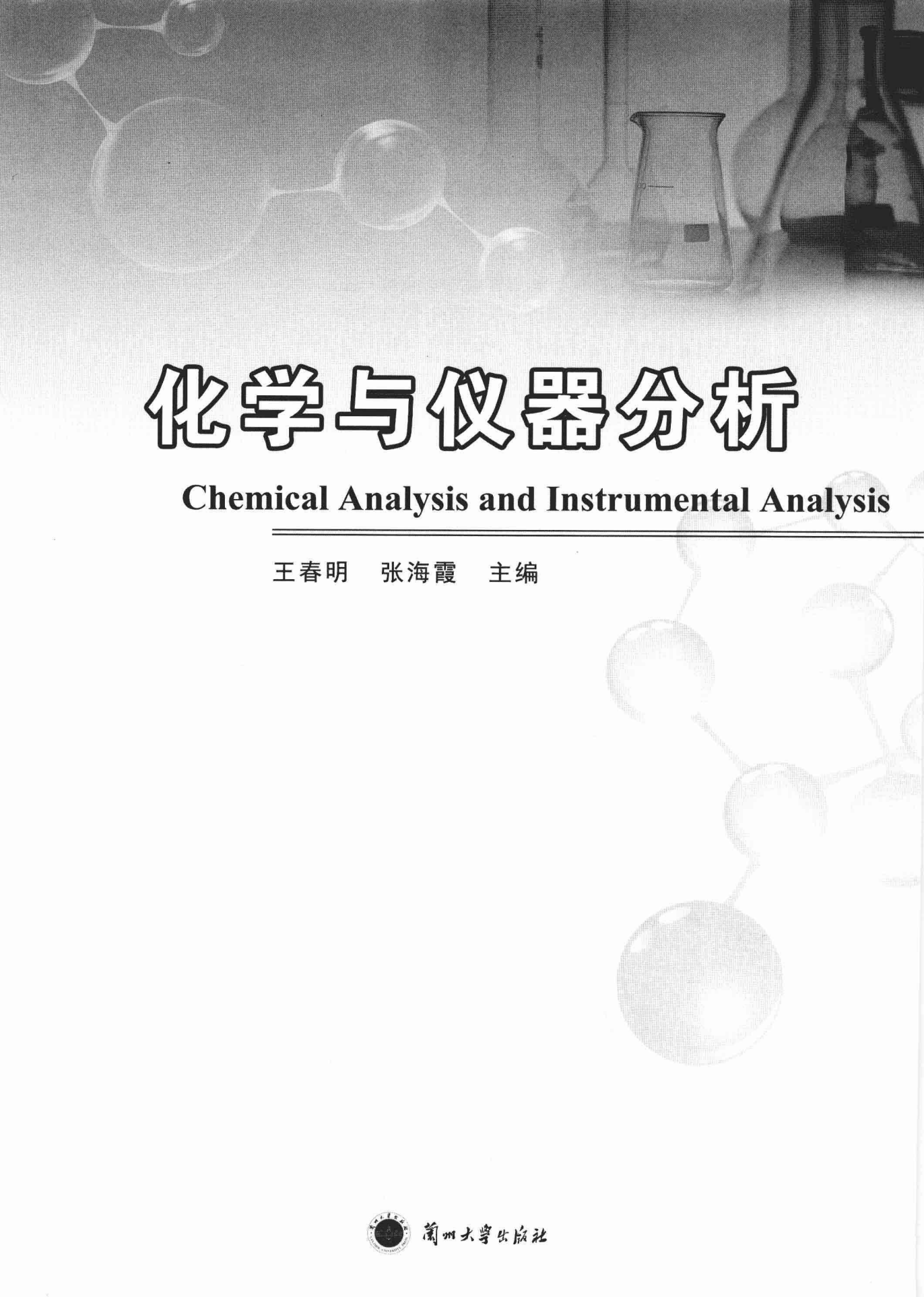
化学与仪器分析

Chemical Analysis and Instrumental Analysis

王春明 张海霞 主编



兰州大学出版社



化学与仪器分析

Chemical Analysis and Instrumental Analysis

王春明 张海霞 主编



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学与仪器分析 / 王春明, 张海霞主编. —兰州:
兰州大学出版社, 2010. 8

