

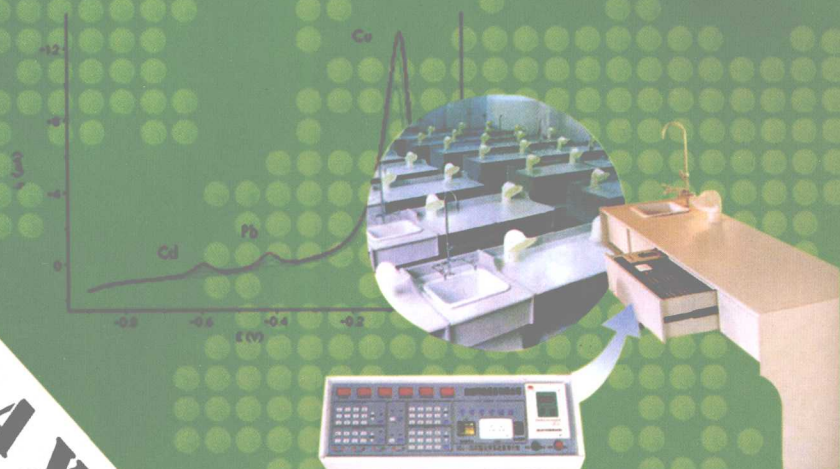


21世纪高职高专系列规划教材

主编 孙银祥

分析化学

FENXIHUAXUE



西南师范大学出版社

21世纪高职高专系列规划教材

分析化学

主 编 孙银祥

副 主 编 王 涛

参编人员 王利华 石君辉
刘春雷 赵 亮

工业学院图书馆
藏书章

西南师范大学出版社

内容提要

根据高职高专学校对分析化学课程的要求,我们按照“必需、够用、服务于专业”的原则,以适当降低理论难度、强化实验技能培养、加强素质教育、创新思维和创新能力的培养为重点,介绍了分析化学的理论和方法,内容广而新,既重视基础,又介绍前沿,以使适应对跨世纪人才培养的要求。

以理论教学与实验教学相结合的方式组织本学科的教学,使学生通过实验过程、现象、结论来理解和掌握化学基本原理;用化学基本原理去分析实验过程,解释实验中的现象与结论,解决实验中出现的问題,以达到分析问题和解决问题等综合能力的训练。在教学实验中,注重培养学生严谨的科学态度和良好的实验习惯,加强技能训练,为从事专业实践打下良好的基础。

本书在阐述分析方法的基本原理、处理化学平衡通用方法的基础上,注意实际应用对理论部分的要求,简化了理论推导,突出了结论对分析应用的指导作用。

本书共十一章,精选了十五个试验。为了便于学生自学,培养学生综合运用所学分析理论与技术去解决问题的能力,故在各章前编写了教学目标,在章后配有适量的习题供学生自测使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/孙银祥主编. —重庆:西南师范大学出版社,
2008.8

21世纪高职高专系列规划教材
ISBN 978-7-5621-4146-4

I. 分… II. 孙… III. 分析化学—高等学校:技术学校—
教材 IV. 065

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第097615号

21世纪高职高专系列规划教材
分析化学

主 编:孙银祥

副 主 编:王 涛

策 划:周安平 卢 旭

责任编辑:杨光明

特约编辑:刘俊杰

封面设计:辉煌时代

出版发行:西南师范大学出版社

地址:重庆市北碚区天生路1号

邮编:400715 市场营销部电话:023-68868624

网址:<http://www.xscbs.com>

经 销:全国新华书店

印 刷:北京市彩虹印刷有限责任公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:16.25

字 数:301千字

版 次:2008年8月 第1版

印 次:2008年8月 第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-5621-4146-4

定 价:27.00元

编写说明

作为高等教育的重要组成部分,高等职业教育是以培养具有一定理论知识和较强实践能力,面向生产、面向服务和管理第一线职业岗位的实用型、技能型专门人才为目的的职业技术教育,是职业技术教育的高等阶段。目前,高等职业教育教学改革已经从专业建设、课程建设延伸到了教材建设层面。根据国家教育部关于要求发展高等职业技术教育,培养职业技术人才的大纲要求,我们组织编写了这套《21世纪高职高专系列规划教材》。本系列教材坚持以就业为导向,以能力为本位,以服务学生职业生涯发展为指导思想,以与专业建设、课程建设、人才培养模式同步配套作为编写原则。

