

分析化学课程辅导

吴翠

农林医药教学部（乡村振兴学院）



目 录

01

课程简介

02

课程考核

03

章节重难点介绍

01

课程简介



01 课程简介

课程性质

分析化学课程是国家开放大学医科类药学专业（本科）的一门重要专业基础课和必修课。

学习目标

通过学习本课程，学习者能够掌握化学分析和仪器分析的基本理论、技能和常用实验仪器的基本操作方法，牢固树立分析过程中“量”的概念，能选用适当的方法对药品进行初步的定量和定性分析。

课程主要内容

课程主要讲述误差与数据处理、滴定分析法、光谱分析法、质谱法、色谱法等。

02

课程考核



02 课程考核

考核目标：通过考核使学生掌握在药品生产、质量控制过程中常用的定性和定量分析方法等。在此基础上，培养学生综合运用所学的分析化学知识解决药物生产、质量控制实践中与分析化学相关的实际问题的能力。

考核依据：本课程考核说明是依据国家开放大学《分析化学（本）课程教学大纲》制定的。本课程考核说明是课程考核命题的基本依据。本课程所使用的教材是国家开放大学出版社出版的《分析化学》（季一兵主编）。

考核方式及计分方法：本课程考核采用形成性考核与终结性考试相结合的方式。形成性考核成绩占课程总成绩的50%，终结性考试成绩占课程总成绩的50%。形成性考核、终结性考试和课程总成绩均采用百分制。

考核方式相关信息以国家开放大学当学期发布的考试安排文件为准。



形成性考核相关要求

考核目的及手段：加强对平时自主学习过程的指导和监督，重在对学生自主学习过程进行指导和检测，引导学生按照教学要求和学习计划完成学习任务，达到掌握知识、提高能力，提高学生综合素质的目标。

考试手段：网络考核

考核题型：单项选择题，形成性考核主要由各分部负责组织和实施。

形成性考核任务列表

序次	章节	形式	权重
1	第 1~3 章	阶段性学习测验	30%
2	第 4 章	阶段性学习测验	30%
3	第 5~6 章	阶段性学习测验	40%



02 课程考核

终结性考试相关要求

考试目的：终结性考试是在形成性考核的基础上，对学生学习情况和学习效果进行的一次全面检测。

命题原则：

第一，本课程的考试命题严格控制在教学大纲规定的教学内容和教学要求的范围之内。

第二，考试命题覆盖本课程教材的1-6章，既全面，又突出重点。

第三，每份试卷所考的内容，覆盖本课程教材所学内容的70%以上章节。

第四，试题难度适中。一般来讲，可分为：容易、适中、较难三个程度，所占比例大致为：容易占30%，适中占50%，较难占20%。

考试手段：纸笔考试；考试方式：开卷(允许携带计算器)；考试时限：90分钟。



考试题型及规范解答

1、单项选择题（每题2分，30题，共60分）。

（1）定量分析中的基准物质的含义是（ ）

- A. 纯物质
- B. 标准物质
- C. 组成恒定的物质
- D. 纯度高、组成恒定、性质稳定且摩尔质量较大的物质

正确答案：D



2、问答题（每题10分，3题，共30分）

（1）精密度和准确度的区别与联系是什么？

答：测定结果的精密度高，不能说明其准确度也高，因为可能有系统误差存在。

但精密度是保证准确度的先决条件，因此，只有精密度与准确度都高的测量值才最为可取，结果才准确。

准确度表示测量的正确性，精密度表示测量结果的重现性。由于真值通常未知，只有在消除了系统误差后，精密度高的多次测量的平均值才接近真值，这时，才可用测量结果的精密度来衡量结果是否可靠





3、计算题（1题，共10分）

（1）称取NaCl基准试剂0.1173g，溶解后加入30.00ml AgNO_3 标准溶液，过量的 Ag^+ 需要3.20ml NH_4SCN 标准溶液滴定至终点。已知20.00ml AgNO_3 标准溶液与21.00ml NH_4SCN 标准溶液能完全作用，计算 AgNO_3 和 NH_4SCN 溶液的浓度各为多少？

