



高等专科学校  
试用教材

# 分析化学

上海市高等专科学校《分析化学》编写组



海科学技术出版社

高等专科学校试用教材

# 分 析 化 学

上海高等专科学校  
《分析化学》编写组 编

上海科学技术出版社

高等专科学校试用教材

**分 析 化 学**

上海高等专科学校

《分析化学》编写组 编

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 常熟第七印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11.75 字数 275,000

1996 年 5 月第 1 版 1996 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—1,000

ISBN 7-5323-4074-0/O·190(课)

定价: 9.20 元

ISBN 7-5323-4074-0/O·190(课)

定 价:

9.20 元

## 高等专科学校试用教材编委会

主 任: 胡启迪

副主任: 许宝元 陈春福 李 进

委 员: 张洁珮 周玉刚 张再珊 高培仁 方忠报  
杨林根 虞孟博 乐建威 瞿龙祥 马忠才  
阚宁辉 金同寿 徐国良 许有强

## 分 析 化 学

主 审 张济新

副主审 方忠报

主 编 徐嘉凉

副主编 王也如 吴慧常

## 序

教材是任何一所学校中教师与学生接触时间最长的教授、学习和交流的媒体,它不但在校内教学过程中起到至关重要的作用,往往还伴随着学习者毕生的学习、工作和生活。

上海市高等工业专科学校是随着经济建设的发展而成长起来,并成为上海市高等教育体系中的重要组成部分,形成了一个具有工程专科教育特色的层次。近几年来,上海市高等工业专科学校积极参加了国家教委组织的专业教学改革试点,在办出工业专科特色,提高教育质量上进行了认真的探索和实践。如今,以他们的专业改革试点的成果,积极推进高等工业专科的教材建设,是一件很有意义的工作。特别是建设系列教材的考虑,是一项很有远见的决策。

教材的主要使用者是学生,因此编写教材应注意下列三个方面:第一,一本好教材应该根据学习对象和该类学科的发展,尽可能地把最新的内容合理地安排其中。第二,作为教材,其内容编排的顺序、深浅等方面,应该符合人的认知规律,以利于学习。特别对高等工业专科教材来说还更应该突出联系工业发展的实际,注重技能技巧和应用能力的培养。第三,教材作为教学的媒体,它应该能起到教书育人的作用,促进学生素质的培养和训练。

这次第一批六门课程:数学、物理、化学、英语、计算机和金工系列教材的编写作了初步的尝试,它凝聚了编写人员的辛劳和心血。

目前,全国高校正在实施面向 21 世纪教学内容和课程体系改革的建设计划。高等工业专科系列教材的出版也是上海高等工业专科学校的一件大事,它不仅仅局限于目前的六门教材,而还有待于更深入的改革和发展。我们期望上海高等工业专科的教学内容和课程体系改革取得更大的成绩,将以更新、更好的教材奉献于即将来临的 21 世纪,为我国的社会主义建设增添光辉。

张伟江

1995 年 12 月

## 前 言

本书是上海市教委组织编写的高等工程专科学校系列教材之一，可作为高等工程专科有关专业分析化学课程的通用教材。

本书努力贯彻国家教委组织制订的《高等工程专科分析化学课程基本要求》。在内容的选取上，尤其是在分析方法原理及有关理论的阐述上，尽量做到以“必需、够用”为度，力求准确、精炼，以适合专科教学的需要。同时，注意加强教材的实践性、针对性和应用性。

滴定分析中滴定曲线的计算和讨论往往作为分析化学教材的重点，但本书仅对两种典型的酸碱滴定曲线作了较为详尽的讨论，对氧化还原滴定曲线只简单说明滴定过程中电极电位的计算方法，而对滴定突跃与指示剂选择关系不大的配位滴定曲线和沉淀滴定曲线则完全略去计算过程。终点误差计算的实用性不强，非水滴定的应用有限，本书不作介绍。

酸碱质子理论、配位反应平衡、电极电位及氧化还原反应平衡分别是酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定的准备知识，学生已在无机化学课程中学过，为避免不必要的重复，本书不再赘述。

仪器分析法以基本原理、仪器构造、实验条件选择、定量方法、应用实例为主线进行介绍，并将侧重点放在与实际应用密切相关的条件选择、定量方法和应用实例等方面。例如，比尔定律的推导对定律的应用来说价值不大，本书不予介绍，但对比尔定律的适用范围、偏离原因则作较为详尽的讨论，以期学生对重要定律的应用有一个全面了解和掌握。

本书在实践材料的选取上努力做到既丰富又实用，也注意体现大专教学的特点。例如，在吸光光度法的应用部分，略去了“酸碱离解常数的测定”、“配合物组成及稳定常数的测定”等，增加了“紫外吸收光谱在有机物定性鉴定中的应用”，使这部分内容更具实用价值。

