

普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 分析化学

(第二版)

孙毓庆 胡育筑 主 编  
吴玉田 李章万 副主编

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书为分析化学立体化系列教材之一。

本书是基础分析化学部分,专辟2章介绍误差和分析数据处理;第一篇化学定量分析包括:滴定分析法概论、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量分析法等内容;第二篇仪器分析包括:电位分析法及永停滴定法、光学分析法概论、紫外-可见分光光度法、荧光分析法、原子吸收分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、质谱法、综合光谱解析法、色谱分析法概论、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法及色谱联用技术等内容。

本书配套教材有《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》,其内容与《分析化学》密切相关,可按需选用。

本书可作为高等院校药学、化学、化工等专业本科生教材,也可供相关专业教学和科研人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学/孙毓庆,胡育筑主编. —2版. —北京:科学出版社,2006.  
普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-03-017184-5

I. 分… II. ①孙… ②胡… 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041647号

责任编辑:杨向萍 刘俊来 吴伶伶 / 责任校对:李奕莹  
责任印制:张克忠 / 封面设计:黄华斌 陈 敬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003年8月第一版 开本:85(720×1000)

2006年7月第二版 印张:40 1/2

2006年7月第六次印刷 字数:764 000

印数:9 751—12 750

定价:40.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

# 《分析化学(第二版)》

## 编委会

主 编 孙毓庆 胡育筑

副主编 吴玉田 李章万

编 委 (按姓氏笔画排序)

亓云鹏(第二军医大学)

孙 璐(沈阳药科大学)

孙毓庆(沈阳药科大学)

杜迎翔(中国药科大学)

李章万(四川大学华西药学院)

严拯宇(中国药科大学)

吴玉田(第二军医大学)

郑斯成(北京大学)

胡育筑(中国药科大学)

赵怀清(沈阳药科大学)

黄庆华(广东药学院)

## 第二版前言

《分析化学》为立体化系列教材之一,由《分析化学》、《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等构成,为“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”。本书是在《分析化学》(第一版)(科学出版社,2003)及《分析化学》(第四版)(人民卫生出版社,1999)的基础上,改正错误、削枝强干、拾遗补缺,修订而成。

近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷。虽然本书配套教材《仪器分析选论》基本包括了与复杂体系分析、化学结构分析及生命科学研究相关的新方法、新技术,但考虑分析化学教材的先进性、适用性和完整性,因而在《分析化学》(第一版)(科学出版社,2003)的基础上修订时,增加了原子吸收分光光度法、毛细管电泳法、综合光谱解析法及色谱联用技术四章。为了便于教学及学生学习,在每章结尾增加了本章小结(含基本要求、基本概念、主要计算公式、难点与要点)。

修订后,《分析化学》(第二版)共22章,包含绪论、误差和分析数据处理(计2章),第一篇化学定量分析(计5章)及第二篇仪器分析(计15章)。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(主编)、吴玉田(副主编)、李章万(副主编)、郑斯成、赵怀清、严拯宇、杜迎翔、黄庆华及孙璐等同志共同编写而成。编写过程中得到沈阳药科大学、中国药科大学及科学出版社的大力支持,在此一并致谢。

本书主要供高等学校药学、化学及化工等专业本科分析化学基础课教学使用,也可作为相关专业的教学参考书。

《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》是为配合《分析化学》教材的教学需要而编写的。《仪器分析选论》可用作选修课或研究生教材。

书中的错误与不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2006年5月

## 第一版前言

“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”《分析化学》为系列教材,配套有《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等教学参考书及电子课件。本书是在《分析化学》(第四版)的基础上,重新修订而成。

自《分析化学》(第三版)及《分析化学》(第四版)出版以来,10年上、下册共印刷十余万册。两次修订和10年的教学实践说明,该书已取得了较好的效果。《分析化学》(第三版),1996年获“卫生部全国优秀教材二等奖”、“国家医药管理局优秀图书三等奖”;《分析化学》(第四版)与《分析化学习题集》,获“教育部2002年全国普通高等学校优秀教材二等奖”。

根据分析化学的发展、教学改革和扩大本教材使用范围的需要,遵循国家教委1991年颁发的《全国普通高等学校药学专业(四年制)〈分析化学〉课程基本要求》的精神,并参考普通化学专业的教学要求,修订本教材。

在修订中,本教材认真贯彻了“教育必须为现代化建设服务”;“为培养目标服务,以提高教材质量为目标”;强调“三基”(基本内容、基本理论与基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性);减轻学生过重负担和把教材分为“掌握、熟悉与了解”三个层次及向生命科学倾斜等原则。

遵循上述原则,我们将第四版教材的内容重新安排,分为三篇。本书含第一、二两篇,为基础分析化学的内容,包括《分析化学》(第四版)上、下册的化学定量分析及仪器分析的基本内容,并在原有基础上对章节安排和主要内容做了一定的改动。第三篇为仪器分析选论,面向已学完基础分析化学的学生,重点介绍分析化学学科前沿领域的新技术和新方法,以及某些院校或专业涉及的一些分析方法,以使本教材能适用于不同专业、不同院校的本科教学及选修课教学的需要,和学有余力学生的自学需要。第三篇将作为《分析化学》系列教材的一册单独出版。

近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷,考虑本教材是“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”,应具有一定的先进性和较广泛的适用性,因此《仪器分析选论》主要记载了一些与复杂体系分析、化学结构分析及生命科学研究相关的常用新方法、新技术,包括:计算分光光度法、近红外分光光度法、拉曼光谱法、碳核磁共振波谱法、综合光谱解析法、液相色谱溶剂系统优化法、毛细管电泳法、微流控芯片分析系统、免疫分析及色谱联用技术等,还包括一些在本书未涉及的常用仪器分析方法(如伏安法、毛细管气相色谱法、热分析法、X射线衍射分析法、流动注射分析

法、原子吸收分光光度法等)及复杂物质的分离分析技术等。

修订后,新版《分析化学》共含 18 章。第一篇为化学定量分析法,共 7 章(含绪论、误差和分析数据处理);第二篇为仪器分析法,共 11 章。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(副主编)、李章万(副主编)、吴玉田、郑斯成、赵怀清、杜迎翔等同志共同编写而成。在编写中得到沈阳药科大学、中国药科大学及科学出版社的刘俊来、杨向萍等诸多同志的大力支持,一并致谢。

