



分析化学

甘 峰 主编

中山大学化学学院



科学出版社

分析化学

甘 峰 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍化学分析部分,内容包括绪论、化学定量分析法概述、定量分析数据处理、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀重量分析法、沉淀滴定法、分光光度法、分离与富集方法。此外还包含两个附录,附录 A 是相关的物理和化学基本常数,附录 B 提供了若干 Octave 程序,可用于辅助教学。本书力求做到通过严格的数学描述并配以准确绘制的图形来阐述化学定量分析的原理。为方便教师教学和学生自学,本书配套有电子课件,部分习题配有参考答案。

本书可作为高等理工院校、综合性院校和师范院校化学、应用化学、生命科学、环境科学等专业本科生的分析化学教材,也可供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/甘峰主编. —北京:科学出版社,2019.12

ISBN 978-7-03-063519-8

I. ①分… II. ①甘… 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(2019) 第 264603 号

责任编辑:赵晓霞 李丽娇/责任校对:何艳萍

责任印制:张 伟/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>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2019 年 12 月第一次印刷 印张:17 1/4 插页:1

字数:420 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

分析化学是化学的重要分支学科之一。尽管在很长的一段时期内分析化学作为一门技术被化学家广泛地使用，然而不能否认的是，化学正是依靠分析化学逐步实现了知识的发现与积累。分析化学在过去、现在和将来都将是一门研究自然现象的、理论与应用并重的重要学科。对于化学及相关专业的本科生而言，通过学习分析化学可以更好地树立“量”的观念，充分理解分析化学的科学性，这对于化学和其他学科的学习以及未来的工作也会有很大的帮助。

本书内容的编排遵循了目前分析化学的主流教学内容范围，并将其控制在一学期课程的时间跨度内。本书在内容上具有如下的特点：

(1) 充分强调了分析化学中“量”的重要性。这首先体现在第 3 章中以数据的读取方式为切入点，引入了测量过程中如何得到最科学的测量值。在具体内容的阐述方面尽可能进行严格的数学处理，借助于相应的计算程序，最大限度地减少近似计算。

(2) 强调理论对于实践的重要性。对某些代表性的方法，以严格的理论计算结果为基础阐述其实验步骤。例如，在阐述铵盐的含氮量测定时，通过各种情况下滴定方程的计算得到滴定曲线，详细展示每个具体操作步骤的必然性。

(3) 尝试对已有内容引入新的阐述方式。例如，本书引入了酸碱滴定通式，它原则上可以以严格的数学模型处理任何复杂的酸碱滴定体系。相对于原有的酸碱滴定体系的阐述方式，引入酸碱滴定通式后的计算能力显然更强大。

不能否认，复杂的数学表达式会给计算带来一定的困难。在本书的附录 B 中提供了部分方程式的 Octave 代码，供学习之用，请参阅附录 B 的相关说明。我还开发了基于 Windows 系统的计算程序，有兴趣的读者可以发邮件到 analchemchina@163.com 索取。

本书由我主编，朱芳和方萍萍参编。我编写了第 1~8 章，朱芳编写了第 9 章，方萍萍编写了第 10 章。全书由我进行统一的格式编排处理。书中标注“*”的内容供选学。

在本书的编写过程中，参阅了相关的文献和一些分析化学教材。书末列出了这些参考资料，便于有兴趣的读者查找。

最后，感谢中山大学化学学院对于本书的编写及出版给予的大力支持。

甘 峰

2019 年 9 月于广州中山大学

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
1.2 分析化学发展简史	2
1.2.1 分析化学的发展初期	2
1.2.2 分析化学的三次变革	3
1.2.3 分析化学的前沿领域	3
1.3 分析化学的分类	3
1.3.1 根据方法原理分类	3
1.3.2 根据分析任务分类	4
1.3.3 根据应用领域分类	4
1.4 相关术语	5
第 2 章 化学定量分析法概述	6
2.1 化学定量分析方法分类	6
2.1.1 重量分析法	6
2.1.2 滴定分析法	6
2.2 常用的量和单位	7
2.2.1 质量	7
2.2.2 体积	8
2.2.3 相对原子质量	9
2.2.4 相对分子质量	9
2.2.5 物质的量	9
2.2.6 摩尔质量	10
2.2.7 物质的量浓度	11
2.3 计量平衡关系	12
2.3.1 物质的量平衡关系	12
2.3.2 质量平衡	13
2.3.3 电荷平衡	14
2.3.4 电子数守恒	16
2.4 化学定量分析的一般步骤	17
2.4.1 采样	17
2.4.2 样品的处理	17
2.4.3 样品的测量	18

