

高等学校教材

分析化学

Analytical Chemistry

蔡明招 主编

杭义萍 余倩 副主编



化学工业出版社

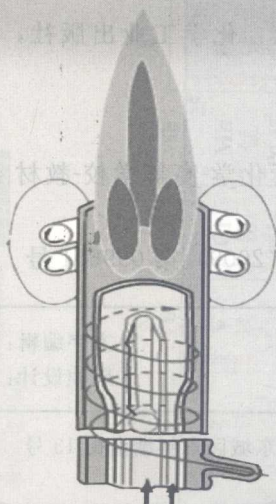
高等学校教材

分析化学

Analytical Chemistry

蔡明招 主编

杭义萍 余倩 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材根据课程特点、教与学的规律和多年的教学实践经验,在注重基础理论、严格训练基本技能、拓展综合和应变能力、加强学科新信息传播的指导思想下,将内容依次分成四篇,即分析化学基础、化学分析法、仪器分析法、复杂物质分析。全书从对分析化学的认知入门,一步步引导读者进入课程的两大基础内容——化学分析法和仪器分析法,再进入综合和提高的内容即复杂物质分析,以使读者对分析化学课程教学内容体系有一个完整的认识。

本书可用作高等院校化学工程、生化工程、食品工程、环境工程、制药工程、精细化工、工业分析等专业的教材,同时也可供相关技术人员采用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/蔡明招主编. —北京:化学工业出版社,
2009.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-05938-3

I. 分… II. 蔡… III. 分析化学-高等学校-教材
IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 099601 号

责任编辑:宋林青 刘俊之
责任校对:郑捷

文字编辑:刘志茹
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张22 $\frac{3}{4}$ 彩插1 字数612千字 2009年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分析化学是研究物质的组成、结构、形貌和含量的表征理论、方法、技术及相关信息的一门科学。分析化学课程是理工科院校开设的一门重要的基础课程,通过本课程的学习,可使学生了解分析化学学科的基本理论,掌握对物质基本信息(组分、含量及结构等)进行研究的方法和技术。

如何提高分析化学课程的教学质量,使该课程教学在培养良好综合素质人才的系统工程中发挥更大的作用,一直是分析化学教育工作者讨论和研究的课题。华南理工大学和广东工业大学两所理工大学的分析化学教育工作者,在多次的接触、沟通与交流中,形成了一个共识,认为:“化学学科中的四大化学在理工科院校中作为必修的基础课设课,即无机化学、有机化学、分析化学和物理化学,各门课程在人才培养中都有自己的地位和作用。其中的分析化学课程,由于其本身特有的性质,在培养学生注重基础知识,拓宽视野,养成严格、认真和实事求是的科学态度,提高学生观察、分析和判断问题的能力,增强学生接受工作任务的自信心和完成工作任务的计划性,培养具有努力、刻苦、坚忍不拔地进行科学研究的素质等方面具有特殊的作用”。并且同时都感觉到课程教学质量的提高并非个人或某件事情做好就行了,而是涉及各方各面的一个系统工程。于是决定从此系统工程中一个不可缺少的小部件——教材入手,汇聚两校的教学经验和资源合编分析化学教材。

根据分析化学课程的特点与学生掌握知识的认知规律,本教材将内容依次分成四篇,即分析化学基础、化学分析法、仪器分析法和复杂物质分析。

参加本书编写的人员和编写的内容如下(按章序):蔡明招(第1、2、4章)、宋慧宇(第3章)、杭义萍(第5章)、余倩(第6章)、彭兰乔(第7章,附录)、吕玄文(第8、9章)、刘建宇(第10、11、12章)、刘静和王立世(第13章)、黄宝华(第14章)、杭义萍和谢珍茗(第15、16章)。全书由蔡明招教授统稿,蔡明招教授为主编,杭义萍副教授和余倩教授为副主编。

本书的出版得到华南理工大学和广东工业大学相关领导的关心和大力支持。

本教材在编写过程中除保留两校多年积累的教学效果好的内容外,还吸纳了兄弟院校在本课程教材中的精华,在此表示诚挚的谢意!合编本教材的两校同仁,将在使用本教材的过程中更多地交流和进行教学研究,充分发挥教材的特点,共同为提高课程质量而努力。

诚挚欢迎采用本书的各院校同行和读者,就书中的不足之处提出批评和建议,本书编写组的全体成员表示最衷心的感谢!我们将在实践过程中不断完善和提高!

