

普通高等教育化学类专业规划教材

“双一流”高校本科规划教材

简明定量 化学分析

第二版

胡坪 张文清 王燕 王氢 编著

图书在版编目 (CIP) 数据

简明定量化学分析 / 胡坪等编著. —2 版. —上海:
华东理工大学出版社, 2023.5

ISBN 978-7-5628-7199-6

I. ①简… II. ①胡… III. ①定量分析 IV.

①O655

中国国家版本馆 CIP 数据核字(2023)第 051535 号

内容提要

本书的先修课程为无机化学,适用于定量化学分析与仪器分析相结合的两段式教学模式,注重与仪器分析的教学内容相衔接。本书共分 9 章,内容包括:分析化学中数据处理与评价方法,酸碱滴定,配位滴定,氧化还原滴定、沉淀滴定四类滴定分析法,重量分析法以及吸光光度法的原理与应用,分析化学中的样品预处理方法等。本书注重基本原理和基本概念的阐述,引导学生树立“量”的概念,同时注意理论联系实际,通过定量分析过程中实验技能的训练培养学生严谨求实的科学态度。本书还注意保持与科技及学科发展的同步性,尝试引入一些新的分析概念、方法。本书行文深入浅出,简明扼要,适合本科教学。本书可作为理工科院校、师范类院校及高等职业学校中化学、环境、生物、材料等专业学生的教材,也可供相关专业科研人员和教师参考。

项目统筹 / 马夫娇 韩 婷

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 陈婉毓

装帧设计 / 徐 蓉

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:021-64250306

网址:www.ecustpress.cn

邮箱:zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 常熟市华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 17.25

字 数 / 477 千字

版 次 / 2010 年 5 月第 1 版

2023 年 5 月第 2 版

印 次 / 2023 年 5 月第 1 次

定 价 / 58.00 元

版权所有 侵权必究

序

生产的发展和科学的进步,特别是进入 21 世纪,生命科学、环境科学、新材料科学等一些支柱学科的发展,无不与分析化学的发展密切相关。当今,分析化学在工业、农业、国防及科学技术各领域都起着不可估量的作用。为了适应社会发展的需求,在培养理工科人才时,注意使其具有良好的分析化学基础知识及技能,十分重要。

本教材阐述分析化学中的重要组成部分——定量化学分析。通过对定量化学分析的取样、预处理、测定、数据处理和结果表达等过程的介绍,培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,观察实验现象、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能。

作为教科书,本书具有保证基础、精选内容、深入浅出的特点,使之更适合于基础教学。编写时对这些特点都有很好的把握,并注意理论联系实际。

可以认为,通过本课程学习,不仅可对分析化学领域相关理论和技术有所掌握,更重要的是培养自己分析问题、解决问题的能力,树立“量”的概念,这对后继课程学习及今后的工作都会起重要的影响。特此乐为之作序。

朱明华

第 二 版 前 言

近年来,无论是国内外的分析化学学科,还是我国的高等教育事业都取得了长足的发展。作为高等学校中理工科专业的基础课程——分析化学,必须与时俱进,尽力满足新形势下对人才的培养要求。为此,根据作者积累多年的教学经验,结合分析化学的学科进展对本教材进行修订。

本次修订仍保持原教材的编写指导原则,即深入浅出、简明扼要,着重于基本概念的阐述,使之适合于本科教学。在第一版的基础上主要作了如下的修订:在分析化学中的数据处理和评价一章中,考虑到实际应用性,增加了分析方法的评价与验证相关内容的介绍;在滴定分析概述中,细化了酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定中标准溶液的标定原理和注意事项;在酸碱滴定法一章中,对计算示例、应用示例进行了全面的修订,删除酸碱标准滴定溶液的配制和标定一节,将相关内容合并至第3章;在配位滴定法中增加了配合物稳定性相关公式的推导和金属指示剂的选择;在氧化还原滴定法中修改了反应进行程度的计算式,使之更准确、全面;将可见分光光度法一章的标题改为吸光光度法,并增加了紫外吸收光谱法简介;在样品的预处理方法一章中,对思考题和习题进行了全面的修订。

