

定量分析基础



14.1 分析化学的任务和作用

- 化学是研究物质的组成、结构、性质及其相互变化的一门基础学科。
- 分析化学是人们获得物质化学组成、结构和信息的科学。

分析化学的任务：

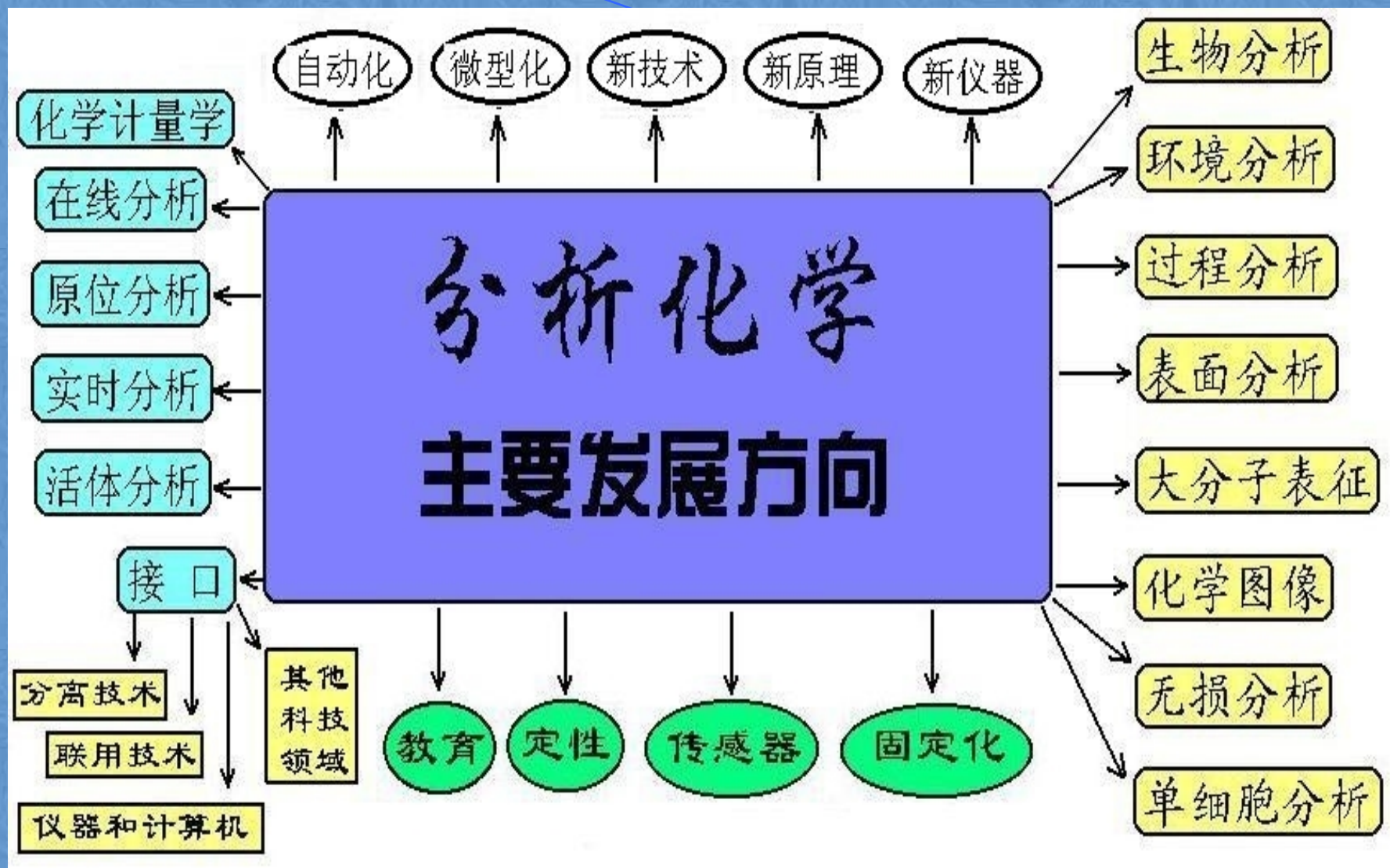
- 1.物质中有哪些元素和(或)集团(定性分析)
- 2.每种成分的数量或物质的纯度如何(定量分析)
- 3.物质中原子间彼此如何连接及在空间如何排列(结构和立体分析)

分析化学的研究对象：

- 1.从单质到复杂的混合物及大分子化合物；
- 2.从无机物到有机物，乃至DNA、多肽、蛋白质等；
- 3.从低分子量的到高分子量的；
- 4.从气态、液态到固态；
- 5.从取样几吨到几十微克。