ISBN 978-7-311-03594-5

I. ①化… II. ①王… ②张… III. ①分析化学—高等学校—教材②仪器分析—高等学校—教材 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 157741 号

策划编辑 陈红升
责任编辑 龚 静 陈红升
封面设计 管军伟

书 名	化学与仪器分析
作 者	王春明 张海霞 主编
出版发行	兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心) 0931-8914298(读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@onbook.com.cn
印 刷	兰州奥林印刷有限责任公司
开 本	787×1092 1/16
印 张	24
字 数	583 千
版 次	2010 年 9 月第 1 版
印 次	2010 年 9 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-03594-5
定 价	42.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

序

《化学与仪器分析》是兰州大学化学化工学院为本院应用化学、化学工程与工艺专业、外院系材料化学专业等“近化学类”专业开设的专业基础课教材。此前一直使用《化学分析》与《仪器分析》两本书教学,其课名一直被称为“检测化学”。

曾经出现的课名与使用教材名称不一致的问题,反映了我院教学改革中出现的一个阶段性难点。之所以将本应该称为“分析化学”的课程冠以“检测化学”的课名,是因为当时策划这项教学改革的教师认为,作为“近化学类”专业的主干基础课,它的教学内容应能在一定程度上体现与传统化学专业“分析化学”的差异。不同课名的好处在于对同时承担化学专业和近化学类专业“分析化学”教学任务的教师而言,在他们准备教案时,可以起到考虑不同专业的区分以及减少“拉平效应”的一种提示符作用。

在分析化学的学科概念下,无论课名的称谓叫化学分析、仪器分析、化学与仪器分析还是检测化学,无论采用的手段是化学的、物理的、生物的还是属于其他学科的,它们的研究对象始终是物质的化学成分与结构,其目的都是对样品进行定性、定量和结构分析,同时还应该包括形貌分析。

本书作者在认真学习教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学类专业教学指导分委员会起草的“化学类专业指导性专业规范”基础上,考虑到兰州大学在给近化学类专业开设此课程时,物理学与无机化学已经学完、有机化学与物理化学也已基本学完、总课时为72学时,故选取了“化学类专业化学教学基本内容”的相关知识点,编成此书,主要用于化工专业、应用化学专业学生的分析化学教学。成书时正值“淡化专业、强化基础”的教学改革正在深化之际,所以教材的编写风格也考虑了化学专业学生对此书的需要。

本书第一至第六章由张海霞教授编写,第七至第十二章由王春明教授编写。由于时间仓促、教学水平所限,书中错误和不当之处难免。请阅读此书的广大同学和专家多提宝贵意见,以便在以后的修订机会中获得正确源泉。编者在此诚谢!

编 者

于兰州大学化学化工学院

2010.5

目 录

第一章 绪论	(1)
一、分析化学的概念	(1)
二、分析化学对社会的重要性	(1)
三、分析化学的分类	(1)
四、分析化学定量过程的一般步骤	(2)
五、当前分析化学发展主要特点	(3)
六、分析化学的未来	(4)
七、分析化学的资源	(4)
第二章 分析化学中的数据处理	(5)
第一节 准确度和精密度	(5)
第二节 有效数字	(7)
一、有效数字的取舍规则	(7)
二、在计算过程中确定有效数字的规则	(7)
第三节 误差的分类	(8)
一、可测误差	(8)
二、不可测误差	(9)
三、正态分布	(9)
四、显著性检验	(12)
五、离群值的检验	(15)
习题	(17)
第三章 化学平衡	(18)
第一节 平衡的基本概念	(18)
一、离解平衡的概念	(18)
二、有关平衡常数的计算	(19)
第二节 分析化学中的平衡	(19)
一、活度和浓度的概念	(19)
二、酸碱平衡	(20)
三、物料平衡、电荷平衡和质子平衡	(22)
四、酸碱溶液 pH 的计算	(23)
五、酸碱缓冲溶液	(25)
第三节 配位平衡、条件稳定常数以及影响因素	(28)
一、酸效应	(29)

