



普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

主 编
副主编

张雪梅
戚邦华

汪徐春
李子荣



科学出版社

014013167

065-43
42

普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

主 编 张雪梅 汪徐春
副主编 戚邦华 李子荣



科学出版社

北 京

065-43
42



北航

C1700443

781810410

内 容 简 介

本书是为适应我国应用型技术大学建设,结合多年教学经验编写而成的。全书共 11 章,包括绪论、定量分析的误差及数据处理、滴定分析法概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量法和沉淀滴定法、吸光度法、电位分析法、分析化学中的分离和富集方法以及其他仪器分析方法简介。各章末尾附有思考题和习题。

本书可作为应用型高等学校化工、材料、医药、畜牧、食品、生命、环境、农业等专业的本科生教材及考研参考书,也可供相关专业的教师、分析测试工作者和自学者参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/张雪梅,汪徐春主编. —北京:科学出版社,2014. 1

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-039480-4

I. ①分… II. ①张… ②汪… 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(2013)第 313860 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:张凤琴

责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

安泰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 1 月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:370 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是根据应用技术大学(学院)联盟系列课程教学基本要求和教学大纲,结合编者多年的教学实践,并借鉴国内外分析化学教材的优点编写而成的。本书注重理论联系实际,体现素质教育,提高教学质量,精选应用实例,讲清基本原理,使学生理解分析条件,掌握分析方法,培养实践应用能力,满足应用型高等学校分析化学教学的需要。

本书为适应教学改革的需要,精选内容,压缩篇幅,理论和实践紧密结合,在保持学科系统性的基础上,力求深度和广度相适宜。着重介绍化学分析方法,根据需要选择性地介绍分析化学中常用的分离和富集方法以及常用的几种仪器分析方法和仪器介绍。不同的学校和专业可根据自己的需要和课时自行调整删减。

本书由安徽科技学院张雪梅、汪徐春担任主编,各章编写分工如下:毛杰(第1章)、程年寿(第2章)、杨久峰(第3章)、李子荣(第4章)、曲波(第5章)、汪徐春(第6章)、朱金坤和王军锋(第7章)、张雪梅(第8章)、戚邦华(第9章)、黎少君和王海侠(第10章)、唐婧(第11章)。

在本书编写过程中,得到了学校教务处领导、理学院领导和许多教师的关心、支持与帮助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,本书难免存在不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2013年9月

目 录

前言	
第 1 章 绪论	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	1
1.2 分析方法的分类	2
1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析	2
1.2.2 无机分析和有机分析	2
1.2.3 化学分析和仪器分析	2
1.2.4 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析	3
1.3 分析过程及分析结果的表示	3
1.4 分析化学的发展简史与发展趋势	5
第 2 章 定量分析的误差及数据处理	6
2.1 误差的种类和来源	6
2.1.1 系统误差	6
2.1.2 随机误差	7
2.1.3 过失	8
2.2 准确度和精密度	8
2.2.1 准确度与误差	8
2.2.2 精密度与偏差	8
2.2.3 准确度与精密度的关系	10
2.3 提高分析结果准确度的方法	11
2.3.1 选择合适的分析方法	11
2.3.2 减小测量误差	11
2.3.3 减小随机误差	11
2.3.4 检验并消除系统误差	12
2.4 分析数据的统计处理	12
2.4.1 有限数据的分布及置信区间	12
2.4.2 显著性检验	14
2.4.3 可疑值的取舍	16
2.5 有效数字的运算规则	17
2.5.1 有效数字	17
2.5.2 有效数字修约规则	18
2.5.3 有效数字运算规则	19
思考题	20

