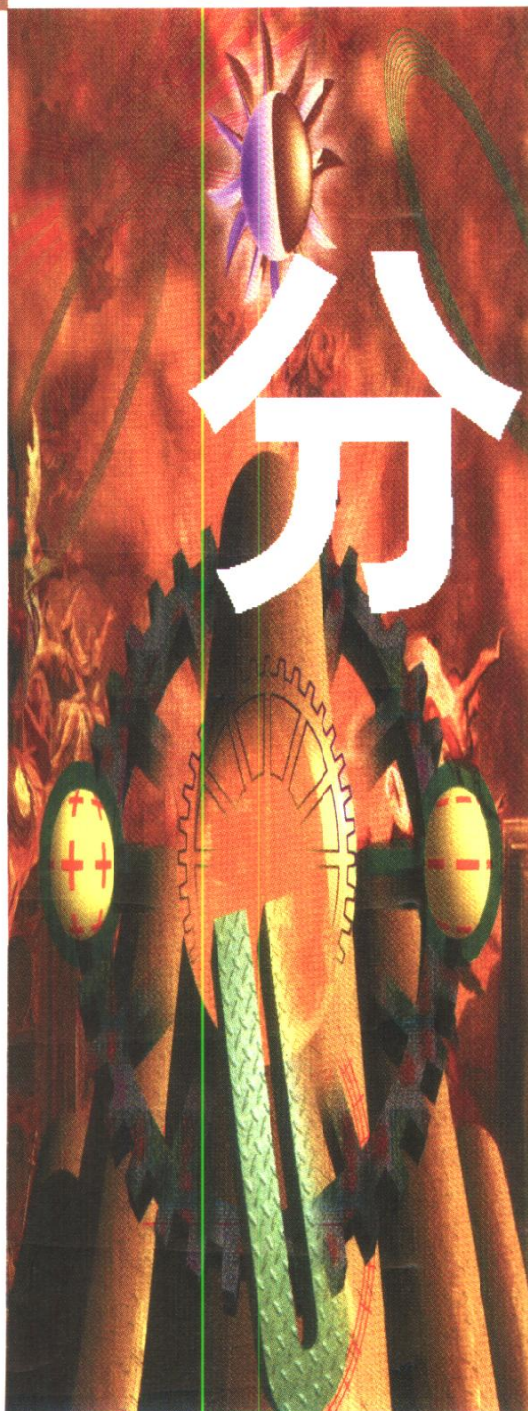




世界银行贷款资助项目

上海市教育委员会 组编



# 分析科学

## 与分析技术

方禹之 主编



华东师范大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

分析科学与分析技术 / 方禹之主编. —上海: 华东师范大学出版社, 2002.5

ISBN 7 - 5617 - 2800 - X

I .分... II .方... III .自然科学 - 分析理论与方法  
IV .N34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 078889 号

上海普通高校“九五”重点教材

## 分析科学与分析技术

主 编 方禹之

特约编辑 吴继奎

封面设计 黄惠敏

版式设计 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社

市场部 电话 021 - 62865537

传真 021 - 62860410

http: //www.ecnupress.com.cn

社 址 上海市中山北路 3663 号

邮编 200062

印 刷 江苏扬中印刷厂

开 本 787 × 1092 16 开

印 张 42.5

字 数 1000 千字

版 次 2002 年 5 月第一版

2002 年 5 月第一次

印 数 2100

书 号 ISBN 7 - 5617 - 2800 - X/O·116

定 价 53.00 元(平)

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 联系)

