

高等学校理工科规划教材

分 析 化 学

(第三版)

大连理工大学分析化学教研室 组编

刘志广

主编

丁保军 潘玉珍 宿 艳

修订

郭慧敏 张永策

主审

宫为民

大连理工大学出版社

© 刘志广 2006

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 刘志广主编. — 3 版. — 大连: 大连理工大学出版社,
2006. 8

(高等学校理工科规划教材)

ISBN 7-5611-1741-8

I. 分… II. 刘… 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(2006)第 089558 号

大连理工大学出版社出版

大连市软件园路 80 号 邮政编码 116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:20.25 字数:472 千字

2000 年 6 月第 1 版 2006 年 8 月第 3 版

2006 年 8 月第 4 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:碧海

封面设计:孙宝福

定 价:25.00 元

第3版说明

一本教材的成熟需要几代人长期的精心“雕琢”和读者的关心和支持。本教材自2000年出版以来,一直受到广大读者、各兄弟院校同行及有关专家的关心、爱护和热情支持,使得本教材得以不断再版。我们对此表示由衷的感谢!

编者长期参加基础课程的教学改革及分析化学的一线教学工作,一直关注着国内外分析化学教材的发展。目前,国内分析化学教材的出版呈现出繁荣局面,具有以下趋势:一是大量引入新内容,反映学科最新发展,体现了分析化学与时俱进的特点,同时强调课程体系的完整和全面,将化学分析与仪器分析结合在一起,也使得教材越写越厚;二是在更新内容和保持体系相对完整的前提下,突出特色,满足不同需要,因而内容相对比较精练。我们遵循以下原则进行本次修订:基本保持原教材体系和特色,尽量减少与无机化学教材之间的重叠,力求能够满足后续课程对分析化学的基本要求,反映学科进展,突出工科特色,适应减少学时、采用多媒体教学的需要。新版对原教材的结构层次和内容作了适当调整和修订,将原第1章的1、2节合并为一节重新编写。将原第2章中的1、2节合并。考虑到原第3章中的溶液pH、pM和pX的计算一节内容偏少,为照顾内容的连续性而将其分散到相关章节中,不再单独编为一节。将原教材第5章的5、6节合并。将原第7章色谱分析法提前,放到第4章电化学分析法之后,原第8章移至全书最后一章,以使得光分析部分相互连贯,有利于讲授和学习。对原第9章有机分子结构测定方法中的内容、例题和习题进行了重新选择和编写,由浅入深,方便学习。

与本书配套的《分析化学电子教案》已研制完毕,即将出版。本电子教案内容丰富,重点突出,版式设计新颖,动画生动准确,适合课堂讲授。另有研制的各种分析化学网络虚拟实验室教学软件,与课程配套使用,将起到更好的学习效果。需要者可与编者联系。

参加本书修订工作的有刘志广(第1、4、5章)、丁保军(第2、3章)、郭

慧敏(第 6 章)、宿艳(第 7、9 章)、潘玉珍(第 8 章)、张永策(习题及附录校正)。全书由刘志广统稿并最终定稿,宫为民审阅了全书。

由于编者的水平有限,本书难免有缺点错误及不妥之处,诚挚欢迎读者对本书进行批评指正。

联系方式:

E-mail: jcyj@dutp. cn

电话: 0411-84707962

编 者

2006 年 8 月

第 2 版说明

本教材于 2000 年 6 月首次出版后,受到兄弟院校同行、有关专家和广大读者的欢迎。正如同行专家所指出的,本教材体系新,内容起点高,知识覆盖面较广,能够较好地适应当前工科院校对分析化学的要求,对相关专业也有一定的参考价值。本教材在 3 年多的教学实践中应该说取得了很好效果,受到广大读者的热情支持。许多读者也对教材提出了有益的建议和宝贵的修改意见。为此,向广大读者表示衷心的感谢。

为使本教材的质量有所提高,以利于广大读者的使用与参考,我们在保留第 1 版教材特点的基础上,对教材中存在的不足和印刷错误进行了全面修改;其中对绪论的前 3 节进行了改写,试图能更客观地反映现代分析化学的学科性质,更好地反映其在各新兴学科与各行业中的作用,较全面地介绍了分析方法的分类,以利于读者对现代分析化学有比较全面的了解;对第 1 版中某些表达不够严密或不易理解的内容进行了适当修改与补充;浓度单位的表示进行了统一。