2.4.4	结果的表示与评价	19
2.5	滴定分析法简介	20
2.5.1	滴定过程及相关术语	20
2.5.2	标准溶液	21
2.5.3	常用的滴定方式	22
	习题	23
第3章	定量分析数据处理	24
3.1	影响测量的因素	24
3.1.1	测量数据的读取方式	24
3.1.2	测量中的系统误差	25
3.1.3	测量中的随机误差	26
3.1.4	测量中的总误差	27
3.2	测量值的分布规律	28
3.2.1	频数分布	28
3.2.2	正态分布	29
3.2.3	正态分布参数的数值特征	31
3.2.4	样本均值的抽样分布	33
3.2.5	三大抽样分布简介	34
3.3	测量数据的处理方法	37
3.3.1	剔除离群值	37
3.3.2	表达测量结果	38
3.4	测量误差的传递规律	40
3.4.1	一般原理	40
3.4.2	加减法	41
3.4.3	乘除法	42
3.4.4	其他运算方法	43
3.5	有效数字及其运算规律	43
3.5.1	有效数字位数	43
3.5.2	有效数字的修约规则	44
3.5.3	有效数字的运算规则	45
3.5.4	有效数字运算中的一个约定	46
3.6	定量分析结果的评价	46
3.6.1	评价均值与真值	47
3.6.2	评价两组均值	48
3.7	线性相关分析	49
3.7.1	数学模型	49
3.7.2	一元线性回归	50
3.7.3	回归方程的显著性检验	51

3.7.4	预测区间	53
3.7.5	由 y 估计 x	54
	习题	56
第 4 章	酸碱滴定法	59
4.1	酸碱质子理论与解离平衡	59
4.1.1	酸碱质子理论	59
4.1.2	酸解离常数	60
4.2	酸碱溶液中各种型体的分布	62
4.2.1	一元酸溶液中各种型体的分布	62
4.2.2	一元碱溶液中各种型体的分布	64
4.2.3	多元酸溶液中各种型体的分布	65
4.3	酸碱溶液中氢离子浓度的计算	67
4.3.1	一元强酸(碱)溶液中氢离子浓度计算	67
4.3.2	一元弱酸(碱)溶液中氢离子浓度计算	68
4.3.3	多元酸(碱)溶液中氢离子浓度计算	70
4.4	酸碱缓冲溶液	70
4.4.1	酸碱缓冲溶液的 pH 计算	71
4.4.2	缓冲指数和缓冲范围	72
4.4.3	缓冲溶液的选择原则	73
4.5	酸碱滴定方程	73
4.5.1	强碱滴定一元强酸	74
4.5.2	强碱滴定一元弱酸	75
4.5.3	强碱滴定多元酸	77
4.5.4	酸碱滴定通式	78
4.6	滴定终点判定及滴定误差	81
4.6.1	酸碱指示剂的原理	81
4.6.2	理论变色点及终点误差	82
4.6.3	指示剂对滴定的影响*	85
4.7	应用举例	87
4.7.1	铵盐中含氮量的测定	87
4.7.2	烧碱中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定	89
4.7.3	凯氏定氮法测定有机物中氮含量	90
4.7.4	硅酸盐中硅含量测定	91
4.8	酸碱滴定中二氧化碳的影响*	92
	习题	93
第 5 章	配位滴定法	95
5.1	配位反应及相关参数	95
5.1.1	单齿配位反应	95

