

高等学校教材

工科 分析化学

浙江工业大学

主 编 / 黄荣斌

副主编 / 汪 晶 陈爱民

高等教育出版社

高等学校教材

工科分析化学

Gongke Fenxi Huaxue

浙江工业大学

主 编 黄荣斌

副主编 汪 晶 陈爱民

高等教育出版社·北京

内容提要

本书共 11 章,包括绪论、误差及分析数据的处理、滴定分析概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、色谱分析法、电位分析法。

本书概念准确、叙述严谨,力求对“量”的把握精准到位。书中列举了大量应用分析手段解决、处理实际问题的事例,力求提高读者的知识应用能力。并列出了约 40 个微课知识点,基本涵盖了所有章节,同时有“分析化学 SPOC 课程网上教学系统”与之配套,系统内有全部知识点的微课视频。

本书可作为高等院校近化学类专业的分析化学课程教材,也可供其他专业师生及分析测试工作者和自学者参考。

图书在版编目(CIP)数据

工科分析化学 / 黄荣斌主编. —北京:高等教育出版社,2017.3

ISBN 978-7-04-047310-0

I. ①工… II. ①黄… 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(2017)第 008075 号

策划编辑	付春江	责任编辑	刘 佳	封面设计	王 鹏	版式设计	范晓红
插图绘制	杜晓丹	责任校对	刘春萍	责任印制	毛斯璐		

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
印 刷 北京新华印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 18
字 数 410 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2017 年 3 月第 1 版
印 次 2017 年 3 月第 1 次印刷
定 价 32.80 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 47310-00

前言

分析化学是高等学校本科近化学类专业的大类核心必修课程。编者参照教育部高等学校化学类专业教学指导委员会拟定的《化学类专业化学教学基本内容》，结合工科类专业的特点编写了本书。

本书共 11 章，考虑到近化学类的具体要求和本校的教学实际，未将“重量分析”的内容编入，同时，考虑到实际应用的需要，除传统地将“可见-紫外分光光度法和电位分析法”编入教材外，将“色谱分析法和原子吸收光谱法”也编入教材。教材使用者可根据需要进行章节取舍。本书根据工科特点，列入了较多的分析方法应用实例，促进学习者提高分析手段的应用能力。

本书第二章、第七章、第八章由汪晶编写，第五章、第六章、第十章由陈爱民编写，第一章、第三章、第四章、第九章、第十一章由黄荣斌编写。全书由黄荣斌统稿。所有习题由黄荣斌统一修改并解答。除编者外，夏盛杰也参与了与教材配套的视频录制工作。

本书的编写得到了浙江工业大学教务处的支持及计伟荣教授的指导；天津大学余丽萍教授审阅了本书初稿，并提出了宝贵意见；我校倪哲明教授作为本书顾问，给出了好的建议；“分析化学”课程组的部分教师参与了部分工作，在此一并致谢！

限于编者水平及对新教学模式的认识不足，教材和知识点视频中难免存在缺点甚至错误，欢迎广大读者提出批评和建议。联系方式：huangrb@zjut.edu.cn。

编 者

2016 年 11 月于杭州

目录

第一章 绪论	1	2.3 分析数据的统计处理与分析	16
学习目的	1	结果的表示	16
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1	2.3.1 随机误差的正态分布	17
1.2 分析方法的分类	2	2.3.2 随机误差的 t 分布	18
1.2.1 化学分析与仪器分析	2	2.3.3 分析结果的表示方法	21
1.2.2 定性分析、定量分析与结构分析	3	2.3.4 可疑数据的取舍	21
1.2.3 无机分析、有机分析与生化分析	3	2.3.5 线性回归分析	24
1.2.4 例行分析与仲裁分析	4	思考题	26
1.2.5 常量分析、半微量分析与微量分析	4	习题	27
1.3 分析化学的变革与发展	4	第三章 滴定分析概述	29
1.4 分析化学的机遇与挑战	5	学习目的	29
思考题	6	3.1 滴定分析基本概念	29
第二章 误差及分析数据的处理	7	3.1.1 常用术语	29
学习目的	7	3.1.2 溶液浓度的表示方法	30
2.1 定量分析中的误差和偏差	7	3.1.3 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	32
2.1.1 误差与准确度	7	3.1.4 滴定分析法分类	33
2.1.2 定量分析误差产生的原因	8	3.1.5 滴定曲线	33
2.1.3 偏差与精密度	9	3.2 基准物质和标准溶液	34
2.1.4 精密度的表示方法	10	3.2.1 基准物质	34
2.1.5 提高分析结果准确度的方法	11	3.2.2 标准溶液及其配制方法	35
2.2 有效数字及运算规则	13	3.2.3 标准溶液的浓度(物质的量浓度和滴定度)	36
2.2.1 有效数字	13	3.3 化学分析法的计算	37
2.2.2 有效数字修约规则	14	3.4 试样的采集及试样预处理	38
2.2.3 有效数字运算规则	15	思考题	40
2.2.4 有效数字的运用	16	习题	40
		第四章 酸碱滴定法	43
		学习目的	43
		4.1 电解质的解离	43
		4.1.1 离子氛	43
		4.1.2 活度与活度系数	44

