

高等学校教材

# 分析化学简明教程

■ 浙江大学 陈恒武 主编

 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

# 分析化学简明教程

Fenxi Huaxue Jianming Jiaocheng

浙江大学 陈恒武 主编



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容提要

根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,天津大学、大连理工大学、浙江大学和北京化工大学四校联合编写了基础化学系列简明教程。这套系列简明教程既保证了必要的基本理论,又突出了工科专业的应用性;既着眼于化学工程与工艺专业,又适合于制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学、农学等专业选用。

本书是其中的分析化学分册。全书共分11章,分别介绍了误差和分析数据处理、滴定分析法(含重量分析法简介)、电位分析法、紫外-可见分光光度法(含荧光光谱分析法简介)、红外吸收光谱法、原子吸收分光光度法(含电感耦合等离子体原子发射光谱法简介)、核磁共振波谱法、质谱法、色谱法(包括气相色谱法和高效液相色谱法)、采样和试样预处理等方法的基本原理、仪器结构、定量和定性方法以及相关应用。书中配有介绍分析化学前沿的拓展视窗;习题除配备了常规的问答、计算、选择题外,还配有少量现代科技文献阅读理解题。书后备有习题参考答案、附录和索引。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学简明教程/陈恒武主编. —北京:高等教育出版社,2010.10  
ISBN 978-7-04-030571-5

I. ①分… II. ①陈… 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(2010)第 174741 号

策划编辑 付春江 责任编辑 耿承延 封面设计 张志奇 责任绘图 尹莉  
版式设计 马敬茹 责任校对 杨雪莲 责任印制 朱学忠

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京明月印务有限责任公司

开 本 787×1092 1/16  
印 张 22.25  
字 数 540 000

购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landraco.com>  
<http://www.landraco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010年10月第1版  
印 次 2010年10月第1次印刷  
定 价 33.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究  
物料号 30571-00

# 序

基础化学系列简明教程的编写,实现了教材体系创新。该套教材统一考虑内容取舍、不重叠,而且引进学科近代发展的新内容;各分册都“简明”而不弱化基本理论,深入浅出,言简意赅;皆能满足化学工程与工艺专业培养规范和化工类工程教育专业认证要求。

该套教材所编写的内容理论联系实际,符合工科教材的基础性、科学性、先进性和实用性,均渗透了工程意念,适应我国国情需要。而且该套教材反映了四大化学课程发展方向,吸收了国内外教学改革的新成果,如有机化学的分子模拟数字化模型、静电势能图模型的应用,既强化立体化学又提升了内容的高度。

同时该套教材体现出启发式教学、扩充知识、诱发创新的理念:如无机化学分册“生态环境与无机化学”中的“思考题”;有机化学分册中的“思考题”、“习题”及“拓展”部分;分析化学分册的拓展视窗、习题中文献阅读理解题以及穿插在正文中启发思考的提问和提示;物理化学分册中的例题和习题等等,贯彻了培养学生自学能力、感悟社会责任感的教学原则。

该套教材的特点还在于:无论在深度、广度还是在学时数上皆富有弹性,便于不同专业方向、不同课程层次及不同课程体系选作教材或重要的参考书使用;对于一般的科技人员也是一套具有参考价值的好书。

王静康

2010年8月18日

# 前 言

随着高等学校教学改革的深入发展,有必要深入系统地研究基础课程的教学内容,删去重复陈旧的内容,增加学科发展与交叉的新知识,处理好课程内容的相对完整与课程间的融合衔接,以适于培养创新人才的要求。

在高等教育出版社和教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会的组织下,天津大学(无机化学)、大连理工大学(有机化学)、浙江大学(分析化学)和北京化工大学(物理化学)四校的相关教师,根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和化学基础课程教学指导分委员会新近制定的“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,联合编写了《无机化学简明教程》、《有机化学简明教程》、《分析化学简明教程》和《物理化学简明教程》系列教材。在编写过程中,作者在保证必要的基本理论的前提下,注意突出工科专业的应用性;在着眼于化学工程与工艺专业的同时,又力求使该系列教材适合制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学、农学等专业选用。

