

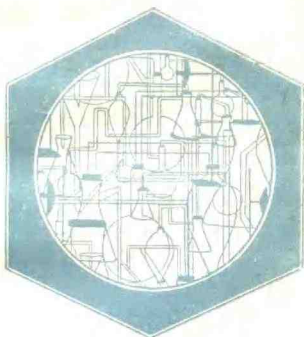
大专院校教材

3

现代化学技术

〔美〕Hajian & Jackson 著

官宜文 译



北京大学出版社

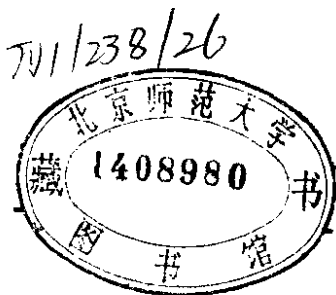
大专院校教材

现代化学技术

(第3卷)

[美] Hajian & Jackson 著

官宜文 译



北京大学出版社

MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY

SECOND EDITION VOLUME 3

by

Harry G. Hajian, Sr. Richard B. Jackson

Edited by Renata Jones

American Chemical Society

大专院校教材

现代化学技术

(第3卷)

〔美〕Hajian & Jackson 著

官宜文 译

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 32开本 8印张 178千字

1986年11月第一版 1986年11月第一次印刷

印数：1—5000册

统一书号：13209·136 定价：1.50元

目 录

16	分析化学引言	1
	分析的重要性	1
	分析的步骤	2
	以ppm表示的检出限量	6
	特效试验与选择性试验	7
	用于溶解的酸	8
	实验16-1 混合阳离子的分析	9
	样品中的水	16
	非组成水的除去	17
	气体样品的采集	19
	漂尘样品的采集	20
	空气中气体的采集	21
	吸收	21
	吸附	22
	冻结或冷凝	23
	定时采样	23
	习题	24
17	重量分析	26
	挥发反应	27
	氧化反应	28
	沉淀反应	28
	电解反应	29

过滤	29
滤纸	30
过滤坍塌	31
转移沉淀	32
实验17-1 黄油或人造黄油中水份、脂肪和 非脂肪固体含量的测定	33
醚溶剂的处理	34
报告最终结果	37
制备适合于过滤的沉淀	38
灼烧沉淀	39
标样的使用	43
实验17-2 补铁剂中铁的测定	43
重量因数	46
实验17-3 镍矿中镍的测定	48
习题	50
18 酸-碱滴定法	56
滴定分析法	56
滴定分析法的类型	56
容量仪器的使用和洗涤	57
碱对玻璃的作用	58
容量瓶	59
移液管	59
滴定管	61
活塞	62
滴定管的用前准备	63
标准溶液的配制	64
等当点与终点	65

实验18-1 碱溶液的标定	66
实验18-2 酸溶液的标定	69
当量、克当量和当量浓度	70
毫克当量数和毫升的应用	74
实验18-3 纯碱中碳酸钠的测定	75
反滴定	76
实验18-4 抗酸剂中碱度的测定	78
指示剂的选择	79
强碱滴定弱酸	80
强碱滴定强酸	82
强酸滴定弱碱	83
选择适当的指示剂	84
习题	87
19 氧化和还原	91
指定氧化数的规则	92
氧化-还原反应式中氧化数的应用	95
氧化剂和还原剂	95
平衡氧化-还原反应	96
氧化-还原反应的应用	98
高锰酸钾滴定	100
实验19-1 氧化还原滴定测定 H_2O_2	101
A. KMnO_4 溶液的配制	101
B. KMnO_4 溶液的标定	102
C. 过氧化氢的滴定	104
当量、当量数和当量浓度	106
碘量法	107
用于碘量法的淀粉指示剂	109

漂白粉的漂白作用	109
实验19-2 测定漂白粉中次氯酸根的含量	110
A. 硫代硫酸钠的配制	110
B. 用重铬酸钾标定	111
C. 漂白粉中次氯酸根含量的测定	113
习题	114
20 电化学和电位测定	118
电化学的起源	118
简单的伏打电池	119
半反应	121
伏打电池和电解电池	122
电动势 EMF	122
电极的类型	126
Nernst 方程式	128
pH 计	130
甘汞电极的维护	132
玻璃电极的维护	132
复合电极	133
pH 计的使用	133
缓冲溶液	135
实验20-1 醋的酸度测定	135
滴定曲线上终点的求取	138
用导数法求取终点	140
氧化-还原电位滴定	142
实验20-2 用氧化-还原电位滴定法测定牙膏 中的锡	145
自动滴定器	146