4.2 酸碱理论概述	45	4.8.6 极弱酸(碱)的测定	72
4.2.1 酸碱理论	45	4.8.7 酸碱滴定法测定磷	73
4.2.2 酸碱平衡	47	4.8.8 氟硅酸钾容量法测定硅酸 盐中 SiO_2 含量	73
4.3 水溶液中弱酸(碱)各型体 的分布	49	思考题	74
4.3.1 一元酸(碱)溶液的分布 ...	49	习题	75
4.3.2 一元酸(碱)溶液的分布 分数	50	第五章 配位滴定法	78
4.3.3 多元酸(碱)溶液的分布 分数	51	学习目的	78
4.4 酸碱溶液 pH 的计算	53	5.1 配位平衡及其影响因素 ...	78
4.4.1 质子条件	53	5.1.1 配位化合物的平衡常数 ...	78
4.4.2 一元弱酸(碱)溶液 pH 的 计算	54	5.1.2 配位滴定中的常见 配位剂	79
4.4.3 多元弱酸(碱)溶液 pH 的 计算	55	5.2 乙二胺四乙酸及其金属 离子配合物	80
4.4.4 两性物质溶液 pH 的 计算	56	5.2.1 乙二胺四乙酸的性质	80
4.4.5 缓冲溶液 pH 的计算	58	5.2.2 乙二胺四乙酸与金属离子 反应的特点	80
4.4.6 缓冲溶液的选择与配制 ...	59	5.2.3 EDTA 的解离平衡	80
4.5 酸碱指示剂	59	5.3 配位滴定基本原理	81
4.5.1 酸碱指示剂的变色原理 ...	60	5.3.1 副反应与副反应系数	81
4.5.2 混合指示剂	62	5.3.2 条件稳定常数	83
4.6 酸碱滴定法	63	5.3.3 配位滴定曲线	84
4.6.1 强碱(酸)滴定强酸(碱) ...	63	5.3.4 准确滴定的判断依据	86
4.6.2 强碱(酸)滴定弱酸(碱) ...	65	5.3.5 配位滴定的酸度范围	86
4.6.3 直接滴定弱酸(碱)的 判据	66	5.3.6 金属指示剂	87
4.6.4 指示剂的选择	67	5.3.7 金属指示剂在使用中应 注意的问题	89
4.7 多元弱酸(碱)的滴定	67	5.4 提高配位滴定选择性的 途径	89
4.7.1 多元弱酸(碱)分步滴定的 判据	67	5.4.1 控制溶液酸度	90
4.7.2 多元弱酸(碱)分步滴定 终点的判定	67	5.4.2 采用掩蔽法	91
4.8 应用与示例	69	5.4.3 预先分离干扰离子	92
4.8.1 酸碱标准溶液	69	5.4.4 解蔽法	92
4.8.2 食醋中总酸度的测定	70	5.5 配位滴定法的分类和 应用	92
4.8.3 混合碱的测定	71	5.5.1 配位滴定法的分类	92
4.8.4 有机氮含量的测定	72	5.5.2 配位滴定法在工业中的 应用和实例	94
4.8.5 铵盐中氮含量的测定	72	思考题	95
		习题	96

