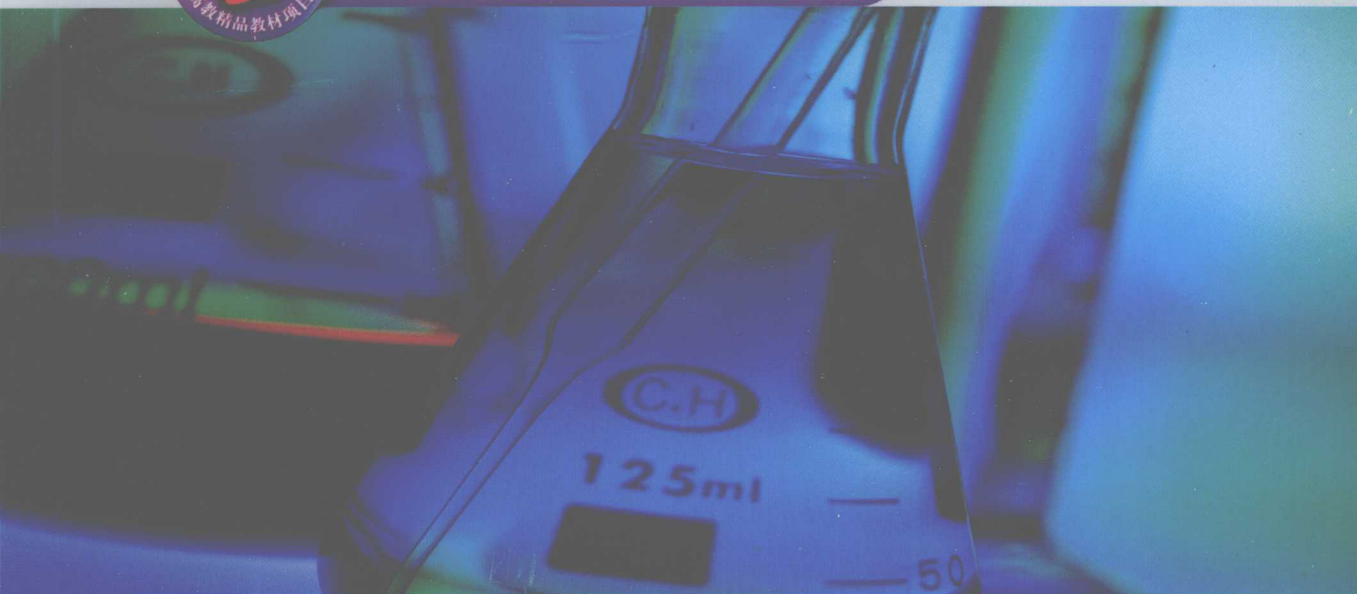




北京市高等教育精品教材立项项目



分析化学

(化学分析部分) (第三版)

胡乃非 欧阳津 晋卫军 曾泳淮 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

北京市高等教育精品教材立项项目

分 析 化 学

(化学分析部分)

Fenxi Huaxue (Huaxue Fenxi Bufen)

(第三版)

胡乃非 欧阳津 晋卫军 曾泳淮 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是2007年北京市高等教育精品教材立项项目的研究成果。全书分为《分析化学(化学分析部分)》和《分析化学(仪器分析部分)》两册。本册为化学分析部分。

本书是在2004年出版的《分析化学(化学分析部分)》(第二版)的基础上修订而成的。全书包括:绪论、定量分析中的误差及分析数据的处理、滴定分析法概述、酸碱平衡和酸碱滴定法、络合平衡和络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和沉淀重量法、分光光度法、常用的化学分离方法、复杂无机试样的分析等,共10章。每章末附有思考题与习题,附录给出部分习题的参考答案。

本书可用作高等师范学校本科化学专业、应用化学专业分析化学课程的教材,也可供理、工、农、医等高等院校的相关专业作为教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学. 化学分析部分 / 胡乃非等编. —3版.