解：过量 AgNO_3 的体积 $V=3.2 \times 20.00/21.00=3.05$ (ml)

$$C_{\text{AgNO}_3}=0.1773/58.44/(30.00-3.05) \times 10^{-3}=0.1125 \text{ (mol/L)}$$

$$0.1125 \times 20.00=C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \times 21.00$$

$$C_{\text{NH}_4\text{SCN}}=0.1071 \text{ (mol/L)}$$





03

章节重难点介绍

第一章 绪论

第二章 误差与数据处理

通用知识

第三章 滴定分析法

化学分析

第四章 光谱分析法

第五章 质谱分析法

第六章 色谱法

仪器分析

分析化学实验



第一章 绪论

★分析化学的性质、目的与任务

分析化学：是研究物质的化学组成、含量、结构和形态等信息的分析方法及相关理论的一门学科。

起源和发展：可追溯到古代炼金术；经历了三次巨大变革

分类

分析任务：定性分析、定量分析、结构分析和形态分析；

分析对象：无机分析、有机分析

测定原理：化学分析、仪器分析

试样用量的多少：常量、半微量、微量和痕量分析





分析过程和步骤

分析方法的选择和设计

试样的采集、制备和测定

分析结果的计算、表达和评价

学习方法及参考资料

分析化学的学习方法：概念、理论的记忆；增强“量”的概念；练习；实践

分析化学的参考资料：教材、期刊等





第二章 误差和数据处理

★ 误差产生的原因、种类及减免方法；准确度和精密度的表示方法及二者之间的关系

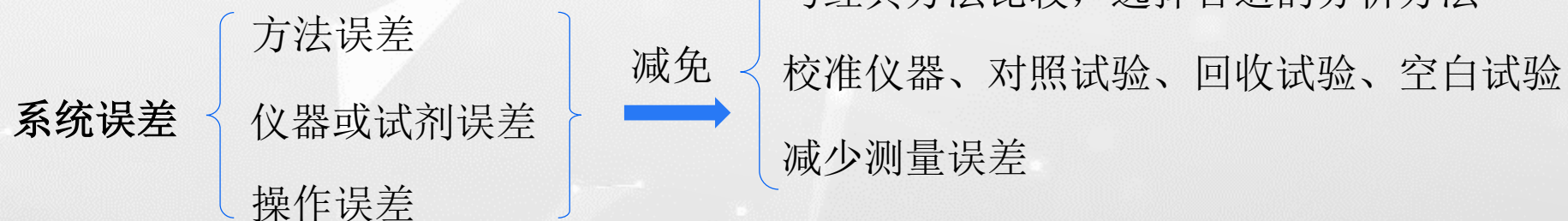
准确度与误差

测量值与真实值接近的程度，表示测量结果的正确度

绝对误差（ δ ）：测量值（ x ）与真实值（ μ ）之差。

相对误差：绝对误差与真实值的比值

误差的分类



偶然误差：不确定原因引起的误差

增加平行测定次数





精密度与偏差

平行测量的一组测量值之间互相接近的程度，表示测量结果的重现性

偏差：测量值与平均值之差

平均偏差：各单个偏差绝对值的平均值

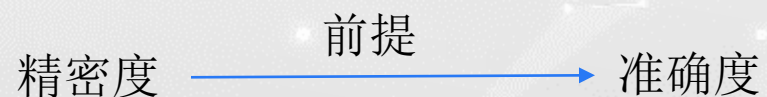
相对平均偏差：平均偏差与平均值之比

标准偏差：偏差的平方和比 $(n-1)$ 开方

相对标准偏差：标准偏差与平均值之比 （RSD，最常用）

相对误差：绝对误差与真实值的比值

准确度与精密度的关系





第二章 误差和数据处理

★有效数字的位数判断、计算和修约规则

有效数字的修约规则及运算规则

有效数字：是指在分析工作中实际能测量到的数字，可反映测量准确的程度。

修约规则：“四舍六入五成双”。即若被修约的那个数字等于或小于4，则舍弃；等于或大于6时，进位；等于5时，若5后有数，应进位。若5后无数，看5前面的数，“奇进偶舍”。

注意事项：偏差只进位、回收率只舍弃；禁止分次修约；可多保留一位有效数字进行运算；对标准偏差的修约，通常应使其值变得更大些，即使其准确度降低；与标准限度值比较时不应修约

运算规则：做加减法运算时，应按照小数点后位数最少的那个数保留其它各数的位数，然后再相加减；做乘除法运算时，应按照有效数字位数最少的那个数保留其他各数的位数，然后再相乘除。

