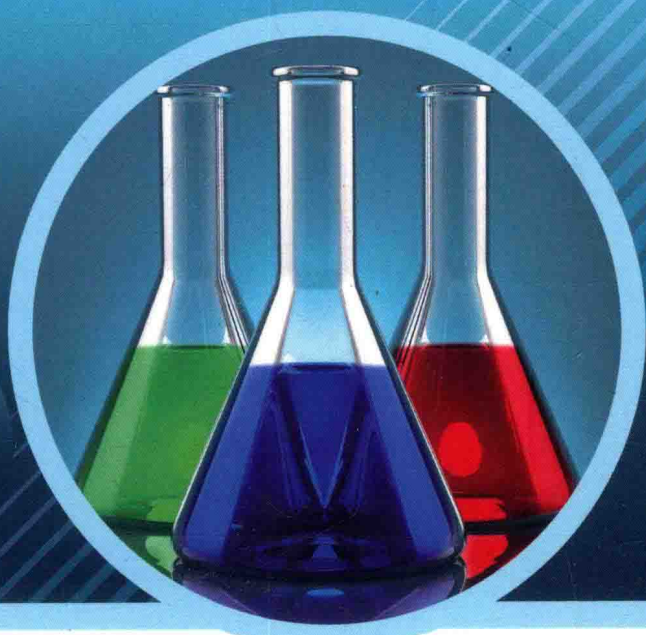




分析化学分析方法的 原理及应用研究

FENXI HUAXUE FENXI FANGFA DE YUANLI JI YINGYONG YANJIU

主 编 高春波 景晓霞 彭邦华
副主编 李文娟 任 凯 贾巧娟

“国家一级出版社”



中国纺织出版社

“全国百佳图书出版单位”

分析化学分析方法的 原理及应用研究

主 编 高春波 景晓霞 彭邦华
副主编 李文娟 任 凯 贾巧娟

内 容 提 要

本书对一些常见的分析化学的分析方法进行重点介绍,突出其原理、作用和应用,并对部分仪器的构成和作用原理进行详细阐述,以突出理论的实用性。本书首先对分析化学进行了简单介绍,并讨论了定量分析中的误差及分析数据处理。然后介绍了酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法四大滴定分析法。之后研究了重量分析法、电化学分析法、紫外可见分光光度法、红外分光光度法和分析化学中常用的分离和富集方法,以及其他仪器分析法。最后对农药的检验进行了阐述。本书论述严谨,结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,可读性强,是一本值得学习研究的著作。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学分析方法的原理及应用研究 / 高春波, 景
晓霞, 彭邦华主编. -- 北京: 中国纺织出版社, 2018.3
ISBN 978-7-5180-4083-4

I. ①分… II. ①高… ②景… ③彭… III. ①分析化
学—分析方法—研究 IV. ①0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 231760 号

责任编辑:姚 君

责任印制:储志伟

中国纺织出版社出版发行

地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124

销售电话:010-67004422 传真:010-87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@e-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://www.weibo.com/2119887771>

虎彩印艺股份有限公司印刷 各地新华书店经销

2018 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:26.5

字数:662 千字 定价:99.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

分析化学是关于研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学。它是化学学科的一个重要分支,被称为工农业生产的“眼睛”、科学研究的“参谋”,可见其重要性非同一般。现代分析化学的研究范围和应用领域非常广泛,在地质普查、矿产勘探、冶金、化学工业、能源、农业、医药、临床化验、环境保护、商品检验、考古分析、法医刑侦鉴定等各个领域都发挥着重要作用,推动着科学技术进步和社会可持续发展。

分析化学的发展水平反映了一个国家的科学、技术的先进程度,它在自然学科中需求和应用的广泛性决定了分析原理、方法和技术上的多样性。而随着生命、材料和环境的发展变化,也带来了一系列问题,如分析对象的多样性、不确定性和复杂性等,这些都使分析化学的研究面临严峻挑战。电子技术和计算机的飞速发展,学科的交叉、渗透和融合,不断促进分析化学新理论、新方法和新技术的产生。21世纪,分析化学将在更高灵敏度、更高准确度、更高分析速度、更高自动化程度等方面取得更多突破。

