



21 世纪高等医药院校化学辅导教材

分析化学

学习与解题指南

(化学分析法与仪器分析法)

金庆华 主 编
赵云斌 副主编

华中科技大学出版社
<http://press.hust.edu.cn>

21世纪高等医药院校化学辅导教材

分析化学学习与解题指南

(化学分析法与仪器分析法)

主 编 金庆华

副主编 赵云斌

编 者 (以姓氏笔画为序)

毋福海 冯 清 孙雅量

朱丽华 杨 桦 金庆华

赵云斌 张洪权 章 满

黄丽玫

华中科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习与解题指南/金庆华 主编
武汉:华中科技大学出版社, 2004年2月
ISBN 7-5609-3097-2

I. 分…

II. ①金… ②赵…

III. 分析化学-高等学校-教学参考资料

IV. O65

分析化学学习与解题指南

金庆华 主编

责任编辑:胡章成

封面设计:潘 群

责任校对:刘 飞

责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87542624

录 排:华中科技大学惠友科技文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:850×1168 1/32

印张:11

字数:260 000

版次:2004年2月第1版

印次:2004年2月第1次印刷

定价:15.00元

ISBN 7-5609-3097-2/O·305

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 提 要

本书系为满足高等医药院校预防医学、七年制临床医学、临床检验、药学等专业“分析化学”和“卫生化学”课程的教学需要而编写的。本书包括化学分析法与仪器分析法的十三章内容，每章均由重点提要、例题解析、习题以及习题解答等几部分组成，习题又包括选择题、判断题和计算机题三种题型。为顺应教学改革、满足双语教学和全英语教学的需要，编写了第十四章英文习题。本书可供高等医药院校的师生在“分析化学”和“卫生化学”的教学过程中参考。

前 言

《分析化学学习与解题指南》(化学分析法与仪器分析法)是为满足高等医药院校各专业学生学习分析化学的需要而编写的。依据医药院校分析化学(化学分析及仪器分析)课程教学的要求,我们集教学一线教师的教学经验编写了这本《分析化学学习与解题指南》。

本书涵盖了当前高等医药院校各专业之化学分析与仪器分析的内容,包括分析数据的处理和分析工作质量保证,样品的预处理,滴定分析法(酸碱、非水、配位、氧化还原和沉淀),重量分析法,电位、电导、库仑、伏安、电位溶出分析法,紫外-可见、分子荧光、原子吸收、红外分光光度法与核磁共振波谱法、质谱法,液相、气相色谱法及英文习题共十四章。

为帮助学生学学习,本书各章均有知识要点,指出每章的基本概念及学习重点。围绕重点每章选择适当数量的例题,且列出详解作为解题指导。书中习题包括选择、判断和计算三种类型,内容上具有适用性、代表性、启发性和先进性,力求理论与医学实践相结合、基础与提高相结合、概念与计算相结合,以符合 21 世纪教学改革的要求。所有习题均给出简要解题步骤及答案,便于自学。

本书第十四章为英文习题,以适应七年制教学及双语教学之需要。

本书可供医药院校学生及教师使用,适用于预防医学、药学、检验、医疗(七年制)专业。

参加本书编写的有华中科技大学的朱丽华、冯清、孙雅量、赵云斌、金庆华,广东药学院的毋福海和黄丽玫,郑州大学的张洪权,中南大学的章满和杨桦。由赵云斌、张洪权、章满分章定

稿，最后由金庆华、赵云斌定稿。

本书在编写审稿过程中得到华中科技大学的何世文、余忠谊教授的帮助，在编写出版过程中得到华中科技大学出版社的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

限于编者的水平，本书难免有不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

2003年10月

于华中科技大学同济医学院

目 录

第一章 分析数据的处理和分析工作质量保证	(1)
重点提要	(1)
例题解析	(4)
习题	(7)
习题解答	(13)
第二章 样品的预处理	(17)
重点提要	(17)
例题解析	(19)
习题	(21)
习题解答	(29)
第三章 滴定分析法	(31)
第一节 滴定分析法概论	(31)
重点提要	(31)
例题解析	(33)
习题	(36)
习题解答	(40)
第二节 酸碱滴定法	(43)
重点提要	(43)
例题解析	(45)
习题	(47)
习题解答	(53)
第三节 配位滴定法	(55)
重点提要	(55)