## 前 言

本书是上海市教育委员会组编的上海普通高校“九五”重点教材之一,是面向21世纪课程体系和教学内容改革的初步成果。21世纪是科学技术日新月异迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济腾飞的重要资源和不竭的动力及保证。作为化学学科传统的四大分支——“分析化学”,是研究与测定物质的组成和结构以及有关理论的一门科学。它正不断地向生命科学、材料科学、能源科学和环境科学等许多领域渗透,并逐渐成为它们的支柱。当前,它不仅要解决静态物质的成分问题,而且要解决瞬时变化的暂态分析;不仅要解决整体的总量分析,而且要解决微区、薄层、表面分析以及元素存在的状态、价态和形态分析;不仅要解决量的问题,而且要解决结构问题。它已从过去的单纯数据提供者,上升为解决问题和新理论建立的参与者。它已远远超出化学学科的范围,与数学、物理学、计算机科学、生物学结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学。因此,仍沿用“分析化学”这一名词,与当前科学的发展很不相应。它既有独特的理论体系,又是一门实践性很强的学科,故改名为“分析科学与分析技术”。它打破了传统的分析化学与仪器分析截然分开的现状,将两大部分有机地结合、编排,删去部分陈旧内容,增加一些新的分析内容和技术。将凡是利用化学反应和电化学反应为分析依据的,统称为化学分析;凡是利用物质的物理性质为分析基础的,均称为物理分析。所以,将电化学分析法纳入化学分析之中,并将其中的电位滴定法、电流滴定法和电导滴定法并入滴定分析中。由于库仑滴定法有它的特殊性,故仍保留在电化学分析法的库仑分析法中。另外,由于气相色谱法、液相色谱法和毛细管电泳法是近代一类分离与分析技术,因此,将它与一般常用化学分离方法合并在一起讨论。全书共分为:总论、化学分析、分离技术、物理分析、复杂体系的综合分析和计算机技术在分析科学中的应用等六大部分,共17章。其特点是六个结合,即基础理论与分析技术相结合;经典分析方法与近代分析技术相结合;无机分析和有机分析相结合;分析方法与分离方法相结合;成分分析与结构分析相结合以及单一分析和综合运用相结合。本书理论联系实际,注意反映科技新成果及前沿,适用面宽,是国内第一本具有这种体系的新型教材。不仅适合高等师范院校理科教学使用,而且也可供理、工、农、林、医等院校选用。

本书由复旦大学邓家祺教授主持评审,参加评审的有上海大学漆德瑶教授、

上海材料研究所吴诚教授、华东师范大学金利通教授和吴斌才教授,他们提出了许多宝贵意见。本书作为教材已经过本科生试用两次。本书获上海市“九五”重点教材基金及华东师范大学教材出版基金的资助,在此一并表示衷心的感谢。

参加本书编写的有方禹之教授(第1章、第4章4.6~4.8节,第6章);王毓芳副教授(第2章);陶德祥副教授(第3,5章);程圭芳副教授(第4章4.1~4.5节,第7,8,15章);叶建农教授(第9章);徐伯兴教授(第10章、第11章11.1~11.4节、第12章);何品刚教授(第11章11.5节、第13章13.1~13.3节、第14章14.1,14.3~14.5节、第16,17章);高剑南教授(第13章13.4节、第14章14.2节)。最后,由方禹之教授对全书进行修改和定稿。

本书由方禹之教授主编,何品刚教授、程圭芳副教授任副主编。由于编者水平有限,工作量大,时间仓促,同时这样的体系又是第一次尝试,所以不当之处在所难免。诚恳希望有关专家及广大读者在使用过程中,及时提出宝贵意见和建议,以便再版时修订。

主编:方禹之

2001年4月

# 目 录

## 第一部分 总论

1. 分析科学与分析技术的作用、任务、分类与进展概况 .....	3
1.1 分析科学与分析技术的任务和作用 .....	3
1.2 分析方法的分类 .....	3
1.3 分析科学的发展概况与趋势 .....	5
2. 分析数据的处理和质量保证 .....	7
2.1 误差及其表示方法 .....	7
2.2 误差的传递 .....	13
2.3 有效数字及计算规则 .....	15
2.4 偶然误差的规律 .....	18
2.5 分析数据的统计检验与结果表示 .....	23
2.6 回归分析 .....	29
2.7 分析测定中的质量保证 .....	35
复习思考题 .....	45
习题 .....	46

## 第二部分 化学分析

3. 分析科学中的溶液平衡 .....	51
3.1 概述 .....	51
3.2 酸碱平衡 .....	54
3.3 配位平衡 .....	88
3.4 氧化还原平衡 .....	106
3.5 沉淀平衡 .....	115
3.6 四大平衡之间的相互制约与联系 .....	125
复习思考题 .....	134
习题 .....	135

