

高等学校“十三五”规划教材
河南科技大学教材出版基金资助

分析化学

FENXI HUAXUE

时清亮 潘炳力 主 编
吴峰敏 郑英丽 副主编



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材
河南科技大学教材出版基金资助

分析化学

时清亮 潘炳力 主 编
吴峰敏 郑英丽 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《分析化学》是编者根据多年的教学经验并结合当前高等教育教学改革实际编写而成。全书共十一章，以化学分析为主，介绍部分光度分析（分光光度法）的内容。按照读者的认知规律，内容安排如下：绪论、定量分析的一般步骤、定性分析、误差及分析结果的数据处理、滴定分析、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、可见分光光度法和分离与富集方法等。为了提高读者的学习效率和解决分析问题的能力，每章附有思考题和习题。

《分析化学》可作为高等院校化学、化工、制药、材料、环境、药学、医检、食品、生物和冶金等专业的教材，也可作为从事与分析化学相关人员的参考书。

学 业 讲 义

编 主 代 融 雷 亮 曹 恒
编主编 丽 英 联 娟 鞠 吴

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/时清亮, 潘炳力主编. —北京: 化学工业出版社, 2016.9

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-27336-9

I. ①分… II. ①时… ②潘… 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 (2016) 第 131944 号

责任编辑: 徐雅妮

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 412 千字 2016 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究



为适应新形势下分析化学学科的发展趋势和分析化学课程教学特点,结合国家和学校教材建设的“十三五”规划,我们组织具有多年教学经验的教师团队,编写这本《分析化学》教材。本教材可供化学、化工、制药、材料、环境、药学、医检、食品、生物和冶金等专业使用,并可供其他相关专业和相关科研人员、教师参考。

为了充分体现教材的先进性、适用性和完整性,我们在总结现有大量相关教材的编写体系和内容的基础上,对内容进行了增减和重新编排,对有关概念和理论进行了深入浅出的提炼。本教材的主要特点在于:针对化学分析的逻辑顺序将分析的一般步骤提到内容的前半部分(第2章),并补充了绝大多数分析化学教材中没有的定性分析的内容(第3章),在第4章误差及分析数据的统计处理中增加了 Excel 在实验数据处理中的应用。

本书由时清亮和潘炳力任主编,吴峰敏和郑英丽任副主编。第1章、第2章、第4章、第10章、第11章由吴峰敏编写,第5章、第6章、第9章由郑英丽编写,第3章、第7章、第8章、附录由潘炳力编写,由时清亮通读全文并审阅定稿。参与本书编写、图表整理、校对工作的还有魏风军、张春飞、赵菁、徐华、朱常宝、高振昊等。

本书在编写过程中得到河南科技大学教材出版基金、河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2015GGJS-051)和河南省科技攻关计划(162102310086)的支持,在此表示感谢。本书参考了同类教材和有关文献,在此对相关作者表示由衷的感谢。

由于编者的水平有限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

编者

2016年3月



第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.1.1 什么是分析化学	1
1.1.2 分析化学与其他学科的关系	1
1.1.3 分析化学的作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.2.1 化学分析方法	2
1.2.2 仪器分析方法	3
1.3 分析化学的发展简史	3
1.4 分析化学的发展	3
1.4.1 分析化学的发展趋势	4
1.4.2 分析化学的研究热点	4
第 2 章 定量分析的一般步骤	5
2.1 分析试样的采取和制备	5
2.1.1 取样的基本原则	5
2.1.2 取样操作方法	6
2.1.3 湿存水的处理	7
2.2 试样的分解	7
2.2.1 无机物的分解	8
2.2.2 有机物的分解	10
2.3 测定方法的选择	11
2.4 分析结果准确度的保证和评价	12
思考题与习题	14
第 3 章 定性分析	15
3.1 导言	15
3.1.1 反应进行的条件	15
3.1.2 鉴定方法的灵敏度和选择性	16
3.1.3 空白试验和对照试验	17
3.1.4 系统分析和分别分析	17
3.2 阳离子分析	18
3.2.1 常见阳离子的分组	18
3.2.2 第一组阳离子的分析	18
3.2.3 第二组阳离子的分析	20