从专业建设角度,相对于普通高等教育的“学科性专业”,高等职业教育属于“技术性专业”。技术性专业的知识往往由与高新技术工作相关联的那些学科中的有关知识所构成,这种知识必须具有职业技术岗位的有效性、综合性和发展性。本套教材不但追求学科上的完整性、系统性和逻辑性,而且突出知识的实用性、综合性,把职业岗位所需要的知识和实践能力的培养融会于教材之中。

从课程建设角度,现有的高等职业教育教材从教育内容上需要改变“重理论轻实践”、“重原理轻案例”,教学方法上则需要改变“重传授轻参与”、“重课堂轻现场”,考核评价上则需改变“重知识的记忆轻能力的掌握”、“重终结性的考试轻形成性考核”的倾向。针对这些情况,本套教材力求在整体教材内容体系以及具体教学方法指导、练习与思考等栏目中融入足够的实训内容,加强实践性教学环节,注重案例教学,注重能力的培养,使职业能力的培养贯穿于教学的全过程。同时,使公共基础类教材突出职业化,强调通用能力、关键能力的培养,以推动学生综合素质的提高。

从人才培养模式角度,高等职业教育人才的培养模式的主要形式是产学结合、工学交替。因此,本教材为了满足有学就有练、学完就能练、边学边练的实际要求,纳入新技术引用、生产案例介绍等来满足师生教学需要。同时,为了适应学生将来因为岗位或职业的变动而需要不断学习的情况,教材的编写注重采用新知识、新工艺、新方法、新标准,同时注重对学生创造能力和自我学习能力的培养,力争实现学生毕业与就业上岗的零距离。

为了更好地落实指导思想和编写原则,本套教材的编写者既有一定的教学经验、懂得教学规律,又有较强的实践技能。同时,我们还聘请生产一线的技术专家来审稿,保证教材的实用性、先进性、技术性。总之,该套教材是所有参与编写者辛勤劳作和不懈努力的成果,希望本套教材能为职业教育的提高和发展做出贡献。

这就是我们编写这套教材的初衷。

前 言

按照教育部颁发的《高职高专教育分析化学课程的教学基本要求》，结合高职高专分析化学教学的特点，为适应我国高职高专教育发展的需要，全面推进素质教育，培养 21 世纪高素质创新人才，我们精心组织编写了这本《分析化学》。

本书立足于高等职业院校培养“高技能、应用型人才”的特点，本着“实用、够用”的原则，弱化了繁难的理论推导，强化了实验操作技能的训练与培养；减少了定性分析的内容，突出了定量分析。为学生毕业后能适应更广泛的职业技术需要奠定了坚实的基础。

为了方便学生自学，培养自学能力，适应终身学习的需要，本书每章都编写了“本章教学目标”和适量的“习题”。文字精练，通俗易懂，实验操作介绍详细。

本书主编是孙银祥（编写了第三章、第六章）；参加编写的有王利华（第十章）；王涛（第一章、第二章）；石君辉（第四章）；刘春雷（第七章、第九章）；赵亮（第五章、第八章）。全书最后由孙银祥负责统稿。

本教材在编写时参考了不少同类教材，我们亦征集并听取了一些高等职业院校有关专家和教师的意见和建议。在此谨致谢意！由于编者水平有限，书中错误疏漏之处在所难免，恳请专家、读者批评指正，不胜感谢。

编 者

2008 年 5 月

目 录

第一章 分析化学概论	1
第一节 分析化学概述	1
第二节 定性分析概述	3
第三节 定量分析概述	7
[习 题]	16
第二章 质量保证与分析数据处理	17
第一节 分析中的误差	17
第二节 随机误差的分布规律	20
第三节 分析数据的统计处理	23
第四节 提高分析准确度的方法	29
第五节 有效数字的处理	30
[习 题]	32
第三章 常见离子的检验	34
第一节 概述	34
第二节 常见阴离子的检验	37
第三节 常见阳离子的检验	39
第四节 常见阳离子的系统定性分析	43
[习 题]	49
第四章 酸碱滴定法	50
第一节 酸碱质子理论及酸碱反应	50
第二节 pH 对酸碱各型体分布的影响	54
第三节 酸碱溶液 pH 值的计算	61
第四节 酸碱缓冲溶液中氢离子的计算	69
第五节 酸碱指示剂	71
第六节 酸碱滴定	75
第七节 酸碱滴定的终点误差	82
第八节 酸碱滴定法的应用	84
第九节 非水溶剂中的酸碱平衡与酸碱滴定	90
[习 题]	92