离子选择性电极	148
离子选择性电极的应用	148
离子选择性电极如何进行工作	149
典型的离子选择性电极	150
离子选择性电极的校正曲线	151
pH 和干扰离子的影响	154
用于测定特定离子的电极类型	155
实验20-3 用离子选择性电极测定氯离子	157
商品电池	159
二次(可再充电)电池	162
习题	166
21 络合滴定法	171
配位化合物	171
配位共价键	172
配位内界	173
配位体的类型	173
络离子的颜色	174
配位体的取代	175
配位化合物的用途	175
水的硬度	176
水硬度的测定	178
实验21-1 水中硬度的滴定法测定	181
A. 滴定剂的配制和标定	181
B. 水样中总硬度的测定	182
C. 水中永久硬度和暂时硬度的测定	183
实验21-2 石灰石中钙和镁的测定	183
习题	185

22 波谱法	187
电磁波谱.....	187
辐射和原子的电子能级.....	189
根据原子吸收辐射能的测定方法.....	191
根据原子发射辐射能的测定方法.....	192
火焰光度法.....	193
内标.....	195
实验23-1 火焰光度法——定量分析自来水 中的钠.....	196
分子能级.....	197
根据分子吸收辐射能的测定方法.....	198
可见光区的分光光度计.....	198
双光束的作用.....	200
Beer 定律.....	201
狭缝宽度的影响.....	202
校正曲线.....	203
实验22-2 水中铁的测定.....	204
紫外分光光度法.....	205
实验22-3 芳烃的紫外分光光度法定量分析.....	210
习题.....	211
23 原子吸收光谱法	215
基本的原子吸收光谱仪.....	216
原子吸收光谱法与可见分光光度法的比较.....	217
原子吸收光谱仪的组件.....	218
原子吸收光谱仪的燃烧器.....	220
原子吸收光谱仪的光学系统.....	222
结果的显示.....	224

样品的分析	225
选择校正曲线的标准	227
实验 23-1 酒类饮料中铜的分析	229
A. 仪器的校正曲线	230
B. 饮料中铜的测定	232
影响吸光度的因素	232
样品的稀释	234
实验23-2 分析食物制品中的铜、铁和钙	236
A. 制备分析样品	237
B. 钙的测定	237
C. 铁的测定	238
D. 铜的测定	239
习题	240

分析化学引言

在前数章里，我们研究了物质的分离和溶解、化学反应，以及其与辐射能的相互作用。以下几章，我们准备研究：如何测知样品中所含物质的种类(称为**定性分析**)以及这些物质的量是多少(称为**定量分析**)。实际上，你们已拥有了一些对分析的感性认识，因为你们已用气相色谱法定性鉴定过剃须后药剂和指甲油洗脱剂中的主要成分；也已定量测定过头发脱色剂中过氧化氢的百分率。

任何部门，只要应用化学，就要进行定量分析或定性分析。诸如某些管理机构的实验室，医院，以及药物、染料、食物、塑料等生产部门，以及遍及全世界所用的一系列纤维产品，都要用化学方法进行例行检验。

分析的重要性

为什么产品分析是必不可少的？下面的示例可以回答这个问题。美国每年需进口30亿磅以上的绿咖啡。绿咖啡含有10%水份，因而每年进口的咖啡中总共含有3亿磅左右的水份。如以每磅绿咖啡2.00美元计算，此水份就值6亿美元。咖啡的价格是按其所含水份而定的，假设测定水份的标准分析方法的误差为1.2%左右，就相当于720万美元了，真是一笔巨款！由此例可见，准确和快速的分析是多么必要。

由谁来进行这些重要的分析工作？就是你们！为什么？

因为经验告诉我们，象你们这样经过训练的人员最能胜任。

分析的步骤

多数分析方法通常经过下列数步：

1. 采集样品(采样)；
2. 均匀试样(匀样)；
3. 确定与结果要求相适应的分析方法；
4. 将样品转化成一种适于测定的形式，必要时采用定量化学反应；
5. 分析须测组份。

对于某些特殊分析，可以省去上列步骤中一或多步；对于另一些样品，则二步或多步可以同时进行。下面将逐步进行讨论。

1. 采集样品 分析的第一步就是要得到一个有代表性的试样，这一步常常是整个工作中最困难的部份。如果要确定一片草坪是否需要施肥，而你却为了取样方便就从定期施肥的灌木丛下取几块松散的污泥，这样，你何必耗费大量的时间和金钱去进行分析呢？就算你测得的结果准确到 0.01%，又说明什么呢？对于整个草坪来说，这样的分析结果是完完全全错误的。