二、络合效应	(29)
三、副反应系数	(30)
第四节 氧化还原平衡和条件电极电位	(30)
一、条件电极电位	(31)
二、反应平衡常数	(32)
第五节 沉淀的溶解平衡	(33)
一、溶解度	(33)
二、活度积和溶度积	(33)
三、条件溶度积	(34)
习题	(36)
第四章 滴定分析	(38)
第一节 滴定分析法及有关基本概念	(38)
一、滴定分析法对化学反应的要求	(38)
二、标准溶液的配制	(39)
第二节 酸碱滴定法	(40)
一、标准溶液	(40)
二、酸碱指示剂	(41)
三、酸碱滴定原理	(43)
四、酸碱滴定的应用举例	(47)
第三节 络合滴定法	(48)
一、滴定曲线	(48)
二、络合滴定中指示剂的作用原理	(49)
三、终点误差	(50)
四、准确滴定的判据	(51)
五、混合离子的分步滴定	(51)
六、控制酸度进行选择滴定	(52)
七、EDTA 标准溶液的配制标定和样品前处理	(53)
八、络合滴定的应用	(55)
第四节 氧化还原滴定原理	(56)
一、氧化还原反应	(56)
二、氧化还原滴定指示剂	(56)
三、氧化还原滴定曲线	(57)
四、氧化还原滴定的预处理	(58)
五、常用的氧化还原滴定体系	(59)
第五节 沉淀滴定	(63)
一、莫尔法	(63)
二、佛尔哈德法	(64)
三、法扬司法	(64)
习题	(65)

第五章 重量分析	(67)
第一节 重量分析中的操作单位	(67)
一、在重量分析中的操作单元	(67)
二、溶液的制备	(67)
三、沉淀过程	(68)
四、沉淀的陈化	(69)
五、洗涤和过滤沉淀	(70)
六、沉淀的烘干或灼烧	(70)
第二节 沉淀中的杂质	(71)
一、共沉淀现象	(71)
二、后沉淀现象	(71)
第三节 重量分析结果的计算与示例	(72)
一、重量分析结果的计算	(72)
二、沉淀重量分析法示例	(72)
习题	(73)
第六章 样品的预处理	(74)
第一节 常规样品预处理方法	(74)
一、消解	(74)
二、提取与富集	(77)
第二节 新型萃取技术	(82)
一、固相萃取	(82)
二、固相微萃取	(86)
三、液相微萃取	(88)
四、微波萃取	(89)
五、超临界流体萃取	(90)
习题	(92)
第七章 原子光谱分析	(93)
第一节 原子光谱分析基础	(93)
一、概述	(93)
二、电磁辐射基础	(95)
三、原子光谱的常用单色器	(102)
四、光谱的基本术语	(103)
第二节 原子发射光谱分析	(104)
一、原子发射光谱原理	(105)
二、谱线与谱线强度	(108)
三、发射光谱分析的仪器	(110)
四、定性分析	(121)
五、半定量分析	(123)
六、定量分析	(124)