5.1.2	多齿配位反应	97
5.1.3	主反应与副反应	99
5.2	配位滴定方程	104
5.2.1	滴定单一金属离子	104
5.2.2	滴定多种金属离子	107
5.2.3	其他配体参与时滴定单一金属离子	110
5.3	混合离子的选择性滴定	111
5.3.1	近似判据	111
5.3.2	利用掩蔽剂提高滴定的选择性	114
5.3.3	采用其他配位滴定剂提高选择性	116
5.4	滴定终点判定及终点误差	116
5.4.1	金属离子指示剂的原理	116
5.4.2	理论变色点及终点误差	117
5.4.3	指示剂对滴定过程的影响	118
5.5	应用举例	120
5.5.1	水的总硬度	120
5.5.2	黄铜中铜锌含量测定	122
	习题	124
第 6 章	氧化还原滴定法	126
6.1	氧化还原反应及相关参数	126
6.1.1	氧化还原反应举例	126
6.1.2	能斯特方程与表观电极电位	128
6.1.3	氧化还原反应平衡常数	130
6.1.4	影响氧化还原反应进程的因素	132
6.2	氧化还原滴定方程	133
6.2.1	以浓度为指标	133
6.2.2	以电位为指标	135
6.2.3	化学计量点与滴定突跃范围	137
6.3	滴定终点的判定与滴定误差	138
6.3.1	氧化还原指示剂的作用原理	138
6.3.2	终点误差	139
6.4	待测体系的预氧化或预还原	139
6.4.1	常用的预氧化剂	139
6.4.2	常用的预还原剂	141
6.5	应用举例	142
6.5.1	高锰酸钾法	142
6.5.2	重铬酸钾法	144
6.5.3	碘量法	146

习题	150
第 7 章 沉淀重量分析法	152
7.1 沉淀的类型及相关参数	152
7.1.1 沉淀的类型	152
7.1.2 沉淀的溶解度	152
7.1.3 影响沉淀的溶解度的因素	153
7.2 沉淀的形成过程及影响纯度的因素	159
7.2.1 沉淀的形成过程	159
7.2.2 影响沉淀纯度的因素	161
7.2.3 沉淀形式、称量形式和表示形式	162
7.3 沉淀条件的控制	164
7.3.1 晶形沉淀的条件	164
7.3.2 无定形沉淀的条件	164
7.3.3 常用的沉淀剂	165
7.4 应用举例	166
7.4.1 废水中镁离子含量测定	166
7.4.2 钡离子含量的测定	167
习题	168
第 8 章 沉淀滴定法	169
8.1 莫尔法	169
8.2 福尔哈德法	171
8.2.1 直接滴定银离子	171
8.2.2 返滴定法测定卤素离子	172
8.3 法扬斯法	173
8.4 应用举例	174
8.4.1 天然水中氯含量的测定	174
8.4.2 银合金中银的测定	174
8.4.3 有机化合物中卤素的测定	175
习题	175
第 9 章 分光光度法	177
9.1 物质对光的选择性吸收	177
9.2 朗伯-比尔定律	179
9.3 影响分光光度法准确度的因素	180
9.3.1 物理因素	181
9.3.2 化学因素	182
9.3.3 吸光度测量的误差	182
9.4 分光光度法的仪器结构	183
9.4.1 光度分析的几种方法	183

9.4.2	分光光度计的基本结构	185
9.4.3	分光光度计的类型	187
9.5	分析条件的选择	189
9.5.1	显色剂的选择	189
9.5.2	显色剂的用量	189
9.5.3	溶液酸度的控制	190
9.5.4	温度的控制	190
9.5.5	显色时间的控制	191
9.5.6	测量波长的选择	191
9.5.7	参比溶液的选择	191
9.6	分光光度法的定量分析技术	191
9.6.1	单组分的定量分析	191
9.6.2	多组分的同时定量分析	192
9.6.3	示差光度法	193
9.7	应用举例	196
9.7.1	痕量金属分析	196
9.7.2	临床分析	196
9.7.3	食品分析	197
9.7.4	配合物组成与稳定常数的测定	198
	习题	200
第 10 章	分离与富集方法	202
10.1	概述	202
10.2	沉淀与共沉淀分离法	202
10.2.1	沉淀分离法	202
10.2.2	共沉淀分离法	204
10.3	萃取分离技术	206
10.3.1	液相萃取	206
10.3.2	超临界萃取	208
10.3.3	固相萃取	209
10.3.4	固相微萃取	209
10.3.5	液相微萃取	210
10.4	离子交换分离法	210
10.4.1	离子交换剂的种类	211
10.4.2	离子交换剂的结构	211
10.4.3	离子交换剂的性质	212
10.4.4	离子交换平衡	213
10.4.5	离子交换分离操作方法	214
10.4.6	离子交换分离法的应用	214

