

周群

独墅湖校区**701-1201**

Tel:13771942620

分析化学（一）

Analytical Chemistry (1)

2020、9 - 2021、1

分析化学概论

General Topics of Analytical Chemistry

§1 绪论

Introduction

一. 分析化学的任务和作用

Aim and Importance of Analytical Chemistry

考质求数之学，乃格物之大端，而为化学之极致也。

-- 徐寿

1. 分析化学的发展史

“分析化学”一词： 英国化学家波义耳最早引入 十七世纪

定性分析： 最早的分析技术，也是化学科学的前沿 公元前

系统定性分析 十八世纪

定量分析： 法国化学家拉瓦锡，发明天平，开创了定量分析

重量分析 十八世纪末

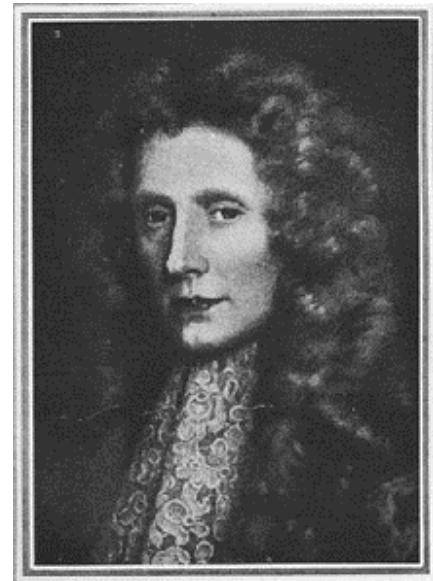
滴定分析： 十九世纪中叶



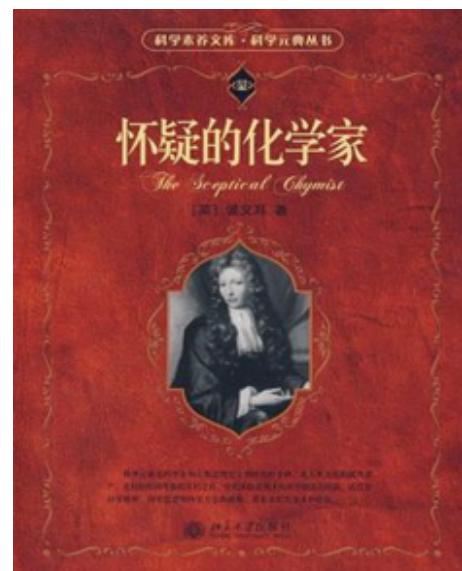
化学史家都把1661年作为近代化学的开始年代，因为这一年有一本对化学发展产生重大影响的著作出版问世，这本书就是《怀疑派化学家》（The Sceptical Chemist）。

它的作者是英国科学家罗伯特·波义耳。他在书中强调指出：“化学到目前为止，还是认为只在制造医药和工业品方面具有价值。但是，我们所学的化学，绝不是医学或药学的婢女，也不应甘当工艺和冶金的奴仆，化学本身作为自然科学中的一个独立部分，是探索宇宙奥秘的一个方面。化学，必须是为真理而追求真理的化学”。

波义耳把化学确立为科学



Robert Boyle
(1627-1691)



法国著名化学家，近代化学的奠基人之一，他是“燃烧的氧学说”的提出者。通过对波义耳所做的燃烧实验进行精确的量的分析研究，动摇了燃素说的根基，建立了燃烧的氧化理论，使过去在燃素说形式上倒立着的全部化学正立了过来。



安托万·洛朗·拉瓦锡

A.L.Lavoisier, (1743-1794)

拉瓦锡用硫酸和石灰合成了石膏，他用天平仔细称量了不同温度下石膏失去水蒸气的质量。从试验的角度验证并总结了俄罗斯科学家罗蒙诺索夫提出的质量守恒定律，当时称之为“物质不灭定律”。

这次意外的成功使拉瓦锡养成了经常使用天平的习惯。由此，他总结出质量守恒定律，并成为他进行实验、思维和计算的基础。



分析化学的发展过程三次变革

第一次

19世纪末—20世纪初，分析化学从技艺变成一门完整的科学，以溶液中的四大平衡理论为分析化学的理论基础。建立了重量分析、容量分析（**经典分析时代**）。

特点：简便、准确的常量分析。

第二次

20世纪40—70年代：由于材料科学、环境科学发展的要求，在物理学和电子学发展的推动下，发展了**仪器分析方法**。
特点：快速、准确、灵敏的微量分析。

第三次

20世纪70年代以来：分析工作者最大限度地利用计算机和数学、物理学、化学、材料科学和工艺学等学科的最新知识，选择最优化的获得原子、分子信息的方法。
特点：计算机化、信息化。



现代分析化学—分析科学

分析化学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一门科学。分析化学是表征和测量的科学，它成为当代最富活力的学科之一。