本书在内容的安排上力求合理、并富有新意。本书不另列“定量分离”一章，而将“纸色谱法”、“薄层色谱法”分别作为一节归入“色谱分析法”一章中介绍，将“沉淀分离”、“萃取分离”等归入“定量分析的一般过程”一章中介绍，以利于组织教学。吸光光度法中重点介绍可见分光光度法，删去了正被淘汰的光电比色法，增加了应用日益广泛的紫外分光光度法。在“定量分析的一般过程”中增加了“标准分析方法的制订与执行”，对学生会有一定的指导意义。

书中用小字排印的内容(例题、思考题、习题除外)，可供教师酌情选用，或供学生自学参考。

本书由徐嘉凉任主编，王也如、吴慧常任副主编。参加编写的有：上海轻工业高等专科学校王也如(第五、六、十三章)、上海出版印刷高等专科学校郑燕鸣(第二、三章)、上海化工高等专科学校吴慧常(第十一、十二章)、徐丽芳(第七、八、九章)、上海石油化工高等专科学校

校徐嘉凉(第一、四、十章)。最后由徐嘉凉统稿。

本书由华东理工大学张济新教授担任主审, 上海纺织高等专科学校方忠报副教授担任副主审, 对书稿提出了宝贵的修改意见和建议, 特此一并志谢。

由于编者水平有限, 加上成稿时间仓促, 错误与不妥之处在所难免, 恳望读者批评指正。

编 者

1995年11月

# 目 录

|                          |    |                                 |    |
|--------------------------|----|---------------------------------|----|
| 第一章 绪论 .....             | 1  | § 3-3 基准物质与标准溶液 .....           | 17 |
| § 1-1 分析化学的任务和作用 .....   | 1  | 一、基准物质 .....                    | 17 |
| § 1-2 分析化学的分类 .....      | 1  | 二、标准溶液的配制 .....                 | 17 |
| § 1-3 分析化学的进展 .....      | 3  | 三、标准溶液浓度表示法 .....               | 18 |
| 第二章 定量分析中的误差 .....       | 4  | § 3-4 滴定分析中的计算 .....            | 18 |
| § 2-1 准确度与精密度 .....      | 4  | 一、待测物的物质的量与滴定剂的物                |    |
| 一、准确度与误差 .....           | 4  | 质的量之间的关系 .....                  | 18 |
| 二、精密度与偏差 .....           | 5  | 二、采用物质的量浓度计算 .....              | 19 |
| 三、准确度与精密度的关系 .....       | 6  | 三、采用滴定度计算 .....                 | 21 |
| 四、公差 .....               | 6  | 思考题 .....                       | 21 |
| § 2-2 误差的分类及其产生原因 .....  | 7  | 习 题 .....                       | 21 |
| 一、系统误差 .....             | 7  | 第四章 酸碱滴定法 .....                 | 23 |
| 二、偶然误差 .....             | 7  | § 4-1 酸碱指示剂 .....               | 23 |
| 三、过失误差 .....             | 8  | 一、酸碱指示剂的变色原理 .....              | 23 |
| § 2-3 提高分析结果准确度的方法 ..... | 8  | 二、酸碱指示剂的变色范围 .....              | 24 |
| 一、系统误差的判断与消除 .....       | 8  | 三、影响酸碱指示剂变色的因素 .....            | 25 |
| 二、减小偶然误差 .....           | 9  | 四、混合指示剂 .....                   | 26 |
| 三、减小测量误差 .....           | 9  | § 4-2 酸碱滴定曲线与指示剂                |    |
| § 2-4 分析数据的统计处理 .....    | 9  | 的选择 .....                       | 27 |
| 一、置信度和平均值的置信区间 .....     | 9  | 一、强碱(酸)滴定强酸(碱) .....            | 27 |
| 二、可疑数据的取舍 .....          | 10 | 二、强碱(酸)滴定一元弱酸(碱) .....          | 29 |
| § 2-5 有效数字及其运算规则 .....   | 11 | 三、强碱(酸)滴定多元酸(碱) .....           | 33 |
| 一、有效数字 .....             | 11 | § 4-3 酸碱标准溶液的配制与标定 .....        | 35 |
| 二、有效数字修约规则 .....         | 12 | 一、酸标准溶液 .....                   | 35 |
| 三、有效数字运算规则 .....         | 12 | 二、碱标准溶液 .....                   | 36 |
| 四、有效数字在分析化学实验中的应用 .....  | 13 | 三、酸碱滴定中 $\text{CO}_2$ 的影响 ..... | 37 |
| 思考题 .....                | 14 | § 4-4 酸碱滴定法的应用 .....            | 37 |
| 习 题 .....                | 14 | 一、直接滴定 .....                    | 37 |
| 第三章 滴定分析法概论 .....        | 16 | 二、间接滴定 .....                    | 39 |
| § 3-1 滴定分析法 .....        | 16 | 三、返滴定 .....                     | 40 |
| § 3-2 滴定反应与滴定方式 .....    | 16 | 思考题 .....                       | 41 |
| 一、滴定反应及其必备条件 .....       | 16 | 习 题 .....                       | 41 |
| 二、滴定方式 .....             | 16 | 第五章 配位滴定法 .....                 | 43 |

