

全国高职高专药品类专业卫生部“十一五”规划教材配套教材

归纳·释疑·提升练习

——分析化学分册

[总主编] 刘 斌

[主 编] 谢庆娟 杨其绛



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

全国高职高专药品类专业卫生部“十一五”规划教材配套教材

归纳·释疑·提升练习

——分析化学分册

总主编 刘 斌

主 编 谢庆娟 杨其锋

副主编 何文涓 王 锋

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 锋(徐州生物工程高等职业学校)

曲中堂(重庆医药高等专科学校)

闫冬良(南阳医学高等专科学校)

刘庆艳(湖南环境生物职业技术学院)

张 威(江苏建康职业学院)

何文涓(无锡卫生高等职业技术学校)

陈宗治(安庆医药高等专科学校)

杨其锋(上海医药高等专科学校)

李维斌(楚雄医药高等专科学校)

秦雪晖(桂林医学院)

谢庆娟(重庆医药高等专科学校)

谭 颖(重庆医药高等专科学校)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

归纳·释疑·提升练习——分析化学分册/谢庆娟等

主编. —北京: 人民卫生出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-117-12685-4

I. ①归… II. ①谢… III. ①分析化学-医学院校-习题 IV. ①R-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 031934 号

门户网: www.pmph.com	出版物查询、网上书店
卫人网: www.ipmph.com	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

本书本印次封底贴有防伪标。请予识别。

归纳·释疑·提升练习——分析化学分册

主 编: 谢庆娟 杨其绛

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

010-59787586 010-59787592

印 刷: 北京市安泰印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14

字 数: 332 千字

版 次: 2010 年 4 月第 1 版 2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-12685-4/R · 12686

定 价: 23.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

出版说明

在卫生部教材办公室、人民卫生出版社的组织下,在全国 80 余所高职高专院校和 20 余家医药企业近 600 位编者的共同努力下,高职高专药品类专业卫生部“十一五”规划教材于 2008 年底正式出版面向全国发行,教材涉及高职高专药学、药物制剂技术、化学制药技术、生物制药技术、中药制药技术、药品经营与管理六个专业,共计 69 种。

本套教材是全国第一套高职高专药品类各专业的系列教材,体现了现代职业教育理念;反映了高等职业教育教学改革成果;为高等职业教育药品类各专业的规范化教学,为学生的知识、技能、素质的培养提供了有力的支撑。目前,该套教材已被全国开设相关专业的高职高专院校普遍采用,并在教学中发挥了很好的作用。但教材的编写要考虑到教材的整体框架设计,及教材内容的系统性、严谨性,以及学时和教材字数的问题,许多重点、难点问题不能完全讲解清楚。特别是各知识点之间,以及某一课程与上下衔接课程之间的联系也缺少必要的说明。为了使该套教材在教学中发挥更大的作用,并帮助学生进一步理解和掌握教材的内容,卫生部教材办公室组织编写了部分教材的配套教材——《归纳·释疑·提升练习》,作为学生学习和教师教学的参考书。各分册的内容紧紧围绕相应教材的内容,是教材的补充和辅助,包括重要知识点的复习、难点问题的深入讲解、各知识点之间的关系及与其他课程之间的联系、必要的补充习题等内容。可以作为学生课下自习的辅导,也可以作为教师教学的参考书。

《归纳·释疑·提升练习》包括两个部分。第一部分为按章节编写的各章学习和辅导资料;第二部分为打破章节界限,从本课程整体考虑所需要总结和说明的问题。

第一部分:各章复习 本部分按章编写,与教材中的各章相对应。每章设计四个栏目:在【重点概览】中简单罗列出了本章需要掌握的重要知识点,可以帮助学生重点地进行归纳、总结和复习;【难点释疑】是选择一些各章中的难点和易混淆的问题,采取自问自答的方式对这些问题进行解析,使学生加深对所讲知识点的理解;【知识衔接】是本套配套教材的特色,本部分较系统地分析某个知识点与上下章节知识点之间的联系和应用,特别是与相关课程之间的联系和应用,加强学生对所学知识的系统性和相关性的理解;【提升练习】是根据教材

中的主要教学内容,特别是配套教材中讲解的重点和难点适当补充部分习题,旨在通过练习巩固所学的知识。

第二部分:专题讲座 该部分打破各章之间的界限,从课程整体的角度分析需要进一步说明的问题,设计相关的专题进行总结和归纳。其目的是让学生在系统学习了各章内容,对知识点从纵向有了较系统了解以后,再从横向对相关知识点进行归纳,构建纵横交叉的知识网。