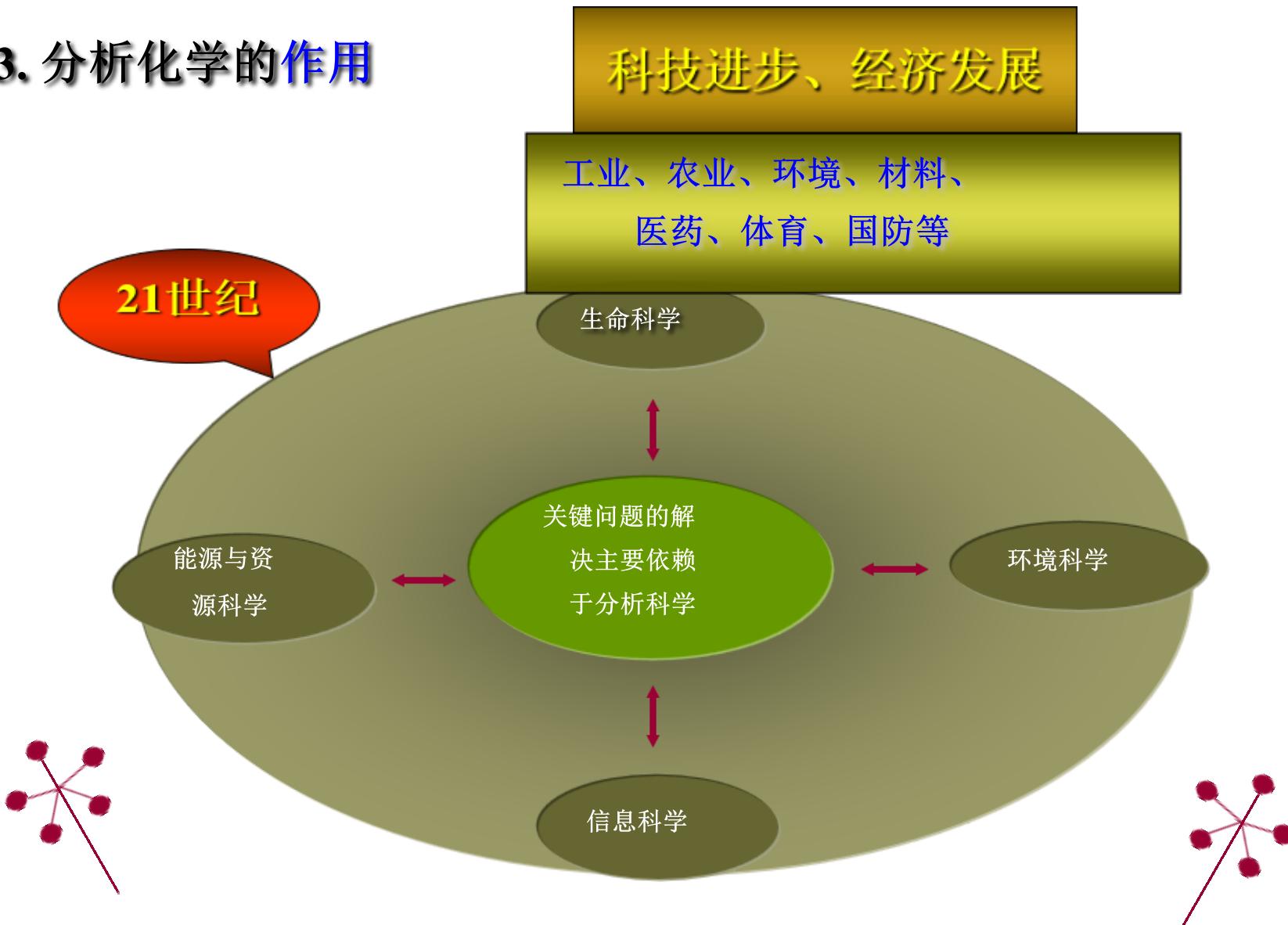
2. 分析化学的定义

分析化学是一门发展和应用各种理论、方法、
仪器、和策略以获取物质的组成、含量、结构、
分布、形态及其它多种信息的科学。

化学计量学先驱 Kowalski 称“分析化学已由单
纯的提供数据，上升到从分析数据中获取有用信息
和知识，成为生产和科研中实际问题的解决者”。
他认为“分析化学是一门信息科学”