|                         |    |                          |    |
|-------------------------|----|--------------------------|----|
| § 5-1 概述 .....          | 43 | 四、应用实例 .....             | 65 |
| § 5-2 EDTA 与金属离子配合      |    | § 6-5 其他氧化还原滴定法 .....    | 66 |
| 物的稳定性 .....             | 44 | 一、铈量法 .....              | 66 |
| 一、EDTA 配合物的配位平衡 .....   | 44 | 二、溴酸盐法 .....             | 66 |
| 二、外界条件对 EDTA 配合物稳定性     |    | 思考题 .....                | 67 |
| 的影响 .....               | 45 | 习 题 .....                | 67 |
| 三、EDTA 的酸效应 .....       | 45 |                          |    |
| § 5-3 滴定曲线 .....        | 47 | 第七章 沉淀滴定法 .....          | 69 |
| § 5-4 金属指示剂 .....       | 48 | § 7-1 概述 .....           | 69 |
| 一、金属指示剂的作用原理 .....      | 48 | § 7-2 莫尔法——铬酸钾作指示剂 ..... | 69 |
| 二、金属指示剂应具备的条件 .....     | 48 | 一、原理 .....               | 69 |
| 三、使用金属指示剂应避免的现象 .....   | 49 | 二、滴定条件 .....             | 69 |
| § 5-5 混合离子的选择性滴定 .....  | 50 | 三、应用 .....               | 70 |
| 一、混合离子分步滴定的条件 .....     | 50 | § 7-3 佛尔哈德法——铁铵矾作指       |    |
| 二、使用掩蔽剂提高滴定的选择性 .....   | 51 | 示剂 .....                 | 70 |
| 三、采用其他配位滴定剂 .....       | 52 | 一、原理 .....               | 70 |
| § 5-6 配位滴定法的应用 .....    | 52 | 二、滴定条件 .....             | 71 |
| 一、直接滴定 .....            | 52 | 三、应用 .....               | 71 |
| 二、返滴定 .....             | 53 | § 7-4 法扬司法——吸附指示剂法 ..... | 71 |
| 三、置换滴定 .....            | 53 | 一、原理 .....               | 71 |
| 四、间接滴定 .....            | 53 | 二、滴定条件 .....             | 72 |
| 五、EDTA 标准溶液的配制和标定 ..... | 53 | 三、应用 .....               | 72 |
| 思考题 .....               | 53 | 思考题 .....                | 72 |
| 习 题 .....               | 54 | 习 题 .....                | 72 |
| 第六章 氧化还原滴定法 .....       | 56 |                          |    |
| § 6-1 概述 .....          | 56 | 第八章 重量分析法 .....          | 74 |
| 一、氧化还原反应进行的程度 .....     | 56 | § 8-1 概述 .....           | 74 |
| 二、氧化还原反应的速率 .....       | 57 | 一、重量分析法的分类和特点 .....      | 74 |
| 三、氧化还原滴定曲线 .....        | 58 | 二、沉淀重量法的分析过程和对沉淀         |    |
| 四、氧化还原指示剂 .....         | 59 | 的要求 .....                | 74 |
| § 6-2 高锰酸钾法 .....       | 60 | § 8-2 沉淀重量法的基本原理 .....   | 75 |
| 一、高锰酸钾法的原理和特点 .....     | 60 | 一、影响沉淀溶解度的因素 .....       | 75 |
| 二、高锰酸钾标准溶液的配制和标定 .....  | 60 | 二、影响沉淀纯度的因素 .....        | 77 |
| 三、应用实例 .....            | 61 | 三、沉淀的类型及沉淀条件的选择 .....    | 78 |
| § 6-3 重铬酸钾法 .....       | 62 | § 8-3 沉淀的过滤、洗涤、烘干        |    |
| 一、重铬酸钾法的特点 .....        | 62 | 或灼烧 .....                | 80 |
| 二、应用实例 .....            | 62 | 一、沉淀的过滤 .....            | 80 |
| § 6-4 碘法 .....          | 63 | 二、沉淀的洗涤 .....            | 80 |
| 一、概述 .....              | 63 | 三、沉淀的烘干或灼烧 .....         | 80 |
| 二、硫代硫酸钠标准溶液的配制与标        |    | § 8-4 沉淀重量法的结果计算         |    |
| 定 .....                 | 64 | 和应用示例 .....              | 81 |
| 三、碘标准溶液的配制与标定 .....     | 65 | 一、沉淀重量法的结果计算 .....       | 81 |