该套配套教材的编写和出版得到了卫生部教材办公室、全国高职高专药品类专业教育教材建设指导委员会的指导和帮助,得到了相关院校、企业领导和教师的支持和积极参与。借此,向给予帮助和支持的领导和老师们表示衷心的感谢。该套配套教材的编写出版进行了一种新的尝试,从整体设计到编写体例都试图有所突破,增强其实用性和参考价值。参加编写的作者为多年从事教学工作,具有丰富教学经验的教师。对许多重点和难点问题是根据作者多年的教学体会和经验,采取与教材不同的角度和让学生更易于理解的方式进行分析和表述。我们希望这种尝试,对学生理解和学习相关知识是有益的,能够使学生对所专业的知识有较全面、系统的掌握。

人民卫生出版社

2010年2月



前言

在卫生部教材办公室和高职高专药品类专业教指委的共同努力下,高职高专药品类专业卫生部“十一五”规划教材《分析化学》(第二版)于2009年初正式出版面向全国发行。本教材是在第一版规划教材的基础上,结合现代职业教育理念,对第一版教材作了全新的改变,其目的是能较好地反映高等职业教育教学改革成果,为高等职业教育药品类相关专业的规范化教学,为学生的知识、技能、素质的培养提供了有力的支撑。

由于在《分析化学》(第二版)编写中,受教材的整体框架和系统性、严谨性,以及学时和字数等限制,使许多重点、难点问题并未完全讲解清楚,特别是各知识点之间,以及本课程与上下衔接课程之间的联系也缺少必要的说明。为了使《分析化学》在教学中发挥更大的作用,更好地帮助学生进一步理解和掌握教材的内容,特编写了本套教材,作为学生学习和教师教学的参考书。

该配套教材共分为两大部分,按章编写,第一部分为各章复习,与教材中的章设置相对应,分五个栏目:【重点概览】采用陈述归纳法,列出本章需要掌握的重要知识点,帮助学生有所重点地进行复习。【难点释疑】选择一些本章中的难点和易混淆的问题,采取自问自答的方式对问题进行解析。【知识衔接】是本套配套教材的特色部分,较系统地分析某个知识点与上下章节知识点之间的联系和应用,特别是与相关课程之间的联系和应用。加强学生对所学知识的系统性和相关性的理解。【边学边做】是采用任务驱动式的教学方法把理论与实验有机融为一体,其目的是便于更好地推行理实一体化的教学模式,强化学生岗位能力训练。【提升练习】根据教学内容适当补充部分习题,完善教材中习题类型的不完整性。第二部分为专题讲座,共编写了十四个专题。该部分打破各章之间的界限,从本课程整体的角度分析需要进一步说明的问题,设计相关的专题进行总结和归纳。其目的是让学生在系统学习了各章内容,对知识点从纵向有了较系统了解以后,再从横向对相关知识点进行归纳,构建纵横交叉的知识网。

在配套教材的编写中受到了有关专家的大力支持,在此表示感谢。

由于编者水平和编写时间有限,其配套教材中存在缺点和错误在所难免,恳请读者多提宝贵意见,以便我们修订完善。

编者

2010年1月

目 录

第一部分 各章复习

第一章 绪论	1
第二章 误差和分析数据处理	8
第三章 滴定分析法概论	16
第四章 酸碱滴定法	26
第五章 沉淀滴定法	38
第六章 配位滴定法	52
第七章 氧化还原滴定法	64
第八章 电化学分析法	81
第九章 紫外-可见分光光度法	91
第十章 红外分光光度法	105
第十一章 色谱法基本概念及经典液相色谱法	115
第十二章 气相色谱法	125
第十三章 高效液相色谱法	137
第十四章 其他仪器分析法简介	152

第二部分 专题讲座

专题讲座一 微型分析化学实验的简介	165
专题讲座二 分析化学实验室用水的规格和制备方法	167
专题讲座三 误差的传递	168
一、误差传递的概念	168
二、误差传递的形式	168
专题讲座四 滴定分析终点误差的计算	171
专题讲座五 溶液中不同酸度下酸碱存在形式的分布	174
专题讲座六 影响沉淀溶解度大小的因素	175
专题讲座七 有机螯合配体在分离分析中的应用	177
专题讲座八 氧化还原滴定前的预处理	181
专题讲座九 紫外-可见光谱在有机化合物结构研究中的应用	185
专题讲座十 现代光谱分析简介	186