3.2.4	第三组阳离子的分析	25
3.2.5	第四组阳离子的分析	29
3.2.6	两酸两碱系统分组方案	31
3.2.7	阳离子 I ~ IV 组 H_2S 系统分析简图	32
3.3	阴离子分析	32
3.3.1	阴离子的分析特性	32
3.3.2	分析试液的制备	33
3.3.3	阴离子的初步试验	33
3.3.4	阴离子的分别鉴定	35
3.4	定性分析的一般步骤	37
3.4.1	试样的外表观察和准备	37
3.4.2	初步试验	37
3.4.3	阳离子分析	38
3.4.4	阴离子分析	38
3.4.5	分析结果的判断	38
	思考题与习题	38

第 4 章 误差及分析数据的统计处理 39

4.1	定量分析中的误差	39
4.1.1	准确度与误差	39
4.1.2	精密度与偏差	40
4.1.3	准确度与精密度的关系	41
4.1.4	误差的分类及减免误差的方法	42
4.1.5	随机误差的分布服从正态分布	43
4.1.6	有限次测定中随机误差服从 t 分布	44
4.1.7	公差	46
4.2	分析结果的数据处理	47
4.2.1	可疑数据的取舍	47
4.2.2	显著性检验	49
4.3	有效数字及其运算规则	50
4.3.1	有效数字的意义和位数	51
4.3.2	数字修约规则	51
4.3.3	数字运算规则	52
4.4	标准曲线的回归分析	53
4.5	Excel 在实验数据处理中的应用	54
	思考题与习题	58

第 5 章 滴定分析 60

5.1	滴定分析概述	60
5.2	滴定分析法的分类与滴定反应的条件	60
5.2.1	滴定分析法的分类	60
5.2.2	滴定反应的条件	61
5.2.3	滴定方式	61

5.3 标准溶液	62
5.4 标准溶液浓度表示方法	62
5.4.1 物质的量浓度	62
5.4.2 滴定度	63
5.5 滴定分析结果的计算	64
5.5.1 被测组分的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系	64
5.5.2 被测组分质量分数的计算	65
5.5.3 计算示例	66
思考题与习题	68

第6章 酸碱滴定法 70

6.1 酸碱平衡的理论基础——酸碱质子理论	70
6.1.1 酸碱定义	70
6.1.2 酸碱反应	71
6.1.3 溶剂的质子自递反应	71
6.1.4 酸碱解离平衡及相对强弱	71
6.2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线	73
6.2.1 一元酸	73
6.2.2 二元酸	74
6.2.3 三元酸	74
6.3 酸碱溶液 pH 的计算	75
6.3.1 质子条件	75
6.3.2 一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算	77
6.3.3 两性物质溶液 pH 的计算	78
6.3.4 其他酸碱溶液 pH 的计算	80
6.4 酸碱滴定终点的指示方法	83
6.4.1 指示剂法	83
6.4.2 电位滴定法	86
6.5 一元酸碱的滴定	87
6.5.1 强碱滴定强酸	87
6.5.2 强碱滴定弱酸	89
6.5.3 强酸滴定弱碱	91
6.6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定	92
6.6.1 多元酸的滴定	92
6.6.2 混合酸的滴定	94
6.6.3 多元碱的滴定	95
6.7 酸碱标准溶液的配制和标定	95
6.7.1 酸标准溶液	95
6.7.2 碱标准溶液	96
6.8 酸碱滴定法的应用和计算示例	97
6.8.1 应用示例	97
6.8.2 计算示例	100
6.9 酸碱滴定法终点误差	102

6.9.1 滴定强酸的终点误差	102
6.9.2 滴定弱酸的终点误差	103
6.10 非水溶液中的酸碱滴定	104
6.10.1 非水滴定中的溶剂	104
6.10.2 溶剂的性质	105
6.10.3 拉平效应和区分效应	105
6.10.4 非水溶液滴定条件的选择	106
6.10.5 非水滴定的应用	106
思考题与习题	107

