

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

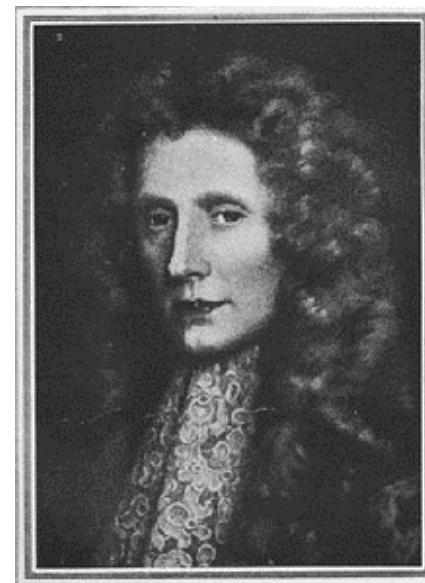
滴定分析： 十九世纪中叶



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女仆，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

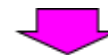
20世纪40—70年代：由于材料科学、环境科学发展的要求，在物理学和电子学发展的推动下，发展了**仪器分析方法**。

**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

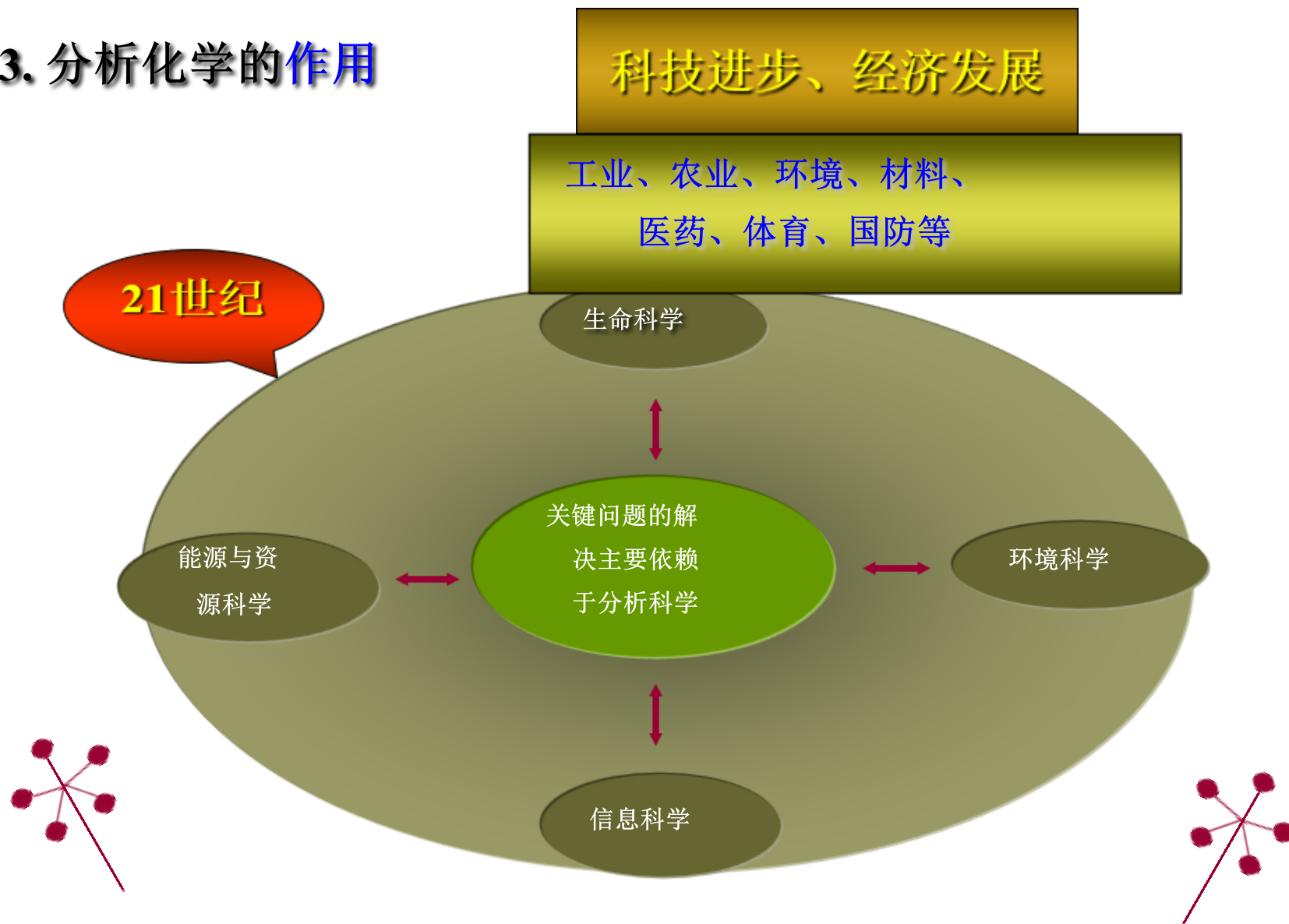
分析化学是一门发展和应用各种理论、方法、仪器、和策略以获取物质的组成、含量、结构、分布、形态及其它多种信息的科学。