一、红外光谱的联用技术	186
二、核磁共振波谱分析简介	186
专题讲座十一 原子吸收分光光度法简介	188
一、原子吸收分光光度法的特点	188
二、共振线和吸收线	188
三、原子吸收值与原子浓度的关系	189
四、原子吸收分光光度计	189
五、定量方法	189
专题讲座十二 薄层色谱定性定量分析	191
一、定性分析	191
二、定量分析	191
专题讲座十三 色谱技术在手性药物分析中的应用	192
专题讲座十四 几种色谱方法简介	193
一、毛细管气相色谱法简介	193
二、亲水色谱法简介	196
三、凝胶色谱法简介	196
附录	197
附录一 国际原子量表(2005)	197
附录二 常用式量表	199
提升练习参考答案	201

第一部分 各章复习

第一章 绪 论

【重点概览】

一、分析化学的任务

分析化学的任务是鉴定物质的化学组成、测定物质组分的相对含量以及确定物质的化学结构。其内容包括:定性分析、定量分析及结构分析。

二、分析方法的分类

按分析任务不同可分为定性分析、定量分析和结构分析。

按分析对象不同可分为无机分析和有机分析。

按分析方法原理不同可分为化学分析与仪器分析。

根据试样用量的多少,分析方法又可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。

三、定量分析过程的一般步骤

分为①试样的采取;②试样的制备;③含量测定;④分析结果的数据处理和表示。

【难点释疑】

试样分解的方法

在实际分析工作中,除干法分析外,通常要先将试样分解,把待测组分定量转入溶液后再进行测定。在分解试样的过程中,应遵循以下几个原则:①试样的分解必须完全;②在分解试样的过程中,待测组分不能有损失;③不能引入待测组分和干扰物质。根据试样的性质和测定方法的不同,常用的分解方法有溶解法、熔融法和干式灰化法等。

1. 溶解法 采用适当的溶剂,将试样溶解后制成溶液的方法,称为溶解法。常用的溶剂有水、酸和碱等。

(1)水溶法:对于可溶性的无机盐,可直接用纯化水溶解制成溶液。

(2)酸溶法:多种无机酸及混合酸常用做溶解试样的溶剂。利用这些酸的酸性、氧化性及配位性,使被测组分转入溶液。常用的酸有以下几种。

1)盐酸(HCl):大多数氯化物均溶于水,电位排序在氢之前的金属及大多数金属氧化物和碳酸盐都可溶于盐酸中;另外, Cl^- 还具有一定的还原性,并且还可与很多金属离子生成配离子而溶解。常用来溶解赤铁矿(Fe_2O_3)、辉锑矿(Sb_2S_3)、碳酸盐、软锰矿(MnO_2)等样品。

2)硝酸(HNO_3):具有较强的氧化性,几乎所有的硝酸盐都溶于水,除铂、金和某些稀有

金属外,浓硝酸几乎能溶解所有的金属及其合金。铁、铝、铬等会被硝酸钝化,溶解时加入非氧化酸,如盐酸除去氧化膜即可很好地溶解。几乎所有的硫化物也都可被硝酸溶解,但应先加入盐酸,使硫以 H_2S 的形式挥发出去,以免单质硫将试样裹包,影响分解。

3)硫酸(H_2SO_4):除钙、锶、钡、铅外,其他金属的硫酸盐都溶于水。热的浓硫酸具有很强的氧化性和脱水性,常用于分解铁、钴、镍等金属和铝、铍、锑、锰、钽、铀、钍等金属合金以及分解土壤等样品中的有机物等。硫酸的沸点较高(338°C),当硝酸、盐酸、氢氟酸等低沸点酸的阴离子对测定有干扰时,常加硫酸并蒸发至冒白烟(SO_3)来驱除。

4)磷酸(H_3PO_4):磷酸根具有很强的配位能力,因此,几乎 90% 的矿石都能溶于磷酸,包括许多其他酸不溶的铬铁矿、钛铁矿、铌铁矿、金红石等。对于含有高碳、高铬、高钨的合金也能很好地溶解。单独使用磷酸溶解时,一般应控制温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$,时间在 5 分钟以内。若温度过高、时间过长,会析出焦磷酸盐难溶物,生成的聚硅磷酸会黏结于器皿底部,同时也会腐蚀玻璃。