采样的首要规则是：**样品必须能代表全部物料**。草坪采样必须从各处采集小份样品，例如从屋前、屋后，从房基边、树木旁，将这些小份样品合并在一起，才能得到一份有代表性的样品。这种样品有时也称为平均试样。

应该采集多少小份样品？每份样品的量应为多少？这是一个难以回答的问题。有一种方法是，分别对不同采集数量的样品进行分析。例如，可以首次采集 5 小份样品，合并后进

行分析；然后又取15小份样品，合并后进行同样的分析。如果两次分析结果基本相同，可认为今后采集5份就够了。公平合理地说，样品应该采多少部份，其量应为多少，最终还得依靠常识和经验二者来决定。

草坪的采样比较显而易见，一根钢棒的采样就更为困难了。如果你需要测定图16-1所示钢棒中的含碳量，你的分析

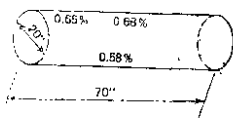


图16-1 钢棒中碳的不均匀含量

结果将取决于采样的位置。能否锉下少许屑片就分析起来？肯定不行。图中示出碳的含量是不均匀的。很明显，要取得有代表性的样品，就应当在钢棒的任意部份取数处屑片。成份不均匀的问题在非铁合金，

如黄铜和用于印刷的各类金属中，更为严重。

2. 均匀样品 送到实验室的有些样品本来就是均匀的，例如送到环境测试实验室的自来水样，可以认为每一部份的组成都完全相同。因此，为进行某种特殊试验，可从一升水样中取出2毫升水，这个2毫升部份即可代表整升水。

但是，在大多数情况下，要获得一份有代表性的样品，必须经过彻底的混合才成。可以想象，为了分析农药，必须采集一份有代表性数量的洋白菜叶子。这些叶子是既大又不方便，而用于分析的样品量只要少数几片，但要取得准确的分析结果，最终用于实验的样品一定要包含整个样品中每片叶子的各部分。对待铁坯块、橡胶轮胎或者某一矿区的岩石样品也都应如此。

对各类物质进行压碎、碾磨、研末和混合都有现成的方法可加以采用，所需用的仪器设备也都可以购得。图16-3示出

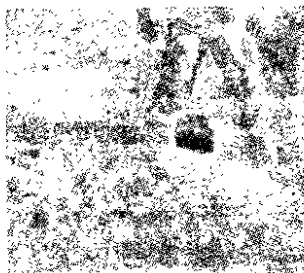


图16-2 月球采样



盘式研末机



研钵和捣锤



混合器

图16-3 用于匀样的设备和器皿

三种此类仪器。**盘式研末机**由二片弧形研磨板组成，一片板固定不动，另一片板以 900 rpm 的速度旋转。研末机可以将 1/4 英寸的矿物或岩石样品研磨至任何所需的筛目，最小可达 200 目（200 目表示筛网的 1 英寸长度中有 200 个小孔）。

瓷或玛瑙做成的**研钵和捣锤**，用于样品的细研磨。碰到特别坚硬的物质，则可用由电机带动的特殊研钵和捣锤。

器皿式混合器对诸如蔬菜、肉类和纤维等有机物质最为理想。此种混合器装有一高速切削刀片，能以 10,000 rpm

速度转动。

液体样品很少需要混匀。首先,从其定义可知,液体是均相的。其次,如果液体样品含有不溶层或沉淀,则可以将此两部份分离开来,分别进行分析。例如分析血液样品时,就应先进行离心分离,使血清和血浆清楚地分成两层后,再对每部分进行个别的检验。

一旦获得了均匀样品,还必须保证它始终处于均匀状态。另外,要注意不让外部物质掉入,常见的污染物是滤纸毛、玻璃屑、灰尘和虫类。对于吸湿样品,即指易从潮湿空气中吸收水份的样品,水就是一种讨厌的污染物。吸湿样品一定要保存于干燥箱或保干器中。另外,分析易挥发的液体样品时,应该明确在称量和转移的过程中,不要因挥发造成损失。

3. 确定分析方法 各种分析方法名目繁多,一些标准方法结果可靠,许多实验室都一致采用。所谓标准方法就是由分析化学工作者协会(Association of Official Analytical Chemists)这种组织编辑出版的。有时,某一实验室必须遵照指定的标准方法进行分析,例如药物检验,因为药物的纯度是由美国食物和医药管理部严格控制的。