参加本书修订工作的有宫为民(第 1、3 章及附录)、朱爱民(第 2、5 章)、刘志广(第 4、7 章)、李楠(第 6、8、9 章)。全书由宫为民组织修订,由赵常志审阅。

尽管我们对原教材进行了认真的修改与补充,但新书中仍然难免会有不当之处,敬请广大读者批评指正。

本书配有多媒体课件,需要者可直接与我们联系。

编著者

2004 年 2 月

第 1 版前言

本教材是我校参加《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》项目,进行分析化学课程内容、体系与教学方法改革的研究与实践的初步成果。

分析化学在国民经济、科学技术中的重要地位和作用,使之成为衡量一个国家科学技术水平的标志之一,科学技术和国民经济的发展也不断地向分析化学提出越来越高的要求。原有的分析化学教材无论教材内容还是教材体系都难以适应当前和今后工科人才培养的要求。我们在全面进行教学改革的研究与实践的基础上推出本教材,其主要变化体现在如下几方面:

1. 将内容重点由化学分析转向仪器分析。根据仪器分析的重要性已超过化学分析的实际状况,为适应形势对人才培养的要求,本教材将重点由原来的化学分析转向仪器分析。

2. 精简化学分析内容。作为化学分析的主体,滴定分析,所包括的几种方法具有许多共性,因此将其合并为一章,这样做既可避免重复繁琐的叙述,精简内容,使仪器分析内容得到拓宽与加强,又有利于学生概括总结能力的培养。

3. 新增有机化合物结构分析内容。有机化合物结构分析基础知识对于化工类专业人才是必不可少的,因此本教材新增了红外、核磁和质谱等有机化合物结构解析基础。

4. 加强误差分析与数据评价的内容。定量分析中的误差分析与数据评价,对于建立或改进分析方法、获取有用信息十分重要,也是培养学生分析与解决问题能力的重要环节,因此作适当加强。

5. 分析对象由原来的无机物为主转向无机物和有机物并重,以适应迅速发展的有机化工、精细化工、生物化工以及材料科学、环境工程等学科的需要。

改革后的课程体系主要包括:化学定量分析;仪器定量定性分析(包括紫外-可见分光光度法,电化学分析法,原子吸收光谱分析法和色谱分析法);有机化合物的结构解析基础;定量分析中的误差与数据处理和分

析化学中的分离技术等五个方面,使课程体系得到较好的完善。与此同时,进一步理顺与前接及后续课程的关系;化学定量分析理论部分避免与无机化学内容重复,同时在基础理论方面作适度加强;增加有机化合物分子结构解析基本内容,为有机化学及其他后续课程打下必要基础。

教材内容的改革,按照《高等工科大学分析化学教学基本要求》提出的“随着科学技术发展的要求应不断更新内容”,坚持推陈出新的精神。本教材除精简滴定分析内容外还增加了有机物分析的内容。沉淀重量法虽然在传统的分析化学中独设一章,但考虑到所依据的化学反应原理与沉淀滴定法基本相同,而且其重要性已远不如其他方法,因此两者合并为沉淀测定法并纳入滴定分析,作为一种尝试;对仪器定量分析的各章内容大都进行了扩充,目的在于使学生在掌握基本要求的同时能扩大知识面,了解学科发展方向,有利于拓宽思路,适应社会发展需要;有机化合物的结构解析基础当前与今后都应成为化工类专业学生知识结构的组成部分,因此增设此章;定量分析中的误差与数据处理在分析化学中具有重要地位,为此独设一章,并增加了显著性检验、标准曲线的回归分析等内容,使之得到加强。

本书采用我国颁布的法定计量单位。按照 IUPAC 出版的《无机化合物命名》(第二版)的命名原则将传统的“络合滴定”名词改为“配位滴定”,其他相关名词作同样的改变。

在进行分析化学课程内容与课程体系改革的同时,我们还进行了教学手段与方法的改革,研制出了具有一定水平的教学用 CAI 课件与教材配套,可供课堂教学使用。

参加教材编写的有宫为民(第 1、3 章)、朱爱民(第 2、5 章)、刘志广(第 4、7 章)、李楠(第 6、8、9 章),全书由宫为民主编。本书由赵国良教授主审,并得到袁万钟教授的指导;分析化学教研室其他同志给予了大力支持和帮助,编者一并深表感谢。

限于编者对教学改革的理解,业务水平和教学经验,本书中难免有缺点错误及不妥之处,恳请专家、读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2000 年 6 月