10.5 色谱分离法	215
10.5.1 柱色谱法	215
10.5.2 纸色谱法	216
10.5.3 薄层色谱法	217
习题	218
部分习题参考答案	219
参考文献	222
附录 A 基本常数	223
附录 B 程序示例	239
附录 B.1 Octave 安装	239
附录 B.2 定量分析数据处理	240
附录 B.3 酸碱滴定有关的程序	247
附录 B.4 配位滴定有关的程序	255

第1章 绪 论

化学学科一般分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个分支，每个分支均有其不同的研究内容和应用领域。对于分析化学而言，一般认为其主要关注物质的组成形式及各组成成分的含量问题。这两个问题实际上也是整个化学领域中最基本的问题。只有弄清楚一个化学体系中有什么物质存在，才有进一步开展化学研究的物质基础。并且，也只有在知道化学体系中存在的物质的量准确值的基础上，才构成对该体系进行量化研究的基础，以及在此基础上构建化学理论的可能性。因此，尽管在很长的一段时期内分析化学作为一门技术被化学家广泛地用于化学研究，但是不能否认的是，化学正是依靠分析化学逐步实现了知识的发现与积累。分析化学在过去、现在和将来都将是一门研究自然现象的理论与应用并重的重要学科。

1.1 分析化学的定义、任务和作用

分析化学的定义有很多，国内普遍采用的定义是：分析化学是以发展和运用各种方法、仪器及策略并在时间和空间的维度里获得有关物质组成和性质的信息的一门科学。这个定义的一个关键点是强调了分析化学是一门科学而非技术。其他许多有关分析化学的定义也包含了这层含义。这个定义中包含的另外一个关键词是“发展”，即分析化学不但要运用各种方法，还要改进现有的方法，以及开发新的方法。也正是有了这样一种使命，才使得分析化学成为一门科学，而非仅仅是一门技术。

从这个定义中还可以看到，分析化学要“获得有关物质组成和性质的信息”，这可以视为分析化学的任务。如果将其进一步具体化，则分析化学的任务是确定物质的化学组成、测量物质各组成成分的含量，以及表征物质的化学结构、形态等。针对不同的任务，分析化学被进一步划分为定性分析、定量分析、结构分析、形态分析等。

分析化学已经深入人类活动的各个领域，从日常的人类生活、生产实践到科学研究等，均广泛而频繁地应用分析化学技术。这也给人造成一种错觉，即分析化学就是日常的化学分析，这是导致分析化学被视为技术的因素之一。但是，分析化学与日常的化学分析是不同的，后者只能视为已有分析化学技术的具体应用，而分析化学自身还承担着“发展各种方法、仪器及策略”的任务，担负着建立新的分析方法的使命，这可视为分析化学在更高层次上的作用。分析化学的作用不仅仅表现在日常的人类实践活动，它其实在一次又一次的科学发展的关键时刻发挥着重要的作用。在此用两个重要的历史事件来展示分析化学在科学发展中的作用。

(1) 氦元素的发现。瑞利 (Third Baron Rayleigh) 在用化学分析法测定氮的密度时发现，从空气中得到的氮气的密度大于从亚硝酸铵中生成的氮气的密度。虽然两个密度值的差别在1%以内，但瑞利认为这个差别不应该归属于实验误差，而是存在一种新的物质。瑞利与化学家拉姆齐 (William Ramsay) 经过深入的研究最终发现这种新的物质，并将其命名为氦。这是人类历史上发现的第一种稀有气体元素。

