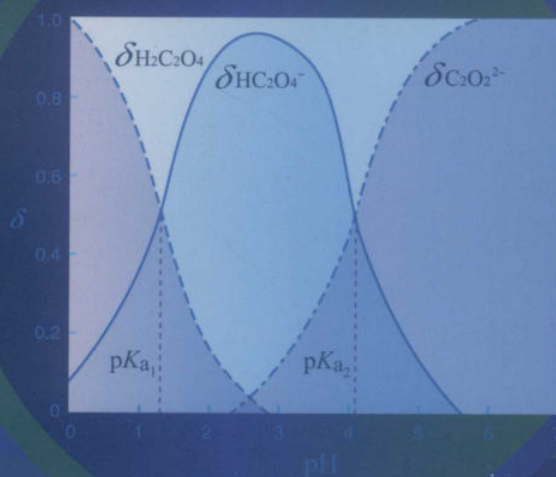


高等学校“十二五”规划教材

ANALYTICAL
CHEMISTRY

分析化学

任健敏 韦寿莲 刘梦琴 任乃林 主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

分析化学

任健敏 韦寿莲 主编
刘梦琴 任乃林

贵州师范学院内部使用



化学工业出版社

·北京·

本书为高等学校“十二五”规划教材，全书共十一章：分析化学概论、定量分析的基本步骤、定量分析的误差及数据处理、滴定分析法引论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法（含滴定分析小结）、重量分析法、吸光光度法、分析化学中常用的分离和富集方法简介。每章都附有“本章概要”、“思考题及习题”和部分参考答案，内容涵盖了分析化学的有关概念以及化学分析方法的原理、计算和应用。

本教材语言简练，思路清晰，重点突出，难度适宜，可作为高等院校化学、应用化学、生物、环境、材料、食品、医药等专业本科生的教材及参考书，同时也可作为其他相关专业及从事分析测试工作人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/任健敏等主编. —北京: 化学工业出版社, 2014.1
(2018.9 重印)

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-18952-3

I. ①分… II. ①任… 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 (2015) 第 201158 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 关 飞

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: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 彩插 1 字数 394 千字 2018 年 9 月北京第 1 版第 4 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: 29.80 元

版权所有 违者必究

《分析化学》编写人员名单

主 编 任健敏 韦寿莲 刘梦琴 任乃林

副主编 焦琳娟 刘 玲 匡云飞 郭会时

编 委 (以姓名笔画排名)

韦寿莲 丘秀珍 任乃林 任健敏

匡云飞 刘 玲 刘梦琴 陈慧琴

张素斌 郭会时 袁明华 焦琳娟

曾荣英 彭翠红

前 言

新技术、新材料、新能源以及社会生产发展的需要，对分析化学提出了新的挑战，也对分析化学教学提出了更高的要求。为了更好地适应社会生产飞速发展的新形势，满足 21 世纪高等教育改革的需要，使学生在课程学习中尽快切入实际，我们在认真学习教育部“化学类专业教学指导分委员会”和“化学基础课程教学指导分委员会”拟定的关于化学、应用化学等专业化学教学基本内容要求的基础上，组织韶关学院、肇庆学院、衡阳师范学院、韩山师范学院编写了这部《分析化学》教材。

本教材汇聚了四校教师多年的丰富教学经验和资源，吸收了近年来国内外分析化学教材的精华，涵盖了分析化学的有关概念以及化学分析方法的原理、计算和应用。编者力求做到语言简练，思路清晰，重点突出，难度适宜。在内容的选择及编排上具有如下特色：

1. 每章开始都有简单的内容概要，并配有主要内容的框架图，以帮助教师和学生在学习和教学中，把握重点和难点问题，使学生学习目标明确，内容清晰。中间插入思考问题，主要让学生在中学会提问，学会查找资料解决问题，学会举一反三。在每章后面都有“思考题及习题”和部分参考答案。在第 8 章沉淀滴定结束后，对滴定分析方法进行了汇总小结。

2. 在保持科学性、系统性的基础上，力求深度和广度的适宜，注意与无机化学中化学平衡知识的衔接，删除一些与无机化学重复的内容，并与无机化学教材中使用的有关物理量的符号、单位相衔接，尽量统一于国际单位制（SI）和我国的法定计量单位及量和单位的国家标准 GB 3102—93 的规定。