编 者

2009年3月

目 录

第1篇 分析化学基础	1
第1章 分析化学导言	1
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1
1.1.1 分析化学的定义	1
1.1.2 分析化学的任务和作用	2
1.2 分析化学的特点和分类	2
1.2.1 分析化学的特点	2
1.2.2 分析化学的分类	3
1.2.3 定量分析的一般步骤	4
1.3 分析化学的发展趋势	4
1.4 学习分析化学课程的方法	6
思考题	6
第2章 试样的采集、制备与分解	7
2.1 试样的采集	7
2.1.1 固体物料试样的采集	7
2.1.2 液体物料试样的采集	9
2.1.3 气体物料试样的采集	10
2.2 固体物料试样的制备	14
2.2.1 破碎	14
2.2.2 过筛	15
2.2.3 混匀	16
2.2.4 缩分	16
2.3 试样的分解	18
2.3.1 水溶解法	19
2.3.2 酸分解法	19
2.3.3 碱、碳酸盐和氨分解法	23
2.3.4 熔融分解法	23
2.3.5 熔融方法的改进	25
2.3.6 烧结分解法	25
2.3.7 其他分解法	25
思考题	26
第3章 定量分析中的误差及数据处理	27
3.1 误差的基本概念	27
3.1.1 误差	27
3.1.2 偏差	28
3.1.3 标准偏差	29
3.1.4 极差	30
3.1.5 公差	30
3.1.6 准确度与精密度的关系	31
3.2 误差的传递	31
3.2.1 系统误差的传递	32
3.2.2 随机误差的传递	32
3.2.3 极值误差	33
3.3 有效数字的表示与运算规则	33
3.3.1 有效数字	33
3.3.2 数字的修约规则	34
3.3.3 有效数字运算规则	34
3.3.4 分析结果有效数字位数的确定	35
3.4 随机误差的正态分布	35
3.4.1 频数分布	35
3.4.2 正态分布	36
3.4.3 随机误差的区间概率	37
3.5 少量数据的统计处理	38
3.5.1 t 分布曲线	39
3.5.2 平均值的置信区间	40
3.6 数据的评价——显著性检验、异常值的取舍	40
3.6.1 显著性检验	40
3.6.2 异常值的取舍	43
3.7 回归分析	45
3.7.1 一元线性回归方程	45
3.7.2 相关系数	45
3.8 提高分析结果准确度的方法	46
思考题	48
习题	48
第2篇 化学分析法	51
第4章 化学分析法概述	51
4.1 化学分析法概述	51
4.2 滴定分析法概述	51
4.2.1 滴定分析法的定义	51

4.2.2 滴定分析法必须具备的条件	51	6.2.2 EDTA 与金属离子的配合物	86
4.2.3 滴定分析法的分类	52	6.3 EDTA 配位滴定法中的副反应和条件	
4.3 标准溶液与基准物	54	稳定常数	88
4.3.1 标准溶液	54	6.3.1 酸效应与条件稳定常数	88
4.3.2 基准物	54	6.3.2 配位效应及对条件稳定常数的影响	91
4.3.3 标准溶液浓度的标定	55	6.3.3 溶液酸度的控制	93
4.4 化学分析法的计算	55	6.4 金属指示剂	94
4.4.1 化学分析法计算中基本符号的代表意义及相互关系	55	6.4.1 金属指示剂的性质和作用原理	94
4.4.2 化学分析法的计算类型	56	6.4.2 金属指示剂应具备的条件	94
4.4.3 化学分析法计算示例	56	6.4.3 常用的金属指示剂	95
思考题	59	6.5 EDTA 标准溶液的配制和标定	97
习题	59	6.5.1 EDTA 标准溶液的配制	97
第 5 章 酸碱滴定法	61	6.5.2 EDTA 标准溶液的标定	97
5.1 酸碱平衡理论基础	61	6.6 配位滴定的滴定曲线	97
5.1.1 酸碱质子理论	61	6.6.1 配位滴定曲线	98
5.1.2 水溶液中的酸碱平衡	62	6.6.2 影响滴定突跃的因素及准确滴定判断式	100
5.1.3 酸度对弱酸(碱)各型体分布的影响	64	6.7 混合离子的分别滴定	101
5.1.4 酸碱溶液中 H^+ 浓度的计算	65	6.7.1 配位滴定中酸度的控制	101
5.2 酸碱指示剂	68	6.7.2 掩蔽和解蔽	103
5.2.1 变色原理	68	6.7.3 其他配位剂	105
5.2.2 变色范围	69	6.8 配位滴定的方式和应用	105
5.2.3 影响指示剂变色范围的因素	69	6.8.1 直接滴定法	105
5.3 酸碱标准溶液	70	6.8.2 间接滴定法及其应用	106
5.3.1 酸标准溶液的配制及标定	70	6.8.3 返滴定法及其应用	106
5.3.2 碱标准溶液的配制及标定	71	6.8.4 置换滴定法	107
5.4 酸碱滴定法的基本原理	71	思考题	108
5.4.1 强酸(碱)的滴定	71	习题	108
5.4.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	73	第 7 章 氧化还原滴定法	110
5.4.3 多元酸碱的滴定	75	7.1 氧化还原反应平衡	110
5.5 酸碱滴定法的应用	77	7.1.1 电极电位和条件电极电位	110
5.5.1 食醋中总酸度的测定	77	7.1.2 外界条件对电极电位的影响	113
5.5.2 混合碱的分析	77	7.1.3 氧化还原平衡常数	115
5.5.3 铵盐中氮含量的测定	78	7.1.4 化学计量点时反应进行的程度	116
5.5.4 有机化合物中氮的测定——凯氏(Kjeldahl)定氮法	79	7.2 氧化还原反应的速率及其影响因素	117
5.5.5 硼酸的测定	79	7.3 氧化还原滴定指示剂	119
5.5.6 硅酸盐中 SiO_2 的测定	79	7.3.1 氧化还原指示剂	119
5.5.7 酯类的测定	79	7.3.2 自身指示剂	121
5.6 计算示例	80	7.3.3 专属指示剂	121
思考题	81	7.4 氧化还原滴定曲线	121
习题	81	7.4.1 氧化还原滴定曲线的绘制	121
第 6 章 配位滴定法	84	7.4.2 滴定突跃及其影响因素	124
6.1 配位滴定法概述	84	7.5 氧化还原滴定法中的预处理	125
6.2 EDTA 与金属离子生成配合物的稳定性	85	7.5.1 预氧化和预还原	125
6.2.1 EDTA 的性质	85	7.5.2 常用的预氧化剂和预还原剂	125
		7.6 氧化还原滴定法的应用	128
		7.6.1 高锰酸钾法	128