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”。

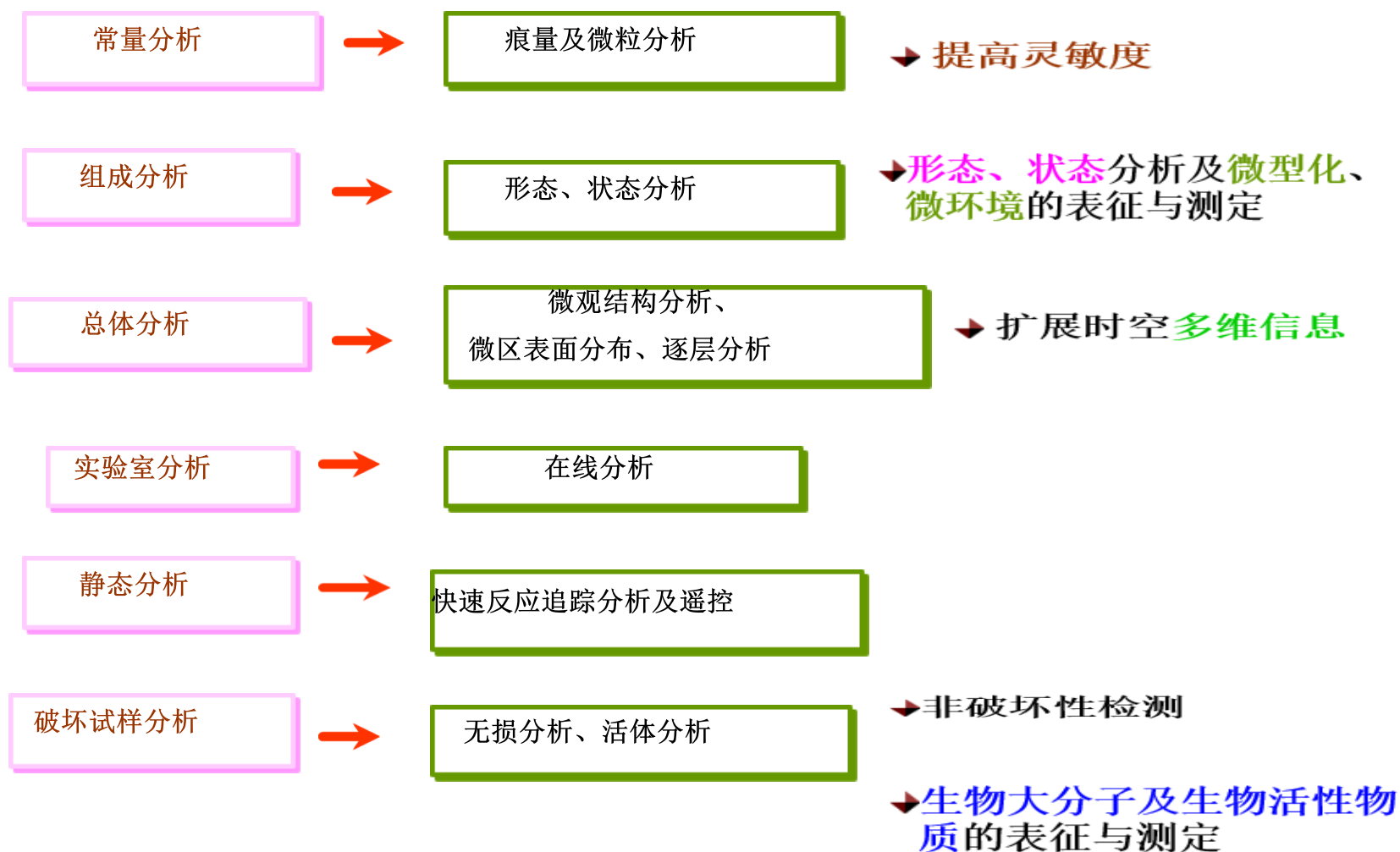


### 3. 分析化学的作用



## 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）