本书主要供高等院校药学、化学、化工等专业的本科教学使用,可作为分析化学基础课教材。

《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》是为配合《分析化学》教材的教学需要而编写,有关这些书籍的编写内容将在各书中介绍。

书中的错误与不当之处,恳请读者批评指正。

孙毓庆

2003 年 5 月

# 目 录

## 第二版前言

## 第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务与作用	1
1.2 分析化学方法的分类	2
1.2.1 结构分析、定性分析与定量分析	2
1.2.2 无机分析与有机分析	2
1.2.3 化学分析与仪器分析	2
1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析	3
1.2.5 例行分析与仲裁分析	4
1.3 分析化学的发展与趋势	4
1.4 分析化学文献	6
1.4.1 丛书、手册	6
1.4.2 杂志	6
参考文献	7
第 2 章 误差和分析数据处理	8
2.1 概述	8
2.2 测量误差	8
2.2.1 绝对误差和相对误差	8
2.2.2 系统误差和偶然误差	10
2.2.3 准确度和精密度	11
2.2.4 误差的传递	14
2.2.5 提高分析准确度的方法	16
2.3 有效数字及运算法则	18
2.3.1 有效数字	18
2.3.2 运算法则	19
2.3.3 数字修约规则	19
2.4 有限量实验数据的统计处理	20
2.4.1 $t$ 分布	20
2.4.2 平均值的精密度和置信区间	22

2.4.3 显著性检验 .....	25
2.4.4 可疑数据的取舍 .....	28
2.4.5 相关与回归简介 .....	31
本章小结 .....	32
思考题 .....	34
习题 .....	34
参考文献 .....	35

## 第一篇 化学定量分析

<b>第3章 滴定分析法概论</b> .....	39
3.1 概述 .....	39
3.1.1 滴定分析法及有关术语 .....	39
3.1.2 滴定方式 .....	40
3.2 标准溶液 .....	40
3.2.1 标准溶液与基准物质 .....	40
3.2.2 标准溶液浓度的表示方法 .....	42
3.2.3 滴定度 .....	42
3.3 滴定分析的计算 .....	43
3.3.1 滴定分析计算的依据 .....	43
3.3.2 滴定分析计算实例 .....	44
3.4 滴定分析中的化学平衡 .....	46
3.4.1 分布系数和副反应系数 .....	46
3.4.2 电荷平衡和质量平衡 .....	47
3.4.3 化学平衡的系统处理方法 .....	48
本章小结 .....	48
思考题 .....	50
习题 .....	50
参考文献 .....	50
<b>第4章 酸碱滴定法</b> .....	52
4.1 概述 .....	52
4.2 水溶液中的酸碱平衡 .....	52
4.2.1 质子论的酸碱概念 .....	52
4.2.2 溶液中酸碱组分的分布 .....	55
4.2.3 酸碱溶液的 pH 计算 .....	57
4.3 酸碱指示剂 .....	61

4.3.1	指示剂的变色原理	61
4.3.2	指示剂的变色范围	62
4.3.3	影响指示剂变色范围的因素	65
4.3.4	混合指示剂	66
4.4	酸碱滴定法的基本原理	66
4.4.1	强酸(强碱)的滴定	67
4.4.2	一元弱酸(碱)的滴定	69
4.4.3	多元酸(碱)的滴定	73
4.5	滴定终点误差	75
4.5.1	强酸(碱)的滴定终点误差	76
4.5.2	弱酸(碱)的滴定终点误差	77
4.6	应用与示例	78
4.6.1	酸碱标准溶液的配制与标定	78
4.6.2	酸碱滴定法的应用与示例	78
4.7	非水溶液中的酸碱滴定	79
4.7.1	基本原理	80
4.7.2	碱的滴定	86
4.7.3	酸的滴定	88
	本章小结	90
	思考题	92
	习题	94
	参考文献	96
第5章	络合滴定法	97
5.1	概述	97
5.2	基本原理	98
5.2.1	络合平衡	98
5.2.2	络合滴定曲线	104
5.2.3	金属指示剂	106
5.2.4	滴定终点误差	108
5.3	滴定条件的选择	110
5.3.1	酸度的选择	110
5.3.2	掩蔽剂的选择	112
5.4	应用与示例	115
5.4.1	标准溶液的配制和标定	115
5.4.2	滴定方式及其应用	117

本章小结	119
思考题	121
习题	121
参考文献	122
<b>第 6 章 氧化还原滴定法</b>	<b>123</b>
6.1 概述	123
6.2 氧化还原反应	123
6.2.1 电极电位方程式	123
6.2.2 条件电位	124
6.2.3 影响条件电位的因素	125
6.2.4 氧化还原反应的进行程度	129
6.2.5 氧化还原反应的速率	131
6.3 氧化还原滴定	132
6.3.1 滴定曲线	132
6.3.2 指示剂	135
6.3.3 滴定前的预处理	137
6.4 常用氧化还原滴定方法	138
6.4.1 碘量法	138
6.4.2 高锰酸钾法	144
6.4.3 其他氧化还原滴定法	146
本章小结	151
思考题	153
习题	153
参考文献	154
<b>第 7 章 沉淀滴定法和重量分析法</b>	<b>155</b>
7.1 概述	155
7.2 沉淀滴定法	155
7.2.1 银量法的基本原理	156
7.2.2 银量法终点的指示方法	158
7.2.3 应用与示例	163
7.3 重量分析法	164
7.3.1 沉淀重量分析法	165
7.3.2 挥发重量法	176
本章小结	178
思考题	180