(2) 20世纪末启动的人类基因组计划，其最终目标是建立人类基因的完整序列。该计划最

初由美国能源部于 1986 年实施, 1990 年正式启动。在该计划的初期, 采用的测序技术是桑格 (Sanger) 法, 分析成本高且费时, 无法在预定的 2005 年完成全部的测序工作。1992 年, 马蒂斯 (Richard A. Mathies) 教授的课题组在微流控芯片上实现了高速 DNA 测序系统, 使测序工作得以快速进行。最终, 这个被称为人类第三大工程的工作于 2003 年 4 月 14 日正式完成。

1.2 分析化学发展简史

了解一个学科的较为有效的方法之一是研究它的历史, 对于分析化学而言也不例外。由于分析化学的发展过程与其他学科的发展过程紧密结合, 要严格区分分析化学的发展历史还是其他学科的发展历史确实不太容易。即便如此, 对分析化学在其发展过程中的若干重要节点进行介绍还是有益的。

1.2.1 分析化学的发展初期

分析化学是在人类认识世界的过程中逐渐建立起来的一门科学。自然界中许多反复发生的现象引起了早期人类的关注, 如“丹砂烧之成水银”、对矿石的“以火烧之, 紫青烟起”等。在中国, 道教学派的道士对自然界中众多的化学反应进行了观察、总结, 是人类认识世界的重要知识财富。不幸的是, 他们把这些神奇的化学反应错当成能够让他们从普通人变成“神仙”的途径, 执着于炼制能够让自己长生不老的所谓“仙丹”, 并不关注其实用价值。他们的化学实践没有推动化学学科的形成, 反而使化学反应神秘化。

与中国的道士不同的是, 西方的炼金术士关注的是如何“点石成金”, 希望找到快速致富的途径。这种徒劳的努力固然没有使炼金术士都成为富人, 但他们的辛勤工作和深入思考却为人类开拓了知识的领域。他们深入研究不同物质的成分, 总结不同物质之间的转化规律, 发明了各种实验器具, 如熔化炉、整流器、烧杯等。他们的探索催生了化学学科的建立, 所以英语中的化学 (chemistry) 与炼金术 (alchemy) 包含相同的词根“chem”。而在化学学科建立的过程中, 分析化学一直相伴而行, 是进行物质鉴定的基本技术手段。

进入 18 世纪后, 冶金、机械工业迅速发展, 要求提供数量更大、品种更多的矿石, 这极大地推动了地质学、地球化学的发展, 而这些学科的发展往往又是以分析化学的发展为前提的。为了降低生产成本, 合理使用原材料及提高产品质量, 对分析检验工作提出了更高的要求, 18 世纪前积累的零散的分析检验知识已经远远不能适应新形势的需求, 迫切需要新的分析化学技术。此外, 由于分析检验的项目范围逐步扩大, 所遇到的分析问题的复杂程度加深, 这就促使化学家更广泛、更系统地研究各种元素的化学反应, 促使定性分析也以更快的速度发展起来, 并逐步走向系统化, 建立元素分析体系。

18 世纪末期, 确立了使用天平的定量分析理论, 这主要归功于拉瓦锡 (Antoine-Laurent de Lavoisier) 的贡献。拉瓦锡在研究“水能否变成土”这个问题时, 使用了天平这一工具。他通过准确的测量发现, 放置在密闭容器中的水在经过长时间加热之后, 整个装置的质量并不会改变。其中的水并不会转化为土, 而仅仅是溶解了少许的玻璃。他的这一研究工作不仅否定了“四元素”学说, 也因此建立了科学的化学研究方法, 即准确的定量分析。

定量分析的建立, 促进了人们研究化合物的组成以及在化合物形成过程中反应物之间和反应物与生成物之间的量的关系, 使人们对化学反应从定性的了解向定量的认识迈进。借助于定量分析, 相继建立了各种化学反应基本定律, 极大地推进了化学学科的发展。

1.2.2 分析化学的三次变革

进入 20 世纪,分析化学经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在 20 世纪初期,物理化学的溶液理论为分析化学提供了理论基础。例如,对于反应体系中各组分浓度变化的准确描述,使得分析化学能够建立起滴定分析理论体系,并对滴定的准确度进行评价等。这使分析化学从一门技术发展为一门科学。