参加本次修订工作的有胡坪(第1、2、8章)、张文清(第5、7、9章)、王燕(第3、4章)、王氢(第6章),全书由胡坪统稿。本书修订过程中得到有关领导和教研组诸同事的支持。

期盼关心本书的读者对书中的欠妥之处提出批评、建议,不胜感谢。

编者

2023年5月

第 一 版 前 言

分析化学是化学的分支学科,它历史悠久。作为科学技术的“眼睛”,它为化学、生物、医学、环境、材料科学等学科的快速发展解决了许多关键问题。与此同时,这些学科提出的需求也促进了分析化学自身的发展。随着物理学、数学、信息学及计算机科学等的新理论、新技术的不断引入,分析化学已发展成为一门综合性交叉学科。

分析化学可以分为化学分析和仪器分析两大类。仪器分析近年来发展十分迅猛,应用日益广泛,但并不意味着化学分析就能退出历史的舞台。即使是采用仪器方法解决分析任务,也需要运用到化学分析的原理、方法和技术。例如,很多仪器分析方法需要使用标准物质进行比较,而标准物质的含量通常需通过化学方法进行测定。在定量化学分析中树立起来的“量”的概念,应始终贯穿于包括取样、样品预处理、测定、结果表达在内的整个分析过程。因此化学分析是分析化学的基础,与仪器分析相互补充。

分析化学的教学主要包括定量化学分析和仪器分析两部分内容,定性化学分析一直以来都被并入普通化学或无机化学课程中,不再作为分析化学的教学内容。因此,分析化学的教学模式主要有两种。一种教学模式是两段式教学,即两部分内容分在不同的学期完成。定量化学分析主要涉及无机化学知识和四大平衡理论,因此先修课程为无机化学,可以在第二学期开设,与基础化学实验有较好的衔接。而仪器分析原理涉及大量的有机物结构和物理化学知识,因此先修课程是有机化学和物理化学,一般在第四、五学期开设。另一种教学模式是将定量化学分析和仪器分析合并成一门,即分析化学,并在修完无机化学、物理化学、有机化学之后开设。近年来,多所高校对这种教学模式进行了有益的尝试。

本教材适用于两段式教学模式,并注重与《仪器分析》(朱明华编)的教学内容相衔接。在编写中,我们力求做到深入浅出,简明扼要,着重于基本概念的阐述,使之适合于本科教学。同时,我们还注意理论联系实际,在阐述清楚基本理论和概念时,指出它的实用意义。由于分析化学学科发展十分迅速,因此在教材中还

尝试引入一些的新概念和方法。

本教材由多位长期从事分析化学教学和科研的同志参加编写,具体分工如下:胡坪编写了第1、2、8章,王燕编写了第3、4、5章,王氢完成了第6、7章,张文清编写了第9章。全书由胡坪统稿。

书中的错误和不当之处,恳请读者批评指正。

编者

2010年5月

目 录

第 1 章 绪 论

- 1.1 分析化学的定义和作用 / 1
- 1.2 分析化学方法的分类 / 2
- 1.3 分析化学的进展 / 3
- 1.4 定量分析流程 / 4
 - 1.4.1 取样 / 4
 - 1.4.2 样品的预处理 / 4
 - 1.4.3 测定 / 5
 - 1.4.4 数据的处理和结果的表达 / 5