七、发射光谱的干扰	(126)
八、火焰光度法	(127)
第三节 原子吸收光谱法	(128)
一、方法概述	(128)
二、原子吸收光谱法理论基础	(129)
三、原子吸收光谱仪	(133)
四、干扰效应及其消除方法	(138)
五、原子吸收光谱分析的实验技术	(141)
六、分析方法	(143)
七、原子吸收分析方法的灵敏度	(144)
八、原子荧光光谱分析法	(145)
习题	(147)
第八章 紫外与红外分子吸收光谱分析	(150)
第一节 分子光谱概述	(151)
一、分子光谱的形成	(151)
二、分子光谱简单分类	(152)
第二节 紫外分子吸收光谱分析法	(154)
一、有机化合物的紫外吸收光谱	(154)
二、主要化合物的紫外吸收光谱特征	(156)
三、溶剂的影响	(159)
四、部分有机化合物吸收波长的推算规则	(161)
五、无机化合物的紫外吸收光谱	(163)
六、紫外分子吸收光谱的应用	(164)
七、定性分析和结构判断	(165)
八、定量测定	(166)
九、紫外及可见光分光光度计	(167)
第三节 红外分子吸收光谱分析	(168)
一、红外分子吸收光谱分析简介	(168)
二、红外分子吸收光谱的基本原理和理论	(169)
三、有机分子的重要基团频率	(175)
四、影响基团频率的因素	(182)
五、红外光谱定性、定量分析	(184)
六、红外光谱分析仪	(187)
习题	(190)
第九章 核磁共振 ¹ H谱分析	(194)
第一节 核磁共振基本原理	(194)
一、核的自旋和磁矩	(194)
二、自旋核在外磁场中的能量变化	(196)
三、核磁共振仪器流程简介	(198)

四、饱和与弛豫	(199)
第二节 化学位移	(200)
一、化学位移的基本原理	(200)
二、化学位移的表示方法	(202)
三、 ^1H NMR 谱	(203)
四、影响化学位移的因素	(204)
第三节 自旋耦合和自旋裂分	(208)
一、自旋裂分	(208)
二、裂分峰的数目和面积	(210)
三、耦合裂分的表示	(212)
四、核的等价性	(213)
五、化学等价	(213)
六、磁等价	(214)
第四节 一级谱图的特征和图谱解析简介	(216)
一、核磁共振谱图分级	(216)
二、自旋体系分类	(216)
三、简化谱图的方法	(218)
第五节 应用	(219)
一、结构测定	(219)
二、研究氢键的形成	(221)
三、研究酮—烯醇的互变异构	(221)
第六节 核磁共振 ^{13}C NMR 简介	(221)
一、 ^{13}C NMR 的特点	(221)
二、溶剂	(222)
三、 ^{13}C NMR 化学位移参照标准	(222)
四、 ^{13}C NMR 的去耦技术	(222)
习题	(223)
第十章 质谱分析	(226)
第一节 方法概述	(226)
一、基本知识	(226)
二、质谱仪	(227)
三、质谱仪主要性能指标	(233)
第二节 质谱裂解的基本知识	(234)
一、离子的产生	(234)
二、主要的裂解类型	(235)
三、离子的电荷表示方法	(235)
第三节 相对分子质量的确定	(236)
一、分子离子和相对分子质量的确定	(236)
二、同位素离子及分子式的确定	(238)

第四节 质谱中的主要离子类型	(242)
一、分子离子和碎片离子	(242)
二、亚稳离子	(242)
三、重排离子峰	(244)
四、 α 开裂和 β 开裂	(244)
第五节 一些化合物的质谱裂解简介	(245)
一、烷烃	(245)
二、烯烃	(246)
三、芳烃	(247)
四、脂肪醇	(248)
五、酚	(249)
六、醚类	(249)
七、醛、酮类	(250)
八、羧酸	(250)
九、酯	(251)
十、酰胺	(252)
十一、胺类	(252)
第六节 色谱—质谱联用技术	(253)
一、气相色谱—质谱联用	(253)
二、液相色谱—质谱联用	(255)
第七节 质谱技术的应用	(257)
习题	(257)
第十一章 电化学分析	(262)
第一节 电分析基础	(262)
一、电化学池	(262)
二、电极	(265)
三、电极电位	(268)
四、电流	(270)
第二节 电位分析法	(271)
一、方法概述	(271)
二、直接电位法(离子选择性电极)	(271)
三、电位滴定法	(281)
第三节 电解分析法	(282)
一、基础知识	(282)
二、恒电流电解法(控制电流电解法)	(284)
三、控制电位电解法	(285)
第四节 库仑分析法	(286)
一、法拉第电解定律	(286)
二、控制电位库仑分析法	(287)