—北京:高等教育出版社,2010.6

ISBN 978-7-04-029180-3

I. ①分… II. ①胡… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第067281号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	刘佳	封面设计	于文燕	责任绘图	尹文军
版式设计	范晓红	责任校对	杨雪莲	责任印制	尤静		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京东光印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 19.5
字 数 470 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1993年7月第1版
2010年6月第3版
印 次 2010年6月第1次印刷
定 价 26.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29180-00

第三版前言

本书自1993年第一版和2004年第二版出版发行以来,受到各兄弟院校的热情鼓励和大力支持,收到了良好的教学效果。第一版于1995年获国家教委第三届全国普通高校优秀教材二等奖,第二版于2006年被评为北京市高等教育精品教材。

根据师生和同行在使用本书过程中提出的意见和建议,以及编者在教学实践中发现的问题,深感有必要对本书再次进行修订,使之更加适应教学改革新形势的需要。2007年,本书第三版获得了北京市高等教育精品教材立项项目,这为再次修订本教材提供了契机。

本次修订在保持前两版的特色和风格的同时,主要对内容进行了精选和更新,使表述更加科学合理和简明扼要,更加突出了教学的重点和难点,加强了对基本原理和基础知识的阐述,使本书已有的“概念确切、推理严谨、条理清晰、文字简洁”的特色更加鲜明。特别对酸碱滴定法一章做了较多的补充和修改,对有些概念进行了较深入的探讨,以利于学生的理解和掌握。

本套教材分为两册,分别是《分析化学(化学分析部分)》和《分析化学(仪器分析部分)》,曾泳准任主编。其中化学分析部分是由曾泳准(第1章)、胡乃非(第3章~第5章)、欧阳津(第2章、第6章、第7章、第9章)和晋卫军(第8章、第10章)合写,由胡乃非通读整理定稿。林树昌先生生前对本书第三版的编写给予了热情的关心和支持,编者对他表示深切的怀念。

本书修订稿承北京大学叶宪曾教授审阅,提出了非常宝贵的修改意见和建议。本书的再版还得到了高等教育出版社的热情支持。在此一并致以衷心的感谢。

限于编者的学识水平,书中难免会有谬误和疏漏,敬请读者批评指正。

编 者

2010年1月于北京师范大学化学学院

第二版前言

本书自1993年第一版出版发行以来,受到各兄弟院校的热情鼓励 and 大力支持,收到了良好的教学效果,于1995年获国家教委优秀教材二等奖。根据各兄弟院校在使用本书过程中提出的意见和建议以及编者在教学实践中发现的问题,深感有必要对本书进行修订,使之适应教学改革新形势的需要,以利于对学生进行创新精神和科学素质的培养。

本次修订在保持第一版的特色和风格的同时,主要修订了如下内容:

1. 根据分析化学学科发展趋势和国内高等师范学校教学改革的实际情况,删除了化学定性分析的内容。

2. 对原篇幅较大的酸碱滴定法和络合滴定法等章的内容再次进行了精选和适当更新,去掉了庞杂和繁复的内容,使之更为精练。依据作者多年应用“数值法”对简化计算的研究成果,对酸碱溶液pH计算的简化处理判据做了改进,使之更科学合理,易于掌握。并与通常数值计算方法的简化处理原则取得了一致,也使本书在酸碱平衡和络合平衡计算处理中的规则统一。

3. 本书所涉及的计量单位和符号,以及所用的名词和专业术语,均遵照国家颁布的标准进行了全面的修订。

本书化学分析部分是由曾泳淮(第1章)、林树昌(第2、4~6、11章)和胡乃非(第3、7~10章)编写的。全书由曾泳淮通读整理定稿。

本修订稿承武汉大学杨代菱、王洪英教授审阅,提出了宝贵的修改意见和建议。书稿第2、4章蒙张铁垣教授通读,也提出过宝贵意见并提供了国家标准等有关资料。本书的再版还得到了北京市教育委员会和高等教育出版社的热情支持,在此一并致以衷心的感谢。

限于编者的学识水平,书中会有谬误和疏漏,敬请读者批评指正。

林树昌 胡乃非 曾泳淮
2003年11月于北京师范大学化学系

第一版前言

本书是参照国家教育委员会师范教育司组编的高等师范学校本科化学专业化学学科分析化学教学基本要求编写的。全部教材包括定性分析、定量分析和仪器分析三方面的内容。为适应当前各类高等师范学校的设课实际情况,将定性分析、定量分析和可见光区分光分析编为一册,名曰《分析化学(化学分析部分)》;仪器分析则另成一册,叫做《分析化学(仪器分析部分)》。

本书在编写中,着重注意了以下几个问题:

一、努力以辩证唯物主义思想为指导,阐述本学科有关知识的内在联系,以利于学生树立科学的世界观。

二、立足于基本理论、基础知识和基本技能的培养与训练,同时考虑到现实和未来,精选内容,适当提高水平。

三、力求思路清晰,推理严谨,概念确切,以便培养学生的科学思维能力。

四、注意理论联系实际和便于自学;重视引导学生独立接受知识和分析解决实际问题。

本书化学分析部分是由林树昌(第一~六、八、九、十四章)和胡乃非(第七、十~十三章)编写的。书稿经作者共同反复研究和修改,最后由林树昌通读定稿。

于1990年12月在北京召开了审稿会,会议由陕西师范大学张渔夫教授主持,参加审稿会的还有高等教育出版社文方编审、华东师范大学陶德祥副教授、东北师范大学王富权副教授和华中师范大学杜运清副教授,他们对书稿的修改和完善提出了宝贵意见。本书在编写和出版中还得到许多朋友和同志的鼓励和支持。在此一并致以衷心的感谢!

限于编者水平,书中会有缺点和错误,欢迎读者批评指正。

林树昌 胡乃非

一九九一年十二月于北京师范大学化学系

符 号 表

1. 英 文

a	1. activity	活度
	2. absorption coefficient	吸光系数
A	absorbance	吸光度
A_r	relative atomic mass	相对原子质量
B	weak monobase	一元弱碱
$[B]$	equilibrium concentration of species B	型体 B 的平衡浓度
c_B	analytical concentration of solute B	溶质 B 的分析浓度
D	distribution ratio	分配比
d	maximum diameter of samples	试样中最大颗粒直径
$\bar{d}$	mean deviation	平均偏差
$\bar{d}_r$	relative mean deviation	相对平均偏差
e^-	electron	电子
E	1. extraction rate	萃取率
	2. electrode potential	电极电位
E_a	absolute error	绝对误差
E_r	relative error	相对误差
E_t	titration end-point error	终点误差
$E^\ominus$	standard potential	标准电极电位
$E^{\ominus'}$	formal potential	条件电位
ep	end point	终点
f	degree of freedom	自由度
F	stoichiometric factor	换算因数
HB	weak monoacid	一元弱酸
HX	strong monoacid	一元强酸
I	1. luminous intensity	光强度
	2. ionic strength	离子强度
i	electric current	电流
In	indicator	指示剂
K	formation constant of complex	络合物形成常数

	(stability constant of complex)	(络合物稳定常数)
K°	thermodynamic formation constant of complex	络合物热力学形成常数
K'	conditional formation constant of complex	络合物条件形成常数
	(conditional stability constant of complex)	(络合物条件稳定常数)
K_a	acid dissociation constant	酸解离常数
K_b	base dissociation constant	碱解离常数
K^c	concentration constant	浓度常数
K_d	dissociation constant of complex	络合物解离常数
	(instability constant of complex)	(络合物不稳定常数)
K_D	distribution coefficient	分配系数
K_I	dissociation constant of indicator	指示剂解离常数
K^M	mixed constant	混合常数
K_{sp}	solubility product constant	溶度积常数
K_t	titration constant	滴定常数
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
M	1. molar mass	摩尔质量
	2. median	中位数
MOH	strong monobase	一元强碱
n	1. amount of substance	物质的量
	2. number of measurements	测定次数
	3. number of electron transfer	电子转移数
Ox	oxidation state	氧化态
P	1. probability	概率
	2. confidence level	置信度
Q	minimum mass of samples	采集试样的最小质量
R	1. range	极差
	2. recovery rate	回收率
R_f	R_f value	比移值
Red	reduction state	还原态
S_r	relative standard deviation	相对标准偏差
S	1. standard deviation	标准偏差
	2. solubility	溶解度
	3. Sandell sensitivity	桑德尔灵敏度
sp	stoichiometric point	化学计量点
t	1. time	时间
	2. student distribution	t 分布
T	1. true value	真值
	2. transmittance	透射比

	3. titre	滴定度
	4. thermodynamic temperature	热力学温度
V	volume	体积
$\bar{x}$	mean (average)	平均值
γ	probability density	概率密度

2. 希 文

α	1. side reaction coefficient	副反应系数
	2. significance level	显著性水平
β	1. buffer capacity	缓冲容量
	2. cumulative formation constant of complex (cumulative stability constant of complex)	络合物累积形成常数 (络合物累积稳定常数)
	3. separation coefficient	分离系数
γ	activity coefficient	活度系数
δ	distribution fraction	分布分数
ε	molar absorption coefficient	摩尔吸收系数
λ	wavelength	波长
μ	population mean	总体平均值
σ	population standard deviation	总体标准偏差
ϕ	titration fraction	滴定分数
ρ	1. mass density	[质量]密度
	2. mass concentration	质量浓度