3. 以“需用为准、够用为度、实用为先”为原则，精选内容，压缩篇幅，注意理论和应用的紧密配合，把实（应）用性作为编写的中心思想。紧密联系各专业的教学、科研和生产实践，增加各种分析方法在化学、环境、食品、医药、材料等领域的应用，并标注国家标准编号，以便学生查询应用。

4. 每一分析方法就其原理、特点、计算和应用顺序编排，围绕理论、技术、对象展开。在第 3 章增加应用 Excel 软件处理计算分析数据的内容。

5. 书末附录中有本书涉及的符号、缩写及中英文对照和主要参考文献，引导学生通过查询丰富的资源解决化学问题，以开拓学生的学习思路，培养学生的学习能力。

本书是由韶关学院协同肇庆学院、衡阳师范学院、韩山师范学院四所高等院校共同编写。参加编写的人员有：任健敏（第 1，4 章及部分附录）、任乃林（第 2，9 章）、彭翠红（第 3 章）、韦寿莲（第 5 章）、刘玲（第 6 章）、匡云飞（第 7 章）、刘梦琴（第 8 章）、郭会时（第 10 章）、焦琳娟（第 11 章）、丘秀珍（部分附录）、陈慧琴（部分附录）。全书最后由主编统稿和定稿，丘秀珍、陈慧琴、袁明华、曾荣英、张素斌校对。

本教材在编写过程中，得到了四所院校以及化学工业出版社和教师的大力支持、帮助和

关心，在此谨致诚挚的感谢。同时在编写过程中，参阅或引用了许多专著、教材、论文和互联网上的有关内容，由于篇幅所限，不能一一列出，在此谨致深深谢意。

为方便教学，与本书配套的课件和习题解答已制作完毕，使用本书做教材的院校可向出版社免费索取，songlq75@126.com。

限于编者水平，书中难免有疏漏和不足之处，恳请读者批评指正。

编者

2013年9月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.4.1 选择适当的分析方法	30
1.1 分析化学的定义	1	3.4.2 减小测定误差	30
1.2 分析化学的任务和作用	1	3.4.3 减小随机误差	30
1.3 分析方法的分类	2	3.4.4 检验和消除系统误差	30
1.4 分析化学的发展与趋势	4	3.4.5 正确表示分析结果	31
思考题及习题	5	3.5 有效数字及其运算规则	32
第 2 章 定量分析的基本步骤	6	3.5.1 有效数字	32
2.1 分析试样的采集和制备	6	3.5.2 数字修约规则	33
2.1.1 气体和液体试样的采集和制备	6	3.5.3 有效数字的运算规则	33
2.1.2 固体试样的采集和制备	7	3.6 分析化学中的质量保证与质量控制	34
2.2 试样的分解	9	3.7 Excel 软件在分析数据处理中的	
2.2.1 无机试样的分解	9	应用	35
2.2.2 有机试样的分解	11	思考题及习题	37
2.3 分析方法的选择	12	第 4 章 滴定分析法引论	40
2.4 干扰组分的处理	13	4.1 滴定分析法概述	40
2.5 测定及结果的评价	13	4.1.1 滴定分析法中的几个常用术语	40
思考题及习题	13	4.1.2 滴定分析法的特点	40
第 3 章 定量分析的误差及数据处理	14	4.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定	
3.1 误差的基本概念	14	方式	41
3.1.1 误差来源与分类	14	4.2.1 滴定分析法对化学反应的要求	41
3.1.2 准确度与误差	15	4.2.2 滴定分析法中的四种滴定方式	41
3.1.3 精密度与偏差	16	4.3 标准溶液	43
3.1.4 公差	18	4.3.1 标准溶液浓度的表示方法	43
3.1.5 准确度与精密度的关系	19	4.3.2 标准溶液的配制	44
3.2 随机误差的分布	19	4.3.3 浓度、活度与活度系数	46
3.2.1 正态分布	19	4.4 滴定分析法中的计算	47
3.2.2 随机误差的区间概率	20	4.4.1 标准溶液与待测组分之间的计量	
3.3 有限测定数据的统计处理	22	关系	47
3.3.1 t 分布曲线	22	4.4.2 分析结果的计算	47
3.3.2 总体平均值的置信区间	23	4.4.3 滴定分析法计算示例	48
3.3.3 可疑测定值的取舍	24	思考题及习题	51
3.3.4 显著性检验	26	第 5 章 酸碱滴定法	53
3.4 提高分析结果准确度的方法	30	5.1 水溶液中的酸碱平衡	53
		5.1.1 酸碱质子理论	53