<b>4. 滴定分析</b> .....	139
4.1 滴定分析概论 .....	139
4.2 酸碱滴定法 .....	141
4.3 配位滴定法 .....	155
4.4 氧化还原滴定法 .....	170
4.5 沉淀滴定法 .....	185
4.6 电位滴定法 .....	193
4.7 电流滴定法 .....	197
4.8 电导滴定法 .....	198
复习思考题 .....	201
习题 .....	202
<b>5. 重量分析法</b> .....	207
5.1 概述 .....	207
5.2 沉淀的形成 .....	209
5.3 沉淀的沾污与减少沉淀沾污的方法 .....	213
5.4 适宜沉淀条件的选择 .....	215
5.5 有机沉淀剂 .....	218
5.6 沉淀的烘干或灼烧 .....	220
复习思考题 .....	220
习题 .....	221
<b>6. 电化学分析法</b> .....	222
6.1 电分析化学概论 .....	222
6.2 电位分析法 .....	224
6.3 电解与库仑分析法 .....	241
6.4 极谱法和伏安分析法 .....	254
习题 .....	286
<b>7. 比色分析法</b> .....	291
7.1 物质对光的选择性吸收 .....	291
7.2 光吸收基本定律——朗伯 - 比耳定律 .....	292
7.3 比色法和仪器 .....	296
7.4 显色反应与显色剂 .....	298
7.5 显色反应条件的选择 .....	303
7.6 光度测量条件的选择 .....	306
7.7 吸光光度法的应用 .....	308
复习思考题 .....	313

习题 .....	313
----------	-----

### 第三部分 分离技术

<b>8. 常用的化学分离方法 .....</b>	<b>317</b>
8.1 概述 .....	317
8.2 沉淀分离法 .....	317
8.3 液-液萃取分离法 .....	322
8.4 离子交换分离法 .....	329
8.5 层析分离法 .....	335
复习思考题 .....	339
习题 .....	339
<b>9. 现代分离技术与分析法 .....</b>	<b>341</b>
9.1 气相色谱法 .....	341
9.2 液相色谱法 .....	350
9.3 毛细管电泳法 .....	362
习题 .....	375

### 第四部分 物理分析

<b>10. 光分析化学概论 .....</b>	<b>379</b>
10.1 光分析化学的定义和分类 .....	379
10.2 电磁辐射的性质 .....	379
10.3 光与物质的作用 .....	381
10.4 光谱分析法分类 .....	383
<b>11. 分子光谱分析法 .....</b>	<b>386</b>
11.1 可见-紫外分光光度法 .....	386
11.2 红外吸收光谱法 .....	396
11.3 激光拉曼光谱法 .....	415
11.4 分子发光分析法 .....	428
11.5 旋光和圆二色谱法 .....	444
习题 .....	453
<b>12. 原子光谱分析法 .....</b>	<b>456</b>
12.1 原子发射光谱法 .....	456
12.2 原子吸收光谱法 .....	484

12.3	原子荧光光谱法 .....	504
	习题 .....	515
<b>13.</b>	<b>谱学分析法 .....</b>	<b>518</b>
13.1	核磁共振波谱法 .....	518
13.2	电子顺磁共振波谱法 .....	534
13.3	质谱法 .....	540
13.4	电子能谱法 .....	558
	习题 .....	561
<b>14.</b>	<b>其他分析法 .....</b>	<b>565</b>
14.1	X 射线荧光分析法 .....	565
14.2	X 射线衍射法 .....	573
14.3	热分析法 .....	580
14.4	流动注射分析法 .....	586
14.5	电子显微技术 .....	589
	习题 .....	602

## 第五部分 复杂体系的综合分析

<b>15.</b>	<b>复杂体系的综合分析 .....</b>	<b>607</b>
15.1	综合分析的特点 .....	607
15.2	试样的采集 .....	607
15.3	试样的分解 .....	611
15.4	复杂体系分析示例 .....	615
15.5	剖析的一般程序 .....	621
	习题 .....	622

