



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

(第四版)

上册

华中师范大学
陕西师范大学
西南大学

东北师范大学
北京师范大学
华南师范大学

编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

F E N X I H U A X U E

(第四版)

上册

华中师范大学	东北师范大学	编
陕西师范大学	北京师范大学	
西南大学	华南师范大学	



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

内容提要

本书是在 2001 年出版的面向 21 世纪课程教材《分析化学》(第三版)上册的基础上修订的,主要内容包括化学分析的基础理论及应用,共有十二章,全面、系统地阐述了分析化学中的溶液平衡理论和主要化学分析法的基本原理、基础知识和基本应用,特别增加了分析化学在生命科学和材料科学中的应用等内容,还对各章的部分插图、例题和习题予以了更新。

本书可作为高等师范院校分析化学课程的教材,也可供理、工、农、医科院校和从事分析化学工作的科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学.上册/华中师范大学等编.—4版.—北京:高等教育出版社,2011.6

ISBN 978-7-04-031145-7

I. ①分… II. ①华… 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(2011)第 062407 号

策划编辑 鲍浩波
版式设计 马敬茹

责任编辑 周岳峰
责任校对 刘 莉

封面设计 赵 阳
责任印制 刘思涵

责任绘图 尹文军

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
印 刷 唐山市润丰印务有限公司
开 本 787×960 1/16
印 张 28.25
字 数 530 000
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.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 1981 年 2 月第 1 版
2011 年 6 月第 4 版
印 次 2011 年 6 月第 1 次印刷
定 价 41.70 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 31145-00

第四版前言

本书是教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材,也是“面向 21 世纪分析化学教学内容和课程体系的改革与实践”项目的研究成果。全套教材分为三册:分析化学(上、下册)和分析化学实验,由华中师范大学万家亮和梁沛任主编,宋丹丹、曾胜年和龚静鸣任副主编。《分析化学》(第四版)上册由华中师范大学、东北师范大学、陕西师范大学、北京师范大学、西南大学和华南师范大学参与编写和修订。

《分析化学》自 1980 年的第一版到现在的第四版,前后历经 30 年,先后重印 16 次,全国许多高等师范院校都使用该系列教材。近年来分析化学学科飞速发展并与其他新兴学科相互交融,为了适应国家经济发展和基础教育改革的需要,根据我们多年来使用本教材的教学体会,在认真分析国内外同类教材及兄弟院校提出的修改意见的基础上,我们对第三版进行了修订和更新。在第四版的编写中,我们传承了与时俱进和“精、全、新”的编写原则,力求科学性、先进性、系统性、启发性和教育性的统一,反映分析化学的时代特点。本书注重对基本原理、基础知识、基本概念和基本技能的透彻理解和掌握,着力培养学生主动学习获得新知识的能力、高层次思考问题的能力和勇于探索创新意识,强调严谨细致的分析推理。本书还特别增写了分析化学在生命科学和材料科学中的应用,使其较第三版的内容有所充实和提高。

《分析化学》(第四版)上册主要包括化学分析的基础理论及应用部分,共有十二章,全面、系统地阐述了分析化学中的溶液平衡理论和主要化学分析法的基本原理、基础知识和基本应用。主要的修订内容如下:

1. 为反映高等师范教育的特点,仍然保留了定性分析的内容。除常见阳离子和阴离子的定性分析外,还增写了有机物的元素分析、常见有机官能团的鉴定以及糖类的定性分析。

2. 在分析试样的采取和预处理一章中,增写了生物试样的采取、制备和预处理方法。

3. 在误差与实验数据的处理一章中,增写了 Excel 在实验数据处理中的应用,以及分析化学中质量保证与质量控制的内容。

4. 将化学平衡的基本概念和理论与滴定分析法概论合并为一章,增写了化学反应平衡常数的一般表示方法及有关影响因素的讨论,还对滴定分析法的重要内容进行了补充。

5. 在酸碱滴定法一章中补充了氨基酸解离常数的测定方法。

6. 在氧化还原滴定法一章中,增写了卡尔·费休法测定水的含量等。

7. 补充了吸光光度法在生化试样分析中的应用和催化光度法的原理以及应用。

8. 将常见生物试样的分离和纯化技术比如离心、沉淀、电泳和膜分离等内容补充到常用的分离和富集方法一章中。

9. 将《分析化学》(第三版)第十章中“试样分析实例——硅酸盐的分析”的内容作为附录四。

此外,还对各章的插图、例题和习题进行了修订和部分更新,扩充了化学分析关键词的汉英对照词汇。

《分析化学》(第四版)上册由华中师范大学曾胜年通读、整理并定稿,参加编写的院校、编者和各自负责的内容如下:

西南大学黄承志(第一章),华南师范大学汤又文(第二章),东北师范大学郭黎平(第三章、第九章),陕西师范大学漆红兰、张成孝(第四章),华中师范大学曾胜年、宋丹丹(第五、六、七章和附录),北京师范大学胡乃非(第八章),东北师范大学朱连德(第十章),陕西师范大学张志琪(第十一章),北京师范大学欧阳津(第十二章)。

第四版初稿承蒙北京大学叶宪曾教授和武汉大学曾百肇教授审阅。两位教授细致、周到和有益的意见使修订后的教材更为严谨。高等教育出版社的鲍浩波、周岳峰编辑为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示衷心感谢。

我们的教材 30 岁了,我们衷心希望承载着全体编者教学思想、理念和经验的第四版能得到更多读者的认可和欢迎,成为他们学习分析化学课程乐于选择的教材。借此机会,我们向《分析化学》(六校合编)这套教材的开创者李俊义、聂铁铮和张渔夫老前辈深深致谢。

虽然经过再三的斟酌和修改,但还恐修订后的教材有疏漏和欠妥之处,诚挚希望有关专家、同仁和同学们不吝赐教,以便本书能更好地为广大读者服务。

编 者

2011 年 3 月于武昌

第一版前言

本书系受国家教委委托,根据一九七九年六月制订的高等师范院校《分析化学》教材编写大纲进行编写的,定稿时又参照国家教委新审定的高等师范院校《分析化学》教学大纲,对内容作了适当的调整。本书可以作为高等师范院校和师范专科学校化学专业分析化学课程的教材。

分析化学是高等师范院校化学专业的一门基础课程,它的任务是使学生掌握分析化学的基本原理、基本知识和基本操作技能,培养严谨的科学态度,并使他们具有初步分析问题和解决问题的能力,为学习后续课程和将来从事化学教学及科学研究工作,打下一定的基础。

本书主要分定性分析和定量分析两部分。前者包括以系统分析为主的常见阳离子分析和以分别分析为主的常见阴离子分析,以及简单固体盐类的分析等;后者包括以化学分析方法为主的“酸碱滴定法”、“络合滴定法”、“氧化还原滴定法”、“沉淀滴定法”、“重量分析法”以及“比色分析及分光光度法”等。此外,为了适应现代科学技术发展的需要,还编写了“几种仪器分析简介”一章,使学生对常用的仪器分析方法有所了解。由于各院校课程开设情况不同,这部分内容可灵活取舍。

定性分析在分析化学教学中具有重要的作用,通过定性分析的学习,可以加深学生对于离子的性质和化学反应的理解,并使学生掌握一定的定性分析的实验方法和技能。这些内容不仅对一个化学工作者是重要的,而且是一个中学化学教师所必须掌握的。因此,本书定性分析部分予以适当地加强。但是,为了节省教学时间,对经典的硫化氢系统也进行了适当的简化。

为了加强基础理论的学习,本书对定量分析中各种分析方法的原理分别作了较全面系统的阐述,并适当介绍了分析化学中的溶液平衡理论。另外,还将“误差和分析数据的处理”专列一章,各校可根据自己的经验安排教学。

本书由华中师院担任主编。参加编写的有东北师大徐书绅(绪论、第1~4章),华中师院李俊义(第5、6、8、9四章,附录及索引)、杜运清(第7章),陕西师

大张渔夫(第10、11及第14、15四章)、耿征(第12、13两章)等同志;华中师院、东北师大、陕西师大分析化学教研室的部分同志参加了工作。万家亮同志协助整理了第12、13两章,最后,由华中师院李俊义同志整理定稿。