习题	20
第3章 滴定分析法概论	22
3.1 滴定分析法的分类和对化学反应的要求	22
3.1.1 滴定分析法的分类	22
3.1.2 滴定分析法对化学反应的要求	22
3.2 滴定方式	23
3.2.1 直接滴定法	23
3.2.2 返滴定法	23
3.2.3 置换滴定法	23
3.2.4 间接滴定法	23
3.3 基准物质和标准溶液	24
3.3.1 基准物质	24
3.3.2 标准溶液的配制	24
3.3.3 标准溶液浓度的表示方法	25
3.4 滴定分析的计算	26
3.4.1 滴定分析计算的依据和基本公式	26
3.4.2 滴定分析计算示例	26
思考题	28
习题	28
第4章 酸碱滴定法	30
4.1 水溶液中酸碱平衡	30
4.1.1 酸碱质子理论	30
4.1.2 酸碱反应	30
4.1.3 共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 之间的关系	31
4.2 酸度对酸碱存在型体的影响	31
4.3 质子条件及弱酸(碱)水溶液酸度的计算	33
4.3.1 质子条件	33
4.3.2 弱酸(碱)水溶液中酸度的计算	34
4.4 酸碱指示剂	38
4.4.1 酸碱指示剂的原理	38
4.4.2 酸碱指示剂的变色范围	39
4.4.3 混合指示剂	40
4.5 酸碱滴定法基本原理	41
4.5.1 强酸(碱)的滴定	41
4.5.2 一元弱酸(碱)的滴定	44
4.5.3 多元弱酸(碱)的滴定	46
4.6 酸碱滴定法的应用	48
4.6.1 酸碱标准溶液的配制	48
4.6.2 酸碱滴定法的应用实例	49
思考题	51

习题	52
第 5 章 配位滴定法	53
5.1 乙二胺四乙酸及其配合物	54
5.2 配位平衡	55
5.2.1 配合物的稳定常数	55
5.2.2 累积稳定常数	56
5.3 影响配位平衡的主要因素	56
5.3.1 EDTA 的酸效应及酸效应系数	56
5.3.2 配位效应及配位效应系数	58
5.3.3 条件稳定常数	58
5.4 金属指示剂	59
5.4.1 金属指示剂的变色原理	59
5.4.2 指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象	60
5.4.3 常用的金属指示剂	60
5.5 配位滴定的基本原理	62
5.5.1 配位滴定曲线	62
5.5.2 影响配位滴定突跃的主要因素	64
5.5.3 准确滴定的条件	65
5.6 提高配位滴定选择性的方法	66
5.6.1 控制溶液酸度	66
5.6.2 利用掩蔽剂提高选择性	67
5.6.3 解蔽作用	68
5.7 配位滴定的应用	69
5.7.1 配位滴定方式	69
5.7.2 EDTA 标准溶液的配制和标定	70
5.7.3 水的硬度的测定	71
思考题	71
习题	71
第 6 章 氧化还原滴定法	73
6.1 氧化还原平衡	73
6.1.1 条件电位	73
6.1.2 氧化还原反应的方向	76
6.1.3 氧化还原反应进行的程度	77
6.1.4 影响氧化还原反应速率的因素	78
6.2 氧化还原滴定	79
6.2.1 氧化还原滴定曲线	79
6.2.2 影响氧化还原滴定突跃的因素	82
6.2.3 氧化还原滴定法的计算	83
6.3 氧化还原滴定中的指示剂	85
6.3.1 自身指示剂	85