|                               |     |                            |     |
|-------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| 二、应用示例 .....                  | 81  | 一、吸光度的测量 .....             | 108 |
| 思考题 .....                     | 82  | 二、吸光度测量条件的选择 .....         | 109 |
| 习 题 .....                     | 82  | § 10-7 吸光光度法的应用 .....      | 110 |
| <b>第九章 电位分析法</b> .....        | 83  | 一、单一微量组分的测定 .....          | 110 |
| § 9-1 概述 .....                | 83  | 二、混合微量组分的测定 .....          | 111 |
| § 9-2 参比电极 .....              | 83  | 三、高含量组分的测定——示差分光光度法 .....  | 112 |
| 一、甘汞电极 .....                  | 84  | 四、紫外吸收光谱在有机物定性鉴定中的应用 ..... | 113 |
| 二、银-氯化银电极 .....               | 84  | 思考题 .....                  | 114 |
| § 9-3 指示电极 .....              | 85  | 习 题 .....                  | 115 |
| 一、金属-金属离子电极 .....             | 85  | <b>第十一章 原子吸收光谱法</b> .....  | 117 |
| 二、金属-金属难溶盐电极 .....            | 85  | § 11-1 原子吸收光谱法基本原          |     |
| 三、惰性金属电极 .....                | 85  | 理 .....                    | 117 |
| 四、离子选择性电极(膜电极) .....          | 85  | 一、原子吸收光谱的产生 .....          | 117 |
| § 9-4 直接电位法 .....             | 90  | 二、热激发时基态原子和激发态原子的分配 .....  | 118 |
| 一、溶液 pH 值的测定 .....            | 90  | 三、谱线轮廓与谱线变宽 .....          | 118 |
| 二、离子活(浓)度的测定 .....            | 91  | 四、积分吸收与峰值吸收 .....          | 119 |
| 三、影响测定准确度的因素 .....            | 93  | 五、原子吸收光谱法的定量基础 .....       | 120 |
| § 9-5 电位滴定法 .....             | 93  | § 11-2 原子吸收分光光度计 .....     | 121 |
| 一、基本原理及仪器装置 .....             | 93  | 一、光源 .....                 | 121 |
| 二、终点的确定方法 .....               | 94  | 二、原子化器 .....               | 121 |
| 三、电位滴定法的应用和电极的选择 .....        | 95  | 三、分光系统 .....               | 123 |
| 思考题 .....                     | 96  | 四、检测系统 .....               | 124 |
| 习 题 .....                     | 96  | 五、仪器类型 .....               | 124 |
| <b>第十章 吸光光度法</b> .....        | 97  | § 11-3 干扰及其消除方法 .....      | 124 |
| § 10-1 吸光光度法的基本原理 .....       | 97  | 一、光谱干扰 .....               | 125 |
| 一、物质对光的选择性吸收 .....            | 97  | 二、物理干扰 .....               | 125 |
| 二、光吸收基本定律 .....               | 99  | 三、化学干扰 .....               | 125 |
| 三、比尔定律的局限性 .....              | 101 | § 11-4 原子吸收光谱分析方法          |     |
| § 10-2 目视比色法 .....            | 102 | 和应用 .....                  | 126 |
| § 10-3 可见分光光度法 .....          | 102 | 一、定量分析方法 .....             | 126 |
| § 10-4 紫外分光光度法 .....          | 105 | 二、测量条件的选择 .....            | 126 |
| 一、紫外吸收光谱的产生 .....             | 105 | 三、原子吸收光谱法的特点和应用 .....      | 126 |
| 二、紫外吸收光谱法的特点 .....            | 106 | 思考题 .....                  | 127 |
| 三、紫外分光光度计 .....               | 106 | 习 题 .....                  | 127 |
| § 10-5 显色反应和显色条件的选择 .....     | 106 | <b>第十二章 色谱分析法</b> .....    | 129 |
| 一、显色反应的选择 .....               | 107 | § 12-1 色谱法简介 .....         | 129 |
| 二、显色条件的选择 .....               | 107 | § 12-2 纸色谱法 .....          | 130 |
| § 10-6 吸光度测量及吸光度测量条件的选择 ..... | 108 |                            |     |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 一、分离原理 .....               | 130 |
| 二、操作方法 .....               | 130 |
| § 12-3 薄层色谱法 .....         | 131 |
| 一、分离原理 .....               | 131 |
| 二、吸附剂和展开剂 .....            | 132 |
| 三、操作方法 .....               | 132 |
| § 12-4 气相色谱法概述 .....       | 133 |
| 一、气相色谱法的特点 .....           | 133 |
| 二、气相色谱流程 .....             | 134 |
| § 12-5 气相色谱法理论基础 .....     | 134 |
| 一、气相色谱分离过程 .....           | 134 |
| 二、气相色谱流出曲线及有关术语 .....      | 135 |
| 三、色谱柱分离效能 .....            | 136 |
| § 12-6 气相色谱分离操作条件的选择 ..... | 139 |
| 一、载气及其流速的选择 .....          | 139 |
| 二、柱温的选择 .....              | 140 |
| 三、柱长和柱内径的选择 .....          | 140 |
| 四、固定液用量的选择 .....           | 140 |
| 五、进样量和进样速度的选择 .....        | 141 |
| 六、气化温度的选择 .....            | 141 |
| § 12-7 气相色谱固定相 .....       | 141 |
| 一、气固色谱固定相 .....            | 142 |
| 二、气液色谱固定相 .....            | 142 |
| § 12-8 气相色谱检测器 .....       | 144 |
| 一、热导池检测器(TCD) .....        | 144 |
| 二、氢火焰离子化检测器(FID) .....     | 146 |
| § 12-9 气相色谱定性分析 .....      | 147 |
| 一、利用纯物质对照定性 .....          | 147 |
| 二、利用相对保留值定性 .....          | 148 |
| 三、与其他方法结合定性 .....          | 148 |
| § 12-10 气相色谱定量分析 .....     | 148 |
| 一、峰面积的测量方法 .....           | 148 |
| 二、定量校正因子 .....             | 149 |
| 三、几种常用的定量方法 .....          | 149 |
| 思考题 .....                  | 152 |