目 录

第 1 章 绪 论 / 1

- 1.1 分析化学的性质、任务和作用 / 1
- 1.2 分析方法的分类 / 2
 - 1.2.1 定性、定量和结构分析 / 2
 - 1.2.2 化学分析和仪器分析 / 2
 - 1.2.3 其他分类法 / 3
- 1.3 分析化学的发展概况 / 3
- 1.4 化学分析过程的基本步骤 / 4
- 1.5 本课程的基本任务和要求 / 5

第 2 章 定量分析中的误差与数据处理 / 6

- 2.1 误差的基本概念 / 6
 - 2.1.1 误差及其表示方法 / 6
 - 2.1.2 误差的分类及其特点 / 9
- 2.2 偶然误差分布的数理统计规律 / 10
- 2.3 提高准确度的方法 / 14
 - 2.3.1 选择合适的测定方法 / 14
 - 2.3.2 提高测定过程的准确度 / 14
- 2.4 误差的传递 / 15
 - 2.4.1 系统误差的传递 / 16
 - 2.4.2 偶然误差的传递 / 17
- 2.5 分析数据的处理 / 18
 - 2.5.1 置信度与置信区间 / 18
 - 2.5.2 定量分析数据的评价 / 19
- 2.6 有效数字及其计算规则 / 23
 - 2.6.1 有效数字 / 23
 - 2.6.2 有效数字的运算规则 / 24
 - 2.6.3 数字修约规则 / 25
- 2.7 标准曲线的回归分析 / 25
 - 2.7.1 一元线性回归 / 26
 - 2.7.2 相关系数及相关检验 / 26
 - 2.7.3 回归线的精密度及其置信区间 / 27

习 题 / 29

第 3 章 滴定分析法 / 31

- 3.1 滴定分析法概述 / 31
 - 3.1.1 滴定分析法及有关名词术语 / 31
 - 3.1.2 滴定分析法的分类和滴定分析法对反应的要求 / 31
 - 3.1.3 标准溶液及其浓度表示 / 32
 - 3.1.4 滴定分析结果的计算 / 34
 - 3.1.5 活度、活度系数 / 36
- 3.2 化学平衡 / 37
 - 3.2.1 酸碱平衡 / 37
 - 3.2.2 分布系数和分布曲线 / 38
 - 3.2.3 配位平衡、条件稳定常数及其影响因素 / 42
 - 3.2.4 氧化还原反应平衡、条件电极电位 / 45
 - 3.2.5 沉淀的溶解平衡 / 47
- 3.3 滴定分析法的原理 / 49
 - 3.3.1 滴定曲线 / 49
 - 3.3.2 滴定突跃范围大小的影响因素 / 53
 - 3.3.3 滴定终点的确定方法 / 54
 - 3.3.4 终点误差与直接滴定的条件 / 59
- 3.4 滴定分析法的应用 / 64
 - 3.4.1 酸碱滴定法 / 64
 - 3.4.2 配位滴定法 / 67
 - 3.4.3 氧化还原滴定法 / 69
 - 3.4.4 沉淀测定法 / 75

习 题 / 82

第 4 章 电化学分析法 / 85

- 4.1 概 述 / 85
 - 4.1.1 电化学分析法的分类 / 85
 - 4.1.2 电化学分析的基本方法 / 87
 - 4.1.3 电化学分析常见仪器及用途 / 88

- 4.2 电极的构造和原理 / 89
 - 4.2.1 电极与电极分类 / 89
 - 4.2.2 离子选择性电极的种类和结构 / 93
 - 4.2.3 离子选择性电极的特性 / 99
- 4.3 电位分析法及应用 / 102
 - 4.3.1 直接电位法 / 102
 - 4.3.2 电位滴定法 / 106
 - 4.3.3 电位分析法的应用 / 108
- 4.4 电解与库仑分析法简介 / 110
 - 4.4.1 电解分析的基本原理及应用 / 110
 - 4.4.2 库仑分析法的基本原理及应用 / 114
 - 4.4.3 控制电流库仑分析法 / 115
 - 4.4.4 微库仑分析技术 / 116
- 4.5 极谱与伏安分析法简介 / 117
 - 4.5.1 极谱分析的基本原理及应用 / 117
 - 4.5.2 其他现代极谱及伏安分析技术 / 121
- 4.6 生物电化学分析法及其进展 / 125
- 习 题 / 127