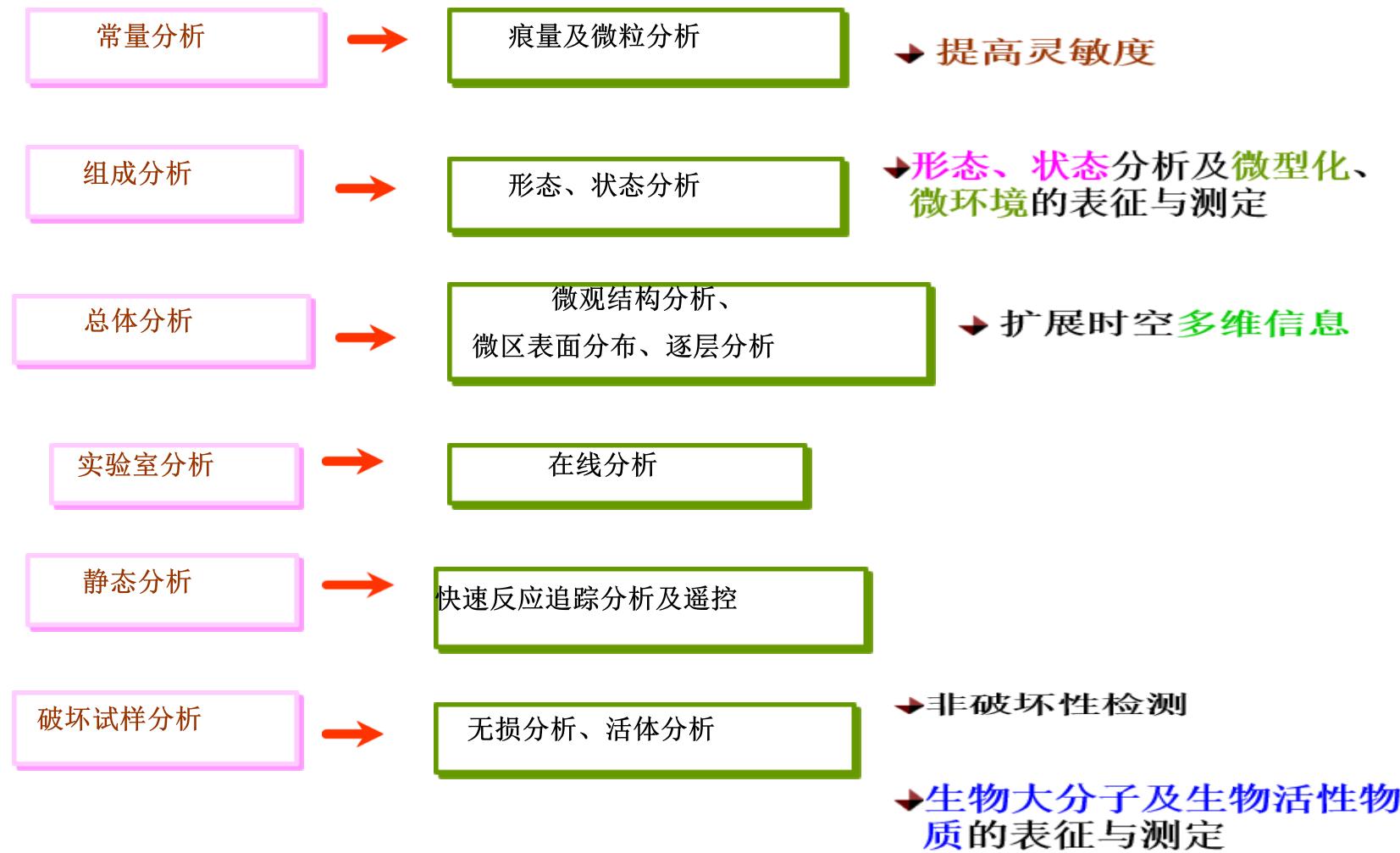
高鸿院士《21世纪的分析化学》中指出：“分析
化学已发展到分析科学阶段”。

3. 分析化学的作用



二. 现代分析化学的特点及发展趋势

Future of Analytical Science



从分析化学的**研究目标**来说，要追求“**3S+2A**”

3S: 即**Sensitivity, Selectivity and Speediness**

(灵敏度、选择性、高速度)

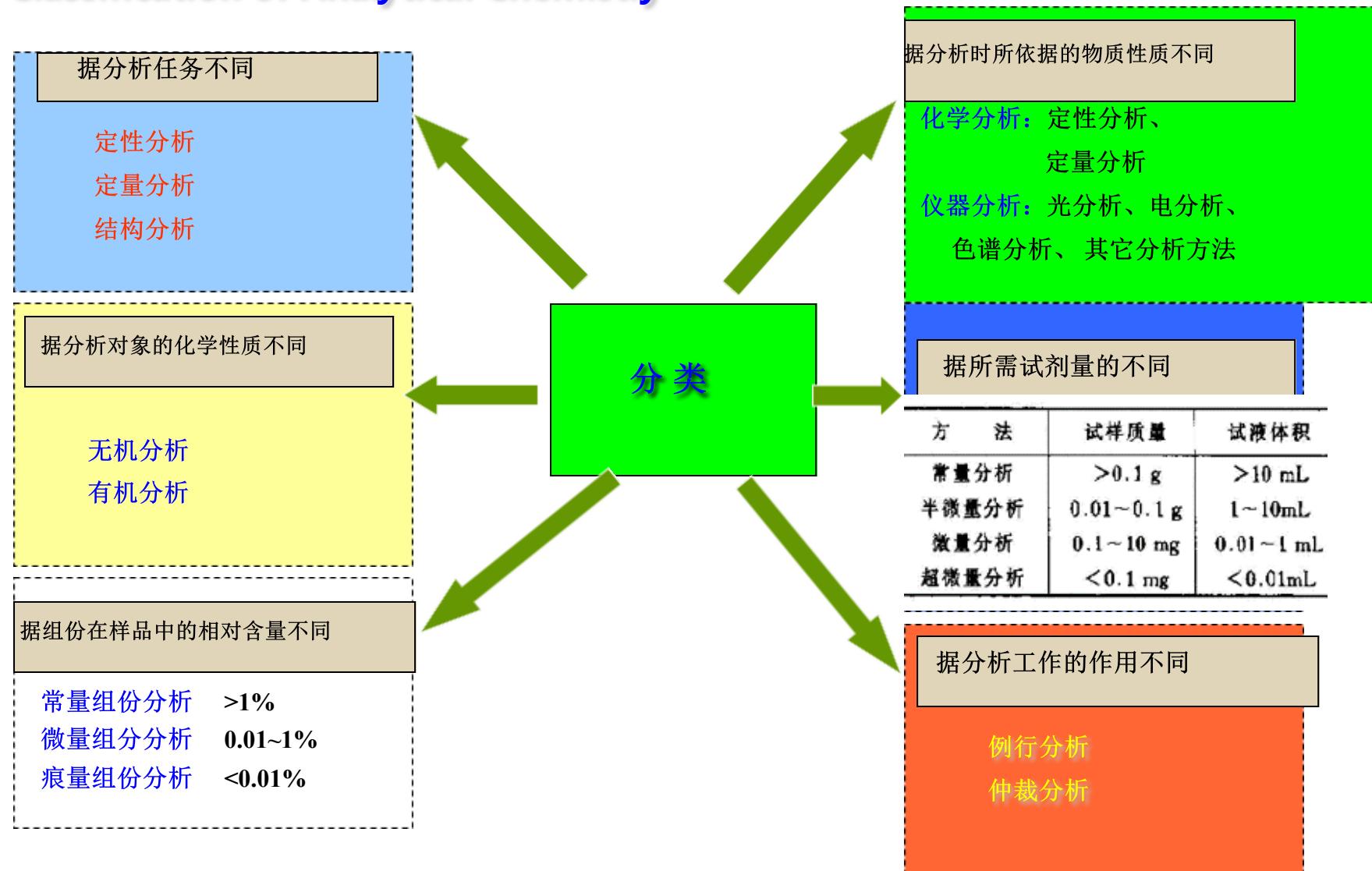
2A: 即**Accuracy, Automatics** (准确度、自动化)；