0.002、0.120、1.10

2.473、3.236、3.153、4.715、4.725





第二章 误差和数据处理

显著性检验

F检验：通过比较两组数据的标准偏差的平方，来确定其精密度是否存在显著性差异

t检验：检验两组数据的平均值是否存在系统误差

注意事项：先进行F检验，再进行t检验；单双侧检验；置信水平或显著性水平选择

可疑数据的取舍

舍弃商法（Q检验法）

G检验法





第三章 滴定分析法

★ 滴定方式及滴定反应必须具备的条件；标准溶液浓度的表示方法及滴定分析中的有关计算

分类

化学反应类型：酸碱、沉淀、配位、氧化还原滴定法

溶剂不同：非水滴定法

滴定方式：直接滴定法：直接用标准溶液滴定被测物溶液，具备

确定的化学计量关系，无副反应
反应必须定量进行，99.9%
反应要迅速
有合适的确定滴定终点的方法

返滴定法：加入过量的标准溶液，再滴定剩余标准溶液

置换滴定法：加入与被测组分定量置换的溶剂

间接滴定法



第三章 滴定分析法

★ 滴定方式及滴定反应必须具备的条件；标准溶液浓度的表示方法及滴定分析中的有关计算

浓度的表示方法

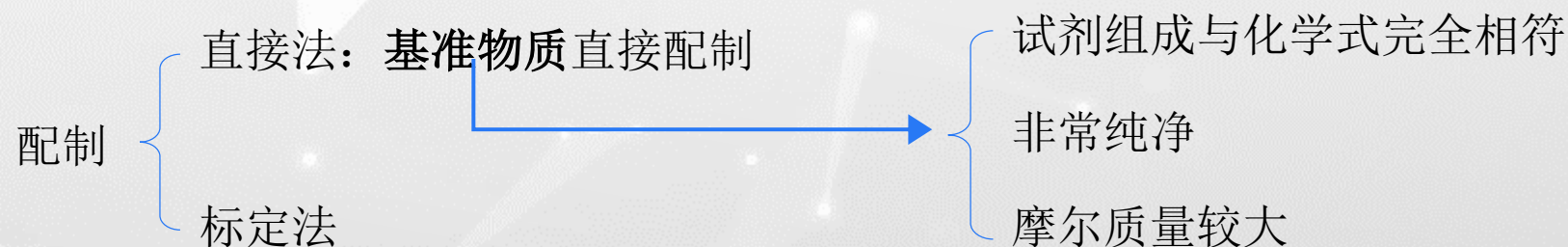
物质的量浓度 (c_A) : $c_A = \frac{m_A}{V \times M_A}$

$c_A = \frac{\text{物质的量} (n_A)}{\text{体积} (V)}$ \rightarrow 物质的量 (n_A) = $\frac{\text{质量} (m_A)}{\text{摩尔质量} (M_A)}$

滴定度 ($T_{T/A}$) : $T_{T/A} = m_A / V_T$

滴定分析中的计算

$tT + aA \longrightarrow P$ $n_A = \frac{a}{t} n_T$ $n_T = \frac{t}{a} n_A$





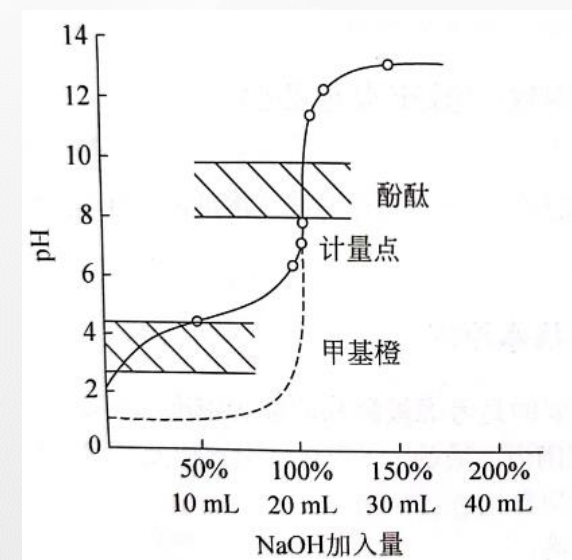
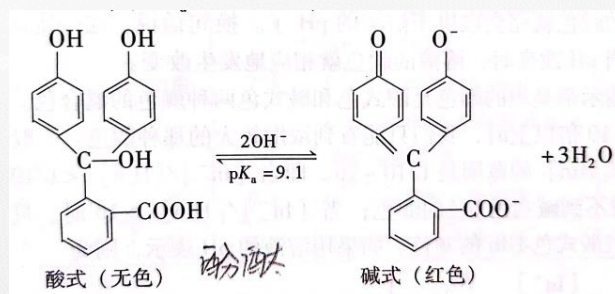
第三章 滴定分析法