目 录

符号表	I	4-11 酸碱滴定的应用	96
第 1 章 绪论	1	思考题与习题	99
1-1 分析化学的任务和作用	1	第 5 章 络合平衡和络合滴定法	103
1-2 分析化学的分类	1	5-1 概述	103
1-3 分析化学的发展概况	4	5-2 乙二胺四乙酸	104
1-4 分析测定过程	5	5-3 络合平衡常数与络合分布分数	106
1-5 分析结果的表示方法	7	5-4 副反应系数和条件稳定常数	110
思考题与习题	8	5-5 络合滴定法的基本原理	113
第 2 章 定量分析中的误差及分析数据的处理	10	5-6 金属离子指示剂	119
2-1 定量分析的误差	10	5-7 终点误差	124
2-2 提高分析结果准确度的方法	15	5-8 混合金属离子的选择性滴定	128
2-3 有效数字及其运算规则	17	5-9 络合滴定的应用	132
2-4 随机误差的分布规律	20	思考题与习题	134
2-5 有限次测量数据的统计处理	27	第 6 章 氧化还原滴定法	137
思考题与习题	37	6-1 氧化还原平衡	137
第 3 章 滴定分析法概述	39	6-2 氧化还原反应的速率	145
3-1 滴定分析的过程	39	6-3 氧化还原滴定中的指示剂	147
3-2 标准溶液和基准物质	39	6-4 氧化还原滴定曲线	149
3-3 滴定分析的方式	41	6-5 氧化还原滴定前的预处理	156
3-4 标准溶液的浓度表示方法	42	6-6 常用的氧化还原滴定方法	158
3-5 滴定分析的计算	43	思考题与习题	165
思考题与习题	46	第 7 章 沉淀滴定法和沉淀重量法	168
第 4 章 酸碱平衡和酸碱滴定法	48	7-1 沉淀滴定法	168
4-1 平衡常数的表示方法	48	7-2 沉淀重量法概述	175
4-2 酸碱质子理论	49	7-3 沉淀溶解平衡与影响溶解度的因素	178
4-3 酸碱分布分数	52	7-4 沉淀的形成	185
4-4 质子条件	54	7-5 影响沉淀纯度的因素	188
4-5 各种酸碱体系 $[H^+]$ 的计算	57	7-6 沉淀条件的选择	191
4-6 酸碱缓冲溶液	65	7-7 有机沉淀剂的应用	194
4-7 酸碱指示剂	72	思考题与习题	195
4-8 酸碱滴定法的基本原理	76	第 8 章 分光光度法	198
4-9 终点误差	90	8-1 物质对光的选择性吸收	198
4-10 酸碱滴定中 CO_2 的影响	95	8-2 朗伯-比尔定律	201
		8-3 分光光度法的仪器	209

8-4 显色反应和显色剂	216	表 2 弱酸或弱碱在水中的解离常数	257
8-5 光度法的应用	219	表 3 金属络合物的形成常数	262
思考题与习题	223	表 4 金属离子-氨羧络合剂络合物的形成常数	264
第 9 章 常用的化学分离方法	225	表 5 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	265
9-1 概述	225	表 6 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	266
9-2 沉淀分离法	226	表 7 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM	266
9-3 溶剂萃取分离法	229	表 8 标准电极电位	268
9-4 离子交换分离法	235	表 9 一些氧化还原电对的条件电位	277
9-5 液相色谱分离法	242	表 10 难溶化合物的活度积	280
思考题与习题	245	表 11 化合物的摩尔质量	283
第 10 章 复杂无机试样的分析	246	表 12 元素的相对原子质量	286
10-1 分析试液的制备	246	附录二 部分习题参考答案	288
10-2 实物全分析示例	250	参考文献	293
10-3 过程分析概述	254	索引	294
附录一 物理、物理化学常数表	255		
表 1 根据戴维斯方程求得的各类离子活度系数值	255		

第1章 绪 论

1-1 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息的一门科学^①。它的主要任务是获取物质系统的信息,不仅包括物质的化学成分与结构方面的定性信息,而且包括物质组成的定量信息,还包括物质的价态、状态、能态的信息,以及它们在空间的分布和随时间的变化的信息。分析化学的另一项重要任务是研究获取这些信息的方法、仪器和策略。