三、恒电流库仑分析(库仑滴定)	(288)
第五节 伏安分析法	(289)
一、直流极谱法	(290)
二、单扫描示波极谱法	(295)
三、方波极谱法	(297)
四、脉冲极谱法	(298)
五、极谱催化波	(300)
六、阳极溶出伏安法	(301)
七、循环伏安分析法	(301)
习题	(303)
第十二章 色谱分析法	(309)
第一节 色谱分析法概述	(309)
一、发展历史	(309)
二、色谱法分类	(310)
三、色谱法基本原理	(311)
四、塔板理论	(316)
五、速率理论	(318)
六、基本分离方程	(321)
第二节 气相色谱分析	(323)
一、气相色谱法流程	(323)
二、分离操作条件的选择	(323)
三、固定相	(327)
四、气相色谱检测器	(329)
五、气相色谱定性方法	(335)
六、定量分析方法	(336)
七、毛细管柱气相色谱法	(337)
第三节 高效液相色谱分析	(339)
一、高效液相色谱法的基本流程	(339)
二、高效液相色谱法与气相色谱法的主要异同点	(339)
三、高效液相色谱法的特点	(340)
四、影响色谱峰扩展及色谱分离的因素	(340)
五、高效液相色谱法的主要类型	(342)
六、液相色谱法固定相	(349)
七、液相色谱法流动相	(350)
八、高效液相色谱仪主要部件的功能	(351)
习题	(354)
附录	(358)
附表 1	(358)
附表 2 络合物的稳定常数	(359)

附表 3	EDTA 络合物的稳定常数	(364)
附表 4	EDTA 的 $\lg\alpha Y(H)$	(364)
附表 5	金属离子的 $\lg\alpha M(OH)$	(365)
附表 6	铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha In(H)$ 及有关常数	(365)
附表 7	微溶化合物的溶度积	(366)
附表 8	标准电极电势	(368)
附表 9	条件电极电位	(372)
参考文献		(373)

第一章 绪论

(Introduction)

一、分析化学的概念 (definition of analytical chemistry)

分析化学(包括化学分析与仪器分析)是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的一门科学,主要包括定性分析、定量分析和结构分析研究。

二、分析化学对社会的重要性 (importance of analytical chemistry to society)

宇宙包括星球、宇宙尘和各种形式的气体,它们由不同化学元素所组成。在某种意义上意味着,化学从宇宙一开始就已经存在了。在地球上,人类一直在为生存而斗争,并发展了包括自然科学在内的诸多领域文明。为了提高生活质量,与自然界和谐共处,了解自然界的物质组成是人们认识自然界的首要步骤,这同时也是分析化学的基本任务。古代用炼金术制金和寻找合成可以长寿的“长生不老药”,制造纸张,用黑色火药制焰火以及中药的应用等都是古代化学的体现。

人类存在于自然和人造环境中,而环境是一个物质世界。为了认识和评估每一种物质,人们需要用到各种方法。除形状、大小、硬度或颜色等物理性质外,获得任何物质的化学组成和性质信息必须依靠分析化学。可以说,分析化学无处不在,其应用范围几乎涉及国民经济、国防建设、资源开发、环境保护、科学研究和人类的衣、食、住、行等各个方面。它在化学及其他许多学科的发展中起着重要的作用:例如在新材料科学、生物科学研究中分析化学成为主要的研究手段,起着决定性作用;在世界性的环境问题研究中,分析化学在推动人们弄清环境中的化学问题起着关键作用;在工农业领域中分析化学同样起着举足轻重的作用,从资源的勘探、原材料的选择、工艺流程的控制到成品的检验,以及工业三废的监测,都离不开分析化学;农业上对土壤的普查,农作物的合理施肥,化学肥料的检验以及农产品的质量检验同样离不开分析化学;现代分析化学已经渗透在各个科研和生产领域中,以致它正逐渐演变为分析科学。