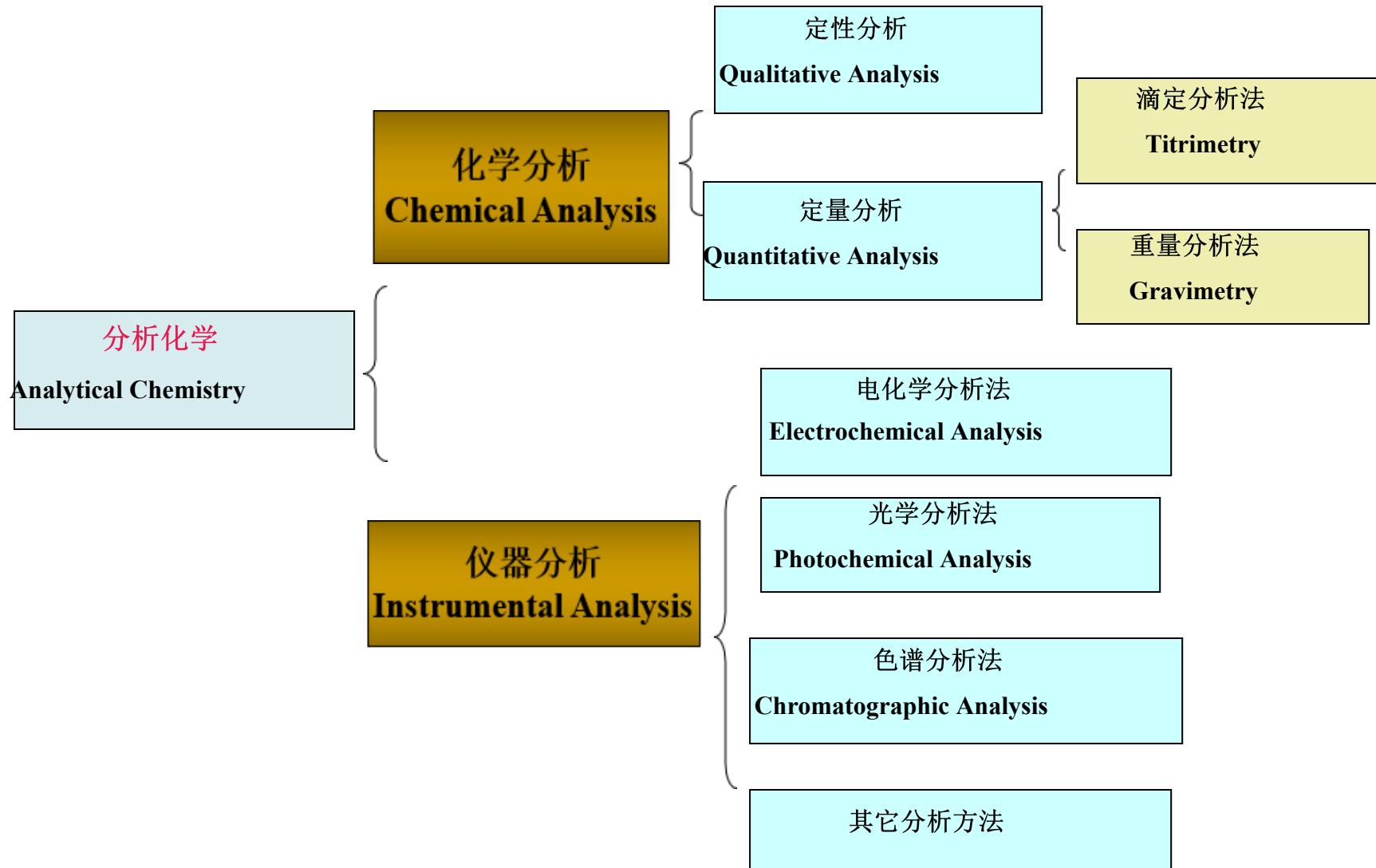
从**研究创新方面**来说，要注重：

- 1) 引入物理学新概念和新技术；
- 2) 创建分析仪器装置；
- 3) 瞄准国际公认的有影响的重大科学问题。

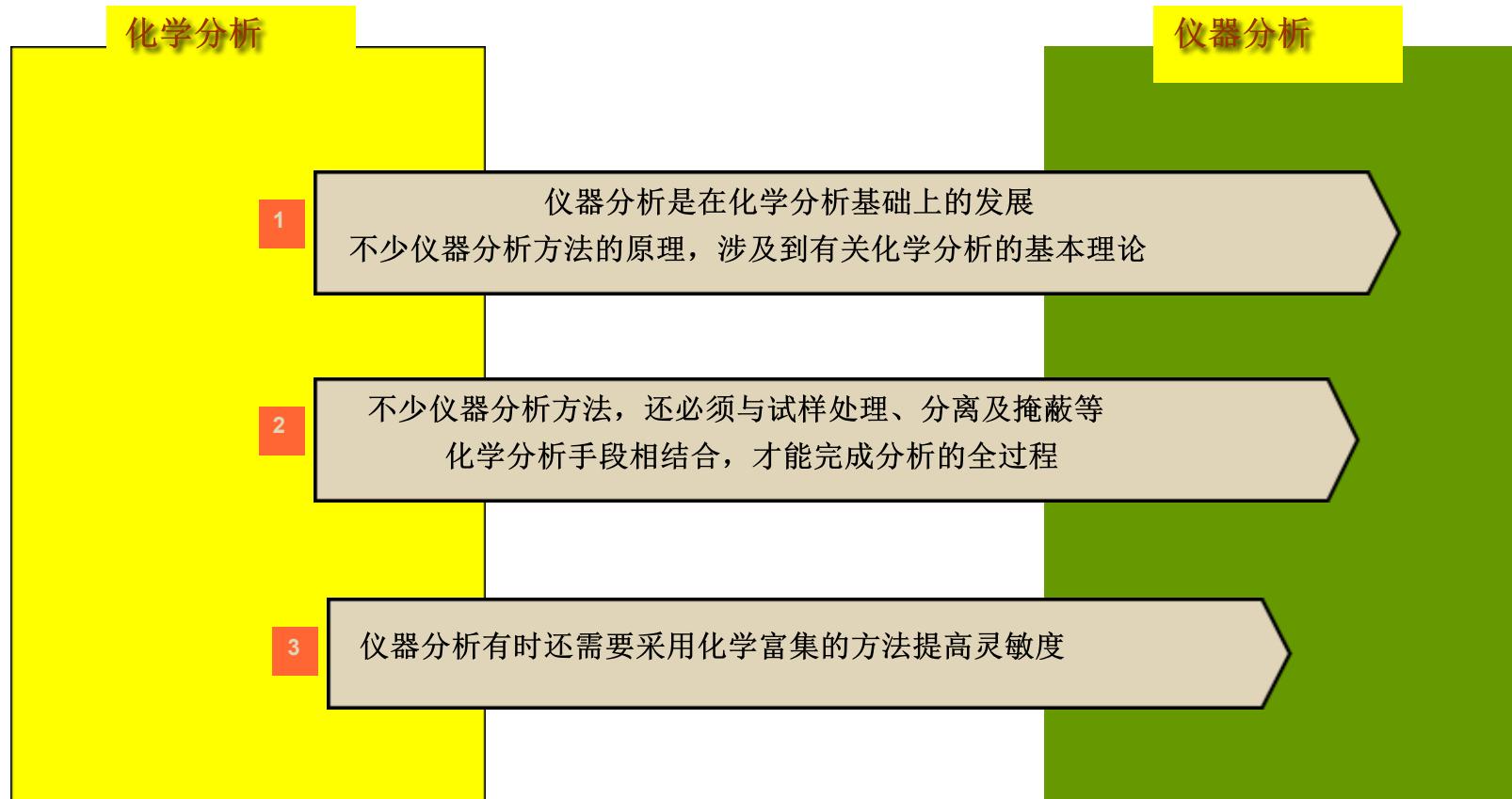
三. 分析化学的分类

Classification of Analytical Chemistry





化学分析与仪器分析的关系



内 容	学 时	内 容	学 时
第一章 概论 (课本第1,2章)	4	第七章 重量分析法	6
第二章 分析化学中的误差与 数据处理 (课本第3,4章)	7	第八章 定量分析中常用的分 离和富集方法	7
第三章 酸碱滴定法	11	第九章 电分析化学导论 (仪器分析)	5
第四章 络合滴定法	9	第十章 电位分析法	4
第五章 氧化还原滴定法	6	第十一章 电解和库仑分析法	4
第六章 沉淀滴定法	2	第十二章 极谱和伏安分析法	6
合 计		72	