第 2 章 分析化学中的数据处理和评价

- 2.1 分析误差 / 6
 - 2.1.1 真值、平均值和中位数 / 6
 - 2.1.2 误差与准确度 / 7
 - 2.1.3 偏差与精密度 / 8
 - 2.1.4 误差的分类及减免误差的方法 / 11
 - 2.1.5 随机误差的正态分布 / 12
 - 2.1.6 随机误差的 t 分布 / 14
 - 2.1.7 置信区间 / 15
 - 2.1.8 不确定度及其传递 / 16
- 2.2 分析数据的统计处理 / 18
 - 2.2.1 离群值的检验和取舍 / 19
 - 2.2.2 显著性检验 / 21
- 2.3 有效数字及其运算规则 / 23
 - 2.3.1 有效数字 / 23
 - 2.3.2 数字的修约规则 / 24
 - 2.3.3 有效数字的运算规则 / 25

- 2.4 标准曲线的回归分析 / 26
 - 2.4.1 一元线性回归方程 / 26
 - 2.4.2 回归方程的检验 / 27
- 2.5 分析方法的评价与验证 / 30
 - 思考题 / 32
 - 习题 / 33

第 3 章 滴定分析概述

- 3.1 滴定分析法简介 / 35
- 3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件 / 35
 - 3.2.1 滴定分析法的分类 / 35
 - 3.2.2 滴定反应的条件 / 36
 - 3.2.3 滴定分析的方式 / 36
- 3.3 标准溶液 / 37
 - 3.3.1 标准溶液的配制方法 / 37
 - 3.3.2 标准溶液浓度的标定 / 38
- 3.4 滴定分析的计算 / 40
 - 3.4.1 标准溶液浓度的计算 / 40
 - 3.4.2 滴定分析结果的计算 / 41
- 思考题 / 44
- 习题 / 45

第 4 章 酸碱滴定法

- 4.1 酸碱平衡的基础理论 / 47
 - 4.1.1 酸碱质子理论 / 47
 - 4.1.2 酸碱离解常数 / 48
 - 4.1.3 浓度、活度与离子强度 / 49
 - 4.1.4 分布系数与分布曲线 / 50
 - 4.1.5 酸碱水溶液中 H^+ 浓度的计算 / 52
 - 4.1.6 酸碱缓冲溶液 / 62
- 4.2 酸碱滴定终点的指示方法 / 65
 - 4.2.1 酸碱指示剂的作用原理 / 66
 - 4.2.2 酸碱指示剂的变色范围和变色点 / 67
 - 4.2.3 影响指示剂变色范围的因素 / 68
 - 4.2.4 混合指示剂 / 70

- 4.3 酸碱滴定曲线 / 71
 - 4.3.1 一元酸碱的滴定 / 71
 - 4.3.2 多元酸碱、混合酸碱的滴定 / 76
 - 4.3.3 酸碱滴定中 CO_2 的影响 / 80
- 4.4 终点误差 / 80
 - 4.4.1 强酸(碱)滴定的终点误差 / 80
 - 4.4.2 弱酸(碱)滴定的终点误差 / 82
 - 4.4.3 多元酸碱滴定的终点误差 / 83
 - 4.4.4 混合酸碱滴定的终点误差 / 84
- 4.5 酸碱滴定法的应用示例 / 84
 - 4.5.1 混合碱的测定 / 85
 - 4.5.2 硼酸的测定 / 86
 - 4.5.3 铵盐的测定 / 86
 - 4.5.4 氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量 / 87
 - 4.5.5 磷含量的测定 / 88
 - 4.5.6 某些有机物含量的测定 / 88
- 4.6 非水溶液中的酸碱滴定 / 90
 - 4.6.1 溶剂的分类和性质 / 90
 - 4.6.2 非水滴定溶剂的选择 / 92
 - 4.6.3 滴定剂的选择和滴定终点的确定 / 93
 - 4.6.4 非水滴定的应用 / 93
- 思考题 / 94
- 习题 / 95