第六章 氧化还原滴定法	98	7.3.3 银合金中银的测定	136
学习目的	98	思考题	136
6.1 氧化还原平衡及其影响		习题	137
因素	98	第八章 紫外-可见分光光度法	138
6.1.1 概述	98	学习目的	138
6.1.2 标准电极电位	99	8.1 概述	138
6.1.3 条件电极电位	99	8.2 紫外-可见吸收光谱	139
6.1.4 影响条件电位的因素	101	8.2.1 光的基本特性	139
6.1.5 氧化还原反应进行的		8.2.2 紫外-可见吸收光谱的	
程度	102	形成	140
6.1.6 影响氧化还原反应速率		8.2.3 电子跃迁类型与物质的	
的因素	104	特征吸收	140
6.2 氧化还原滴定基本		8.2.4 影响紫外-可见吸收	
原理	106	光谱的因素	143
6.2.1 氧化还原滴定曲线	106	8.3 紫外-可见分光光度法	
6.2.2 氧化还原指示剂	109	的定量原理	144
6.2.3 氧化还原滴定前的预		8.3.1 朗伯-比尔定律	144
处理	111	8.3.2 偏离朗伯-比尔定律的	
6.3 常用的氧化还原		原因	146
滴定法	114	8.4 紫外-可见分光光度的	
6.3.1 高锰酸钾法	114	条件选择	147
6.3.2 重铬酸钾法	117	8.4.1 显色反应的选择	147
6.3.3 碘量法	120	8.4.2 显色条件的选择	148
6.3.4 其他氧化还原滴定法		8.4.3 吸光度测量条件的	
简介	125	选择	150
思考题	126	8.5 紫外-可见分光	
习题	127	光度计	151
第七章 沉淀滴定法	130	8.5.1 仪器的基本构造	151
学习目的	130	8.5.2 仪器的类型	153
7.1 概述	130	8.6 紫外-可见分光光度法	
7.2 银量法滴定终点的		的应用	155
确定	131	8.6.1 定性、定量与结构分析	155
7.2.1 莫尔法	131	8.6.2 酸碱解离常数的测定	158
7.2.2 佛尔哈德法	132	8.6.3 配合物的组成与稳定	
7.2.3 法扬司法	133	常数的测定	159
7.3 沉淀滴定分析的应用	135	8.6.4 双波长分光光度法	160
7.3.1 硝酸银、硫氰酸铵标准		思考题	161
溶液的配制与标定	135	习题	161
7.3.2 可溶性氯化物中氯的		第九章 原子吸收光谱法	163
测定	136	学习目的	163

9.1 原子吸收光谱法基本		10.2.3 速率理论	191
原理	163	10.2.4 分离度	193
9.1.1 共振线与特征吸收	164	10.2.5 气相色谱定性及定量	
9.1.2 热激发时基态原子数与		分析方法	194
激发态原子数的关系	164	10.3 气相色谱法	196
9.1.3 原子吸收谱线的宽度	165	10.3.1 气相色谱仪的基本	
9.1.4 原子吸收的测量	167	结构	196
9.2 原子吸收光谱仪	169	10.3.2 气相色谱的载气	198
9.2.1 原子化系统	169	10.3.3 气相色谱的色谱柱	198
9.2.2 光源	173	10.3.4 气相色谱的检测器	200
9.2.3 分光系统	174	10.4 气相色谱分析条件的	
9.2.4 检测系统	174	选择	204
9.2.5 仪器类型	175	10.4.1 气相色谱的载气	204
9.3 定量分析方法	175	10.4.2 担体	204
9.3.1 标准曲线法	175	10.4.3 固定液及用量	205
9.3.2 标准加入法	176	10.4.4 柱温、汽化温度和	
9.4 原子吸收测量的干扰		检测器温度	206
及控制	176	10.4.5 气相色谱法的应用	207
9.4.1 化学干扰	177	10.5 高效液相色谱法	208
9.4.2 物理干扰	177	10.5.1 经典液相色谱法与高效	
9.4.3 电离干扰	177	液相色谱法的比较	208
9.4.4 光谱干扰与散射影响	178	10.5.2 高效液相色谱法的分离	
9.5 灵敏度、检出限和测量		类型	209
条件的选择	179	10.5.3 高效液相色谱中谱带	
9.5.1 灵敏度	179	展宽的因素	209
9.5.2 检出限	180	10.5.4 高效液相色谱仪	210
9.5.3 测定条件的选择	181	10.5.5 高效液相色谱法的	
9.5.4 原子吸收光谱法的		应用	213
应用	184	10.5.6 高效液相色谱仪应用	
思考题	186	实例	215
习题	187	思考题	217
第十章 色谱分析法	188	习题	217
学习目的	188	第十一章 电位分析法	220
10.1 概述	188	学习目的	220
10.1.1 色谱法的分类	188	11.1 电化学分析基础	220
10.1.2 色谱法的特点	188	11.1.1 化学电池	220
10.1.3 色谱图和相关术语	189	11.1.2 电极电位与电池	
10.2 色谱基本理论	190	电动势	222
10.2.1 分配平衡和差速迁移	190	11.1.3 电极的分类	223
10.2.2 塔板理论	190	11.2 电位分析法	225