第5章 色谱分析法 / 129

- 5.1 概 述 / 129
 - 5.1.1 色谱法的特点、分类和作用 / 129
 - 5.1.2 气相色谱分离过程 / 131
- 5.2 气相色谱仪 / 131
 - 5.2.1 气相色谱仪及其流程 / 131
 - 5.2.2 气相色谱固定相 / 133
 - 5.2.3 气相色谱检测装置 / 136
- 5.3 色谱理论基础 / 142
 - 5.3.1 气相色谱流出曲线及基本关系式 / 142
 - 5.3.2 容量因子与分配系数 / 144
 - 5.3.3 塔板理论 / 144
 - 5.3.4 速率理论 / 145
 - 5.3.5 分离度 / 147
- 5.4 气相色谱分离操作条件的选择 / 148
 - 5.4.1 色谱柱及使用条件的选择 / 148
 - 5.4.2 载气种类和流速的选择 / 150
 - 5.4.3 其他操作条件的选择 / 151

- 5.5 气相色谱定性、定量分析方法 / 151
 - 5.5.1 色谱定性鉴定方法 / 151
 - 5.5.2 色谱定量分析方法 / 152
- 5.6 毛细管色谱 / 155
 - 5.6.1 毛细管色谱的特点 / 156
 - 5.6.2 毛细管色谱柱 / 156
 - 5.6.3 毛细管色谱结构流程及操作条件的优化 / 157
- 5.7 高效液相色谱法简介 / 158
 - 5.7.1 高效液相色谱法的特点、流程及主要部件 / 158
 - 5.7.2 影响分离的因素及操作条件的选择 / 161
 - 5.7.3 高效液相色谱的主要分离类型 / 162
 - 5.7.4 高效液相色谱法的应用 / 163
- 5.8 其他色谱法及相关技术简介 / 163
 - 5.8.1 离子色谱法 / 163
 - 5.8.2 高效毛细管电泳 / 166
 - 5.8.3 平板色谱法 / 168
- 习 题 / 170

第6章 紫外-可见分光光度法 / 172

- 6.1 概 述 / 172
- 6.2 紫外-可见分子吸收光谱 / 172
 - 6.2.1 光的基本性质 / 172
 - 6.2.2 物质分子对光的选择性吸收与吸收曲线 / 173
 - 6.2.3 紫外-可见分子吸收光谱与电子跃迁 / 176
- 6.3 光的吸收定律 / 180
 - 6.3.1 朗伯-比耳定律 / 180
 - 6.3.2 分光光度法的灵敏度 / 182
 - 6.3.3 偏离朗伯-比耳定律的原因 / 183
- 6.4 紫外-可见分光光度计 / 185
 - 6.4.1 基本组成 / 185
 - 6.4.2 类型简介 / 188
- 6.5 显色反应及其光度测定条件的选择 / 190
 - 6.5.1 显色反应的选择 / 190

6.5.2	显色反应条件的选择	/ 192
6.5.3	共存离子干扰的消除	/ 194
6.5.4	光度测定条件的选择	/ 194
6.5.5	提高光度测定灵敏度和选择性的途径	/ 196
6.6	分光光度定量测定方法	/ 198
6.6.1	普通分光光度法	/ 198
6.6.2	示差分光光度法	/ 199
6.6.3	双波长分光光度法	/ 199
6.6.4	导数分光光度法	/ 200
6.6.5	动力学分光光度法	/ 202
6.7	紫外-可见分光光度法的其他应用	/ 204
6.7.1	有机化合物的结构解析	/ 204
6.7.2	光度滴定	/ 206
6.7.3	某些物理化学参数的测定	/ 206
习 题 / 207		
第 7 章 原子吸收光谱分析法 / 209		
7.1	概 述	/ 209
7.2	基本原理	/ 210
7.2.1	共振线与吸收线	/ 210
7.2.2	基态原子数与火焰温度的关系	/ 211
7.2.3	谱线轮廓与谱线变宽	/ 212
7.2.4	原子吸收的测量	/ 213
7.3	原子吸收光谱仪	/ 215
7.4	原子吸收光谱法实验条件的建立	/ 220
7.4.1	测定条件的选择	/ 220
7.4.2	干扰及其抑制	/ 221
7.4.3	灵敏度、特征浓度及检测限	/ 222
7.4.4	样品的预处理	/ 223
7.5	定量分析方法	/ 224
7.6	应 用	/ 226
7.6.1	各族元素的原子吸收法测定	/ 226
7.6.2	生物样品中微量、痕量元素的测定	/ 227
7.6.3	环境监测中原子吸收分光光度法的应用	/ 227