第 5 章 配位滴定法

- 5.1 配位滴定中的配位剂 / 99
 - 5.1.1 乙二胺四乙酸的性质 / 100
 - 5.1.2 乙二胺四乙酸与金属离子形成的配合物 / 102
- 5.2 配合物的稳定性及其影响因素 / 103
 - 5.2.1 配合物的稳定常数 / 103
 - 5.2.2 配合物的逐级稳定常数和累积稳定常数 / 103
 - 5.2.3 外界条件对配合物稳定性的影响 / 105
 - 5.2.4 条件稳定常数 / 108
- 5.3 滴定曲线 / 110
 - 5.3.1 滴定曲线的绘制 / 110
 - 5.3.2 影响滴定突跃的因素 / 112

- 5.4 金属指示剂 / 113
 - 5.4.1 金属指示剂的性质和作用原理 / 113
 - 5.4.2 金属指示剂的选择 / 114
 - 5.4.3 金属指示剂应具备的条件 / 115
 - 5.4.4 常用的金属指示剂 / 115
- 5.5 终点误差 / 117
- 5.6 单一离子直接准确滴定的条件 / 118
 - 5.6.1 单一离子直接准确滴定的条件 / 118
 - 5.6.2 配位滴定中适宜 pH 条件的控制 / 119
- 5.7 混合离子的分别滴定 / 120
 - 5.7.1 混合离子分步滴定可能性的判断 / 120
 - 5.7.2 控制溶液酸度法进行混合离子的分别滴定 / 121
 - 5.7.3 用掩蔽和解蔽的方法进行分别滴定 / 122
 - 5.7.4 用分离方法去除干扰 / 125
- 5.8 配位滴定的方式和应用 / 125
 - 5.8.1 直接滴定法 / 125
 - 5.8.2 返滴定法 / 125
 - 5.8.3 置换滴定法 / 126
 - 5.8.4 间接滴定法 / 127
- 思考题 / 127
- 习题 / 128

第 6 章 氧化还原滴定法

- 6.1 氧化还原反应 / 131
 - 6.1.1 条件电极电位 / 131
 - 6.1.2 条件电极电位的应用 / 133
 - 6.1.3 条件平衡常数及反应进行的程度 / 135
 - 6.1.4 氧化还原反应的速率及滴定控制条件 / 137
- 6.2 氧化还原滴定 / 139
 - 6.2.1 氧化还原滴定曲线 / 139
 - 6.2.2 氧化还原滴定指示剂 / 142
 - 6.2.3 氧化还原滴定法中的终点误差 / 144
 - 6.2.4 氧化还原滴定法中的预处理 / 145
- 6.3 常用氧化还原滴定法 / 147
 - 6.3.1 高锰酸钾法 / 147
 - 6.3.2 重铬酸钾法 / 149
 - 6.3.3 碘量法 / 150