习题.....	180
参考文献.....	181

## 第二篇 仪器分析

<b>第 8 章 电位分析法及永停滴定法</b> .....	185
8.1 概述 .....	185
8.2 电化学分析法的基本原理 .....	186
8.2.1 相界电位、电极电位(金属)、液接电位 .....	186
8.2.2 化学电池和电池电动势 .....	187
8.2.3 电极的分类 <sup>[4]</sup> .....	188
8.2.4 可逆电极和可逆电池 .....	190
8.2.5 电极电位的测量 .....	191
8.3 直接电位法 .....	191
8.3.1 氢离子活度的测定 .....	192
8.3.2 其他离子浓度的测定 .....	197
8.4 电位滴定法 .....	207
8.4.1 仪器装置和方法原理 .....	207
8.4.2 确定电位滴定终点的方法 .....	208
8.4.3 滴定的应用与示例 .....	209
8.5 永停滴定法 .....	211
8.5.1 基本原理 .....	212
8.5.2 仪器与实验方法 .....	213
8.5.3 永停滴定的应用与示例 .....	214
本章小结.....	215
思考题.....	217
习题.....	217
参考文献.....	219
<b>第 9 章 光学分析法概论</b> .....	220
9.1 光学分析法的定义和分类 .....	220
9.2 电磁辐射及其与物质的相互作用 .....	221
9.2.1 电磁辐射和电磁波谱 .....	221
9.2.2 电磁辐射与物质的相互作用 .....	223
9.3 光谱分析法 .....	223
9.3.1 各电磁波谱区域及其相应的光谱分析法 .....	224
9.3.2 光谱分析法的类型与作用机理 .....	226

9.4	非光谱分析法——X 射线衍射法 .....	229
9.5	光学分析仪器的基本组成 .....	230
9.5.1	辐射源 .....	231
9.5.2	分光系统 .....	231
9.5.3	辐射的检测 .....	231
9.6	光谱分析法发展概况 .....	232
	本章小结 .....	233
	参考文献 .....	234
<b>第 10 章</b>	<b>紫外-可见分光光度法 .....</b>	<b>235</b>
10.1	紫外-可见吸收光谱的基本概念 .....	235
10.1.1	跃迁类型 .....	235
10.1.2	紫外-可见吸收光谱中的常用术语 .....	237
10.1.3	吸收带及其与分子结构的关系 .....	238
10.1.4	影响吸收带的因素 .....	241
10.2	基本原理 .....	243
10.2.1	Lambert-Beer 定律 .....	243
10.2.2	偏离 Beer 定律的因素 .....	245
10.3	紫外-可见分光光度计 .....	249
10.3.1	主要部件 .....	249
10.3.2	分光光度计的光学性能与类型 .....	253
10.3.3	分光光度计的校正 .....	255
10.4	紫外-可见吸收光谱常规分析方法 .....	257
10.4.1	定性鉴别 .....	257
10.4.2	纯度检测 .....	259
10.4.3	单组分样品的定量方法 .....	260
10.4.4	多组分样品的定量方法 .....	262
10.4.5	光电比色法 .....	265
10.5	有机化合物分子结构研究简介 .....	268
10.5.1	有机化合物的紫外吸收光谱 .....	268
10.5.2	有机化合物结构的研究 .....	271
10.6	应用与示例 .....	272
	本章小结 .....	273
	思考题 .....	275
	习题 .....	276
	参考文献 .....	277

<b>第 11 章 荧光分析法</b> .....	278
11.1 概述 .....	278
11.2 基本原理 .....	278
11.2.1 分子荧光光谱的产生 .....	278
11.2.2 激发光谱与发射光谱 .....	281
11.2.3 分子结构与荧光的关系 .....	283
11.2.4 影响荧光强度的外部因素 .....	286
11.3 定量分析方法 .....	289
11.3.1 荧光强度与荧光物质浓度的关系 .....	289
11.3.2 定量分析方法 .....	291
11.4 荧光分析技术及应用 .....	291
11.4.1 荧光仪器简介 .....	291
11.4.2 应用与示例 .....	293
11.4.3 荧光分析新技术 .....	294
本章小结 .....	296
思考题 .....	297
习题 .....	297
参考文献 .....	298
<b>第 12 章 原子吸收分光光度法</b> .....	299
12.1 基本原理 .....	299
12.1.1 共振吸收线 .....	299
12.1.2 原子的量子能级和能级图 .....	300
12.1.3 原子在各能级的分布 .....	301
12.1.4 原子吸收线的形状 .....	302
12.1.5 原子吸收值与原子浓度的关系 .....	304
12.2 原子吸收分光光度计 .....	305
12.2.1 光源 .....	306
12.2.2 原子化器 .....	307
12.2.3 单色器 .....	308
12.2.4 检测系统 .....	308
12.3 定量分析方法 .....	308
12.3.1 标准曲线法 .....	309
12.3.2 标准加入法 .....	309
12.3.3 内标法 .....	309
12.4 实验技术 .....	309

---

12.4.1	样品处理 .....	309
12.4.2	测定条件的选择 .....	310
12.4.3	干扰及其抑制 .....	311
12.5	应用与示例 .....	311
	本章小结 .....	312
	思考题 .....	313
	习题 .....	313
	参考文献 .....	314
<b>第 13 章</b>	<b>红外分光光度法</b> .....	<b>315</b>
13.1	概述 .....	315
13.1.1	红外线的区划 .....	315
13.1.2	红外吸收光谱的表示方法 .....	315
13.1.3	红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别 .....	317
13.1.4	用途 .....	318
13.2	基本原理 .....	319
13.2.1	振动能级与振动光谱 .....	319
13.2.2	振动形式 .....	320
13.2.3	基频峰与泛频峰 .....	324
13.2.4	特征峰与相关峰 .....	325
13.2.5	吸收峰的位置 .....	327
13.2.6	吸收峰的强度 .....	333
13.3	典型光谱 .....	334
13.3.1	脂肪烃类 .....	334
13.3.2	芳香烃类 .....	336
13.3.3	醚、醇与酚类 .....	337
13.3.4	羰基化合物 .....	339
13.3.5	含氮化合物 .....	343
13.4	红外分光光度计及制样 .....	345
13.4.1	光栅红外分光光度计 .....	345
13.4.2	干涉分光型红外分光光度计(FT-IR) .....	346
13.4.3	仪器性能 .....	347
13.4.4	制样 .....	349
13.5	光谱解析法与示例 .....	349
13.5.1	光谱解析方法 .....	349
13.5.2	光谱解析示例 .....	352