|           |     |
|-----------|-----|
| 习 题 ..... | 153 |
|-----------|-----|

### 第十三章 定量分析的一般过程 .....

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| § 13-1 试样的采取和制备 .....   | 154 |
| 一、气体试样的采取 .....         | 154 |
| 二、液体试样的采取 .....         | 154 |
| 三、固体试样的采取和制备 .....      | 154 |
| § 13-2 试样的分解 .....      | 155 |
| 一、溶解分解法 .....           | 155 |
| 二、熔融分解法 .....           | 156 |
| 三、有机物的分解 .....          | 157 |
| § 13-3 定量分析中的分离方法 ..... | 157 |
| 一、沉淀分离法 .....           | 158 |
| 二、溶剂萃取分离法 .....         | 159 |
| 三、离子交换分离法 .....         | 161 |
| § 13-4 分析方法的选择 .....    | 162 |
| 思考题 .....               | 164 |
| 习 题 .....               | 164 |

### 附 录 .....

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 一、弱酸、弱碱在水中的离解常数 .....         | 165 |
| 二、几种酸碱溶液的 pH 计算式 .....        | 167 |
| 三、市售酸碱试剂的浓度及相对密度 .....        | 167 |
| 四、常用的缓冲溶液 .....               | 168 |
| 五、常用的标准缓冲溶液 .....             | 168 |
| 六、金属配合物的稳定常数 .....            | 169 |
| 七、金属离子与氨羧配合剂形成的配合物的稳定常数 ..... | 170 |
| 八、标准电极电位 .....                | 171 |
| 九、某些氧化还原电对的条件电极电位 .....       | 173 |
| 十、微溶化合物的溶度积 .....             | 174 |
| 十一、国际相对原子质量 .....             | 175 |
| 十二、一些化合物的相对分子质量 .....         | 176 |

### 主要参考资料 .....

# 第一章 绪 论

## § 1-1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成和化学结构的分析方法及有关理论的科学,是化学学科的一个重要分支。分析化学包括成分分析和结构分析两个方面,成分分析又分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是确定物质所含的组分(包括元素、离子、基团或化合物),要解决分析对象是“什么”的问题。定量分析的任务是确定物质各组成部分的含量,要解决分析对象有“多少”的问题。结构分析的任务是确定物质的分子结构或晶体结构,要解决分析对象是“什么样”的问题。当然,在基础分析化学中,主要涉及定性与定量两方面。分析未知物时,首先必须对试样进行定性分析,确定其化学组成;然后才能根据要求选择最适当的方法对有关组分的含量进行定量分析。但在大量的实际工作中,待测组分常是已知的,因而定量分析尤为常用。本教材只讨论定量分析。

分析化学是一门实用科学。凡涉及物质组成研究的领域,几乎都离不开分析化学。在科学研究中,分析化学有着相当重要的意义。分析化学对化学学科的发展起着举足轻重的作用,许多化学定律及理论都是通过分析化学加以确证的。在矿物学、地质学、生物学、医药学、农学等其他科学技术领域,都需要将分析化学作为重要的研究手段,去剖析和解决各种研究工作中的分析、测试问题。分析化学在国民经济中的作用更加明显。在资源勘探中的矿物分析;在工业生产中的原料、中间体、成品分析及生产过程的监控;在农业生产中的土壤普查,化肥、农药及农产品的质量检验;在医药卫生事业中的病因诊断、临床检验、新药研制、药品质量监督、违禁药物鉴定;在环境保护中的环境监测,“三废”治理;在国防建设中的原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析;在进出口业务中的商品检验,等等,都要应用分析化学。可以毫不夸张地说,分析化学是生产、科研的“眼睛”,必不可少。