第二次变革发生在第二次世界大战时期,物理学及相关的电子技术的发展促进了各种仪器分析方法的建立,改变了分析化学以化学分析法为主的局面,使分析效率得到了极大的提高。

自 20 世纪 70 年代以来,随着计算机技术在分析化学中的普遍应用,分析化学出现了第三次变革,促使分析化学从单纯地提供数据,转而成为如何从分析测量结果中最大限度地获取有关物质的信息,从而使分析化学走进信息科学时代。

分析化学的每一次变革,都是在当代科学技术的最新成就(包括化学、物理学、生物学等)的基础上进行的。在每一次的变革中,分析化学都充分利用了物质的性质,建立新的分析方法和测量技术,不断开拓新的研究和应用领域,使分析化学迈向更高的台阶。

1.2.3 分析化学的前沿领域

在人类征服自然的过程中,有越来越多的分析化学问题亟待解决,这极大地扩充了现代分析化学的内涵,同时也使得分析化学与现代科学的前沿领域并肩前行。从这个意义上说,分析化学的前沿领域包括生命科学中的分析化学,环境科学中的分析化学,材料与信息科学中的分析化学,过程化学中的分析化学,化学计量学与现代分析化学等。可以毫不夸张地说,自然科学的前沿领域,也是分析化学的前沿领域。

1.3 分析化学的分类

分析化学的分类方式繁多,随着研究领域和应用领域的不断扩展,其分类方式也有越来越细化的趋势,本节只列出其部分的分类方式。

1.3.1 根据方法原理分类

当前的分析化学被划分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法是以物质之间的化学反应为基础的分析方法,这种方法严格基于反应物质之间或者物质的组成原子之间的计量关系。最初的分析方法均采用这样的原理,因此又将化学分析法称为经典分析方法。化学分析法只需测量质量和体积,这两个量有直接的国际基准,因此有时又称其为绝对定量分析方法。化学分析法的特点是准确度高、分析成本低,是分析常量组分时的首选方法。

仪器分析法是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法,这类方法由于需要用到特殊的仪器而称为仪器分析法。仪器分析法根据其物理原理的不同,又分为光学分析法、电化学分析法、热分析法、质谱法、色谱法等。仪器分析法的特点是灵敏度高、选择性好、分析迅速,是分析微量或痕量组分的首选方法。

在现代分析化学中,仪器分析法已经成为主流分析方法,新的方法和仪器越来越多地涌现出来,推动着分析化学的快速发展。与之相反,越来越多的化学分析法逐步被仪器分析法所取代。然而,仪器分析法也有诸多不足,尚不能完全取代化学分析法。例如,仪器分析法需要待

测物的标准品作为基准校正测量信号。如果没有标准品,则仪器分析无法进行;如果标准品价格昂贵,则仪器分析法的成本将会非常高。许多行业分析方法涉及的样品成分简单、含量高,用化学分析法就可以得到很好的结果。因此,化学分析法和仪器分析法二者可互为补充,不应偏废。

1.3.2 根据分析任务分类

根据分析任务,传统的分析化学被划分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是发现某个样品中存在哪些元素、原子团或化合物。定性分析通常是化学分析的第一步,只有在明确知道一个样品中存在哪些成分时,才可进行后续的分析工作。定量分析的任务是测定某个样品中感兴趣的待测物的含量。相对于定性分析而言,定量分析的复杂程度更高,要求也更高。例如,临床上救治患者时,有时候必须准确知道患者血液中钾的含量,并根据此数值及患者的病况补钾或脱钾,否则就可能引起生命危险。结构分析的任务是确定待测物的分子结构,为在分子层面去把握化学反应提供空间结构信息,或者为分子的生物学活性提供结构信息,等等。