11.2.1 离子选择性电极及其 主要性能参数	225	附录 III 标准电极电势 (298.15 K)	247
11.2.2 电位测定法	234	附录 IV 条件电极电势	257
11.2.3 电位滴定法	237	附录 V 溶度积常数 (18~25 °C)	259
11.2.4 电位测定法与电位 滴定法的应用	240	附录 VI 一些配位化合物的 稳定常数与金属离子 的羟合效应系数	262
思考题	242	附录 VII 常见化合物的摩尔 质量	268
习题	242	附录 VIII 国际相对原子质量表 (附熔点)	272
附录	244	附录 IX 符号与缩写	275
附录 I 法定计量单位	244		
附录 II 一些弱电解质在 水中的解离常数 (25 °C)	245		

第一章 绪论

学习目的:

1. 了解分析化学的任务和作用。
2. 了解定量分析方法的分类。
3. 了解分析化学的发展历史。
4. 把握分析化学的发展前景。

1.1 分析化学的定义、任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,是人们获得物质化学组成和结构信息的科学,即表征与测量的科学。国家自然科学基金委员会发布的《分析化学学科发展战略调研报告》称“分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学”。欧洲化学学会联合会给出“分析化学是一个发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得物质在特定时间和空间有关组成和性质信息的科学分支”的定义。其实,分析化学是测量物质的组成和结构的学科,也是研究分析方法的学科,这是它的内涵所在。

早在古代青铜冶炼、饮料酿造等工艺中,已经蕴含了简易的分析鉴定手段。分析化学是最早发展起来的化学分支学科,在早期一直处于化学发展的前沿,被称为“现代化学之母”,中国科学院汪尔康院士在其《21 世纪的分析化学》一书中指出“人类有科技就有化学,化学从分析化学开始”。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。在化学学科本身的发展过程中,分析化学一直起着非常重要的作用。很多化学规律,如元素周期表的建立,质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现,原子论、分子论的创立,相对原子质量的测定等都与分析化学的贡献密切相关。分析化学的重要作用是不言而喻的。化学学科的所有分支都利用分析化学的思路、技术和手段。此外,分析化学对其他学科,如物理学、生物科学、医学、药学、环境科学、材料科学、考古学、地质学、侦查学及天文学等学科的发展均做出了巨大的贡献。产品的质量检查,资源的勘探,商品检验与环境监测,工艺过程质量控制,水、大气、土壤和海洋调查,化肥及农药的残留量检测,植物的营养诊断等许多方面(如国防、公安、航天、医药、食品、材料、能源、环境保护、反恐、重大疾病和突发公共卫生事件的处理等)都需要充分发挥分析化学的主导作用。

分析化学是人们认识自然、改造自然的工具,在国民经济建设和人类生活中有重要意义。分析化学是工、农业生产的眼睛;在工业生产上从原料的选择、中间产品、成品的



分析化学
绪论

检验,新产品的开发,以至生产过程中的三废(废水、废气、废渣)的处理和综合利用都需要分析化学;在农业生产方面,从土壤成分、肥料、农药的分析至农作物生长过程的研究也都离不开分析化学。分析化学是打击犯罪、国家安全的特殊武器;在国防和公安方面,从武器装备的生产和研制,至刑事案件的侦破等也都需要分析化学的密切配合。分析化学是新药研究和应用的强力支撑;新药的结构分析,中药成分分析,药物的理化性质、纯度检查、溶出度、含量测定、药效跟踪等与分析化学息息相关。分析化学是医疗卫生、人民健康的技术保障;肿瘤标记物的发现及临床应用、人体生化指标的检验、食品中有害物及添加剂的检测都离不开分析化学。

分析化学是高等学校化工、生物科学、材料学、医学、药学、环境科学等工科类专业的主要基础课之一。分析化学讲授的是测定物质的化学组成、含量、结构和状态的各种理论、方法和仪器,既有强的实用性,又有严密和系统的理论性,是理论与实际密切结合的学科,加之与其他学科交叉渗透,分析化学又面临新的挑战,产生新的机遇和发展动力。