第五章 配位滴定法	94
第一节 乙二胺四乙酸及其配合物	95
第二节 EDTA 配合物在溶液中的离解平衡	97
第三节 配位滴定法原理	101
第四节 金属指示剂	105
第五节 提高配位滴定选择性的方法	107
第六节 配位滴定的应用	110
[习 题]	112
第六章 氧化还原滴定法	115
第一节 氧化还原平衡	115
第二节 氧化还原滴定及其终点的确定	118
第三节 常用的氧化还原滴定方法	121
第四节 氧化还原滴定法的应用	125
[习 题]	126
第七章 重量分析法和沉淀滴定法	129
第一节 重量分析法概述	129
第二节 沉淀的溶解度及其影响因素	134
第三节 沉淀的形成与纯度	138
第四节 沉淀条件的选择	141
第五节 有机沉淀剂的应用	143
第六节 沉淀滴定法	145
[习 题]	149
第八章 吸光光度法	151
第一节 物质的颜色与光的选择性吸收	151
第二节 溶液的光吸收定律	154
第三节 光度分析的方法与仪器简介	156
第四节 吸光光度法的灵敏度和准确性	160
第五节 显色反应与显色条件的选择	162
[习 题]	164
第九章 分析化学中常用的分离方法简介	166
第一节 概 述	166
第二节 沉淀分离法	167
第三节 溶剂萃取分离法	169
第四节 层析分离法	174
第五节 离子交换分离法	177

第六节 一般物质的分离步骤	182
[习 题]	184
第十章 复杂试样的采集、制备与分析	186
第一节 分析试样的制备	186
第二节 试样的分解	187
第三节 测定方法的选择	190
第四节 复杂试样分析示例——水泥熟料的分析	193
[习 题]	196
第十一章 化学实验室及实验介绍	197
第一节 化学实验室基础知识	197
第二节 实验	211
附 录	237
附录一 弱酸和弱碱的电离常数表	237
附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度表	239
附录三 我国化学药品等级的划分	240
附录四 常用缓冲溶液的配制方法	240
附录五 某些试剂溶液的配制	241
附录六 标准电极电位	243
附录七 条件电极电位	244
附录八 难溶化合物的溶度积常数	245
附录九 化学元素的相对原子质量	246
参考文献	248

第一章 分析化学概论

本章教学目标是:正确描述分析化学的定义、分类及其发展;正确描述定性分析、定量分析和仪器分析;正确描述滴定分析及有关概念;会进行分析结果的计算。

第一节 分析化学概述

一、分析化学的定义

分析化学(analytical chemistry)是研究获得物质化学组成、结构信息、分析方法及相关理论的科学,它是一门独立的化学信息科学。分析化学的全部内容就在于:吸取当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、数学、电子学、生物学等),利用物质的一切可以利用的性质,建立表征测量的新方法和新技术,最大限度地从时间和空间的维度获取物质的结构和质量信息,从而揭示物质世界构成的真相。有人认为,分析化学是“解决有关物质体系问题的关键”,足见其重要性。

二、分析化学的分类

分析化学的内容十分丰富,除按任务分为结构分析、定性分析与定量分析外,还可根据分析对象、测定原理和样品用量及被测成分多少,分为多种不同的类别。

1. 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学可以分为无机分析和有机分析。前者的对象是无机物,后者的对象是有机物。虽然两者在分析原理上大体相同,但由于对象不同,也带来一些要求上的差异和分析手段的不同。

2. 化学分析和仪器分析

分析方法的建立,是以被测物质在某种变化中或某种条件下所显示的性质为依据的。以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。在定性分析中,许多分离和鉴定反应,就是根据组分在化学反应中生成沉淀、气体或有色物质而进行的。在定量分析中,主要有重量分析、滴定分析等方法。这些方法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称为经典化学分析法。以被测物质的某种物理性质为基础的分析方法称为物理分析法。这类方法不需要进行化学反应,可以直接进行鉴定或测定。但物质的某些物理性质往往要通过化学反应才能显示出来,这种性质我们称之为物理化学性质。以被测物质的物理化学性质为基础的分析方法称为物理化学分析法。

这两类方法都需要特殊的仪器,所以又称为仪器分析法。常用的仪器分析方法有光学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等,其种类很多,而且新的方法也在不断

地出现。

(1)光学分析法的依据是物质的能量变化,它是基于能量作用于待测物质后,物质的热力学能量变化以电磁波的形式表现出来的。用合适的仪器将电磁波记录下来的方法称为光学分析法,它可分为光谱法和非光谱法。

