

高等学校理工科规划教材

分析化学

FENXI HUAXUE

(第二版)

大连理工大学分析化学教研室 组编 宫为民◎主编



大连理工大学出版社

高等学校理工科规划教材

分析化学

(第二版)

大连理工大学分析化学教研室 组编

官为民 主编
李楠 刘志广 朱爱民 编著

大连理工大学出版社

© 宫为民 2004

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 宫为民主编. — 2版. — 大连: 大连理工大学出版社,
2004.2

(高等学校理工科规划教材)

ISBN 7-5611-1741-8

I. 分… II. 宫… III. 分析化学—高等学校—教材 IV. O.178

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 14408 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-4708842 传真:0411-4701466 邮购:0411-4707961

E-mail: dulp@mail.dlptt.ln.cn URL: http://www.dulp.cn

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:20.25 字数:488千字

印数:3 001 ~ 6 000

2000年6月第1版

2004年2月第2版

2004年2月第2次印刷

责任编辑:吴孝东

责任校对:刘佳月

封面设计:博睿

定 价:25.00元

第 2 版说明

本教材于 2000 年 6 月首次印刷出版后,受到兄弟院校同行、有关专家和广大读者的欢迎。正如同行专家所指出的,本教材体系新,内容起点高,知识覆盖面较广。能够较好地适应当前工科院校对分析化学的要求,对相关专业也有一定的参考价值。本教材在 3 年多来的教学实践中应该说取得了很好效果,受到广大读者的热情支持。许多读者也对教材提出了有益的建议和宝贵的修改意见。为此,向广大读者表示衷心的感谢。

为使本教材的质量全面有所提高,以利于广大读者的使用与参考,我们在保留第 1 版教材特点的基础上,对教材中存在的不足和印刷错误进行了全面修改:其中对绪论的前 3 节进行了改写,试图能更客观地反映现代分析化学的学科性质,更好地反映其在各新兴学科与各行业中的作用,较全面地介绍了分析方法的分类,以利于读者对现代分析化学有比较全面的了解;对第 1 版中某些表达不够严密或不易理解的内容进行了适当修改与补充;对原教材中存在的文字错误,公式或图表中存在的错误进行了全面订正;浓度单位的表示进行了统一。

参加本书修订工作的有官为民(第 1、3 章及附录)、朱爱民(第 2、5 章)、刘志广(第 4、7 章)、李楠(第 6、8、9 章)。全书由官为民组织修订,由赵常志审阅。

尽管我们对原教材进行了认真的修改与补充,但新书中仍然难免会有不当之处,敬请广大读者批评指正。

本书配有多媒体课件,需要者可直接与我们联系。联系方式:

E-mail: jejf@dutp.com.cn

电话:0411-4707962

编著者
2004 年 2 月

第 1 版前言

本教材是我校参加《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》项目,进行分析化学课程内容、体系与教学方法改革的研究与实践的初步成果。

分析化学在国民经济、科学技术中的重要地位和作用,使之成为衡量一个国家科学技术水平的标志之一,科学技术和国民经济的发展也不断地向分析化学提出越来越高的要求。原有的分析化学教材无论从教材内容还是教材体系都难以适应当前和今后工科人才培养的要求。我们在全面进行教学改革的研究与实践的基础上推出本教材,其主要的变化体现在如下几方面:

1. 将内容重点由化学分析转向仪器分析。根据仪器分析的重要性已超过化学分析的实际状况,为适应形势对人才培养的要求,本教材将重点由原来的化学分析转向仪器分析。

2. 精简化学分析内容。作为化学分析的主体滴定分析,所包括的几种方法具有许多共性,因此将其合并为一章,这样做既可避免重复繁琐的叙述,精简内容使仪器分析内容得到拓宽与加强,又有利于学生概括总结能力的培养。

3. 新增有机物结构分析内容。有机化合物结构分析基础知识对于化工类专业人才是必不可少的,因此本教材新增了红外、核磁和质谱等有机化合物结构解析基础。

4. 加强误差分析与数据评价的内容。定量分析中的误差分析与数据评价,对于建立或改进分析方法、获取有用信息十分重要,也是培养学生分析与解决问题能力的重要环节,因此作适当加强。

5. 分析对象由原来的无机物质为主转向无机物和有机物并重,以适应迅速发展的有机化工、精细化工、生物化工以及材料学科环境工程等学科的需要。

改革后的课程体系主要包括:化学定量分析;仪器定量定性分析(包括紫外-可见分光光度法,电化学分析法,原子吸收光谱分析法和色谱分析法);有机化合物的结构解析基

础;定量分析中的误差与数据处理和分析化学中的分离技术等五个方面。使课程体系得到较好的完善。与此同时,进一步理顺与前接后续课程的关系;化学定量分析理论部分避免与无机化学内容重复,同时在理论基础方面作适度加强;增加有机化合物分子结构解析基本内容,为有机化学及其它后续课程打下必要的基础。