7.6.2 重铬酸钾法	131	影响因素	153
7.6.3 碘法和碘量法	132	9.5.1 溶解度与溶度积	153
7.7 其他氧化还原滴定法	135	9.5.2 影响沉淀溶解度的因素	154
7.8 氧化还原滴定结果的计算	136	9.6 影响沉淀纯度的因素	159
思考题	138	9.6.1 影响沉淀纯度的因素	159
习题	138	9.6.2 获得纯净沉淀的措施	161
第8章 沉淀滴定法	141	9.7 沉淀形成与沉淀条件的选择	161
8.1 沉淀滴定法概述	141	9.7.1 沉淀的类型	161
8.2 银量法滴定终点的确定及滴定条件	141	9.7.2 沉淀的形成过程	162
8.3 银量法的应用	145	9.7.3 沉淀的特性与沉淀条件的选择	163
8.4 其他沉淀滴定法简介	146	9.8 均相沉淀法	163
8.5 沉淀滴定法的计算示例	147	9.9 沉淀的过滤、洗涤、干燥或灼烧	164
思考题	148	9.9.1 过滤	164
习题	149	9.9.2 洗涤	165
第9章 重量分析法	150	9.9.3 干燥或灼烧	165
9.1 重量分析法概述	150	9.10 重量分析法的应用	166
9.2 重量分析法的分类	150	9.11 重量分析法的计算	168
9.2.1 气化法	150	9.11.1 换算因数的计算	168
9.2.2 沉淀重量法	151	9.11.2 沉淀剂用量的计算	169
9.2.3 电质量法	151	9.11.3 称样量的计算	169
9.3 沉淀重量分析法对沉淀形式和称量 形式的要求	151	9.11.4 重量分析结果的计算	169
9.4 沉淀重量法对沉淀剂的要求	152	思考题	170
9.5 沉淀的溶解度、溶度积及对沉淀的		习题	171
第3篇 仪器分析法	173		
第10章 仪器分析法概述	173		
10.1 仪器分析法的分类	173	11.2.2 有机化合物的紫外可见吸收 光谱	184
10.1.1 光学分析法	173	11.2.3 无机化合物的紫外可见吸收 光谱	186
10.1.2 电化学分析法	174	11.2.4 常用术语	187
10.1.3 色谱分析法	174	11.2.5 影响紫外可见吸收光谱的 因素	188
10.1.4 其他方法	174	11.3 紫外可见分光光度计	190
10.2 分析仪器的组成	175	11.3.1 紫外可见分光光度计的基本 部件	190
10.3 仪器分析法与化学分析法的比较	176	11.3.2 紫外可见分光光度计的类型	193
10.4 仪器分析法的发展	177	11.3.3 紫外可见分光光度计的校正	194
10.5 仪器分析的定量方法	177	11.3.4 吸光度的测定	195
10.5.1 标准曲线法	177	11.4 定量分析	195
10.5.2 标准加入法	178	11.4.1 定量依据	195
10.6 分析仪器的性能表征	179	11.4.2 定量方法	197
10.6.1 灵敏度	179	11.4.3 显色反应	198
10.6.2 检测限	179	11.4.4 定量分析条件的选择	198
10.6.3 线性范围	180	11.4.5 其他定量分析方法	201
思考题	181	11.5 其他应用	204
第11章 紫外可见吸收光谱法	182	11.5.1 定性分析	204
11.1 方法概述	182		
11.2 基本原理	183		
11.2.1 紫外可见吸收光谱的产生	183		

11.5.2 有机化合物分子结构的推断	205	12.8.2 仪器	237
11.5.3 配合物组成及稳定常数的测定	206	12.8.3 应用	237
11.5.4 解离常数的测定	206	思考题	238
11.6 分子荧光(磷光)法简介	207	习题	238
11.6.1 分子荧光(磷光)的产生	208	第13章 电位分析法	240
11.6.2 激发光谱和发射光谱	208	13.1 电位分析法概述	240
11.6.3 荧光与分子结构的关系	208	13.1.1 电位分析法定义	240
11.6.4 外部因素对荧光光谱的影响	209	13.1.2 电位分析法中的基本概念	240
11.6.5 荧光(磷光)光谱仪	209	13.1.3 电化学分析法的分类	240
11.6.6 应用	209	13.1.4 电化学分析法的特点	241
11.7 红外吸收光谱法简介	210	13.2 基本原理	241
11.7.1 基本原理	210	13.2.1 化学电池	241
11.7.2 基团频率和特征吸收	211	13.2.2 电极	242
11.7.3 红外光谱仪	212	13.3 离子选择性电极	245
11.7.4 样品制备技术	212	13.3.1 离子选择性电极的原理与结构	245
11.7.5 红外吸收光谱法的应用	212	13.3.2 几种离子选择性电极简介	246
思考题	213	13.3.3 离子选择性电极的特性参数	250
习题	214	13.4 电位分析法	251
第12章 原子吸收光谱法	216	13.4.1 基本原理	251
12.1 方法概述	216	13.4.2 电位分析法的应用	252
12.2 基本原理	217	13.4.3 电位分析法的计算示例	257
12.2.1 基态原子数与激发态原子数的关系	217	13.5 其他电分析方法简介	258
12.2.2 原子吸收光谱的产生	217	13.5.1 电解分析法	259
12.2.3 原子吸收谱线的轮廓	218	13.5.2 伏安和极谱分析法	261
12.2.4 原子吸收光谱法定量基础	219	13.5.3 循环伏安法	263
12.3 原子吸收分光光度计	221	13.5.4 现代电分析化学的发展与应用	264
12.3.1 光源	221	思考题	266
12.3.2 原子化器	222	习题	267
12.3.3 单色器	225	第14章 气相色谱法	268
12.3.4 检测器	225	14.1 概述	268
12.4 干扰及其消除方法	226	14.1.1 色谱分析法的产生与发展	268
12.4.1 物理干扰	226	14.1.2 色谱分析法的特点及应用	269
12.4.2 化学干扰	226	14.1.3 色谱法的分类	270
12.4.3 电离干扰	226	14.1.4 气相色谱分析流程	270
12.4.4 光谱干扰	227	14.2 色谱法术语	271
12.4.5 背景干扰	227	14.2.1 色谱流出曲线图或色谱图	271
12.5 分析方法	229	14.2.2 色谱图有关参数及其色谱基本关系	272
12.5.1 测量条件的优化	229	14.3 色谱基本理论	276
12.5.2 分析方法	229	14.3.1 色谱分离过程	276
12.6 原子吸收光谱法的发展	230	14.3.2 塔板理论	277
12.7 原子发射光谱法简介	230	14.3.3 速率理论	279
12.7.1 基本原理	230	14.3.4 分离度与分离条件的选择	279
12.7.2 原子发射光谱仪	231	14.4 气相色谱定性定量方法	281
12.7.3 应用	234	14.4.1 定性分析	281
12.8 原子荧光光谱法简介	236	14.4.2 定量分析	283
12.8.1 基本原理	236		