第7章 配位滴定法

112

7.1 导言	112
7.2 乙二胺四乙酸的配合物及其稳定性	113
7.2.1 乙二胺四乙酸的性质	113
7.2.2 乙二胺四乙酸与金属离子的配合物	114
7.3 影响乙二胺四乙酸配合物稳定性的因素	116
7.3.1 乙二胺四乙酸的酸效应	116
7.3.2 金属离子的配位效应	117
7.3.3 条件稳定常数	118
7.3.4 配位滴定中适宜酸度范围的选择	119
7.4 配位滴定曲线	121
7.5 配位滴定的金属指示剂	122
7.5.1 金属指示剂	122
7.5.2 金属指示剂的要求	122
7.5.3 常用的金属指示剂	123
7.6 混合离子的配位滴定方法	123
7.6.1 控制溶液酸度	124
7.6.2 掩蔽和解蔽方法的运用	126
7.6.3 其他配位滴定方法	128
7.7 配位滴定的滴定方式	128
7.7.1 直接滴定	129
7.7.2 返滴定	129
7.7.3 置换滴定	130
7.7.4 间接滴定	131
7.8 终点误差	131
思考题与习题	133

第8章 氧化还原滴定法

136

8.1 氧化还原反应平衡	136
8.1.1 标准电极电位与条件电极电位	136
8.1.2 条件电极电位的影响因素	138
8.1.3 氧化还原反应进行的程度	140
8.1.4 氧化还原反应的速率与影响因素	141

8.2 氧化还原滴定原理	144
8.2.1 氧化还原滴定曲线及终点的确定	144
8.2.2 试样的预处理	147
8.3 高锰酸钾法	148
8.3.1 高锰酸钾法简介	148
8.3.2 高锰酸钾标准溶液	149
8.3.3 应用示例	150
8.4 重铬酸钾法	151
8.5 碘量法	152
8.5.1 碘量法原理	152
8.5.2 标准溶液	153
8.5.3 碘量法的应用	154
8.6 其他氧化还原滴定法	156
8.6.1 硫酸铈法	156
8.6.2 溴酸钾法	156
8.6.3 亚砷酸钠-亚硝酸钠法	157
8.7 氧化还原滴定有关计算	158
思考题与习题	161

第9章 重量分析法和沉淀滴定法

9.1 重量分析概述	165
9.1.1 重量分析法的分类及特点	165
9.1.2 重量分析对沉淀形式和称量形式的要求	165
9.2 沉淀的溶解度及其影响因素	166
9.2.1 沉淀平衡与溶度积	166
9.2.2 影响沉淀溶解度的因素	166
9.3 沉淀的类型和沉淀的形成	168
9.3.1 沉淀的类型	168
9.3.2 沉淀的形成	168
9.4 沉淀的纯度	169
9.4.1 影响沉淀纯度的主要因素	169
9.4.2 提高沉淀纯度的措施	171
9.5 沉淀条件的选择	171
9.5.1 晶形沉淀的沉淀条件	171
9.5.2 无定形沉淀的沉淀条件	172
9.5.3 均相沉淀法	173
9.6 沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧	173
9.6.1 沉淀的过滤与洗涤	173
9.6.2 沉淀的烘干与灼烧	174
9.7 重量分析的计算和应用示例	174
9.7.1 重量分析结果的计算	174
9.7.2 应用示例	175
9.8 沉淀滴定法概述	176

9.9 银量法确定终点的方法	176
9.9.1 莫尔法	176
9.9.2 佛尔哈德法	178
9.9.3 法扬司法	179
9.9.4 电位滴定法	180
思考题与习题	180