6.3.4 其他氧化还原滴定方法 / 153

6.4 氧化还原滴定结果的计算 / 153

思考题 / 156

习题 / 156

第 7 章 重量分析法和沉淀滴定法

7.1 沉淀的溶解度及其影响因素 / 160

7.1.1 溶解度、溶度积与条件溶度积 / 161

7.1.2 影响沉淀溶解度的因素 / 161

7.2 沉淀的形成与条件选择 / 164

7.2.1 沉淀的类型 / 164

7.2.2 沉淀的形成 / 164

7.2.3 沉淀的纯度 / 165

7.3 重量分析法 / 167

7.3.1 沉淀剂的选择 / 167

7.3.2 均匀沉淀法 / 168

7.3.3 重量分析的计算 / 169

7.4 沉淀滴定法 / 170

7.4.1 滴定曲线 / 170

7.4.2 沉淀滴定终点指示剂和沉淀滴定分析方法 / 173

思考题 / 176

习题 / 176

第 8 章 吸光光度法

8.1 吸光光度法的特点 / 178

8.2 吸光光度法的基本原理 / 178

8.2.1 物质对可见光的选择性吸收与溶液颜色的关系 / 178

8.2.2 物质对可见光产生选择性吸收的原因 / 180

8.2.3 吸收光谱曲线 / 180

8.2.4 光吸收定律——朗伯-比尔定律 / 181

8.3 分光光度计及其主要部件 / 185

8.3.1 分光光度计的部件 / 185

8.3.2 分光光度计的光路类型 / 188

8.4 显色反应及显色条件的选择 / 189

8.4.1 显色反应的选择 / 190

8.4.2 显色剂 / 190

- 8.4.3 显色条件的选择 / 192
- 8.4.4 干扰离子的影响及其消除方法 / 193
- 8.5 测量误差和测定条件的选择 / 194
 - 8.5.1 吸光度测量误差的影响 / 194
 - 8.5.2 测量条件的选择 / 195
- 8.6 吸光光度测定方法 / 196
 - 8.6.1 半定量分析方法——目视比色法 / 196
 - 8.6.2 常规单组分定量分析方法 / 196
 - 8.6.3 多组分定量分析方法 / 197
 - 8.6.4 示差分光光度法 / 198
 - 8.6.5 双波长分光光度法 / 199
- 8.7 吸光光度法的应用 / 200
 - 8.7.1 样品成分的定量分析 / 200
 - 8.7.2 弱酸和弱碱离解常数的测定 / 201
 - 8.7.3 配合物组成的测定 / 202
- 8.8 紫外吸收光谱法简介 / 203
 - 8.8.1 紫外吸收光谱的产生 / 203
 - 8.8.2 有机化合物电子跃迁的类型 / 204
 - 8.8.3 影响紫外吸收光谱的因素 / 205
 - 8.8.4 紫外吸收光谱法的应用 / 205
- 思考题 / 207
- 习题 / 207

第9章 样品的预处理方法

- 9.1 试样的分解 / 210
 - 9.1.1 溶解法 / 210
 - 9.1.2 熔融法 / 211
 - 9.1.3 干灰化法 / 212
 - 9.1.4 湿灰化法 / 213
- 9.2 分离和富集的目的与评价指标 / 214
- 9.3 沉淀分离法 / 214
 - 9.3.1 沉淀类型 / 215
 - 9.3.2 常量组分的沉淀分离 / 216
 - 9.3.3 微量组分的共沉淀分离和富集 / 220
- 9.4 萃取分离法 / 222
 - 9.4.1 基本原理 / 223
 - 9.4.2 重要的萃取体系 / 224

- 9.4.3 萃取分离技术及其在分析化学中的应用 / 225
- 9.4.4 超临界流体萃取法 / 226
- 9.4.5 固相萃取分离方法 / 227
- 9.5 经典色谱分离法 / 227
 - 9.5.1 柱色谱 / 228
 - 9.5.2 薄层色谱 / 228
- 9.6 离子交换分离法 / 230
 - 9.6.1 离子交换剂的种类 / 230
 - 9.6.2 离子交换树脂的性质 / 232
 - 9.6.3 离子交换平衡与离子交换动力学 / 232
 - 9.6.4 离子交换分离操作技术 / 233
- 思考题 / 235
- 习题 / 236

附录

- 附录 1 弱酸和弱碱的解离常数 / 237
- 附录 2 几种常用缓冲溶液的配制 / 239
- 附录 3 配合物的稳定常数 / 240
- 附录 4 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ / 244
- 附录 5 金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ / 245
- 附录 6 标准电极电势 / 245
- 附录 7 某些氧化还原电对的条件电势 / 249
- 附录 8 微溶化合物的溶度积 / 250
- 附录 9 国际相对原子质量表 / 254
- 附录 10 一些常见化合物的相对分子质量 / 255

参考文献 / 258

第1章 绪论

1.1 分析化学的定义和作用

分析化学(analytical chemistry)是化学学科的一个重要分支,它是建立和应用各种方法、仪器和策略,以获取物质的化学组成和结构信息的科学。因此,分析化学所要回答的问题是物质世界是如何组成的,包括物质中含有哪些组分、各组分的含量是多少、这些组分是以怎样的方式和状态存在的等。要回答这些问题,就要依据相关的理论,建立分析方法和实验技术,研制仪器设备,研究获取信息的最优方法和策略,在此基础上提供有效的、具有统计学意义的信息。这一切都是分析化学的研究内容。