本书是该系列简明教程中的分析化学分册,内容包括误差理论、化学分析法和仪器分析法,以仪器分析法为主。为压缩化学分析法的篇幅,滴定分析合并为一章(含重量分析法简介),但“四大滴定”仍分块介绍。鉴于采样、试样制备和试样预处理的重要性,这部分内容单独成为一章放在全书的最后,可供学生自学。仪器分析法主要介绍电位分析法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收分光光度法(含电感耦合等离子体原子发射光谱法)、核磁共振波谱法、质谱法、色谱法等目前最为常用的成分和结构分析的内容。在编写方式上,本书注重图文并茂、深入浅出地介绍基本原理,回避繁琐的数学推导,强调实际应用,并触及学科前沿。本书融入了近年来浙江大学分析化学教学改革实践中的一些尝试,例如在正文中插入了启发学生思考和归纳的提问和提示,部分习题中配备了文献阅读理解题,部分章节还配备了拓展视窗。

本书由陈恒武策划主编,各章的撰稿人为:第一章——陈恒武,第二章——郭伟强,第三章——何巧红、王敏,第四章——王敏,第五章——徐光明、陈恒武,第六章——徐光明,第七章——陈恒武,第八章和第九章——汤谷平,第十章——郭伟强、郭建敏,第十一章——郭建敏,附录——姚波,全书由陈恒武统稿,姚波校对。由于编者水平有限,难免会有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。同时,对我的同事在十分繁忙的科研和教学工作中挤出时间,以高度负责的态度几易书稿,表示感谢。

本书承蒙北京大学化学与分子工程学院李克安教授审稿,提出了许多宝贵的修改意见和建议。在此向李老师表示由衷的谢意。

本书在写作过程中,得到浙江大学化学系、浙江大学微分析系统研究所的支持。研究生胡贤巧、张宜文、王毅等同学参与了部分绘图、打印和校对工作,谨此一并致谢。

陈恒武

2010年5月28日

# 目 录

第一章 绪论 .....	1	3.3 配位滴定法 .....	50
1.1 分析化学的任务和作用 .....	1	3.3.1 配位平衡 .....	51
1.1.1 分析化学的定义和任务 .....	1	3.3.2 配位滴定的基本原理 .....	56
1.1.2 分析化学的作用 .....	1	3.3.3 应用选例 .....	61
1.2 分析任务和分析方法的分类 .....	2	3.4 氧化还原滴定法 .....	62
1.2.1 分析任务的分类 .....	2	3.4.1 氧化还原平衡和反应速率 .....	62
1.2.2 分析方法的分类 .....	2	3.4.2 氧化还原滴定的基本原理 .....	66
1.3 分析化学的发展历程与发展趋势 .....	3	3.4.3 滴定前的氧化还原预处理 .....	71
第二章 误差和分析数据处理 .....	5	3.4.4 常用氧化还原滴定方法及其应用 .....	72
2.1 测量误差及其分类 .....	5	3.5 沉淀滴定法和重量分析法简介 .....	75
2.1.1 准确度和精密度 .....	5	3.5.1 沉淀溶解平衡 .....	75
2.1.2 误差的种类和性质 .....	8	3.5.2 沉淀滴定法 .....	77
2.1.3 提高分析准确度的措施 .....	9	3.5.3 重量分析法简介 .....	81
2.2 有效数字及运算规则 .....	10	习题 .....	88
2.2.1 有效数字 .....	10	第四章 电位分析法 .....	93
2.2.2 数字修约规则 .....	11	4.1 电位分析法原理 .....	93
2.2.3 运算规则 .....	11	4.1.1 电极电位 .....	93
2.3 分析数据的统计处理 .....	13	4.1.2 液接电位 .....	94
2.3.1 平均值的置信区间 .....	13	4.1.3 电位法的原理 .....	95
2.3.2 测量数据的统计检验 .....	17	4.2 指示电极和参比电极 .....	95
2.3.3 回归分析 .....	20	4.2.1 指示电极 .....	95
习题 .....	22	4.2.2 参比电极 .....	97
第三章 滴定分析法 .....	25	4.3 离子选择性电极 .....	98
3.1 滴定分析法概述 .....	25	4.3.1 膜电位的形成机制 .....	98
3.1.1 基本术语 .....	25	4.3.2 几种常见的离子选择性电极 .....	99
3.1.2 滴定分析对化学反应的要求 .....	25	4.3.3 离子选择性电极的性能参数 .....	104
3.1.3 滴定分析方法的分类及滴定方式 .....	26	4.4 直接电位法 .....	106
3.1.4 滴定曲线和终点指示 .....	26	4.4.1 pH的测定 .....	106
3.1.5 基准物质和标准溶液的配制 .....	27	4.4.2 离子浓度的测定 .....	108
3.1.6 滴定结果的计算 .....	28	4.4.3 直接电位法的测量误差及测量 仪器要求 .....	112
3.2 酸碱滴定法 .....	30	4.5 电位滴定法 .....	112
3.2.1 酸碱平衡 .....	30	4.5.1 电位滴定法的原理和装置 .....	112
3.2.2 酸碱滴定的基本原理 .....	41	4.5.2 滴定终点的确定 .....	113
3.2.3 酸碱滴定法应用选例 .....	48		