第 10 章 可见分光光度法 182

10.1 吸光光度法的基本原理	183
10.1.1 物质对光的选择性吸收	183
10.1.2 光的吸收基本定律——朗伯-比尔定律	185
10.1.3 偏离朗伯-比尔定律的原因	186
10.2 分光光度计及其基本部件	187
10.2.1 仪器的基本构造	187
10.2.2 仪器的类型	188
10.3 显色反应及其条件的选择	190
10.3.1 显色反应的选择	190
10.3.2 显色剂的选择	190
10.3.3 影响显色反应的因素	191
10.4 吸光度测量条件的选择	192
10.5 吸光光度法的应用	194
10.5.1 定量分析	194
10.5.2 示差分光光度法 (量程扩展技术)	196
10.5.3 动力学分光光度法	197
10.5.4 配合物组成及其稳定常数的测定	198
思考题与习题	199

第 11 章 分析化学中的分离与富集方法 200

11.1 沉淀分离法	200
11.1.1 无机沉淀剂沉淀分离法	200
11.1.2 有机沉淀剂沉淀分离法	202
11.1.3 共沉淀分离法	203
11.2 溶剂萃取分离法	204
11.2.1 分配系数、分配比和萃取效率、分离因数	205
11.2.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择	206
11.2.3 有机物的萃取分离	208
11.3 色谱法	209
11.3.1 纸色谱	209
11.3.2 薄层色谱法	210
11.4 离子交换分离法	212
11.4.1 离子交换树脂	212
11.4.2 离子交换分离操作法	214
11.5 现代分离技术简介	216

11.5.1 固相萃取.....	216
11.5.2 液膜分离法.....	217
11.5.3 超临界流体萃取.....	218
思考题与习题.....	218

附录 220

附录1 弱酸和弱碱的解离常数	220
附录2 常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	221
附录3 常用的缓冲液	222
附录4 金属配合物的稳定常数	224
附录5 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数 ($\lg K_{MY}$)	226
附录6 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	226
附录7 标准电极电位表 (18~25℃)	227
附录8 条件电极电位 ($\varphi^{\ominus'}$)	228
附录9 难溶化合物的溶度积常数 (18℃)	229
附录10 国际相对原子质量表 (2003 年)	229
附录11 一些化合物的相对分子质量	230

参考文献..... 233

第 1 章

绪论

1.1 分析化学的任务和作用

1.1.1 什么是分析化学

分析化学 (analytical chemistry) 是化学的一个分支学科, 是人们获得物质的化学组成和结构信息的科学, 它所要解决的问题是物质中含有哪些组分, 各个组分的含量是多少以及这些组分是以怎样的形态构成物质的。要解决这些问题, 就要依据反映物质运动、变化的理论, 制定分析方法, 创建有关的实验技术, 研制新的仪器设备, 因此分析化学是人们获取物质的化学组成、形态、含量和结构等信息的方法论, 是化学研究中最基础、最根本的领域之一。

1.1.2 分析化学与其他学科的关系

建立新的分析方法和开发新的分析技术都需要以化学基础理论和实验技术为基础。其中, 化学和生命科学的知识为我们进行分析鉴定提供了依据; 而物理学、材料科学、计算机科学、精密仪器制造学和自动化技术等则是开拓新分析方法核心技术强有力的保证。现在, 分析化学需要进行大量的信息处理和数据分析, 因此数学、统计学和信息学等方面的知识不可或缺。可见, 分析化学需要与其他学科交叉融合才能相互促进。

一方面, 受益于其他学科的发展成就, 分析化学的新原理、新方法、新技术和新仪器层出不穷, 并已在实践中获得应用。例如, 由于激光技术的发展, 激光诱导荧光分析法、共振增强拉曼光谱和共聚焦显微分析法等一系列新的光学分析法得以建立; 而扫描隧道显微镜 (STM) 技术的问世催生了电化学 STM, 极大地促进了分析化学的发展。