6.3.2 专属指示剂	85
6.3.3 氧化还原反应指示剂	85
6.4 常用的氧化还原滴定法	87
6.4.1 高锰酸钾法及应用示例	87
6.4.2 重铬酸钾法及应用示例	90
6.4.3 碘量法及应用示例	91
6.4.4 其他氧化还原滴定法	96
6.5 氧化还原滴定法中样品的预处理	96
思考题	97
习题	97
第7章 重量法和沉淀滴定法	99
7.1 重量法概述	99
7.1.1 重量法分类	99
7.1.2 重量法对沉淀形式和称量形式的要求	100
7.2 沉淀的溶解度及其影响因素	101
7.2.1 沉淀的溶解度	101
7.2.2 影响沉淀溶解度的因素	102
7.3 沉淀的类型及沉淀的形成过程	104
7.3.1 沉淀的类型	105
7.3.2 沉淀的形成过程	105
7.4 影响沉淀纯度的因素	107
7.4.1 共沉淀现象	107
7.4.2 后沉淀现象	108
7.5 提高沉淀纯度的措施	109
7.6 沉淀条件的选择	109
7.6.1 晶形沉淀的沉淀条件	109
7.6.2 无定形沉淀的沉淀条件	110
7.6.3 均匀沉淀法	110
7.7 沉淀滴定法	110
7.7.1 莫尔法——铬酸钾作指示剂法	111
7.7.2 福尔哈德法——铁铵矾作指示剂	113
7.7.3 法扬斯法——吸附指示剂法	114
思考题	115
习题	116
第8章 吸光光度法	117
8.1 吸光光度法的基本原理	117
8.1.1 光的基本性质	117
8.1.2 物质对光的选择性吸收	117
8.2 光的吸收基本定律	120
8.2.1 朗伯-比尔定律	120

8.2.2 影响偏离朗伯-比尔定律的因素	121
8.3 吸光光度分析法及仪器	122
8.3.1 各种方法的简介与对比	122
8.3.2 分光光度法的测定方法	123
8.3.3 分光光度计简介	124
8.4 显色反应与反应条件的选择	126
8.4.1 对显色反应的要求	126
8.4.2 显色反应的条件	126
8.4.3 共存离子干扰的消除	127
8.5 仪器测量误差及测定条件的选择	127
8.5.1 测量误差	127
8.5.2 测量条件的选择	128
8.6 吸光光度法的应用	128
8.6.1 示差分光光度法	128
8.6.2 多组分分析	129
8.6.3 双波长分光光度法	130
8.6.4 吸光光度法在农业方面的应用	131
思考题	132
习题	132
第9章 电位分析法	134
9.1 电位分析法概述	134
9.2 电位分析法基本原理	135
9.2.1 参比电极	135
9.2.2 指示电极	136
9.3 离子选择性电极	137
9.3.1 离子选择性电极的构造及分类	138
9.3.2 离子选择性电极的响应机理	140
9.3.3 离子选择性电极的性能	143
9.4 直接电位法	144
9.4.1 测定原理	144
9.4.2 测定方法	145
9.4.3 直接电位法的应用	146
9.5 电位滴定法	146
9.5.1 基本原理	146
9.5.2 电位滴定法常用仪器装置	146
9.5.3 滴定终点的确定	147
9.5.4 电位滴定法的应用	148
思考题	149
习题	150

第 10 章 分析化学中的分离和富集方法	151
10.1 概述	151
10.1.1 回收率	151
10.1.2 分离因子	151
10.2 沉淀分离法	152
10.2.1 常量组分的沉淀分离	152
10.2.2 痕量组分的共沉淀分离和富集	155
10.3 蒸馏分离法	155
10.4 液-液萃取分离法	156
10.4.1 萃取分离的基本原理	156
10.4.2 重要的萃取体系	157
10.4.3 萃取条件的选择	158
10.4.4 萃取技术	159
10.5 离子交换分离法	160
10.5.1 离子交换剂的种类和性质	160
10.5.2 离子交换树脂的亲合力	162
10.5.3 离子交换分离操作	162
10.5.4 离子交换分离法的应用	164
10.6 色谱分离法	164
10.6.1 纸色谱分离法	165
10.6.2 薄层色谱分离法	165
10.6.3 反相分配色谱分离法	166
10.7 几种新的仪器分离和富集方法简介	167
10.7.1 气浮分离法	167
10.7.2 固相微萃取分离法	167
10.7.3 超临界流体萃取分离法	167
10.7.4 液膜萃取分离法	167
10.7.5 毛细管电泳分离法	168
10.7.6 膜分离法	168
10.7.7 电化学分离法	168
10.7.8 微波萃取分离法	168
思考题	168
习题	169
第 11 章 其他仪器分析方法简介	170
11.1 原子吸收光谱法	170
11.1.1 概述	170
11.1.2 基本原理	171
11.1.3 原子吸收光谱仪	171
11.1.4 原子吸收光谱法的应用	173
11.2 原子发射光谱法	174