分析化学是研究物质及其变化的重要手段之一。它不仅对化学各学科的发展起着重要作用,而且对与化学有关的各科学领域的发展有重大的实际意义,如矿物学、地质学、医药学、生物学等。特别是在环境科学、材料科学、能源科学和生命科学中,分析化学得到了广泛的应用。

分析化学在国民经济的发展、国防力量的壮大、自然资源的开发和科学技术的进步等各方面起着巨大的作用。在工业生产中的原材料的选择、工艺流程的控制、产品质量的检验以及“三废”的处理和综合利用等,在农业生产中的水土调查、作物营养的诊断、农产品的质量检验、农药及其残留物的检测等,在社会活动中如禁查毒品、刑事侦察、文物鉴定、兴奋剂检测等,与人们生活密切相关的水质污染监测、食品检验、医学临床化验和突发公共卫生事件的处理等,在尖端科学和国防建设中,如人造卫星、宇宙飞船、武器装备的研制和生产以及原子能材料、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。对于科学研究,只要涉及化学现象,几乎都需要分析化学提供各种信息,以解决科学研究中的问题。因此,人们常将分析化学比喻为“科学研究的眼睛”,并把分析化学水平的高低作为衡量一个国家在化学学科研究方面能力强弱的重要标志之一。

分析化学是一门实践性很强的学科,因此在学习过程中一定要重视分析化学实验,使理论密切联系实际。通过学习掌握分析化学的基本理论、基础知识和实验技术,培养严谨的工作作风和实事求是的科学态度,掌握实验的基本操作和技能,提高分析问题和解决问题的能力。

1-2 分析化学的分类

根据分析任务、分析原理、分析对象、试样用量与待测组分相对含量的不同及工作性质等,分析化学可以有不同的分类。

^① Kellner R, Mermet J M, Otto M, 等. 分析化学. 李克安, 等译. 北京: 北京大学出版社, 2001.

1-2-1 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务可以将分析化学分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析(qualitative analysis)的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成;定量分析(quantitative analysis)的任务是测定物质中有关组分的含量;结构分析(structural analysis)的任务是研究物质的分子结构或晶体结构及其对物质化学性质的影响。

1-2-2 化学分析和仪器分析

根据分析测定的原理可以将分析化学分为化学分析和仪器分析。

化学分析法(chemical analysis)是以物质的化学反应和溶液中四大化学平衡理论为基础,依据实验测定的质量或体积,利用物质在化学反应中的计量关系来确定试样中某组分含量的分析方法。定量化学分析法又分为沉淀重量法(precipitation gravimetry)和滴定分析法(titrimetric analysis),主要以分析天平、滴定管、移液管和容量瓶等普通测量仪器为工具。该法历史悠久,是分析化学的基础,故又称为经典分析法。

定量化学分析法有如下特点:①分析的准确度较高,一般情况下相对误差为 $\pm(0.1\% \sim 0.2\%)$,主要适合于相对含量在1%以上的常量组分的分析测定;②沉淀重量法不需要标准物质,只要求称量形式与其化学式一致,准确度很高,至今仍是一些组分测定的标准方法,但操作繁琐,比较费时,滴定分析法操作简便,条件易于控制,省时快速,是重要的例行分析方法;③灵敏度较低,不适用于相对含量在1%以下的微量组分分析。

仪器分析法(instrumental analysis)是以物质的物理性质或物理化学性质为基础而建立起来的分析方法。这类方法需要比较复杂或特殊的专门仪器,故通常称为仪器分析。仪器分析方法的特点是:①灵敏度很高,适用于微量甚至痕量组分的分析;②测定准确度较低,一般相对误差为 $\pm(1\% \sim 5\%)$,因此通常不适用于常量组分的分析;③几乎所有的仪器分析方法都是比较法,需采用标准物质作为参照;④一般来说,仪器分析设备的费用较高,一次性投入较大。

化学分析和仪器分析是分析化学的两大分支,两者各有优缺点,各有适用范围,应该互相配合,发挥各自的优势。仪器分析是当前分析化学发展的主流,但化学分析是分析化学的基础,几乎是常量分析的唯一方法,仍有重要的应用价值,不可忽视。