## 第六部分 计算机在分析科学中的应用

<b>16.</b>	<b>计算机在分析仪器中的应用 .....</b>	<b>625</b>
16.1	概述 .....	625
16.2	计算机与分析仪器的接口 .....	627
16.3	数据采集和数据处理 .....	631
16.4	计算机在分析仪器中的应用 .....	633
<b>17.</b>	<b>化学计量学简介 .....</b>	<b>635</b>
17.1	计算机与化学计量学 .....	635



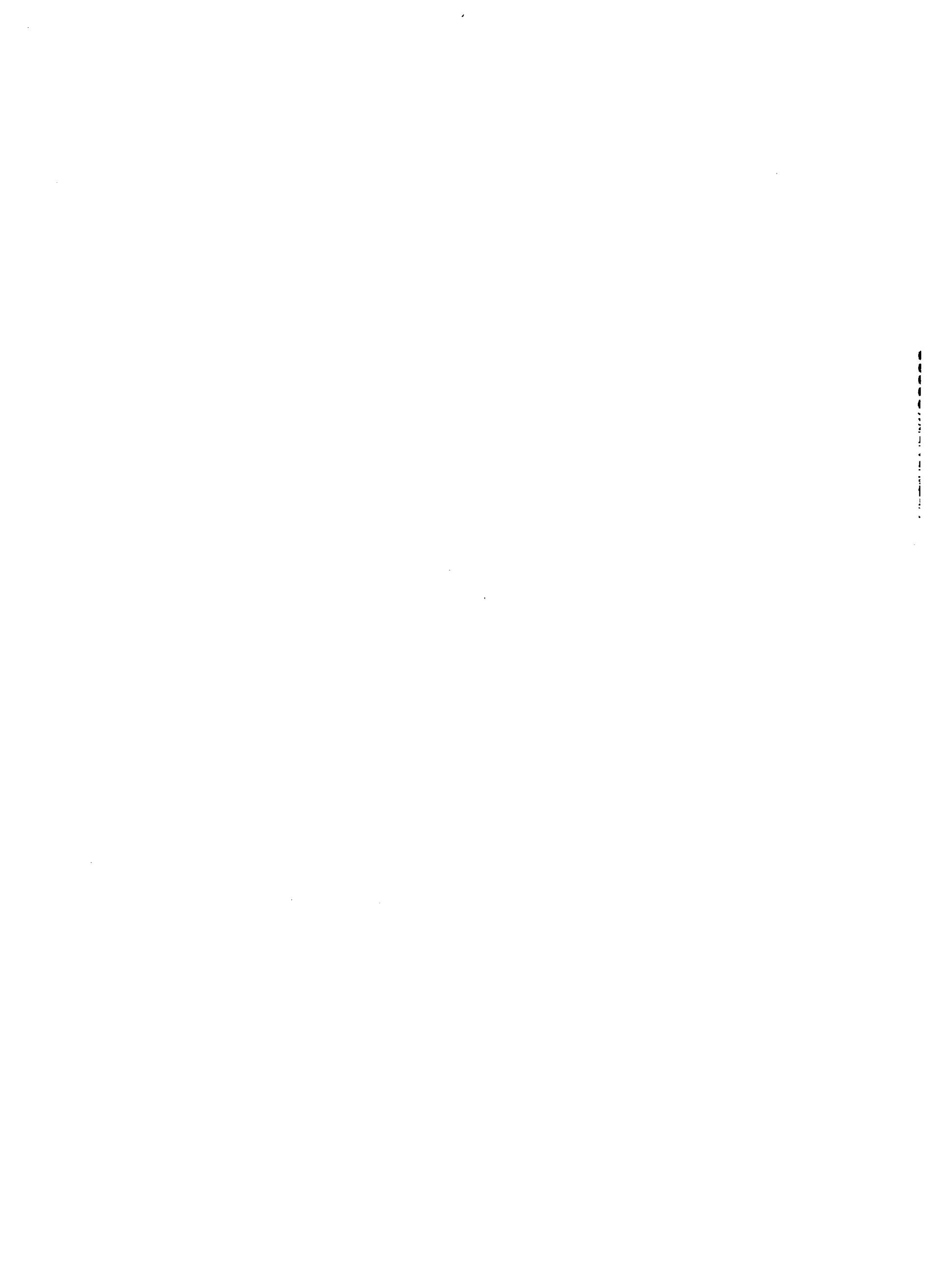
目 录

---

17.2 化学计量学的主要研究内容 .....	635
主要参考书 .....	652
附录 .....	653



# 第一部分 总 论



# 1. 分析科学与分析技术的作用、任务、分类与进展概况

## 1.1 分析科学与分析技术的任务和作用

分析科学既是具有独特的和独自的理论的学科,又是一门实践性很强的学科。它是一门研究物质组成和结构以及有关理论的学科,是人们扩大和加深对自然界的认识,促进各学科自身发展的重要支柱。首先从化学学科本身来看,正是由于分析科学与技术的重大贡献,才使得某些化学基本定律和理论得以发现和建立。其次,它在生命科学、材料科学、生理学、医药学、海洋学、地质学、矿物学、考古学和农业科学等领域中也起作重大作用。如在生命科学中,对神经递质在生物受到外界刺激或药物作用时的传递机制及代谢过程,药物对 DNA 的损伤与保护作用机制以及新抗癌药物的筛选;在环境科学中,对环境的污染程度与控制,环境质量的评价与治理效果的考察;在材料科学中,对影响材料性能的杂质含量、材料的剖析;以及在国民经济中资源勘探、原料配比、生产控制、产品检验、土壤普查和农作物营养诊断等,无一不需要它作为研究的手段。生产的发展和现代科学技术的进步,不断向分析工作者提出更高的要求,从而又大大地促进了这一学科的发展。

## 1.2 分析方法的分类

分析方法可分为许多种类。如按分析任务来分,可分为定性分析、定量分析和结构分析;如按分析对象来分,可分为无机分析和有机分析;如按测定原理和操作方法来分,可分为化学分析、物理分析和现代分离技术与分析;如按被测样品取样量或被测对象的含量来分,又可分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析等。