教材内容的改革,按照《高等工业学校分析化学教学基本要求》提出的“随着科学技术发展的要求应不断更新内容”,坚持推陈出新的精神。本教材除精简滴定分析内容外还增加了有机物分析的内容。沉淀重量法虽然在传统的分析化学中独设一章,但考虑到所依据的化学反应原理与沉淀滴定法基本相同,而且其重要性已远不如其它方法,因此两者合并为沉淀测定法并纳入滴定分析,作为一种尝试;对仪器定量分析的各章内容大都进行了扩充,目的在于使学生在掌握基本要求的同时能扩大知识面,了解学科发展方向,有利于拓宽思路,适应社会发展需要;有机化合物的结构解析基础当前与今后都应成为化工类专业学生知识结构的组成部分,因此增设此章;定量分析中的误差与数据处理在分析化学中具有重要地位,为此独设一章,并增加了显著性检验、标准曲线的回归分析等内容,使之得到加强。

本书采用我国颁布的法定计量单位。按照 IPACU 出版的《无机化合物命名》(第二版)的命名原则将传统的“络合滴定”名词改为“配位滴定”,其他相关名词作同样的改变。

在进行分析化学课程内容与课程体系改革的同时,我们还进行了教学手段与方法的改革,研制出了具有一定水平的教学用 CAI 课件与教材配套,可供课堂教学使用。

参加教材编写的有官为民(第 1、3 章)、朱爱民(第 2、5 章)、刘志广(第 4、7 章)、李楠(第 6、8、9 章)、全书由官为民主编。本书由赵国良教授主审,并得到袁万钟教授的指导;分析化学教研室其他同志给予了大力支持和帮助,编者一并深表感谢。

限于编者对教学改革的理解,业务水平和教学经验,本书中难免有缺点错误及不妥之处,恳请专家、读者批评指正,不胜感谢。

编者
2000 年 6 月

目 录

第1章 绪论 /1

- 1.1 分析化学的性质与任务 /1
- 1.2 分析化学的地位和作用 /1
- 1.3 分析方法的分类 /2
 - 1.3.1 定性、定量和结构分析 /2
 - 1.3.2 化学分析和仪器分析 /2
 - 1.3.3 其他分类法 /3
- 1.4 分析化学的发展概况 /3
- 1.5 分析过程的基本步骤 /4
- 1.6 本课程的任务和要求 /5

第2章 定量分析中的误差与数据处理 /6

- 2.1 误差及其表示方法 /6
 - 2.1.1 绝对误差和相对误差、绝对偏差和相对偏差 /6
 - 2.1.2 准确度和精密度 /7
- 2.2 误差的来源及其特点 /9
 - 2.2.1 系统误差 /9
 - 2.2.2 偶然误差 /10
- 2.3 测定准确度的提高 /10
 - 2.3.1 选择合适的测定方法 /10
 - 2.3.2 提高测定过程的准确度 /11
- 2.4 误差的传递 /12
 - 2.4.1 系统误差的传递 /12
 - 2.4.2 偶然误差的传递 /13
- 2.5 有效数字及其计算规则 /14
 - 2.5.1 有效数字 /14
 - 2.5.2 有效数字的运算规则 /15
 - 2.5.3 数字修约规则 /16
- 2.6 偶然误差分布的数理统计规律 /16
 - 2.6.1 偶然误差的分布特性 /16
 - 2.6.2 正态分布 /17
 - 2.6.3 有限次测定数据的误差分布- t 分布 /19
- 2.7 测定结果的表达 /20

- 2.7.1 置信度与置信区间 /20
- 2.7.2 平均值的置信区间 /21
- 2.8 定量分析数据的评价 /21
 - 2.8.1 可疑值的取舍——过失的判断 /22
 - 2.8.2 显著性检验——系统误差的判断 /23
- 2.9 标准曲线的回归分析 /26
 - 2.9.1 一元线性回归与回归直线 /26
 - 2.9.2 相关系数及相关检验 /27
 - 2.9.3 回归线的精密度及其置信区间 /28
- 问题与习题 /29