习 题	/ 227
-----	-------

第 8 章 有机分子结构测定方法 / 229

8.1	红外吸收光谱法	/ 229
8.1.1	概 述	/ 229
8.1.2	红外光谱产生的基本原理	/ 230
8.1.3	影响吸收峰峰位的因素	/ 235
8.1.4	红外光谱仪	/ 236
8.1.5	红外光谱与分子结构的关系	/ 238
8.2	核磁共振波谱法	/ 243
8.2.1	概 述	/ 243
8.2.2	基本原理	/ 243
8.2.3	核磁共振波谱仪	/ 246
8.2.4	化学位移与自旋-自旋偶合	/ 247
8.2.5	影响化学位移的因素	/ 249
8.2.6	化学位移与结构的关系	/ 251
8.2.7	核磁共振波谱在结构解析中的应用	/ 257
8.2.8	其他核磁共振波谱	/ 260
8.3	质谱法	/ 261
8.3.1	质谱法的原理与质谱仪	/ 261
8.3.2	质谱图中离子峰的主要类型	/ 263
8.3.3	有机分子的裂解类型	/ 264
8.3.4	质谱图与有机分子结构	/ 268
习 题 / 275		

第 9 章 分析化学中的分离技术 / 278

9.1	沉淀分离法	/ 278
9.1.1	无机沉淀剂沉淀分离法	/ 278
9.1.2	有机试剂沉淀分离法	/ 280
9.1.3	盐析法	/ 280
9.1.4	等电点沉淀法	/ 281
9.2	溶剂萃取分离法	/ 281
9.2.1	分配系数和逆流分配分离	/ 281
9.2.2	溶剂的选择和物质溶解度的一般规律	/ 282
9.3	离子交换分离法	/ 282
9.3.1	离子交换树脂及交换作用原理	/ 282
9.3.2	离子交换分离法的一般操作程序	/ 284
9.3.3	离子交换分离法的应用	/ 284
9.4	膜分离技术	/ 285
9.4.1	过 滤	/ 285

9.4.2 透 析 / 285
9.5 生物大分子的色谱分离法 / 286
9.6 现代分离技术的发展近况概述 / 288
习 题 / 289
部分习题参考答案 / 290
附 录 / 293
附录 1 弱酸和弱碱的离解常数 / 293
附录 2 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和 浓度 / 295
附录 3 金属离子配合物的稳定常数 / 296
附录 4 标准电极电位 / 297

附录 5 条件电极电位 / 299
附录 6 难溶化合物的溶度积常数 / 301
附录 7 化学元素的相对原子质量 / 302
附录 8 部分化合物的相对分子质量 / 303
附录 9 有机化合物常见的质谱碎片 / 304
附录 10 常见固体试样的分解方法 / 306
附录 11 部分有害气体检测用试纸及制备 方法 / 307
附录 12 分析仪器的用途及主要应用范 围 / 308
参考文献 / 310

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的性质、任务和作用

通常将分析化学定义为研究获取物质的化学组成(物质中含有哪些组分,各个组分的含量是多少)、形态(构成物质的价态和状态)、化合物分子结构等化学信息及相关理论的学科。现代分析化学还在不断发展和应用各种方法、理论、仪器和策略以获取物质在空间(物质组成空间分布)和时间(物质组成随时间改变,或物质瞬间产生或消失)方面的组成和性质。近十几年来,分析化学与计算机技术的密切结合,更使得现代分析化学成为了化学中的信息科学,因此,也可将分析化学在广义上理解为各种化学信息的产生、获取、评价、挖掘和处理的科学。

分析化学的任务是通过各种分析手段来确定物质的化学组成,研究与表征物质的分子结构、晶体结构与性质的信息,及为此进行各种分析方法(创建有关实验技术,研制新型仪器设备和装置)和相关理论的研究。分析化学与无机化学、有机化学、物理化学、生物化学一起构成了化学五大基础学科,它是科学工作者了解化学世界的视窗,探索物质微观世界的工具。

创新能力培养是高等教育的重要任务之一。分析化学是当代最富活力的学科之一,学科内容更新速度快,其所具有的与时俱进特色及处处可见的发明创造对学生创新理念的培养十分有利。分析化学不但本身在不断发展,出现了许多新方法、新理论、新技术,以满足社会快速发展的需要,同时,化学各学科中的创新成果都需要利用分析化学技术来确定新组成、新结构、新属性,因此,拥有扎实的分析化学理论知识和实验技能是每一个化学工作者应具有的基本能力。分析化学与数学、物理、材料、生物及计算机等学科都有着密切联系,学习中更强调对知识的综合运用能力,对现象的精密细致的观察能力,动手能力及分析、解决问题能力的培养。