### 1.2.1 无机分析和有机分析

无机分析的对象为无机物,有机分析的对象是有机物,由于对象不同,因而要求亦有所不同。在无机分析中通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,其各组分的百分含量是多少,有时还需对其形态、价态和状态进行分析。在有机分析中,情况大不一样,虽然组成有机物质的元素为数不多,但结构非常复杂,千变万化,所以不仅要求鉴定组成元素,即元素分析,而且还要进行有机官能团和结构分析。

### 1.2.2 化学分析、物理分析和现代分离技术与分析

根据分析方法所依据的原理和采用的手段不同,可分为化学分析、物理分析和现代分离技术与分析。通常以物质的化学反应为基础的一类分析方法称为化学分析法,以物质的物理性质为基础的一类分析方法称为物理分析法。因为这类分析方法都需要较为特殊的、贵重的仪器,故一般又称为仪器分析法。由于电化学分析法也需要一些特殊的仪器和装置,故一般过去常见的教科书中均将其(包括色谱分析法等)归纳于仪器分析之中。

### 1.2.2.1 化学分析法

用一种已知准确浓度的溶液(称为标准溶液)或根据库仑定律电生的标准溶液,滴加到被测试样的溶液中,到达化学计量点时,根据所用标准溶液的体积或所消耗的电量,来计算被测物质的浓度或百分含量,这种方法称为滴定法(或称容量法)。包括酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法(或电位滴定法)、沉淀滴定法、安培滴定法、电导滴定法和库仑滴定法等。

在被测溶液中加入一种试剂(称沉淀剂)或用电解的方法,经过化学反应或电化学反应及一系列操作步骤,使试液中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定组成的化合物或单质,再通过称重的方法,从而计算出待测组分的含量,称为重量分析法(包括电重量分析法)。

以被测物质的电化学性质为分析依据的一类测定方法称为电化学分析法。包括直接电位法、伏安法、极谱法和库仑分析法等。

将被测溶液通过加入一定的试剂(称为显色剂)使其产生一定的颜色,根据该有色物质对某一特定波长的光的吸收程度大小,来计算其被测组分百分含量的方法,称为比色法或光度法。