11.2.1 概述	174
11.2.2 基本原理	175
11.2.3 原子发射光谱法的仪器	175
11.2.4 原子发射光谱法的应用	177
11.3 红外光谱法	177
11.3.1 概述	177
11.3.2 基本原理	178
11.3.3 主要仪器部件	179
11.3.4 红外光谱法的应用	180
11.4 色谱分析法	181
11.4.1 概述	181
11.4.2 基本原理	181
11.4.3 气相色谱法	183
11.4.4 高效液相色谱法	186
11.5 高效毛细管电泳分析法	188
11.5.1 概述	188
11.5.2 基本原理	189
11.5.3 毛细管电泳仪	191
11.5.4 毛细管电泳的分离模式	191
11.5.5 毛细管电泳的应用	193
思考题	194
习题	194
参考文献	195
附录	196
附录 1 常用浓酸的密度和浓度	196
附录 2 常用基准物质的干燥条件和应用	196
附录 3 常用弱酸、弱碱在水中的解离常数(25 °C, $I=0$)	197
附录 4 配合物的稳定常数(18~25 °C)	199
附录 5 氨羧配位剂类配合物的稳定常数(18~25 °C, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	204
附录 6 标准电极电势(18~25 °C)	205
附录 7 部分氧化还原电对的条件电位	208
附录 8 微溶化合物的溶度积(18~25 °C, $I=0$)	209
附录 9 化合物的摩尔质量	211
附录 10 相对原子质量	214
附录 11 几种常用缓冲溶液的配制	215
附录 12 符号与缩写	215

第 1 章 绪 论

基本要求

- 理解分析化学的任务和作用。
- 掌握分析方法的分类及分类依据。
- 了解分析化学的发展与展望。
- 熟悉定量分析的一般过程。

1.1 分析化学的定义、任务和作用

1.1.1 分析化学的定义

分析化学是化学学科的一个重要分支,是人们获得物质化学组成和结构信息的学科,即表征与测量的学科。国家自然科学基金委员会发布的分析化学学科发展战略调研报告中称“分析化学是人们获得物质组成和结构信息的科学”。欧洲化学协会联合会给出“分析化学是一个发展和应用各种方法、仪器和策略以获得物质在特定时间和空间有关组成和性质信息的科学分支”的定义。其实分析化学是测量物质的组成和结构的学科,也是研究分析方法的学科,这是它的内涵所在。

1.1.2 分析化学的任务和作用

20 世纪 50~60 年代的教科书中按任务不同将分析化学分为定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)两部分。20 世纪 90 年代以后,将结构分析(structure analysis)归入了分析化学。定性分析的任务是鉴定物质的化学组分;定量分析的任务是测定物质各组分的相对含量;结构分析的任务则是研究物质内部的分子结构或晶体结构。在对物质进行分析时,通常先进行定性分析确定其组成,然后再进行定量分析。

分析化学是人们认识自然、改造自然的工具。在工业生产上从原料的选择,中间产品、成品的检测,新产品的开发,以及生产过程中“三废”(废水、废气、废渣)的处理和综合利用都需要分析化学。在农业生产方面,从土壤成分、肥料、农药的分析至农作物生长过程的研究也都离不开分析化学。分析化学是打击犯罪、保卫国家安全的特殊武器:在国防和公安方面,从武器装备的生产和研制应用至刑事案件的侦破也都需要分析化学的密切配合。分析化学为新药研究和应用提供强有力的支撑:新药跟踪等与分析化学息息相关。分析化学是医疗卫生、人民健康的技术保障:肿瘤标记物的发现及临床应用、人体生化指标的检验、食品中有害物及添加剂的检测等都离不开分析化学。