5)热的、浓高氯酸(HClO_4):具有很强的氧化性,能迅速溶解钢铁和各种铝合金。能将 Cr、V、S 等元素氧化成最高价态。高氯酸的沸点为 203°C ,蒸发至冒烟时,可驱除低沸点的酸,残渣易溶于水。高氯酸也常作为重量法中测定 SiO_2 的脱水剂。使用 HClO_4 时,应避免与有机物接触,以免发生爆炸。

6)氢氟酸(HF):氢氟酸的酸性很弱,但 F^- 的配位能力很强,能与 Fe(III) 、 Al(III) 、 Ti(IV) 、 Zr(IV) 、 W(V) 、 Nb(V) 、 Ta(V) 、 U(VI) 等离子形成配离子而溶于水,并可与硅形成 SiF_4 而逸出。

(3)混合酸溶法:

1)王水:是指 HNO_3 与 HCl 按 1:3(体积比)混合的酸溶液。由于硝酸的氧化性和盐酸的配位性,使其具有更好的溶解能力。能溶解 Pb、Pt、Au、Mo、W 等金属和 Bi、Ni、Cu、Ga、In、U、V 等合金,也常用于溶解 Fe、Co、Ni、Bi、Cu、Pb、Sb、Hg、As、Mo 等的硫化物和 Se、Sb 等矿石。

2)逆王水:是指 HNO_3 与 HCl 按 3:1(体积比)混合。可分解 Ag、Hg、Mo 等金属及 Fe、Mn、Ge 的硫化物。浓 HCl 、浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4 的混合物,称为硫王水,可分别溶解含硅量较大的矿石和铝合金。

3) $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HClO}_4$ 混合酸溶液:可分解 Cr、Mo、W、Zr、Nb、Ti 等金属及其合金,也可分解硅酸盐、钛铁矿、粉煤灰及土壤等样品。

4) $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 混合酸溶液:常用于分解硅化物、氧化物、硼化物和氮化物等。

5) $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$:按 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 以 2:1:3(体积比)混合的酸溶液,可用于油料、粮食、植物等样品的消解。若加入少量的 CuSO_4 、 K_2SO_4 和硒粉作催化剂,可使消解更为快速完全。

6) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HClO}_4$ (少量)的混合酸溶液:常用于分解铬矿石及一些生物样品,如动、植物组织、尿液、粪便和毛发等。

7) $\text{HCl}+\text{SnCl}_2$ 溶液:主要用于分解褐铁矿、赤铁矿及磁铁矿等。

(4)碱溶法:碱溶法的主要溶剂为 NaOH 、 KOH 或加入少量的 Na_2O_2 、 K_2O_2 。常用来溶解两性金属,如铝、锌及其合金以及它们的氢氧化物或氧化物,也可用于溶解酸性氧化物如 MoO_3 、 WO_3 等。

2. 熔融法 熔融法是将试样与酸性或碱性熔剂混合,利用高温下试样与熔剂发生的多相反应,使试样组分转化为易溶于水或酸的化合物。该法是一种高效的分解方法。但要注意熔融时,当加入大量的熔剂(一般为试样的6~12倍),会引入干扰。另外,熔融时,由于坩埚材料的腐蚀,也会引入其他组分。根据所用熔剂的性质和操作条件,可将熔融法分为酸熔、碱熔和半熔法。

(1)酸熔法:适用于碱性试样的分解,常用的熔剂有 $K_2S_2O_7$ 、 $KHSO_4$ 、 KHF_2 、 B_2O_3 等。 $KHSO_4$ 加热脱水后生成 $K_2S_2O_7$,二者的作用是一样的。在 300°C 以上时, $K_2S_2O_7$ 中部分 SO_3 可与碱性或中性氧化物(如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 ZrO_2 等)作用,生成可溶性硫酸盐。此法常用于分解铝、铁、钛、铬、锆、铌等金属氧化物及硅酸盐、煤灰、炉渣和中性或碱性耐火材料等。 KHF_2 在铂坩埚中低温熔融可分解硅酸盐、钽和稀土化合物等。 B_2O_3 在铂坩埚中于 580°C 熔融,可分解硅酸盐及其他许多金属氧化物。

(2)碱熔法:用于酸性试样的分解。常用的熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $NaOH$ 、 KOH 、 Na_2O_2 和它们的混合物等。