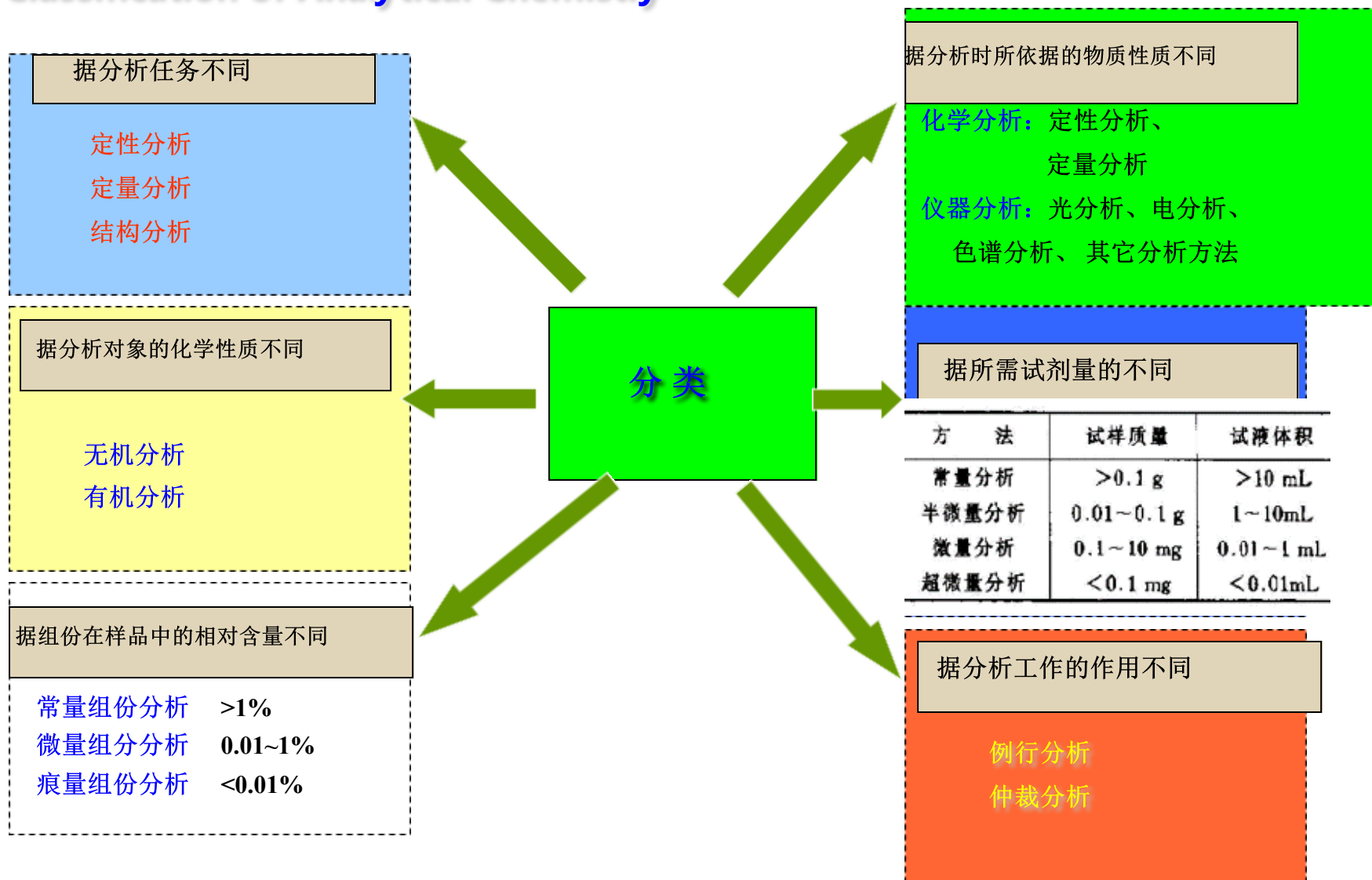
**2A**：即Accuracy, Automatics（准确度、自动化）；

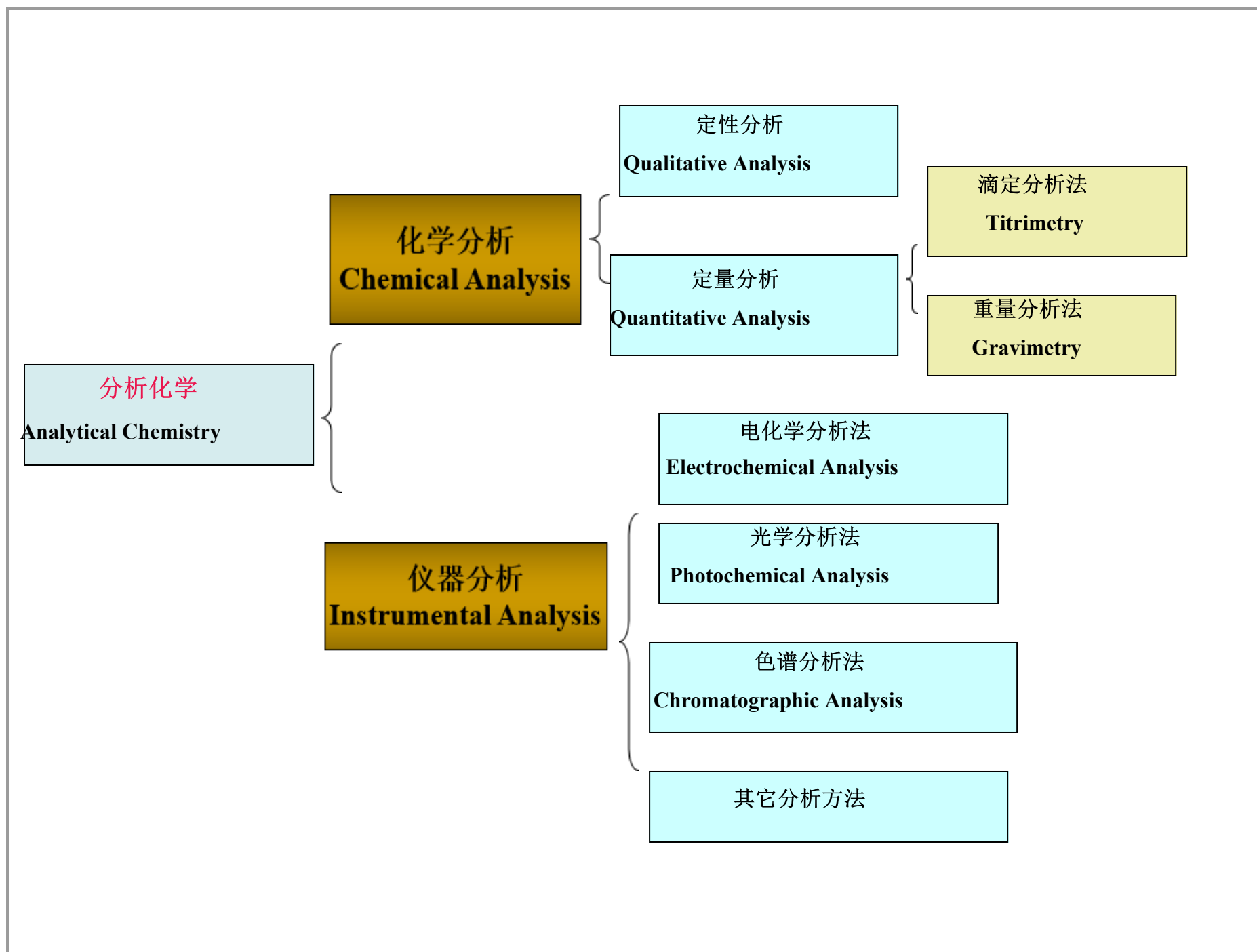
从**研究创新方面**来说，要注重：

- 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。