1.2 分析方法的分类

分析化学是由很多分析方法构成的,而分析方法是根据被测物质在某种变化或某种条件下所表现的性质建立的实验方法。分析方法根据分析任务的不同,可分为定性分析、定量分析和结构分析;根据分析对象的不同,可分为无机分析和有机分析;根据分析原理的不同,又分为化学分析和仪器分析;根据分析试样的用量,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量(超微量)分析;还可根据分析结果使用的目的不同,分为常规分析、快速分析和仲裁分析。

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、基团或化合物组成;定量分析的任务是测定试样中某组分的含量;结构分析的任务是鉴定物质的分子结构或晶体结构。

1.2.2 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,主要是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成,以及各组分的相对含量;有机分析的对象是有机物,主要测定有机物的碳、氢、氧、氮、硫等元素的组成及含量,更重要的是进行官能团分析及结构分析。

1.2.3 化学分析和仪器分析

1. 化学分析

化学分析(chemical analysis)是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析是分析化学的基础,又称为经典分析法。当已知试样与未知试样发生化学反应时,根据化学反应的现象和特征鉴定物质的化学组成的方法称为化学定性分析;根据化学反应中试样和试剂的用量,测定物质组成中各组分的相对含量的方法称为化学定量分析。化学定量分析是分析化学学习的主要内容。

化学定量分析又分为:

(1) 滴定分析法(titrimetry)。滴定分析法又称为容量分析法,即根据滴定所消耗标准溶液的浓度和体积以及被测物质与标准溶液所进行的化学反应的计量关系求出被测物质的含量。由于反应类型不同,又可将其分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法等。滴定分析法具有仪器简单、操作简便、分析速度快、准确度高、相对误差较小等特点,故被工农业生产和科学研究广泛应用。

(2) 重量分析法(gravimetry)。重量分析法是将待测组分转化为一种组成固定的沉淀形式,经过纯化、干燥、灼烧或吸收剂的吸收等处理后,精确称量以求出被测组分的含量。重量分析法所用的仪器设备简单,不需要标准试样进行比较,并且有较高的准确度,其相对误差一般小于0.1%,常作为国家或行业颁布的标准分析方法。但此方法操作繁琐,分析速度较慢。

2. 仪器分析

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法,这类分析法都需要使用较特殊的仪器,所以称为仪器分析(instrumental analysis),根据分析原理和使用仪器的不同,可将其分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他仪器分析法等。

(1) 光学分析法(spectroscopic methods of analysis)。光学分析法是利用物质的光学性质所建立的一类分析方法,主要包括可见和紫外吸光光度法、红外吸收光谱分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、火焰光度法、荧光分析法等。

(2) 电化学分析法(electrochemical methods of analysis)。电化学分析法是利用物质的电学及电化学性质所建立的一类分析方法,主要包括电位分析法、电导分析法、极谱分析法、库仑分析法、伏安分析法等。

(3) 色谱分析法(chromatographic methods)。色谱分析法是利用组分随流动相经固定相时由于作用力差异导致移动速度不同而分离的分析方法,主要包括薄层色谱法、经典柱色谱法、气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法、毛细管电色谱法与多维色谱法等。

(4) 其他仪器分析法。除上述三大类型外,仪器分析法还包括质谱分析法、核磁共振波谱分析法、电子探针和离子探针微区分析法、放射分析法、差热分析法、光声光谱分析法以及各种联用技术分析法等。

由此可见:分析方法很多,每种分析方法各有其特点,也各有一定的局限性,通常要根据待测组分的性质、组成、含量和对分析结果准确度的要求等来选择最适宜的分析方法进行测定。

1.2.4 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样的用量和待测组分的含量不同,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析,分类如下:

分析方法	试样质量	试样体积/mL	试样含量/%
常量分析	>0.1 g	>10	>1
半微量分析	0.01~0.1 g	1~10	
微量分析	0.1~10 mg	0.01~1	0.01~1
超微量分析	<0.1 mg	<0.01	<0.01