1) Na_2CO_3 (mp: 850°C)和 K_2CO_3 (mp: 890°C): Na_2CO_3 与 K_2CO_3 按1:1形成的混合物,其熔点为 700°C 左右,用于分解硅酸盐、硫酸盐等。分解硫、砷、铬的矿样时,用 Na_2CO_3 加入少量的 KNO_3 或 $KClO_3$,在 900°C 时熔融,可利用空气中的氧将其氧化。用 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 作熔剂,在铂坩埚中进行。

2) $Na_2CO_3 + S$:用来分解含砷、锑、锡的矿石,可使其转化为可溶性的硫代酸盐。由于含硫的混合熔剂会腐蚀铂,故常在瓷坩埚中进行。

3) $NaOH$ (mp: 321°C)和 KOH (mp: 404°C):二者都是低熔点的强碱性熔剂,常用于分解铝土矿、硅酸盐等试样。可在铁、银或镍坩埚中进行分解。用 Na_2CO_3 作熔剂时,加入少量 $NaOH$,可提高其分解能力并降低熔点。

4) Na_2O_2 是一种具有强氧化性、强腐蚀性的碱性熔剂,能分解许多难溶物,如铬铁矿、硅铁矿、黑钨矿、辉钼矿、绿柱石、独居石等。能将其大部分元素氧化成高价态。有时将 Na_2O_2 与 Na_2CO_3 混合使用,以减缓其氧化的剧烈程度。用 Na_2O_2 作熔剂时,不宜与有机物混合,以免发生爆炸。 Na_2O_2 对坩埚腐蚀严重,一般用铁、镍或刚玉坩埚。

5) $NaOH + Na_2O_2$ 或 $KOH + Na_2O_2$:常用于分解一些难溶性的酸性物质。

(3)半熔法又称烧结法:该法是在低于熔点的温度下,将试样与熔剂混合加热至熔结。由于温度比较低,不易损坏坩埚而引入杂质,但加热所需时间较长。例如 800°C 时,用 $Na_2CO_3 + ZnO$ 分解矿石或煤;用 $MgO + Na_2CO_3$ 分解矿石、煤或土壤等。

一般情况下,优先选用简便、快速、不易引入干扰的溶解法分解样品。熔融法分解样品时,操作费时费事,且易引入坩埚杂质,所以熔融时,应根据试样的性质及操作条件,选择合适的坩埚,尽量避免引入干扰。

3. 干式灰化法 常用于分解有机试样或生物试样。在一定温度下,于马弗炉内加热,使试样分解、灰化,然后用适当的溶剂将剩余的残渣溶解。根据待测物质挥发性的差异,选择合适的灰化温度,以免造成分析误差。也可用氧气瓶燃烧法。该法是将试样包裹在定量滤纸内,用铂片夹牢,放入充满氧气并盛有少量吸收液的锥形瓶中进行燃烧,试样中的硫、磷、卤素及金属元素,将分别形成硫酸根、磷酸根、卤素离子及金属氧化物或盐类等溶解在吸收液中。对于有机物中碳、氢元素的测定,通常用燃烧法,将其定量地转变为 CO_2 和 H_2O 。

除以上几种常用分解方法外,还有在密封容器中进行加热,使试样和溶剂在高温、高压下快速反应而分解的压力溶样法;还有目前已被人们普遍接受、特点较为明显的微波溶样法,即利用微波能,将试样、溶剂置于密封的、耐压、耐高温的聚四氟乙烯容器中进行微波加热溶样。该法可大大简化操作步骤、节省时间和能源,且不易引入干扰,同时也减少了对环境的污染,原本需数小时处理分解的样品,只需几分钟即可顺利完成。

【知识衔接】

现代分析化学学科的发展趋势

(一)提高灵敏度

提高方法的灵敏度是各种分析方法长期以来所追求的目标。当代许多新的技术引入分析化学,都是与提高分析方法的灵敏度有关。如激光技术的引入,促进了诸如激光共振电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光光热光谱、激光光声光谱和激光质谱的开展,大大提高了分析方法的灵敏度,使得检测单个原子或单个分子成为可能。又如对多元配合物、有机显色剂和各种增效试剂的研究与应用,使吸收光谱、荧光光谱、发光光谱、电化学及色谱等分析方法的灵敏度和分析性能得到大幅度的提高。