第3章 滴定分析法 /31

- 3.1 滴定分析法概述 /31
 - 3.1.1 滴定分析法及有关名词术语 /31
 - 3.1.2 滴定分析法的分类和滴定分析法对反应的要求 /31
 - 3.1.3 标准溶液及其浓度表示 /32
 - 3.1.4 滴定分析结果的计算 /34
 - 3.1.5 活度、活度系数 /36
- 3.2 化学平衡 /37
 - 3.2.1 酸碱平衡 /37
 - 3.2.2 分布系数和分布曲线 /38
 - 3.2.3 配位平衡、条件稳定常数及其影响因素 /41
 - 3.2.4 氧化还原反应平衡、条件电极电位 /42
 - 3.2.5 沉淀的溶解平衡 /44
- 3.3 溶液的pH值、pM值和pX值的计算 /46
 - 3.3.1 溶液pH值的计算 /46
 - 3.3.2 pM、pX值的计算 /48
- 3.4 滴定分析原理 /48
 - 3.4.1 滴定曲线 /48
 - 3.4.2 影响突跃范围大小的因素 /50
 - 3.4.3 滴定终点的确定方法 /52

- 3 4 4 终点误差与直接滴定的条件 /57
- 3 5 滴定分析法及应用 /61
- 3 5 1 酸碱滴定法 /61
- 3 5 2 配位滴定法及其应用 /64
- 3 5 3 氧化还原滴定法 /67
- 3 5 4 沉淀测定法 /72
- 问题与习题 /79
- 第4章 电化学分析法 /82**
- 4 1 概述 /82
- 4 1.1 电化学分析法的类别及特点 /82
- 4 1.2 电化学分析的基本方法 /84
- 4 1.3 电化学分析中常见仪器及用途 /85
- 4 2 电极的构造和原理 /86
- 4 2.1 电极与电极分类 /86
- 4 2.2 离子选择性电极的种类和结构 /90
- 4 2.3 离子选择电极的特性 /95
- 4 3 电位分析法及应用 /98
- 4 3.1 直接电位法 /99
- 4 3.2 电位滴定分析法 /103
- 4 3.3 电位分析法的应用与计算示例 /104
- 4 4 电解与库仑分析简介 /107
- 4 4.1 电解分析的基本原理、方法与应用 /107
- 4 4.2 库仑分析法的基本原理 /110
- 4 4.3 控制电流库仑分析——库仑滴定 /111
- 4 4.4 微库仑分析技术 /112
- 4 5 极谱与伏安分析法简介 /113
- 4 5.1 极谱分析的基本原理及应用 /113
- 4 5.2 其他现代极谱及伏安分析技术 /117
- 4 6 生物电化学分析及其进展 /122
- 问题与习题 /123
- 第5章 紫外-可见分光光度法 /125**
- 5 1 概述 /125
- 5.2 紫外-可见分子吸收光谱 /125
- 5.2.1 光的基本性质 /125
- 5.2.2 物质分子对光的选择性吸收与吸收曲线 /126
- 5.2.3 紫外-可见分子吸收光谱与电子跃迁 /129
- 5.3 光的吸收定律 /133
- 5.3.1 朗伯-比耳定律 /133
- 5.3.2 分光光度法的灵敏度 /135
- 5.3.3 偏离朗伯-比耳定律的原因 /136
- 5.4 紫外-可见分光光度计 /138
- 5.4.1 分光光度计的基本组成 /138
- 5.4.2 分光光度计的类型简介 /142
- 5.5 显色测定试样的制备和光度测定条件的选择 /144
- 5.5.1 显色反应的选择 /144
- 5.5.2 显色反应条件的选择 /147
- 5.5.3 共存离子干扰的消除 /148
- 5.5.4 光度测定条件的选择 /148
- 5.6 提高光度法测定灵敏度和选择性的途径 /150
- 5.6.1 合成新的高灵敏度有机显色剂 /150
- 5.6.2 采用三元(多元)配合物显色体系 /151
- 5.6.3 采用分离富集和测定相结合 /152
- 5.7 分光光度定量测定方法 /152
- 5.7.1 普通分光光度法 /152
- 5.7.2 示差分光光度法 /153
- 5.7.3 双波长分光光度法 /154
- 5.7.4 导数分光光度法 /155
- 5.7.5 动力学分光光度法 /157
- 5.8 紫外-可见分光光度法的其他应用 /158
- 5.8.1 有机化合物的结构辅析 /158
- 5.8.2 光度滴定 /160
- 5.8.3 某些物理化学数据的测定 /161
- 问题与习题 /162
- 第6章 原子吸收分光光度法 /164**
- 6.1 概述 /164
- 6.2 基本原理 /165
- 6.2.1 原子对辐射能的吸收过程、共振线与吸收线 /165
- 6.2.2 基态原子数与火焰温度 /166
- 6.2.3 吸光度与原子浓度的关系 /167
- 6.3 原子吸收分光光度计的结构与类型 /170
- 6.3.1 仪器主要部件简介 /170
- 6.3.2 原子吸收分光光度计的类型 /173
- 6.4 原子吸收分光光度法实验条件的建立 /174
- 6.4.1 测定条件的选择 /174

