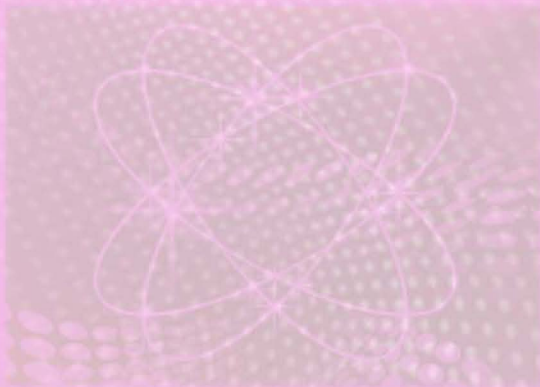


探索未知

趣说分析化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编



新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

探索未知

趣说分析化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

图书在版编目(CIP)数据

探索未知/王卫国主编. —乌鲁木齐:新疆青少年出版社;喀什:喀什维吾尔文出版社,2007.6

ISBN 978—7—5373—1464—0

I. 探... II. 王... III. 自然科学—青少年读物 IV. N49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 097778 号

探索未知

趣说分析化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社 出版
喀什维吾尔文出版社

(乌鲁木齐市胜利路二巷 1 号 邮编:830049)

廊坊市华北石油华星印务有限公司 印刷

开本:787mm×1092mm 32 开

印张:300 字数:3000 千

2007 年 7 月修订版 2007 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 978—7—5373—1464—0

如有印装质量问题请直接同承印厂调换

前 言

在半年之前,本编辑部曾推出过一套科普丛书,叫做《科学目击者》,读者反应良好。然而,区区一部丛书怎能将各种科学新知囊括其中?所未涉及者仍多。编辑部的同仁们也有余兴未尽之意,于是就有了这套《探索未知》丛书。

《科学目击者》和《探索未知》可以说是姊妹关系,也可以说是父子关系。说它们是姊妹,是因为它们在方向设定、内容选择上不分彼此,同是孕育于科学,同为中国基础科普而诞生。说它们是父子,则是从它们的出版过程考虑的。《科学目击者》的出版为我们编辑本套丛书提供了丰富的经验,让我们能够更好的把握读者们的需求与兴趣,得以将一套更为优秀的丛书呈献给读者。从这个层面上讲,《科学目击者》的出版成就了《探索未知》的诞生。

如果说《科学目击者》只是我们的第一个试验品,那么《探索未知》就是第一个正式成品了。它文字精彩,选

题科学,内容上囊括了数学、物理、化学、地理以及生物五个部分的科学知识,涵盖面广,深度适中。对于对科学新知有着浓厚兴趣的读者来说,在这里将找到最为满意的答复。

有了《科学目击者》的成功经验,让我们得以取其优、去其短,一直朝着尽善尽美的目标而努力。但如此繁杂的知识门类,让我们实感知识面的狭窄,实非少数几人所能完成。我们在编稿之时,尽可能地多汲取众多专家学者的意见。然而,百密尚有一疏,纰漏难免,如果给读者您的阅读带来不便,敬请批评指正。

编 者

目 录

分析化学概述	1
古代的分析化学	2
近代的分析化学	3
分析化学实验	20
分析实验设计	20
分析数据的统计处理	25
蒸 馏	28
升 华	31
结 晶	33
试剂品级和提纯	36
点滴试验	38
试 纸	41
检气管	44
化学天平	45

分析化学方法	51
分 析	51
定性分析	52
系统分析	56
快速化学分析	59
化学显微术	61
火试金法	64
重量分析	66
沉 淀	69
热分析	73
物相分析	74



分析化学概述

分析化学是化学的一个重要分支。其主要任务是研究下列问题:①物质中有哪些元素和(或)基团(定性分析);②每种成分的数量或物质纯度如何(定量分析);③物质中原子彼此如何联结而成分子和在空间如何排列(结构和立体分析)。研究对象从单质到复杂的混合物和大分子化合物,从无机物到有机物,从低分子量到高分子量(如 10^7 原子质量单位)。样品可以是气态、液态和固态。称样重量可由 100 克以上以至毫克以下。1931 年 E. 威森伯格提出的残渣测定,只取 10 微克样品,便属于超微量分析。所用仪器从试管直到高级仪器。

分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,并吸收物理、生物、统计、电子计算机、自动化等方面的知识以充实本身的内容,从而解决科学、技术所提出的各种分析问题。