(2)电化学分析法是以物质在溶液中的电化学性质变化为基础建立起来的一类分析方法。常用的分析方法有电位分析法、库仑分析法等。

(3)色谱分析法是以物质在互不相溶的两相中的分配系数差异为基础建立起来的分离和分析方法。目前广泛使用的有气相色谱法和离子色谱法等。

(4)质谱分析法是指待测物在离子源中被电离成带电离子,经质量分析器按离子的质荷比(m/z)的大小进行分离,并以谱图形式记录下来,根据记录的质谱图确定待测物的组成和结构。

(5)放射化学分析法是利用适当的方法分离、纯化样品后,通过测定放射性来确定样品中所含放射性物质数量的技术。如通过测定天然放射性核素钾 40(半衰期为 1.28×10^9 年,丰度为 0.111%)的放射性而求钾含量的方法。

此外,还有热分析法、电子能谱等仪器分析方法。

3. 常量分析、半微量分析和微量分析

分析工作中所用试样量的大小以及被测组分含量的多少,也是分析方法分类的重要标准。根据试样量及被测组分含量将分析方法分为如表 1-1 所示:

表 1-1

分析方法	试样用量	试样体积
常量分析	$>0.1 \text{ g}$	$>10 \text{ mL}$
半微量分析	$0.01 \sim 0.1 \text{ g}$	$1 \sim 10 \text{ mL}$
微量分析	$0.1 \sim 10 \text{ mg}$	$0.01 \sim 1 \text{ mL}$
痕量分析	$<0.1 \text{ mg}$	$<0.01 \text{ mL}$

根据被分析的组分在试样中的相对含量将分析方法分为如表 1-2 所示:

表 1-2

分析方法	被测组分含量
常量组分分析	$\geq 1\%$
微量组分分析	$0.01\% \sim 1\%$
痕量组分分析	$\leq 0.01\%$

三、分析化学的发展

分析化学的起源可以追溯至古代炼金术,当时的分析手段主要依靠感官和双手。16 世纪出现了第一个使用天平的试金实验室。科学史上,分析化学曾经是研究化学的开路先锋,它对元素的发现、原子量的测定等都曾作出重要贡献。但是,直到 19 世纪末,人们还认为分析化学尚无独立的理论体系,只能算是分析技术,不能算是一门科学。

20 世纪以来,分析化学学科的发展经历了三次巨大变革:第一次变革是 20 世纪初至 20

世纪 30 年代,随着分析化学基础理论,特别是物理化学的基本概念(如溶液理论)的发展,建立了溶液中酸碱、配位、沉淀、氧化还原四大平衡理论,使分析化学从一种技术演变成为一门科学。第二次变革是 20 世纪 40~60 年代,物理学和电子学的发展,促进了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析方法的发展,改变了经典的以化学分析为主的局面,使仪器分析获得蓬勃发展。第三次变革是 20 世纪 70 年代末至今,随着生命科学、环境科学、新材料科学的发展以及生物学、信息科学、计算机技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的境界。第三次变革的基本特点是:从采用的手段看,是在综合光、电、热、声和磁等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科的新成就对物质进行纵深分析的科学;从解决的任务看,现代分析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能全面的信息,进一步认识自然、改造自然的科学。现代分析化学的任务已不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态(氧化-还原态、配位态、结晶态)、结构(空间分布)、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪监测、实现无损分析、在线监测分析及过程控制。随着计算机科学及仪器自动化的飞速发展,分析化学家也不能只满足于分析数据的提供,而是要和其他学科的科学家的科学家相结合,逐步成为生产和科学研究中实际问题的解决者。近些年来,在全世界科学界和分析化学界开展了“化学正走出分析化学”、“分析物理”、“分析科学”等热烈讨论,从而反映了这次变革的深刻程度。

第二节 定性分析概述

一、定性分析的定义

定性分析就是对研究对象进行“质”的方面的分析。具体地说是运用归纳和演绎、分析与综合以及抽象与概括等方法,对获得的各种材料进行思维加工,从而能去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里,达到认识事物本质、揭示其内在规律的作用。

定性分析常被用于对事物相互作用的研究中。它主要是解决研究对象“有没有”或者“是不是”的问题。我们要认识某种教育现象、教育对象,首先就要认识这个对象所具有的性质特征,以便把它与其他的对象区别开来。所以,定性分析是一种最根本、最重要的分析研究过程。定性分析有两种不同的层次:一种是研究的结果本身就是定性的描述材料,没有数量化或者数量化水平较低;另一种是建立在严格的定量分析基础上的定性分析。从科学认识的过程看,任何研究或分析一般都是从研究事物的质的差别开始,然后再去研究它们的量的规定,在量的分析的基础上,再作最后的定性分析,得出更加可靠的分析结果。