分析化学对科学、社会的发展举足轻重,被称为科学技术的“眼睛”,大至宇宙的深层探索(如寻找火星上是否有生命存在的证据),小至对微观物质(如分子结构)的认识,都离不开分析化学。多种学科(如生命科学、材料科学、能源科学、环境科学等)的发展都依赖于分析化学的进展,分析化学渗透于工业、农业、国防、医疗卫生、环境保护各个领域,影响着社会发展和人类进步。

例如,在生命科学中,生物化学、分子生物学、系统生物学、生理学等都需要利用分析化学的方法、仪器进行研究并得以发展,分析化学在揭示生命的起源、遗传物质的研究等方面起着关键的作用。在医学领域,疾病诊断的很多方法、手段属于分析化学的研究范畴,而用于疾病治疗的药物,其真假、质量的好坏,都需要分析化学加以辨识。又如,人类赖以生存的环境,空气、水和土壤中的有害物质需要用分析仪器进行监测;当对三废(废气、废液、废渣)进行治理并加以综合利用时,需要用分析化学方法来评价治理的效果,以选择最佳的治理方案。食品是人们生活和生存的必需之物,食品所含的营养成分、微量有害物质(如农药残留、重金属污染、有害添加剂)的情况近年来成为人们关注的焦点,这些都依赖分析化学方法给出答案。在工业生产中,资源的勘探开发、生产原料的分析、工艺条件的选择、生产过程的在线控制也都离不开分析化学。

由此可见,分析化学知识的学习非常重要,对于化工、制药、轻工、纺织、食品、生物工程、材料、资源与环境等专业的学生而言,分析化学是重要基础课。但分析方法种类繁多,且大多数方法具有较为独立的方法原理且能自成体系,在教学过程中常将分析化学的主要内容分在不

同课程讲授。本课程以分析化学中的重要组成部分——化学分析作为授课内容,重在基础理论知识的传授与实验基本技能的训练,培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,以及观察实验现象、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能。为此在教学中应注意理论密切联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,培养分析问题和解决问题的能力。本课程的学习者应具备一定的化学基础知识并先修过无机化学课程。

1.2 分析化学方法的分类

按照不同的分类方式,可将分析化学方法归属于不同的类别。例如,根据分析任务可以分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structure analysis)。定性分析的任务是鉴定物质的化学成分,包括组成、离子、官能团、化合物等;定量分析的任务是测定物质各组分的含量;结构分析的任务是研究物质分子的形态、结构,特别是三维立体结构。

根据分析对象的性质分类,可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,通过合适的方法鉴定试样是由哪些元素、离子或化合物组成(无机定性分析),测定各组分的相对含量(无机定量分析)。有机分析的对象为有机物,有机物的化学结构多样且复杂,因此发展了多种用于有机物结构鉴定和定量分析的方法。亦可以根据分析对象的所属研究领域将分析化学方法分为食品分析、药物分析、环境分析等。

根据分析时试样用量的多少,分析方法可分为常量分析(试样用量 >100 mg 或试液用量 >10 mL)、半微量分析(试样用量 $10\sim 100$ mg 或试液用量 $1\sim 10$ mL)、微量分析(试样用量 $0.1\sim 10$ mg 或试液用量 $0.01\sim 1$ mL)和超微量分析(试样用量 <0.1 mg 或试液用量 <0.01 mL)。

根据试样中待测组分相对含量的高低分类,可分为常量组分分析(组分含量 $>1\%$)、微量组分分析(组分含量 $0.01\%\sim 1\%$)、痕量组分分析(组分含量 $0.0001\%\sim 0.01\%$)和超痕量组分分析(组分含量 $<0.0001\%$)。