本书对一些常见的分析化学的分析方法进行重点介绍,突出其原理、作用和应用,并对部分仪器的构成和作用原理进行详细阐述,以突出理论的实用性。本书共分14章。第1章对分析化学进行了简单介绍。第2章讨论了定量分析中的误差及分析数据处理。第3~7章介绍了酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法四大滴定分析法。第8~13章介绍了重量分析法、电化学分析法、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法和分析化学中常用的分离和富集方法,以及其他仪器分析法。第14章则对农药的检验进行阐述,包括农药的检验目的及检验标准、农药物理指标的测定、农药有效成分含量的测定等内容。

本书具有如下特点:

- 1.着重强调了基本内容、基本理论和基本知识,分层次进行编写。
- 2.编写时力求做到阐述时语言简明扼要,详略得当,重点突出。
- 3.插图、表格的运用增加了本书的趣味性和直观性。
- 4.结合应用实例,在保证科学性、系统性的前提下,以实用为原则。

全书由高春波、景晓霞、彭邦华担任主编,李文娟、任凯、贾巧娟担任副主编,并由高春波、景晓霞、彭邦华负责统稿,具体分工如下:

- 第1章、第10章第5节、第13章、第14章:高春波(黑龙江工程学院);
第9章、第12章:景晓霞(运城学院);
第3章第1节~第2节、第5章、第6章、第8章:彭邦华(石河子大学);
第10章第1节~第4节、第11章:李文娟(石河子大学);
第2章、第7章:任凯(周口师范学院);
第3章第3节、第4章:贾巧娟(郑州轻工业学院)。

本书在编写过程中得到了许多同行专家的支持和帮助;同时,参阅了大量的著作与文献资料,选用了其中的部分内容和习题,在此一并表示感谢。限于编者水平,本书虽经过多次修正,仍难免有疏漏和不当之处,敬请专家、同行和广大读者批评指正。

编者

2017年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学概述	1
1.2 分析化学方法的分类	2
1.3 分析化学的发展与展望	4
1.4 分析过程	7
第 2 章 定量分析中的误差及分析数据处理	11
2.1 定量分析中的误差及表示方法	11
2.2 有效数字及其运算规则	18
2.3 分析结果的处理	22
2.4 提高分析结果准确度的方法	33
第 3 章 滴定分析概论	37
3.1 滴定分析法概论	37
3.2 基准物质与标准溶液的配制和标定	40
3.3 滴定分析的计算及应用举例	46
第 4 章 酸碱滴定法	54
4.1 酸碱平衡	54
4.2 酸碱指示剂及其选择	57
4.3 酸碱滴定曲线和溶液浓度计算	64
4.4 酸碱滴定液的配制和标定	78
4.5 酸碱滴定法的应用	80
4.6 非水溶液酸碱滴定法及其应用	86
第 5 章 氧化还原滴定法	92
5.1 氧化还原平衡	92
5.2 氧化还原滴定法概述	99
5.3 氧化还原滴定曲线和指示剂的选择	105
5.4 常用的氧化还原滴定法及其应用	110

第 6 章 沉淀滴定法	125
6.1 沉淀滴定法概述	125
6.2 沉淀溶解平衡	126
6.3 沉淀滴定曲线	127
6.4 标准溶液的配制与标定	129
6.5 常用的沉淀滴定法	130
6.6 沉淀滴定法的应用	135
第 7 章 配位滴定法	141
7.1 配合物概述	141
7.2 配位平衡和影响配合物稳定性的因素	143
7.3 金属指示剂	147
7.4 配位滴定的基本原理	152
7.5 提高配位滴定的选择性	155
7.6 EDTA 标准溶液的配制与标定	157
7.7 配位滴定的方式和应用	159
第 8 章 重量分析法	163
8.1 重量分析法概述	163
8.2 沉淀的溶解度及其影响因素	164
8.3 沉淀的纯度及其影响因素	170
8.4 沉淀的类型及沉淀条件的选择	173
8.5 重量分析的操作技术	175
8.6 沉淀重量分析法的应用	179
第 9 章 电化学分析法	183
9.1 电化学分析法概述	183
9.2 电位分析法	184
9.3 电导分析法	199
9.4 电解分析法	202
9.5 库仑分析法	206
9.6 伏安分析法	212
9.7 极谱分析法	215
第 10 章 紫外-可见分光光度法	222
10.1 吸光光度法概述	222
10.2 紫外-可见分光光度计	229
10.3 紫外-可见分光光度法的基本原理	234