在高等工程专科有关专业的教学中,分析化学是一门实践性很强的基础课。在学习过程中,一定要注意理论联系实际,重视实验环节。通过分析化学的理论学习和实验训练,掌握分析化学的基本原理和分析方法,熟练掌握定量分析实验技能,树立准确的“量”的概念,从而培养严谨、认真和实事求是的科学态度,学会观察和处理实际问题的能力,为后继课程的学习和今后的工作打下良好的基础。

## § 1-2 分析化学的分类

分析化学的分类方法很多。除按任务的不同分为定性分析、定量分析和结构分析外,还可根据分析对象、方法原理、试样用量和待测组分含量的多少分类。

### 一、无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机

物,有机分析的对象是有机物。无机分析常涉及无机定性分析和无机定量分析,而有机分析常涉及有机结构分析和有机定量分析。

## 二、常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析

根据待测组分的含量的多少,可分为常量组分( $>1\%$ )分析,微量组分( $0.01\%\sim 1\%$ )分析和痕量组分( $<0.01\%$ )分析。

## 三、常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样用量的多少,可分为常量( $>0.1\text{g}$ )分析,半微量( $0.01\sim 0.1\text{g}$ )分析,微量( $0.0001\sim 0.01\text{g}$ )分析和超微量( $<0.0001\text{g}$ )分析。

## 四、化学分析和仪器分析

根据分析方法原理的不同,分析化学可分为化学分析和仪器分析。

### 1. 化学分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析历史悠久,是分析化学的基础。主要有重量分析法和滴定分析法两种。

(1) 重量分析法 重量分析法是用称重的方式测定物质含量的方法,是化学分析中最经典的方法。它包括沉淀法、电解法和气化法三类,适用于常量组分的分析。重量分析法的准确度一般都相当高,有些元素或基团的测定相对误差不超出 $\pm 0.2\%$ 或 $\pm 0.1\%$ 。但重量分析法操作麻烦、耗时较长。

(2) 滴定分析法 滴定分析法是用滴定的方式,通过测量滴定所消耗的滴定剂体积来测定物质含量的分析法,是化学分析中最重要的一类方法。根据反应类型的不同,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。滴定分析法主要适用于常量组分的分析,具有操作简便、快速、准确度较高(一般,相对误差约在 $\pm 0.2\%$ 之内)的优点。

### 2. 仪器分析

仪器分析是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,可分为:

(1) 光学分析法 光学分析法是借助光学仪器测量试样或试样溶液的某些光学性质(如吸光度、谱线强度)来确定其组成及含量的一类分析法。主要有吸光光度法(包括比色法、可见-紫外分光光度法、红外分光光度法)、发射光谱法、原子吸收光谱法、荧光光谱法等。

(2) 电化学分析法 电化学分析法是根据待测溶液的某种电化学性质来确定其含量的分析方法。主要有电位分析法、电导分析法、电解分析法和极谱分析法等。

(3) 色谱分析法 色谱分析是一种被广泛应用的物理化学分离、分析方法。主要有液相色谱法和气相色谱法。

近来,还发展了不少新的仪器分析方法,如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等。

仪器分析法具有灵敏、快速的特点,除特别适用于微量和痕量组分的测定外,很适于进行生产过程的控制分析及其他自动化分析。但是,有些仪器价格昂贵,维护要求较高,难以普及。当然,随着科学技术的发展,仪器分析法的发展日新月异,应用也日趋广泛。仪器分析常是在化学分析的基础上进行的,因此,化学分析和仪器分析是相辅相成、互为补充的。

无论是化学分析还是仪器分析,都有其各自的长处和短处,应根据试样的组成、性质、含

量, 以及分析要求, 选用最适当的方法进行测定。

### § 1-3 分析化学的进展

随着生产发展与科学进步, 分析化学面临越来越多的新课题, 越来越高的新要求。半导体技术的兴起, 要求建立超纯物质的分析方法; 环境科学的发展, 要求探索痕量乃至超痕量物质的分析方法; 宇宙科学的问世, 提出了建立遥测分析方法的要求; 生命科学的诞生, 要求解决生物大分子的测定问题。随着各种新理论、新技术向分析化学领域的不断渗透, 使分析化学不但满足了科学和生产的发展需要, 而且也促进了分析化学理论和分析测试技术的发展。电子技术和真空技术的应用, 使得以灵敏、快速为特点的新方法、新仪器日益增多。荧光法的灵敏度可达  $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{g}$ , 活化分析和质谱分析法的灵敏度可达  $10^{-14} \text{g}$ , 电子探针的灵敏度高达  $10^{-15} \text{g}$ , 而电子能谱就连  $10^{-18} \text{g}$  的元素也可检出。激光技术应用于光度分析, 不仅提高了灵敏度和分析效率, 而且扩大了应用范围。傅利叶变换技术的引入, 使红外光谱、核磁共振波谱等分析技术的面貌焕然一新, 不仅提高了分析灵敏度, 还实现了不同分析方法的联合使用。色谱-质谱、色谱-红外等联用技术解决了不少通常无法解决的新课题。另外, 电子计算机应用于分析化学, 提高了分析的准确度, 简化了分析步骤, 扩大了应用范围。分析仪器与计算机联机, 实现了分析过程的自动化, 甚至实现了分析仪器的智能化。