14.5 气相色谱法	286	14.6.1 高效液相色谱法的特点	296
14.5.1 气相色谱仪	286	14.6.2 HPLC 的主要类型	297
14.5.2 气相色谱柱及固定相	287	14.6.3 高效液相色谱仪	298
14.5.3 气相色谱检测器	290	思考题	300
14.6 高效液相色谱法简介	296	习题	301

第4篇 复杂物质分析 303

第15章 定量分析中的分离及富集方法	303	思考题	331
15.1 概述	303	习题	331
15.2 定量分析中常用的分离及富集方法	304	第16章 复杂物质分析示例	333
15.2.1 沉淀分离法	304	16.1 水泥熟料的分析	333
15.2.2 溶剂萃取分离法	306	16.1.1 概述	333
15.2.3 离子交换分离法	311	16.1.2 水泥熟料的分析	334
15.2.4 色谱分离法	314	16.2 农药残留的分析	335
15.3 现代分离和富集方法介绍	317	16.2.1 样品前处理技术	335
15.3.1 膜分离技术	317	16.2.2 样品检测技术	335
15.3.2 超声分离	321	16.2.3 试样分析示例	336
15.3.3 固相萃取	323	16.3 废水试样的分析	339
15.3.4 超临界流体萃取	326	16.3.1 金属离子的分析	339
15.3.5 加速溶剂萃取	328	16.3.2 非金属无机污染物的分析	340
15.3.6 微波辅助萃取	330	16.3.3 有机污染物的分析	340
		16.3.4 痕量有机污染物的测定	341

附录 342

附录1 弱酸和弱碱的离解常数	342	配合物的稳定常数 ($\lg K_{MY}$)	349
附录2 常用酸、碱溶液的密度和浓度	343	附录8 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$	349
附录3 几种常用缓冲溶液的配制	344	附录9 标准电极电位	350
附录4 常用的基准物质	344	附录10 条件电极电位	351
附录5 常用指示剂	345	附录11 难溶化合物的溶度积常数	352
附录6 金属配合物的稳定常数	347	附录12 一些化合物的相对分子质量	354
附录7 金属离子与氨羧配位剂形成			

参考文献 356

第 1 篇 分析化学基础

第 1 章 分析化学导言

1.1 分析化学的定义、任务和作用

1.1.1 分析化学的定义

随着时代的变迁、社会的进步、科学的发展,在不同时期人们对分析化学所下的定义有所不同。追溯到 19 世纪,我国近代化学的先驱者和奠基者——徐寿先生(1818~1884 年)对分析化学的精辟论述:“考质求数之学,乃格物之大端,而为化学之极致也。能精熟焉,则凡天下庶物俱能详考其原质,而深求其准数。遂使法有证据,而理得显明。若欲精究其事以造其极,则有三者为要:其一,通晓化学;其二,手法灵便;其三,专心笃好”。所谓考质,即定性分析;所谓求数,即定量分析。定性和定量是物质科学的主体,是化学的最高境界。对物质深究其原来的组分,而又求得其准确的含量,数据翔实,则可以将道理阐述得清楚。若要更好地完成分析化学工作,以至于掌握事物的本质,必须做到以下三点:一是要有厚实的化学基础;二是要有好的技术;三是要有良好的素质。这是徐寿先生在 100 多年前对分析化学的深刻理解和准确定义。而这一时期正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中,经典的近代化学已经完成向现代化学转变。1999 年,高鸿先生就已经指出:“分析化学已经发展成为一门以多学科为基础的综合学科”。由于分析仪器的快速发展,促进了分析化学的测试方法和手段向自动、在线和微量发展。到了 21 世纪,欧洲化学联合会分析化学分会对分析化学的定位是:“分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质信息的一门科学”。G. Mhietje 将分析化学定义为:“分析化学是一门仪器装置和测量的科学 (Analytical chemistry is a science of instrumentation and measurements)”。

从上面所列举的对分析化学的各种定义可看到,不管是哪个年代或是哪位化学家对分析化学的定义,归纳起来其实都是“考质求数之学”,只不过是因为时代不同,科技发展程度有异而融入的内容不同而已!综合上述各种表述,我们认为对分析化学可作如下基本的定义:“分析化学是研究物质的组成、结构、形貌和含量的表征理论、方法、技术和相关信息的一门科学”。上述定义中,首先确认分析化学是一门科学,第二是阐明这门科学是研究物质的,进而道出研究的目的是要弄清楚物质是由什么组成的、又是如何(即各组分的存在形式)组成的;而要全面地研究物质,还要知道组成物质的各个组分在物质中所占的分数,即为量的测定;但要对物质究其性而测其量,则必须要有一定的理论指导,要有相应的方法