- 6.4.2 干扰及其排除 /175
- 6.4.3 灵敏度与检测限 /176
- 6.4.4 样品的预处理 /177
- 6.5 定量分析方法 /178
- 6.6 应用与示例 /180
 - 6.6.1 各族元素的原子吸收法测定 /180
 - 6.6.2 生物样品中微量、痕量元素的测定 /180
 - 6.6.3 环境监测中原子吸收分光光度法的应用 /181
- 问题与习题 /181
- 第7章 色谱分析法 /183**
 - 7.1 色谱法概述 /183
 - 7.1.1 色谱法的特点、分类和作用 /183
 - 7.1.2 气相色谱分离过程 /185
 - 7.2 气相色谱仪 /186
 - 7.2.1 气相色谱仪及其流程 /186
 - 7.2.2 气相色谱固定相 /187
 - 7.2.3 气相色谱检测装置 /190
 - 7.3 色谱理论基础 /196
 - 7.3.1 气相色谱流出曲线及基本关系式 /196
 - 7.3.2 容量因子与分配系数 /197
 - 7.3.3 塔板理论 /198
 - 7.3.4 速率理论 /199
 - 7.3.5 分离度 /200
 - 7.4 气相色谱分离条件的选择 /201
 - 7.4.1 色谱柱及使用条件的选择 /202
 - 7.4.2 载气种类和流速的选择 /204
 - 7.4.3 其他操作条件的选择 /204
 - 7.5 气相色谱定性、定量分析方法 /204
 - 7.5.1 色谱定性鉴定方法 /204
 - 7.5.2 色谱定量分析方法 /206
 - 7.6 毛细管色谱法 /209
 - 7.6.1 毛细管色谱的特点 /209
 - 7.6.2 毛细管色谱柱 /209
 - 7.6.3 毛细管色谱结构流程及操作条件的优化 /210
 - 7.7 高效液相色谱法简介 /211
 - 7.7.1 高效液相色谱法的特点、流程及主要部件 /211
 - 7.7.2 影响分离的因素及操作条件的选择 /214
 - 7.7.3 高效液相色谱的主要分离类型 /215
 - 7.7.4 高效液相色谱法的应用 /216
 - 7.8 其他色谱法及相关技术简介 /216
 - 7.8.1 离子色谱法 /216
 - 7.8.2 高效毛细管电泳 /219
 - 7.8.3 平板色谱法 /221
 - 问题与习题 /223
- 第8章 分析化学中的分离技术 /225**
 - 8.1 沉淀分离法 /225
 - 8.1.1 无机沉淀剂沉淀分离法 /225
 - 8.1.2 有机试剂沉淀分离法 /227
 - 8.1.3 盐析法 /227
 - 8.1.4 等电点沉淀法 /228
 - 8.2 溶剂萃取分离法 /228
 - 8.2.1 分配系数和逆流分配分离 /228
 - 8.2.2 溶剂的选择和物质溶解度的一般规律 /229
 - 8.3 离子交换分离法 /229
 - 8.3.1 阴阳离子交换及离子交换树脂 /229
 - 8.3.2 离子交换分离法的一般操作程序 /231
 - 8.3.3 离子交换分离法的应用 /231
 - 8.4 膜分离技术 /232
 - 8.4.1 过滤及提高流速的主要措施 /232
 - 8.4.2 透析——超滤分离技术 /232
 - 8.5 生物大分子的色谱分离法 /234
 - 8.6 现代分离技术的发展近况概述 /235
 - 问题与习题 /236
- 第9章 有机分子结构测定方法 /237**
 - 9.1 红外吸收光谱法 /237
 - 9.1.1 概述 /237
 - 9.1.2 红外吸收光谱产生的基本原理 /238
 - 9.1.3 影响谱带位置的因素 /244
 - 9.1.4 红外分光光度计 /245
 - 9.1.5 红外光谱与分子结构的关系 /246
 - 9.2 核磁共振波谱法 /251
 - 9.2.1 概述 /251
 - 9.2.2 核磁共振波谱的基本原理 /251
 - 9.2.3 核磁共振波谱仪 /253
 - 9.2.4 化学位移与偶合常数 /254
 - 9.2.5 影响化学位移的因素 /256