分析化学学科的发展建立在化学、物理等学科的发展基础之上。反过来,分析化学的发展又极大地促进了化学学科的整体发展。色谱技术与化合物结构分析方法的建立,使得天然有机化学、天然药物的理论与应用得以迅速发展。阵列毛细管电泳技术的突破使得 DNA 测序、定位工作的进行加速,保证了“人类基因组工作草图”绘制工作的顺利完成。荧光探针、微流控芯片、生物芯片等分析技术的出现将对癌症快速诊断发挥重要作用。光电子探针、离子探针及扫描隧道显微镜技术已成为新材料研究强有力的手段,使得表面分析可以控制在材料表面 1 个原子层厚度到几微米厚度的极小区域内进行,并可实现对表层单个原子进行操纵。在宇宙空间科学研究中,星际物质的分析对分析仪器的微型化、自动化、智能化

提出了非常高的要求。长期载人航天飞行中,宇航员居住与工作的狭小密闭环境的空气质量监测,是生命保障体系的重要一环;在环境问题中,如对温室效应、酸雨、臭氧层空洞和水系污染等的研究,分析化学在推动人们弄清环境中的这些化学问题中起着关键和核心作用。

分析化学不但在科学研究中占据重要地位,与人们的日常生活也密切相关,产品质量监测与控制、食品及饮料中的营养成分与化学添加剂含量分析、化妆品中有毒微量重金属元素分析、农药残留量和污染分析、竞技体育中的兴奋剂检测、毒品及物证分析等都是分析化学义不容辞的任务。

现代分析化学通过与各学科的相互交叉与渗透融合,使其本身得到发展,同时,也在更深层次上对其他学科的发展产生影响。据统计,在已经颁布的所有诺贝尔化学、物理奖中,获奖成果有 1/4 与分析化学有关或属于分析化学领域。分析化学的发展水平已成为衡量一个国家科技发展水平的标志之一。

1.2 分析方法的分类

分析化学包含大量分析方法,其内容丰富,类别繁多。通常按照分析任务、测定原理、分析对象的不同,将分析方法分成不同的类别以利于学习和掌握。本节重点介绍按任务和测定原理不同所进行的分类,对其他分类仅作概要介绍。

1.2.1 定性、定量和结构分析

这是以分析任务不同而进行的分类。定性分析的任务是要确定被测物是由哪些元素、离子、原子团或化合物构成的;定量分析的任务是测定相应组分的含量;结构分析的任务则是对物质的分子结构或晶体结构进行鉴定。

1.2.2 化学分析和仪器分析

1. 化学分析

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析历史悠久,是分析化学的基础,属于经典分析,包括定性分析与定量分析。化学定量分析主要包括滴定分析(即容量分析)和重量分析,适用于高含量和中等含量组分($>1\%$)的测定,测定结果的准确度较高,所用仪器比较简单。化学定性分析在分析化学教材中已不作介绍。

2. 仪器分析

以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法,或物理化学分析法。由于这类分析方法都要使用较特殊的仪器,又称为仪器分析法。常用的仪器分析法可分为以下 4 类:

(1) 光波谱分析法

这是基于物质吸收或发射光(电磁波)所建立的一类分析方法。主要包括分子光谱分析,例如紫外-可见分光光度法、红外光谱分析、荧光分析;原子光谱分析,例如,原子发射和原子吸收光谱分析,原子荧光分析;以及核磁共振波谱分析法等。

(2) 电化学分析法

这类分析方法依据的是物质的电化学性质。主要包括电位分析法、电解分析法、电导分

析法、库仑分析法及极谱与伏安分析法等。目前,该领域中电化学传感器的研究表现得十分活跃。

(3) 色谱分析法

这是以物质的吸附与溶解性能的差别所建立的分析方法。主要有气相色谱、高效液相和离子色谱法等。

(4) 质谱分析法

这是依据不同质量/电荷比的带电离子在磁场中的运动轨迹不同所建立的一类分析方法。主要有同位素质谱、无机质谱和有机质谱分析法等。

仪器分析法具有分析速度快、灵敏度高、提供信息量大的特点,适用于微量组分的测定、化合物结构分析、生产过程控制分析与原位分析等,应用十分广泛,已成为现代分析化学的主体,也是分析化学的主要发展方向。当然,化学分析仍然是仪器分析的基础,在常量分析中依然是不可替代的。