20世纪50—60年代的教科书中,按任务不同,将分析化学分为定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)两部分。进入20世纪90年代以后,将结构分析(structure analysis)归入分析化学。定性分析的任务是鉴定物质的化学组成;定量分析的任务是测定物质各组分的含量;结构分析的任务则是研究物质内部的分子结构或晶体结构。在对物质进行分析时,通常先进行定性分析确定其组成,然后再进行定量分析。本书主要讨论定量分析。

分析化学水平的高低是衡量一个国家在化学学科研究方面能力强弱的重要标志之一。分析化学是一门实践性很强的学科,因此工科类专业的学生在学习过程中一定要重视分析化学实验,使理论密切联系实际。通过学习掌握分析化学的基本理论、基础知识和实验技术,培养严谨的工作作风和实事求是的科学态度,掌握实验的基本操作和技能,提高分析问题和解决问题的能力。

1.2 分析方法的分类

分析化学可以按分析任务、分析对象、测定原理、操作方法等进行分类。

1.2.1 化学分析与仪器分析

根据分析原理可将分析化学分为化学分析和仪器分析。凡主要依赖化学反应进行分析的分析方法称为化学分析法。化学分析法是最早采用的分析方法,是分析化学的基础,故又称经典分析法。化学分析法主要有重量分析法(gravimetric analysis)和滴定分析法(titration analysis)。经典化学分析法使用天平和滴定管等玻璃仪器,设备相对简单。一般用于相对含量1%以上的常量组分的测定,准确度较高。

重量分析法是通过适当的方法如沉淀、挥发、电解等使待测组分转化为另一种纯的、固定化学组成的化合物而与样品中其他组分得以分离,然后称其质量,根据称得的质量计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为重量分析法。重量分析法适用于常量分析,其特点是准确度高,因此常被用于仲裁分析,但操作麻烦、费时。

滴定分析法采用一种已知准确浓度的溶液,通过滴定管滴加到待测溶液中,使其与待测组分恰好完全反应,根据所加入的已知准确浓度的溶液的体积计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法。该方法同样适用于常量分析,具有准确度高、操作简便、快速的特点,因此应用广泛。滴定分析法按化学反应的类型分为酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定、配位滴定,即俗称的“四大滴定”;按滴定方式分为直接法和间接法,间接法分为置换滴定、返滴定和间接滴定。

除化学分析法外的一些分析方法,以物质的物理和物理化学性质为基础,测定时往往需要借助于一些比较特殊的仪器设备,习惯上把这类分析方法称为仪器分析法。仪器分析法主要的特点是灵敏度高,适用于微量、痕量组分的定性、定量分析和结构分析。分析操作简便、快速,易于实行自动化、高速化分析,是现代分析化学的发展方向。其中光学分析法(spectrometric analysis)、电化学分析法(electrochemical analysis)、色谱分析法(chromatographic analysis)起步较早,分支较多。光学分析法分为光谱法和非光谱法。光谱法主要包括:分子光谱法,如紫外-可见光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法;原子光谱法,如原子发射光谱法、原子吸收光谱法。电化学分析法主要包括电位分析法、极谱和伏安分析法、电重量和库仑分析法、电导分析法。色谱分析法主要包括气相色谱法、高效液相色谱法和离子色谱法。近 20 年来,发展了许多新的色谱技术,如临界流体色谱和多维色谱等。

随着科学技术的发展,许多新的仪器分析方法也得到不断的发展。如质谱法、核磁共振波谱法、X 射线、电子显微镜分析、毛细管电泳等大型仪器分析方法、作为高效试样引入及处理手段的流动注射分析法,以及为适应分析仪器微型化、自动化、便携化而最新涌现出的微流控芯片毛细管分析。

仪器分析法具有操作简便、快速、灵敏度高等优点,适用于微量或痕量分析。缺点是仪器价格较贵,使用及维护成本较高。根据化学分析法和仪器分析法各自的优缺点和局限性,通常实验时要根据被测物质的性质和对分析结果的要求选择适当的分析方法进行测定。

1.2.2 定性分析、定量分析与结构分析

根据分析任务可以将分析化学分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成;定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量;结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构及其对物质化学性质的影响。

1.2.3 无机分析、有机分析与生化分析

根据分析对象可以将分析化学分为无机分析、有机分析和生化分析。无机分析(inorganic analysis)的对象是无机物质。在无机分析中,组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的元素组成和测定各组分的含量,有时也要求测定组分的存在形式(即形态分析)。有机分析(organic analysis)的对象是有机物质。在有机分析中,组成有机化合物的元素种类不多(碳、氢、氧、氮、硫、磷等),但有机化合物种类繁多,结构相当复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。生化分析(biochemical analysis)的对