二、定性分析的一般步骤

定性分析一般包括以下五个步骤:

1. 试样的外表观察和准备

拿到试样后的第一步工作是对试样的外表进行初步的观察。这种观察虽然不能代替以后的分析工作,但准确认真的观察却能给我们提供一些重要的参考性资料,有益于以后工作的顺利进行。对于分析工作者来说,一方面要力求弄清这个试样“是什么”;同样重要的,也

要尽可能弄清它“不是什么”。这样,可以简化分析步骤,节省时间和精力,使必须做的工作做得更好。

试样的外表观察主要注意以下几点:

(1) 组成

如果试样是固体物质,首先要观察(必要时使用放大镜)它的组成是否均匀。如果不是一种颗粒,可以把它们分拨开,然后分别地加以观察,看它们是结晶形的,还是无定形的,以及是否存在着风化或潮解等现象。也可以用湿的 pH 试纸检查其酸碱性。这些,虽然暂时还不能得出任何结论,但对以后的分析还是很有价值的,它既可以提供线索,也可以同分析结果对照,增加分析结果的可靠性。

(2) 颜色

物质的颜色是鉴别物质的重要性质之一,必须认真加以观察和研究。如果一种物质的晶体无色,那么这不仅划定了可能有的离子的范围,而且也排除了一大批构成有色物质的离子。值得注意的是,如无水 CuSO_4 和无水 FePO_4 等都是白色的。另外,人工制成的和天然物质,颜色常有不同。例如沉淀生成的 HgS 是黑色的,而天然的 HgS (砂)则具有鲜艳的红色。

(3) 试样的准备

在对试样进行外表观察后,必须准备用于分析的试样。对于分析试样的要求是组成均匀,易于溶解或熔融。因此,如果试样是固体物质,则常常需要充分研细。这一方面能使各种组分均匀混合,另一方面颗粒细小也易于同溶剂或熔剂作用,便于溶解或熔融。当然,在试样组成均匀,又易为一般溶剂所溶解的情况下,研细的手续也可以免去。

试样准备好后要分作四份:一份按下节所述进行初步试验,一份作阳离子分析,第三份作阴离子分析,第四份保留备用。

2. 初步试验

初步试验的种类很多,下面是其中最常用的几项。

(1) 焰色试验

有些元素可以使无色火焰呈现出具有特征的颜色。这种性质对于分析单一化合物很有帮助。复杂物质中如果存在着几种具有焰色反应的物质,则因颜色的互相干扰而不能得到满意的结果。

作焰色试验时,要求被试验的物质具有较大的挥发性。因此,除用铂丝蘸取试样外,还要蘸取浓 HCl ;或者以浓 HCl 润湿试样后,再以铂丝蘸取。这样,在灼烧时便产生挥发性较大的氯化物,焰色反应较为明显。

(2) 灼烧试验

在一端封闭的玻璃管中,装入少许试样,起初缓缓加热,然后灼烧,观察玻璃管中的变化。

(3) 溶剂的作用

研究各种溶剂对试样的作用,是初步试验中最重要的内容。它不仅可以提供给我们很多关于试样组成的资料,而且还使我们知道该用什么溶液来制备分析试液。

在定性分析中通常用的溶剂有水、盐酸、硝酸、王水等。试验的顺序一般是:先冷,后热;先稀,后浓;先单一酸再混合酸,先非氧化性酸再氧化性酸。

3. 阳离子分析

经过初步试验之后,试样溶于哪种溶剂已经清楚了,现根据可能出现的三种情况分述如下。

(1) 溶于水的试样

这种情况最为简单,可直接取 20~30 mg 试样,溶于 1 mL 水中,按阳离子分析方案进行分析。

有时可能遇到部分溶于水的试样,这时可把溶于水的部分单独加以分析,其不溶于水的部分,按以下所述处理。然后把分别得到的结果加以综合判断,作出结论。

(2) 不溶于水但溶于酸的试样

用于溶解试样的酸包括盐酸、硝酸和王水,硫酸因有较多的沉淀作用,不适于作溶剂。

在盐酸和硝酸都可用的情况下,如果需要考虑防止挥发损失,则一般应选择硝酸,因为硝酸盐不像氯化物那样易于挥发,在蒸发除去过量酸时不致遭到较大的损失;当然,王水只有在两种酸都不溶的情况才可使用。