本章小结	355
思考题	356
习题	357
参考文献	359
<b>第 14 章 核磁共振波谱法</b>	<b>360</b>
14.1 概述	360
14.2 基本原理	362
14.2.1 原子核的自旋与磁矩	362
14.2.2 核磁共振	364
14.3 化学位移	367
14.3.1 化学位移及其表示	367
14.3.2 化学位移的影响因素	370
14.3.3 质子化学位移的计算	373
14.4 自旋偶合和自旋系统	377
14.4.1 自旋偶合与自旋分裂	377
14.4.2 自旋系统	381
14.5 核磁共振氢谱的解析方法与示例	385
14.5.1 送样要求	385
14.5.2 解析顺序	385
14.5.3 解析示例	386
本章小结	388
思考题	390
习题	390
参考文献	392
<b>第 15 章 质谱法</b>	<b>393</b>
15.1 概述	393
15.2 质谱仪及工作原理	394
15.2.1 样品的导入与离子源	394
15.2.2 质量分析器	397
15.2.3 离子检测器和质谱	399
15.2.4 质谱仪的主要性能指标	400
15.3 质谱中的离子与分裂类型	401
15.3.1 离子类型	401
15.3.2 阳离子的裂解类型	404
15.4 质谱法测定分子结构原理	406

15.4.1	相对分子质量的测定	407
15.4.2	元素组成的确定	407
15.4.3	推测官能团和化合物类型	408
15.5	几类化合物质谱的裂解特征	408
15.5.1	烃类	408
15.5.2	羟基化合物	410
15.5.3	醛、酮类	412
15.5.4	酸与酯	413
15.6	应用与示例	414
15.6.1	解析顺序	414
15.6.2	解析示例	414
	本章小结	416
	思考题	418
	习题	418
	参考文献	420
<b>第 16 章</b>	<b>综合光谱解析法</b>	<b>421</b>
16.1	概述	421
16.2	综合光谱解析的一般步骤	421
16.2.1	样品的来源与性质	421
16.2.2	分子式和相对分子质量的确定	421
16.2.3	分子结构的推测	421
16.2.4	结构的验证	422
16.3	解析示例	422
	本章小结	428
	习题	429
	参考文献	432
<b>第 17 章</b>	<b>色谱分析法概论</b>	<b>433</b>
17.1	概述	433
17.1.1	色谱法的起源和发展	433
17.1.2	色谱法的分类	434
17.2	色谱过程与术语	435
17.2.1	色谱过程	435
17.2.2	基本术语	436
17.3	色谱分离的基本理论	442
17.3.1	分配系数和保留行为的关系	442

---

17. 3. 2	等温线	442
17. 3. 3	塔板理论	443
17. 3. 4	速率理论	445
17. 3. 5	影响分离度的因素	448
17. 4	基本类型色谱法的分离机理	449
17. 4. 1	吸附色谱法	449
17. 4. 2	分配色谱法	450
17. 4. 3	离子交换色谱法	450
17. 4. 4	分子排阻色谱法	451
17. 5	色谱法的发展趋势	452
17. 5. 1	新型固定相和检测器的研究	452
17. 5. 2	色谱新技术的研究	453
	本章小结	454
	思考题	456
	习题	456
	参考文献	457
<b>第 18 章</b>	<b>经典液相色谱法</b>	<b>458</b>
18. 1	概述	458
18. 2	液-固吸附柱色谱法	458
18. 2. 1	分离原理	458
18. 2. 2	吸附剂	458
18. 2. 3	色谱条件的选择	460
18. 3	离子交换柱色谱法	461
18. 3. 1	离子交换树脂	461
18. 3. 2	离子交换树脂的性能	462
18. 3. 3	离子交换色谱法的分离原理	463
18. 4	平面色谱参数	463
18. 4. 1	定性参数	463
18. 4. 2	相平衡参数	464
18. 4. 3	分离参数	466
18. 5	薄层色谱法	467
18. 5. 1	分离原理	467
18. 5. 2	固定相的选择	467
18. 5. 3	展开剂的选择	468
18. 5. 4	操作方法	468

18. 5. 5 定性和定量分析 .....	470
18. 5. 6 高效薄层色谱法 .....	471
18. 5. 7 薄层扫描法简介 .....	472
18. 6 纸色谱法 .....	475
18. 6. 1 基本原理 .....	475
18. 6. 2 实验方法 .....	475
18. 7 应用与示例 .....	477
18. 7. 1 薄层色谱法应用示例 .....	477
18. 7. 2 经典柱色谱法应用示例 .....	478
本章小结 .....	479
思考题 .....	481
习题 .....	481
参考文献 .....	481
<b>第 19 章 气相色谱法</b> .....	<b>482</b>
19. 1 概述 .....	482
19. 1. 1 气相色谱法的分类 .....	482
19. 1. 2 气相色谱仪的一般流程 .....	482
19. 1. 3 气相色谱法的特点 .....	483
19. 1. 4 气相色谱法的应用 .....	483
19. 2 色谱柱 .....	483
19. 2. 1 固定液 .....	484
19. 2. 2 载体 .....	488
19. 2. 3 固体固定相 .....	489
19. 3 仪器原理 .....	490
19. 3. 1 气路 .....	490
19. 3. 2 进样器 .....	490
19. 3. 3 柱温箱 .....	491
19. 3. 4 检测器 .....	491
19. 3. 5 数据处理 .....	496
19. 3. 6 实验条件的选择 .....	497
19. 4 毛细管气相色谱法简介 .....	498
19. 4. 1 毛细管气相色谱法的特点 .....	499
19. 4. 2 毛细管柱速率方程 .....	499
19. 4. 3 毛细管气相色谱仪简介 .....	500
19. 5 衍生化气相色谱法 .....	501