另一方面, 分析化学也为其他学科提供了关于物质组成、形态、结构和含量的必需信息, 从而成为这些学科发展的数据源。因为新兴的研究领域和学科, 如生命科学、环境科学、材料科学、能源科学、医药科学以及地球和空间科学等, 均需要大量的现代分析数据做支撑。例如, 始于 20 世纪 90 年代初期的人类基因组计划被认为是一项像人类登月一样的伟大工程。在计划进行的最艰难时刻, 是分析化学工作者对毛细管电泳分析方法进行了重大革新, 使人类基因组计划于 2001 年完成, 并提前 5 年进入到后基因组时代, 因此有人认为是分析化学家“拯救了人类基因组计划”。目前, 蛋白质组计划已经启动, 高通量、低丰度蛋白质的分离和分析关系到该计划能否顺利进行, 解决这一难题还需要分析工作者的不懈努力, 并与来自不同领域的科学家们通力合作。

1.1.3 分析化学的作用

人类赖以生存的环境 (大气、水质和土壤) 需要监测; 三废 (废气、废渣、废液) 需要治理, 并加以综合利用; 工业生产中工艺条件的选择、生产过程的质量控制是保证产品质量

的关键；对食品的营养成分、农药残留和重金属污染状况的了解，是有关人们生活和生存的大事；在人类和疟疾的斗争中，临床诊断、药理研究、药物筛选，以致进一步研究基因缺陷；登陆月球后的岩样分析，火星、土星的临近观测……大至宇宙的深层探测，小至微观物质结构的认识，在这些人类活动的广阔天地内几乎都离不开分析化学。因此，分析化学的重要性可关系到国计民生、科技发展、社会稳定和国家安全。以下仅从几方面简要说明。

1999年，比利时布鲁塞尔发生的二噁英污染中毒事件引起全球消费者恐慌，并且导致了当时的比利时内阁被迫宣布集体辞职。最后是根特大学（Ghent University）的分析化学家 P. Sandra 教授弄清了实践中二噁英与多氯联苯的关系并提出了解决办法，因而有“分析工作者拯救了比利时”这一说法。又如，在细胞分析化学中，对细胞内容物 DNA、蛋白质和糖类等的含量进行检测，可以实现对癌症等疾病的早发现、早诊断和早治疗。这些都是当今多学科合作造福于人类的典型事例。

分析化学在保障人们身体健康、提高生活质量和改善生存环境等方面也发挥了重要作用。食品卫生、医药质量控制、免疫分析、临床检验、法医证供和仲裁分析等是一些典型的分析化学服务领域，例如亲子鉴定、刑事侦查、交通肇事和兴奋剂检测等就是具体例证。近年来我国医药和食品行业事故频发，就是在于分析测试和质量控制水平还没有满足人们日益增长的需求所致。例如 2005 年的苏丹红事件和孔雀石绿事件，2008 年的三聚氰胺事件等的起因和解决都涉及分析测试与质量控制的问题。

随着科学技术尤其是遗传工程和生物战剂释放系统的不断发展，生物战和生物恐怖的可能性与日俱增。生物恐怖具有突发性、隐蔽性、传染性和生物专一性的特点，其危害作用面大、危害时间长并难以消除。因此，面对生物恐怖和新发传染病，社会同时也需要分析工作者实现现场快速准确检测病原。

据统计，在已经颁布的所有物理学、化学奖中，有约四分之一的项目和分析化学直接有关。

1.2 分析方法的分类

分析化学一般可分为两大类，即化学分析方法与仪器分析方法。从分析化学的任务可以分为以下三个方面：定性分析是为了鉴定试样中的各个组分是什么，即确定试样是由哪些元素、离子、原子或化合物组成；定量分析是测定试样中有关组分的含量是多少；结构分析是确定各组分的结合方式以及对物质化学性质的影响。如果按照不同的分析对象对分析工作进行分类，还可以分成无机分析、有机分析、生化分析和医药分析等。

按分析对象（试样）的质量大小进行分类，试样的质量大于 0.1g 的属于常量分析，0.01~0.1g 属于半微量分析，0.001~0.01g 属于微量分析，而试样质量小于毫克级的属于超微量分析或痕量分析。此外，按试样中待测组分相对含量的多少，又可以分为常量分析（1.0%~100%）、半微量组分分析（0.01%~1.0%）、痕量分析（<0.01%）或超痕量分析（<10⁻⁴ μg·g⁻¹）。通常情况下，化学分析法涉及的试样质量或组分含量在常量分析范畴，而其他含量的分析通常都需要用仪器分析法才能完成。仪器分析课程会在后面的专业基础课程学习过程中专门开设。