分析化学这一名称虽创自玻意耳,但其实践应与化



探索未知

学工艺同样古老。不能想像古代冶炼、酿造等工艺的高度发展,没有简单的鉴定、分析、制作过程的控制等手段。随后在东、西方兴起的炼丹术、炼金术可视为分析化学的前驱。

古代的分析化学

公元前 3000 年,埃及人已知称量的技术。最早出现的分析用仪器当推等臂天平,它记载在《莎草纸卷》(公元前 1300 年)上。巴比伦的祭司所保管的石制标准砝码(约公元前 2600 年)尚存于世。不过等臂天平用于分析,当在中世纪用于烤钵试金法(火试金法之一)中。

古代元素观 古代认识的元素,非金属有碳和硫,金属中有铜、银、金、铁、铅、锡和汞。公元前 4 世纪已知使用试金石以鉴定金的成色。公元前 3 世纪,阿基米德在解决叙拉古王喜朗二世的金冕的纯度问题时,即利用了金、银密度之差。这是无伤损分析之先驱。

公元 60 年左右,老普林尼将五倍子浸液涂在莎草纸上,用以检出硫酸铜的掺杂物铁,这是最早使用的有机试剂,也是最早的试纸。迟至 1751 年,埃勒尔·冯·布罗克豪森用同一方法检出血渣(经灰化)中的含铁量。



火试金法 火试金法是久经考验的一种分析方法。远在公元前 13 世纪,巴比伦王致书埃及法老阿门菲斯四世称:“陛下送来之金经入炉后,重量减轻……”这说明 3000 多年前人们已知道“真金不怕火炼”这一事实。14 世纪时,在欧洲已用法律规定烤钵试金法为检验黄金的手段。匈牙利王查理一世曾令每一矿城须建立一个火试金试验室。法国国王菲利普六世曾规定黄金检验的步骤,其中并提出对所使用天平的构造要求和使用方法,如天平不应置于受风吹或寒冷之处,使用者的呼吸不得影响天平的称量等。

1540 年出版的《火技艺》一书已详述用骨灰制作烤钵和灰吹法。随后不久,火试金法即推广至某些贱金属,特别是铜和铅矿石分析。德国阿格里科拉在其名著《坤輿格致》第七章中,系统叙述火试金法。此法又称干法,适用于能从样品中以粒状或钮扣状析出的金属,而不适用于非金属。

近代的分析化学

瑞典化学家贝格曼可称为无机定性、定量分析的奠基人。他首先提出金属元素除金属态外,也可以其他形



探索未知

式离析和称量,特别是以水中难溶的形式,这是重量分析中湿法的起源。当时还没有原子量,也没有化合物的分子式。他的换算因子是由实验直接获得的。

德国化学家克拉普罗特不仅改进了重量分析的步骤,还设计了多种非金属元素测定步骤。他准确地测定了近 200 种矿物的成分及各种工业产品如玻璃、非铁合金等的组分。

18 世纪分析化学的代表人物首推贝采利乌斯。他引入了一些新试剂(如氢氟酸用于分解硅酸盐岩石和二氧化硅测定)和一些新技巧,并使用无灰滤纸、低灰分滤纸和洗涤瓶。他是第一位把原子量测得比较精确的化学家。除无机物外,他还测定过有机物中元素的百分数。他对吹管分析尤为重视。吹管分析可认为是冶金操作之微型化,即将少许样品置于炭块凹处,用氧化或还原焰加热,以观察其变化,从而获得有关样品的定性知识。此法沿用至 19 世纪,其优点是迅速、所需样品量少,又可用于野外勘探和普查矿产资源等。

19 世纪分析化学的杰出人物之一是弗雷泽纽斯,他创立一所分析化学专业学校,至今此校仍存在,并于 1862 年创办德文的《分析化学》杂志,由其后人继续任主编至今。他编写的《定性分析》、《定量分析》两书曾译为多种文字,包括晚清时代出版的中译本,分别定名为《化



学考质》和《化学求数》。他将定性分析的阳离子硫化氢系统修订为目前的五组,还注意到酸碱度对金属硫化物沉淀的影响。在容量分析中,他提出用二氯化锡滴定三价铁至黄色消失。