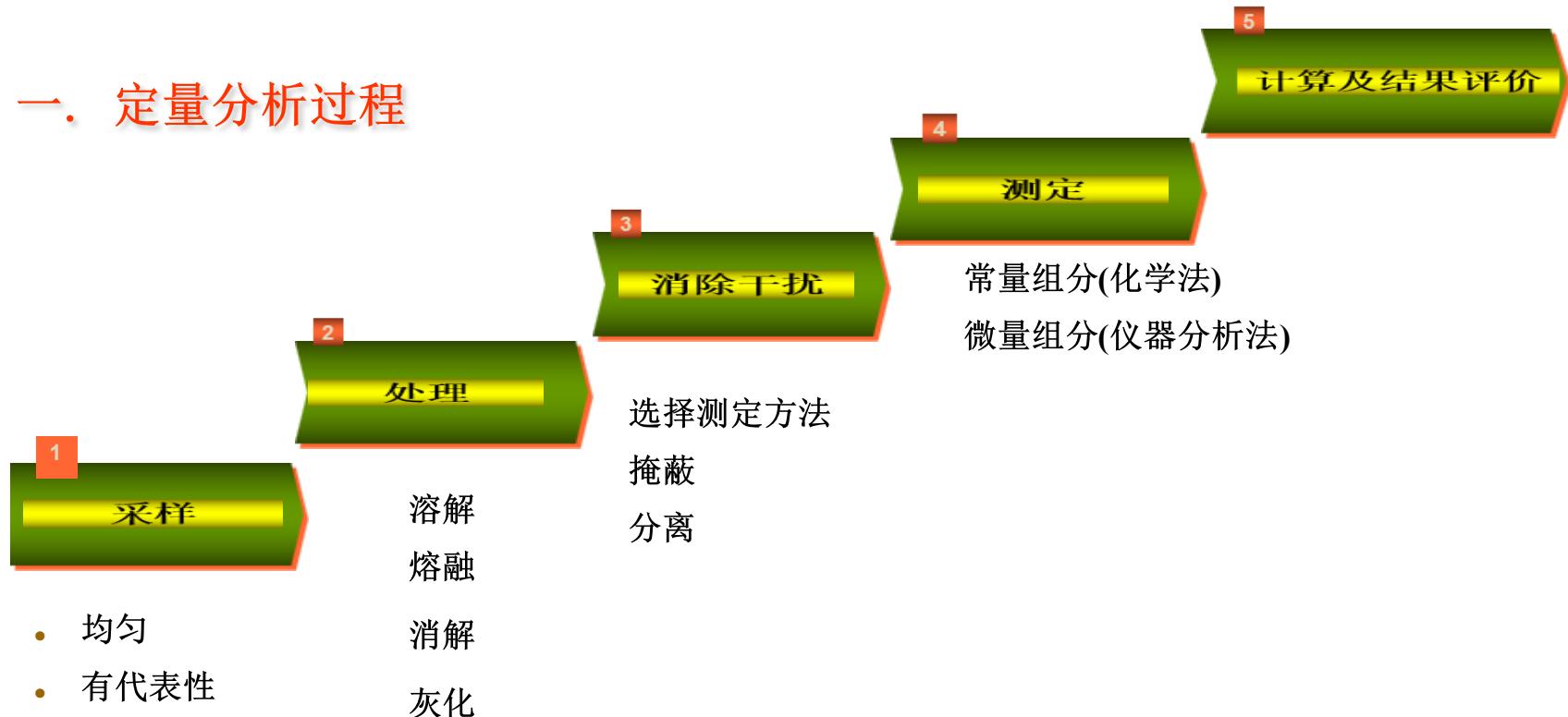
教学参考书

1. 武汉大学主编:分析化学;
2. 方惠群等编著: 仪器分析;
2. 彭崇慧等编:定量化学分析简明教程 ;
3. 林树昌等编:分析化学 ;
4. 张锡瑜等编著: 化学分析原理;
5. 华中师范大学等编著:分析化学 ;
6. 武汉大学编: 分析化学例题与习题;
7. 方惠群等编: 仪器分析学习指导。
8. **Kolthoff I M, Elving P J. Treatise on Analytical Chemistry.** New York: John Wiley & Sons.
9. **Douglas A. Skoog, F James Holler, Stanley R. Crouch.**
Instrumental Analysis. Brooks/Cole Cengage Learning

§2 定量分析过程及分析结果的表示

Processes of Quantitative Analytical Chemistry and Its Expressing Results

一. 定量分析过程



注：
1. 防止待测组分的损失
2. 避免引入干扰测定的杂质

二. 定量分析结果的表示

(一) 被测组分的化学表示形式

1. 以待测组分实际存在形式的含量表示

如：食盐水中 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}

2. 以元素形式的含量表示

如：金属： Fe, Al； 有机物： C, H, O, N

3. 以氧化物形式的含量表示

如：矿石 K_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3

4. 以化合物形式的含量表示

如：化肥，无机、有机盐 KNO_3 , KCl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(二) 被测组分含量的表示

● 质量分数 m_x/m_s (固、液)