和手段（即为各种检测仪器和设备）；又因为事物不可能孤立存在，会与周围事物相关和互相影响，即上面所言的“相关信息”，可以是同学科（其他三门化学）的、相邻学科的，甚至不同领域知识的交叉和相融。但是还应该知道：科学知识形成的过程就是对原有知识或标准突破的过程。因此，对于分析化学这门科学的发展，还需要广大分析化学工作者的努力。

1.1.2 分析化学的任务和作用

从宏观看，化学学科包括四大化学，即无机化学、有机化学、分析化学和物理化学，因此，通常都言曰：分析化学是化学学科的一个分支。四大化学各有其定位、任务和作用。根据上述分析化学的定义可以明确地知道，分析化学的两大任务一是要解决物质由哪些成分和怎样组成，这里包括了定性分析、结构分析、形态分析等；第二个任务则要求出组成物质的各个成分各自含量有多少，即为定量分析。当然，要完成以上两大任务，分析工作者既要研究和发展分析化学自身的理论，又要研究分析化学在化学学科中的发展和作用，更要研究和发展与如生命科学、食品与药物科学、环境科学、材料科学、能源科学、地球与天体科学等现代热点领域的交叉和应用。有一说法曰：“分析化学是在与干扰作斗争中发展的”，此说法虽不甚全面或有欠推敲，但不无道理。众所周知，分析化学面对的是物质，而物质的种类繁多、性质各异，所处环境千变万化，虽自然界或人工合成有至纯的物质，但更多的是组成复杂、状态各异的物质。因此，分析工作者在解决某一分析问题时，不能仅考虑目标对象的情况，而是将更大的精力是放在如何避免或消除共存物的干扰，从而使分析测试工作科学有序顺利地进行，保证按要求获得可信的分析测试结果和相关信息。

分析化学在应用科学领域是“无处不在、无处不有”的。工业界人士常说“分析是工业生产的眼睛”，是把握生产质量的一道关口。很早有人预言：“未来的 21 世纪是光明还是黑暗取决于人类在信息、能源、资源（材料）、环境和健康领域中科学和技术上的进步，而解决这些领域中的关键问题将是分析科学。”这则预言并非要夸大分析化学的存在和作用，而正是“提出问题的可以是化学家，但解决问题则要分析化学家”的真实写照，所言及的更是分析化学在浩瀚的科学海洋中，所要肩负的重任。

人类在改造自然环境和创建社会环境的过程中，为满足自身需求毫无节制地向自然索取资源以及排放污染物，从而产生的诸如资源、能源、人口、粮食和环境等问题；科学界关注的四大理论：天体、地球、生命、人类的起源和演化问题；21 世纪科学领域的热点，诸如可控热核反应、信息高速公路、生命科学方面的人类基因、生物技术征服癌症、心脑血管疾病和艾滋病等、纳米材料与技术、智能材料以及环境问题等，这些问题的解决或发展都与分析化学息息相关。

分析化学在科学技术中的不可替代和不可缺少的地位和作用已成毋庸置疑的事实，分析化学在为科学发展做贡献的同时，自身也得到了全面的发展和提高。

1.2 分析化学的特点和分类

1.2.1 分析化学的特点

① 分析化学是一门综合性的学科，它应用化学、物理学、电子信息学、数学和生物学科的原理、研究方法和实验手段探讨物质的组成、结构以及微区薄层的状态，并对构成物质的各成分给予定量。

② 分析化学的基础理论与实验技能紧密结合。在理论的指导下，严格实验操作技能的规范，强调动手能力的培养与训练，提高分析与解决实际问题的能力。

③ 实践性强。分析化学的研究对象与国民经济建设、国防、环境等紧密结合，在分析和解决实验问题方面有很强的应用性。

④ 在人才良好素质的培养方面有特殊的作用。由于分析化学自身的特点，分析对象的复杂性、测试方法和手段的迅速发展，对分析测试数据的高标准要求等，要求学习者必须获取大量的相关信息，接受严格的训练，掌握相关的规范操作技术，从而锻炼分析问题和解决问题的能力。因此，本门课程的学习将为后续课程的学习打下坚实的基础。