三、分析化学的分类 (system of analytical chemistry)

按材料自身分类:包括水分析、岩石分析、食品分析等等。例如在工业领域中的钢铁分析;临床分析中的血尿分析;药物分析和生物分析、环境样品分析。

按被分析的化学组分分类:包括全分析和部分组成分析。全分析指分析一个样品中的所有组分,各组分质量之和就等于原始的样品质量,比如对月球岩石的全分析。全分析对全面认知某个物质是非常必要的。分析某些特定的组分、元素或分子属于部分组成分析的范畴,如果只想获得组成元素的信息,则称为元素分析,放射性分析是元素分析的重要分支;如

果需要知道某些元素的特定组成形式,称为形态分析,如砷在样品中具有不同的价态和状态,测定其每个状态的具体含量,就可称为形态分析。

按分析任务分类:常规分析、在线分析、快速分析和裁判分析等。常规分析指一般化验室中日常生产中的分析;在线分析是指在生产过程中实时分析;快速分析要求在较短的时间内获得分析结果,主要用于生产过程的控制;裁判分析(或称仲裁分析)用于不同单位对分析结果有争议时,要求用权威的分析机构所指定的方法进行分析。

按试样量分类:常量分析($>0.1\text{ g}$),半微量分析($0.01\sim0.1\text{ g}$),微量分析($0.1\sim10\text{ mg}$)和痕量分析($<0.1\text{ mg}$)。

按分析方法分类:化学分析和仪器分析。化学分析包括重量分析和滴定分析;仪器分析包括光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析、核磁共振和各种联用技术等。化学分析主要用于常量分析,而仪器分析更有利于微量分析。

四、分析化学定量过程的一般步骤(quantitative procedure of analytical chemistry)

分析任务:对于化学测量所要回答的确切疑问或所要解决的确切问题,化学试验数据的使用者(用户)与具有广泛分析技术知识的有经验的分析工作者一起研究才能确定。综合他们各自的长处,才能确定确切的分析任务。为了防止因取样操作或贮存条件不当而使样品发生变化,双方的合作是十分重要的。

因为只有分析专家懂得每个有效的实验程序以及整个操作程序可能存在的不确定性或可靠性,从而一开始就可以采取措施以防止计划失败。其所确定的分析任务不但包括分析过程还必须包括重现性、可比性及真实性的水平。

分析要求明细表:可靠而正确的分析需要有一个清楚而适当的要求明细表,特别是规定那些涉及数据解释有效性要求时,同时这些质量要求也都必须转换成具体技术要求。假定时间和费用固定,加上现有的测量和数据解释的不确定性(可靠性)及存在虚假结果的可能危险性,分析工作者必须制订一些可追溯性要求。在欲进行分析的准备阶段,每一个选用的测量过程都必须仔细审查以防引入系统误差。从实验人员(有经验,有专门知识)的配备,实验室环境(洁净和特殊要求)到仪器设备(规格和效率)及试剂(合乎要求)都应该满足分析要求,尽量避免错误和大误差的出现。

最佳取样和试验方案:取样和实验方案可保证达到实验的最后目标(目的),进而获得有意义和有效的结论。取样的重要性是众所周知的,如果实验部分并不能代表原始材料,无论分析再好同时也不管分析进行得如何仔细,都不能把分析结果与原始材料相关联,原始样品材料的均匀性影响着最终的结果。最佳取样方案必须与用户或结果数据使用者一起制订。空白实验在制定取样方案中也十分重要,这样可防止对测量过程的虚假测定和解释。取样计划还应包括一些准备工作(样品容器的清洗,为防止贮存和运送到实验室期间发生变化而需加入的试剂的准备;足够数量的容器、试剂和容器空白等)的安排和时间计划。如果有国家标准、行业标准或国际标准,则必须严格执行。