10.4	分析条件的选择	241
10.5	紫外光谱法的应用	246
第 11 章	红外分光光度法	251
11.1	红外分光光度法概述	251
11.2	红外分光光度法的基本原理	257
11.3	红外分光光度计	272
11.4	红外吸收光谱法的应用	275
第 12 章	分析化学中的分离和富集方法	281
12.1	概述	281
12.2	挥发和蒸馏分离法	283
12.3	沉淀分离法	289
12.4	萃取分离法	294
12.5	离子交换分离法	299
12.6	色谱分离法	307
第 13 章	其他仪器分析法	321
13.1	荧光分析法	321
13.2	毛细管电泳分析法	333
13.3	原子吸收分光光度法	340
13.4	质谱法	348
13.5	核磁共振波谱法	356
13.6	热分析法	365
13.7	流动注射分析法	376
第 14 章	农药的检验	383
14.1	农药的检验目的及检验标准	383
14.2	农药物理指标的测定	384
14.3	农药有效成分含量的测定	396
参考文献		404

第1章 绪 论

1.1 分析化学概述

分析化学(analytical chemistry)是研究物质组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学,即化学信息科学。欧洲化学联合会的分析化学部将分析化学定义为“建立和应用各种方法、仪器和策略获得关于物质在空间和时间方面的组成和性质信息的科学”。分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,广泛吸收物理、生物、数理统计、计算机、自动化等学科的内容,解决科学与技术所提出的各种分析问题。

分析化学的主要任务是通过各种方法与手段,应用各种仪器测试得到图像、数据等相关信息来鉴定物质体系的化学组成,测定其中有关成分的含量和确定体系中物质的结构和形态。它们分别隶属于定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)、结构分析(structural analysis)和形态分析(species analysis)研究的范畴。

分析化学不仅对化学学科本身的发展起着重要作用,而且在国民经济、科学技术、医药卫生、学校教育等各方面都有着举足轻重的作用。

在化学学科发展中,从元素到各种化学基本定律(质量守恒定律、定比定律、倍比定律)的发现;原子论、分子论创立;相对原子质量测定;元素周期律建立及元素特征光谱线的发现等各种化学现象的揭示,都与分析化学的卓越贡献密不可分。在现代化学各研究领域也同样离不开分析化学。例如,中药化学活性成分的研究,采用色谱法对其各成分进行分离,得到单体化合物后使用光谱、核磁、质谱等分析方法对其进行定性、定量、确定结构。又如,在生物化学的细胞分析中,对细胞内容物蛋白质、DNA 和糖类的结构和含量进行测定等。事实上,无论是中药化学家还是生物化学家,在研究过程中均需花费大量时间获取所研究物质的定性和定量信息。

在国民经济建设中,工业生产上原材料的选择,中间体、成品和有关物质的检验;资源勘探方面,天然气、油田、矿藏的储量确定;煤矿、钢铁基地的选址;农业生产中土壤成分检定、作物营养诊断、农产品与加工食品质量检验;建筑行业中,各类建筑材料与装饰材料的品质、机械强度和建筑质量评判;商业流通领域中商品的质量监控等都需要分析化学提供相关信息。可以说,分析化学在国民经济建设中起着不可替代的作用。

在科学技术研究中,当今研究热点生命科学、材料科学、环境科学和能源科学等都涉及研究物质的组成、含量和结构等信息。例如,环境科学家在治理环境污染时首先要确定污染物的成分、分析查找污染源,再采用适当方法治理污染,而这每一步都离不开分析化学。因此,不妨说,