1.2.1 化学分析方法

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法，如滴定分析法和重量分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再称量该化合物的质量，从而计算出待测组分的含量或者质量分数，这样的分

析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液，滴加到待测物质溶液中，使其与待测组分发生反应，而加入的试剂量恰好为按化学计量关系完成反应所必需的，根据试剂的浓度和加入的准确体积，计算出待测组分的含量，这样的分析方法称为滴定分析法（旧称容量分析法）。根据不同的反应类型，滴定分析法又可分为酸碱滴定分析法（又称中和法）、配位滴定法（又称络合滴定法）、氧化还原滴定法和沉淀滴定分析法（又称容量沉淀法）。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中等含量组分的测定，即待测组分的质量分数在1%以上。重量分析的准确度比较高，至今还有一些组分的测定是以重量分析法为标准方法，但其分析速度慢，耗时较多。滴定分析法臻于成熟，操作简便，省时快速，测定结果的准确度也较高（在一般情况下相对误差为 $\pm 0.2\%$ 左右），所用仪器设备又很简单，在生产实践和科学实验中是重要的例行测试手段之一。因此，在当前仪器快速发展的情况下，滴定分析法仍然具有很高的实用价值。

1.2.2 仪器分析方法

借助光电仪器测量试样的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电学性质（如电流、电位、电导）等物理或物理化学性质来求出待测组分的含量的方法称为仪器分析法，也称为物理或物理化学分析方法。使用专门的仪器进行检测，只要物质的上述某种性质所表现出来的测量信号与它的某种参量之间存在简单的函数关系，就可能据此建立相应的分析方法。随着光电技术和计算机技术的不断革新，各种新的仪器分析方法相继建立，主要包括光谱分析法、电化学分析法和色谱分析法以及各种联用技术。近年来，迅速发展起来的质谱法、核磁共振波谱法和电子显微镜分析法等为分析化学增添了强大的分析手段，仪器分析法已成为现代分析化学的主题和发展方向。

1.3 分析化学的发展简史

分析化学的发展经历了三次重大的变革。

第一次变革发生在20世纪初，基于精密天平的发展和使用，促进了物理化学和溶液理论（酸碱、沉淀、配位、氧化还原四大平衡理论）的发展，分析化学从一门技术发展成一门科学。在这个阶段，化学分析的工作占据了分析化学任务的绝大部分。

第二次变革发生在第二次世界大战前后，物理学和电子技术的发展促进了仪器分析的建立和发展，使分析化学从以化学分析为主的时代发展到以仪器分析为主的时代。

第三次变革从20世纪70年代开始，基于数学和计算机的发展，通过使用数学处理方法和计算机，特别是化学计量学的使用及计算机控制的分析数据的采集和处理，可以对物质进行快速、全面和准确的分析和测量。

当前，随着科学技术的不断发展和进步，推动着仪器分析在方法和实验技术方面发生了深刻的变化，新的仪器分析法不断出现，应用日益广泛，获得信息越来越多。仪器分析法已成为现代实验化学的重要支柱，是分析化学未来的发展方向。

1.4 分析化学的发展

分析化学已不再局限于测定物质的组成和含量，随着生命科学、物理科学、材料科学的发展和生物技术、计算机技术的引入，分析化学无论是研究对象还是研究层次都进入到了一个崭新的时代。