- 9.2.6 化学位移与结构的关系 /260
- 9.2.7 核磁共振波谱在结构解析中的应用 /266
- 9.3 质谱法 /270
- 9.3.1 质谱法的原理与质谱仪 /270
- 9.3.2 质谱图中离子峰的主要类型 /272
- 9.3.3 有机分子的裂解类型 /274
- 9.3.4 质谱图与有机分子结构 /278
- 问题与习题 /285
- 部分习题答案 /287
- 附录 /290
- 附录 1 弱酸和弱碱的离解常数 /290
- 附录 2 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度 /292
- 附录 3 金属离子配合物稳定常数表 /293
- 附录 4 标准电极电位 /295
- 附录 5 条件电极电位 /297
- 附录 6 难溶化合物的溶度积常数 /298
- 附录 7 化学元素相对原子质量 /300
- 附录 8 化合物的相对分子质量 /301
- 附录 9 固体试样分解方法 /304
- 附录 10 有害气体检测用试纸及制备方法 /306
- 附录 11 分析仪器的用途及主要应用范围 /307
- 附录 12 分析化学中常用的量和单位 /309
- 附录 13 重要的物理常数 /310
- 附录 14 SI 字头 /310
- 参考文献 /311

第1章 绪论

1.1 分析化学的性质与任务

目前正处在第三次巨大变革的现代分析化学,已经超越了化学学科的范围,正在发展成为分析科学。分析化学作为提供物质组成和结构信息的科学,它一方面已经成为一门信息科学,另一方面它也是研究分析方法与相关理论的科学。

分析化学的任务是通过各种分析手段来确定物质的化学组成,研究与表征物质的分子结构、晶体结构,取得有关物质的组成、结构与性质的信息,为此需要不断进行分析方法的研究。

1.2 分析化学的地位和作用

分析化学广泛应用于国民经济、国防建设、资源开发、环境保护和科学研究等各个领域,发挥着重要的作用,与人类的衣食住行息息相关。

值得一提的是,现代分析化学在以生命科学和信息科学为龙头,以材料科学为基础的21世纪新技术革命浪潮中已经成为十分活跃的学科领域,正在发挥着越来越重要的作用。

在生命科学中,人类基因组的研究,DNA重组技术的出现使生命科学发生了革命性的变化,使生命现象和生命过程的研究开始全面进入分子水平。毛细管电泳、基因芯片、质谱、激光荧光等许多现代分析手段的研究与应用迅速提高了DNA的测序速度,也在蛋白质,核酸等生命分子的分析中发挥着重要作用。

材料是人类生存和发展的物质基础,现代科学技术的发展对材料的性能不断提出更高的要求。材料科学成为当前科学研究的前沿领域之一。在高温陶瓷材料、高性能半导体材料、超导材料、纳米材料和储氢材料等一批新材料的研究中,原子光谱法、X-射线分析法和激光光谱法等成为强有力的手段。

在环境问题中,全球性的突出问题如酸雨、温室效应、臭氧层和水系污染等的研究,分析化学在推动人们弄清环境中的这些化学问题起着关键的作用。在环境保护中,分析化学与化学反应动力学一起发挥着核心作用。

在关系人类生存与健康的医学和医药科学中,恶性肿瘤和心脑血管疾病是当今人类第一杀手,已成为世界科学界所面临的重大挑战之一,而早期诊断和治疗具有特殊的意义。活体追踪检测及临床诊断测试的各种分析手段正在发挥着重要作用。新药研究、中草药现代化的研究正在以现代分析化学为重要手段。

在能源科学,空间科学,海洋科学等其他许多领域中,分析化学同样发挥着积极作用。

此外分析化学在工业产品质量检测中的作用也是十分显著。据美国国内统计,每年用于质量控制分析的费用超过 500 亿美元,每天要进行 2.5 亿次以上的分析测试,影响全美国 2/3 产品的质量。

现代分析化学通过与许多学科的相互交叉与渗透,使其本身得到迅速发展的同时,正在对其他学科的发展在更深层次上发挥作用。此外,现代分析化学不仅影响着人们物质文明和社会财富的创造,而且还影响着解决有关人类生存(如环境,生态等)和政治决策(如资源、能源开发等)等重大社会问题,成为衡量一个国家科技发展水平的标志之一。