(二)解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性

迄今,人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新的化合物仍在快速增长。复杂体系的分离和测定已成为分析化学家所面临的艰巨任务。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等所组成的色谱学是现代分离、分析的主要组成部分,并获得了很快的发展。以色谱、光谱和质谱技术为基础所开展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今分析化学发展中的热点之一。在提高方法选择性方面,各种选择性试剂、萃取剂、离子交换剂、吸附剂、表面活性剂、各种传感器的接合剂、各种选择检测技术和化学计量学方法等是当前研究工作的重要课题。

(三)扩展时空多维信息

现代分析化学的发展已不再局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等研究也逐渐提到分析化学家的日程上来。例如现代核磁共振波谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化的信息,为人们对化学反应历程及生命过程的认识展现了光辉的前景。化学计量学的发展,更为处理和解析各种化学信息提供了重要基础。

(四)微型化及微环境的表征与测定

微型化及微环境分析是现代分析化学认识自然从宏观到微观的延伸。电子学、光学和工程学向微型化发展、人们对生物功能的了解,促进了分析化学深入微观世界的进程。电子显微技术、电子探针 X 射线微量分析、激光微探针质谱等微束技术已成为进行微区分析的重要手段。在表面分析方面,电子能谱、次级离子质谱、脉冲激光原子探针等的发展,可检测和表征一个单原子层,因而在材料科学、催化剂、生物学、物理学和理论化学研究中占据重要的位置。此外,对于电极表面修饰行为和表征过程的研究,各种分离科学理论、联用技术、超微电极和光谱电化学等的应用,为揭示反应机制、开发新体系、进行分子设计等开辟了新的途径。

(五)形态、状态分析及表征

在环境科学中,同一元素的不同价态和所生成的不同的有机化合物分子的不同形态都可能存在毒性上的极大差异。在材料科学中物质的晶态、结合态更是影响材料性能的重要因素。目前已利用诸如阳极溶出伏安法、X 射线光电子能谱、X 射线荧光光谱、X 射线衍射、热分析、各种吸收光谱方法和各种联用技术来解决物质存在的形态和状态问题。

(六)生物大分子及生物活性物质的表征与测定

20 世纪 70 年代以来,世界各发达国家都将生命科学及其有关的生物工程列为科学研究中最优先发展的领域,在欧、美、日等地区和国家具有战略意义的宏大研究规划“尤利卡计划”、“人类基因组”及“人体研究新前沿”中,生物大分子的结构分析研究都占据重要的位置。我国在 2000 年前发展高技术战略的规划中,也把生物技术列为七个重点领域之一。一方面生命科学及生物工程的发展向分析化学提出了新的挑战。另一方面仿生过程的模拟,又成为现代分析化学取之不尽的源泉。当前采用以色谱、质谱、核磁共振、荧光、磷光、化学发光和免疫分析以及化学传感器、生物传感器、化学修饰电极和生物电分析化学等为主体的各种分析手段,不但在生命体和有机组织的整体水平上,而且在分子和细胞水平上来认识和研究生命过程中某些大分子及生物活性物质的化学和生物本质方面,已日益显示出十分重要的作用。

(七)非破坏性检测及遥测

它是分析方法的又一重要外延。当今的许多物理和物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测。这对于生产流程控制、自动分析及难于取样的诸如生命过程等的分析是极端重要的。遥测技术应用较多的是激光雷达、激光散射和共振荧光、傅里叶变换红外光谱等,已成功地用于测定几十公里距离内的气体、某些金属的原子和分子、飞机尾气组成、炼油厂周围大气组成等,并为红外制导和反制导系统的设计提供理论和实验根据。

(八)自动化及智能化

微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展,使分析化学和其他科学与技术一样进入了自动化和智能化的阶段。机器人是实现基本化学操作自动化的重要工具。专家系统是人工智能的最前沿。在分析化学中,专家系统主要用作设计实验和开发分析方法,进行谱图说明和结构解释。20 世纪 80 年代兴起的过程分析已使分析化学家摆脱传统的实验室操作,进入到生产过程、甚至生态过程控制的行列。分析化学机器人和现代分析仪器作为“硬件”,化学计量学和各种计算机程序作为“软件”,其对分析化学所带来的影响将会是十分深远的。

【边学边做】

走进分析化学实验室

(一)实践要求

1. 了解分析化学实验对科学探究的重要性及在科学研究中的重要地位。
2. 认识分析化学实验的目的和意义,了解分析实验的注意事项。
3. 熟悉分析化学实验室的环境和常用分析仪器的名称、使用范围。