---

19. 5. 1 硅烷化反应法 .....	502
19. 5. 2 酰化反应法 .....	502
19. 6 定性与定量分析方法 .....	503
19. 6. 1 定性分析法 .....	503
19. 6. 2 定量分析法 .....	503
19. 7 应用与示例 .....	508
19. 7. 1 合成药物分析 .....	508
19. 7. 2 中药成分研究 .....	508
19. 7. 3 体内药物分析 .....	509
本章小结 .....	509
思考题 .....	511
习题 .....	511
参考文献 .....	512
<b>第 20 章 高效液相色谱法 .....</b>	<b>513</b>
20. 1 概述 .....	513
20. 2 高效液相色谱法的分类与基本原理 .....	514
20. 2. 1 高效液相色谱法的分类 .....	514
20. 2. 2 基本原理 .....	515
20. 3 各类高效液相色谱法 .....	518
20. 3. 1 液-固吸附色谱法 .....	518
20. 3. 2 液-液分配色谱法 .....	519
20. 3. 3 化学键合相色谱法 .....	520
20. 3. 4 其他色谱法 .....	524
20. 4 固定相 .....	525
20. 4. 1 液-固色谱固定相 .....	525
20. 4. 2 化学键合相 .....	526
20. 4. 3 其他固定相 .....	528
20. 5 流动相(溶剂系统) .....	530
20. 5. 1 分离方程式 .....	530
20. 5. 2 Snyder 溶剂分类 .....	531
20. 5. 3 正相洗脱与反相洗脱 .....	533
20. 5. 4 洗脱方式 .....	534
20. 5. 5 溶剂系统选择的一般原则 .....	535
20. 6 高效液相色谱仪 .....	535
20. 6. 1 输液泵 .....	535

20. 6. 2	色谱柱与进样器 .....	537
20. 6. 3	检测器 .....	539
20. 6. 4	超高效液相色谱仪 .....	543
20. 7	定性、定量分析方法 .....	545
20. 7. 1	定性分析方法 .....	545
20. 7. 2	定量分析方法 .....	546
20. 8	应用与示例 .....	550
	本章小结 .....	553
	思考题 .....	555
	习题 .....	555
	参考文献 .....	556
<b>第 21 章</b>	<b>毛细管电泳法 .....</b>	<b>558</b>
21. 1	概述 .....	558
21. 1. 1	毛细管电泳的基本概念 .....	558
21. 1. 2	毛细管电泳仪的流路 .....	558
21. 1. 3	毛细管电泳法的分类 .....	558
21. 1. 4	毛细管电泳法的特点 .....	559
21. 1. 5	毛细管电泳法的应用与发展 .....	559
21. 2	基本原理 .....	560
21. 2. 1	电泳和电泳淌度 .....	560
21. 2. 2	电渗和电渗淌度 .....	560
21. 2. 3	表观淌度 .....	561
21. 2. 4	毛细管电泳的柱效和分离度 .....	561
21. 3	毛细管电泳实验条件与方法 .....	563
21. 3. 1	毛细管电泳仪 .....	563
21. 3. 2	实验条件 .....	564
21. 3. 3	定性与定量分析方法 .....	564
21. 4	分离类型与应用实例 .....	565
21. 4. 1	毛细管区带电泳 .....	565
21. 4. 2	胶束电动毛细管色谱 .....	566
21. 4. 3	环糊精电动毛细管色谱 .....	567
21. 4. 4	其他毛细管电泳法 .....	568
	本章小结 .....	569
	思考题 .....	570
	习题 .....	570

参考文献	570
<b>第 22 章 色谱联用技术</b>	<b>571</b>
22.1 气相色谱-质谱联用技术	572
22.1.1 GC-MS 联用仪的组成	572
22.1.2 GC-MS 联用仪的工作原理	574
22.1.3 GC-MS 联用技术的优点	575
22.2 液相色谱-质谱联用技术	575
22.2.1 仪器组成和工作原理	575
22.2.2 仪器的基本功能	580
22.2.3 LC-MS 联用技术的优点	581
22.2.4 液相色谱-质谱联用技术的应用	582
22.3 毛细管电泳-质谱联用技术	585
22.3.1 毛细管电色谱-质谱联用仪简介	585
22.3.2 毛细管电泳-质谱联用法的应用	586
本章小结	586
思考题	587
参考文献	587
<b>部分习题参考答案</b>	<b>589</b>
<b>附录</b>	<b>595</b>
附录 I 中华人民共和国法定计量单位	595
附录 II 常用物理、化学常数表	597
附录 III 国际相对原子质量表	597
附录 IV 常用相对分子质量表	598
附录 V 酸、碱在水中的电离常数	600
附录 VI 常用标准缓冲溶液的 pH (0~ 95℃)	604
附录 VII 络合滴定有关常数	604
附录 VIII 标准电极电位及氧化还原电对条件电位表	607
附录 IX 难溶化合物的溶度积 ( $K_p$ )	610
附录 X 主要基团的红外特征吸收频率	611
附录 XI 各种质子的化学位移	617
附录 XII 质谱中常见的中性碎片与碎片离子	620
附录 XIII 气相色谱相对质量校正因子 ( $f$ )	622

# 第 1 章 绪 论<sup>[1]</sup>

## 1.1 分析化学的任务与作用

**分析化学**(analytical chemistry) 研究物质化学组成的分析方法及有关理论的科学称为分析化学。分析化学是化学的一个重要分支。它的任务主要有三方面:鉴定物质的化学组成(或成分)、测定各组分的含量及确定物质的化学结构。它们分属于分析化学的定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)及结构分析(structural analysis)的内容。

分析化学不仅对于化学本身的发展起着重大作用,而且对国民经济、科学研究、医药卫生、学校教育等方面都起着重要的作用。

**国民经济** 在资源勘探、油田、煤矿、钢铁基地选定中的矿石及油气等的分析;工业生产中的原料、中间体、成品分析;在农业生产中的土壤、肥料、粮食、农药分析;原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的分析等,都要应用分析化学。分析化学是工业生产的“眼睛”。有关生产过程的控制和管理、生产技术的改进与革新,都常常要依靠分析结果进行工作。

**科学研究** 在化学学科中,许多定理、理论都是用分析化学的方法确证的。在其他许多自然科学的研究中,分析化学也起着重要的作用。各有关科学和技术的发展,又给解决分析化学中的问题提供了有利条件,促进了分析化学的发展。

**医药卫生与环境保护** 在医药卫生事业中,如药品鉴定、新药研制、体内药物分析、病因调查、临床检验;复杂体系的中药分析;环境保护的环境分析与“三废”处理等,无不需应用分析化学的理论、知识与技术。

**学校教育** 在高等学校中,学习分析化学的目的,不仅在于掌握各种分析鉴定方法的理论和技术,而且还在于学到科学研究的方法,因为分析化学能够培养学生观察判断问题的能力和精密地进行科学实验的技能。在药学与化学类各专业的教学中,各门化学课程与相关的专业课程都要应用分析化学的理论和方法,来解决该门学科中的某些问题。