5.1.2	酸碱反应的平衡常数	54	6.4	配位滴定法的基本原理	104
5.1.3	溶液中酸碱平衡处理的方法	55	6.4.1	配位滴定曲线	104
5.1.4	酸度对弱酸(碱)各型体分布的影响	56	6.4.2	影响滴定突跃范围的因素	106
5.1.5	酸碱溶液中氢离子浓度的计算	59	6.4.3	单一金属离子准确滴定条件	107
5.2	酸碱指示剂	66	6.4.4	单一金属离子滴定的适宜酸度范围	107
5.2.1	指示剂的变色原理	66	6.5	提高配位滴定选择性的途径	109
5.2.2	指示剂变色的pH范围	67	6.5.1	控制溶液酸度	109
5.2.3	影响指示剂变色范围的因素	68	6.5.2	使用掩蔽剂	111
5.2.4	混合指示剂	68	6.5.3	使用解蔽剂	113
5.3	酸碱滴定法的基本原理	69	6.5.4	选用其他滴定剂	113
5.3.1	强酸强碱的滴定	69	6.5.5	预先分离	113
5.3.2	一元弱酸(碱)的滴定	71	6.6	配位滴定方式及其应用	114
5.3.3	多元酸(碱)的滴定	73	6.6.1	直接滴定法	114
5.3.4	终点误差	75	6.6.2	返滴定法	115
5.4	酸碱滴定法的应用	77	6.6.3	置换滴定法	115
5.4.1	酸碱标准溶液的配制和标定	77	6.6.4	间接滴定法	116
5.4.2	应用示例	79		思考题及习题	117
5.5	酸碱滴定结果计算示例	85	第7章 氧化还原滴定法		119
	思考题及习题	88	7.1	氧化还原平衡	119
第6章 配位滴定法		92	7.1.1	可逆电对和不可逆电对	119
6.1	乙二胺四乙酸及其与金属离子的配合物	92	7.1.2	条件电极电位	120
6.1.1	EDTA的性质	92	7.1.3	影响条件电位的因素	121
6.1.2	EDTA与金属离子的配合物特点	94	7.1.4	氧化还原反应进行的程度	124
6.2	配位平衡	94	7.1.5	氧化还原反应速率及影响因素	126
6.2.1	EDTA配合物的形成常数	94	7.2	氧化还原滴定的指示剂	128
6.2.2	ML _n 型配合物的逐级形成常数和累积形成常数	95	7.2.1	自身指示剂	128
6.2.3	EDTA的质子化常数和累积质子化常数	95	7.2.2	特殊指示剂	128
6.2.4	配位滴定中的副反应与副反应系数	96	7.2.3	氧化还原指示剂	128
6.2.5	EDTA配合物的条件形成常数	99	7.3	氧化还原滴定的基本原理	130
6.3	金属指示剂	101	7.3.1	可逆氧化还原滴定曲线	130
6.3.1	金属指示剂的作用原理	101	7.3.2	化学计量点及滴定突跃范围	132
6.3.2	金属指示剂应具备的条件	102	7.3.3	氧化还原滴定前的预处理	133
6.3.3	常用的金属指示剂	103	7.4	常用的氧化还原滴定法	134
			7.4.1	高锰酸钾法	134
			7.4.2	重铬酸钾法	138
			7.4.3	碘量法	139
			7.4.4	其他氧化还原滴定法	145
			7.5	氧化还原滴定结果的计算	146