★酸碱滴定法的基本原理和酸碱指示剂的选择

概念：以水溶液中质子转移反应为基础的滴定分析方法

基本原理：酸碱中和

指示剂：为有机弱酸（碱）染料，其酸式色和碱式具有不同的结构和颜色



变色范围：pH=pK_{In}±1 pK_{In}为指示剂常数，为指示剂的理论变色点

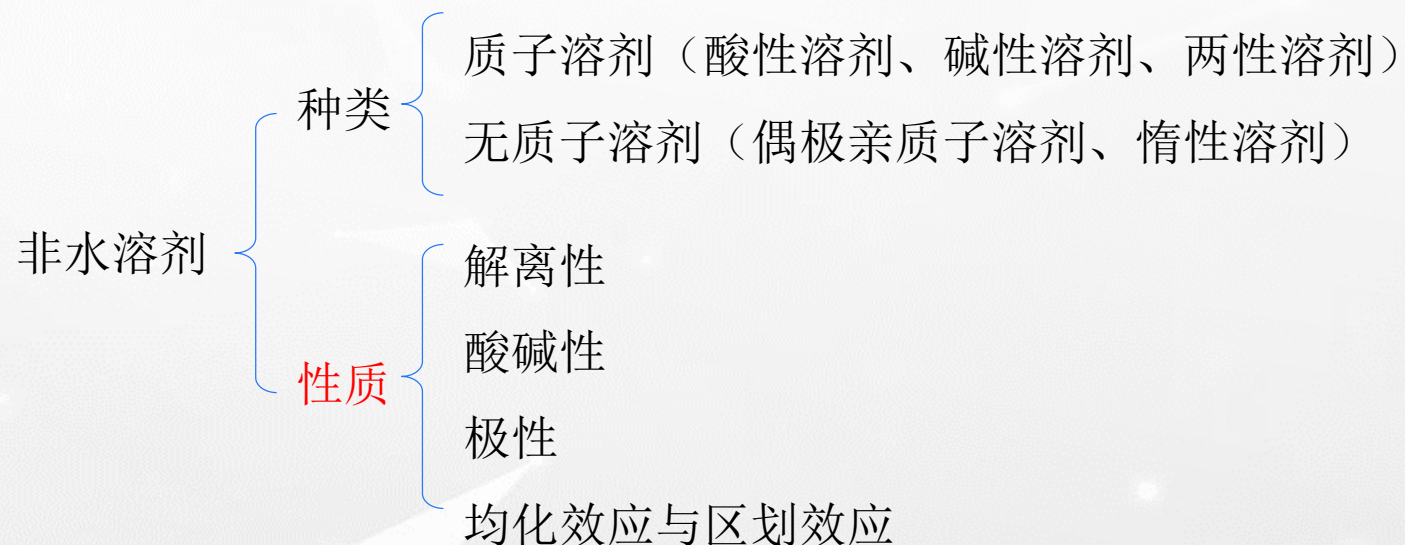
指示剂的变色范围要部分或全部落在滴定的突跃范围内



第三章 滴定分析法

★非水溶剂的性质及碱的非水酸碱滴定方法

概念：以非水溶剂中进行的酸碱滴定法



碱的滴定

通常采用高氯酸的冰醋酸溶液作为滴定碱的标准溶液

0.1 mol/L的高氯酸冰醋酸溶液的配制与标定：邻苯二甲酸氢钾为基准物质



第三章 滴定分析法

★ 配位滴定法的基本概念、基本原理和滴定条件的控制

概念：以配位反应为基础的滴定分析方法，常用配位剂为EDTA。金属离子（M），滴定剂（Y）

特点：与金属离子1:1络合、反应速率快，产物易溶于水、多无色

副反应及其系数：除了M和Y反应，还有副反应

酸效应系数： $\alpha_{Y(H)}$ ， H^+ 与Y发生的副反应

配位效应系数： $\alpha_{M(L)}$ ，其他配位剂L与M发生副反应

配合物的条件稳定常数： K'_{MY} 在一定条件下为常数

滴定条件的控制：最大酸度，由 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - 8$ ，计算出 $\alpha_{Y(H)}$ ，然后查表查出对应的pH