4.5.3 电位滴定法的特点和应用 .....	115	6.1.2 红外吸收光谱 .....	155
拓展视窗 血液试样中电解质与溶解 气体的测量 .....	116	6.2 基团频率及其影响因素 .....	156
习题 .....	116	6.3 红外吸收光谱仪器 .....	160
<b>第五章 紫外-可见分光光度法</b> .....	118	6.3.1 色散型红外吸收光谱仪 .....	160
5.1 光谱分析概论 .....	118	6.3.2 干涉(傅里叶变换)型红外吸收光 谱仪 .....	162
5.1.1 电磁波谱和物质的能级跃迁 .....	119	6.4 试样预处理和制备方法 .....	163
5.1.2 光谱的分类 .....	119	6.4.1 试样预处理 .....	163
5.1.3 光谱分析法的分类 .....	121	6.4.2 试样制备 .....	164
5.2 紫外-可见吸收光谱 .....	122	6.5 红外吸收光谱分析应用 .....	165
5.2.1 吸收曲线 .....	122	6.5.1 定性鉴别和结构分析 .....	165
5.2.2 有机化合物的吸收光谱与分子 结构的关系 .....	123	6.5.2 定量分析 .....	167
5.3 光吸收定律 .....	127	拓展视窗 现代近红外光谱分析技术 .....	168
5.3.1 透射比和吸光度 .....	127	习题 .....	168
5.3.2 朗伯-比尔定律 .....	127	<b>第七章 原子吸收分光光度法</b> .....	171
5.3.3 吸光度的加和性 .....	129	7.1 原子吸收法的基本原理 .....	171
5.4 紫外-可见分光光度计 .....	129	7.1.1 原子光谱的产生 .....	171
5.4.1 紫外-可见分光光度计的基本组成 部件 .....	129	7.1.2 谱线的宽度 .....	173
5.4.2 紫外-可见分光光度计主要类型 .....	133	7.1.3 原子吸收的测量方法 .....	174
5.5 紫外-可见分光光度分析的实验 条件 .....	134	7.1.4 原子吸收的定量关系式 .....	175
5.5.1 显色反应及其影响因素 .....	134	7.2 原子吸收分光光度计 .....	176
5.5.2 吸光度测定的实验条件 .....	137	7.2.1 原子吸收分光光度计的结构和 类型 .....	176
5.6 紫外-可见分光光度分析的应用 .....	139	7.2.2 原子吸收分光光度计的主要部件 .....	177
5.6.1 定量分析 .....	139	7.3 分析方法 .....	181
5.6.2 定性分析 .....	140	7.3.1 实验条件 .....	181
5.6.3 紫外-可见分光光度分析在生化分 析中的应用 .....	141	7.3.2 定量方法 .....	182
5.7 荧光光谱分析法简介 .....	141	7.3.3 原子吸收分析的灵敏度和检测限 .....	183
5.7.1 荧光光谱分析基本原理 .....	141	7.3.4 主要的干扰和克服方法 .....	185
5.7.2 荧光光谱仪 .....	145	7.4 特点和应用 .....	186
5.7.3 荧光分析法的特点及应用 .....	146	7.4.1 原子吸收光谱法的特点和应用 范围 .....	186
拓展视窗 流动注射分析法 .....	147	7.4.2 应用实例 .....	187
习题 .....	148	7.5 电感耦合等离子体原子发射光谱 法简介 .....	188
<b>第六章 红外吸收光谱法</b> .....	151	7.5.1 基本原理 .....	188
6.1 基本原理和红外吸收光谱的 产生 .....	152	7.5.2 电感耦合等离子体发射光谱仪 .....	189
6.1.1 分子的振动 .....	152	7.5.3 分析特点和应用 .....	192
		拓展视窗 I 电感耦合等离子体 质谱 .....	193