象是与生命过程相关的物质。生化分析又分为蛋白质分析、糖类分析、核酸分析、激素分析、酶法分析和免疫分析等,主要用于生命科学研究和临床诊断。针对不同的分析对象,分析化学还可进一步分类,如冶金分析、矿物分析、药物分析、食品分析、环境分析、材料分析、临床检验和刑侦分析等。

1.2.4 例行分析与仲裁分析

例行分析(routine analysis)是指一般分析实验室对日常生产流程中的产品质量指标进行检查控制,或对临床、环境试样进行的常规分析。

仲裁分析(arbitration analysis)是指受仲裁机构的委托,由专门的测试机构或经有关部门考核、认证的实验室,按照国际标准分析方法或公认的分析方法,为双方在某一问题上争执不决而进行裁判的分析工作。其任务是为仲裁机构提供公正、准确、权威的分析测试数据,以作裁决的依据。主要用于对外贸易的仲裁及国内商事和民事上的争议。例如,进出口货物的检验和检疫,体育比赛中的兴奋剂检测等。

1.2.5 常量分析、半微量分析与微量分析

按照分析时所取的试样量的不同或被测组分在试样中的含量的不同,分析化学又可分为常量分析、半微量分析、微量分析、痕量分析等。进行常量分析时,固体试样质量一般大于 100 mg,液体试样体积一般大于 10 mL,而且被测组分的质量分数大于 1%;进行半微量分析时,固体试样质量一般为 10~100 mg,液体试样体积一般为 1~10 mL,被测组分的质量分数为 0.01%~1%;进行微量分析时,固体试样质量一般为 0.1~10 mg,液体试样体积一般为 0.01~1 mL。当被测组分的质量分数小于 0.01%时,通常称为痕量分析。

要注意的是,分析化学经常提及的常量、微量、痕量是指样品中组分的含量。组分质量分数大于 1%的称为常量组分,介于 0.01%~1%的称为微量组分、小于 0.01%的称为痕量组分。

1.3 分析化学的变革与发展

分析化学萌芽于历史上的炼丹术和炼金术,它们都涉及对原材料的检验和产品品质优劣的判断。阿基米德(Archimedes)在公元前 3 世纪利用金、银密度之间的差异解决了金冕纯度问题,建立了史上最早的无损分析法。在公元 4 世纪,人们为了鉴定金块成色开始使用试金石。分析化学最初只是一些分析检验的实践活动,16 世纪湿法分析在工业生产中被广泛应用;英国化学家玻意耳(Boyle)1661 年发表著作《怀疑派化学家》,为近代化学奠定了科学基础。他又是分析化学的先驱,首次提出了“化学分析”这个专门名词。1774 年法国科学家拉瓦锡(Lavoisier)发明了天平,为化学引进了定量测量,从而诞生了分析化学。18 世纪,重量分析法的出现使得分析化学迈进了定量分析时代。定性、定量分析不断发展,不断趋于完善,直到 20 世纪初期物理化学溶液理论的完善为分析化学的发展提供了理论依据,这时分析化学才真正成为一门独立的学科,被称为经典分析化学。

一般认为,分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。

第一次变革在 19 世纪末 20 世纪初,以 1894 年德国物理化学家奥斯瓦尔德(Ostward)发表经典著作《分析化学科学基础》为标志。在这一时期,物理化学关于溶液四大化学平衡(酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀溶解平衡)理论的建立,为基于溶液化学反应的经典分析化学奠定了理论基础,化学分析法得到了空前的繁荣和发展,使分析化学从“一种技术”发展成为“一门科学”。因此这一时期也可以说是分析化学与物理化学相结合的时代。

第二次变革发生在 20 世纪 30—60 年代,物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析化学中物理方法和仪器分析方法的大发展。而化学分析方法在很多方面已不能解决科学技术发展所面临的许多新问题,如半导体超纯材料的分析,石油化工、环境科学、生物医药学复杂混合物的分析等。分析化学突破了以经典化学分析为主的局面,开创了仪器分析的新时代。1922 年海洛夫斯基(Heyrovsky)开发出第一台极谱仪并创建了极谱学,因而获得 1959 年诺贝尔化学奖;马丁(Martin)和辛格(Synge)对分配色谱理论的贡献获得 1952 年诺贝尔化学奖;布洛赫(Bloch)和珀塞尔(Purcell)发现了核磁共振现象,获得 1952 年诺贝尔物理学奖。这些发明和发现推动了仪器分析的发展。因此可以说第二次变革是分析化学与物理学、电子学相结合的时代,是从以溶液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的新阶段。分析仪器的研究和开发以及仪器分析技术的发展已成为分析化学的重要研究内容。