例题解析	(57)
习题	(59)
习题解答	(63)
第四节 氧化还原滴定法	(65)
重点提要	(65)
例题解析	(68)
习题	(72)
习题解答	(77)
第五节 沉淀滴定法(银量法)	(81)
重点提要	(81)
例题解析	(83)
习题	(85)
习题解答	(89)
第六节 非水滴定法	(91)
重点提要	(91)
例题解析	(92)
习题	(94)
习题解答	(97)
第四章 重量分析法	(99)
重点提要	(99)
例题解析	(102)
习题	(103)
习题解答	(106)
第五章 电位分析法	(109)
重点提要	(109)
例题解析	(110)
习题	(113)

习题解答	(128)
第六章 电导分析法和库仑分析法	(136)
第一节 电导分析	(136)
重点提要	(136)
例题解析	(137)
习题	(139)
习题解答	(143)
第二节 库仑分析法	(144)
重点提要	(144)
例题解析	(145)
习题	(148)
习题解答	(153)
第七章 伏安法和电位溶出法	(155)
重点提要	(155)
例题解析	(156)
习题	(158)
习题解答	(167)
第八章 紫外—可见分光光度法	(170)
重点提要	(170)
例题解析	(172)
习题	(175)
习题解答	(184)
第九章 分子荧光分析法	(188)
重点提要	(188)
例题解析	(190)

习题	(191)
习题解答	(199)
第十章 原子吸收分光光度法	(202)
重点提要	(202)
例题解析	(204)
习题	(206)
习题解答	(214)
第十一章 红外分光光度法、核磁共振波谱法和质谱法	(216)
第一节 红外分光光度法	(216)
重点提要	(216)
例题解析	(217)
习题	(219)
习题解答	(225)
第二节 核磁共振波谱法	(226)
重点提要	(226)
例题解析	(228)
习题	(229)
习题解答	(233)
第三节 质谱法	(234)
重点提要	(234)
例题解析	(235)
习题	(236)
习题解答	(240)
第十二章 液相色谱法	(241)
重点提要	(241)
例题解析	(243)

习题	(245)
习题解答	(264)
第十三章 气相色谱法	(268)
重点提要	(268)
例题解析	(270)
习题	(274)
习题解答	(296)
第十四章 英文习题	(301)
参考书目	(337)

第一章 分析数据的处理和分析

工作质量保证

重点提要

1. 基本概念

(1) 系统误差与随机误差

系统误差：由某些确定因素引起的误差。系统误差包括方法误差、仪器误差、试剂误差及操作误差。系统误差以固定的大小和方向出现，并具有重复性。针对系统误差产生的原因，采用校准仪器、对照试验、空白试验等方法可减小或消除系统误差。

随机误差：由分析过程中各种不稳定因素引起的误差。随机误差没有固定的方向，正负、大小变化不定。随机误差符合正态分布规律，有限次数的测定数据符合 t 分布规律。采用增加平行测定次数的方法可减小随机误差。

(2) 准确度与精密度

准确度：表示测定值与真值一致的程度。用绝对误差和相对误差来表示。评价准确度的方法有：用标准物质评价准确度，测定加标回收率，与标准方法对照评价准确度。

精密度：表示平行测定结果的分散程度。用偏差、相对偏差、标准偏差和相对标准偏差来表示。

精密度反映分析方法或测定系统存在的随机误差的大小。准确度是反映分析方法或测定系统存在的系统误差和随机误差的综合指标。精密度是保证准确度的先决条件，只有在消除了系统误差的情况下，精密度高的分析结果才可能获得高准确度。