由上述介绍可见,分析化学对国民经济各部门、医药卫生和化学教育各有关学科等,都有重要的作用。

## 1.2 分析化学方法的分类

按照不同的分类方法,可将分析化学方法归属于不同的类别。按分析任务(或目的)分类,可分为定性分析、定量分析与结构分析;按照分析对象分类,分为无机分析和有机分析;按照分析方法的原理分类,分为化学分析和仪器分析;按照试样用量分类,分为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析等。各类方法简要说明如下:

### 1.2.1 结构分析、定性分析与定量分析

结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构;定性分析的任务是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成;测定试样中某组分的含量,则是定量分析的任务。

在试样的成分已知时,可以直接进行定量分析;否则,需要先进行定性分析,然后进行定量分析。对于新发现的化合物,需要首先进行结构分析,以确定分子结构。对于复杂体系则需要先分离,然后进行定性分析及定量分析。

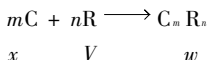
### 1.2.2 无机分析与有机分析

无机分析的对象是无机物。由于组成无机物的元素多种多样,因此在无机分析中要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成,以及各组分的相对含量。这些内容分属于无机定性分析及无机定量分析。

有机分析的对象是有机物。虽然组成有机物的元素并不多(主要为碳、氢、氧、氮、硫等),但其化学结构却很复杂,不仅需要鉴定组成元素,更重要的是进行官能团分析及结构分析。

### 1.2.3 化学分析与仪器分析

**化学分析** 化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。被分析的物质称为试样(或样品、供试品),与试样起反应的物质称为试剂。试剂与试样所发生的化学变化称为分析化学反应。根据定性分析反应的现象和特征鉴定物质的化学组成;根据定量分析反应中试样和试剂的用量,测定物质组成中各组分的相对含量。前者属于化学定性分析;后者为化学定量分析。化学定量分析又分为重量分析与滴定分析(或容量分析)。例如,某定量分析化学反应为



式中:C——被测组分;

R——试剂。

可根据生成物  $C_m R_n$  的量  $w$  或与组分 C 反应所需的试剂 R 的量  $V$ , 求出组分 C 的量  $x$ 。如果用称量方法求得生成物  $C_m R_n$  的质量, 这种方法称为重量分析。如果从与组分反应的试剂 R 的浓度和体积求得组分 C 的含量, 这种方法称为滴定分析或容量分析。重量分析和滴定分析是化学定量分析法的两个组成部分。由于这两种方法是最早用于定量分析的方法, 故称为经典分析方法。化学分析法所用仪器简单, 结果准确, 因而应用范围广泛, 但其也有一定的局限性, 如对于试样中痕量或微量杂质的定性或定量分析往往不够灵敏, 常常不能满足快速分析的要求, 而需要用仪器分析方法来解决。

**仪器分析** 根据被测物质的某种物理性质(如相变温度、折射率、旋光度及光谱特征等)与组分的关系, 不经化学反应直接进行定性或定量分析的方法, 叫做物理分析法(physical analysis), 如旋光分析及光谱分析等。根据被测物质在化学变化中的某种物理性质与组分之间的关系, 进行定性或定量分析的方法叫做物理化学分析法(physico-chemical analysis), 如电化学分析法及比色分析法等。由于进行物理或物理化学分析时, 大都需要精密仪器, 故这类分析方法总称为仪器分析法(instrumental analysis)。仪器分析是灵敏、快速、准确的分析方法, 发展很快, 应用很广。仪器分析法主要包括电化学分析法、光谱分析法、质谱分析法、色谱分析法、放射化学分析法、流动注射分析法、毛细管电泳法及微全分析系统(micro-total analytical system,  $\mu$ -TAS)等。

#### 1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析

根据试样用量的多少, 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。各种分析方法所需试样量列于表 1-1 中。

表 1-1 各种分析方法的取样量

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

引自: 武汉大学. 分析化学. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2000.

在无机定性分析中, 多采用半微量分析方法; 在化学定量分析中, 一般采用常量分析方法。进行微量分析及超微量分析时, 多需要采用仪器分析方法。

必须指出, 根据试样中被测组分的含量, 可粗略地分为常量组分(>1%)、微量组分(0.01%~1%)及痕量组分(<0.01%)。这些组分的分析又分别称为常量组分分析、微量组分分析及痕量(组分)分析。这种分类法与按取样量分类法角度不同, 两种概念不要混淆。还需说明, 采用哪种取样量的分析方法, 应考虑组分的

含量,但两者并不存在直接对应关系。例如,常量组分分析可用常量分析方法,也可用半微量或微量分析方法,主要取决于取样量。

痕量组分的含量还常用:百万分率( $\text{ppm}^{\text{①}}$ , parts per million;  $10^{-6}$ , 质量分数  $w$  或体积分数  $\phi$ )、十亿分率( $\text{ppb}^{\text{②}}$ , parts per billion;  $10^{-9}$ ,  $w$  或  $\phi$ )及万亿分率( $\text{ppt}^{\text{③}}$ , parts per trillion;  $10^{-12}$ ,  $w$  或  $\phi$ )表示。它们是含量的一种表示方法,与质量单位  $\mu\text{g}(10^{-6}\text{g})$ 、 $\text{ng}(10^{-9}\text{g})$ 及  $\text{pg}(10^{-12}\text{g})$ 不同,必须注意。

### 1.2.5 例行分析与仲裁分析

例行分析是指一般化验室在日常生产或工作中的分析,又称为常规分析。例如,药厂及化工厂化验室的日常分析工作。仲裁分析是指不同单位对某一产品的分析结果有争议时,要求某仲裁单位(如一定级别的药检所或法定检验单位)用法定方法,进行准确分析,以仲裁原分析结果是否正确。

## 1.3 分析化学的发展与趋势<sup>[2]</sup>

分析化学是一门古老的科学,它的起源可以追溯到古代炼金术。当时依靠人们的感官与双手进行分析与判断。至16世纪出现了第一个使用天平的试金实验室,才使分析化学开始赋予科学的内涵。到19世纪末,虽然分析化学由鉴定物质组成的化学定性手段与定量技术所组成,但还只能算是一门技术。