(二)方法提要

通过利用分析实验室的实物、挂图、规章制度、学生实验操作的图片和简短的文字,阐述

分析化学实验对科学探究的重要性及在科学研究中的重要地位,对学生进行分析化学实验的目的和重要性的教育,并提出分析化学实验的要求。例如:要遵守实验室规则,注意安全;课前要做好预习准备,明确实验要求;实验时要仔细观察,实事求是地做好记录,认真分析实验现象,并写好实验报告;实验后的废物要妥善处理,仪器要及时清洗,保持实验室整洁等。

通过组织学生参观实验室或实验教学,以及仪器、设备和药品柜,并结合实物,对一些常用仪器的名称、性能和用途等做一些简单介绍。使学生了解分析化学实验仪器与一般化学实验仪器的区别,强化学生树立“量”的概念,注重培养实事求是、严肃认真的科学态度,以及良好的道德品质,以减少有些学生对实验的恐惧感。从而激发学生学习分析化学实验兴趣。

利用多媒体或演示对学生讲述不遵守实验室规则和操作规程所带来危害的事例,使学生从中领悟遵守实验室规则和操作规程的重要性,牢固树立重视实验室安全观念。

(三)工作任务流程图

1. 观看分析实验室介绍的电教片。
2. 参观分析实验室及教学实验,熟悉工作环境。
3. 介绍常用分析化学实验仪器,熟悉定量仪器的特点。
4. 讲解分析化学实验室规章制度和注意事项。
5. 播放或演示违规操作造成的实验事故的课件或操作,使学生认识安全实验的重要性。

(四)实践讨论

谈谈你对分析化学实验重要性的认识和怎样才能做好分析化学实验的体会。

【提升练习】

一、选择题

(一)单项选择题

1. 微型化及微环境分析是现代分析化学认识自然从宏观到微观的延伸。目前微束技术已成为进行微区分析的重要手段。下列属于微束技术分析的有()

- A. 电子显微技术 B. 电子探针 X 射线微量分析
C. 激光微探针质谱 D. 以上均是

2. 下列哪种分析方法不能提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化的信息()

- A. 核磁共振波谱 B. 红外光谱
C. 质谱 D. 紫外光谱

3. 滴定分析法属于()

- A. 重量分析 B. 电化学分析 C. 化学分析 D. 光学分析

4. 测定物质的含量属于()

- A. 定性分析 B. 定量分析 C. 结构分析 D. 化学分析

5. 下列分析方法称为经典分析法的是()

- A. 光学分析 B. 荧光分析 C. 滴定分析 D. 色谱分析

6. 逆王水是指()

- A. HNO_3 与 HCl 按 3 : 1(体积比)混合的溶剂
B. HNO_3 与 HCl 按 1 : 3(体积比)混合的溶剂
C. HNO_3 与 HCl 按 4 : 1(体积比)混合的溶剂

D. HNO_3 与 HCl 按 5 : 2(体积比)混合的溶剂

(二)多项选择题

7. 溶解法中所用的溶剂主要是()
A. 水 B. 酸 C. 碱 D. 有机溶剂 E. 非极性溶剂
8. 定量分析的测定过程一般包括的主要步骤是()
A. 试样的采取 B. 试样的制备 C. 试样的干燥
D. 含量测定 E. 分析结果的数据处理和表示
9. 下列属于滴定分析法的是()
A. 重量分析法 B. 酸碱滴定法 C. 沉淀滴定法
D. 配位滴定法 E. 氧化还原滴定法
10. 根据试样的性质和测定方法的不同,常用试样的分解方法有()
A. 溶解法 B. 熔融法 C. 干式灰化法
D. 酸碱法 E. 沉淀法

二、填空题

1. 根据试样用量的多少,分析方法又可分为_____。
2. 分析化学的任务是鉴定物质的_____以及确定物质的化学结构。

三、简答题

1. 谈谈你对学习分析化学课程的认识。
2. 谈谈分析化学课程在专业学习中的地位。

(谢庆娟)

第二章 误差和分析数据处理

【重点概览】

一、定量分析的误差

(一)准确度与精密度

衡量分析结果的准确性,常用方法有准确度和精密度。

1. 准确度 是指测量值与真实值之间相接近的程度,用误差来衡量。误差越小,表示测量值与真实值越接近,测量越准确。误差有绝对误差和相对误差两种表示方法。

绝对误差: $E = x - \mu$

相对误差: $RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$ 或 $RE = \frac{E}{x} \times 100\%$