本书初稿完成后,于一九七九年九月在武昌召开了审稿会议。参加审稿的除主审单位北京师大、华东师大的同志外,还有山东师院、西南师院、华南师院、贵阳师院、玉林师专、湖南师院、武汉师院、安徽师大、南京师院、上海师院、新乡师院、甘肃师大、晋东南师专、北京师院、辽宁师院、哈尔滨师大等35所师范院校的同志。最后由北京师大林树昌、华东师大宗巍和山东师院王明德三位同志校阅。

在本书编写过程中,各兄弟院校的同志对初稿提出了许多宝贵的意见,华中师院、东北师大、陕西师大三校的领导给予了关心与支持,东北师大吴立民教授热心指导,北京师院分院冯颖铎同志热心协助。张锡瑜教授、董维宪副教授和北京师院分析化学教研室的部分同志对本书的编写提纲提出了宝贵的意见。在此一并表示感谢。

由于编者业务水平、教学经验有限,加之编写时间仓促,书中错误在所难免,敬希读者批评指正。

编 者

一九八〇年九月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 分析化学的内容	(3)
第三节 分析化学发展简史	(5)
第四节 分析化学的发展趋势	(9)
第二章 分析试样的采取和预处理	(10)
第一节 分析试样的采取与制备	(10)
第二节 分析试样的预处理	(18)
本章小结	(27)
思考题与习题	(28)
第三章 定性分析	(29)
第一节 概述	(29)
第二节 阳离子分析	(33)
第三节 阴离子分析	(55)
第四节 有机物元素定性分析及官能团鉴定	(61)
第五节 糖类的定性分析	(68)
第六节 定性分析的一般步骤(简述)	(70)
本章小结	(72)
思考题与习题	(73)
第四章 误差与实验数据的处理	(76)
第一节 误差的基本概念	(76)
第二节 随机误差的正态分布	(83)
第三节 有限测定数据的统计处理	(89)
第四节 提高分析结果准确度的方法	(98)
第五节 有效数字及其运算规则	(103)

第六节 Excel 在实验数据处理中的应用	(107)
本章小结	(111)
思考题与习题	(113)
第五章 化学平衡与滴定分析法概论	(117)
第一节 定量分析的步骤和要求	(117)
第二节 分析化学中的溶液平衡	(118)
第三节 滴定分析法概论	(121)
第四节 标准溶液浓度的表示方法	(125)
第五节 标准溶液的配制和浓度的标定	(126)
第六节 滴定分析中的计算	(129)
本章小结	(134)
思考题与习题	(135)
第六章 酸碱滴定法	(139)
第一节 酸碱质子理论	(139)
第二节 水溶液中弱酸(碱)各型体的分布	(143)
第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	(148)
第四节 酸碱缓冲溶液	(160)
第五节 酸碱指示剂	(169)
第六节 强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定	(174)
第七节 多元酸碱的滴定	(185)
第八节 酸碱滴定法的应用	(190)
本章小结	(196)
思考题与习题	(198)
第七章 络合滴定法	(204)
第一节 概述	(204)
第二节 溶液中各级络合物型体的分布	(207)
第三节 络合滴定中的副反应和条件形成常数	(212)
第四节 EDTA 滴定曲线及其影响因素	(219)
第五节 络合滴定指示剂	(224)
第六节 终点误差和准确滴定的条件	(229)
第七节 提高络合滴定选择性的方法	(236)
第八节 络合滴定的方式和应用	(245)
本章小结	(248)
思考题与习题	(249)

第八章 氧化还原滴定法	(254)
第一节 氧化还原平衡	(254)
第二节 氧化还原反应的速率	(262)
第三节 氧化还原滴定曲线	(265)
第四节 氧化还原滴定中的指示剂	(271)
第五节 氧化还原滴定前的预处理	(273)
第六节 常用的氧化还原滴定方法	(276)
第七节 氧化还原滴定结果的计算	(286)
本章小结	(288)
思考题与习题	(290)
第九章 沉淀滴定法	(294)
第一节 概述	(294)
第二节 确定终点的方法	(295)
第三节 沉淀滴定法应用示例	(298)
本章小结	(299)
思考题与习题	(300)
第十章 沉淀重量分析法	(302)
第一节 重量分析法概述	(302)
第二节 沉淀的溶解度及其影响因素	(304)
第三节 沉淀的类型与沉淀的形成机理	(314)
第四节 影响沉淀纯度的因素	(317)
第五节 沉淀条件的选择	(320)
第六节 沉淀重量分析法的应用	(323)
本章小结	(326)
思考题与习题	(328)
第十一章 吸光光度法	(332)
第一节 吸光光度法基本原理	(333)
第二节 吸光光度法的仪器	(338)
第三节 显色反应及其影响因素	(341)
第四节 吸光度的测量及误差控制	(345)
第五节 吸光光度分析方法	(351)
第六节 吸光光度法的应用	(355)
本章小结	(358)
思考题与习题	(360)