凡是涉及化学现象的任何一种科学研究领域,分析化学都是它们所不可缺少的研究工具与手段。实际上,分析化学已成为“从事科学研究的科学”,是现代科学技术的“眼睛”。

在医药卫生事业中,临床检验、疾病诊断、新药研发、药品质量控制、中药有效成分的分离和鉴定;药物构效关系、量效关系研究;药动力学、代谢组学研究;药物制剂稳定性研究;突发公共卫生事件的处理等都离不开分析化学。分析化学不仅用于发现问题,而且参与实际问题的解决。

1.2 分析化学方法的分类

分析方法是分析化学的基本组成部分,通常依据不同的分析任务、分析对象、测定原理、试样用量和任务性质等,可以对分析方法进行较为系统的分类。这些分析方法各具有各自的特点,但它们之间并没有绝对的界限,在实际工作中,经常需要几种分析方法相互配合,才能完成某样品的各项分析任务。分析时要根据式样的特点、被测组分的含量、基本成分的复杂程度以及对分析结果准确度的要求等来选择合适的方法。

1.2.1 按分析目的分类

按照需要解决实际问题的测量要求,分为定性分析、定量分析和结构分析。

定性分析的任务为鉴定试样的组成,即试样由哪些元素、离子、基团或者化合物组成;

定量分析的任务为测定试样中某一或某些有关各组的含量,例如,大气污染中 NO_x 、 SO_2 等的分析,继而给出了空气污染的信息。有时是测定所有组分,此时称为全分析,此时,所有分析量之和等于原始样品的质量。

结构分析的任务为研究物质内部的分子结构或晶体结构。

定量分析是最常用的分析方式。通常应先对试样进行定性分析,了解试样的组成,即对主要成分和各种微量成分进行定性,而后根据试样组成和分析要求选择适当的方法进行定量。在试样成分已知的情况下,则可直接进行定量分析。对于结构未知的化合物,则需要进行结构分析,从而确定化合物的分子结构。随着现代分析技术尤其是联用技术和计算机、信息学的发展,往往可以同时进行定性、定量和结构分析。

1.2.2 按分析原理分类

1.2.2.1 化学分析法

以物质的化学反应为基础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,故又称为经典分析法。化学分析法包括重量分析法和滴定分析法等分析方法。

(1) 重量分析法

通过化学反应及一系列的操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹、化学组成固定

的化合物而与试样中其他组分得以分离,然后称量该化合物的质量,从而计算出待测组分含量或质量分数,这样的分析方法称为重量分析法。

(2) 滴定分析法

用一种已知准确浓度的溶液,通过滴定管滴加到待测组分溶液中,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。依据不同的反应类型,滴定分析法又可以分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的质量分数在1%以上(常量分析)。重量分析法的特点是准确度高,因此至今仍有一些组分的测定是以重量分析法为标准方法,但其操作麻烦,分析速度较慢,耗时较多。滴定分析法操作简便,省时快速,测定结果的准确度高,一般情况下相对误差为 $\pm 0.2\%$,所用的仪器设备又很简单,因此应用比较广泛。即使在当前仪器分析快速发展的情况下,滴定分析法在生产实践和科学实验上仍有很大的实用价值和重要作用。

1.2.2.2 仪器分析法

以物质的物理和物理化学性质为基础,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、电位和电导)等物理和物理化学性质来求出待测组分含量的分析方法称为仪器分析法。这类分析方法都需要用到较特殊的仪器,通常称为仪器分析方法,也称为物理或物理化学分析方法。

最主要的仪器分析法有以下几种。

(1) 光学分析法

根据物质的光学性质所建立的分析方法称为光学分析法。主要包括:紫外-可见光度法、红外光谱法、发光分析法、分子荧光及磷光分析法、原子发射、原子吸收光谱法等。

(2) 电化学分析法

根据物质的电学性质所建立的分析方法称为电化学分析法。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、电导分析法等。

(3) 色谱分析法

色谱分析法是根据物质在两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用力的差异而建立的一种分离、测定方法。这种分析法最大的特点是集分离和测定于一体,是多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法。主要包括气相色谱法、液相色谱法等。