根据方法的原理可将分析化学方法分成两大类,即化学分析法(chemical analysis)和仪器分析法(instrumental analysis),这是目前最普遍使用的分类方式。

以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法,称为化学分析法,主要包括重量分析法和滴定分析法。重量分析法一般采用合适的化学反应及处理步骤,使试样中的待测组分转化为另一种固定化学组成的纯化合物后,通过称量纯物质的质量来计算待测组分的含量,这种方法操作烦琐,分析时间长,但准确度很高,且不需要标准物质进行比较,因此至今仍作为一些组分测定的标准方法。将已知浓度的试剂溶液滴加到待测溶液中,使其与待测组分按照化学计量关系恰好反应完全,根据试剂的浓度和加入的准确体积计算出待测组分的含量,这类方法称为滴定分析法(也称为容量分析法)。滴定分析法操作简便、快速,测定结果的准确度高,是重要的常规测试手段之一。重量分析法和滴定分析法通常用于常量组分的分析。

仪器分析法是以测量物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法,由于这类方法通常需要使用特殊的仪器,故名仪器分析,也称物理或物理化学分析方法。仪器分析方法可分为电化学分析法、光学分析法、色谱分析法等类别。电化学分析法是通过测量物质在溶液中的电化学性质及其变化建立起来的分析方法,包括电位分析法、伏安法和极谱法、电重量法和库仑法、

电导法等。光学分析法是利用物质所发射的辐射或辐射与物质的相互作用建立起来的一类分析方法,包括紫外-可见分光光度法、红外光谱法、核磁共振波谱法及原子吸收分光光度法等吸收光谱法,荧光光谱法、原子发射光谱法、X射线光谱法等发射光谱法,等等。色谱法是利用物质在互不相溶的两相间作用力的差异建立起来的一类极有效的分离、分析多组分混合物的方法,按照流动相的物理状态可以分为气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法,也可根据分离原理的不同分为吸附、分配、离子交换、空间排阻与亲和色谱法等。除了上述三类方法外,还有许多其他仪器分析方法,如质谱法、热分析法、中子活化分析法。仪器分析方法具有灵敏度高、分析速度快、提供的信息丰富、易实现自动化等特点,因此尤其适合于低含量组分的测定、生产过程的控制分析、未知样品的鉴定等。仪器分析的主要局限在于需要使用价格较高的仪器设备,操作、维护要求一般也较高。

化学分析和仪器分析孰轻孰重不能一概而论,某种方法对其适合的分析对象都有独特的优势,以满足一些特殊的分析要求。此外,化学分析和仪器分析是互为补充的,甚至某些方法即为两者的有机结合。例如,电位滴定法是将滴定分析与电位分析两种方法结合,以电位分析法作为滴定反应终点的确定方法。又如,在进行仪器分析之前,常须用化学方法对试样进行预处理,以除去试样中的干扰物质、对被测组分进行富集等。在建立测定方法的过程中,很多仪器分析方法需要采用已知含量的基准物(标准品)作为参照,而基准物的含量则常需以化学法测定,因此化学分析方法与仪器分析方法两者不可分割,前者是后者的基础。

1.3 分析化学的进展

分析化学的起源可以追溯到炼金术、炼丹术时期,鉴定、分析手段有效地促进了古代冶炼、酿造等技术的发展。18世纪至19世纪,逐步发展了金属系统定性分析、重量分析、容量分析等方法。然而,当将物理化学溶液理论中的酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡理论引入分析化学,建立了四大滴定方法和理论后,才标志着分析化学从一种技术演变成为一门科学。

20世纪初,物理学和电子学的发展,彻底改变了以经典化学分析为主的局面,多种仪器分析方法应运而生,并在科学生产中发挥了重要作用。其中,英国化学家马丁和辛格由于发明分配色谱法获得1952年诺贝尔化学奖,美国科学家布洛赫和珀赛尔因建立核磁共振法而共同获得1952年诺贝尔物理学奖,捷克斯洛伐克科学家海洛夫斯基由于开创极谱学获1959年诺贝尔化学奖。仪器分析方法的快速发展成为这一时期分析化学学科的特点。