拓展视窗 II 蒸气发生原子荧光光谱法 .....	193	10.2 色谱分离的基本理论 .....	242
习题 .....	194	10.2.1 色谱流出曲线和色谱参数 .....	242
<b>第八章 核磁共振波谱法</b> .....	195	10.2.2 色谱分离的基本理论 .....	243
8.1 核磁共振波谱法的基本原理 .....	195	10.3 气相色谱法 .....	249
8.1.1 原子核的自旋与磁矩 .....	195	10.3.1 气相色谱仪 .....	250
8.1.2 原子核的共振吸收 .....	196	10.3.2 气相色谱的固定相 .....	256
8.2 核磁共振波谱仪 .....	198	10.3.3 气相色谱分离条件的选择 .....	258
8.2.1 连续波核磁共振波谱仪 .....	198	10.3.4 定性定量分析 .....	260
8.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪 .....	199	10.3.5 气相色谱法的特点和应用 .....	263
8.3 化学位移 .....	200	10.4 高效液相色谱法 .....	265
8.3.1 化学位移 .....	200	10.4.1 影响高效液相色谱分离的因素 .....	265
8.3.2 影响化学位移的因素 .....	202	10.4.2 高效液相色谱仪 .....	266
8.4 自旋耦合与自旋系统 .....	205	10.4.3 高效液相色谱的分离模式及应用 选例 .....	273
8.4.1 自旋耦合与自旋分裂 .....	205	10.4.4 高效液相色谱分离模式的选择 .....	279
8.5 核磁共振氢谱的解析 .....	209	10.5 色谱-质谱联用技术简介 .....	279
8.5.1 试样的制备、方法及常用溶剂 .....	209	10.5.1 色谱与质谱联用仪器的结构 .....	280
8.5.2 核磁共振图谱解析的一般步骤 .....	209	10.5.2 色谱-质谱联用仪的检测及信号 采集方式 .....	282
8.5.3 解析实例 .....	210	10.5.3 定量分析 .....	283
8.6 核磁共振碳谱简介 .....	212	拓展视窗 高通量毛细管电泳技术与 人类基因组计划 .....	283
8.6.1 化学位移 .....	212	习题 .....	284
8.6.2 自旋耦合 .....	214	<b>第十一章 采样和试样预处理</b> .....	288
习题 .....	214	11.1 实际试样分析的一般过程 .....	288
<b>第九章 质谱法</b> .....	218	11.2 采样方法 .....	289
9.1 质谱分析的基本原理 .....	218	11.2.1 气体试样 .....	289
9.1.1 质谱分析的基本原理 .....	218	11.2.2 液体试样 .....	289
9.1.2 质谱图 .....	219	11.2.3 固体试样 .....	290
9.2 质谱仪 .....	220	11.2.4 生物试样 .....	291
9.2.1 质谱仪的构成 .....	220	11.3 试样的预处理 .....	292
9.2.2 质谱仪的主要性能指标 .....	225	11.3.1 试样的制备 .....	292
9.3 质谱中的离子类型 .....	226	11.3.2 试样的预分离与富集 .....	293
9.4 质谱法的应用 .....	230	11.4 分析化学中常用的分离方法 .....	294
9.4.1 有机物的定性和结构分析 .....	230	11.4.1 沉淀分离法 .....	294
9.4.2 定量分析 .....	236	11.4.2 液-液萃取分离法 .....	296
拓展视窗 生物大分子的质谱分析 .....	236	11.4.3 固相萃取法 .....	299
习题 .....	237	11.4.4 经典色谱分离法 .....	300
<b>第十章 色谱法</b> .....	240	11.4.5 离子交换分离法 .....	302
10.1 色谱法的原理和分类 .....	240	11.4.6 其他分离方法 .....	306
10.1.1 色谱法的基本原理 .....	240		
10.1.2 色谱法的分类 .....	241		



拓展视窗 芯片实验室 .....	307	(18 ~ 25 °C, $I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	325
习题 .....	308	附录 7 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ .....	327
主要参考书目 .....	309	附录 8 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ .....	328
部分习题参考答案 .....	310	附录 9 标准电极电位( $\varphi^\ominus$ )(18 ~	
附录 1 元素的相对原子质量(2007) .....	312	25 °C) .....	329
附录 2 常见化合物的相对分子质量 .....	313	附录 10 某些氧化还原电对的条件	
附录 3 弱酸及其共轭碱在水中的解离		电位( $\varphi^\ominus$ ) .....	333
常数(25 °C, $I=0$ ) .....	316	附录 11 微溶化合物的溶度积	
附录 4 酸碱指示剂 .....	318	(18 ~ 25 °C, $I=0$ ) .....	334
附录 5 配合物的稳定常数(18 ~		附录 12 网络化学信息资源 .....	337
25 °C) .....	319	索引 .....	341
附录 6 羧酸配位剂类配合物的稳定常数			