分析化学已进入一个空前发展时期, 它所覆盖的学科范围越来越宽广。分析化学必将继续朝着方法更灵敏、选择更专一、结果更准确、速度更快捷、操作更简便、信息更丰富的趋势发展。

## 第二章 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定待测组分在试样中的含量。因此, 必须要求测定结果能够达到一定的准确程度。但是, 由于受到分析方法、测量仪器、所用试剂和分析人员主观条件等诸方面的限制, 测定结果往往不可能与真实值完全一致。即使由技术熟练的分析人员, 使用最精密的仪器, 采用最可靠的分析方法, 在同一条件下对同一试样进行多次平行测定, 其测定结果也不会完全相同。所以, 在定量分析过程中, 误差是客观存在的, 绝对准确的测定结果是得不到的。然而, 定量分析结果又应该具有足够的可靠性, 其准确程度应能满足不同工作的需要。因此, 我们应该了解分析过程中产生误差的原因及误差出现的规律, 对分析结果的可靠性作出合理的判断, 并采取相应措施减小误差, 从而提高分析结果的准确程度。

### §2-1 准确度与精密度

#### 一、准确度与误差

准确度是指分析结果与真实值的接近程度。分析结果越接近真实值, 其准确度就越高。准确度的高低用误差衡量。误差表示测定结果与真实值的差异。误差越小, 准确度也就越高。

误差可用绝对误差和相对误差两种方法表示。

测定结果( $x$ )与真实值( $\mu$ )之差, 称为绝对误差( $E$ ), 即

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

绝对误差在真实值中所占的百分率, 称为相对误差( $RE$ ), 即

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (2-2)$$

绝对误差与相对误差都有正、负之分。若测定结果大于真实值, 则误差为正值, 表示分析结果偏高; 若测定结果小于真实值, 则误差为负值, 表示分析结果偏低。

例如, 用分析天平称量两物体, 称量值分别为 2.1750 g 和 0.2175 g。假定两者的真实质量分别为 2.1751 g 和 0.2176 g, 则两者称量的绝对误差分别为:

$$E_1 = 2.1750 - 2.1751 = -0.0001(\text{g})$$

$$E_2 = 0.2175 - 0.2176 = -0.0001(\text{g})$$

两者称量的相对误差分别为:

$$RE_1 = \frac{-0.0001}{2.1751} \times 100\% = -0.005\%$$

$$RE_2 = \frac{-0.0001}{0.2176} \times 100\% = -0.05\%$$

由计算可知, 两物体的质量虽相差了 10 倍, 但两者的称量绝对误差却相同。因而无法用绝对误差判断该称量结果的准确程度。然而, 两者的称量相对误差明显不同, 后者是前者

的 10 倍,即前者的称量准确度是后者的 10 倍。因此,定量分析中常用相对误差表示分析结果的准确度。一般,当被测定的量较大时,比较容易得到较小的相对误差,即较高的准确度。

必须指出,真实值虽然客观存在,但通常是无法知道的。在实际工作中,往往用“标准值”代替真实值来判断分析结果的准确度。所谓“标准值”,是由具有丰富经验的分析人员,采用一种或多种可靠的分析方法,经过多次反复测定,得出的比较准确的结果。