每种酸在使用时都要力求不太过量,而且尽量使用稀的。过量太多的酸,尤其是浓酸,会给分析带来一系列的麻烦。

(3) 不溶于水也不溶于酸的试样

不溶于水也不溶于酸的物质,在定性分析中称为不溶物。不溶物包括以下几类物质,对它们可进行分别处理。

① 卤化银

包括 AgCl, AgBr, AgI 等。AgCl 可用氨水溶解,然后以 HNO₃ 酸化,如有白色沉淀生成,则表示有银。AgBr 和 AgI 可以用 Zn 粉和稀 H₂SO₄ 处理:



然后以 HNO₃ 溶解生成的银,再以 Ag⁺ 的特效反应鉴定。

② 难溶硫酸盐

包括 BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄, PbSO₄ 等,其中 PbSO₄ 溶于 NH₄Ac 或 NaOH; BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ 可加浓 Na₂CO₃ 多次处理,使之转化为碳酸盐,然后以稀 HNO₃ 溶解。当然,所有这几种硫酸盐都可以用 Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 的混合物熔融,使之转化为碳酸盐,继之以稀酸溶解。

③ 某些氧化物

某些天然产的或经过灼烧的氧化物,例如 Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, SiO₂ 等是很难溶的,对于它们只好采用熔融的办法。Al₂O₃, Fe₂O₃ 等可用酸性熔剂(如 K₂S₂O₇, KHSO₄ 等)熔融;SiO₂, SnO₂ 等可用碱性溶剂(如 Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 等)熔融;对 Cr₂O₃ 则用碱性溶剂加氧化剂(NaNO₃)熔融,使其转化为可溶于水的铬酸盐。

④ 硅酸盐

硅酸盐可用碱性熔剂(Na₂CO₃ + K₂CO₃)熔融,使其转化为硅酸钠,然后再以水溶解。

4. 阴离子分析

按照本书的顺序:阴离子的分析放在阳离子分析之后进行(也有先分析阴离子的)。因此,在分析阴离子时有可能充分利用阳离子分析中已经得出的结论,对各种阴离子存在的可能性作出一些推断。

例如,从已经鉴定出的阳离子以及试样的溶解性出发,可以推断某些阴离子有无存在的可能。假设阳离子中有 Ag^+ ,而试样又溶于水,那么阴离子的第二组不能存在;如果这个水溶液呈酸性,则第一组的大部分也不能存在。

又如,在选择制备阳离子分析试液的溶剂时,顺便可以观察到这些试样加酸时有无气体排出,其气体性质如何等等,这些都是阴离子分析中的重要参考。

根据上述推断,再加上分析阴离子的初步试验,那么最后必须鉴定的,可能只剩下为数不多的阴离子了。于是我们就可以针对这些阴离子进行分别分析。

5. 分析结果的判断

在完成了试样分析的全过程后,最后要对分析结果作出一个总的结论,回答试样“是什么”的问题。

在回答这个问题的时候,首先要将观察、试验、分析得来的资料综合起来考虑,而且不允许这些资料之间发生相互矛盾或不合理的情况。例如,试样溶于水,就不能同时有 Pb^{2+} 和 S^{2-} ;加酸时产生气体,就必须找到至少一种挥发性的阴离子等等。

其次,要注意到我们所采用的分析方法主要是湿法,而湿法鉴定的独立组分是离子,因此它在判断原试样“是什么”的时候,有很大的局限性。例如,仅仅根据分析结果是 K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- 这一事实,我们无从得知原试样是 KCl 和 NaNO_3 ,还是 KNO_3 和 NaCl 。在这种情况下,只报告上述四种离子也就够了。

但是在某些情况下,根据原试样的物理观察,再结合分析者已有的化学知识,也可能对原试样作出进一步的判断。

值得注意的是,有时分析结果中只有阳离子而没有阴离子,这种情形表明原试样是金属氢氧化物或氧化物。相反的,当只有阴离子而没有阳离子时,则说明原试样是酸或酸性氧化物。

最后需要指出,定性分析虽然不解决各组分的含量问题,但也需要注意培养量的概念。比如根据鉴定反应中沉淀量的多少或颜色的深浅等判断哪种组分是大量的,哪种组分是中量的或少量的,这种粗略的划分在定性分析中也很有意义。例如,一试样的分析结果是含有大量 Na^+ 和 SO_3^{2-} ,只有少量 SO_4^{2-} ,那就说明原试样是 Na_2SO_3 ,而 SO_4^{2-} 只是由 SO_3^{2-} 氧化而产生的一种杂质。