第十二章 常用的分离和富集方法	(364)
第一节 概述	(364)
第二节 沉淀分离法	(365)
第三节 溶剂萃取分离法	(369)
第四节 离子交换分离法	(378)
第五节 液相色谱分离法	(386)
第六节 其他生物试样分离技术	(391)
本章小结	(393)
思考题与习题	(394)
附录一 物理、物理化学常数和计算用表	(396)
表 1 弱酸、弱碱在水中的解离常数 (25°C , $I=0$)	(396)
表 2 部分络合物的形成常数 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$) *	(398)
表 3 金属离子与某些氨基酸络合剂络合物的形成常数 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0.1$)	(401)
表 4 EDTA 的酸效应系数 $\lg\alpha_{Y(H)}$	(402)
表 5 某些络合剂的酸效应系数 $\lg\alpha_{L(H)}$	(403)
表 6 部分金属离子的水解效应系数 $\lg\alpha_{M(OH)}$	(403)
表 7 铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 及其变色点的 $pM(pM_t)$	(404)
表 8 ΔpM 与 A 的换算 ($A = 10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM} $)	(404)
表 9 指数加法表	(405)
表 10 部分氧化还原电对的标准电极电势 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$)	(406)
表 11 部分氧化还原电对的条件电势 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$)	(408)
表 12 难溶化合物的活度积 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0$)	(409)
表 13 化合物的相对分子质量 (1985 年)	(411)
表 14 元素的相对原子质量 (1997 年)	(415)
附录二 部分习题参考答案	(416)
附录三 化学分析关键词汉英对照	(423)
附录四 试样分析实例——硅酸盐的分析	(434)
主要参考书目	(437)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

一、什么是分析化学

分析化学(analytical chemistry)是化学的一个分支学科,是关于测定物质的质和量的科学。鉴定物质的“质”,就是要确定物质是什么,以什么形态存在,其化学组成和结构如何;而测定物质的“量”,则是要确定物质有多少。无论是测定物质的质还是量,都涉及相应的方法和技术。通过建立新的分析方法、开发新的分析技术并进行方法学的评价,分析化学帮助人们掌握认知世界物质的质和量的一般规律。因此它是人们获取物质的化学组成、形态、含量和结构等信息的方法论,并成为科学方法论的一个重要分支。

二、分析化学与其他学科的关系

建立新的分析方法和开发新的分析技术都需要以化学基本理论和实验技术为基础。其中,化学和生命科学的知识为我们进行分析鉴定提供了根据;而物理学、材料科学、计算机科学、精密仪器制造学和自动化技术等则是开拓新分析方法和新技术强有力的保证;现代分析化学需要进行大量的信息处理和数据分析,因此数学、统计学和信息学等方面的知识已不可或缺。可见,分析化学需要与其他学科交叉融合才能相互促进。

一方面,受益于其他学科的发展成就,分析化学的新原理、新方法、新技术和新仪器层出不穷,并已在实践中获得应用。例如,由于激光技术的发展,激光诱

导荧光分析法、共振增强拉曼光谱和共聚焦显微分析法等一系列新的光学分析法得以建立;而扫描隧道显微镜(STM)技术的问世催生了电化学 STM,极大地推动了分析化学的发展。