含量低: $\mu\text{g/g}$, ng/g , pg/g ($\text{ppm}, \text{ppb}, \text{ppt}$)

体积分数 v_x/v_s (气、液)

摩尔分数 n_x/n_s (液)

(以上量纲均为1)

● 物质的量浓度 mol/L

质量摩尔浓度 mol/kg

质量浓度 $\text{mg/L}, \mu\text{g/L}, \text{ng/L}$

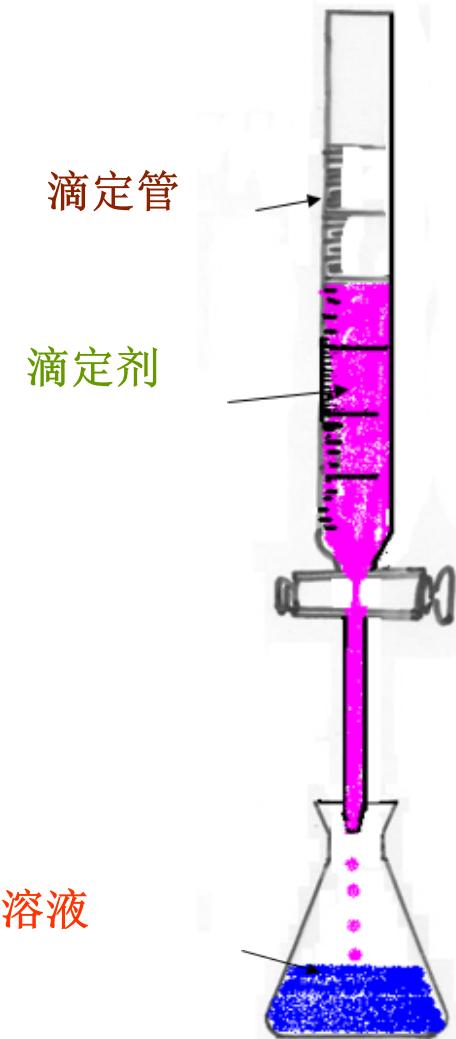
§3 滴定分析法概述

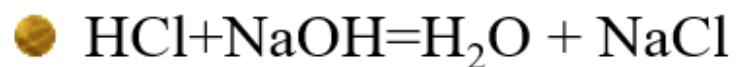
Introduction of Titrimetry

● 滴定分析法（容量分析法）定义：

Titrimetry (Volumetry)

标准溶液滴加（被滴加）到待测溶液中，
直至所加的试剂与被测物质按化学计量
关系定量反应完为止，根据试剂溶液的
浓度和用量，计算被测物质的含量。





化学计量点(sp)

Stoichiometric point

(标准溶液与被测物质定量反应完全)

滴定终点(ep)

End point

(指示剂改变颜色的那一点)

终点误差(E_t)

End point error

(滴定终点和化学计量点不完全吻合形成的误差)

一. 滴定分析法的分类和特点

Type and Characteristics of Titrimetry

1. 分类

酸碱滴定法

配位滴定法

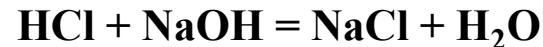
氧化还原滴定法

沉淀滴定法

2. 方法特点

二. 对滴定反应的要求及滴定方式

Requirements and Methods of Titration



1. 对滴定反应的要求

- a. 反应必须具有确定化学计量关系
- b. 反应必须定量地进行
- c. 反应必须具有较快的速度
- d. 反应必须有适当的方法确定滴定终点

2. 滴定方式

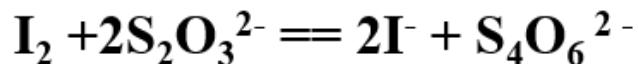
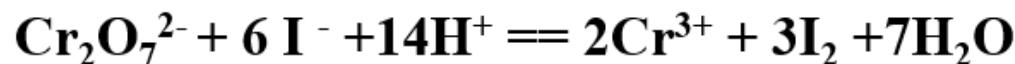
★ 直接滴定法