三、定性分析的方法

1. 利用纯物质对照定性

在一定色谱条件下,一个未知物只有一个确定的保留时间。因此,将已知纯物质在相同的色谱条件下的保留时间与未知物的保留时间进行比较,就可定性鉴定未知物。若二者相同,则未知物可能是已知的纯物质;二者不同,则未知物就不是该纯物质。

纯物质对照法定性只适用于对组分性质已有所了解,组分组成比较简单,且含有纯物质的未知物。

2. 相对保留值法

相对保留值是指组分 i 与基准物 s 调整保留值的比值,即:它仅随固定液及柱温变化而改变,与其他操作条件无关。

相对保留值的测定方法:在某一固定相及柱温下,分别测出组分 i 和基准物质 s 的调整

保留值,再按公式可求出值。

3. 加入已知物增加峰高法

当未知样品中组分较多,所得色谱过密,用上述方法不易辨认时,或仅作未知样品指定项目分析时均可用此法。首先作出未知样品的色谱图,然后在未知样品中加入某已知物,又得一色谱图。峰高增加的组分即可能为这种已知物。

4. 保留指数定性法

保留指数是柯瓦(Kovats)于1958年所提出的,所以又称柯瓦指数。它表示物质在固定液上的保留值行为,是目前使用最广泛并被国际上公认的定性指针。它具有重现性好、标准统一及温度系数小等优点。

保留指数的物理意义在于:它是用与被测物质具有相同调整保留时间的假想的正构烷烃的碳数乘以100。保留指数仅与固定相的性质、柱温有关,与其他实验条件无关。其准确度和重现性都很好。

5. 其他方法

除利用保留值定性外,尚可利用检测的选择性响应的特点将未知物大致分类,还可与化学反应结合起来,是一种简便、有效的定性方法。此外,还可与别的方法,如红外光谱法(IR)、质谱法(MS)、核磁共振波谱法(NMR)等结合进行定性鉴定。

第三节 定量分析概述

一、定量分析的定义

定量分析是分析化学的一个分支学科,它包括对化合物或混合物组分的相对比例的测定。

二、定量分析分类

定量分析的分类依据不同的角度可有多种分类形式,这在很大程度上取决于被分析物质的性质。按照分析测定步骤中所用的实验方法不同,可分为:重量分析、容量分析、电化学分析、热分析、色谱分析、光化学分析以及各种各样的物理分析方法。

(1)重量分析指将物质各组分分离后测定其重量的分析方法,它与容量分析合称为经典化学分析方法。例如,欲测定一种水溶液中的某离子的含量,可在适当条件下将其中欲测的离子转变为溶解度极小的物质而定量析出,再经过滤、洗涤、干燥和灼烧成为有一定组成的物质,冷至室温后称量,即可测出离子的含量。

(2)容量分析又称滴定分析。此法将一种已知浓度的试剂溶液加到被测物质的试液中,根据完成化学反应所消耗的试剂量来确定被测物质的量。该法方便、迅速、准确,特别适于常量组分测定和大批样品的例行分析。可进一步分为酸碱滴定分析、络合滴定分析、氧化滴定分析、沉淀滴定分析、非水滴定分析、电位分析、电导分析等。

(3)电化学分析是建立在溶液的电化学性质基础上的分析方法,溶液的电化学性质(如电极电位、电流、电导等)与化学性质(电解质溶液的化学组成、浓度、氧化态与还原态的比率

等)之间存在一定的关系,电化学分析法利用这些关系把测定物质的浓度转化成一种电学参量加以分析测量。

(4)热分析是指在温度程序控制下,测量物质的物理性质(参数)随温度变化的一类技术。最常用的热分析方法有:差热分析(DTA)、热重分析(TG)、热机械分析(TMA)、差示扫描量热分析(DSC)等,热分析技术在物理、化学、化工、冶金、地质、建材、燃料、食品、生物等领域得到广泛应用。

(5)色谱分析是指利用欲分离的诸组分在体系中两相的分配有差异(即分配系数或吸附等温线不同),当两相作相对运动时,这些组分随着移动可反复进行多次的分配,组分的分配系数虽然只有微小差异,在移动速度上却有很大的差异,于是这些组分得到分离。应用这样的技术,还可以测定物质的一些物理性质。根据流动相和固定相的不同,色谱法可分为气相色谱法和液相色谱法。