20世纪以来,由于现代科学技术的发展,相邻学科间的相互渗透,使分析化学的发展经历了三次巨大变革<sup>[3]</sup>。

**第一次变革** 第一次变革在20世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液四大平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及溶解平衡),才使分析化学由一门技术发展成为一门科学。

**第二次变革** 第二次变革在第二次世界大战后至20世纪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,取代了繁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** 第三次变革是由20世纪70年代末至20世纪末,以计算机应用信息时代的来临为主要标志。由于生产和现代科学技术的发展,对分析化学的要求不再限于一般的“有什么?”(定性分析)和“有多少?”(定量分析)的范围,而是要求能提供物质更多的、更全面的信息。从常量到微量及微粒分析;从组成到形态分析;从总体到微区分析;从宏观组分到微观结构分析;从整体到表面及逐层分析;从

①,②,③ 非法定单位。

静态到快速反应追踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等。总之,分析化学吸收了当代科学技术的最新成就,利用物质一切可以利用的性质,建立分析化学的新方法与新技术。

生命科学研究、微分析系统(毛细管电泳法及芯片实验室等)、色谱联用技术、超导核磁共振波谱法及化学计量学等是当今分析化学的前沿。

**毛细管电泳法**<sup>[4]</sup> 毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)是20世纪80年代中期建立的新分析方法。毛细管电泳法可分为毛细管区带电泳法及毛细管电色谱法两大类。毛细管区带电泳法和色谱法主要的区别在于其分离原理不是基于组分在流动相和固定相间的分配系数不同,而是荷电质点在电场作用下,在电解质介质中,因离子的迁移速率不同而分离的分离分析方法。毛细管电色谱法则具有电泳与色谱两种行为,因此具有更好的选择性。毛细管电泳法具有柱效高、分离速度快、样品量小等特点,已经成为生命科学研究最重要的手段,如DNA和蛋白质等生物分子的分离分析。毛细管电泳包括许多方法,如毛细管区带电泳法、毛细管凝胶电泳法、胶束电动毛细管色谱法、环糊精电动毛细管色谱法及毛细管电色谱法<sup>[5]</sup>等。这些方法,可分别用于阴离子、阳离子、中性分子、手性分子及生物大分子的分离分析,几乎可以囊括所有分析对象,有广泛的应用空间与发展前景。

**芯片实验室**<sup>[6]</sup> 芯片实验室(lab on chip)或称微全分析系统( $\mu$ -TAS)是20世纪90年代兴起的微分析系统,其中“微流控芯片(microfluidic chip)分析系统”<sup>[7]</sup>,是CE的最新发展。该法是将进样系统、样品预处理系统、CE分离系统及衍生化系统等部件,集成在一块芯片上,实现化学或分析实验室的超微型化、集成化及自动化。该法已成功地应用于人类基因的分析,是生命科学及组合化学等最有发展前景的新技术。

**色谱联用技术**<sup>[8]</sup> 色谱联用技术是两种分析技术的联用,目前常见的有色谱-光谱联用、色谱-质谱联用及色谱-色谱联用(二维色谱)等。两种技术取长补短,互相补充,解决复杂成分样品的分析问题。以色谱-光谱(质谱)联用为例,色谱作为分离手段,光谱(质谱)充当鉴定工具,各用其长,是当今复杂混合物各组分定性、定量分析的最有力的分析手段。

**超导核磁共振波谱法** 当今世界超导核磁共振波谱仪的频率已达800MHz,仪器的分辨率与检测灵敏度大大提高,使复杂的核间高级偶合,简化为一级光谱。还可从事多核、多种二维核磁共振技术的测定,使有机化合物的结构确定变得容易。

**激光** 由于激光具有高单色性、高强度和高方向性等特点,建立了许多激光光谱技术,如激光拉曼光谱、激光光声光谱及激光质谱等,在微流控芯片的检测中常用激光诱导荧光检测器。这些方法不仅极大地提高了检测灵敏度及选择性,而且有的方法使单原子与单分子的检测得以实现。

**计算机** 计算机广泛用于分析仪器,已成为分析仪器的重要组成部分,不仅为

实现仪器的自动化提供了条件,而且为向智能化发展提供了基础。

**化学计量学** 化学计量学(chemometrics)是一门新兴的科学,按1981年国际化学计量学会的最初定义:“化学计量学是一门化学分支,它应用数学来选择最优的测量程序和实验方法,并通过解析化学数据而获得最大限度的信息。在分析化学领域里,化学计量学是用数学和统计方法、最佳方式获得关于物质系统的有关信息”<sup>[9]</sup>。随着人们广泛深入的探讨,它的研究内容不断充实与扩大。目前其研究内容包括:分析信息理论、采样理论、分析试验设计、误差理论、分析仪器信号的变换与解析、化学数据库与专家系统等。

在所有分析化学的方法学研究中,都是以提高分析方法或仪器的灵敏度、准确度、选择性、自动化或智能化为目标。

综上所述,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、计算机学及生物学紧密地结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学。著名分析化学家 Kowalski<sup>[10]</sup>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”。

## 1.4 分析化学文献

### 1.4.1 丛书、手册

(1) 高小霞主编. 分析化学丛书. 北京:科学出版社,1986(开始出版) 全书六卷29册。第一卷为《化学分析》,第二卷为《有机分析》,第三卷为《色谱分析》,第四卷为《光学分析》,第五卷为《电化学分析》,第六卷为《放射化学分析及热量分析》等。

(2) 分析化学手册. 第2版. 北京:化学工业出版社,1997(开始出版) 第2版含10个分册。第一分册为基础知识与安全知识;第二分册为化学分析;第三分册为光谱分析;第四分册为电化学分析;第五分册为气相色谱分析;第六分册为液相色谱分析;第七分册为核磁共振波谱分析;第八分册为热分析;第九分册为质谱分析及第十分册为化学计量学。该手册是我国覆盖面最广的分析化学手册。