容量分析 1663 年玻意耳报道了用植物色素作酸碱指示剂。但真正的容量分析应归功于法国盖·吕萨克。1824 年他发表漂白粉中有效氯的测定,用碘化靛青作指示剂。随后他用硫酸滴定草木灰,又用氯化钠滴定硝酸银。这三项工作分别代表氧化还原滴定法、酸碱滴定法和沉淀滴定法。络合滴定法创自李比希,他用银滴定氰离子。

另一位对容量分析作出卓越贡献的是德国莫尔,他设计的可盛强碱溶液的滴定管至今仍在沿用。他推荐草酸作碱量法的基准物质,硫酸亚铁铵(也称莫尔盐)作氧化还原滴定法的基准物质。

微量分析 最早的微量分析是化学显微术,即在显微镜下观察样品或反应物的晶态、光学性质、颗粒尺寸和圆球直径等。17 世纪中叶胡克从事显微镜术的研究,并于 1665 年出版《显微图谱》。法国药剂师德卡罗齐耶在 1784 年用显微镜以氯铂酸盐形式区别钾、钠。德国化学家马格拉夫在 1747 年用显微镜证实蔗糖和甜菜糖实为同一物质,在 1756 年用显微镜检验铂族金属。1865 年



探索未知

黑尔维希著《毒物学中之显微镜》。1877 年博里基著《以化学/显微镜法作矿物与岩石分析》，并使用气体试剂（如氟化氢、氯）、氟硅酸和硫化铵与矿物及其切片作用。贝仑斯不仅从事无机物的晶体检验，还扩充到有机晶体。1891 年莱尔曼提出热显微术，即在显微镜下观察晶体遇热时的变化。科夫勒及其夫人设计了两种显微镜加热台，便于研究药物及有机化合物的鉴定。热显微术只需一粒晶体。后来又发展到电子显微镜，分辨率可达 1 埃。

不用显微镜的最早的微量分析者应推德国德贝赖纳。他从事湿法微量分析，还有吹管法和火焰反应，并发表了《微量化学实验技术》一书。公认的近代微量分析奠基人是埃米希。他设计和改进微量化学天平，使其灵敏度达到微量化学分析的要求，改进和提出新的操作方法，实现毫克级无机样品的测定，并证实纳克级样品测定的精确度不亚于毫克级测定。有机微量定量分析奠基人是普雷格尔，他曾从胆汁中离析一降解产物，其量尚不足作一次常量碳氢分析，在听了埃米希于 1909 年所作的有关微量定量分析的讲演并参观其实验室后，他决意将常量燃烧法改为微量法（样品数毫克），并获得成功。1917 年出版《有机微量定量分析》一书，并在 1923 年获诺贝尔化学奖。

常量操作如不适用于微量分析则需改进。例如，常



量过滤是将沉淀定量移入滤纸锥中或过滤坩埚中。若用此法于微量沉淀过滤,则在原进行沉淀的烧杯壁所粘附的物质就不能再忽略不计了,所以必须改变办法。微量过滤采用滤棒吸出母液,而留全部沉淀于容器中。容器可用 25 毫升瓷坩埚,它兼用作称量器皿。还可在其内洗涤沉淀,然后再用滤棒吸出洗液。这样既可避免沉淀损失,又可简化操作手续。

无机化合物在滤纸上的行为在 19 世纪中已引起注意。德国化学家龙格在 1850 年将染料混合液滴在吸墨纸上使之分离。更早些时候他用染有淀粉和碘化钾溶液的滤纸或花布块作漂白液的点滴试验。他又用浸过硫酸铁(Ⅲ)和铜(Ⅱ)溶液的纸,在其中部滴加黄血盐,等每滴吸入后再加第二滴,因此获得自行产生的美丽图案。1861 年出现舍恩拜因的毛细管分析,他将滤纸条浸入含数种无机盐的水中,水携带盐类沿纸条上升,以水升得最高,其他离子依其迁移率而分离成为连接的带。这与纸层析极为相近。他的学生研究于滤纸上分离有机化合物获得成功,能明显而完全分离有机染料。

用滤纸或瓷板进行无机、有机物的检出是普雷格格的贡献。方法简单而易行,选择性和灵敏度均高,点滴试验属微量分析范围。所著《点滴试验》和《专一、选择和灵敏反应的化学》两书,为从事分析者所必读。1921 年后



探索未知

奥地利伊格尔系统地发展了点滴试验法。

20 世纪 60 年代,魏斯提出环炉技术。仅用微量样品置滤纸中心,继用溶剂淋洗,而在滤纸外沿加热以蒸发溶剂,遂分离为若干同心环。如离子无色可喷以灵敏的显色剂或荧光剂。既能检出,又能得半定量结果。