# 第一章

---

## 绪 论

### 1.1 分析化学的任务和作用

#### 1.1.1 分析化学的定义和任务

面对千变万化的物质世界,人们经常会遇到这样的问题:某个物体中含有什么化学成分?各种成分的含量是多少?或者某种化学物质的分子结构是怎样的?要回答这些问题,就需要对物质做化学成分分析和化学结构分析。进行这样的分析需要一定理论、方法、仪器,甚至策略,分析化学(analytical chemistry)正是发展和应用各种理论、方法、仪器、技术和策略,以获取有关物质化学组成和化学结构信息的一门科学,它是化学的一个重要分支。

分析化学的任务主要有以下三个方面:

1. 利用科学技术的成果,发展新的分析理论、仪器、方法和技术,解决人类在时空领域中所面临的种种涉及成分分析和结构分析的新问题、新挑战;
2. 指导人们对物质进行成分分析和结构分析,获取有关物质组成和结构的信息;
3. 分析、归纳所获取的信息,提出解决相关问题的策略和建议。

#### 1.1.2 分析化学的作用

分析化学涉及科学技术、生产建设和社会生活的方方面面。大至宇宙探测,小至蛋白质结构分析等科学研究需要分析化学提供各种新的手段、仪器、方法和技术;工农业生产中的原料和产品质量检验、生产过程的监控,环境(空气、水、土壤等)质量的监测、污染的控制、临床化验、食品安全检验、药物分析等都离不开分析化学;兴奋剂检测、刑事侦查、反恐安检等也都有赖于分析测试。可以说,当今的分析化学已经渗透到科技、生产和社会生活的各个角落。分析化学是科学技术、国民经济和社会安全的“眼睛”。

分析化学是高等学校化学、应用化学、化工、材料、轻工、生物工程、制药、地学、能

源资源与环境、食品、生命科学、农学、医学、药学等专业的一门基础课。分析化学基础课不但承担着向学生传授分析化学的基本原理、基础知识和基本技能的任务,而且还负有培养学生的创新意识、科学态度、学习和动手能力的责任。

## 1.2 分析任务和分析方法的分类

### 1.2.1 分析任务的分类

依据不同的目的和要求,分析任务【1-1 注意与分析化学的任务相区别。】可以分为定性分析、定量分析与结构分析。

定性分析(qualitative analysis)的任务是鉴定(identification)组成物质的元素、原子团、化合物,回答试样是什么或其中含有什么的问题;定量分析(quantitative analysis)的任务是测定(determination)物质中有关组分的含量,回答试样中某组分有多少的问题;结构分析(structural analysis)的任务是研究物质的分子结构、晶体结构,回答原子如何组成分子或晶体的问题。

### 1.2.2 分析方法的分类

按分析方法所依据的原理,可以将众多的分析方法分成两大类:化学法与仪器法。

化学法(chemical method),也称化学分析法,是以化学反应及其计量关系为基础的一大类分析方法。例如,高锰酸钾氧化含有双键或三键有机物而自身褪色的反应可以用以鉴别烯烃或炔烃;酸碱中和反应的计量关系可用于以滴定的方式测定酸或碱的浓度。化学法所用的仪器简单,定量分析的结果准确(相对误差一般可控制在 $\pm 0.2\%$ 左右),但是测定可以达到的浓度下限比较高,一般用于含量大于1%的常量组分测定。由于化学法历史悠久,方法成熟,所以也被称为经典法(classical method)。目前,广泛用于常量组分定量分析的化学法主要为滴定分析法,而化学法中最为古老的重量分析法也依然在发挥作用。化学法还包括依据化学原理的分离和富集方法,如沉淀分离、液液萃取分离、离子交换分离等。化学法将在本教材的第三章和第十一章介绍。

仪器法(instrumental method),是以测量物质的物理或物理化学性质为基础的一大类分析方法,由于这类方法往往需要比较复杂的仪器设备,因而称为仪器法或仪器分析法。仪器法最大特点是灵敏度高,适合于分析含量在0.01%~1%范围的微量组分和含量小于0.01%的痕量组分,有的甚至能胜任含量小于0.0001%的超痕量组分测定。仪器法的准确度一般可以达到2%~5%。虽然比化学法低,但是对于微量和痕量组分的测定,这样的准确度已经足够了。另外,仪器法还有分析速度快、易于自动化等优点。仪器法根据其原理又可分为电化学分析法、光谱分析法、质谱分析法、色谱分析法等。本教材的第四章到第十章将分别介绍目前在定性、定量和结构分析最为常用的一些仪器分析法。

分析方法还可以根据所需试样量的多少,分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析,见表1-1。

表 1-1 基于试样用量的分析方法分类

方法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10 ~ 100	1 ~ 10
微量分析	0.1 ~ 10	0.01 ~ 1
超微量分析	<0.1	<0.01