1.4.1 分析化学的发展趋势

过去的分析化学课题可以归纳为“有什么”和“有多少”两类,但是随着生产的发展、科技的进步和人类探索领域的不断延伸,给分析化学提出了越来越多的新课题,除了传统的工农业生产和经济部门提出的任务外,许多其他学科如生命科学、环境科学、材料科学、宇航和宇宙科学等都提出了大量更为复杂的课题,而且要求也更高。从分析研究的对象看,分析化学已经由原来的无机分析、有机分析发展到 DNA、蛋白质、手性药物和环境有害物质等与生命活性相关物质的分析;从分析对象的数量级来看,不仅能测定常量、微量和痕量进入到单细胞和单分子水平;分析研究区间已由主体分析延伸至薄层、表面、界面微区及形态分析;不仅要求做静态分析,还要求做动态分析,对快速反应做连续自动分析;除了破坏性取样做离线(off line)的实验室分析外,还要求做在线(on line)、实时(real time),甚至是活体内(on vivo)的原位分析。从分析研究体系看,已经从简单体系转向生物和环境等复杂体系;从分析仪器看,已由人工操作、大型和离线检测向智能化、小型化、仪器联用和在线实时监测转化;从对分析对象的损伤程度来看,已由破坏性检测转向无损检测及遥测。总之,新技术和新方法的引入,多数都是为了实现高灵敏度、高选择性和高通量的分析目标。

1.4.2 分析化学的研究热点

目前,分析化学的研究热点主要体现在以下几个方面:极端条件下的分析测试,如单分子和单细胞的分析与操纵;痕量活性物质的在线、原位和实时分析;功能性纳米材料在分析化学中的应用,如通过对纳米材料进行功能化,获取新分析信号,建立多种分析新方法;联用技术与联用仪器的使用等。

第2章

定量分析的一般步骤

定量分析大致包括以下几个步骤：①试样的采取和制备；②试样的预处理；③干扰组分的掩蔽与分离；④测定；⑤数据处理及分析结果的评价。在定量分析之前，先要进行定性分析，以确定样品中含有哪些组分，各个组分是以哪种形态存在。关于各类测定方法的原理和特点，分析结果的计算和处理，以及干扰组分的掩蔽和分离等问题，后面各章将分别讨论。本章仅就试样的采取和处理，分析试样的制备和分解，测定方法的选择以及分析结果准确度的保证和评价，进行讨论。

2.1 分析试样的采取和制备

定量分析所称取的试样通常只有零点几克至几克，其分析结果常常要代表数吨甚至数千吨物料的真实情况。分析的对象多种多样，包括各种无机试样、有机试样、生物试样和环境试样等，存在的形态包括固态、液态和气态，组成通常不均匀且可能极不均匀。这就要求进行分析测定时必须保证所使用的试样具有代表性，即试样的组成能够代表被分析整体物料的平均组成，否则得到的分析结果不可靠，甚至可能得出错误的结论。因此在进行测定之前，试样的采取和制备必须保证具有代表性，即分析试样的组成能代表整批物料的平均组成。否则，无论分析工作做得多么认真、准确，所得结果也无实际意义；更有害的是提供了无代表性的分析数据，会给实际工作造成严重的混乱。因此，慎重地审查试样的来源，使用正确的取样方法是非常重要的。

取样大致可分为三步：①收集粗样（原始试样）；②将每份粗样混合或粉碎、缩分，减少至适合分析所需的数量；③制成符合分析用的试样。

根据原始试样的物理性质不同，取样和处理的细节会有很大差异。为了保证取样有足够的准确性，又不致花费过多的人力、物力，应该了解取样过程所依据的基本原则、方法。至于各类物料取样的具体操作方法可参阅有关的国家标准或行业标准。

2.1.1 取样的基本原则

对于组成不均匀的物料，试样采取的误差常常大于测定误差对分析结果的影响。正确取样应满足以下几个要求：

- ① 大批试样（总体）中所有组成部分都有同等的被采集的概率；
- ② 根据给定的准确度，有次序地和随机地取样，使取样的费用尽可能低；
- ③ 将几个取样单元（如车、船、袋或瓶等容器）的试样彻底混合后，再分成若干份，每份分析一次，这样比采用分别分析几个取样单元的办法更优化。