就是选择标准方法,也一定要与样品相适应,这一点十分重要。开始分析指定样品前要仔细阅读操作步骤。如果你用测定酒中铜的方法去测定矿物中的铜,其结果肯定不会准确。

如果有多种现成的分析方法可供选择,究竟选用哪个方法,通常取决于需时多长,费用多大,有多少样品量可用,有无相应的试剂药品或仪器设备等等。这些因素必须与所要求的分析准确度相权衡。举例来说,如果只需确定空气样品中是否含有铅,就不必去找能使结果达到 0.01 % 的分析方

法，这样做既费时，又费钱。

以 ppm 表示的检出限量

进行任何检验最关键的一点就是该检验的检出限量。任何分析方法的检出限量即是被检验物质在作出正反应时的最低浓度。不论是仪器分析或化学分析，每一种分析方法都有其最低检出限量。对某种物质而言，一种检验方法也许比另一种检验方法更为灵敏。例如，钠的火焰试验与把钠从溶液中沉淀出来的方法相比，其检出限量就要小得多。很清楚，分析上只能采用那些检出限量小于样品中欲测物质浓度的试验方法。

检出限量往往以 ppm（百万分之几）单位表示，1 ppm 的浓度表示欲测物质的重量占称样重量的百万分之一。

对于溶液来说，1ppm 等于 1 g 溶液中含 $1\mu\text{g}$ ($1 \times 10^{-6}\text{g}$) 溶质。若上述 Na^+ 的火焰试验检出限量为 2 ppm，则每 1g 溶液中只要有 $2\mu\text{g}$ 或多于 $2\mu\text{g}$ 的 Na^+ ，就能给出正反应，1 ppm 等于 0.0001 %。

对于水溶液，以 ppm 表示的浓度与 1.000 毫升溶液中含有的溶质微克数相等，这是由于水的密度在室温下接近 1.0g/ml 之故。（大多数物质的极稀溶液，其密度也为 1.0g/ml 。）

0.0001 M NaCl 溶液中钠离子以 ppm 表示的浓度，可用下式表示：

$$0.0001 \frac{\text{mol Na}^+}{\text{溶液升数}} \times \frac{23 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+} = \frac{2.3 \times 10^{-3} \text{ g Na}^+}{\text{溶液升数}}$$
$$\frac{2.3 \times 10^{-3} \text{ g Na}^+}{\text{溶液升数}} \times \frac{1 \text{ 升溶液}}{1000 \text{ g 溶液}} = \frac{2.3 \times 10^{-6} \text{ g Na}^+}{\text{g 溶液}}$$

$$\frac{2.3 \times 10^{-6} \text{ g Na}^+}{\text{g 溶液}} \times \frac{10^6 \mu\text{g Na}^+}{1 \text{ g Na}^+} = \frac{2.3 \mu\text{g Na}^+}{\text{g 溶液}} \\ = 2.3 \text{ ppm Na}^+$$

特效试验与选择性试验

对某些物质来说,一些化学试验是**特效的**,另一些则只是**选择性的**。特效试验即在其它物质存在时,只有某种物质能给出正结果的试验。于镍的水溶液中加入二乙酰二肟(DMG)试剂就是一个最好的示例。只有镍离子才能给出正结果的红色沉淀。砷的Reinch试验则是选择性试验。往砷的溶液中加入金属铜片,即见铜的表面出现砷的黑色沉积层。但是,砷并不是唯一能给出正结果的元素,铋、汞、铊和硒也会起同样的反应。

必须考虑的最后一点是,要确保样品中不存在对分析有干扰的物质。例如,用DMG检验镍,铁(II)离子(Fe^{2+})由于生成深棕色的氢氧化物沉淀蔽掩了镍所生成的鲜红色而干扰试验。所以一定要在分析前将干扰物质除去,也可以在试验时调节溶液的条件,使不发生干扰。

4. **将样品转化成可测量的形式** 将来,也许只需将一份均匀的样品放进仪器中,开动某个旋钮,就能得到所需要的分析结果。我们将在下面数章中讨论到某些分析方法,只是在有限的程度上实现这种设想。对于大多数分析方法,你必须设法将样品转化成适合于该方法的形式。我们在分析漂白剂中的过氧化氢时就是这样做的。首先,使过氧化氢进行反应,放出等当量的碘,既而将碘萃取至四氯化碳溶液,因为这样做才便于进行分光光度法分析。

选择什么方法来制备适合于分析的样品是由物质的性质