采用化学法时,所需的试样量多为常量或半微量。而仪器法所需的试样量较少,可以进行微量甚至超微量分析。但这不是绝对的,取样量的多少在很多场合与待测组分在原始试样中的含量有关【1-2 常量分析、微量分析与常量组分分析、微量组分分析有什么区别?】。

### 1.3 分析化学的发展历程与发展趋势

分析化学有着悠久的历史。可以说在化学发展每个历史阶段,都留下了分析化学发展的历史足迹。分析化学为元素的发现、相对原子质量的测定、定比定律、倍比定律等化学基本定律的确立起过决定性的作用。分析化学对人类文明的发展做出过杰出的贡献,从 1901 年到 2002 年间的百年中,所颁发的与分析原理和分析仪器有关的诺贝尔奖达到 17 个。

作为一门学科,历史上分析化学的发展经历了三次大的变革。在古代,农业、医药业和金属冶炼等技术的发展都离不开对物质组成的了解,从而推动了各种分析测试技术的发展。但到 19 世纪末,分析测试因缺少自己的理论只是作为一种技术而存在。到了 20 世纪初,分析化学发生了第一次变革。借助于当时发展起来的物理化学溶液平衡理论,分析化学家从溶液化学平衡的角度建立起系统性的有关化学分析法的基础理论,从而使分析化学从一门技术发展成为一门学科。第二次变革发生在第二次世界大战前后并延续至 20 世纪 60—70 年代,由于物理学和电子学的发展,促进了仪器分析的发展:20 世纪 40 年代发明的极谱分析、50—60 年代诞生的原子吸收和气相色谱、70 年代出现的高效液相色谱等现代仪器分析法就是第二次变革的标志性成果。20 世纪 70 年代以来,计算机科学、生命科学、环境科学、材料科学等学科的发展,既对分析化学提出了各种新要求,又为分析化学提供了新理论和新技术支撑,使分析化学进入了蓬勃发展的第三次大变革时代。其特征是分析化学向以多学科为基础的综合学科发展。

当前分析化学面临前所未有的难题挑战。例如,后基因时代的蛋白质组学和代谢组学中的分析问题,与重大疾病相关的生化分析问题,与能源、反恐、气候变化、环境污染、食品安全有关的分析检测问题,等等。而且,对于分析化学的要求不仅要能做常量和微量组分的分析,还要求做痕量甚至超痕量组分的分析;不仅需要测定物质的化学成分,还要求提供有关物质存在的形态和结构的信息;不仅要能做离线、离体、静态条件下的分析,还要求实施在线、活体、动态条件下的分析测试;分析工作者不仅要提供物质的各种化学信息,还要提出解决相关问题的策略;还有,分析测试不仅可在中心实验室由专业分析工作者操作大型通用仪器进行,而且可以战场、灾区、病房、家庭等现场由非专业人士使用微型化的智能型专用仪器进行。所以,利用当代科学技术的成果,

发展高灵敏度、高选择性、自动化、微型化、智能化、仿生化分析的新原理、新仪器、新方法和新技术,是目前分析化学发展方向。21 世纪的分析化学将进一步突破单一学科的界限,向多学科性的交叉型综合学科发展。

# 第二章

## 误差和分析数据处理

定量分析的核心是准确。任何定量分析都需要准确地测量与分析对象含量相关的物理量,在此基础上进行正确的计算,以得到准确的测定结果。但在实际测量中,即便经验再丰富的人也会因某些因素导致测量结果与真值不完全一致,也即测量值与真实值之间的误差是很难完全避免的。因而,有必要了解产生这些误差的原因及规律,采取有效的措施以减小可能产生的误差。同时,还要对实验结果(数据)进行合理处理和评价,以判断测到的数值是否可信,所得结论是否可靠。本章简单介绍与分析化学有关的误差理论和分析数据处理的常用方法。

### 2.1 测量误差及其分类

#### 2.1.1 准确度和精密度

##### 1. 误差和准确度

现实世界中,某物理量的具体值总是真实地存在于被测物体中,称为真值(true value)。但是,除了把超纯物质的含量当成100%的理论真值,以及把真空光速、阿伏加德罗常数等常量当作约定真值外,真值通常都是未知的,必须通过测量才能得到。测量就难免产生一定的误差(error)。误差理论中将测量值 $x$ 与真值 $x_T$ 的差值称为绝对误差(absolute error,  $E_a$ ),

$$E_a = x - x_T \quad (2-1)$$

绝对误差 $E_a$ 有正、负之分,正值表示测量值偏高,而负值表示测量值偏低。例如,甲同学用万分之一天平称量实际质量为3.4911 g的试样时,天平读数为3.4912 g,甲同学的称量绝对误差为+0.0001 g。乙同学称量实际质量为0.2692 g试样时,天平读数为0.2691 g,乙同学的称量绝对误差则为-0.0001 g。