1.2.2 分析化学的分类

根据分析任务、测量原理、分析对象以及试样的量或组分的含量不同，分析化学有以下几种不同的分类。

(1) 按分析任务分类

按分析任务分类，可分为定性分析、定量分析和结构分析。

① 定性分析 研究物质的最基本构建单元，如元素、原子团或化合物的组成的测试方法及手段称为定性分析法，是剖析物质组成的重要方法。

② 定量分析 研究组成物质的基本单元所占物质分数的方法及其相关的理论称为定量分析。

③ 结构分析 研究物质的分子结构或晶体结构的测定方法及其相关理论称为结构分析。

(2) 按分析对象分类

按分析对象分类，可分为无机分析和有机分析。无机分析即无机物质成分或无机物质的分析测定；有机分析即有机物质成分或有机物质的分析测定。

(3) 按测量原理及方法分类

按测量原理可分为化学分析法和仪器分析法两大类，见图 1-1。各种方法将在相关章节中详细讨论。

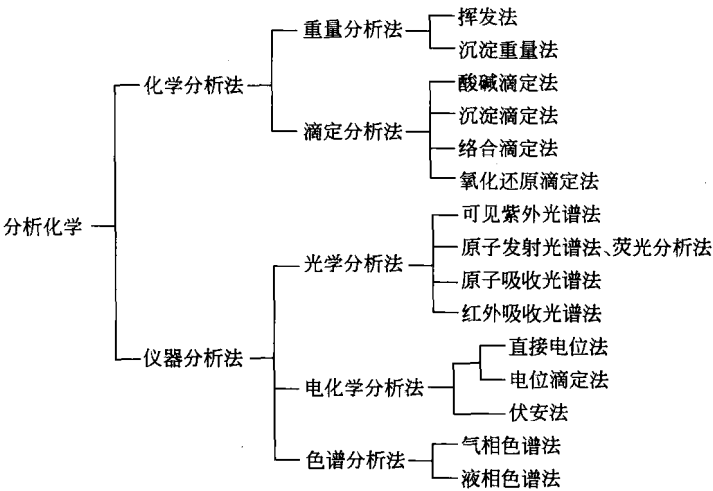


图 1-1 分析化学分类示意

(4) 按试样量的大小或组分含量分类

按所用试样量的大小或组分的含量大小分类有常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析几种，见表 1-1 按试样量的大小或组分含量分类。

(5) 按分析要求分类

① 例行分析 实验室的日常分析工作称为例行分析，也称为常规分析。

② 仲裁分析 当对某一分析结果有争议时，请有资质权威的单位采用标准方法进行分析测定，称为仲裁分析。

表 1-1 按试样量的大小或组分含量分类

分 类	样 品		组分含量/%
	固体/g	液体/mL	
常量分析	0.1~1	10~100	1~100
半微量分析	0.01~0.1	0.1~10	0.01~1
微量分析	0.001~0.01	0.01~1	微量<1
超微量分析	<0.001		<0.01(痕量)

1.2.3 定量分析的一般步骤

定量分析工作一般有以下几个步骤,包括:①试样的采集;②试样的制备;③试样的分解;④中间处理(干扰的分离、预测定等);⑤选择方法;⑥定量分析测定和数据记录;⑦测定结果的计算及数据评价;⑧给出合理的报告书。

由于试样的采集、制备和分解是分析测试工作的最基本程序,而这一程序是否规范、合理和按要求进行,决定了整体工作的成败。同时,作为分析化学人才的培养,以上的工作程序是最基本的要求,因此相关内容将在第2章专门讨论。

按规范要求采集到有代表性的物料后,在正式进行分析测试前,必须根据分析测试的任务和要求,采取合适的方法,将物料处理成适于分析测试的试样(也常称为样品),有了试样,就可以按上面“定量分析的一般步骤”做下去了。至于是否将试样分解处理成试样溶液(试液),决定于采用什么分析方法。例如,采用一般的化学分析法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法等时必须将样品制备成试液后再进行测定。而采用经典的发射光谱法(摄谱法)、现代的X射线荧光光谱法等则可直接用样品(要按方法要求处理样品)测定,不必破坏样品。

定量分析工作步骤中的中间处理(干扰的分离、预测定等)也是整体工作中十分重要的一环。众所周知,实际样品是很复杂的,当对某个组分进行测定时,其他共存的组分可能干扰测定。分析测试工作中的干扰,可通过预测定所得的信息,采取合适的措施加以处理和解决。而这部分的内容将在第15章定量分析中的分离及富集方法和第16章复杂物质分析中讨论。

现行的分析方法和测试仪器很多,应根据分析任务、对测定数据的要求和被测组分性质选择测定的方法和仪器。当有多种方法和仪器可选择时,则在满足分析测试要求的前提下,选择较为简便、易行、经济的测试方法和仪器。

在前面几个步骤都按要求完成后,即可进入定量分析测定。根据选定的方法、使用配套的仪器进行规范的测定时,必须特别重视测定的原始记录,它是真实记录和发现问题的第一手材料,也是对学习者的最基本的训练之一。而实验结果报告是试样有关信息的具体表示,必须按规范要求,对实验数据进行处理与评价后,按一定的格式出具。

1.3 分析化学的发展趋势

关于分析化学的发展已有多种精彩的论述,例如,梁文平、庄乾坤主编,国家自然科学基金委员会化学科学部组编,科学出版社出版的《分析化学的明天——学科发展前沿与挑战》;汪尔康院士主编、很多位院士和专家参加执笔的《21世纪的分析化学》已对21世纪分析化学的发展做了很全面、很好的展望。分析化学的发展历程,展示了她从一个被喻为仅是一门“技艺”或被贬为“科学仆妇”转而成为一个学科——化学学科不可或缺的组成部

分,更显示了她强大的生命力。陈洪渊院士在《原始创新是 21 世纪分析化学面临的最根本挑战》一文中说:“回顾分析化学的发展可以看出,每当一种新原理的应用或一种新方法的引入,诸如新的化学反应、化学平衡、界面现象、胶囊介质、固定化方法、吸附与脱附、萃取与反萃取、免疫反应、色谱、电化学、光谱、传感器与传感技术、联用技术、化学计量学、过程控制、图像检测、成像技术、软件平台、自动化技术、纳米科技、生化技术、PCR(聚合酶链式反应)、激光和等离子体等,都导致了新方法的出现,在为科学技术、国民经济和社会发展做出了贡献的同时也促进了分析化学学科自身的迅速发展。”陈洪渊院士所指出的是几代分析工作者所见证的事实,而从中更启示了分析化学的大综合性,所以,分析化学的发展不是孤立的。

因此,分析化学的自身发展(即纵向的)应接受挑战、着力原始创新,在分析工作者的艰苦努力和国家的大力支持下,开创新的局面。今天看分析化学的发展,已不能仅从“从化学分析向仪器分析转移”、“减少化学分析内容,增加仪器分析内容”去论述了。前述汪尔康院士主编的《21 世纪的分析化学》一书中,也指出:分析化学的发展是向高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(在复杂体系)、快速、自动、简便、经济、分析仪器自动化、数字化和计算机化并向智能化和信息化纵深发展。分析化学发展的另一热点,是分离与检测方法的联用。例如,气相、液相或超临界液相色谱和光谱技术(质谱、核磁共振、傅里叶变换红外光谱或原子光谱等)相结合,使分析测试工作在获取物质更多更广的信息方面得以实现。