1.3 分析方法的分类

按照分析任务、测定原理和分析对象的不同,分析方法有很多的分类,我们重点介绍按任务和测定原理不同所进行的分类,其他分类作概要介绍。

1.3.1 定性、定量和结构分析

这是以分析任务不同而进行的分类。定性分析的任务是要确定被测物是由哪些元素、离子、原子团或化合物构成的;定量分析的任务是测定相应组分的含量;结构分析的任务则是对物质的分子结构或晶体结构进行鉴定。

1.3.2 化学分析和仪器分析

1. 化学分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析历史悠久,是分析化学的基础,属于经典分析法。包括化学定性分析与化学定量分析。化学定量分析主要包括滴定分析(即容量分析)和重量分析。化学定量分析适用于高含量和中等含量组分($> 1\%$)的测定。测定结果的准确度较高,所用仪器比较简单。

2. 仪器分析法

以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法或物理化学分析法。由于这类分析方法都要使用较特殊的仪器,所以又称为仪器分析法。常用的仪器分析法可分为以下 4 类:

(1)光波谱分析法 这是基于物质对光(电磁波)的吸收或发射所建立的一类分析方法。主要包括分子光谱分析,例如紫外-可见分光光度法、红外光谱分析、荧光分析;原子光谱分析,例如原子发射和原子吸收光谱分析以及核磁共振分析法等。

(2)电化学分析法 这类分析方法依据的是物质的电化学性质。主要包括电位分析法、电解分析法、电导分析法、库仑分析法、极谱与伏安分析法等。

(3)色谱分析法 这是以物质的吸附与溶解性能的差别所建立的分析方法。主要有气相色谱、高效液相和离子色谱等。

(4)质谱分析法 是依据不同质量/电荷比的带电离子在磁场中的运动轨迹不同所建立的一类分析方法。主要有同位素质谱、无机质谱和有机质谱。

仪器分析法具有分析速度快、灵敏度高、提供信息量大的特点,适用于微量组分的测定、结构分析、过程控制分析与原位分析等,应用十分广泛。仪器分析已成为现代分析化学的主

体,也是分析化学的主要发展方向,当然化学分析仍然是仪器分析的基础,在常量分析中依然是不可替代的。

1.3.3 其他分类法

1. 无机分析和有机分析

根据分析对象是无机物还是有机物所进行的分类。无机分析的对象是无机物,主要是对元素进行定性定量。有机分析的对象是有机物,组成有机物的元素种类不多,然而分子结构比较复杂,因此分析的重点是对官能团和分子结构进行鉴定。

2. 常量分析、半微量分析和微量分析

这主要是以试样量的多少划分的,通常规定为

常量分析	取样量 > 0.1g	试样体积 > 10mL
半微量分析	取样量 0.01 ~ 0.1g	试样体积 1 ~ 10mL
微量分析	取样量 0.1 ~ 10mg	试样体积 0.01 ~ 1mL
超微量分析	取样量 < 0.1 mg	试样体积 < 0.01mL

3. 例行分析、仲裁分析

生产过程中实验室的日常分析属于例行分析。当不同单位对分析结果发生争议时,请权威单位进行的裁决分析,称为仲裁分析。

此外,针对具体分析对象与行业的不同又有许多特殊的分析方法名称和专著,例如无机非金属材料分析、有色金属合金分析、水质分析、表面分析、生物分析、食品检验与分析、药物分析和植物成分分析等。

1.4 分析化学的发展概况

分析化学学科的发展目前正处在第三次变革时期。分析化学的第一次变革是20世纪初,当时借助于物理化学的基础理论,如溶液平衡理论,动力学理论深入研究了分析化学中的基本理论问题如沉淀的生成,共沉淀,滴定曲线,指示剂作用原理等,大大丰富了分析化学的内容,使分析化学从一种技术发展成为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后,由于物理学、电子学的发展,半导体材料、原子能材料等生产的需要,促进了仪器分析方法的蓬勃发展,改变了以经典的化学分析为主的局面。从六七十年代开始,生命科学,环境科学,新材料科学等发展的要求,生物学、信息科学和计算机科学的引入,使分析化学进入了一个崭新的发展时期。当前分析化学的发展主要有以下特点:

(1) 发展微量分析

材料科学、生命科学、环境科学和化学科学的发展要求获取低到单个原子、分子水平的物质存在信息。要求对小到 $1\mu\text{m}^3$ 以下的微区中的物质进行测量。对固体表面1至10个原子层中的元素组成和分布进行测定,即所谓微量、微区分析及表面分析。目前激光电离质谱、激光共振电离光谱等仪器的检测灵敏度,可达到 10^{-17} 和 10^{-21} g/g数量级,实现了单分子的检测。