另一方面,分析化学也为其他学科提供了关于物质组成、形态、结构和含量的必需信息,从而成为这些学科发展的数据源。因为新兴的研究领域和学科,如生命科学、环境科学、材料科学、能源科学、医药科学,以及地球与空间科学等,均需要大量的现代分析数据作为支撑。例如,始于 20 世纪 90 年代初期的人类基因组计划被认为是一项像人类登月一样的伟大工程。在计划进行得最艰难的时刻,是分析化学工作者对毛细管电泳分析方法进行了重大革新,使人类基因组计划于 2001 年完成,并提前 5 年进入到后基因组时代,因此有人认为是分析化学家“拯救了人类基因组计划”。目前,蛋白质组计划已经启动,高通量低丰度蛋白质的分离和分析关系到该计划能否顺利进行,解决这一难题还需要分析工作者的不懈努力,并与来自不同领域的科学家们通力合作。

三、分析化学的作用

美国化学会在定义分析化学时指出,分析化学家的工作在于改进已有技术的可靠性,以满足社会对更高化学测量的需要。

分析化学的应用十分广泛,遍及社会发展的方方面面,关系到国家经济发展和安全的众多领域,例如地质普查、矿产勘探、海洋调查、航空航天、能源冶金、化学化工、生物生化、农业畜业、医药工业、环境保护、国防科技、食品工业、医疗卫生、公共安全、竞技体育、考古鉴定和商品检验,等等。一方面,分析化学的任务是制定各种检测方法和标准,进行质量监测和控制,并将其应用到社会的各行各业。另一方面,随着其他学科的发展以及社会对分析化学的需求增加和要求提高,分析化学必须与其他学科相互合作,在新兴的研究领域如化学信息学、生物信息学和新仪器研制等方面从事开拓性的工作;为相关学科的发展建立新的测试方法;为突发事件提供快速应急监控手段。因此,分析化学的重要性可关系到国计民生、科技发展、社会稳定和国家安全。以下仅从几方面简要说明。

1999 年,布鲁塞尔发生的二噁英污染中毒事件引起了全球消费者的恐慌,最后是根特大学(Ghent University)的分析化学家 P. Sandra 教授弄清了事件中二噁英与多氯联苯的关系并提出了解决办法,因而有“分析工作者拯救了比利时”这一说法。又如,在细胞分析化学中,对细胞内容物 DNA、蛋白质和糖类等的含量进行检测,可以实现对癌症等疾病的早发现、早诊断和早治疗。这些都是当今多学科合作造福于人类的典型事例。

分析化学在保障人民身体健康、提高生活质量和改善生存环境等方面也发

挥了重要作用。食品卫生、医药质量控制、免疫分析、临床检验、法庭证供和仲裁分析等是一些典型的服务领域,例如亲子鉴定、刑事侦查、交通肇事和兴奋剂检测等就是具体例证。近年来我国医药与食品行业事故频发,就在于分析测试和质量控制水平还没有满足人们日益增长的需求所致,例如 2005 年的苏丹红事件和孔雀石绿事件,2008 年的三聚氰胺事件等的起因和解决都涉及分析测试与质量控制的问题。

随着科学技术尤其是遗传工程和生物战剂施放系统的不断发展,生物战与生物恐怖的可能性与日俱增。生物恐怖具有突发性、隐蔽性、传染性和生物专一性的特点,其危害作用面大、危害时间长并难于消除。因此,面对生物恐怖和新发传染病,社会同时也需要分析工作者实现现场快速准确检测病原。

第二节 分析化学的内容

一、分析化学的分类

从分析化学的任务来看可以分为以下三个方面:定性分析是为了鉴定试样的各组分是什么,即确定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成;定量分析的任务是测定试样中有关组分的含量;而确定试样中各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响是结构分析的工作目标。如果按照不同的分析对象对分析工作进行分类,还可以划分为无机分析、有机分析、生化分析和药物分析,等等。

此外,依据分析方法的原理,可分为化学分析法和仪器分析法两大类。化学分析法以物质的化学反应为基础,主要有重量分析法和滴定分析法。重量分析法是将被测组分从试样中分离出来后直接称其质量,是人们最早采用的定量分析方法;而滴定分析法则通过滴定方式来测定待测组分的质量或浓度。这两类方法历史悠久,又是分析化学的基础,故称为经典分析法,适用于含量在1%以上的常量组分的测定。相比之下,滴定分析法比较简便快速,因此应用更为广泛。根据化学反应的类型不同,滴定分析法又可细分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法,这些都是本教材的主要内容,将分别在后续各章中进一步阐述。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法,由于这两类方法都需要使用特殊的仪器,故称之为仪器分析法。使用专门的仪器进行检测,只要物质的上述某种性质所表现出来的测量信号与它的某种参