1.3 分析过程及分析结果的表示

定量分析的任务是确定样品中有关组分的含量。完成一项定量分析任务通常包括以下步骤:

1. 取样

所谓样品(试样)是指在分析工作中用来进行分析的物质体系,从整体中取出可代表全体组成的一小部分的过程就是取样(sampling)。样品可以是固体、液体或气体。分析化学对试样的基本要求是其在组成和含量上具有一定的代表性,为此工农业生产中常采用“四分法”的缩分方法来取样。否则即使测定结果再准确也毫无意义,甚至可能导致错误的结论。实际工作中分析对象可能均匀也可能不均匀,不同试样的采样方法由具体条件而定。合理的取样是分析结果是否准确可靠的基础。

2. 预处理

预处理(pretreatment)包括试样的分解和预分离富集。

由于试样的性质不同,试样的分解方法也有所不同。一般有湿法分解法和熔融分解法两种,将试样分解后制成溶液,然后进行测定。正确的分解方法应使试样分解完全,分解过程中待测组分不应损失,应尽量避免引入干扰组分。操作时可根据试样的性质和分析的要求选用适当的分解方法。

在定量分析中,当试样组成比较简单时,将它处理成溶液后便可直接进行测定。但在实际工作中常遇到组分比较复杂的试样使得测定时各组分之间往往发生相互干扰,这不仅影响分析结果的准确性,有时甚至无法进行测定,因此必须选择适当的方法消除干扰。控制分析条件或采用适当的掩蔽剂是消除干扰的简单而有效的方法,但并非任何干扰都能消除。许多情况下需要选用适当的分离方法使待测组分与其他干扰组分分离。

有时试样中待测组分含量极微,而测定方法的灵敏度不够,这时必须先将待测组分进行富集,然后进行测定。例如,汞及其化合物属剧毒物质,我国饮用水标准规定 Hg^{2+} 的含量不能超过 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这样低的含量常因低于测定方法的检测限而难以测定,因此需通过适当的方法分离富集后才能进行测定。富集过程往往也就是分离过程。

在分析化学中常用的分离(separation)和富集(concentration)方法有沉淀分离、液-液萃取分离、离子交换分离、色谱分离、蒸馏和挥发分离、超滤、浮选吸附等。

选用分离方法需要有一定的经验性和灵活性,要在扎实的专业知识基础上学会积累实践分离技术和经验。分离时通常需要考虑。①测定的目的是定性还是定量,是组分分析还是结构分析,是全分析还是主成分分析;②样品的数量、来源难易及某些组分的大致含量,大批样品中痕量成分的分离,首先要进行萃取、吸附等富集处理,再进行分离;③分离后得到产品的数量、纯度是否满足测定要求;④分离对象和性质,是亲水还是疏水,是离子型还是非离子型,挥发性和热稳定性如何,对亲水的和极性大的离子型化合物,一般可选择萃取分离、离子交换、电泳以及薄层色谱等;对于复杂体系色谱方法是首选;对挥发性、热稳定性好的可选择蒸馏或气相色谱法。近年发展起来的超临界流体萃取技术具有传质速度快、萃取效率高、取样量少、无毒等优点,在复杂样品的预处理和制备规模的样品分离中应用效果甚佳。

沉淀分离法(precipitation separation)是利用沉淀反应进行分离的方法。在试液中加入适当的沉淀剂使待测组分沉淀出来,或将干扰组分沉淀除去,从而达到分离的目的。沉淀分离法的主要依据是溶度积原理。

液-液萃取(liquid-liquid extraction)分离法又称溶剂萃取(solvent extraction)分离法,是应用广泛的分离方法之一。这种方法是利用混合物中各成分在两种不同溶剂中分配系数的不同达到分离混合物的目的。

3. 测定

根据试样的性质和分析要求选择合适的方法进行测定(determination)。一般对于标准物和成品的分析要求准确度较高,应选用标准分析方法,如国家标准;对生产过程的中间控制分析则要求快速简便,宜选用在线分析;对常量组分的测定常采用化学分析法,从而达到分离富集的目的。对微量组分的测定常采用灵敏度较高的仪器分析法。