从 20 世纪 70 年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给分析化学带来新的大发展机遇,分析化学正处于第三次大变革时期。由于生命科学、环境科学、材料科学和能源科学发展的需要,信息技术、计算机技术、生物技术等新技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的发展阶段。它不仅要确定物质的组成和含量,而且要确定元素的价态、分子的结构和聚集态、固体的结晶形态、短寿命反应中间产物的状态和生命物理过程中的激发态等。不但要提供物质组分的平均组成数据,而且要提供表面、内层和微区分析数据,甚至三维空间的数据和时间分辨数据。现代分析化学已经发展成为获取各种物质尽可能多和尽可能全面的结构与成分信息的科学。现代分析化学所采用的手段已远远超出化学学科的范围,它在采用光、电、磁、热、声等物理现象的基础上,进一步采用数学、计算机科学和生命科学等新成就,正在把化学与许多相关学科渗透交织起来,对物质做全面的纵深分析,形成一门综合性的科学。分析化学已经发展到分析科学的新阶段。

1.4 分析化学的机遇与挑战

进入 21 世纪以来,新材料学、微电子学、生命科学等学科的进展为分析化学的发展提供了前所未有的机遇和大展宏图的大科学背景,而分析化学的发展反过来也极大地促进了这些相关学科的进步。以生命科学领域的发展为例,2001 年人类 30 亿个碱基对序列的破译奠定了基因组学研究的里程碑和后基因组或蛋白组学研究的开始,同时生命科学的其他新兴研究领域也呈现迅猛发展的势头,如干细胞和发育生物学、整合基因组/转录组/蛋白组的系统生物学、脑认知和神经生物学、生命起源和进化生物学等,

这些研究均体现了大规模、高通量、信息化等显著特征。再如,借助微电子学和微机械加工技术,传统分析方法和仪器正日益朝着微型化、集成化和智能化的方向发展,微全分析系统(micro-total analysis, μ -TAS)和微流控分析已成为分析化学的热点前沿课题。

纳米科学技术的迅速发展,使人类认知在原子尺度上进入微观领域,极大地改变了人们的思维,革新了人们的观念。纳米科技特有各种效应包括量子尺寸效应、小尺寸效应、表面和界面效应等。宏观量子隧道效应使纳米材料成为科学界的研究热点。纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红细胞小得多,这就为生物医学研究提供了一个新的研究途径,目前纳米技术已被应用于医学和生物学的众多领域,包括纳米生物材料、药物和转基因纳米载体、纳米生物相容性人工器官、纳米生物传感器和成像技术、利用扫描探针显微镜分析蛋白质和 DNA 的结构与功能等重要领域,主要以疾病的早期诊断和提高药物疗效为目标。

2006 年,国务院颁布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020)》(简称《纲要》),提出重点发展与人类健康、疾病诊断、资源环境、公共安全等相关的新技术与新方法,为分析化学学科的未来发展提供了前所未有的机遇同时带来巨大挑战。《纲要》中与分析化学密切相关的“重点领域与优先主题”有:海洋生态与环境保护(环境领域);数字化和智能化设计制造,新一代信息功能材料及器件(制造业),心脑血管病、肿瘤等重大非传染疾病防治(人口与健康领域),城市生态居住环境质量保障(城镇化与城市发展领域);重大生产事故预警与救援、食品安全与出入境检验检疫、突发公共事件防范与快速处置、生物安全保障、重大自然灾害监测与防御等(公共安全领域)。此外,《纲要》提出若干重点发展的前沿技术,包括靶标发现技术(生物技术领域)、智能感知技术(信息技术领域)、海洋环境立体监测技术及大洋海底多参数快速探测技术(海洋技术领域)。尤其是《纲要》中将“科学实验与观测方法、技术和设备的创新”单独列为 8 个重要的科学前沿问题之一。显而易见,上述战略领域的关键技术均与分析化学息息相关。由此,面向 21 世纪我国科技发展的战略需求,分析化学如何快速地应对这些挑战,无疑是当前及未来若干年的主要任务。

思考题

1. 谈谈你对分析化学的初步认识。
2. 谈谈你身边与分析化学相关的事例。
3. 简述分析化学的定义、任务和作用。
4. 化学分析法有什么特点?
5. 仪器分析法有什么特点?