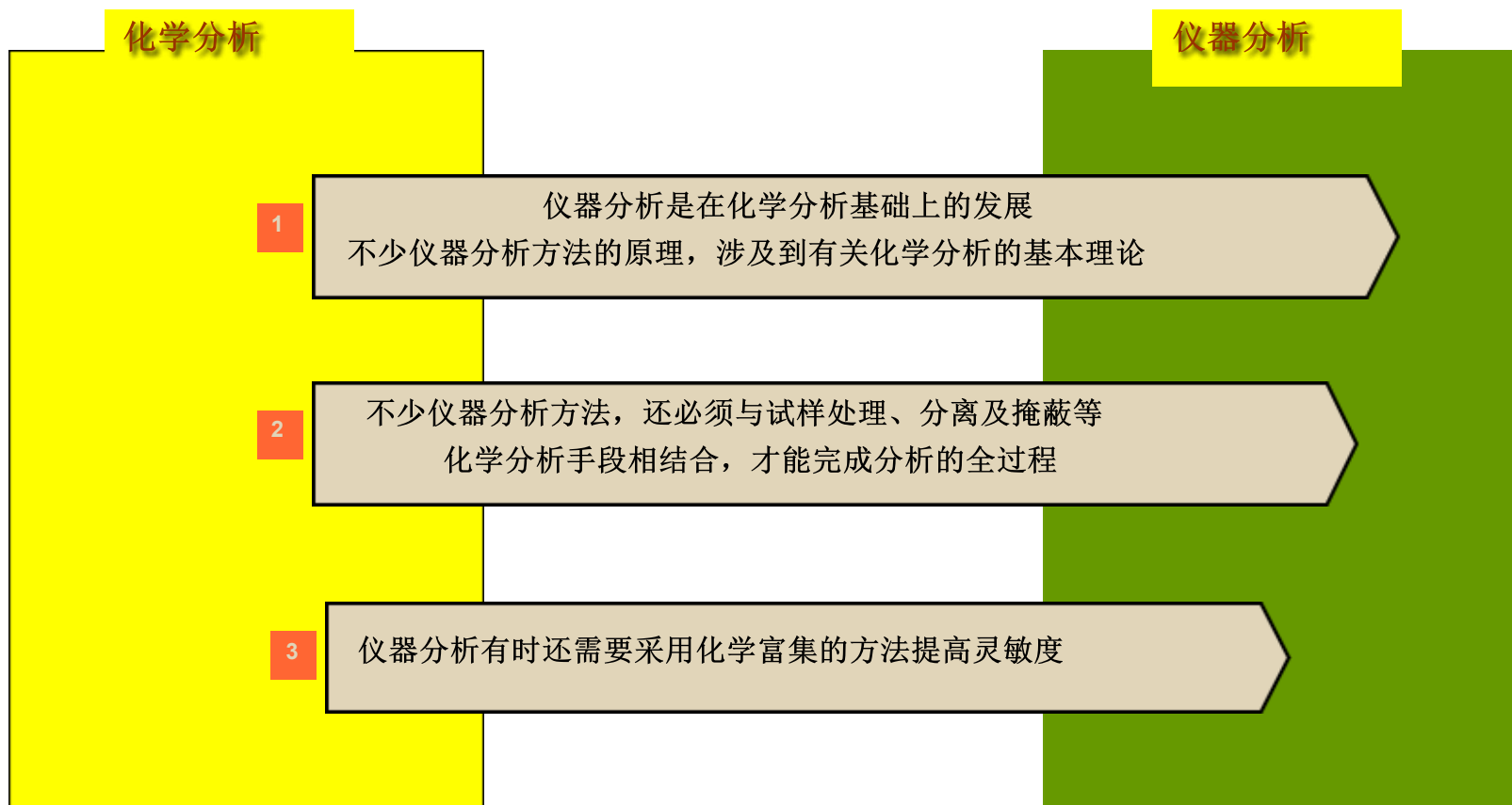
# 三. 分析化学的分类

## 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

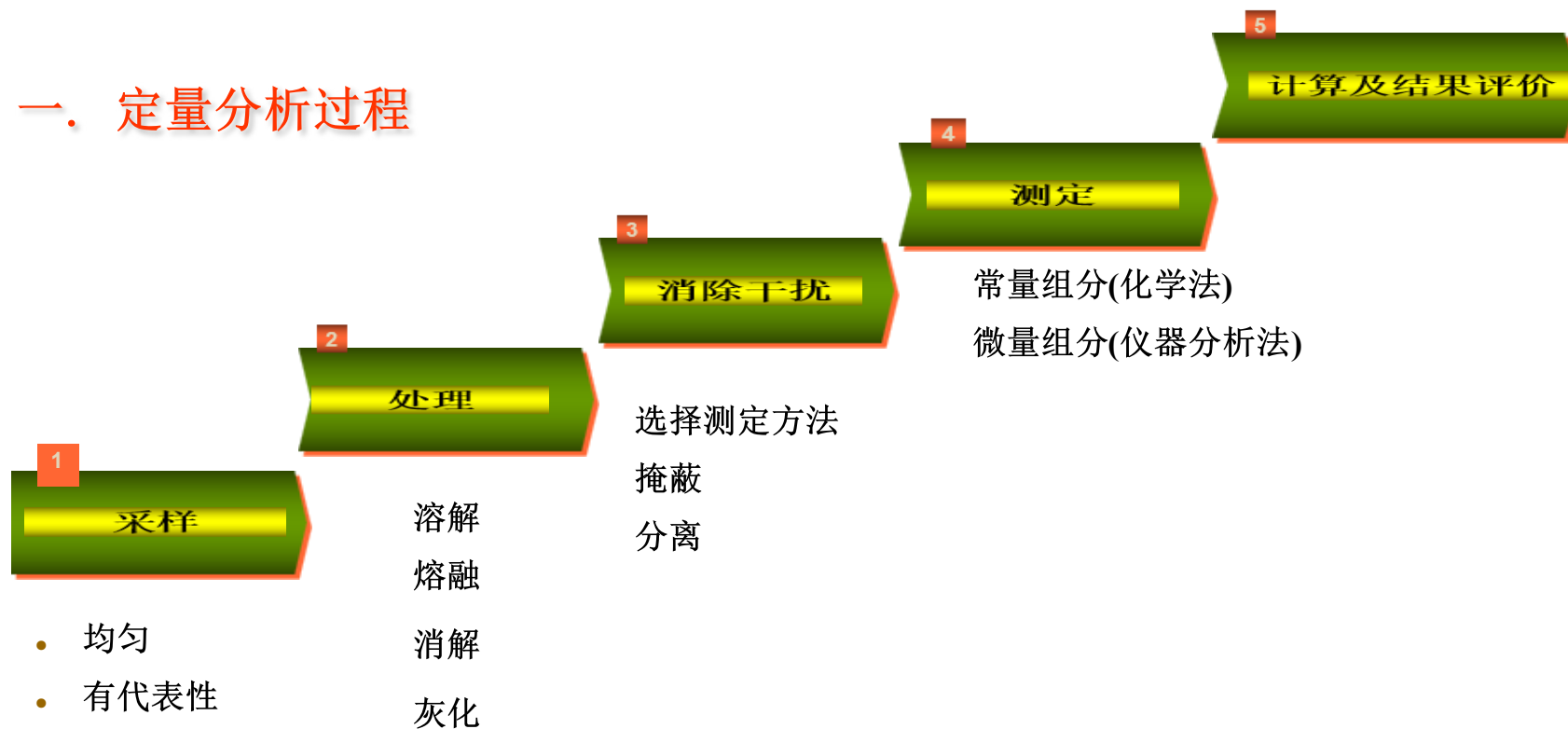
1. 武汉大学主编:分析化学;
2. 方惠群等编著: 仪器分析;
2. 彭崇慧等编:定量化学分析简明教程 ;
3. 林树昌等编:分析化学 ;
4. 张锡瑜等编著: 化学分析原理;
5. 华中师范大学等编著:分析化学 ;
6. 武汉大学编: 分析化学例题与习题;
7. 方惠群等编: 仪器分析学习指导。
8. **Kolthoff I M, Elving P J. Treatise on Analytical Chemistry. New York: John Wiley & Sons.**
9. **Douglas A. Skoog, F James Holler, Stanley R. Crouch. 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