金属指示剂：铬黑T



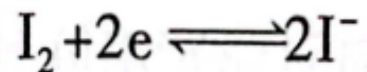
第三章 滴定分析法

★碘量法的基本原理与测定条件、指示剂的选择与标准溶液的配制与标定

氧化还原滴定法：是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

指示剂种类：自身、特殊、氧化还原

碘量法：利用碘单质的氧化性或碘离子的还原性建立的滴定分析方法。



直接碘量法：碘液

间接碘量法：Na₂S₂O₃标准溶液滴定析出的I₂

指示剂的选择：碘液可作为自身指示剂、淀粉

标准溶液的配制与标定：

碘标准溶液（As₂O₃做基准物质，淀粉做指示剂进行标定）

Na₂S₂O₃标准溶液（KIO₃等氧化剂做基准物质，淀粉做指示剂标定）



第三章 滴定分析法

沉淀滴定法：以沉淀反应为基础的滴定分析方法；主要为难溶性银盐反应（银量法）

硝酸银为标准溶液测定含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 及 Ag^+ 等离子的化合物

指示终点的方法：

铬酸钾指示剂法：中性或弱碱性溶液中进行，砖红色沉淀

铁铵矾指示剂法：淡棕红色沉淀

吸附指示剂法：有机染料





第三章 滴定分析法

★ 电位滴定法、永停滴定法滴定终点的确定方法；溶液pH的测定原理及测定方法

电位滴定法是根据滴定过程中指示电极电位的变化确定终点

E-V曲线法、 $\Delta\bar{E}/\Delta V$ -V曲线法、 $\Delta^2E/\Delta V^2$ -V曲线法

pH值的测定：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$



永停滴定法是根据滴定过程中双铂电极电流的变化确定化学计量点的电流滴定法

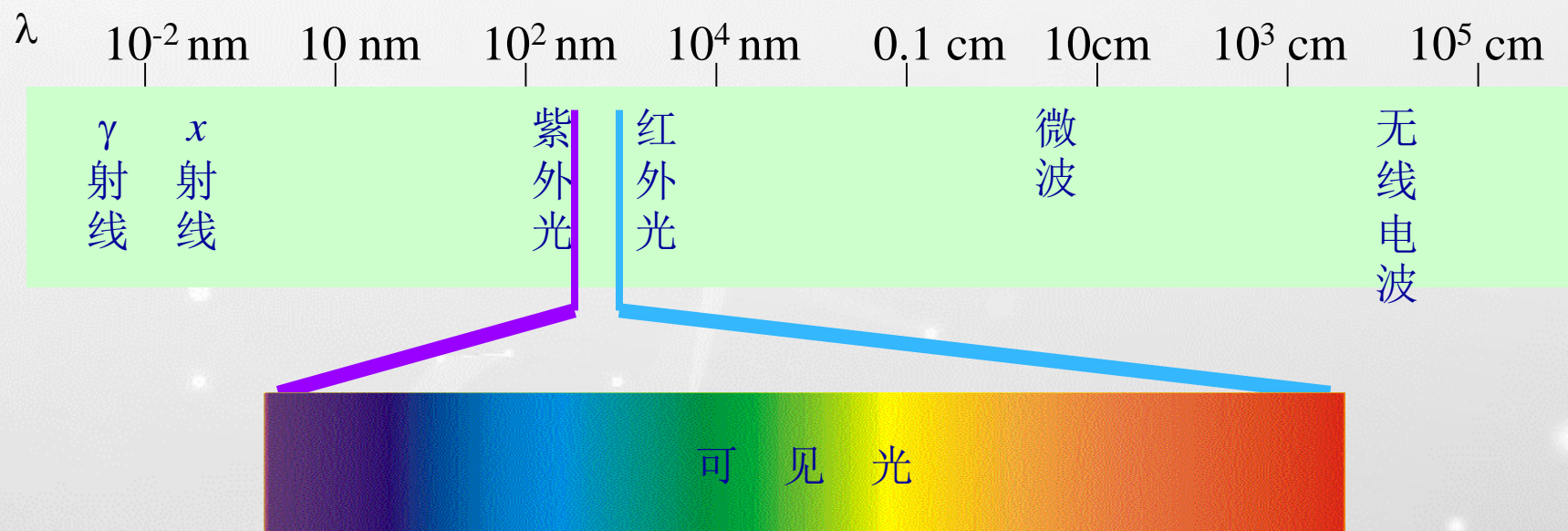


第四章 光谱法

定义：当物质与辐射能相互作用，物质内部发生能级跃迁，记录由能级跃迁产生的辐射能强度随辐射波长的变化所得的图谱称为光谱。利用物质的光谱进行定性、定量和结构分析的方法称为光谱分析法。