量之间存在简单的函数关系,就可能据此建立相应的分析方法。随着光电技术和计算机技术的不断革新,各种新的仪器分析方法相继建立,主要包括光学分析法、电化学分析法和色谱法等。近些年,迅速发展起来的质谱法、核磁共振波谱法和电子显微镜分析法等为分析化学增添了强大的分析手段,仪器分析法已成为现代分析化学的主体和发展方向。

按分析对象(试样)的质量大小进行分类,试样的质量大于0.1 g的属常量分析,0.01~0.1 g属于半微量分析,0.001~0.01 g属于微量分析,而试样质量小于毫克级的属于超微量分析。此外,按试样中待测组分相对含量的多少,又可分为常量组分(1%~100%)分析、小量组分(0.01%~1.0%)分析、痕量(<0.01%)分析或超痕量($<10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)分析。通常情况下,化学分析法所涉及的试样质量或组分的含量在常量分析范围内,而其他含量的分析通常都需要用仪器分析法才能完成。

二、分析方法的选择

任何分析化学的方法都需要进行合理评价以后才能形成行业标准,才能在实际中得到推广应用,才能构成科学方法论,形成人们认知世界物质的质和量的一般规律。运用选择性好的分析方法可以省去分离步骤;采用灵敏度高的分析方法可实现稀贵试样的直接测定;简便的分析方法不但便于操作,同时也节省了人力和物力,还有利于提高准确度。不过任何方法都不可能同时具备上述特点,分析工作者应根据试样的复杂性、试样的质量和被测组分的含量,以及对测定结果所要求的准确度和精密性等选择最适宜的方法,以满足具体分析工作的需要。化学分析法和仪器分析法各有长短,相辅相成。分析化学工作者只有在明确了每一种方法的原理、应用范围及其优缺点后才能选择到最适宜的分析方法。

三、如何学好分析化学

1. 正确理解分析化学的课程体系

分析化学是高等学校中化学化工、材料科学、生命科学、环境科学、临床医学、药理学、农学、冶金学、地质学和考古学等专业的重要基础课之一。

化学分析主要包括质子转移的酸碱平衡、电子转移的氧化还原平衡、生成沉淀的沉淀溶解平衡和生成络合物的络合平衡四大平衡体系以及数据处理两大部分。仪器分析法主要包括光分析、电分析、分离分析及联用技术等。分析化学的目的就是要获得准确的分析结果,而分析结果必须使用合理的数据来表达,因此误差理论必须贯穿在整个分析化学的学习过程中。对所建立的分析方法是否具有实用性需要进行方法评价,理想的分析方法应该具备4个S和2个A的特征,即快速(Speediness)、简便(Simplicity)、灵敏(Sensitivity)和高选择性(Selectivity)。

ty),易实现自动化(Automation)分析并能提供准确(Accuracy)的分析结果。与化学分析法不同的是,仪器分析法主要应用于微痕量组分的测定,因而分析方法的灵敏度、选择性和自动化就显得十分重要。

2. 分析化学工作有广泛的社会需求和发展前景

由于分析化学服务面广,有广泛的社会需求,因而从事分析化学工作具有十分重要的意义。此外,我们看到2002—2004年度获得诺贝尔化学奖和生理学或医学奖的科学家大都是因创立了测定生物大分子的新方法而获得科学界的崇高殊荣,这也说明分析化学工作大有作为。

3. 理论联系实际,掌握分析化学的内涵

分析化学是一门实践性很强的学科,学习中必须注重理论联系实际,正确树立和应用量的概念。一方面,应有意识地运用分析化学的理论知识指导实验过程,解决实际问题;另一方面,通过实验,对分析化学的基本理论、基础知识和基本应用加深理解。分析测试的方法虽然众多,适用面也各有不同,但其最终目标都是为了准确地进行测定。因此,通过实验确定适宜的分析条件,采取减小误差的种种措施,以提高测定的准确度,这是所有分析方法的共性。由于不同的分析方法各具特点,有不同的适应性,因此在学习中应注重掌握各分析方法的原理、使用的仪器、测定条件及为提高准确度所采取的措施。在了解其特点的基础上,对各种方法进行相互比较,从个性中概括出它们的共性,更加深刻地体会分析化学的内涵。