1-2-3 无机分析、有机分析和生化分析

根据分析测定对象的性质可以将分析化学分为无机分析、有机分析和生化分析等。

无机分析(inorganic analysis)的对象是无机物质。在无机分析中,组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的元素组成和测定各组分的含量,有时也要求测定组分的存在形式(即形态分析)。

有机分析(organic analysis)的对象是有机物质。在有机分析中,组成有机化合物的元素种类不多(C, H, O, N, S, P等),但有机化合物种类繁多,结构相当复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。

生化分析(biochemical analysis)的对象是与生命过程相关的物质。生化分析又分为蛋白质分析、糖类分析、核酸分析、激素分析、酶法分析和免疫分析等,主要用于生命科学研究和临床

诊断。

针对不同的分析对象,分析化学还可进一步分类,如冶金分析、矿物分析、药物分析、食品分析、环境分析、材料分析、临床检验和刑侦分析等。

1-2-4 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析时所需试样绝对用量的不同,可将分析化学分类如表 1-1。

表 1-1 基于试样绝对用量不同的分析化学的分类

分析方法	试样质量/g	试液体积/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	$0.01 \sim 0.1$	$1 \sim 10$
微量分析	$10^{-4} \sim 0.01$	$0.01 \sim 1$
超微量分析	$<10^{-4}$	<0.01

1-2-5 常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析

根据分析时待测组分在试样中的相对含量的高低,可将分析化学分类如表 1-2。

表 1-2 基于被测组分相对含量高低的分析化学的分类

分析方法	相对含量/%	相对含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
常量组分分析	$1 \sim 100$	$10^4 \sim 10^6$
微量组分分析	$0.01 \sim 1$	$10^2 \sim 10^4$
痕量组分分析	$10^{-4} \sim 0.01$	$1 \sim 10^2$
超痕量组分分析	$<10^{-4}$	<1

1-2-6 例行分析和仲裁分析

例行分析(routine analysis)是指一般分析实验室对日常生产流程中的产品质量指标进行检查控制,或对临床、环境试样进行的常规分析。

仲裁分析(arbitration analysis)是指受仲裁机构的委托,由专门的测试机构或经有关部门考核、认证的实验室,按照国际标准分析方法或公认的分析方法,为双方在某一问题上争执不决而进行裁判的分析工作。其任务是为仲裁机构提供公正、准确、权威的分析测试数据,以作裁决的依据。主要用于对外贸易的仲裁以及国内商事和民事上的争议。例如进出口货物的检验和检疫,体育比赛中的兴奋剂检测等。

本书主要根据将分析化学分为化学分析和仪器分析的分类方法,将化学分析的内容编为一册,称为《分析化学(化学分析部分)》,仪器分析另成一册,取名为《分析化学(仪器分析部分)》。

1-3 分析化学的发展概况

英国化学家玻义耳(Boyle)1661年在他的著名著作《怀疑派化学家》中,为近代化学奠定了科学基础。他又是分析化学的先驱,是他首次提出了“化学分析”这个专门名词。1774年法国科学家拉瓦锡(Lavoisier)发明了天平,为化学引进了定量测量,从而诞生了分析化学。

分析化学是最早发展起来的化学分支学科之一,而且在早期化学的发展中一直处于前沿和重要地位。因为在早期化学的一个很长的历史发展阶段中,化学的前沿一直是发现、鉴定和研究新元素,或发现、合成、鉴定和研究新的化合物。这里分析化学工作显然非常重要。正因为如此,分析化学被称为“现代化学之母”。我国的化学先驱者徐寿(1818—1884)曾对分析化学给予很高的评价。他说:“考质求数之学,乃格物之大端,而为化学之极至也”。意思是说,定性(考质)和定量(求数)分析是物质科学(格物)的主体,是化学的最高境界。分析化学对元素的发现,相对原子质量的测定,定比定律、倍比定律和质量守恒定律等化学基本定律的确立,都曾做出杰出贡献。19世纪中叶,德国分析化学家富雷新尼乌斯(Fresenius)陆续发表了《定性分析导论》和《定量分析导论》两本专著,标志着分析化学作为一门化学的分支学科已初步形成。