分析化学的发展趋势：

- 1.分析化学是人们认识自然、改造自然的工具，是现代科技发展的眼睛。
- 2.不是“化学正在走出分析化学”，而是“新仪器和基于物理新成果的测量方法正在走进分析化学”。



14.2 定量分析方法的分类

1.按目的分:

结构分析——确定分子结构、晶体结构

成分分析——

定性分析: 确定物质的元素、原子团、官能团

定量分析: 确定组分的含量

2.按对象分:

无机分析——确定元素的种类、各成分含量、存在形式等

有机分析——确定组成元素、官能团种类、基本结构等

3. 按样品量分:

方法分类	样品量(重量)	样品量(体积)
常量 major anal.	>0.1 g	> 10 ml
半微量 semimicro anal.	0.01-0.1 g	1-10 ml
微量 micro anal.	0.1-10 mg	0.01-1.0 ml
痕量 trace anal.	<0.1 mg	<10 μ l

4.按组分含量分:

方法分类	样品含量 (%)
major constituent anal.	>0.1
semimicro constituent anal.	0.01-1
micro constituent anal.	10^{-2} - 10^{-4}
trace constituent anal.	10^{-5} - 10^{-7}

5. 按方法分——最实用的分类

(1) **化学分析方法**——以化学反应为基础的方法，属常量分析，准确度高 ($RE < 0.1\%$)

重量分析法——测物质的绝对值

容量分析法——测物质的相对量，以滴定分析法为主要手段

(2) **仪器分析方法**——以被测物质的物理及物理化学性质为基础的分析方法多属微量分析，快速灵敏，RE较大，但绝对误差不大。

光学分析法	电分析法	色谱分析法	其他分析法
分光光度法	电重量法（电解）	气相色谱法	质谱法
原子发射光谱法	电容量法（电位）	液相色谱法	中子活化分析法
原子吸收光谱法	伏安分析法	薄层色谱法	电子能谱分析法
荧光光度法	离子选择性电极	毛细管电泳	各种方法的联用

A. 光学分析法 (Spectrometric analysis)

- 根据物质的光学性质所建立的分析方法。
- 主要包括：分子光谱法，如紫外可见光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法；原子光谱法，如原子发射、原子吸收光谱法。

B. 电化学分析法 (Electrochemical analysis)

- 根据物质的电化学性质所建立的分析方法。
- 主要有电重量法（电解），电容量法（电位法、极谱法、伏安分析法、电导分析法、库仑分析法），离子选择性电极分析法。

C. 色谱分析法 (chromatographic analysis)

- 根据物质在两相（固定相和流动相）中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的一种分离、测定方法。
- 这种分析法最大的特点是集分离和测定于一体，是多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法。主要包括气相色谱法、液相色谱法。

D. 其他分析方法

随着科学技术的发展，许多新的仪器分析方法也得到不断的发展。如质谱法、核磁共振、X射线、电子显微镜分析、毛细管电泳等大型仪器分析方法、作为高效试样引入及处理手段的流动注射分析法以及为适应分析仪器微型化、自动化、便携化而最新涌现出的微流控芯片毛细管分析等等。

14.3 定量分析的一般过程

14.3.1 定量分析的一般过程

1. 取样：所取样品必须要有代表性

2. 试样预处理

(1) 分解：分为干法和湿法分解；必须分解完全

(2) 分离及干扰消除：对复杂样品的必要过程

3. 测定：根据样品选择合适方法；必须准确可靠

4. 计算：根据测定的有关数据计算出待测组分的含量，必须准确无误

5. 出分析结果报告：根据要求以合适形式报出

14.3.2 分析结果的表示方法

1. 化学形式 视样品不同而不同。
2. 含量 不同性质的样品有不同的表示方法

A) 固体样品 (通常以质量分数表示)

$$w_B = \frac{\text{被测物重(克)} m_B}{\text{样品重(克)} m_S}$$

含量低时可用其他单位 ($\mu\text{g/g}$ 、 ng/g)

$$1\text{g} = 10^3\text{mg} = 10^6\mu\text{g} = 10^9\text{ng} = 10^{12}\text{pg} = 10^{15}\text{fg}$$

B) 液体样品

可用质量分数、体积分数和质量浓度来报告分析结果，通常以物质的量浓度表示（mol/L）：

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

14.4 有效数字及其运算规则

- ▶ 实验数据不仅表示数值的大小，同时也反映了测量的精确程度。
- ▶ 体积测量：记录为25.00 mL和25.0 mL，虽然数值大小相同，但精密度却相差10倍，前者说明是用移液管准确移取或滴定管中放出的，而后者是由量筒量取的。
- ▶ 因此，必须按实际测量精度记录实验数据，并且按照有效数字运算规则进行测量结果的计算，报出合理的测量结果。