随着科学技术的发展,许多新的仪器分析方法也得到不断地发展,如质谱法、核磁共振、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等现代分析方法,已经受到人们的极大关注。

与化学分析法相比,仪器分析法具有操作简便、快速、灵敏度高、准确度高等优点,适用于微量(质量分数 $0.01\% \sim 1\%$)或痕量(0.01% 以下)及生产过程中的控制分析等。但通常仪器分析的设备较复杂,价格昂贵,且有些仪器对环境条件要求较苛刻(如恒温、恒湿、防震等),因此有时难以普及。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如除去干扰杂质、富集等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需

要以化学分析法与仪器分析法互为补充的,而且前者是后者的基础。

化学分析法和仪器分析法都有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。

1.2.3 按分析物的物质属性分类

根据分析对象的不同,将分析方法分为无机分析和有机分析。由于两者分析对象不同,对分析的要求和使用的方法也多有不同。

(1)无机分析

分析对象是无机化合物。在无机分析中,由于无机化合物所含的元素种类繁多,通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成,各组分的含量是多少。

(2)有机分析

分析对象是有机化合物。在有机分析中,虽然组成有机物的元素种类不多,主要是碳、氢、氧、氮、硫和卤等,但是除了要进行元素分析,还要进行官能团分析和结构分析。

1.2.4 按分析试样的用量及操作规模分类

可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。无机定性分析一般为半微量分析;化学定量分析一般为常量分析;进行微量分析和超微量分析时,往往采用一起分析法。分类情况如表 1-1 所示。

表 1-1 不同分析方法的试样用量

分析方法	试样质量	试液体积
常量分析法	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析法	$0.1\sim0.01\text{ g}$	$10\sim1\text{ mL}$
微量分析法	$10\sim0.1\text{ mg}$	$1\sim0.01\text{ mL}$
超微量分析法	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

1.3 分析化学的发展与展望

1.3.1 分析化学的发展简介

分析化学是一门古老的科学,其起源可以追溯到古代炼金术。然而“分析化学”该专业名词起始于 17 世纪,当时的冶金、机械等工业生产相当发达,积累了十分丰富的冶金分析知识,英国化学家波义耳将相关知识加以整理,称其为“分析化学”。

分析化学随着化学和其他相关学科的发展而不断发展,20世纪以来,其发展大致经历了三次巨大的变革。

第一次变革是在20世纪初到30年代,以1894年奥斯瓦尔德发表专著《分析化学科学基础》为标志,物理化学为分析技术提供了理论基础,建立了溶液理论。溶液四大平衡理论的建立,使得分析反映过程中各种平衡的状态、各成分的浓度变化和反应的完全程度均有了较高的预见性,将分析化学从“一种技术”演变成为“一门科学”,该时期可以称为分析化学与物理化学相结合的时代。

第二次变革是20世纪40~60年代,由于物理学、半导体及电子学、原子能工业的发展,促进了分析化学中物理和物理化学分析方法的建立和发展,从而改变了分析化学以经典化学为主的局面,发展成为以仪器分析为主的现代分析化学,仪器分析法获得了迅速发展。这次变革的实质不仅仅在于仪器化本身,而是使得各个学科领域的基本概念对分析化学产生了广泛影响,且同时使得分析化学得以更加深入地与其他学科做出贡献。该时期可以称为分析化学与物理学、电子学相结合的时代。