从分析化学的大综合性出发,分析化学在环境分析中,如大气污染分析、水污染分析、室内污染分析;在生命科学中,如 DNA 测序、细胞分析、蛋白质分析;在食品分析中,如质量控制、添加剂、违禁药物分析;在临床分析中,如诊断、药物药理研究;在体育运动分析中,如兴奋剂检测、滥用药物;在药物分析中,如发现新药、药物安全、药效、药残分析;在化妆品安全分析中,如质量、毒副作用分析;在材料分析中,如质量、性能与结构分析;在过程分析中,如生产自动化、中间分析;在法庭分析中,如刑侦、证据等方面发挥着不可替代的重要作用。与此同时,分析化学在理论、方法与技术创新方面将得到极大的发展和提高。分析化学的主要发展趋势见图 1-2。

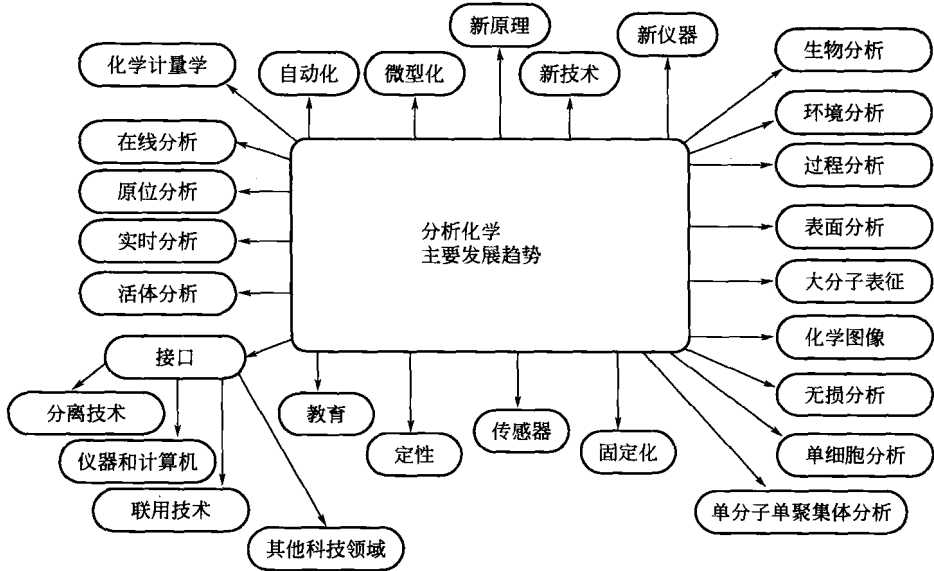


图 1-2 分析化学的主要发展趋势

1.4 学习分析化学课程的方法

《分析化学》课程是高等院校设置的一门重要基础课程，它是一门基础，更确切地说是专业技术基础课。从提高本课程教学质量和学生的素质培养两方面而言，教师的教和学生的学同样重要，双方应各尽其责、相辅相成。综观各高校对本课程的安排，大多在二年级开始，这时的学生刚经历了第一年的大学基本教育，但未接触到专业和生产实践。如何根据该阶段学生的具体情况和分析化学课程的特点，帮助同学们尽快进入“角色”，师生一起高质量完成教与学的任务，这里给学习本课程的同学提几点建议。

① 通过本章的学习和查看其他文献资料，广泛了解分析化学的性质、任务和作用。充分体会和认识分析化学在如工业、农业、国防、科研、食品安全、环境保护、产品质量、社会安全领域中的应用，培养对本课程知识的高度兴趣和学习的自觉性。

② 努力掌握分析化学的基本知识、基本理论、基本化学计算和基本实验技能；充分结合和运用已学知识，用比较学习法尽快掌握分析化学课程的特点。

③ 掌握反应物与反应物或反应物与生成物之间量的关系，了解分析化学计算题的要求，掌握计算技巧，正确解决计算题的运算问题。

④ 积极参与实践，充分发掘自身潜能，培养应变能力和创新意识，有意识积累工作经验。

⑤ 在学习中必须与前置课程紧密联系；理论与实践结合；掌握分析测试的基本原理与技能；接受严格的规范训练；培养严谨、认真、实事求是的科学态度和进行科研工作的良好素质。

思考题

1. 分析化学的定义是什么？
2. 简述分析化学的任务和作用。
3. 分析化学有几种分类方法？它们是怎样分类的？
4. 什么是常量分析？什么是微量分析？什么是超微量分析？
5. 分析化学的特点是什么？
6. 简述分析测试工作的步骤。
7. 写一篇约 2000~4000 字的读书报告，谈谈你对分析化学的认识。

第2章 试样的采集、制备与分解

试样的采集、制备与分解是分析测试工作诸多步骤中的重要一环，作为先行的步骤更是分析测试工作成败和数据是否可靠的先决条件，故本章专门加以讨论。本章将讨论固体、液体和气体物料的采集，同时考虑到液体和气体试样的制备比较简单，而固体试样的制备更具代表性，因此对固体试样的制备将详细加以讨论。

分析测试工作面对的物料，例如工业生产的原料，往往是大批量的，通常有几十吨、几百吨，甚至成千上万吨。如何在如此大量的物料中采集有代表性的、仅为几十克或几百克的试样物料送到化验室，再经处理制备成试样，供分析测试之用，是分析测试工作的首要问题。如果试样物料采集不合理，所采集的试样物料没有代表性或代表性不充分，那么，随后的分析程序无论多么认真、细致，测试的方法、手段无论多么先进也是徒劳的。因此，作为分析测试工作的第一道程序——采样的重要性不言而喻。下面介绍采样中几个常用的名词术语。