1.2.3 其他分类法

1. 无机分析和有机分析

根据分析对象是无机物还是有机物可将分析方法分为无机分析与有机分析。无机分析的分析对象是无机物,主要是对元素及无机物进行定量。有机分析的分析对象是有机物,包括有机物分离、定量,化合物官能团和分子结构鉴定。

2. 常量分析、半微量分析和微量分析

这主要是以试样量的多少划分的,通常规定为

常量分析	取样量 $> 0.1\text{g}$	试样体积 $> 10\text{mL}$
半微量分析	取样量 $0.01\sim 0.1\text{g}$	试样体积 $1\sim 10\text{mL}$
微量分析	取样量 $0.1\sim 10\text{mg}$	试样体积 $0.01\sim 1\text{mL}$
超微量分析	取样量 $< 0.1\text{mg}$	试样体积 $< 0.01\text{mL}$

3. 例行分析、仲裁分析

生产过程中实验室的日常分析属于例行分析。当不同单位对分析结果发生争议时,请权威单位进行的裁决分析,称为仲裁分析。

此外,针对具体分析对象与行业的不同又有许多特殊的分析方法名称,例如无机非金属材料分析、有色金属合金分析、水质分析、表面分析、热分析、生物分析、食品检验与分析 and 药物分析等。

1.3 分析化学的发展概况

分析化学学科的发展目前正处在第三次变革时期。分析化学的第一次变革发生于 20 世纪初。当时借助于物理化学的基础理论,如溶液平衡理论、动力学理论等,深入研究了分析化学中的基本理论问题,如沉淀的生成、共沉淀、滴定曲线、指示剂作用原理等,大大丰富了分析化学的内容,使分析化学从一种技术发展成为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后。由于物理学、电子学的发展,半导体材料、原子能材料等生产的需要,促进了仪器分析方法的蓬勃发展,改变了以经典的化学分析为主的局面。从 20 世纪六七十年代开

始,生命科学、环境科学、新材料科学等发展的要求,以及生物学、信息科学和计算机科学的引入,使分析化学进入了一个崭新的发展时期,也称为第三次变革。当前分析化学的发展主要呈现以下特点:

(1)发展微量分析

材料科学、生命科学、环境科学和化学科学的发展要求获取低到单个原子、分子水平的物质存在信息,要求对小到 $1\mu\text{m}^3$ 以下的微区中的物质进行测量。对固体表面 1 至 10 个原子层中的元素组成和分布进行测定,即所谓微量、微区分析及表面分析。目前激光电离质谱、激光共振电离光谱等仪器的检测灵敏度,可达到 $10^{-17} \sim 10^{-21} \text{g/g}$ 数量级。某些方法已实现了单分子的检测。

(2)发展快速分析

对于不稳定的和瞬态物种,如自由基、激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化学发展的一个突破,在许多化学反应中的瞬变机理和快速反应动力学的研究中起着越来越重要的作用。

(3)发展结构分析和形态分析

迄今人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新合成的化合物种类仍在快速增加。许多不同价态的离子或化合物的异构体往往其活性或毒性差别很大。此外,了解化合物结构与性能的关系已成为许多学科关心的重要课题,由此推动了分子结构分析技术如核磁共振分析、质谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析等的迅速发展。

(4)联用技术和智能化仪器发展迅速

微电子工业、微型计算机的发展推动了两种或多种分析技术的联用,为解决复杂分析对象和提高分析速度提供了强有力的手段。例如,色谱/质谱、色谱/红外等联用技术,充分发挥了色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴别能力,成为解决复杂物质分离与结构分析的有力手段,是仪器分析发展的重要方向之一。分析仪器与计算机的结合出现了智能化的分析仪器,极大地提高了分析仪器提供信息与处理信息的能力,提高了仪器操作的自动化程度,扩充了分析化学的应用领域。

(5)化学计量学迅速兴起

传统化学分析方法速度慢,提供的数据有限。而现代仪器分析可快速提供大量数据,并希望从大量数据中获取更多化学信息,这促进了化学计量学的迅速兴起,也使得分析化学工作者由单纯的数据提供者转向解决实际问题的主要参与者与决策者,并通过对获取的大量化学数据的分析与处理提供更多的有用信息,设计或选择最佳的测试条件。

回顾分析化学的发展过程,化学分析虽仍然具有不可替代的地位,但各种仪器分析新技术层出不穷,已经成为分析化学的主导和发展方向。本课程将把重点转向仪器分析,以适应新形势下对工科学生培养的需要。