思考题及习题	149	第 10 章 吸光光度法	174
第 8 章 沉淀滴定法	152	10.1 吸光光度法的基本原理	174
8.1 沉淀滴定法的基本原理	152	10.1.1 光的基本性质	174
8.1.1 沉淀滴定法概述	152	10.1.2 物质对光的选择性吸收	175
8.1.2 沉淀滴定曲线	152	10.1.3 光吸收的基本定律——朗伯-比尔定律	176
8.2 银量法的分类	153	10.1.4 偏离朗伯-比尔定律的原因	178
8.2.1 莫尔法	153	10.2 分光光度计的构成和类型	179
8.2.2 佛尔哈德法	154	10.2.1 分光光度计的构成	179
8.2.3 法扬司法	155	10.2.2 分光光度计的类型	181
8.3 银量法的应用	156	10.3 显色反应与反应条件的选择	182
8.3.1 银量法常用标准溶液的配制和标定	156	10.3.1 显色反应及其要求	182
8.3.2 银量法的应用示例	157	10.3.2 常用显色剂	183
8.4 滴定分析小结	157	10.3.3 影响显色反应的因素	185
思考题及习题	158	10.4 吸光度的测量及误差的控制	188
第 9 章 重量分析法	160	10.4.1 测量条件的选择	188
9.1 重量分析法概述	160	10.4.2 吸光度范围的控制	188
9.1.1 重量分析法的分类和特点	160	10.5 其他吸光光度法简介	189
9.1.2 沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	160	10.5.1 目视比色法	189
9.1.3 重量分析结果的计算	161	10.5.2 示差吸光光度法	189
9.2 沉淀的溶解度及其影响因素	162	10.5.3 双波长光度分析法	190
9.2.1 溶解度、溶度积和条件溶度积	162	10.5.4 导数光度分析法	191
9.2.2 影响沉淀溶解度的因素	164	10.6 吸光光度法的应用	192
9.3 沉淀的形成和影响沉淀纯度的因素	166	10.6.1 定量分析	192
9.3.1 沉淀的类型	166	10.6.2 物理化学常数的测定	194
9.3.2 沉淀的形成过程	167	思考题及习题	196
9.3.3 影响沉淀纯度的主要因素	167	第 11 章 分析化学中常用的分离和富集方法简介	199
9.4 沉淀条件的控制	169	11.1 概述	199
9.4.1 晶形沉淀的沉淀条件	169	11.2 沉淀分离法	199
9.4.2 无定形沉淀的沉淀条件	169	11.2.1 常量组分的沉淀分离	200
9.4.3 均匀沉淀法	170	11.2.2 微量组分的共沉淀分离和富集	201
9.5 常用的有机沉淀剂	170	11.3 液-液萃取分离法	201
9.5.1 有机沉淀剂的特点	170	11.3.1 萃取分离的基本原理	201
9.5.2 有机沉淀剂的类型	171	11.3.2 重要的萃取体系	204
9.6 重量分析法的应用	171	11.3.3 萃取分离方法	205
9.6.1 无机沉淀剂的应用示例	171	11.3.4 应用	206
9.6.2 有机沉淀剂的应用示例	172	11.4 液相色谱分离法	206
思考题及习题	172		

11.4.1 吸附柱色谱法	206	常数 (25°C, $I=0$)	227
11.4.2 薄层色谱法	209	附录4 部分金属配合物的累积形成常数	
11.5 离子交换分离法	211	(18~25°C)	229
11.5.1 离子交换剂的种类和性质	211	附录5 部分金属离子与氨羧配位剂形成配合	
11.5.2 离子交换树脂的亲合力	213	物的形成常数 (18~25°C,	
11.5.3 离子交换色谱法	214	$I=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	233
11.5.4 离子交换分离法的操作	215	附录6 部分氧化还原电对的标准电极	
11.5.5 离子交换分离法的应用	216	电位 (18~25°C)	234
11.6 绿色分离富集技术	217	附录7 部分氧化还原电对的条件电极	
11.6.1 固相萃取	217	电位	237
11.6.2 固相微萃取	218	附录8 微溶化合物的活度积 (18~25°C,	
11.6.3 液相微萃取	220	$I=0$)	238
11.6.4 超临界流体萃取	221	附录9 A与 ΔpX 的换算表 ($A=10^{\Delta\text{pX}}-10^{-\Delta\text{pX}}$)	
11.6.5 膜分离法	223	239
思考题及习题	224	附录10 指数加减法	240
附录	226	附录11 本书中的符号、缩写及中英文	
附录1 常用酸、碱溶液的密度和浓度	226	对照	241
附录2 常用基准物质的干燥条件和		附录12 常用化合物的摩尔质量	243
应用	226	附录13 几种常用缓冲溶液的配制	244
附录3 常用弱酸、弱碱在水中的解离		参考文献	246