(3) 有效数字及其运算规则

有效数字：分析过程中实际能观测到的数字。有效数字中包括一位可疑数。有效数字的修约和运算应按照相应的规则进行。

(4) 可疑值的取舍

当一组平行测定值中出现离群值时，应对其进行统计学检验，以决定其取舍。最常用的方法有 Q 检验法和 Grubbs 检验法。 Q 检验法计算 Q 值，Grubbs 检验法计算 T 值。将计算的 Q 值或 T 值与查表得到的 Q 值或 T 值进行比较，若计算值大于查表值，则可疑值应该舍弃，否则予以保留。

(5) 平均值的置信区间

根据样本测量结果的平均值来估计总体平均值所在的范围。

(6) 分析数据的显著性检验

显著性检验是用统计方法推断测定数据间的差异是由随机误差引起的，还是因为存在系统误差？如果分析数据之间存在明显的系统误差，就认为它们之间有显著性差异；否则就认为没有显著性差异。常用的显著性检验方法有 t 检验和 F 检验。

(7) 分析质量保证

分析质量保证：为保证分析结果能满足规定的质量要求所做的必需的、有计划的、系统的全面活动。它主要包括质量控制和质量评价两个方面的内容。常规质量控制的内容主要包括准确度的控制、精密度的控制、空白试验与检出限的确定、工作曲线及其线性范围的确定等。质量评价包括实验室内的质量评价和实验室间的质量评价。

(8) 灵敏度与检出限

灵敏度：测定方法对待测物质的单位浓度或单位量的变化所引起的响应值的变化程度。灵敏度一般用工作曲线的斜率 b 来表示， b 值越大，表明方法的灵敏度越高。

检出限：对某一特定的分析方法，在给定的置信水平内，可以从样品中检测到的待测物质的最小浓度或最小量。

(9) 标准物质

标准物质是指具有—种或多种高度稳定的物理或化学特性，由政府主管部门批准作为标准的物质或材料。它主要用于校准分析仪器、评价分析方法的准确度、作为工作标准质量保证工作。

2. 基本公式

(1) 准确度

$$\text{绝对误差: } E = X - \mu \quad \text{相对误差: } RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$$

(2) 精密度

$$\text{平均偏差: } \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$$

$$\text{相对平均偏差: } R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$\text{相对标准偏差: } RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

(3) 可疑值的取舍

$$Q \text{ 检验法: } Q = \frac{|X_{\text{可疑}} - X_{\text{邻近}}|}{X_n - X_1}$$

$$\text{Grubbs 检验法: } T = \frac{|X_{\text{可疑}} - \bar{X}|}{S}$$

(4) 平均值的置信区间

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$$

(5) 分析数据的显著性检验

① 测量平均值与标准值之间的显著性检验

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

对于给定的显著性水平 α ，如果计算的 t 值小于查表值，表示测量平均值与标准值之间无显著性差异。

② 两组测量平均值之间的显著性检验

先用 F 检验比较两组数据的精密度，即

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

对于给定的显著性水平 α ，如果计算的 F 值小于查表值 F_{α} ，表明两组数据的精密度无显著性差异，可进一步进行 t 检验，即

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

其中 S 为合并标准偏差：
$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

如果计算的 t 值小于查表值 t_{α} ，表示两组测量平均值之间无显著性差异。

(6) 加标回收率

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{加标样品测定值} - \text{样品测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

(7) 检出限

$$L = \frac{KS_b}{S}$$

系数 K 一般取3， S_b 为空白测定的标准偏差， S 为测定方法的灵敏度，即工作曲线的斜率。

例题解析

【题1】某溶液中铜离子浓度测定6次的数为58.2、61.0、56.6、61.5、53.8、56.9(单位为 $\mu\text{g/g}$)，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差以及结果的95%置信区间。($t_{0.05, 5} = 2.57$)

解 平均值: $\bar{X} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 X_i = 58.0 \mu\text{g/g}$

标准偏差: $S = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2} = 2.9 \mu\text{g/g}$