1.4 化学分析过程的基本步骤

要完成一项定量分析任务,一般需要进行以下工作:

1. 取样

试样的采取(即取样)必须保证所取试样具有代表性,即所取试样的组成能代表被测对

象的平均组成,否则,即使测定的数据再准确也是毫无用处的,甚至可能导致错误的结论,给科学研究或生产造成巨大损失,因此,正确的取样方法十分重要。

2. 试样的预处理

(1) 试样的分解

大多数分析方法属于湿分析法,要求将试样溶解或分解制成溶液。正确的分解方法应使试样分解完全,分解过程不致引起待测组分的损失或沾污,并应尽量避免引入干扰成分。

(2) 干扰的消除

试样中往往多种成分共存,当测定其中某一成分时,如果共存的其他成分对测定产生干扰,则必须采用适当的方法消除干扰。采用掩蔽法消除干扰简便有效,但并非对任何干扰的消除均有效,遇到这种情况,最通用的方法是分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换分离和层析分离等,详见第9章。

3. 测定

应根据被测组分的性质、含量范围、对结果准确度的要求、分析速度的要求及具体条件,选择适当的分析方法。一般对标准物和成品的分析,准确度要求高,应选用国家标准、部颁标准等标准分析方法。微量成分则应选择灵敏度高的分析方法。对生产过程的中间控制分析,则应选用快速简便的分析方法。各种分析方法将在以后各章介绍。

4. 分析结果的计算与评价

根据试样称取量、测量所得数据以及相应的化学计量关系,即可利用有关的计算式计算组分的含量,并对测定结果的可靠性作出正确的评价。

本课程以介绍各种定量测定方法为主要内容,但其他步骤也是不可忽视的。

1.5 本课程的基本任务和要求

分析化学是高等学校化工类专业的一门基础课,课程的基本任务和要求是:

- (1)掌握基本的定量分析方法及其原理,掌握有机分子结构解析的基本知识。
- (2)掌握各种分析方法的有关计算,初步具备数据评价能力。
- (3)初步具备查阅文献资料、选择分析方法、拟定实验步骤的能力。
- (4)掌握分析化学的基本实验技能,树立明确的量的概念,培养严格、认真、求是的工作作风和科技工作者应有的素养。
- (5)培养观察、分析和解决问题的能力,为学习后继课程和今后从事科研实践等打下良好的基础。

第 2 章 定量分析中的误差与数据处理

定量分析指通过一系列分析步骤来尽可能地获取待测组分在试样中的准确含量。但在定量分析过程中,由于受分析方法本身、实验条件和操作人员等因素的影响,测定结果不可能和真实含量(真值)完全一致;即使同一个人在相同条件下对同一样品进行多次重复测定(平行测定),其分析数据也很难完全相同。也就是说,误差是客观存在的,是不可能完全避免或消除的,任何一种定量分析的结果都必然带有不确定度。分析工作者的任务就是要将这种不确定度降到最低,因此必须分析产生误差的原因,估计误差的大小,科学地处理实验数据,对测定结果的可靠性和准确程度作出合理的判断和正确的表达。

2.1 误差的基本概念

2.1.1 误差及其表示方法

1. 绝对误差和相对误差;绝对偏差和相对偏差

测量值 x 与真值 μ 之差称为绝对误差 E ,

$$E = x - \mu \quad (2-1)$$

由于理论上客观存在的真值往往不为人们所知,因此在实际工作中通常用标准值代替真值。标准值是由不同实验室里的许多经验丰富的分析人员,采用多种可靠的方法对同一样品进行多次测定,并用数理统计方法处理求得的相对可靠值。它是现实水平上最接近真值的实测值。

单次测量值 x_i 与 n 次测定的平均值 $\bar{x}$ 之差称为绝对偏差 d_i ,

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-2)$$

上述两个概念只能表示误差(偏差)的绝对量大小。对于某两个同样大小的绝对误差(偏差)所蕴藏的含义往往是不同的,为此必须引入相对误差(偏差)的概念。

相对误差表示绝对误差在真值中所占的百分比:

$$\text{相对误差} = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (2-3)$$

相对偏差表示绝对偏差在平均值中所占的百分比:

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

相对误差(偏差)不仅与绝对误差(偏差)的大小有关,而且还与真值(平均值)的大小有关。因此,相对误差(偏差)能更确切地反映误差(偏差)的真实含义。

误差和偏差都有正负之分。正值表示测定值偏高,负值表示测定值偏低。