### 1.4.2 杂志

(1) 分析化学 中国化学会与中国科学院《分析化学》编辑委员会,1972年创刊。

(2) 药物分析杂志 中国药学会,1981年创刊。

(3) *The Analyst*(英) 1876年创刊。

(4) *Analytical Chemistry*(美) 1929年创刊。每年5月份出版一期综述。

(5) *Analytical Letters*(美) 1968年创刊。

(6) *Analytical Abstracts* (英) 1954 年创刊,是英国化学会分析分会的出版物。

(7) *Talanta* (英) 1958 年创刊。国际性理论与应用分析化学杂志。

(8) *Analytical Sciences* (日) 双月刊。1985 年创刊。

(9) *Journal of Electroanalytical Chemistry* (瑞士) 1959 年创刊。

(10) *Spectrochimica Acta* (英) 1939 年创刊。分为 part A “*Molecular Spectroscopy*” 和 part B “*Atomic Spectroscopy*” 两集。

(11) *Journal of Chromatography* (荷) 1958 年创刊,是涵盖面最广的色谱杂志。

(12) *Journal of Chromatographic Science* (美) 1963 年创刊,月刊。原名 *Journal of Gas Chromatography* (卷 I ~ 卷 V), 自 1969 年 (卷 7) 改现名。

(13) *Chromatography Abstracts* (英) 1958 年创刊。

### 参 考 文 献

- [1] 孙毓庆. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2003. 1~ 12
- [2] 汪尔康. 21 世纪分析化学. 北京: 科学出版社, 2001. 1~ 26
- [3] Laitinen H A. *Anal Chem*, 1980, 52 (6): 605A
- [4] 孙毓庆. 现代色谱法及其在药物分析中的应用. 北京: 科学出版社, 2005. 379~ 447
- [5] 邹汉法, 张玉奎等. 毛细管电色谱及其应用. 北京: 科学出版社, 2001
- [6] Boyce N. *Clinical Lab News*, 1996, 22 (12): 21
- [7] 方肇伦. 微流控分析芯片. 北京: 科学出版社, 2002
- [8] 孙毓庆. 现代色谱法及其在药物分析中的应用. 北京: 科学出版社, 2005. 479~ 534
- [9] 赵新娜. 数学方法在分析化学中的应用. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 222
- [10] Kowalski B R. *Trends in Anal Chem*, 1981, 71: 1

(沈阳药科大学 孙毓庆)

## 第 2 章 误差和分析数据处理<sup>[1~4]</sup>

### 2.1 概 述

任何定量分析,都是由测量者取一定量样品(供试品),利用其所含被测组分的某种物理、化学性质,如质量、体积、吸光度、pH 等,来测定其含量。由于受分析方法、测量仪器、试剂和分析工作者的主观因素等方面的限制,测量结果不可能与真实含量完全一致。即使是技术娴熟的分析工作者,用最精密的仪器,用同一种方法,对同一个样品进行多次测量,也不能得到完全一致的结果。这说明客观上存在着难以避免的误差,任何测量都不可能绝对准确。在一定条件下,测量结果只能接近于真实值,而不能达到真实值。

一个定量分析要经过许多步骤,并不只是一次简单测量的结果。每步测量的误差都影响分析结果的准确性。进行定量分析时,必须根据对分析结果准确度的要求,合理地安排实验,避免不必要的追求高准确度。同时,需要对实验结果的可靠性做出合理的判断,并给予准确的表达。

本章将讨论测量误差的来源、性质及减免,有效数字及运算法则和有限量实验数据的统计处理的基本方法。

### 2.2 测量误差

误差的大小是衡量一个测量值的不准确性的尺度,反映测量准确性的高低。误差越小,测量的准确性越高。

#### 2.2.1 绝对误差和相对误差

测量值中的误差,主要有两种表示方法:绝对误差与相对误差。

##### 1. 绝对误差

测量值与真值(真实值)之差称为绝对误差(absolute error)。若以  $x$  代表测量值,以  $\mu$  代表真实值,则绝对误差  $\delta$  为

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

绝对误差是以测量值的单位为单位,可以是正值,也可以是负值,即测量值可能大于或小于真值。测量值越接近真值,绝对误差越小;反之,则越大。

## 2. 相对误差

绝对误差与真值的比值称为相对误差(relative error)。相对误差反映测量误差在测量结果中所占的比例,它没有单位,用式(2-2)表示

$$\frac{\delta}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} \quad (2-2)$$

通常相对误差以%或‰表示。如果不知道真值,但知道测量的绝对误差,则相对误差也可以测量值  $x$  为基础表示

$$\text{相对误差} = (\delta/x) \times 100\% \quad (2-3)$$

举例说明绝对误差与相对误差的计算与意义。

**【例 2-1】** 测定纯 NaCl 中氯的质量分数为 60.52%, 而其真实含量(理论值)应为 60.66%。计算测定结果的绝对误差和相对误差。

解

$$\text{绝对误差} = 60.52\% - 60.66\% = -0.14\%$$

$$\text{相对误差} = \frac{60.52\% - 60.66\%}{60.66\%} \times 1000\% = -2.3\%$$

在分析工作中,大多使用相对误差衡量分析结果,而且相对误差的大小还能提供正确选择分析仪器的依据。

例如,用分析天平称量两个样品:一个是 0.0021g;另一个是 0.5432g。两个测量值的绝对误差都是 0.0001g,但相对误差却大不相同。前一个是  $(1/21) \times 100\%$ ;后一个是  $(1/5432) \times 100\%$ ,前者比后者大得多。可见,虽然测量的绝对误差相同,但两个样品中被测组分含量高低不同,则相对误差却差别很大。因此,对于高含量组分测定的相对误差应当要求严一些,如常量化学定量分析,一般要求相对误差  $<0.3\%$ ;对于低含量组分测定的相对误差可以允许大一些,如微量仪器分析,相对误差一般为  $10^{-2}$  数量级。换言之,在相对误差要求固定时,测定高含量组分时,可选用灵敏度较低的仪器;对低含量组分的测定,则应选用灵敏度较高的仪器。

## 3. 真值与标准参考物质

由于任何测量都存在误差,因此实际测量不可能得到真值,而只能逼近真值。可知的真值,一般有三类:理论真值、约定真值及相对真值。

**理论真值** 如三角形的内角之和为  $180^\circ$  等。

**约定真值** 由国际计量大会定义的单位(国际单位)及我国的法定的计量单位是约定真值。国际单位制的基本单位有 7 个:长度、质量、时间、电流强度、热力学温度、发光强度及物质的量(详见本书附录 I)。在 7 个基本单位中物质的量的单