第三次变革是在20世纪70年代末开始发展至今。由于生命科学、环境科学、新材料科学等发展的需要,信息科学、计算机技术、生物技术等新技术的引进,尤其是基因组学、蛋白组学和代谢组学研究的出现,向分析化学提出了更高的挑战,从而促使分析化学发生着更加深刻广泛的变革。现代分析化学已经不能只局限于测定物质的组成和含量,而是要对物质的形态(例如价态、晶型等)、结构进行分析,实现微区、薄层和无损分析,要对化学活性物质和生物活性物质等进行瞬时跟踪和过程控制等,从而进一步认识自然、与自然和谐发展的科学。现代分析化学所采用的手段已经远远超出了化学学科的范围,它在采用光、电、磁、热、声等物理现象的基础上,进一步采用了数学、计算机科学和生物科学等新成就,尤其是以计算机为代表的新技术的迅速发展,为分析化学建立高灵敏性、高准确性、高选择性、自动化或智能化的新方法创造了良好条件,从而丰富了分析化学的内容,使其有了飞速发展。仪器分析的发展,以及化学计量学的广泛应用,从而使当今分析化学已发展成为“以计算机为基础的分析化学”,分析化学与许多密切相关的学科渗透交织,对物质作全面的纵深分析,继而形成一门综合性的科学。在近三四十年间,光谱分析、色谱分析、联用技术、电化学分析、微型分析等领域均有了显著发展。

进入21世纪以来,材料科学、微电子学、生命科学等学科的发展从而为分析化学的发展提供了前所未有的机遇。

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研究的里程碑和后基因组或者蛋白组学研究的开始,同时生命科学的其他领域也呈现出快速发展的势头,例如,脑认知和神经生物学、肝细胞和发育生物学、生命起源和进化生物学等,上述研究都体现了大规模、高通量、信息化等显著特点。

生命分析化学的兴起,众所周知,“人类基因组计划”为有史以来最有影响的科学研究计划,其本质为“人类基因的化学测序计划”。虽然该计划是由生物学家提出来的,但是在分析化学家的大力协助下完成的。当代,后基因组学、蛋白质组学已经登上了生命科学研究领域的制高点,从而使分析化学家迎来了大展身手的时代,其中与各种重大疾病相关联的大量未知基因、富集、蛋白质的分离、识别、鉴定以及复杂相互作用的研究均成为此领域的热点。

自从1991年发现碳纳米管以来,以其独特的结构和优越的热学、力学和电学性质,例如,较大的比表面积和良好的传热性、导电性及较高的机械强度从而引起了广泛的关注,继而成为纳米

材料领域的研究热点。

纳米科学技术的飞跃发展,使人类认知从原来的原子尺度上进入了微观领域,从而极大地改变了人类的思维。由于纳米微粒的尺寸一般都比生物体内的细胞、红细胞小得多,从而为生物医学研究提供了一个新的研究途径,到目前纳米技术已经应用于生物学和医学研究的众多领域,其中包括纳米生物材料、药物和转基因纳米载体、纳米生物传感器、纳米生物相容性人工器官、利用扫描探针显微镜分析蛋白质和 DNA 的结构与功能等领域,其主要目的为以疾病的早期诊断和调高药物疗效。纳米技术在医学临床诊断领域最早得到应用。

近些年来,纳米新材料在分析化学中的应用也越来越重要。相关资料表明,纳米功能材料能大幅度改善高分子检测的灵敏度和准确率。自 1997 年巴德在“Science”上发表纳米电极后,有关纳米传感器的研究开始引起人类的极大兴趣,继而相继研究成功了纳米溶胶凝胶体系的免疫传感器,使用碳纳米分子线、硅基碳纳米管和掺杂硼的硅纳米线制作的纳米传感器对氧、二氧化氮、氨的快速超灵敏测试。然而目前上述技术大多局限于实验室研究。

微流控分析和为阵列芯片的快速发展和新型分析仪器的创造都促进了分析化学的快速发展。

2006 年,国务院颁布了未来 20 年我国《国家中长期科学和技术发展规划纲要》其中重点提出发展与人类健康、资源环境、疾病诊断、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和挑战。

现代分析化学已成为使用和依赖于生物、信息学、计算机学、数学和物理学等学科的一门“边缘学科”。回顾分析化学的发展可看出,每当一种新原理的应用或者一种新方法的引入,例如化学平衡、胶囊介质、界面现象、吸附与脱附、固定化方法、萃取与反萃取、自动化技术、化学计量学、纳米科技、生化科技等,都导致了分析新方法的出现,从未科学技术、国民经济和社会发展做出了贡献,同时也促进了分析化学自身的快速发展。分析化学将继续朝着提高分析方法的选择性、灵敏度和智能化水平,以便最大可能地获取复杂体系的时空多维综合信息的方向发展。