4. 分析结果的处理与表达

对于测定的有关数据,首先要对其可靠性进行判断,然后运用建立在统计学基础上的误差理论来进行计算和处理,并对计算出的分析结果的可靠性进行分析,最后确定待测组分的含

量,并要求给出分析报告。

固体试样中组分含量常用物质的质量分数 $w(B)$ 表示。质量分数是指待测组分的质量占试样质量的百分数。例如,某试样中铜的质量分数 $w(\text{Cu}) = 1.0 \times 10^{-2}$,也可表示为 $w(\text{Cu}) = 1\%$ 。

溶液中被测组分含量常用质量浓度 $\rho(B)$ 或物质的量浓度 $c(B)$ 表示,气体试样以体积分数表示。

1.4 分析化学的发展简史与发展趋势

分析化学是最早发展起来的化学分支学科。分析化学与人类活动关系密切,涉及社会生活的各个方面。早在古代的青铜冶炼及酿造等工艺中就已经蕴含了简易的分析鉴定手段。分析化学在早期一直处于化学发展的前沿,称为“现代化学之母”,它对元素的发现,相对原子质量的测定,定比定律的确立及矿物资源的勘察等都做出了重要贡献。20 世纪初,物理化学溶液理论的发展为分析化学提供了理论基础,使分析化学由一种技术发展成为一门科学。20 世纪中叶,物理学和电子学的发展促进了各种新型分析仪器的诞生和发展,改变了经典分析化学以化学分析为主的局面。20 世纪 70 年代以来,随着计算机科学、生命科学、环境科学、新材料科学等发展的需要,基础理论及测试技术的完善,分析化学在光、电、磁、热、声等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学、生命科学等新成就,形成了一门综合性的科学。现代分析化学的发展趋势主要体现在提高分析方法的灵敏度和选择性、扩展时空多维信息、对物质进行价态和状态分析、微型化和微型环境分析、生物分析和活体分析等方面。

第2章 定量分析的误差及数据处理



基本要求

- 了解误差的种类,理解产生误差的原因,掌握误差对分析结果的影响规律以及准确度、精密度与系统误差、随机误差的关系。
- 掌握误差和偏差的常用表示方法及其特点。
- 掌握提高分析结果准确度的常用方法。
- 理解有效数字的意义,掌握并熟练运用其运算规则。

2.1 误差的种类和来源

定量分析的任务是准确测定试样中有关组分的含量,但在实际分析过程中误差是客观存在的,因此应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减少误差。另一方面还须对分析结果进行评价,判断其准确性。

2.1.1 系统误差

系统误差(systematic error)又称**可测误差**,是由某种固定原因按确定方向起作用而造成的,具有重复性、单向性和可测性。即在一定条件下重复测定时会重复出现,使测定结果系统地偏高或偏低,其正负和大小也有一定规律。因产生原因固定,所以可设法测出其数值大小,并通过校正的方法予以减小或消除。系统误差存在与否决定分析结果的准确度。产生系统误差的原因主要有以下几种:

1. 方法误差

方法误差是由分析方法自身不足所造成的误差。例如,重量分析法中,沉淀的溶解度大,沉淀不完全引起的分析结果偏低;滴定分析中,指示剂选择不适合,滴定终点与化学计量点不符合引起的误差;光度分析法中偏离朗伯-比尔定律,发生副反应等这些系统自身原因都能导致分析结果系统地偏高或偏低。

2. 仪器误差

仪器误差是由测量仪器自身的不足所造成的误差。例如,天平两臂不等长,砝码锈蚀磨损质量改变;量器(容量瓶、滴定管等)和仪表刻度不准确等,在使用过程中都会引起仪器误差。

3. 试剂误差

试剂误差是由于所用试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。对痕量分析造成的影响尤为严重。