一般认为,分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。

第一次在19世纪末20世纪初,以1894年德国物理化学家奥斯瓦尔德(Ostward)发表经典著作《分析化学科学基础》为标志。在这一时期,物理化学关于溶液四大化学平衡(酸碱平衡、络合平衡、氧化还原平衡和沉淀溶解平衡)理论的建立,为基于溶液化学反应的经典分析化学奠定了理论基础,化学分析法得到了空前的繁荣和发展,使分析化学从“一种技术”发展成为“一门科学”。因此这一时期也可以说是分析化学与物理化学相结合的时代。

第二次变革发生在20世纪30~60年代,物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析化学中物理方法和仪器分析方法的大发展。而化学分析方法在很多方面已不能解决科学技术发展所面临的许多新问题,如半导体超纯材料的分析,石油化工、环境科学、生物医学复杂混合物的分析等。分析化学突破了以经典化学分析为主的局面,开创了仪器分析的新时代。1922年海洛夫斯基(Heyrovsky)开发出第一台极谱仪并创建了极谱学,因而获得1959年诺贝尔化学奖;马丁(Martin)和辛格(Syngé)对分配色谱理论的贡献获得1952年诺贝尔化学奖;布洛赫(Bloch)和珀塞尔(Purcell)发现了核磁共振现象,获得1952年诺贝尔物理学奖。这些发明和发现推动了仪器分析的发展。因此可以说第二次变革是分析化学与物理学、电子学相结合的时代,是从以溶液化学分析为主的经典分析化学发展到以仪器分析为主的现代分析化学的新阶段。分析仪器的研究和开发以及仪器分析技术的发展已成为分析化学的重要研究内容。

从20世纪70年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给分析化学带来新的大发展机遇,分析化学正处于第三次大变革时期。由于生命科学、环境科学、材料科学和能源科学发展的需要,信息技术、计算机技术、生物技术等新技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的发展阶段。它不仅要确定物质的组成和含量,而且要确定元素的价态、分子的结构和聚集态、固体的结晶形态、短寿命反应中间产物的状态和生命物理过程中的激发态等。不但要提供物质组分的平均组成数据,而且要提供表面、内层和微区分析数据,甚至三维空间的数据和时间分辨数据。现代分析化学已经发展成为获取各种物质尽可能多和尽可能全面的结构与成分信息的

科学。现代分析化学所采用的手段已远远超出了化学学科的范围,它在采用光、电、磁、热、声等物理现象的基础上,进一步采用数学、计算机科学和生命科学等新成就,正在把化学与许多相关学科渗透交织起来,对物质做全面的纵深分析,形成一门综合性的科学。分析化学已经发展到分析科学的新阶段。

今后,分析化学将主要在化学、生物、医学、药物、环境、能源、材料、人口与健康等前沿领域,继续沿着高灵敏度(达分子级、原子级水平),高选择性(复杂体系),快速准确和简便经济的方向发展,分析仪器也将继续向自动化、数字化、计算机化和智能化发展,以解决更多、更新、更复杂的课题。这将是分析化学对人类社会的新贡献,无疑又是它自身发展的一个新机遇。

1-4 分析测定过程

通常情况下,一项分析任务,从接题到结束,要经历以下过程:首先要明确分析的目的和要求,然后选择分析方法,再依次进行取样,试样的预处理,干扰的消除或干扰组分的分离,测定,结果的表示与评估,最后写出分析测试报告。

1-4-1 分析的目的和要求

分析化学工作者接到一项分析任务后,首先应同分析任务的下达部门或送检人员即化学实验数据的使用者(用户)进行深入细致的讨论,以明确要获取什么样的信息。例如,是只要进行元素的定性分析就可以,还是要对某指定组分进行定量分析,或是要求对试样进行“全分析”,即要对试样的所有主要组分进行全面的定性、定量和结构分析;另外,是否要求提供组分的存在价态、存在形式的信息,或者是否要求做表面分析和分布分析等。其次,还应尽量收集有关试样的信息。例如,试样是有机物、无机物还是生化物质?应如何保存?溶解性如何?基体成分是什么?待测组分大致含量范围?研究对象是否可以破坏?等等,这些都是选择、制订分析方案的重要参考依据。