此外,还有广泛应用的各种光化学方法(如折光法、紫外-可见分光光度法、荧光分析法),还有红外光谱和核磁共振谱法,后两种方法都可选择某个特征性基团,根据其峰值大小与标准样品比较,进行定量测定。质谱法在测定一些石油馏分的烃类组分方面时常应用。

定量分析的另一分类方法是以所用试剂的多少为区分基础。分析方法的样品取样范围如下表1-3所示。

表 1-3

样品取样范围与分析方法的分类

方法名称	样品的大约取量
常量分析	100~1 000 mg
半微量分析	10~100 mg
微量分析	1~10 mg
超微量分析	0.01~1 mg

定量分析也可分为直接分析和间接分析。如果反应有确定的计量关系,完全度高,速度快,又有适当的方法确定滴定终点,最好采用直接分析。如在直接的重置分析法中,将待测组分转化为一定的已知组成的化合物,然后称重;在直接的容量分析法中,待测样品的含量系由测量与组分完全反应的已知浓度的试剂体积而求得待测组分的含量。不宜于用直接分析的场合,可采用间接分析法。如在间接的重置分析法中,先称量包含待测组分的混合物重量,然后将其全部或部分地转化为已知组分的其他物质或混合物,再进行称量,根据所得数据建立方程算出待测组分的含量;在间接的容量分析法中,定量加入超过与待测组分反应所需的试剂量,然后用滴定法测定过量的添加试剂,待测组分的试剂量由两者之差确定。

三、定量分析中的校准

由于定量分析的准确度取决于物料的性质和所含杂质的性质和含量,因此常需进行未知物适用范围的方法校准。它主要有两种方法,在校正因素方法中,选取一个不含待测组分,但含有给定试样中的其余组分的样品进行操作,所得数据即为未知物结果的校正数据。在合成样品法中,将未知样品和一个与其性质相同、含量相近、并加入已知量的待测组分的样品,平行进行操作,由合成样品得到的数值与未知样品的任何差异用以校正未知物的分析结果。

四、定量分析的任务

定量分析的任务是测定物质某种或某些组分的含量,通常包括以下步骤:

1. 采样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。采集的分析样品必须具有“代表性”。

2. 试样的分解

定量化学分析属于湿法分析,通常要求将试样分解后转入溶液,然后进行测定。根据试样性质的不同,采用不同的分解方法。常用的分解方法有酸溶法、碱溶法和熔融法。

3. 测定

根据待测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,再根据实验室的具体情况,选择最合适的化学分析方法或仪器分析方法。

4. 计算分析结果

(1)以待测组分的化学表示形式

(2)以待测物含量的表示方法

①固体试样:质量分数(%), $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 等来表示。在溶液中分别以 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 等来表示。

②液体样品:质量分数、体积分数、质量体积分数。

③气体样品:体积分数。

(3)待测组分的测定方法

①烧结法又称半熔法。它是在低于熔点的温度下,使试样与溶剂发生反应。与熔融法比较,此法温度低,加热时间长,但不易损坏坩埚。

②微波消解法用于有机试样的分解(测定金属元素、硫和卤素)。

有机试样的分解应保证待测元素定量回收并转变为易于测定的某一价态,同时要避免引入干扰物质。

③干式灰化法将试样置于马弗炉中加高温(一般为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)分解,以大气中的氧为氧化剂,有机物质燃烧后留下无机残余物。通常加入少量浓盐酸或热的浓硝酸浸取残余物,然后定量转移到玻璃容器中,根据分析工作的要求,进一步制备试液。

a. 燃烧瓶法是干式灰化法普遍应用的方法。将样品包在定量滤纸内,用铂金片夹牢,放入充满氧气的锥形瓶中进行燃烧,燃烧产物用适当的吸收液吸收,然后分别测定各元素的含量。

b. 低温灰化法采用射频放电来产生活性氧游离基,在低温(一般低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下破坏有机物质,因此能减少挥发损失。

c. 干式灰化法的优点是不加入试剂,避免了引入杂质,操作简便;缺点是因挥发或黏附而易造成损失。

④湿式灰化法:通常用硝酸和硫酸混合物与试样一起置于克氏(Kjeldahl)烧瓶中,在一定温度下进行煮解,其中硝酸能破坏大部分有机物,直到溶液变为透明为止。例如,有机化合物中氮含量的测定。

湿式灰化法的优点是速度快;缺点是加入试剂而引入杂质。