(2) 发展快速分析

对于不稳定的和瞬态物种,如自由基,激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化

学发展中的一个突破,这在许多化学反应中的瞬变机理和快速反应动力学的研究中起着越来越重要的作用。

(3) 发展结构分析和形态分析

迄今人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新合成的化合物仍在以超过指数的速度增加。许多不同价态的离子或化合物的异构体往往其活性或毒性差别很大。此外了解化合物结构与性能的关系已成为许多学科关心的重要课题,由此推动了分子结构分析技术如核磁共振分析、质谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析等的迅速发展。

(4) 联用技术和智能化仪器发展迅速

微电子工业、微型计算机的发展推动了两种或多种分析技术的联用,为解决复杂分析对象和提高分析速度提供了强有力的手段。例如色谱/质谱,色谱/红外等联用技术,充分发挥了色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴别能力,成为解决复杂物质分离与结构分析的有力手段,是仪器分析发展的重要方向之一。分析仪器与微机的结合出现了智能化的分析仪器,极大地提高了分析仪器提供信息与处理信息的能力,提高了仪器操作的自动化程度,扩充了分析化学的应用领域。

(5) 化学计量学迅速兴起

这使分析化学由单纯提供数据发展成为能设计或选择最佳的测试条件,并通过对大量化学数据的分析与处理可提供更多的有用信息,使分析工作者由单纯的数据提供者转向解决实际问题的主要参与者与决策者。

回顾分析化学的发展过程,化学分析虽然仍然是不可替代的,但各种仪器分析新技术层出不穷,已经成为分析化学的主导和发展方向。本课程将把重点转向仪器分析,以适应新世纪科学技术与国民经济发展的需要。

1.5 分析过程的基本步骤

要完成一项定量分析任务,一般需要进行以下工作:

1. 取样

试样的采取必须保证所取试样具有代表性,即所取试样的组成能代表被测物料的平均组成。否则,即使测定的数据再准确也是毫无用处的,甚至可能导致错误的结论,给科学研究或生产造成巨大的损失。因此正确的取样方法十分重要。

2. 试样的预处理

(1) 试样的分解 大多数分析方法属于湿分析法,要求将试样溶解或分解制成溶液。正确的分解试样方法应使试样分解完全,分解过程不致引起待测组分的损失或沾污,应尽量避免引入干扰成分。有关取样和试样分解的方法可参考各种分析化学教材或专著。

(2) 消除干扰 试样中往往多种成分共存,如果测定其中某一成分时共存的其他成分会对测定产生干扰,则必须采用适当的方法消除干扰。采用掩蔽法消除干扰方法简便有效,但并非对任何干扰的消除均有效,遇到这种情况,最通用的方法是分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换分离和层析分离等,详见第八章。

3. 测定

应根据被测组分的性质、含量,对结果准确度的要求、分析速度的要求及具体的条件,选

择适当的分析方法。一般对标准物和成品的分析,准确度要求高,应选用国家标准、部颁标准等标准分析方法。微量成分则应选择灵敏度高的分析方法。对生产过程的中间控制分析,则应选用快速简便的分析方法。各种分析方法将在以后各章介绍。

4. 分析结果的计算与评价

根据试样称取量、测量所得数据以及相应的化学计量关系,即可利用有关的计算式计算组分的含量,并对测定结果的可靠性作出正确的评价,这部分的详细内容将在第二、三章介绍。

本课程以介绍各种定量测定方法为主要内容,但其他步骤也是不可忽视的。

1.6 本课程的任务和要求

分析化学是高等学校化工类专业的一门基础课,课程的基本任务和要求是:

- (1)掌握基本的定量分析方法及其原理,掌握有机分子结构解析的基本知识。
- (2)掌握各种分析方法的有关计算,初步具备数据评价能力。
- (3)初步具备查阅文献资料、选择分析方法、拟定实验步骤的能力。
- (4)掌握分析化学的基本实验技能,树立明确的量的概念,培养严格、认真、实事求是的作风和科技工作者应有的素养。
- (5)培养观察、分析和解决问题的能力,为学习后继课程和今后参加祖国的社会主义现代化建设打下良好的基础。

第 2 章 定量分析中的误差与数据处理

定量分析是通过一系列分析步骤来获取待测组分在试样中的准确含量。但在分析过程中,由于受分析方法本身、测量仪器、试剂和分析工作者等主、客观条件的限制,测定结果不可能和真实含量(真值)完全一致;即使同一个人在相同条件下对同一样品进行多次重复测定(平行测定),其分析数据也不可能完全相同。这说明误差是客观存在的,是不可能完全避免或消除的。也就是说,任何一种定量分析的结果都必然带有不确定度。因此有必要对实验数据进行处理,对测定结果的可靠性和准确程度作出合理的判断和正确的表达。另外,我们必须了解误差产生的原因及其特点,以便采取相应措施尽量减小误差。