① 物料 这里指分析对象，可以是固态、液态或气态的物质，其量可能几十克至成千上万吨。

② 试样物料 指按试样采集的要求与规范采集到的、具有代表性的、用于制备试样的物料。

③ 试样 将采集的试样物料，经过规定的操作过程处理后，经称取一定质量即可直接用于分析测定用的物质。

④ 子样 在采样点上采集一定量（质量或体积）的物料，称为子样。

⑤ 子样数目 在一个采集对象中应布采集试样物料点的个数，称为子样数目。每个采集点应采集量的多少，是根据物料的颗粒大小、均匀程度、杂质含量的高低、物料的总量等多个因素来决定。一般情况下，物料的量越大、杂质越多、分布越不均匀，则子样的数目和每个子样的采集量也相应增加，以保证采集试样物料的代表性。

⑥ 原始平均试样物料 合并所采集子样得到的物料，即为原始平均试样物料。

⑦ 分析化验单位 指的是应采集一个原始平均试样物料的总量。

物料的状态一般有三种：固态、液态和气态。物料状态不同，采集的具体方法也各异。在国家标准或部门标准中，对不同分析对象物料的采集和样品的制备等都有明确的规定和具体的操作方法，可按相关的标准要求进行。

2.1 试样的采集

2.1.1 固体物料试样的采集

固态物料的自身状态有各种不同的情况，如粉末或颗粒状的工业产品，一般都比较均匀，故采样操作比较简单。若以上物料包装在大袋子中，则可用图 2-1 所示的回转式采样管（长度约 750mm、外径约为 18mm）沿对角线插入物料袋中，旋转 180°抽出，所得物料即为一个子样量。但有些固态物料，如冶炼厂、水泥厂、化肥厂的原料矿石，其颗粒大小不甚均

匀, 有的还相差很大。对不均匀的物料, 可参照下面的经验公式计算试样物料的采样量:

$$Q = Kd^a \quad (2-1)$$

式中 Q ——采集试样物料的最低量, kg;

d ——物料中最大颗粒的直径, mm;

K 、 a ——经验常数, 一般 $K = 0.02 \sim 1$, $a = 1.8 \sim 2.5$ 。

地质部门一般规定 $a = 2$ 。例如, 物料中最大颗粒的直径为 20mm, 则 $K = 0.06$, 最低采样量为

$$Q = 0.06 \times 20^2 = 24(\text{kg})$$

可见, 若物料的颗粒愈大, 则最低采样量也愈多。

另外, 物料所处的环境也不尽相同, 有的可能在输送皮带上、运输机械中、火车或斗车里、物料堆等, 应根据物料的具体情况, 采取相应的采集方式和方法。

(1) 物料流中采样

随运送工具运转中的物料, 称为物料流。在确定子样数目后, 应根据物料流的大小以及物料的有关性质, 按有关规定合理布点采样。物料流中的人工采样, 一般使用 300mm 长、250mm 宽的舌形铲, 能一次 (即操作一次) 在一个采样点采取规定量的物料。采样前, 应分别在物料的左、中、右位置布点, 然后取样。如果在运转着的皮带上取样, 则应将采样铲紧贴着皮带, 而不能抬高铲子仅取物料流表面的物料。

(2) 运输工具中采样

在运煤火车车厢中采集试样物料, 是最常见的在运输工具中采集试样物料的例子。根据容积不同, 可选择如图 2-2~图 2-4 等方法在车厢对角线上布点采样。

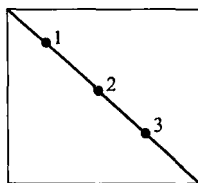


图 2-2 车厢中 3 点采样法
(30t 以下)

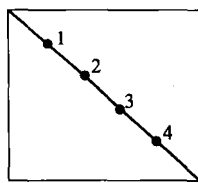


图 2-3 车厢中 4 点采样法
(40~50t)

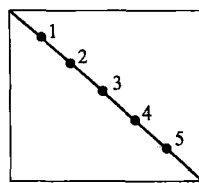


图 2-4 车厢中 5 点采样法
(50t 以上)

对于矿石等块状不均匀试样物料的采集, 一般与煤的采集相似。但应注意的是, 当发现正好在布点处有大于 150mm 的块状物料, 而且其质量分数超过总量的 5%, 则应将这些大块的物料进行粉碎, 然后用四分法缩分, 取其中约 5kg 物料并入子样内。

若运输工具为汽车、畜力车或人力车, 由于其容积相对较小, 此时可将子样的总数平均分配到 1 或 2 个分析化验单位中, 再根据运输量的大小决定间隔多少车采 1 个子样。

(3) 物料堆中采集

这种情况最为常见, 物料通常堆成物料堆, 例如煤, 一个煤堆可能有成千上万吨的煤, 图 2-5 是一个九千多吨的煤堆。要想在这么庞大的物料堆中采集有代表性的物料, 首先要布点, 即应根据物料堆的大小、物料的均匀程度等, 核算应该采集的子样数目及采集量, 然后根据有关标准进行布点采样。图 2-5 是对某一 9000t 煤物料堆进行试样物料采集的示例。

① 布点 在物料堆中布点时, 应先将表层 0.1m 的部分用铲子除去。然后以地面为起点, 在每间隔 0.5m 划一横线, 再每间隔 1~2m 向地面划竖线, 横线与竖线相交点即为采样点, 如图 2-5 固体物料堆采样布点所示。



图 2-1 双套回转式采样管