例如取 10 瓶（或袋）随机样本采用不同分析方案进行测定：①分别分析每份样本，即分析 10 次；②混合后取 1/10 测定一次；③混合后再分成三份，各测定一次。由数理统计可知，第③种分析方案与第①种所得的精密度相当，但前者分析次数只是后者的 1/3。即混合后再分成若干份分别测定，是最经济最准确的方法。

2.1.2 取样操作方法

试样种类繁多,形态各异,试样的性质和均匀程度也各不相同。因此,首先将被采取的物料总体分为若干单元。它可以是均匀的气体或液体,也可以是车辆或船装载的物料。其次,了解各取样单元间和各单元内的相对变化。如煤在堆积或运输中出现的偏析,即颗粒大的会滚在煤堆边上,颗粒小或密度大的会沉在煤堆下面,细粉甚至可能飞扬。正确划分取样单元和确定取样点是十分重要的。以下针对不同种类的物料简略讨论一些采样方法。

(1) 组成比较均匀的物料

这一类试样包括气体、液体和某些固体,取样单元可以较小。对于大气试样,根据被测组分在空气中存在的状态(气态、蒸气或气溶胶)、浓度以及测定方法的灵敏度,可用直接法或浓缩法取样。对于贮存于大容器(如贮气柜或槽)内的物料,因密度不同可能影响其均匀性时,应在上、中、下等不同处采取部分试样混匀。对于水样,其代表性和可靠性,首先决定于取样面和取样点的选择,例如江河、湖泊、海域、地下水等取样点的布法就很不一样;其次决定于取样方法,例如表层水、深层水、废水、天然水等水质不同,应采用不同的取样方法,同时还要注意季节的变化;对于含有悬浊物的液槽,在不断搅拌下于不同深度取出若干份样本,以补偿其不均匀性。如果是较均匀的粉状固体或液体,且分装在数量较大的小容器(如桶、袋或瓶)内,可从总体中按有关标准规定随机地抽取部分容器,再采取部分试样混匀即可。

(2) 组成很不均匀的物料

如矿石、煤炭、土壤等,颗粒大小不等,硬度相差也大,组成极不均匀。若是堆成锥形,应从底部周围几个对称点对顶点画线,再沿底线按均匀的间隔按一定数量的比例取样。若物料是采用输送带运送的,可在带的不同横断面取若干份试样。如是用车或船运的,可按散装固体随机抽样,再在每车(或船)中的不同部位多点取样,以克服运输过程中的偏析作用。取出份数越多,试样的组成越具有代表性,但处理时所耗人力、物力将大大增加。因此采样的数量可按统计学处理,选择能达到预期的准确度最节约的采样量。

根据经验,平均试样采取量与试样的均匀度、粒度、易破碎度有关,可按切乔特采样公式估算:

$$Q = Kd^2 \quad (2-1)$$

式中, Q 为采取平均试样的最低质量, kg; d 为试样中最大颗粒的直径, mm; K 为表征物料特性的缩分系数,可由实验求得,如均匀铁矿, K 值为 0.02~0.3, 不均匀铁矿 K 值为 0.5~2.0, 煤矿 K 值取 0.3~0.5。

例如,有一铁矿石最大颗粒直径为 10mm, 取 $K=0.1$, 则应采集的原始试样最低质量(Q)为:

$$Q \geq 0.1 \times 10^2 = 10 \text{ kg}$$

显然,此试样不仅量大且颗粒极不均匀,必须通过多次破碎、过筛、混匀、缩分等手续,制成量小(约 100~300g)且均匀的分析试样。

固体试样加工的一般程序是:先用颚式破碎机或球磨机进行粗碎,使试样能通过 4~6 号筛;再用盘式破碎机进行中碎,使试样能过 20 号筛,然后再经过细磨至所需的粒度。不同性质的试样要求磨细的程度不同,一般要求分析试样能过 100~200 号筛。我国标准筛的筛号与相应的孔径见表 2-1。

表 2-1 标准筛的筛号和孔径

筛号 ^① /目	10	20	40	60	80	100	120	200
筛孔直径/mm	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.074

① 筛号是指每平方英寸内的孔数。