第三节 分析化学发展简史

一、分析化学学科的形成

历史上的炼丹术和炼金术中都涉及对产品质量的判断,这就是分析化学的萌芽。公元前4世纪,人们为了鉴定金块成色就开始使用试金石。阿基米德在公元前3世纪就利用金、银密度之间的差异解决了金冕纯度问题,建立了史上最早的无损分析法。

天平是分析化学工作者最基本的工具,也是人们最早发明的分析仪器。公元前3000年,埃及人就掌握了称量技术。公元前1300年就有关于等臂天平的记载,到了中世纪,等臂天平在烤钵试金法中就得到实际应用。14世纪,欧洲就已用法律规定必须使用烤钵试金法检验黄金,规定在每一矿城建立试金实验室,并且检测黄金必须使用统一构造的天平和统一称量的方法,这应该是历史上最早的质量控制方法。

17世纪,欧洲的冶金和机械工业已相当发达,并已积累了丰富的金属分析

知识。英国化学家波义耳(R. Boyle, 1627—1691)把这些知识加以整理,并冠之以“分析化学”的名称,他于1663年利用植物色素作为酸碱指示剂,成为滴定分析法的先驱。在此基础上,人们通过总结大量分析试验数据,相继建立了化学学科中的定比定律、倍比定律和质量守恒定律。

在分析化学的发展史上,法国著名的物理和化学家盖吕·萨克(J. L. Gay-Lussac, 1778—1850)做出了杰出贡献。他最早使用碘化淀粉作指示剂测定漂白粉中的有效氯,用硫酸测定草木灰的碱度和用氯化钠测定硝酸银的含量,这三个方法分别成为滴定分析中氧化还原滴定法、酸碱滴定法和沉淀滴定法的典型代表,为滴定分析方法学的建立奠定了基础。随后德国化学家冯·李比希(Justus von Liebig, 1803—1873)采用银(I)滴定氰离子,建立了络合滴定法。在此基础上,经过瑞士化学家施瓦岑巴赫(G. Schwarzenbach, 1904—1978)等人的广泛研究,采用氨羧络合剂作为滴定剂的络合滴定法诞生了。到19世纪中叶,德国化学家弗伦纽斯(C. R. Fresenius, 1818—1897)出版了《定性化学分析导论》,创办了德文《分析化学》杂志,进一步推动了分析化学的发展,弗伦纽斯编写的《定性分析》和《定量分析》两部专著标志着分析化学学科的诞生。

二、分析化学学科的变革

分析化学学科从诞生到现在大约150年的时间里,已经历了三次变革。第一次变革发生在19世纪末到20世纪初,以德国化学家奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald, 1853—1932)1894年出版的《分析化学科学基础》专著为标志。他以物理化学中电离平衡理论为基础,第一次对酸碱指示剂的变色机理进行了解释,建立了溶液平衡分析理论,使分析化学从实验技术演变成为科学,由于在研究催化化学平衡和反应速率基本原理方面的杰出成就,他获得1909年的诺贝尔化学奖。

最早的微量分析是在固相上进行的化学显微术,即在显微镜下观察试样或反应物的晶态、光学性质、颗粒尺寸和圆球直径等。而从事湿法微量分析始于德国化学家德贝赖纳(J. W. Döbereiner, 1780—1849),他还出版了《微量化学实验技术》一书。不过,奥地利化学家埃米希(F. Emich, 1860—1940)因为设计和改进了微量化学天平,被公认为是近代微量分析的奠基人,他提出了新的操作方法,实现了对毫克级无机试样的测定,使分析灵敏度达到了微量化学分析的要求。奥地利分析化学家普雷格尔(F. Pregl, 1869—1930)受埃米希的启发,在1909年将常量燃烧法改为微量法获得成功,并于1917年出版了《有机微量定量分析》一书,普雷格尔因发明有机化合物的微量分析法而获得1923年诺贝尔化学奖。

分析化学的第二次变革发生在第二次世界大战前后,以仪器分析法迅速发展为标志,这是分析化学工作者不断更新观念吸收相关学科成就的结果。由于