相对标准偏差: $RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = 5\%$

$$\bar{X} \pm t_{0.05,5} \frac{S}{\sqrt{n}} = \left(58.0 \pm 2.57 \times \frac{2.9}{\sqrt{6}} \right) \mu\text{g/g} = (58.0 \pm 3.0) \mu\text{g/g}$$

置信区间: $55.0 \mu\text{g/g} \sim 61.0 \mu\text{g/g}$ 。

【题 2】 比色法测定样品中硝酸盐氮, 7 次平行样测定结果为 30.05、30.73、30.85、30.93、30.95、30.96、32.17(单位为 mg/L), 试用 Grubbs 检验判断 30.05 mg/L 和 32.17 mg/L 是否应舍弃? ($T_{0.95,6} = 1.82$)

解 测定结果中有两个可疑值, 逐一用 Grubbs 检验予以判断。先暂时去掉 32.17, 判断 30.05 是否可以保留。

$$\bar{X} = 30.74 \text{ mg/L}, \quad S = 0.35 \text{ mg/L}$$

$$T = \frac{|X_{\text{可疑}} - \bar{X}|}{S} = 1.97$$

$T_{\text{计}} > T_{\text{表}}$, 测定值 30.05 mg/L 应舍弃。舍弃 30.05 mg/L 后, 再判断 32.17 mg/L 是否可以保留。

$$\bar{X} = 31.10 \text{ mg/L}, \quad S = 0.53 \text{ mg/L}$$

$$T = \frac{|X_{\text{可疑}} - \bar{X}|}{S} = 2.02$$

$T_{\text{计}} > T_{\text{表}}$, 32.17 mg/L 应舍弃。

【题 3】 当置信度为 95% 时, 欲使平均值的置信区间不超过 $\bar{X} \pm S$, 至少应平行测定多少次?

解 由平均值置信区间的上、下限计算公式 $\bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$ 可知,

欲使平均值的置信区间的上、下限不超过 $\bar{X} \pm S$ ，应使 $\frac{t}{\sqrt{n}} \leq 1$ 。

查 t 值表： $n=6$ 时， $t=2.57$ ，有

$$\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.57}{\sqrt{6}} = 1.05$$

$n=7$ 时， $t=2.45$ ，有

$$\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.45}{\sqrt{7}} = 0.928$$

故至少应平行测定 7 次。

【题 4】 某实验室测定含钾标准样（浓度为 4.73 mmol/L），6 次平行测定结果如下：5.20、5.01、5.32、5.08、5.25、5.12（单位为 mmol/L）。问对于 $\alpha=0.05$ ，该分析是否存在系统误差？（ $t_{0.05,5}=2.57$ ）

解 进行 t 检验，即

$$\begin{aligned} \bar{X} &= 5.16 \text{ mmol/L}, \quad S = 0.11 \text{ mmol/L} \\ t &= \frac{|\bar{X} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|5.16 - 4.73|}{0.11} \times \sqrt{6} = 9.57 \end{aligned}$$

$t_{\text{计}} > t_{0.05,5}$ ，该分析存在系统误差。

【题 5】 在不同温度下对某试样进行分析，所得结果如下(%)：

10°C：96.5，95.8，97.1，96.0

37°C：94.2，93.0，95.0，93.0，94.5

对于 $\alpha = 0.05$ ，试比较两组测量结果是否有显著性差异？（ $F_{0.05,4,3}=9.12$ ， $t_{0.05,7}=2.37$ ）

解 两组数据中没有可疑值，有

$$\bar{X}_1 = 96.4\%, \quad S_1 = 0.58\%; \quad \bar{X}_2 = 93.9\%, \quad S_2 = 0.9\%$$

(1) 先进行 F 检验。

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{0.9\%^2}{0.58\%^2} = 2.41$$

$F_{\text{计}} < F_{0.05,4,3}$ ，两组数据精密度差异无显著性。

(2) 再进行 t 检验。合并标准偏差：