吸收光谱：红外、紫外、核磁共振

发射光谱：荧光光谱





第四章 光谱法

★紫外-可见吸收光谱的特征、电子跃迁和吸收带类型、朗伯比尔定律的物理意义、成立条件、影响因素和计算

紫外-可见吸收光谱法

原理：使用波长为200~760 nm电磁辐射照射，引起分子中外层价电子的能级跃迁和分子的振动、转动能级跃迁，形成带状紫外-可见吸收光谱。

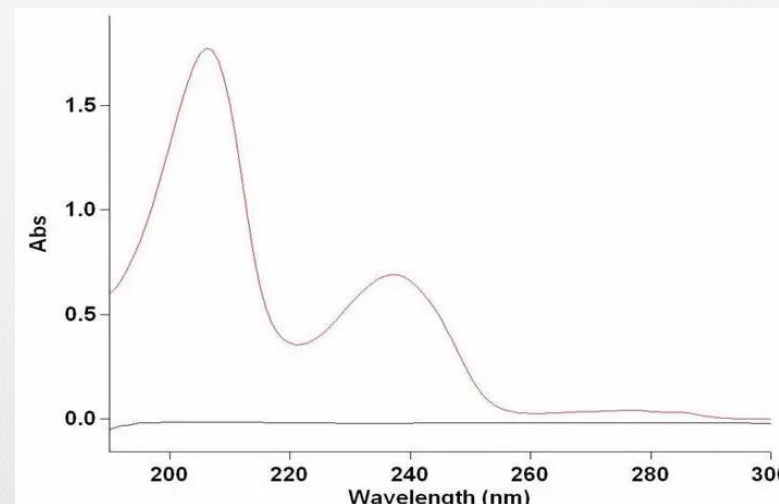
跃迁： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$

常用术语：生色团、助色团、红移、蓝移、增色效应和减色效应

吸收带：R带、K带、B带、E带

定性分析：

对比吸收光谱特征数据；对比吸光度的比值；对比吸收光谱的一致性





第四章 光谱法

朗伯—比尔定律:

$A=EcL$, 其中A表示吸光度, c表示被测溶液浓度, L表示液层厚度, E表示吸光系数

吸光系数: 吸光物质在单位浓度及单位液层厚度时的吸光度, 表示方式有摩尔吸光系数 (E_M 或 ϵ) 和比吸光

系数 ($E_{1cm}^{1\%}$), $E_{1cm}^{1\%} = \frac{\epsilon \times 10}{M}$

影响因素: 化学因素、光学因素、透光率测量误差

定量分析:

单组分样品的含量测定: 吸光系数法 ($A=EcL$)、标准曲线法 (浓度、吸光度)、对照法

多组分样品的含量测定: 解线性方程组法、等吸收双波长法





第四章 光谱法

紫外-可见分光光度计组件

光源

氢灯，氘灯，185 ~ 350 nm； 卤钨灯，250 ~ 2000 nm.
基本要求：光源强，能量分布均匀，稳定

单色器

作用：将复合光色散成单色光
棱镜：玻璃，350 ~ 2500 nm，石英，185 ~ 4500 nm
光栅：平面透射光栅，反射光栅

样品池

玻璃，光学玻璃，石英

检测器

作用：将光信号转换为电信号，并放大
光电管，光电倍增管，光电二极管，光导摄像管（多道分析器）

信号输出

表头、记录仪、屏幕、数字显示



第四章 光谱法

★红外吸收光谱的基本原理及产生条件；烷烃、芳香烃和羰基化合物的红外光谱特点和解析方法

红外吸收光谱法

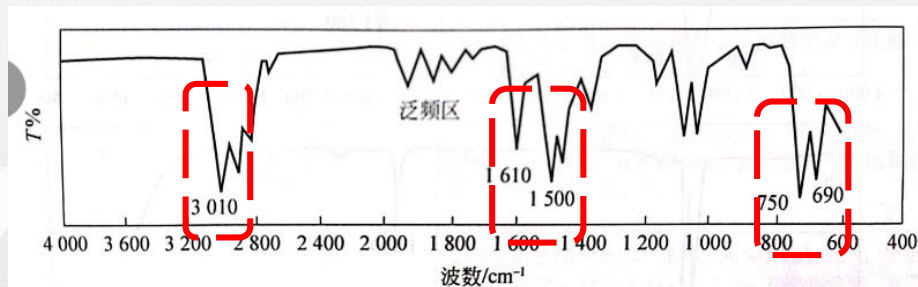
使用波长为 $0.76\sim 1000\ \mu\text{m}$ 电磁辐射照射，引起分子的振动能级之间跃迁，产生红外吸收光谱。

分子的振动形式：双原子分子振动、多原子分子振动（伸缩和弯曲振动）

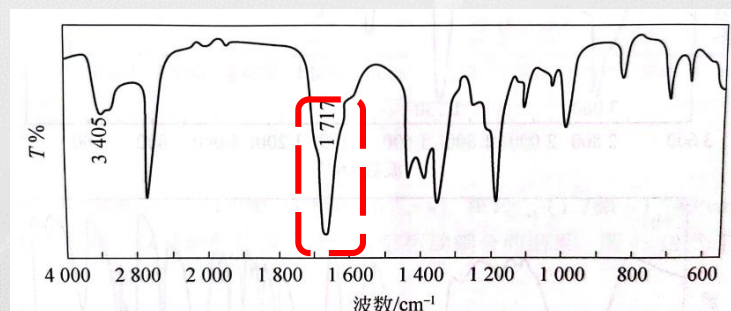
产生条件：红外辐射的能量必须与分子的振动能级差相等；必须发生偶极矩的变化

烷烃红外光谱特点： $\nu_{\text{C-H}}$ ($3000\sim 2580\ \text{cm}^{-1}$)、 $\delta_{\text{C-H}}$ ($1480\sim 1350\ \text{cm}^{-1}$)