1.3.2 分析化学的发展趋势

环境科学、材料科学、宇宙科学、生命科学以及化学学科的发展,既促进了分析化学的发展,又对分析化学提出了更高的要求。现代分析化学已不再局限于测定物质的组成和含量,它实际上已成为“从事科学研究的科学”,正向着更深、更广阔的领域发展。当前的发展趋势主要表现在以下几个方面。

1.3.2.1 智能化

主要体现在计算机的应用和化学计量学的发展方面。计算机在分析数据处理、实验条件的最优化选择、数字模拟、专家系统和各种理论计算的研究中以及在农业、生物、环境测控与管理中都起着非常重要的作用。

1.3.2.2 自动化

主要体现在自动分析、遥测分析等方面。如遥感监测地面污染情况,就可以通过植物的种

类、长势及其受害程度,间接判断土壤受污染的程度,这是因为植物受污染后发生的生理病变可在陆地卫星影像上有明显的显示。又如红外遥测技术在环境监测(大气污染、烟尘排放等),流程控制,火箭、导弹飞行器尾气组分测定等方面具有独特作用。

1.3.2.3 精确化

主要体现在提高灵敏度和分析结果的准确度方面。如激光微探针质谱法对有机化合物的检出限量为 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ g,对某些金属元素的检出限量可达 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ g,且能分析生物大分子和高聚物;电子探针分析所用试液体积可低至 1012mL,高含量的相对误差值已达到 0.01% 以下。

1.3.2.4 微观化

主要体现在表面分析与微区分析等方面。如电子探针、X 射线微量分析法可分析半径和深度为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的微区,其相对检出限量为 0.01%~0.1%。

分析化学的发展必须也必将和当代科学技术的发展同步进行,并将广泛吸收当代各种技术的最新成果,如化学、物理、数学与信息学、生命科学、计算科学、材料科学、医学等,利用一切可以利用的性质和手段,完善和建立新的表征、测定方法和技术,并广泛应用和服务于各个科学领域。同时计算机技术、激光、纳米技术、光导纤维、功能材料、等离子体、化学计量学等新技术、新材料和新方向同分析化学的交叉研究,更促进了分析化学的进一步发展。因此,分析化学已经不是单纯提供信息的科学,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学。它将继续沿着高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)、快速、简便、经济、分析仪器自动化、数字化、计算机化和信息化的纵深方向发展,以解决更多、更新、更复杂的课题。

1.4 分析过程

1.4.1 取样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。送到分析实验室的试样量通常是很少的,但它却应该能代表整批物料的平均化学成分。

这里以矿石为例,简要说明取样的基本方法。

①根据矿石的堆放情况和颗粒的大小选取合理的取样点和采集量。

②将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后才能得到符合分析要求的试样。破碎应由粗到细的进行。破碎后过筛时,应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎,直至全部通过筛孔。

③将试样量进行缩分,使粉碎后的试样量逐渐减少。缩分一般采用四分法,即将过筛后的试样堆为圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份,剩下的两份继续缩分至所需的采样量。

药品的抽样检验中要遵循一定的取样方案。中药分析时,除应注意品种正确外,还要注意产地和采收期等因素对化学成分与中药质量的影响。

1.4.2 试样的制备

制备的试样应适用于所选用的分析方法,一般分析工作中,通常先将试样制成溶液再进行分析。试样的制备包括干燥、粉碎、研磨、分解、提取、分离和富集等步骤。在制备过程中应尽量减少引入杂质,不能丢失待测组分。