近年来,由于科研和生产的需要,又提出了形态分析、能态分析等。以形态分析为例,它是随着人们对元素的不同存在形态在环境化学、营养学、药理学及化学和生物学中所表现出的特性的深入认识的基础上被提出来的,更关注物质中元素的形态对物质的生物活性或环境行为的影响。例如,汞离子对生物体有很高的毒性,而甲基汞的毒性又远高于无机汞。并且,甲基汞具有很高的生物相容性,很容易与生物组织相结合,导致其在整个生物链中传播。20世纪50年代发生在日本熊本县水俣市的“水俣病”就是由于工业排放的甲基汞被鱼类食用,而这些鱼类又被当地居民食用,由此转移到人体中,给当地居民的健康造成严重影响。

1.3.3 根据应用领域分类

根据其应用领域,分析化学可被划分为药物分析、食品分析、工业分析、刑侦分析、临床分析、环境分析等。分析化学在药物分析中的作用表现在药物的质量控制、新药研制、手性药物分析等。分析化学在药物分析中具有必要性的一个典型实例是20世纪50~60年代发生的“反应停”事件。“反应停”是药品沙利度胺的俗称,该药品因为能够缓解孕妇妊娠反应而曾经被欧洲的孕妇大量使用。不幸的是,该药物导致了1万多名新生儿畸形。分析结果表明,沙利度胺是一个外消旋混合物,包含右旋异构体和左旋异构体,其中的右旋异构体具有镇静作用,而左旋异构体则会导致胎儿畸形。这个例子也表明结构分析的重要性。更为戏剧性的是,经过科学家的不懈努力,这个曾经的“罪魁祸首”被证明能够治疗某些肿瘤疾病。2006年,美国FDA(食品药品监督管理局)批准沙利度胺可用于多发性骨髓瘤的治疗。

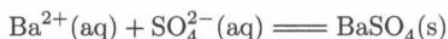
分析化学在食品分析中具有必要性的一个典型实例是2008年发生在我国的“三聚氰胺”事件。三聚氰胺是一种化工原料,但是却某些人添加进牛奶中,导致许多婴幼儿患肾结石。添加三聚氰胺的目的是“骗过”当前食品工业中测量食品中蛋白质含量时常用的凯氏定氮法。该法是将含氮化合物统一转化为无机铵盐,通过测量无机铵盐的含量反推食品中的蛋白质含量。这种方法本身并不能区分食品中究竟含有什么样的含氮化合物,不法分子将低劣奶粉伪造成合格产品正是利用了这个“漏洞”。这个事件表明,为食品分析建立新的分析方法是非常必要的。

1.4 相关术语

由于分析化学与实践紧密相关,许多术语与日常语言中的某些词汇通用,这难免会导致人们对于一些术语的理解不够准确。本节将对分析化学中的若干术语做出说明,以便与日常使用词汇的含义有所区分。现将主要的术语列举如下,并附上相应的英文,便于阅读文献时确保理解上的一致性。

分析化学中的“分析”(analysis)特指提供关于某个样品的化学或物理信息的完整过程。这些信息是指该样品中人们所感兴趣的组分的化学和物理信息,这些组分称为“待测物”(analytes)。对一个实际样品而言,其成分非常复杂,除了待测物外,还有其他的很多组分。如果这些组分属于当前的分析工作中不感兴趣的物质,则称这些组分构成该样品的“基体”(matrix)。一个分析过程就是要实现对待测组分的特征、浓度或其他属性的“测定”(determination)。而要实现这个“测定”,必须对待测组分的一种或多种化学或物理属性进行“测量”(measurement)。“测定”有“确定”的含义,如测定血液中胆固醇的浓度。而要想得到血液中胆固醇浓度的具体数值,必须经过实验测量。这里的胆固醇浓度称为“被测量”(measurand),测量得到的具体数值称为“测得的量值”(measured quantity value),简称“测得值”(measured value)。

分析化学中的测量主要是基于化学原理和物理原理进行的,这些原理构成了分析一个样品的“技术”(technique)。例如,钡离子与硫酸根离子反应可以形成硫酸钡沉淀,反应式如下:



这个化学反应原理构成了测定溶液中钡离子(或硫酸根离子)的可能性。要想把这个原理用于具体的化学分析,还必须针对具体的样品构建分析“方法”(method)。一种分析方法是针对样品特殊的基体而建立的针对特定的待测物构建起来的分析步骤。同一个原理用于不同的样品时,所采用的方法通常并不相同。例如,测量钡含量确实可以采用硫酸钡沉淀,但是,如果钡离子存在于土壤中、水体中或者体液中,则所采用的具体方法会不同。有一点必须明确,当我们发现一个新的化学或物理原理时,这些原理仅仅构成了一种技术,并不能直接用于具体样品的分析。要将化学或物理原理转化为实际可用的分析方法,还需要科学家广泛而深入的研究工作。

一种建立起来的分析方法通常具有相对广泛的适用性,可用于许多领域,只要在实际的分析过程中能够最终实现它所要求的条件。因此,不同的机构在使用这些方法时会根据它们自身的特殊需求来建立详细的指导原则,这个指导原则称为“操作规程”(procedure)。操作规程中除了详细说明如何将方法用于特定的待测组分外,还需要详细说明采样、干扰物处理及如何评价测定结果。

由类似官方机构正式编撰的操作规程称为“程序文件”(protocol)。程序文件通常由某些管理机构制定,其内容包含严格的书面指引,指明必须严格遵守的操作规程。例如,对于一个实验室而言,必须有实验室安全的程序文件,有使用分析仪器的程序文件,等等。每个程序文件必须专注于特定的方面。当多个实验室共同开展一项普查工作时,所有的实验室都必须遵守相同的程序文件。

第2章 化学定量分析法概述

化学定量分析法是基于物质之间的化学反应及其计量关系而建立起来的各种定量分析方法的统称。物质之间的化学反应是人类所处世界中的一种普遍现象，而将这种现象提升到以定量的方式来刻画这个世界，则是人类的巨大贡献。对于基于原子和分子层级的化学反应而言，其显著特点是反应前后的物质之间存在严格的计量关系，这就使得各种物质进行数量的比较成为可能。本章对化学定量分析法的一些内容进行概述。

2.1 化学定量分析方法分类

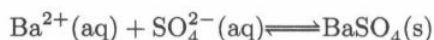
本书沿用当前对于化学定量分析法的一般分类方式，即化学定量分析法主要分为重量分析法和滴定分析法两大类。重量分析法主要使用天平称量技术，是最为经典的定量分析方法。滴定分析法除了要使用天平称量技术外，还需要使用体积测量技术以及其他特殊技术。

这里所讨论的重量分析法虽然是通过天平称量的方式进行定量分析，从形式上看与普通的物理方法相同，但是当将其与化学反应技术相结合时，就衍生出多种具有化学特性的定量分析方法。

2.1.1 重量分析法

重量分析法是仅使用天平称量技术进行测量的定量分析方法的总称，它包括沉淀重量分析法、电重量分析法、挥发重量分析法、微粒物重量分析法等。沉淀重量分析法是通过化学反应将待测物质沉淀下来，然后对沉淀进行处理、称量，并根据沉淀的化学组成对待测物质进行定量分析。电重量分析法是通过电极收集待测物质，继而通过称量电极质量的改变量计算待测物质的质量。挥发重量分析法是通过加热等方式使得某些挥发性物质气化，然后通过称量样品的质量改变量对待测物质进行定量分析。微粒物重量分析法则通过将微粒物从基体中分离出来的方式对其进行定量分析。

本书仅介绍沉淀重量分析法，对其他几种重量分析法不做进一步的讨论。一种沉淀重量分析法的例子是：



该反应的特点是钡离子与硫酸根离子之间按照 1:1 的比例进行反应，且生成的 BaSO_4 沉淀的溶解度很小，只要将该沉淀分离出来，通过称量就可以计算出样品中钡离子（或硫酸根离子）的含量。要强调的是，虽然重量分析法不是现代定量分析的主流方法，但它是一种绝对定量分析方法，是化学定量分析法的源头，一种定量分析方法必须以某种方式溯源到重量分析法才能成为可信任的方法。

2.1.2 滴定分析法

滴定分析法是通过测量物质之间定量反应完全之后所消耗的体积来进行定量分析的方法，因而在历史上也称滴定分析法为容量分析法。根据物质之间化学反应类型的不同，滴定分析