★ 反滴定法（回滴法） 如：EDTA (Y^{6-}) 滴定 Al^{3+}

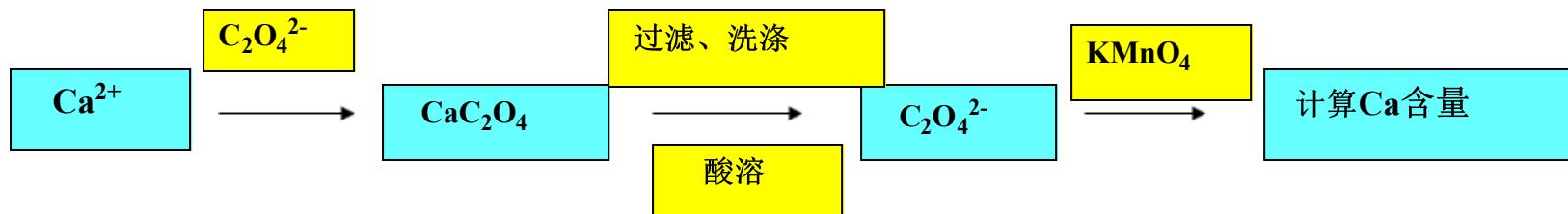


Zn^{2+}

★ 置换滴定法 如：以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度



★ 间接滴定法 如：以 KMnO_4 间接测定 Ca^{2+}



三. 标准溶液和基准物质

Standard Solution and Reagent

1. 基准物质

用于直接配制或标定标准溶液浓度的物质

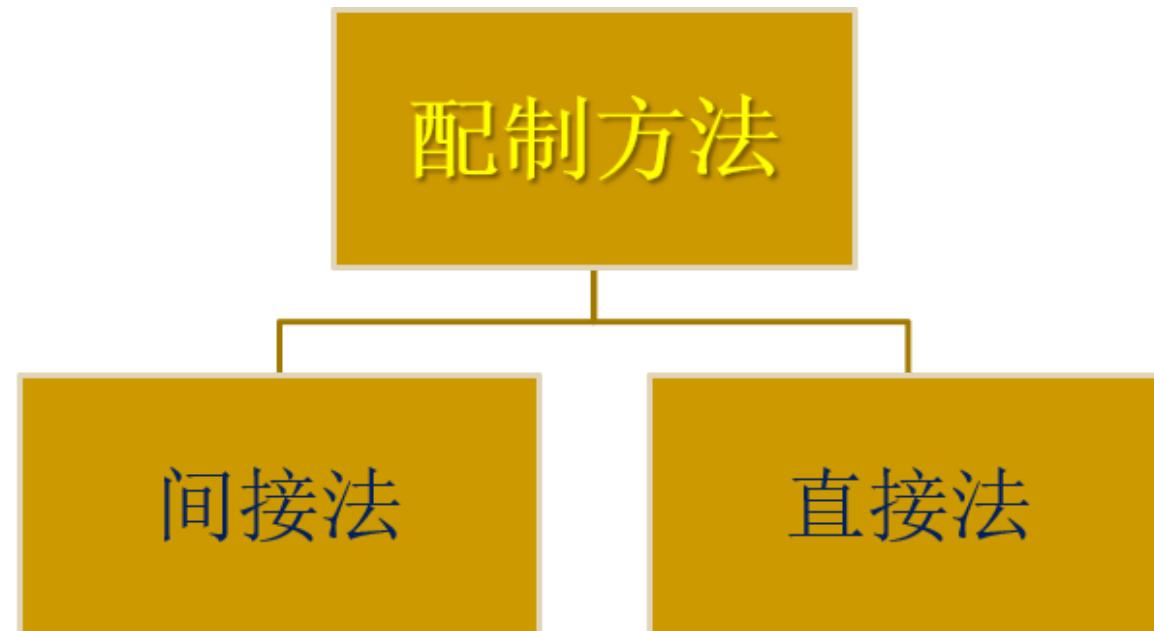
基准物质条件

(例如: Na_2CO_3 , $\text{HOOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)

- a . 试剂组成与化学式完全相符;
- b . 试剂纯度足够高;
- c . 试剂性质稳定;
- d . 试剂最好有较大的摩尔质量;
- e . 试剂参加滴定反应时, 按反应式定量进行, 没有副反应 .

2. 标准溶液 (standard solution)

一种已知其准确浓度的溶液



§4 滴定分析计算

Calculation of Titrimetry

一. 标准溶液浓度的表示

1. 浓度 (Concentration)

- 物质的量浓度 C mol/L (应注意基本单元的不同)

如: $C(KMnO_4) = 0.1\text{mol/L}$;

$C(1/5KMnO_4) = 0.5\text{mol/L}$

- 质量摩尔浓度 mol/kg

- 质量浓度 mg/L $\mu\text{g/L}$ ng/L

2. 滴定度 (Titor)

T_{被测物/滴定剂}

指1ml某滴定剂相当于被测物质的质量 (g, or mg).