近年来,随着信息科学、计算机技术、激光、纳米技术、功能材料、化学计量学等新技术、新材料和新方法的引入,分析化学已经发展成一门以多学科为基础的综合性的科学。从采用的手段看,分析化学是在综合利用物理学(如光、电、热、声和磁)、化学和生物学理论的基础上,进一步采用数学、计算机科学等学科的新方法、新技术,对物质进行更全面、更深入的分析。从解决的问题看,分析化学的任务已不局限于测定物质的组成及含量,还要对物质的形态(价态、结合状态等)、结构(包括空间分布)、微区形态、化学和生物活性等进行分析及过程监控。

另外,生命科学、材料科学、环境科学、宇宙科学等学科不断提出新的分析需求,分析化学因此发展迅速。例如,1990年启动的“人类基因组测序计划”,由于脱氧核糖核酸(DNA)的测

序、定位工作量巨大、耗时,进展一直缓慢,随着阵列毛细管电泳测序技术的研制成功,使该项巨大的工程于2003年顺利完成,历时13年。而近年来出现的基于微流控芯片分析技术的DNA测序方法,将DNA的测序速度又提高了100倍,可在100天内完成30亿对人类基因的测序,这一测序方法正是分析化学、微加工技术、生物学、计算机技术、数学等多学科结合的成果。

获取更多、更复杂的信息,不断提高分析方法的灵敏度(sensitivity)、选择性(selectivity)和分析速度(speediness),提高分析结果的准确度(accuracy),实现分析仪器的自动化和微型化一直是分析化学家努力追求的目标。分析化学将与其他学科更紧密地结合,成为进一步认识自然、改造自然的科学。

1.4 定量分析流程

定量分析的任务是测定试样中待测组分的含量,通常包括以下四个步骤。

1.4.1 取样

进行定量化学分析时,用于分析的试样一般只占被测对象的很少一部分,如零点几克或几克,如何从大量的被测对象中采集一小部分作为分析试样,使之能代表被测对象的平均组成非常关键,如果分析试样不具有代表性,则对试样分析得再准确也是没有意义的。

固体试样如矿石、土壤、粮食等,试样的性质及均匀程度差别较大,因此无论采用随机采样,还是根据一定规律进行系统采样,采样份数都应该足够多,份数越多,结果越具有代表性。对于饮料、工业液体产品等均匀液体试样,采样份数可以较少;对于不太均匀的液体试样(如河水),应根据水系的具体情况选择好采样点,在不同的地段、深度各取一份试样,混合均匀后作为分析试样。气体试样(如大气、工业废气等)通常在设置好采样点后,用泵或针筒将气体充入取样容器中并密封。

对于固体试样,如果采集得到的试样量较大,还须通过混合、粉碎、筛分等步骤处理成均匀试样,再通过缩分操作取其中一小部分进行分析,这一系列过程称为制样。最常用的缩分方法是四分法,将粉碎混匀的样品堆成锥形,然后压成圆饼状,再通过圆饼中心按十字形将其分为四等份,弃去对角两份,其余两份收集,这样试样便缩减了一半。如须再次缩分,要将剩余样品再粉碎混匀,如此反复,直至缩分至所需试样量。

不同试样取样、制样的方法不同,应根据试样的性质选择合适的方法,具体操作可参阅相关的国家标准和企业标准。

1.4.2 样品的预处理

大多数试样不能直接被分析,需要通过一定的操作步骤将其转化成适合分析的状态,这一步骤称为样品预处理,样品预处理主要解决以下两类问题。

1. 将试样转化为适合测定的形态

试样有固态、液态和气态,而常用的定量化学分析方法大多是湿法分析,即化学反应和测