### 1.2.2.2 物理分析法

以被测物质的物理特性为分析依据的一类分析方法称为物理分析法,包括紫外可见分光光度法、原子吸收光谱法、红外光谱法、原子发射光谱法、X射线荧光光谱法、X射线衍射法、核磁共振波谱法、电子顺磁共振谱法、电子能谱法、光声光谱法等。

### 1.2.2.3 现代分离技术与分析法

这是一类将高效能的分离方法和高灵敏的检测技术相结合的分分析析方法。按其分离模式与原理的不同,分为气相色谱法、高压液相色谱法、超临界流体色谱法和毛细管电泳法等。

从上面所讨论的情况来看,通常所说的仪器分析和化学分析其区别也不是绝对的。仪器分析需要应用比较复杂和比较精密的仪器,化学分析中,也常需要使用一些精密的仪器。从广义上来讲,重量分析是通过测定物质的重量的分析,用电子作为沉淀剂的电重量分析也属重量分析的一种;容量分析法是通过测定所消耗标准溶液的体积,而库仑滴定法是通过测定电解过程中所消耗的电量;又如在容量分析中,探获化学计量点的方法,是用化学指示剂,而电导滴定法、电位滴定法和安培滴定法等,则以滴定过程中溶液的电导、电极电位和电流的变化来指示化学计量点的;在比色分析基础上发展起来的分光光度分析法,就很难确定是化学分析还是仪器分析了。

在种类繁多的分析方法中,每种方法均有它自身的优点和缺点,它们是相辅相成,相互促进和相互渗透的。所以说,随着科学技术的发展,将来仪器分析必将代替化学分析这种说法是不全面和不确切的。

### 1.2.3 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量不同可分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析。如表1所示。

如果按照试样中被测组分的含量,又可粗略地分为常量组分( $>1\%$ )、微量组分( $0.01\sim 1\%$ )和痕量组分( $<0.01\%$ )分析等。含量更低时通常称为“痕迹量分析”,但与一般的痕量分析并无一个明显的界限。

表 1-1 按试样用量不同而分类的分析方法

固体试样用量/mg	液体试样用量/mL	分析方法
> 100	> 10	常量分析
10 ~ 100	1 ~ 10	半微量分析
0.1 ~ 10	0.01 ~ 1	微量分析
< 0.1	< 0.01	超微量分析

#### 1.2.4 例行分析、快速分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析,又叫“常规分析”。快速分析或高速分析是例行分析的一种,主要是为控制生产过程提供有关信息。如炼钢厂中的炉前分析,要求能在尽量短的时间内报出或自动报出分析结果。仲裁分析是当不同单位对同一分析对象得出不同分析结果而发生争议时,要求权威部门用指定的方法准确地进行分析,以裁判原分析结果的准确性。

### 1.3 分析科学的发展概况与趋势

从分析化学的发展情况来看,可以说经历了三次巨大的变革、革命或浪潮。

第一次变革,随着化学分析基础理论的发展,特别是物理化学的基本概念(溶液理论——四大平衡)的建立,使化学分析由一种“技术”演变成一门“学科”——分析化学。

第二次变革,由于物理学、物理化学和电子学的发展与应用,使分析化学冲破了以经典化学分析为主的局面,使仪器分析方法获得蓬勃发展,出现了“仪器分析”。

第三次变革,随着生产技术的蓬勃发展,对这一学科提出了更高的要求,而现代科学技术的发展又推动了这一学科的进一步发展。近 30 年来,特别是近代物理学、数学、电子学以及激光、等离子体、微波和电子计算机等技术的飞速发展与应用,使分析化学进入了一个新的革命时期。当前它不仅解决静态的物质的成分问题,而且要解决瞬时变化的暂态的物质的成分问题;不仅要解决总体的总量分析,而且要解决微区、薄层以及元素所存在的状态与价态分析;不仅要解决量的问题,而且要解决结构问题,这就将分析化学推向一个从宏观到微观,从总体到微区,从常量、微量到超微量、痕迹量,从量值到结构的崭新阶段。分析的灵敏度、准确度、精密密度、速度和选择性等方面也达到了一个新的水平,进入了分析科学的时期。其发展趋势是:

第一,各学科的相互渗透,出现了一些新的分析方法。如电子偶合等离子光谱(ICP),激光拉曼光谱,激光光声光谱,电子能谱,激光探针质量分析法以及半微分半积分极谱法等。

第二,分析方法的相互渗透,不同分析方法的联用,出现了一批新的分析方法与仪器。如色谱—质谱联用仪,色谱—核磁共振联用仪,色谱—红外光谱联用仪以及高压液相色谱与电化学、荧光、等离子体等联用仪等。

第三,电子计算机在分析仪器中的进一步应用,既可以进行程序控制,使分析自动化,仪器智能化,也能进行基线校准,曲线校直,背景扣除,数据光滑与数据处理,自动显示分析结果或打印记录与绘图等。

第四,分析方法的理论与技术的深入研究,推动一些新分析方法的发展。如新型脉冲伏安

法,现代方波伏安法,间断扫描伏安法,多次溶出伏安法,间断多次扫描电位溶出分析法和双脉冲叠加四阶跃微分伏安法等等。

总之,就分析本身来讲,寻求高灵敏度、高选择性、自动快速、简便易行的分析方法,解决特殊的分析要求与结构问题,始终是分析科学中的一个重要研究课题。另外在研究范围和领域方面,也正向纵深发展。当前分析科学已从过去的“数据提供者”上升为解决实际生产问题、发现新科学理论的“参与者”。展望未来,为适应现代工农业和现代科学技术的发展需要,分析科学必将起到科学技术现代化的先行军作用。



## 2. 分析数据的处理和质量保证

定量分析的任务是准确地测定试样中组分的含量,希望获得准确的分析数据,但是由于各种原因,分析结果总包含一定的不准确性即误差。

由于分析结果总是存在误差,首先有必要对误差的性质、产生的原因、规律性以及如何减免进行研究,以尽可能减小误差。然后采用适当的方法把误差表示出来,以便评价分析结果的好坏,这就要求对获得的数据进行科学处理。这种数据处理技术的原理是数理统计理论。

分析测试如同生产过程一样,只是以测试手段代替生产机器,测试方法代替生产工艺,其产品就是数据。因此,要对分析测试进行全面质量管理,即在分析测试过程中进行质量控制,对产生的数据进行质量评定,保证所提供数据的可靠性与准确性,是分析测试中的质量保证。

### 2.1 误差及其表示方法

#### 2.1.1 误差的分类及产生原因

##### 2.1.1.1 系统误差

由于某种确定的原因引起测定结果偏高或偏低,叫系统误差。其特点是相同条件下重复测定时,以相同的大小和正负性重复出现,即系统误差具“单向性”和“重现性”,正因为如此,系统误差是可以测定的,所以也叫可测误差。

系统误差的主要来源有以下几个方面:

##### 1 方法误差

由于方法本身不够完善造成的误差。如重量分析中沉淀不完全引起的负误差;共沉淀引起的正误差或负误差;滴定分析中因指示剂选择不当使终点提前或延后而引起的误差。

##### 2 仪器误差

由于仪器本身的缺陷,如天平两臂不等,天平砝码被腐蚀,滴定管、容量瓶等容量器皿刻度不准造成的误差。

##### 3 试剂误差

不纯的试剂与蒸馏水常会引入被测物质或干扰物质,使结果偏高或偏低。

##### 4 操作误差

分析人员实际操作与正确的操作稍有出入,例如滴定管读数过早,坩埚灼烧后没有冷却到室温就称量,称样时未注意样品的吸潮等。当这些操作重复执行时会出现系统的偏高或偏低。还有一类操作误差是因人的生理条件限制而引起的,如对某种颜色变化不敏感,滴定时导致稍微过量,会使滴定剂消耗数偏高。

对于系统误差,查明了原因后可以设法消除,或者测出其大小后对结果加以校正。

##### 2.1.1.2 偶然误差