例：用AgNO₃ 标准溶液滴定Cl⁻，

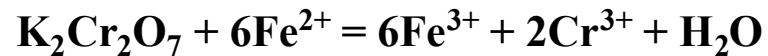
当 T_{Cl-/AgNO3}=0.003545g/mL时，若消耗AgNO₃ 溶液21.50mL。

则 m_{Cl-}=0.003545×21.50=0.07622 (g)

C与T的换算：

(1:1关系)
$$C_{AgNO_3} = \frac{T \times 10^3}{M_{Cl}} = \frac{0.003545 \times 10^3}{35.45} = 0.1000 mol/L$$

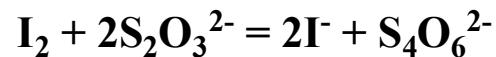
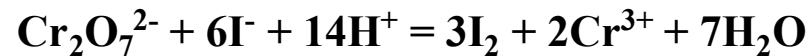
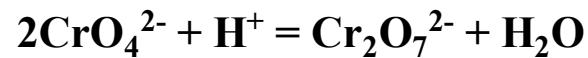
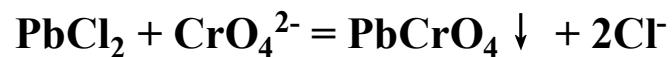
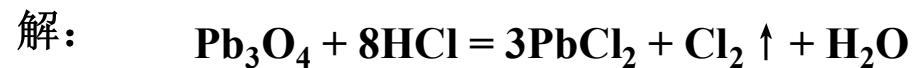
(1:n 关系)
$$C_{K_2Cr_2O_7} = \frac{T \times 10^3}{M_{Fe} \times 6}$$



二. 计算

1. 基本关系式
2. 计算示例

例. 称取红丹(Pb_3O_4)0.1000g, 加HCl处理成溶液后, 加入 K_2CrO_4 使 Pb^{2+} 沉淀为 $PbCrO_4$, 将沉淀过滤洗涤, 然后再溶于酸, 加过量KI, 析出的 I_2 以淀粉为指示剂, 用0.1000mol/L的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定, 用了13.00ml。问 Pb_3O_4 的质量分数是多少?



6 1 2 2 2/3

Pb_3O_4 的质量分数为:

$$\frac{\frac{0.1 \times 13 \times 10^{-3}}{6} \times \frac{2}{3} \times 685.6}{0.1} = 0.951$$

$$\frac{mol(S_2O_3^{2-})}{6} = \frac{mol(Pb_3O_4)}{2/3}$$

§5 分析试样的采集和制备

Sampling and Preparation

一、固体试样 Solid Sample

1. 组成均匀程度高的试样 (如:粉状物料)

采集方法: 直接采用, 不必制备

2. 组成不均匀的固体试样 (如：矿石，煤炭)

(1) 原始试样的采集：

采集方法：

应根据试样堆放情况，颗粒大小

从不同的部位和深处选取多个取样点

采样量的决定因素：

- 物料越不均匀，采样量越多
- 对采样的准确度的要求越高，采样量应越多
- 颗粒越大、比重越大，采样量越多

经验公式： $Q \geq kd^2$

Q：采集试样的最低质量 (Kg)

d：试样中最大颗粒的直径 (mm)

k：经验常数 $0.05 \sim 1 \text{ Kg} \cdot \text{mm}^{-2}$

(2) 分析试样的制备

破碎

过筛

混匀

缩分

标准筛的筛号及孔径大小

筛号(网目)	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

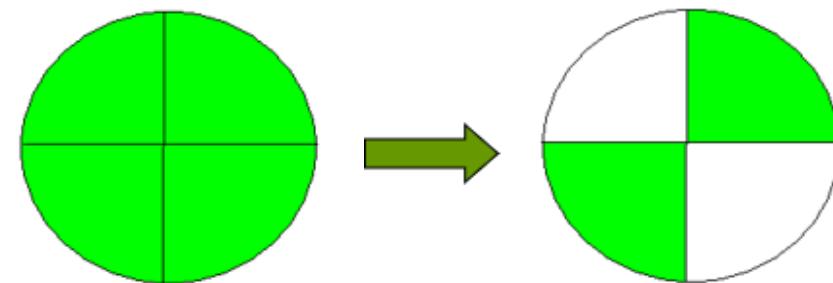
(2) 分析试样的制备

破碎：试样大→小

过筛：粒度均匀

混匀：

缩分：四分法



标准筛的筛号及孔径大小

筛号(网目)	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

例. 采集到的原始试样为24kg，经破碎后
要求全部通过10号筛孔(d 为2mm),问最后应保
留分析试样多少kg? 可连续缩分几次? ($k=0.06$)

解: $Q \geq k \times d^2 = 0.06 \times 2^2 = 0.24 \text{ kg}$

$$24 \times \left(\frac{1}{2}\right)^n \geq 0.24 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^n \geq 0.01$$

$$n \lg 0.5 \geq -2$$

$$n \leq 6$$

即 允许连续缩分6次(缩分7次则只有0.19kg了)

二、液体试样 Liquids

(如:水样、饮料、体液、溶剂等)

特点：均匀程度高

注意事项：

- 1、据不同来源、要求在不同的采样点、时间进行采样
- 2、采样容器
- 3、试样的保存

三、气体试样 Gases

(如:汽车尾气、工业废气、大气等)

特点: 均匀、稳定

采样方法: 用泵将气体冲入容器;

贮存方法: 一般采用气体吸附剂(收集挥发性)
或过滤器(收集非挥发性)装置

四、生物试样 Biologic Sample

(植物试样、动物试样)

特点：组成随不同部位、不同生长阶段而不同

注意事项：前处理及保存方法

§6 试样的分解 Decompose

一. 溶解法 (Dissolve)

(1) 水溶：可溶性盐类， 硝酸盐、 醋酸盐 、 铵盐等

(2) 酸溶：利用酸的酸性、 氧化还原性和络合性能等

溶剂：单一酸和混合酸

(3) 碱溶： 溶解酸性氧化物及两性金属

溶剂：NaOH, KOH

有机物的溶解

高聚物的溶解

二. 熔融法 (fusion)

熔剂 (flux)

(1) 酸熔法

(2) 碱熔法

三. 烧结法 (半熔法)

四. 干式灰化法

(1) 氧瓶燃烧法

(2) 定温灰化法

五. 湿式消化法

六. 微波辅助消解法