色谱法 也称层析法,基本上是分离方法。1906 年俄国茨维特将绿叶提取汁加在碳酸钙沉淀柱顶部,继用纯溶剂淋洗,从而分离了叶绿素。此项研究发表在德国《植物学》杂志上,故未能引起人们注意。直至 1931 年德国库恩和莱德爾再次发现本法并显示其效能,人们才从文献中追溯到茨维特的研究和更早的有关研究,如 1850 年 J. T. 韦曾利用土壤柱进行分离;1893 年里德用高岭土柱分离无机盐和有机盐。四年后 D. T. 戴用漂白土分离石油。

气体吸附层析始于 20 世纪 30 年代的舒夫坦和尤肯。20 世纪 40 年代,德国黑塞利用气体吸附以分离挥发性有机酸。英国格卢考夫也用同一原理在 1946 年分离空气中的氮和氖,并在 1951 年制成气相色谱仪。第一台现代气相色谱仪研制成功应归功于克里默。

气体分配层析法根据液液分配原理,由英国马丁和辛格于 1941 年提出。由于此工作之重要,他们获得 1952 年诺贝尔化学奖。戈莱提出用长毛细管柱,是另一



创新。

色谱—质谱联用法中将色谱法所得之淋出流体移入质谱仪,可使复杂的有机混合物在数小时内得到分离和鉴定,是最有效的分析方法之一。

液相色谱法包括液—液和液—固色谱,后两个名称之第一物态代表流动相,第二物态代表固定相。在大气压力下,液相色谱流速太低,因此须增加压强。这方面的先驱工作是哈密顿在 1960 年用高压液相色谱分离氨基酸。1963 年吉丁斯指出,液相色谱法的柱效要赶上气相色谱法,则前者填充物颗粒应小于后者颗粒甚多,因此需要大压强,所用的泵应无脉冲。1966 年詹特福特和高制成这种无脉冲泵。1969 年柯克兰改进填充物,使之具有规定的表面孔度,再将固定相(如正十六烷基)键合在载体上,使之能抗热和抗溶剂分解。载体可用二氧化硅,键合通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 或 $\text{Si}-\text{C}$ 键。

薄层层析 采用薄层硅胶等代替滤纸进行层析。由于硅胶颗粒均匀而细微,分离的速度和程度一般优于纸层析,分离无机物和有机物时与纸层析一样有效。荷兰生物学家拜尔因克在 1889 年滴一滴盐酸和硫酸的混合液于动物胶薄层中部,盐酸扩散远些,在硫酸环之外另成一环,相继用硝酸银和氯化钡显示这两个环的存在。9 年后维伊斯曼用同样方法证明麦芽的淀粉酶中实含两种



探索未知

酶。直至 1956 年德国施塔尔改善涂布方法和操作,采用细颗粒(0.5~5 微米)硅胶等措施,才使该法得到广泛使用。定量薄层层析始于基施纳等。他们最先测定橙柑属及其加工品中的联苯。

热分析 希腊哲学家泰奥弗拉斯图斯曾记录各种岩石矿物及其他物质遇热所发生的影响。法国勒夏忒列和英国罗伯茨—奥斯汀同称为差热分析的鼻祖。20 世纪 60 年代出现精细的差热分析仪和奥尼尔提出的差示扫描量热法,它能测定化合物的纯度及其他参数,如熔点和玻璃化、聚合、热降解、氧化等温度。

20 世纪初提出的热重量法是研究物质,如钢铁、沉淀等遇热时重量之变化。本多光太郎创制第一架热天平,它最初只用于解决冶金方面的问题。将它用于分析方面的当推杜瓦尔。他曾研究过 1000 多种沉淀的热行为。例如草酸钙用高温可灼烧为氧化钙,也可在约 550℃灼烧为碳酸钙。二者作为称量形式,则以后者为佳,因灼烧时既省能量,换算因子值较大(因此误差较小),又免氧化钙在称量时吸潮。

电解时,铜(Ⅱ)在阴极还原而以单质(零价)析出,再进行称量,应归入重量法。此时可认为电子是沉淀剂。还有铅(Ⅱ)在阳极氧化,以二氧化铅形式附于阳极。前法在 19 世纪 60 年代分别由德国卢科和美国吉布斯独立