1.4.2.1 试样的分解

试样的分解同样是样品预处理步骤中极为重要的一环。

(1) 试样分解原则

一般试样的分解应遵循如下要求和原则。

①分解完全。这是分析测试工作的首要条件,应根据试样的性质,选择适当的溶(熔)剂、合理的溶(熔)解方法和操作条件,并力求在较短时间内将试样分解完全。

②避免待测成分损失。分解试样往往需要加热,有些甚至蒸至近干。这些操作往往会发生暴沸或溅跳现象,使待测组分损失。此外加入不恰当的溶剂也会引起组分的损失。

③不能额外引入待测组分。在分解试样过程中,必须注意不能选用含有被测组分的试剂和器皿。

④不能引入干扰物质。防止引入对待测组分测定引起干扰的物质。这主要是要注意所使用的试剂、器皿可能产生的化学反应而干扰待测组分的测定。

⑤适当的方法。选择的试样分解方法与组分的测定方法相适应。

⑥与溶(熔)剂匹配的器皿。根据溶(熔)剂的性质,选用合适的器皿。因为,有些溶(熔)剂会腐蚀某些材质制造的器皿,所以必须注意溶(熔)剂与器皿间的匹配。

(2) 分解试样方法

①湿法分析。大多数分析方法为湿法分析,需要分解试样并将待测组分转入溶液方能进行测定。常用的分解试样的方法为酸溶法,少数试样可采用碱溶法,一些不易溶解的试样可采用熔融法。

②酸溶法。酸溶法是利用酸的酸性、氧化性或还原性和配位性将试样中的被测组分转移入溶液中的一种方法。这是一种最常用的分解试样方法,所采用的酸有盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和高氯酸等。为了提高酸分解的效果,除了采用单一酸作为溶剂外,也常用两种或两种以上的混合酸对某些较难分解的试样进行处理。

③碱熔法。常用的碱性熔剂有碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、过氧化钠或它们的混合物。碱熔法常用于酸性氧化物、酸不溶残渣等酸性试样的分解。近年来,由于采用聚四氟乙烯坩埚在微波炉中熔融试样,简化了操作程序,加快了熔融速度。

1.4.2.2 试样的分离处理

为了避免分析测定过程中其他组分对待测组分的干扰,在试样分解后有时还应进行分离处理,以便得到足够纯度的物质供下一步分析测定。常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、色谱分离法等。此外,还可利用蒸馏、挥发、电泳与电渗、区域熔融、泡沫分离等手段进行分离。

有些情况下可利用掩蔽剂掩蔽干扰成分消除干扰,以简化操作手续。

1.4.3 分析测定

一个分析试样的分析结果都需要进行测定。进行实际试样测定前必须对所用仪器进行校正。实际上,实验室使用的计量器具和仪器都必须定时经过权威机构的校验。所使用的具体分析方法必须经过认证以确保分析结果符合要求。定量方法认证包括准确度、精密度、检出限、定量限和线性范围等的确定。

1.4.4 分析结果的计算

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据,计算试样中待测定组分的含量。对测定结构及其误差分布情况,应用统计学方法进行评价,例如平均值、标准差、相对标准差、测量次数和置信度等。

1.4.5 分析结果的表示方法

1.4.5.1 被测组分的表示形式

对所测定的组分通常有以下几种表示形式。

①以实际存在的型体表示测定结果以实际存在型体的含量表示。如水质理化检验中测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等,其测定结果直接以其实际存在型体的含量表示。

②以元素形式表示将测定结果折算为元素的含量表示。如进行 Fe、Mn、Al、Cu、N、S 等元素分析,测定结果常以元素的含量表示。

③以氧化物形式表示将测定结果折算为氧化物的含量表示。如中国表示水的硬度的方法是将所测得的钙、镁的量折算成 CaO 的质量,以每升水中含有 CaO 的质量表示,并且规定 1 L 水中含有相当于 10 mg 的 CaO 为 1 度(dH)。

④以化合物的形式表示将测定结果折算为化合物的含量表示,如用重量法测定试样中 S,测定结果以 BaSO_4 的含量表示。

以上所列的四种表示形式,只是一般的规则,实际工作中往往按需要或历史习惯表示。

1.4.5.2 被测组分含量的表示方法

被测组分的含量通常以单位质量或单位体积中被测组分的量来表示。由于试样的物理状态和被测组分的含量不同,其计量方法和单位不同。

(1) 固体试样

固体试样中某一组分的含量,用该组分在试样中的质量分数 w 表示。

$$w = \frac{m}{m_s}$$

式中, m 和 m_s 分别为被测组分和试样的质量, g。