第 1 章 绪 论

本章概要：本章开门见山，简要介绍了分析化学的定义、任务、方法分类、发展与趋势。分析化学的定义、方法、仪器及技术等随分析化学学科的飞速发展发生了很大变化。



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。1980 年美国《分析化学》主编 Laitinen 对分析化学的定义是：Analytical chemistry is a science of measurement and characterization。即“分析化学是测量和表征的科学”，也是研究物质的组成、状态和结构的科学。这一定义在我国的许多教科书中沿用至今。

1993 年欧洲化学会联合会 (Federation of European Chemical Societies) 的分析化学工作组对分析化学的定义是：Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time。即“分析化学是一门发展并运用各种方法、仪器及策略，以获得物质在特定时间和空间有关组成和性质信息的一门科学”，更清晰地说明仪器和方法是分析化学研究的一项重要内容。

2000 年美国《分析化学》杂志发表了 G. M. Hieftje 教授对分析化学的定义：Analytical chemistry is a science of instrumentation and measurements。即“分析化学是仪器（装置）和测量的科学”。与 Laitinen 的定义的区别是把“表征”换成了“仪器（装置）”，并把“仪器（装置）”放在了“测量”的前面，反映了当今分析化学发展的动向。

著名分析化学家 Kowalski 认为“分析化学已由单纯提供数据，上升到从分析数据中获取有用的信息和知识，成为生产和科研中实际问题的解决者”。

总之，分析化学是一种方法学，研究方法、技术及其理论，同时应用这些方法与理论对物质的组成、结构、形态和含量进行分析。

1.2 分析化学的任务和作用

分析化学的任务主要是研究和采用各种方法和手段，对物质的组成进行鉴定、对物质的结构进行解析、对物质的含量进行测定，即对物质进行定性分析、结构分析和定量分析，尽可能提供更多、更全面的信息，解决生产和科研中的实际问题。

分析化学在工农业生产领域中应用十分广泛且起着极其重要的作用。例如：在工业

生产方面,从资源勘探、矿山开采、工业原料选择、工业生产流程控制、新技术研究到新产品的试制和产品质量的检验等都必须依赖分析化学提供的分析结果;在农业生产方面,土壤的普查,化肥、饲料、农药及农副产品品质的评定,作物生长过程中营养、病毒的控制和研究,以及家禽、家畜的临床诊断等都要用到分析化学的方法和技术;在其他学科领域中,如国防公安部门中的武器装备研究、刑侦破案,考古中的文物鉴定与保护,国际贸易中进出口商品的检验,体育竞技中兴奋剂的检测,医药卫生部门的病理化验和药物检验,环境监测与保护,“三废”的处理和利用都要借助分析化学为之提供重要的依据;对于科学研究,只要涉及化学现象,都需要运用分析测试来解释。

近年来,环境污染和食品安全事故频发,如“二噁英”、“苏丹红”、“毒大米”、“三聚氰胺”、“瘦肉精”、“血铅”等事件,解决和杜绝这类事故离不开分析测试方法。由此看来,分析化学是一门工具科学,是工农业生产的“眼睛”、科学技术研究的“参谋”,是让人们认识未知强有力的“手段”,是能让人们放心的科学。在人类认识自然、征服自然和改造自然的活动中发挥了重要作用。

1.3 分析方法的分类

分析方法多种多样,其分析方法的分类也不尽一致,常见有以下几种分类方法。

(1) 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务不同,分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。

(2) 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析方法可分为无机分析和有机分析两大类。

无机分析的对象是无机物。在无机分析中,组成无机物的元素种类繁多,通常要求进行定性分析和定量分析。

有机分析的对象是有机物。在有机分析中,组成有机物的元素种类不多,但结构相当复杂,通常要求进行结构分析和定量分析。

(3) 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样的用量不同,分析方法可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析,通常按表 1.1 所示分类。在某些稀有珍贵样品的分析中,微量和超微量分析具有重要的意义。