取样:实际取样必须严格按上述取样计划所规定的步骤进行。取样还应按分析任务进行并考虑到送到实验室的样品的代表性。在实际取样过程中,待测物的性质也应加以考虑。在设计取样方案和作取样技术的最佳选择时,挥发性、对光的敏感性、热稳定性、生物可降解性和化学活性等都是些重要的考虑因素。所有用于取样、样品细分、样品处理、制备和萃

取的仪器和工具都应与其相应空白和控制值的结果一起记录下来。固体样品一般要求粉碎、研磨、过筛以获取均匀的样本。如果没有待测样品的制样标准,应该选用近似样品的标准,自行建立的方法必须经过检验,确保其合理性。

分离和(或)富集:分离和(或)富集技术的质量控制受个人和问题特有因素的影响。非常正规的办法又太严格,太麻烦也太花钱,但能给出足够低的不确定性(可靠性)。视实际分析任务而定,一个高质量的标准方法则要求把待测物从基体中定量分离和(或)富集起来。所有空白、参比或标准物质(待测物或一种行为与待测物类似的内标物)也都要用与原始试样完全一样的分离过程,在相同的时间间隔(平行或稍后)内加以处理。分离过程中要充分认识到样品的性质变化及其带来的误差,选择分离富集方法的原则是简单、价廉、快速,不影响后续的测定和环境保护。

测定:一份样品中某种物质(待测物)是否存在和(或)其量的测量,和(或)一个分析程序的最终结果的测量都是由测定(最后化学测量步骤)来完成的,被定义为“一种可定性的加以鉴别和定量的加以测定的物质属性”的手段。通常要得到测量信号强度与待测物质浓度或物质量之间的函数关系。线性关系是最简单的情况。合适的测定方法是获得正确结果的前提,每一种分析方法都具有自身的局限性和使用范围,在选择方法时应该充分了解该使用方法的各種要求。

结果计算:结果的计算必须包括对整个分析过程(包括取样)所做的全部不确定性的计算或估计。

认证:实验室自己开发的办法在使用以前必须以适当的方式通过认证、存档和授权。只要有可能,就应用参比物质测定是否有任何系统误差(恒定误差)。或者,应将其结果与用别的技术(最好是基于不同原理的技术)所得的结果加以比较。不确定性的估测必须成为这种认证的一部分,它对于质量控制的进行是十分重要的。分析化学家必须保证他们所给出的结果符合所要求的目的,为用户或数据使用者的委托而负责。为了保证分析结果适合其预定目的,方法的性能也必须加以确认,结果的不确定性必须给出,这样用户就可确知结果的置信度。为此,估计不确定性应以大家所接受的始终一致的、容易理解的方式加以说明。一般,一个方法的认证包括对方法的准确度、精密度、回收率、灵敏度和线性范围等的考察。

结果表述:测量结果应使数据使用者很容易看懂并能得出适当的结论。实验结果的含义应不被报告过程所曲解。整体不确定性(可靠性)应在评估后给出(直接给出或应要求给出),或者应至少按上述方式给以估测。所表述的结果应包括平均值和标准偏差。在表述含有恒定误差(系统误差)的不确定性时,还应说明测量次数和标准偏差。

形成报告:报告过程应提供足够的信息以便清楚说明其结果,让专家们能做事后质量评价和重复分析(包括取样)。任何新的方法必须详加描述,以便其他人员能直接按操作程序进行分析。

五、当前分析化学发展的主要特点 (current characteristic of analytical chemistry)

从单个原子、分子水平获取物质存在信息;发展快速分析,对于不稳定的和瞬态物种,如自由基,激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化学发展中的一个突破;发展结构分析和形态分析;联用技术为解决复杂分析对象和提高分析速度提供了强有力的手段;化学计

量学的迅速兴起使分析化学由单纯提供数据发展成为能设计或选择最佳的测试条件,并能通过对大量化学数据的分析与处理提供更多的有用信息。

六、分析化学的未来 (future of analytical chemistry)