2. 精密度 是指在相同条件下,多次测量结果之间相互接近的程度,用偏差来衡量。精密度反映了测量结果的再现性,偏差越小,说明分析结果的精密度越高;反之,精密度越低。

精密度的表示方法有:绝对偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差。

绝对偏差: $d = x_i - \bar{x}$

平均偏差: $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$

相对平均偏差: $R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n (|x_i - \bar{x}|)/n}{\bar{x}} \times 100\%$

标准偏差: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

相对标准偏差: $RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

3. 准确度与精密度的关系 准确度表示测量值的正确性,精密度表示测量值的重复性或重现性。两者的含义不同,测定结果的好坏应从准确度和精密度两方面衡量。

高精密度是保证高准确度的先决条件。精密度低,分析结果不可靠;精密度高也不等于准确度高。一个好的分析结果,既要有高的精密度,还要有高的准确度。

(二)误差类型

误差分为系统误差和偶然误差。

1. 系统误差 是由某种确定的原因引起的误差。根据其具有确定性、重复性、定向性及可测性等特点,按误差的来源可分为方法、仪器或试剂及操作三种误差。系统误差是可以通过某些方法加以校正或消除的。

2. 偶然误差 是由于某些难以控制的偶然原因引起的误差。其具有原因、大小、方向不定等特点。偶然误差服从统计规律,绝对值相同的正负误差出现概率相等;小的误差出现

的概率大,大的误差出现的概率小。在操作中无法消除。

(三)提高分析结果准确度的方法

可以通过选择适当的分析方法、取适当的试样量,以及用对照试验、空白试验、校准仪器、回收试验来消除系统误差,以“多次测定,取平均值”的方法来减小偶然误差。

二、有效数字及其应用

1. 有效数字 在分析工作中实际测量到的数字称为有效数字。其包括所有的准确数字和最后一位可疑数字。

2. 有效数字的记录、修约及运算规则 记录只保留一位可疑数字的测量数据;数字修约采用“四舍六入五留双”的规则;数据运算中,加减法的结果是以小数点后位数最少的数据为依据,求出其和或差。乘除法的结果是以有效数字位数最少的数据为依据,求出其积或商。

三、分析数据的统计处理基本知识

在定量分析中,实际测定所得的数据往往是有限的。数据统计处理的任务就是将有限次数的实验数据进行合理分析,对实验结果做出正确、科学的评价,并用一定的方式表示分析结果。

1. 可疑测量值的取舍 在实际分析工作中,常会遇到在一组平行测定的数据中,有个别出现过高或过低的测量值,即称为可疑值或逸出值。如确系可疑值为实验中过失造成,则可舍去。此外,可用 Q 检验法(适用 $n = 3 \sim 10$ 次)和 G 检验法,来确定可疑值的取舍问题。当使用 Q 检验法计算所得 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$;或使用 G 检验法计算得 $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$ 时,则舍弃可疑值,否则应保留。

$$Q_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{疑}} - x_{\text{邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

$$G_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S}$$

2. 样本平均值的置信区间 根据试样有限次测量结果的平均值($\bar{x}$),对总体平均值(真实值 μ)做出可能取值区间的估计,称此为样本平均值的置信区间。同时还应指明这估计的可靠程度或概率,即真实值落在此范围内的概率称为置信概率或置信度。

$$\mu = \bar{x} \pm t_{(P,D)} \cdot \bar{S} = \bar{x} \pm t_{(P,D)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

样本平均值的置信区间与置信度有关,欲增加置信度,提高对置信区间估计的可靠性,所得置信区间就越宽,这也降低了估计的精度。在相同置信度下,增加测量次数,可缩小置信区间。

3. 分析数据的显著性检验 显著性检验是用统计学方法,推测造成测定数据间差异的原因。最常用的有 F 检验法和 t 检验法,分别检验两组分析结果是否存在显著的偶然误差和系统误差。

【难点释疑】

一、准确度与精密度的区别

准确度是表示测量值与真值之间相接近的程度。准确度表示测量值的正确性,它是由系统误差决定的。精密度是指在相同条件下,多次测量结果之间相接近的程度。精密度是表示测定的几组数据间的重复性,它是由偶然误差决定的。精密度是保证准确度的先决条