表 1.1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	>0.1g	>10mL
半微量分析	0.01~0.1g	1~10mL
微量分析	0.1~10mg	0.01~1mL
超微量分析	<0.1mg	0.01mL

(4) 常量组分、微量组分和痕量组分分析

根据样品中待测组分的相对含量高低不同,可把定量分析方法粗略分为常量组分分析(>1%)、微量组分分析(0.01%~1%)、痕量组分分析(<0.01%)。

痕量组分分析不一定是微量分析,为了测定痕量组分,取样往往超过 0.1g。应该指出,

上述分类方法的标准并不是绝对的。不同时期、不同国家或不同部门可能有不同的划分。

(5) 化学分析和仪器分析

根据测定原理和测定方法不同,分析方法可分为化学分析和仪器分析两大类。

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方法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,故又称经典分析法,适用于常量分析,主要有重量分析法、滴定分析法和气体分析法。

a. 重量分析法 重量分析法是将待测组分与试样中的其他组分分离后,转化为一定的称量形式,用称量方法测定该组分的含量。根据分离方法不同,重量分析法又分为沉淀重量法、气化法和电解重量法等。

b. 滴定分析法 滴定分析法又称容量分析法,这种方法是将一种已知准确浓度的标准溶液,通过滴定管滴加到待测组分的溶液中,或者是将待测组分的溶液滴加到标准溶液中,直到标准溶液与被滴定组分发生的化学反应恰好进行完全,根据标准溶液的浓度和消耗体积计算待测组分的含量。

根据化学反应的类型不同,滴定分析法又分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

c. 气体分析法 在一定温度、压力下,依据反应中产生气体或气体试样在反应前后体积的变化来测定待测组分的含量。

② 仪器分析法 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。这类方法都需要使用较特殊的仪器,所以通常称为仪器分析法。它具有操作简便、快速、灵敏度高、准确度高等优点,适用于痕量组分和微量组分的分析,主要有以下几类。

a. 光学分析法 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。主要有紫外可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光度法、发射光谱法、火焰光度法、荧光分析法等。

b. 电化学分析法 电化学分析法是利用物质的电学及电化学性质而建立的一类分析方法。它主要包括电位分析法、电导分析法、电解分析法、库仑分析法、伏安分析法等。

c. 色谱分析法 色谱分析法是利用物质在两相中的吸附、溶解或亲和作用等性能的差异来进行物质分离与测定的方法,主要有气相色谱法、液相色谱法。

d. 其他仪器分析法 除上述三大类分析方法外,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等。

以上分析方法各有特点,也各有一定的局限性,通常要根据分析任务中待测组分的性质、组成、含量和对分析结果准确度的要求等,来选择最适当的分析方法进行测定。

(6) 例行分析、快速分析和仲裁分析

根据分析工作要求的不同,分析方法还可分为例行分析、快速分析和仲裁分析等。一般实验室进行的日常分析,称为例行分析,又称为常规分析。要求快速简易、在短时间内获得结果的分析工作称为快速分析,如:炉前分析、土壤速测等。快速分析的误差要求较宽。当不同单位对分析结果有争论时,请权威的单位进行裁判的分析工作,称为仲裁分析。

1.4 分析化学的发展与趋势

关于分析化学的发展，普遍认为它经历了三次重大的变革。

第一次变革（19~20世纪30年代）：由于溶液四大平衡理论（酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及溶解平衡）的建立，为经典分析化学提供了理论基础，使分析化学实现了从“技艺”到科学的飞跃。

第二次变革（20世纪40~60年代）：物理学与电子学的发展，促进了分析化学中物理方法的发展。一些简便、快速的仪器分析方法，取代了烦琐费事的经典分析方法。分析化学从以化学分析法为主的经典分析化学，发展到以仪器分析法为主的现代分析化学。

第三次变革（20世纪70年代末至今）：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、计算机技术的引入，使分析化学进入了一个崭新的境界。分析化学不再限于定性分析和定量分析，而是要求能提供物质更多的、更全面的信息。