芳香烃红外光谱：



羰基化合物红外光谱：





★核磁共振波谱的基本原理及共振吸收条件；化学位移及其影响因素；自旋耦合与自旋裂分的基本规律；氢谱解析

核磁共振波谱法

原子核的自旋：核磁共振的研究对象是具有磁矩的原子核

共振吸收的条件：电磁辐射照射样品的能量等于能级能量差，发生能级跃迁，产生核磁共振。

化学位移（ δ ）：由于屏蔽效应，不同化学环境的氢核的共振频率不同的现象。

影响因素：局部屏蔽效应、磁各向异性

一级氢谱解析：解析出基团，根据化学位移和耦合常数确定连接位置

图谱检查

计算不饱和度

计算氢分布

解析各类峰



第五章 质谱法

★核质谱法的基本原理；分子离子峰的判断依据；不同离子类型在结构分析中的作用

定义：是应用离子化技术、将物质分子转化为气态离子，按照质荷比大小进行分离并记录其信息，对物质进行结构分析及定量分析的方法。

特点：灵敏度高、分析速度快、信息丰富

基本原理：样品分子离子化，在高电场作用下进入磁场做圆周运动，最终实现各种离子按 m/z 进行分离

仪器组成：真空系统、进样系统、离子源、质量分析器

分子离子峰：分子失去一个电子，其 m/z 等于化合物的相对分子质量

不同离子在结构分析中的应用：碎片离子、同位素离子

几种常见阳离子的裂解类型及其在结构解析中的作用

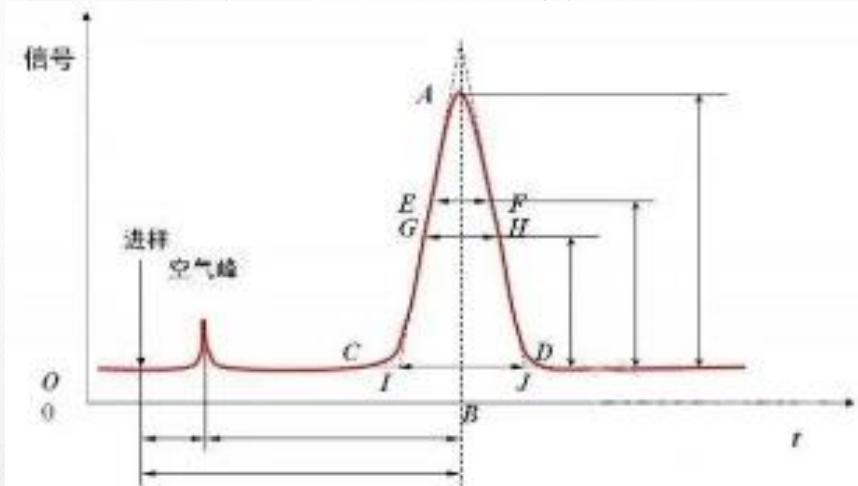
有机化合物质谱解析的一般步骤





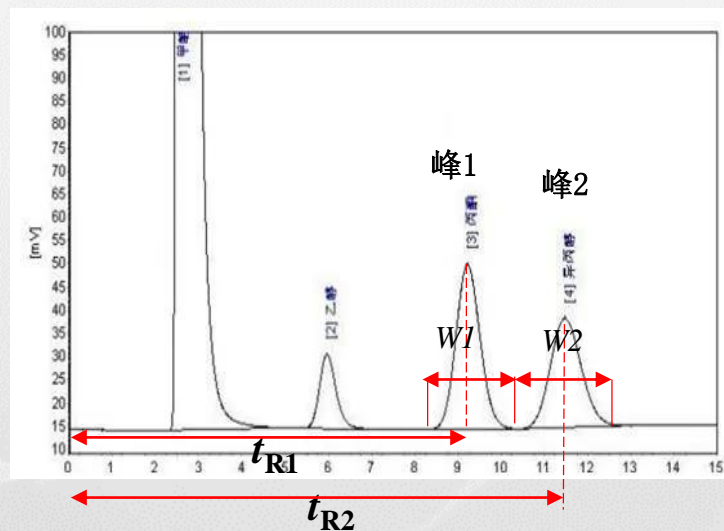
第六章 色谱法

概念、基本理论及相关计算



色谱流出曲线

基线、保留值（保留时间、死时间、调整保留时间、保留体积、死体积、调整保留体积、相对保留值）、标准偏差、半峰宽、峰宽



分离度:

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(W_1 + W_2) / 2}$$



第六章 色谱法

气相色谱的特点、固定液的分类及选择、分离条件的选择、定量方法

气相色谱的特点：高柱效、高选择性、高灵敏度、样品用量少、分析速度快；受样品蒸气压限制

固定液的选择：相似相溶原则结合具体组分差别情况，极性为主要差别，则选择极性固定液，沸点为主要差别则选择非极性固定液。

分离条件：柱温（梯度升温）、柱子、载气和流速、进样量（分流）、气化室检测室温度

GC-MS条件：Agilent HP-5毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样量为0.2 μL;分流进样，分流比为100 : 1;载气：高纯氦气(99.999%);载气流量：1 mL/min; 升温条件：初始温度为60 °C,停留2 min, 然后以5 °C/min的速度升至120 °C,然后以10 °C/min的速度升至260 °C,停留5 min。电子

定量方法：归一化法、外标法、内标法（曲线和对比）



第六章 色谱法

反相高效液相色谱法固定相及流动相的选择：

固定相：十八烷基、苯基、氨基、甲基等

流动相：甲醇-水、乙腈-水、酸水、碱水、缓冲盐

高效液相色谱仪组成

高压输液系统：输液泵

进样系统：自动进样器

色谱柱

检测系统：检测器

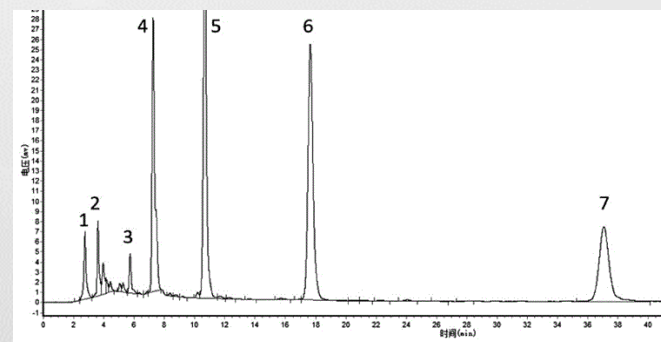
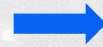
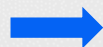
计算机数据处理和仪器控制系统



色谱柱



样品瓶

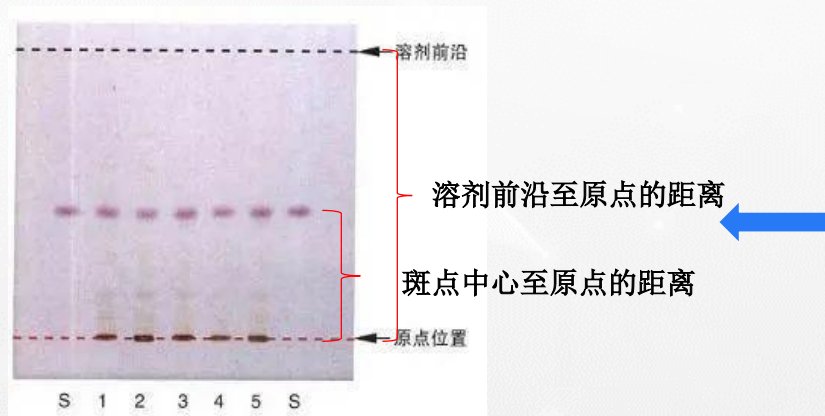




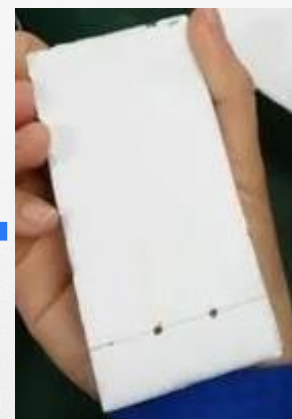
第六章 色谱法

平面色谱法的基本概念和相关计算

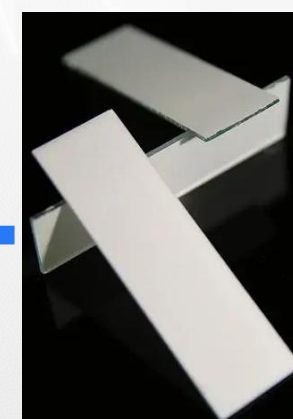
主要包括：薄层色谱和纸色谱法



展开



点板



选板

展开剂：

溶剂极性、酸碱性

吸附剂：

硅胶、氧化铝、聚酰胺等

比移值：

$$R_f = \frac{\text{斑点中心至原点的距离}}{\text{溶剂前沿至原点的距离}}$$

谢谢