第二章 误差及分析数据的处理

学习目的:

1. 了解误差产生的原因、分类、性质及误差性质的判断。
2. 掌握随机误差的分布规律及在分析数据处理中的应用。
3. 掌握准确度、精密度的概念及量化方法和相关计算。
4. 初步掌握分析结果的数据处理方法。
5. 掌握有效数字的概念及在分析化学实践中的应用。

2.1 定量分析中的误差和偏差

定量分析的目的是准确测定试样中组分的含量,因此分析结果必须具有一定的准确度。在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观条件等多种因素的限制,使得分析结果与真实值不完全一致。即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的分析人员进行测定,也不可能得到绝对准确的结果。同一个人在相同条件下对同一种试样进行多次测定,所得结果也不会完全相同。这表明,在分析过程中,误差是客观存在、不可避免的。因此,我们应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应的措施减小误差,以提高分析结果的准确度。

2.1.1 误差与准确度

分析结果的准确度(accuracy)是指分析结果与真值的接近程度,分析结果与真值之间差别越小,则分析结果的准确度越高。准确度的大小用误差(error)来衡量,误差是指测量结果与真值(true value)之间的差值。真值指被测结果的客观真实值,是客观的。误差又可分为绝对误差(absolute error)和相对误差(relative error)。绝对误差(E)表示测量值(x)与真值(x_T)之差,即

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

相对误差(E_r)表示误差在真值中所占的百分数,即

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

例如,分析天平称量两物体的质量分别为 1.638 0 g 和 0.163 7 g,假设两物体的真值各



分析化学中的误差

为 1.638 1 g 和 0.163 8 g, 则两者的绝对误差分别为

$$E_1 = (1.638 0 - 1.638 1) \text{ g} = -0.000 1 \text{ g}$$

$$E_2 = (0.163 7 - 0.163 8) \text{ g} = -0.000 1 \text{ g}$$

两者的相对误差分别为

$$E_{r1} = \frac{-0.000 1}{1.638 1} \times 100\% = -0.006\%$$

$$E_{r2} = \frac{-0.000 1}{0.163 8} \times 100\% = -0.06\%$$

由此可见, 绝对误差相等, 相对误差并不一定相等。在上例中, 同样的绝对误差, 称量物体越重, 其相对误差越小。因此, 用相对误差来表示测定结果的准确度更为确切。

绝对误差和相对误差都有正负值。正值表示分析结果偏高, 负值表示分析结果偏低。

2.1.2 定量分析误差产生的原因

误差按其性质可以分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)两大类。也有人将操作过失造成的结果与真值之间的差异叫做“过失误差”。其实, 过失是错误, 是实验过程中应该加以避免的。如试样分解时分解不够完全, 称样时试样洒落在容器外, 读错刻度, 看错砝码, 看错读数, 记错数据, 加错试剂等。

1. 系统误差

系统误差是指分析过程中由于某些固定的原因所造成的误差。系统误差的特点是具有单向性和重现性, 即它对分析结果的影响比较固定, 使测定结果系统地偏高或系统地偏低; 当重复测定时, 它会重复出现。系统误差产生的原因是固定的, 它的大小、正负是可测的, 理论上讲, 只要找到原因, 就可以消除系统误差对测定结果的影响。因此, 系统误差又称可测误差。

根据系统误差产生的原因, 可将其分为:

(1) 方法误差 方法误差是由于分析方法本身所造成的误差。例如, 滴定分析中指示剂的变色点与化学计量点不完全一致; 重量分析中沉淀的溶解损失等。

(2) 仪器误差 仪器误差是由于仪器本身不够精确而造成的误差。例如, 天平砝码、容量器皿刻度不准确等。

(3) 试剂误差 由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的误差称为试剂误差。例如, 试剂或蒸馏水中含有微量被测物质或干扰物质。

(4) 操作误差 操作误差(个人误差)是由于分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作的差别或分析人员的主观原因所造成的误差。例如, 重量分析对沉淀的洗涤次数过多或不够; 个人对颜色的敏感程度不同, 在辨别滴定终点的颜色时, 有人偏深, 有人偏浅; 读取滴定管读数时个人习惯性地偏高或偏低等。

2. 随机误差

随机误差又称偶然误差, 它是由某些随机(偶然)的原因所造成的。例如, 测量时环境温度、气压、湿度、空气中尘埃等的微小波动; 个人一时辨别的差异而使读数不