21世纪社会和科技的飞速发展，人类社会面临的五大危机：资源、能源、人口、粮食、环境；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世纪科技热点：可控热核反应、信息高速公路、纳米材料和技术；生命科学方面的人类基因；生物技术征服癌症、心血管疾病、艾滋病、智能材料以及环境问题等都给分析化学提出了许多新的课题和更高的要求。

理想的分析方法应该具备4个S（sensitivity、selectivity、speediness、simplicity）和2个A（automation、accuracy）。现代分析化学始终朝着理想的分析方法发展的，其发展的总体目标可以归纳如下：

- ① 高灵敏度或低检测限；
- ② 更好的选择性或更少的基体干扰；
- ③ 高准确度或高精密度；
- ④ 高分析速度；
- ⑤ 高自动化程度；
- ⑥ 更完善的多元素（分析物）同时检测能力；
- ⑦ 更完善的形态分析；
- ⑧ 更小的样品用量要求，并且实现微损或无损分析；
- ⑨ 原位、活体内实时分析；
- ⑩ 更大的应用范围，如：遥测、极端或特殊环境中的分析；
- ⑪ 高分辨成像；
- ⑫ 各类分析方法的联用。如：将具有很高分离能力的气相色谱法与具有很强鉴定能力的质谱法、红外光谱法、核磁共振法联用，可以迅速地分析复杂试样。

总之，分析化学就是要在尽可能消耗少量的材料、缩短分析测定的时间、减少风险和经费开支的情况下，获得更多、更有效的化学信息。

目前，我国在分析仪器核心技术上还落后于国际上最先进的水平，具有自主知识产权新仪器的研发以及研发人才的培养，是我们面临的一项重要任务。

现代分析化学已经突破了纯化学领域，它将化学与数学、物理学、电子学、计算机学及生命科学紧密地结合起来，发展成为一门综合性学科——分析学或分析科学。

分析化学是一门重要的基础课，具有综合性强、实验性强和责任性强的特点。本教材内容主要是化学分析中各种定量分析方法的集合。学生通过本课程的学习，要求掌握各分析化学方法的基本原理和基本技能，建立准确的量的概念。在学习理论课程的同时，必须要求学生重视实验课程的学习，加强基本操作的训练，掌握分析实验技能，树立严谨求实的工作作风，养成科学的工作态度和良好的工作习惯，学会观察、思考、推理、判断和表达，提高分析问题、解决问题和创新实践的能力，为后续课程的学习和今后从事生产及科学研究工作打下必要的基础。

思考题及习题

- 1-1 查阅资料，了解当今分析化学的前沿问题。
- 1-2 简述分析化学的任务和作用。举例说明分析化学工作的意义。

第 2 章 定量分析的基本步骤

本章概要：本章将围绕定量分析任务问题，阐述定量分析工作的 5 个基本步骤，简要介绍各步骤的基本要求和原则，将重点对试样的采集和制备、试样的分解加以讨论。各种分析方法的测定原理、干扰物质的处理、测定结果的评价等问题将在后续章节中详细讨论。



2.1 分析试样的采集和制备

分析试样的采集和制备是指先从总体物料中采集一定量的具有代表性的最初试样（原始试样），然后再制备成供分析用的最终试样（分析试样），这一过程也简称为采样。采样的基本原则是使采得的分析试样具有高度的代表性，即它的组成必须能代表总体物料的平均组成，否则测定结果毫无意义。若采样的费用较高，在设计采样方案时可以适当兼顾采样误差和费用，满足对采样误差的要求。采样正确与否直接影响测定结果，是定量分析过程中至关重要的第一步。

试样的采集和制备因被采物料的性质、物理状态、均匀程度和分布范围不同而存在较大的差异，但基本都涉及采样点的设置、采样方法和手段、采样量、试样的保存等问题。在国家标准或行业标准中，对气体、固体及液体等不同状态物料的采集和制备等都有明确的规定和具体的操作方法，如 GB/T 4650—2012（工业用化学品采样词汇）、GB/T 6678—2003（化工产品采样总则）、GB/T 6679—2003（固体化工产品采样通则）、GB/T 6680—2003（液体化工产品采样通则）、GB/T 6681—2003（气体化工产品采样通则）、HJ 493—2009（水质采样、样品的保存和管理技术规定）、GB/T 3723—1999（工业用化学产品采样安全通则）等。对于其他各类物料（如：矿物、土壤、植物、食品等）的具体操作方法可按相关标准或专门分析书籍中的分析检测规程要求进行。