2.1 误差及其表示方法

2.1.1 绝对误差和相对误差、绝对偏差和相对偏差

测量值 x 与真值 μ 之差称为绝对误差 E

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

由于理论上客观存在的真值往往不为人们所知,因此在实际工作中通常用标准值代替真值。标准值是由不同实验室里的许多经验丰富的分析人员,采用多种可靠的方法对同一样品进行多次测定,并用数理统计方法处理求得的相对可靠值。它是现实水平上最接近真值的实测值。

单次测量值 x_i 与 n 次测定的平均值 \bar{x} 之差称为绝对偏差 d_i

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

显然,上述两个概念只能表示误差(偏差)的绝对量大小,而对于某两个同样大小的绝对误差(偏差)所蕴藏的含义往往是不同的。为此必须引入相对误差(偏差)的概念。

相对误差表示绝对误差在真值中所占的百分比:

$$\text{相对误差} = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (2-3)$$

相对偏差表示绝对偏差在平均值中所占的百分比:

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

由此可见,相对误差(偏差)不仅与绝对误差(偏差)的大小有关,而且还与真值(平均值)的大小有关。因此,相对误差(偏差)能更确切地反映误差(偏差)的真实含义。

误差和偏差都有正负之分。正值表示测量值偏高,负值表示测量值偏低。

需说明的是,误差和偏差是两个不同的概念。误差是用测量值与真值作比较,而偏差是

用测量值与平均值作比较。但习惯上也把测量中出现的差异(包括误差和偏差在内)统称为误差。

2.1.2 准确度与精密度

1. 准确度和精密度的关系

准确度是描述测量值与真值相符合的程度,用以反映测量值的可靠性。其高低用误差来衡量。误差的绝对值越小,准确度越高;误差的绝对值越大,准确度就越低。

精密度是描述一组平行测定值之间相互接近的程度,用以说明测定值的重现性。其高低用偏差来衡量。

图 2-1 是 A、B、C、D 四位同学测定同一试样中铁含量的结果。由图可见, A 测得的数据彼此接近,每次测量值与平均值相差不大,说明 A 测定的精密度高;同时 A 测定的平均值与真值之间相差很小,说明 A 测定的准确度也高,结果可靠。B 测定的精密度虽高,但准确度较低。C 测定的精密度与准确度都很低。D 测定的精密度很低,其平均值虽很接近真值,但这是由于绝对值较大的正误差与负误差相互抵消的偶然结果。D 若少测定一次或多测定一次,都会显著影响其平均值的大小。

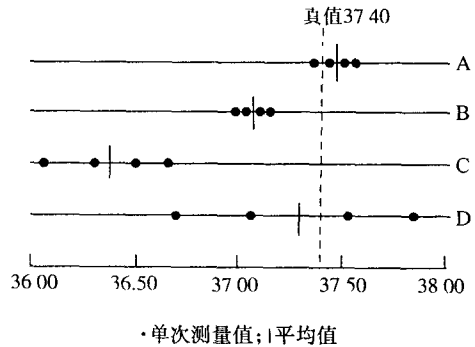


图 2-1 含铁试样的测定结果

因此并不能说明 D 测定的准确度高。上述测定中,只有 A 测定结果可靠,其余三位同学测定结果较不可靠。

可见,精密度是保证准确度的先决条件。没有好的精密度就不可能有好的准确度。但有好的精密度并不一定有好的准确度。如果准确度不好,再好的精密度也是没有意义的。所以应从准确度和精密度两方面来衡量测定结果的好坏。

2. 精密度的表示方法

下面从精密度角度对测定结果的好坏进行衡量。在表观上,平行测定的一系列数据的离散性反映出测定的精密度。数据的离散性大,精密度低;离散性小,精密度高。当以数值描述时,精密度一般有三种不同的表示方法。

(1) 平均偏差和相对平均偏差

平均偏差 \bar{d} 是 n 个测量值 x_i 对平均值 \bar{x} 偏差的绝对值的平均值:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (2-5)$$

相对平均偏差则是

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度时,平行测定值彼此越接近(离散性越小),平均偏差或相对平均偏差就越小,说明测量值的精密度越高;反之,平行测定值越分散(离散性越大),平均偏差或相对平均偏差就越大,说明测量值的精密度越低。