14.4.1 有效数字

——实际能测量到的数字，只保留一位可疑值。不仅表示数量，也表示精度。

例：读取同一滴定管刻度：甲—24.55mL，乙—24.54 mL，丙—24.53 mL。

三个数据中，前3位数字都相同且很准确，但第4位是估计数，不确定，不同人读取时稍有差别。

例：分析天平称取试样质量时应记录为0.2100g

它表示0.210是确定的，最后一位0是不确定数，可能有正负一单位的误差，即其实际质量是 $0.2100 \pm 0.0001\text{g}$ 范围内的某一值。

其绝对误差为 ± 0.0001 ，相对误差为 $(\pm 0.0001/0.2100) \times 100\% = \pm 0.05\%$ 。

有效数字举例

- 试样重（克） 0.5180 (4位,分析天平称出) 0.52(2位,台秤)
- 溶液体积(毫升) 25.34(4位,滴定管) 25.3(3位, 量筒)
- 离解常数 1.8×10^{-5} (2位)
- pH值 11.02 (或4.35) (均为 2位)
- 整数部分 1000 (位数不清楚), 为准确可换成指数
- 整倍数、分数 如化学计量数等, 其有效位数为任意位, e、 π 等也同样

有效数字中“0”的作用

- 数据中的“0” 如果作为普通数字使用，它就是有效数字；作为定位用，则不是。
- 如滴定管读数22.00 mL，两个“0”都是测量数字，为4位有效数字。改用升表示，为0.02200L，前面两个“0”仅作定位用，不是有效数字，而后面两个“0”仍是有效数字，仍为4位有效数字。
- 可用指数形式定位尾数为“0”的小数，以防止有效数字的混淆。如25.0 mg改写成 μg 时，应写成 $2.50 \times 10^4 \mu\text{g}$ ，不能写成25000 μg 。
- 单位可以改变，但有效数字的位数不能任意改变，也就是说不能任意增减有效数字。

14.4.2 有效数字的运算规则

数字修约——确定有效位数后对多余位数的舍弃过程，其规则为修约规则。

四舍六入五留双

- 当尾数 ≤ 4 时舍弃；尾数 ≥ 6 时则进入；尾数=5时，按5前面为偶数者舍弃；为奇数者进位

$$3.7464 \Rightarrow 3.746 \quad 3.5236 \Rightarrow 3.524$$

$$7.21550 \Rightarrow 7.216 \quad 6.53450 \Rightarrow 6.534$$

- 尾数不止5时一律进位 $6.53451 \Rightarrow 6.535$

- 若某数字有效的首位数字 ≥ 8 ，则该有效数字的位数可多计算一位。如8.58可视为4位有效数字。
- 在运算过程中，有效数字的位数可暂时多保留一位，得到最后结果时再定位。
- 使用计算器作连续运算时，运算过程中不必对每一步的计算结果进行修约，但最后结果的有效数字位数必须按照以上规则正确地取舍。

运算规则

- **加减法**——有效位数以**绝对误差最大的数**为准，即小数点后位数最少的数字为依据。

例如： $50.1+1.45+0.5812=?$

每个数据最后一位都有 ± 1 的绝对误差，在上述数据中，50.1的绝对误差最大(± 0.1)，即小数点后第一位为不定值，为使计算结果只保留一位不定值，所以各数值及计算结果都取到小数点后第一位。

$$50.1+1.45+0.5812=50.1+1.4+0.6=52.1$$

乘除法——有效位数以**相对误差最大的数**为准，即有效位数最少的数字为依据。

$$2.1879 \times 0.154 \times 60.06 = 2.19 \times 0.154 \times 60.1 = 20.3$$

各数的相对误差分别为：

$$\pm 1/21879 \times 100\% = \pm 0.005\%$$

$$\pm 1/154 \times 100\% = \pm 0.6\%$$

$$\pm 1/6006 \times 100\% = \pm 0.02\%$$

上述数据中，有效位数最少的0.154，其相对误差最大，因此，计算结果也只能取三位有效数字。

14.5 定量分析中的误差

- 误差是客观存在，不可避免的。
- 了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律，以便采取相应的措施减小误差，以提高分析结果的准确度。

14.5.1 准确度和精密度

1) **真值** (X_T) —— 某一物理量本身具有的客观存在的真实数值。（除理论真值、计量学约定真值和相对真值外通常未知）

2) **平均值** —— n 次测量数据的算术平均值

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

3)准确度——在一定测量精度的条件下分析结果与真值的接近程度，常以绝对误差（E）和相对误差(RE)来表示。

4)精密度——多次重复测定某一量时所得测量值的离散程度，常以偏差和相对偏差(deviation)来表示。也称为再现性或重复性（注意其区别）

- **再现性**——不同分析工作者在不同条件下所得数据的精密度。
- **重复性**——同一分析工作者在同样条件下所得数据的精密度。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/038106030040006126>