2.1.1 气体和液体试样的采集和制备

物料按特性值的变异性类型可以分为两大类，即均匀物料和不均匀物料，一般情况下，气体和液体物料都是均匀的。对于较为均匀的物料，采集的试样常常可以直接供分析使用，不必再制备。采样原则上可以在物料的任何部位进行，采样过程中必须避免带进杂质，同时避免在采样过程中引起物料变化（如吸水、氧化等）。

对于大气样品的采取,通常选择距地面 50~180cm 的高度、用抽气泵或吸筒采样,令所采气体样与人呼吸的空气等高。对于烟道气、废气中某些有毒污染物的分析,可将气体样品采入空瓶或大型注射器中。对于大气污染物的测定通常是使空气通过适当吸收剂,由吸收剂吸收、浓缩之后再进行分析。

若物料是液体,采取水管中或有泵水井中的水样时,取样前需将水龙头或泵打开,先放水 10~15min,然后再用干净瓶子收集水样至满瓶即可。若采取池、江、河中的水样时,可将干净的空瓶盖上塞子,塞上系一根绳,瓶底系一铁铤或石头,沉入离水面一定深度处,然后拉绳拔塞,让水流满瓶后取出,按此方法在不同深度采取数份水样混合后作为分析试样。

对于装在大容器里的液体物料,只要在储槽的不同深度取样后混合均匀即可作为分析试样。对于分装在小容器里的液体物料,应从每个容器里取样,然后混匀作为分析试样。

2.1.2 固体试样的采集和制备

2.1.2.1 固体试样的采集

固体试样种类繁多,经常遇到的有矿石、合金和盐类等,它们的采样方法如下。

(1) 矿石试样

在取样时要根据堆放情况,从不同的部位和深度选取多个取样点。采取的份数越多,量越大,样品与物料的平均组成就越接近,但是,取量过大处理麻烦。一般而言应取试样的量与矿石的均匀程度、颗粒大小等因素有关。试样的采集量可按下述采样经验公式计算:

$$Q = Kd^2 \quad (2.1)$$

式中, Q 为采取平均试样的最小量, kg; d 为物料中最大颗粒的直径, mm; K 为经验常数,可由实验求得,一般 K 值在 $0.05 \sim 1 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 之间。样品越不均匀,其 K 值就越大。

例如:地质部门采取赤铁矿原始试样,规定 $K = 0.06 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$,如果采集赤铁矿样的最大颗粒直径为 20mm,则 $Q = 0.06 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2} \times (20 \text{mm})^2 = 24 \text{kg}$,即原始试样最少应取 24kg。

(2) 金属或金属制品

由于金属经过高温熔炼后组成比较均匀,因此,对于片状或丝状试样,剪取一部分即可进行分析。但对于钢锭和铸铁,由于表面和内部的凝固时间不同,铁和杂质的凝固温度也不一样,因此,表面和内部的组成不均匀。取样时应先将表面清理,然后用钢钻在不同部位、不同深度钻取碎屑混合均匀,作为分析试样。

(3) 粉状或松散物料试样

常见的粉状或松散物料如盐类、化肥、农药和精矿等,其组成比较均匀,因此取样点可少一些,每点所取量也不必太多。各点所取试样混匀即可作为分析样品。

对于各种固体试样(包括矿石、金属或合金试样、化学试剂、化肥、农药、生物或植物试样等)的采集,各行业都有详细的规章,采集时可参阅有关标准进行。

2.1.2.2 固体试样的制备

将上述方法采集的固体试样通过多次破碎、过筛、混匀、缩分等步骤制备成少量均匀且具有代表性的分析试样。

(1) 破碎

破碎是按规定用适当的机械或人工方法减小样品粒度。一般先用破碎机对试样进行粗碎,再用圆盘粉碎机等进行中碎,最后用压磨锤、瓷研钵、玛瑙研钵等进行细碎。