## 二、精密度与偏差

为了得到可靠的分析结果,人们总是在相同条件下,对同一试样进行多次测定(即平行测定),然后取其平均值作为测定结果。

精密度是指多次平行测定所得结果彼此接近的程度,也称重现性。精密度的高低常用偏差来衡量。偏差越小,说明分析结果的重现性越好,精密度越高。偏差可分为以下几种。

### 1. 绝对偏差与相对偏差

绝对偏差( $d_i$ )是每次测定结果( $x_i$ )与多次测定结果平均值( $\bar{x}$ )之差值,即

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

绝对偏差在测定结果平均值中所占的百分率,称为相对偏差,即

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

绝对偏差与相对偏差有正、负之分。它们只能衡量单次测定的偏差,不能衡量多次平行测定总体的精密度。

### 2. 平均偏差与相对平均偏差

在一般的分析工作中,常用平均偏差和相对平均偏差来衡量一组测定结果的精密度。平均偏差( $\bar{d}$ )是各个绝对偏差的算术平均值,故也称算术平均偏差,即

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (2-5)$$

相对平均偏差是平均偏差在平均值中所占的百分率,即

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

用平均偏差和相对平均偏差表示总体精密度的最大优点是计算简单,但并不十分合理。因为在一组测定结果中,小偏差总是占多数,大偏差总是占少数,而在算术平均偏差和相对平均偏差中,大偏差对精密度的影响却得不到应有的反映。比较表 2-1 中甲、乙两组测定数据就不难发现,甲组中出现一个偏差较大的数据(40.30),测定结果的重现性明显差于乙组。但两组测定结果的平均偏差和相对平均偏差却相同。所以,平均偏差和相对平均偏差不一定能确切地反映精密度的高低。在通常的化学分析实验中,每个试样平行测定 3~4 次,一般就用相对平均偏差表示测定的精密度。如果相对平均偏差符合要求(通常为 0.2%),就可取其平均值写出报告,否则就需重做。但对精密度要求较高的分析,需要进行更多次测定,然后用数理统计方法对所得数据进行处理,更准确地反映所得结果的可信程度。

### 3. 标准偏差与相对标准偏差

用数理统计方法处理数据时,常以标准偏差与相对标准偏差衡量一组测定结果的精密度。

标准偏差, 又称均方根偏差。当只作有限次数的测定时, 标准偏差  $S$  按下式计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-7)$$

式中,  $n$  为平行测定的次数。

相对标准偏差, 以往也称为变异系数, 是标准偏差在平均值中所占的百分率, 即

$$\text{相对标准偏差} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-8)$$

用标准偏差和相对标准偏差表示精密度时, 将单次测定的偏差经平方运算。这样, 较大的偏差会更显著地反映出来, 能更合理地说明精密度的高低。表 2-1 中, 甲组的标准偏差明显高于乙组, 因此, 甲组数据的精密度较乙组差。可见, 用标准偏差表示精密度比平均偏差更加合理。

表 2-1 两组测定数据及其精密度比较

| 甲 组             |                                           |                               | 乙 组             |                                           |                               |
|-----------------|-------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|-------------------------------|
| $x_i$           | $ d_i $                                   | $d_i^2$                       | $x_i$           | $ d_i $                                   | $d_i^2$                       |
| 40.42           | 0.08                                      | 0.0064                        | 40.59           | 0.09                                      | 0.0081                        |
| 40.54           | 0.04                                      | 0.0016                        | 40.58           | 0.08                                      | 0.0064                        |
| 40.30           | 0.20                                      | 0.0400                        | 40.42           | 0.08                                      | 0.0064                        |
| 40.58           | 0.03                                      | 0.0009                        | 40.43           | 0.07                                      | 0.0049                        |
| 40.50           | 0.00                                      | 0.0000                        | 40.58           | 0.08                                      | 0.0064                        |
| $\bar{x}=40.50$ | $\bar{d}=0.08$<br>$\bar{d}/\bar{x}=0.2\%$ | $S=0.12$<br>$S/\bar{x}=0.3\%$ | $\bar{x}=40.50$ | $\bar{d}=0.08$<br>$\bar{d}/\bar{x}=0.2\%$ | $S=0.09$<br>$S/\bar{x}=0.2\%$ |

### 三、准确度与精密度的关系

一组测量数据的准确度和精密度会出现四种可能情况, 如图 2-1 所示(—表示平均值, ·表示个别测定结果)。

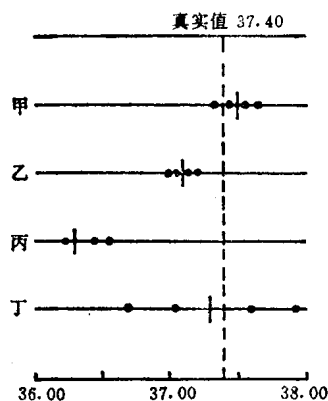


图 2-1 同一试样的四种分析结果

图 2-1 表示的是甲、乙、丙、丁四人分析同一试样中的铁含量时所得的结果。由图可见, 甲的准确度与精密度均高, 结果可靠; 乙的精密度很高, 但准确度较低; 丙的精密度与准确度均很低; 丁的精密度很差, 其平均值虽很接近于真实值, 准确度似乎很高, 但是由于大的正、负误差正好相互抵消的结果, 显然仅是一种偶然的巧合, 若重新进行若干次测定, 因精密度差, 平均值不太可能再与真实值一致, 因此这种准确度的可靠性很差, 分析结果同样是不可信的。

综上所述, 精密度是保证准确度的先决条件。精密度差, 所得结果不可靠, 就失去了衡量准确度的意义。但高的精密度也不一定能保证高的准确度。

### 四、公差

由前面的讨论知道, 误差与偏差有不同的含义。但由于严格意义上的真实值是无法知道的, 所以, 通常