虽然,上述两例称量的绝对误差的绝对值都只有0.0001 g,但两个测量误差的绝对值在真值中所占的比例是不同的,前者为0.0029%,后者为0.037%,后者在真值中所占的份额明显大。因此,仅仅用绝对误差来表示测定的准确程度还不够理想。所

以,当关注测量误差在真值中所占的份额时,人们采用相对误差(relative error,  $E_r$ )来表示,相对误差是绝对误差在真值中所占的百分率

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\% \quad (2-2)$$

相对误差也有正、负之分。上述那两份试样的相对误差分别为:

$$E_{r,甲} = \frac{0.0001}{3.4911} \times 100\% = +0.0029\%$$

$$E_{r,乙} = \frac{-0.0001}{0.2692} \times 100\% = -0.037\%$$

可见,绝对误差值相同时,测量值越大,相对误差越小。定量分析的结果用相对误差表示更为合适,例如常量组分(含量大于1%)定量分析的相对误差一般可控制在 $\pm 0.2\%$ 左右,而微量成分( $0.0001\% < \text{含量} < 0.01\%$ )定量分析的相对误差允许达到 $\pm 3\%$ 甚至更大。

分析化学中,准确度(accuracy)表征的是测量值与真值的接近程度,因此误差是准确度的量度。

## 2. 偏差与精密度

**平均值** 由于所有测量都可能存在误差,因此用单次测量值表示测量结果的风险较大。实际上往往采用多次平行测量的算术平均值(average value 或 mean,  $\bar{x}$ )作为最终测量结果

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-3)$$

平均值比单次测量值  $x$  更客观地代表待测参数。当采用有限次测量的平均值时,绝对误差和相对误差可分别表示为:

$$E_a = \bar{x} - x_T \quad (2-1a)$$

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{\bar{x} - x_T}{x_T} \times 100\% \quad (2-2a)$$

**偏差和精密度** 实验人员对同一试样进行多次平行测量后会发现,单次测量的各个数据不可能完全一致,数据间总有一定的偏离。把重复测量某一物理量时,单个测量值  $x$  与多次测量平均值  $\bar{x}$  之间的差别称为偏差(deviation,  $d$ ),即

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-4)$$

而将偏差占平均值中的份额用相对偏差(relative deviation,  $d_r$ )表示:

$$d_r = \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-5)$$

### 【2-1 偏差、相对偏差与误差、相对误差有何区别?】

对于一组测量值,将各次测量偏差的绝对值对测量次数求平均,所得的平均值称为测量结果的平均偏差(mean deviation,  $\bar{d}$ ):

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-6)$$

平均偏差无正、负之分,代表该组测量的多个测量值之间的接近程度。将测量的平均偏差除以测量的平均值,即为相对平均偏差(relative mean deviation,  $\bar{d}_r$ ):



$$\bar{d}_i = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-7)$$

【2-2 相对偏差与相对平均偏差表达的含义有何不同?】

**标准偏差与相对标准偏差** 在一组测量数据中,单个测量值的偏差有大有小,而平均偏差只是将各次测量的偏差平均化,没有突出那些对测量结果影响较大的大偏差。在实际工作中,为显现大偏差对测定结果的影响,定义有限次测定的标准偏差(standard deviation)  $s$  为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-8)$$

(2-8)式中,  $n-1$  称为自由度,表示在  $n$  次平行测量中具有独立偏差的数目。定义有限次测量的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为:

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-9)$$

相对标准偏差也称为变异系数(coefficient of variation, CV)。

在分析化学中,用精密度(precision)来表征一组测量数据彼此之间的接近程度。精密度可以用各种偏差来表示【2-3 请仔细体会精密度与准确度的差别。】。

### 3. 准确度与精密度的关系

评价一个分析结果必须同时关注准确度和精密度。精密度是保证结果准确的必要条件,精密度差意味着所得结果不可靠,准确度便无从谈起。但精密度高也不一定说明准确度高。两者的关系可以用打靶来形象地说明,见图 2-1。不同射手 10 次射击后所得的中靶结果,(a)和(b)两例的精密度都很高,其中(a)都击中了靶心,但(b)击中的并不是靶心,即准确度不好。(c)和(d)的精密度都不好,但相比之下,(d)因中靶区域明显偏向靶标的上方,情况更糟糕。由此可见,精密度高不一定准确度好,但欲得高准确度,必须有高精密度。