1-4-2 分析方法的选择

分析方法的选择没有一个固定的程序,全凭牢靠、坚实的分析化学基础和经验。根据分析的目的和要求,结合本单位的仪器设备条件和分析人员的水平、能力和经验,依据试样的性质和试样量的大小以及可以接受的延迟时间(等待的时间加上分析的时间)等,结合方法的检出限、灵敏度和准确度,以及分析速度来选择适当的分析方法。①如要求测定的对象是常量组分,要求结果的准确度较高,多选用重量分析法或滴定分析法等化学分析方法,如测定软锰矿中的 MnO_2 的含量、铁矿石中全铁的含量和硅酸盐中 SiO_2 的含量等;②如要求测定的对象是微量组分,则主要考虑方法的灵敏度能否满足要求,例如分析半导体、超导材料或高纯金属中的痕量杂质,可以选用原子吸收光谱法或原子发射光谱法等仪器分析方法;③如测定对象是有机物或生命物质,问题要复杂得多,一般要求先行分离制备出纯品组分,然后选择多种谱学方法,综合运用,才能解决其组成和结构的问题;④很多情况下需使用“联用技术”,最常用的方法是将分离能力很强的色谱技术与质谱或光谱技术相结合,如气相色谱-质谱(GC-MS)、高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)、高效液相色谱-傅里叶变换红外光谱(HPLC-FTIR)等;⑤有时会遇到一些特殊的试样,如航天试

样、刑侦试样或考古试样等,试样十分宝贵,取样量大小受到严格限制,而且难以再次取样,这就要求必须设计出合理的程序,选择可靠的方法进行分析。

1-4-3 取样(采样)

在任何分析化学过程中,取样都是非常关键的步骤。对取样工作的基本要求是,必须保证所得到试样的组成能代表整批物料的平均组成。否则,不管后续的分析工作做得如何仔细,也不管分析测定进行得如何准确,都是毫无意义的,甚至由于提供了没有代表性的分析结果,还会给实际工作造成严重后果。

实际分析对象多种多样,有固体、液体和气体,试样的性质和均匀程度也各不相同。关于各类试样的具体取样操作,有关的国家标准或行业标准都有严格规定。这里仅以矿石为例说明固体试样的采集和制备方法。

为了使所采集的试样能够代表整体的平均组成,取样时应根据试样的堆放情况和颗粒大小,从不同的部位和深度选取多个取样点。试样的采集量可按下列经验公式进行计算:

$$m \geq Kd^2$$

式中, m 为采集试样的最小质量(kg); d 为试样中最大颗粒的直径(mm); K 为试样特性常数,可由实验求得,通常都为 $0.02 \sim 1 \text{ kg/mm}^2$ 。该式表明,取样的最小质量与试样最大颗粒直径的平方成正比。一般分析测定所需的试样量甚少。因此,取样之后要用机械方法将试样粉碎,然后经过过筛、混匀、缩分等步骤,制得均匀而有代表性的试样。为控制试样粒度一致常采用过筛的方法。筛子一般以细铜合金丝制成,其孔径用筛号表示(表1-3)。

表1-3 标准筛的筛号和筛孔直径

筛号	3	6	10	20	40	60	80	100	120	140	200
筛孔直径/mm	6.72	3.36	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.105	0.074

应该指出的是,粉碎和过筛的过程要反复地进行,直至全部试样都通过某一定筛号的筛子,千万不可随意丢弃,以免影响试样的代表性。实际操作过程中,常采用粉碎过筛与缩分同步进行,就是每经过一次破碎并充分混匀,将其堆成圆锥形,然后将它压成圆饼状,再通过圆饼中心按十字形将其分为四等份,弃去任意对角的两份,将留下的一半试样收集在一起混匀。这样试样便缩减了一半,称为缩分一次。缩分的目的是逐步让粉碎的试样量减少,但又不能失去其代表性。分析试样一般要求通过100~200号筛,从大量取样到最后制成10~300 g分析试样,送交分析人员。

例1-1 某矿石试样20 kg,粗碎后最大颗粒直径为6 mm左右,已知 K 值为 0.25 kg/mm^2 ,问可缩分几次?如缩分后,再破碎至全部通过10号筛,问应再缩分几次?

解:粗碎时, $d=6 \text{ mm}$, $K=0.25 \text{ kg/mm}^2$,最少试样量为

$$m = Kd^2 = (0.25 \times 6^2) \text{ kg} = 9 \text{ kg}$$

20 kg试样缩分一次后余下的量为10 kg,大于 m 值。但若再缩分一次,则余下的量为5 kg,小于 m 值。因此,只能缩分一次,留下试样量为10 kg。

将留下的试样再破碎至全部通过10号筛后,由表1-3查得,颗粒的最大直径 $d=2 \text{ mm}$,此时应保留试样的最少量应为