分析化学学科的发展目前正处在第三次变革时期。分析化学的第一次变革是 20 世纪初,当时借助于物理化学的基础理论,分析化学从一种技艺发展成为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后,由于物理学、电子学的发展,促进了仪器分析方法的蓬勃发展,改变了以经典化学分析为主的局面。随着信息时代的到来及持续发展,连接各分析仪器的局域网、光谱信息的傅里叶变换处理及通过分析数据的比较搜索鉴定某一种“未知物”等正在普及,收集、贮存、处理和传输信息都依赖于分析化学。可以认为分析化学是“信息时代”最强有力的支柱之一。分析化学学科的发展趋势是获得灵敏度高、选择性好、分析速度快、准确度高方法。

七、分析化学的资源 (information source of analytical chemistry)

资源分为网络资源和纸质资源。网络资源覆盖了几几乎所有的资料,分为电子书籍,这里主要指各大高校的教材和专业书籍;电子杂志,几乎所有的公开发行杂志都在互联网上可以看到,分付费和免费两种。每年都有科学引文索引 (SCI) 影响因子的排名以及中国科学院进行的 SCI 分区报告,这些信息都可以利用搜索引擎查询。国内分析化学学科的杂志也很多,分为核心期刊和非核心期刊。核心期刊如《分析化学》、《色谱》等杂志,这些杂志的信息也可以在搜索引擎寻找,也可以在高等学校的图书馆电子杂志中找到;网站和论坛,目前有很多不同专业的网站和论坛,比如科学网、教育网等通用网站,如分析仪器网、分析化学网等专业网站,还有阿果资源网和各种博客等。丰富的网络资源为我们提供了更多的信息,充分利用这些资源,丰富自己的知识领域,开阔自己的专业视野是走向成功的重要一步。纸质资源主要是已出版的各种专业书籍和杂志等。

第二章 分析化学中的数据处理 (Data Handling in Analytical Chemistry)

数据处理(data handling)通常应用于采集数据之后,之所以在课本的开始讲述,是因为数据处理所应用的统计方法将贯穿整个实验过程中,比如有效数字将用于指导如何收集数据及设计每一步实验。

第一节 准确度和精密度 (Accuracy and Precision)

准确度主要描述测量值与真值(true value)相符合的程度,用以反映测量值的可靠性。通常,真值是不知道的。为了衡量测定结果的准确度,人们常以标准值代替真值。包括理论真值,如化合物的组成等;计量学的约定真值,如各种常数等;相对真值即下面所讲的标准值。对于同一个试样,采用可靠的方法在不同的实验室、由不同的人进行多次测定,取得大量数据,用数理统计方法求得的相对可靠的值称为标准值(accepted true value)。标准值实际上是高精度测量的更接近真值的近似值,以这种方法求出组分含量标准值的试样称为标准试样。标准试样需经权威机构认定。人们也用所谓“管理样”作标准,管理样是二级标准样,通常由使用单位自己制作,在分析测量的日常工作中使用。

通常用误差来表示准确度。测量结果与真值相一致的程度称为误差 E ,将测定结果减去真值得到的值称为绝对误差 E ;用真值除绝对误差,结果称作相对误差,用 E_r 表示,下式中 x_T 表示真值。

$$E = x - x_T \quad (2-1)$$

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

精密度主要描述一组平行测定值之间相互接近的程度,用以说明测定值的重现性。在实际工作中,一般要多次测定求取平均值。定义偏差为个别测量值与平均值的差异,从而偏差可以度量精密度,显然偏差小,精密度高。如果单个测量值减去平均值,则称为单个值的绝对偏差 d ;为了说明总分析结果的精密度,要使用平均偏差 $\bar{d}$ 和标准偏差 s 以及相对标准偏差 s_r 的概念,下式中 $\bar{x}$ 指平均值。

$$d = x - \bar{x} \quad (2-3)$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|) \quad (2-4)$$

对于无限大的数据集可采用公式计算其标准偏差。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-5)$$