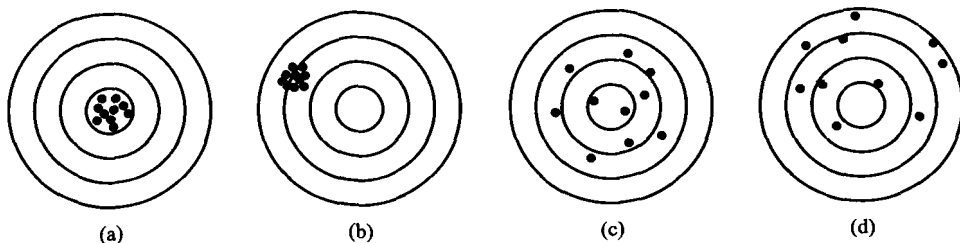


图 2-1 精密度和准确度的关系示意图

**例 2-1** 两研究人员同时测定近海水产品中某污染物的含量,两人对同一样品 8 次平行测量所得结果 ( $10^{-6} \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 分别为:

甲: 3.50, 3.41, 3.38, 3.44, 3.35, 3.44, 3.40, 3.44

乙: 3.48, 3.48, 3.41, 3.42, 3.41, 3.48, 3.42, 3.40

试计算上述两组实验数据的平均偏差、标准偏差和相对标准偏差,并比较两研究人员的实验结果。

解:对甲的数据,

$$\text{平均值 } \bar{x}_1 = \frac{3.50+3.41+3.38+3.44+3.35+3.44+3.40+3.44}{8} = 3.42$$

单次测量值的偏差  $d_{1i}$  分别为:

$$+0.08, -0.01, -0.04, +0.02, -0.07, +0.02, -0.02, +0.02$$

平均偏差为:

$$\bar{d}_1 = \frac{0.08+0.01+0.04+0.02+0.07+0.02+0.02+0.02}{8} = 0.035$$

相对平均偏差为:

$$\bar{d}_{r,1} = \frac{0.035}{3.42} \times 100\% = 1.02\%$$

标准偏差为:

$$s_1 = \sqrt{\frac{0.08^2+0.01^2+0.04^2+0.02^2+0.07^2+0.02^2+0.02^2+0.02^2}{8-1}} = 0.0457$$

相对标准偏差为:

$$RSD_1 = \frac{0.0457}{3.42} \times 100\% = 1.34\%$$

乙的数据的计算结果分别为:

$$\bar{x}_2 = 3.44$$

偏差  $d_{2i}$  分别为: +0.04, +0.04, -0.03, -0.02, -0.03, +0.04, -0.02, -0.04

$$\bar{d}_2 = 0.032 \quad \bar{d}_{r,2} = 0.93\% \quad s_2 = 0.0358 \quad RSD_2 = 1.04\%$$

虽然甲所得数据中有两个相对较大的偏差值(0.08和-0.07),但平均偏差(0.035)与乙的相差很小,两者的相对平均偏差也相差不多。然而,两者的标准偏差却分别为  $s_1 = 0.0457$ ,  $s_2 = 0.0358$ , 差异明显,说明用标准偏差更能体现大偏差对测量精密度的影响。

因而,乙的测量数据的精密度比甲的测量数据好。但是由于没有真值可供比较,尚不能断定谁的结果更准确。

## 2.1.2 误差的种类和性质

在定量分析中,误差可根据其性质分为系统误差、随机误差两大类。

### 1. 系统误差

系统误差(systematic error)是由某种固定因素引起的。根据产生原因,系统误差可分为如下几类:

① 方法误差 由分析方法本身的缺陷所引起。如滴定分析中所选指示剂使滴定终点早(或晚)于化学计量点、重量分析中沉淀的溶解度不够小而使少量待测组分损失于母液中等原因所造成的误差。

② 仪器和试剂误差 由仪器本身不够精确及试剂纯度不够所引起。如天平砝码的质量和容量器皿的容积不准、试剂和蒸馏水中含有待测组分等原因所引起的误差。

③ 操作误差 由分析人员操作不当所引起。如读滴定管刻度时,双眼总是高于弯月面,而使所读体积数偏小;灼烧温度超过方法规定的上限导致待测物质部分分解等。

系统误差的特点是:在测量过程中会重复出现;误差的正(结果偏高)、负(结果偏低)具有单向性。系统误差可以采用合适的方法进行校正。