2. 以元素形式的含量表示

如：金属：  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ；有机物：  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$

3. 以氧化物形式的含量表示

如：矿石  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

4. 以化合物形式的含量表示

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

## (二) 被测组分含量的表示

● 质量分数  $m_x/m_s$  (固、液)

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

质量摩尔浓度  $\text{mol/kg}$

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

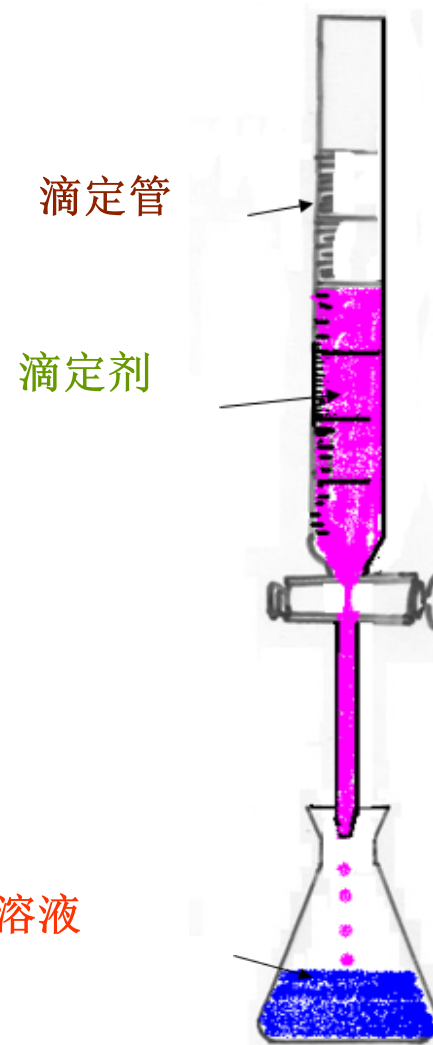
# §3 滴定分析法概述

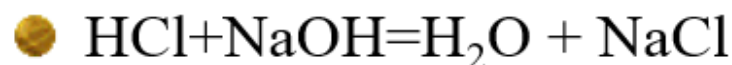
## Introduction of Titrimetry

- 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

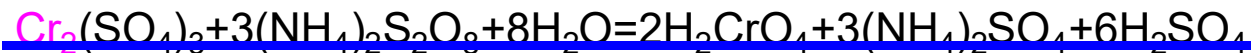
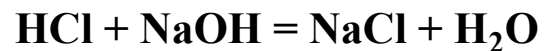
氧化还原滴定法

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



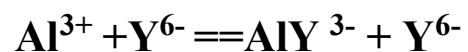
### 1. 对滴定反应的要求

- 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

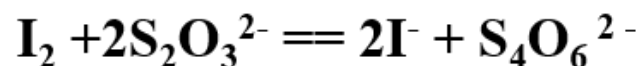
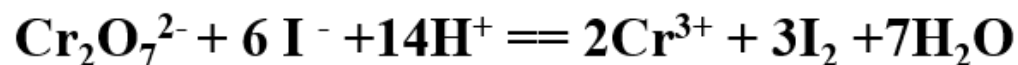
✧ 直接滴定法

✧ 返滴定法（回滴法） 如：EDTA ( $Y^{6-}$ ) 滴定  $Al^{3+}$

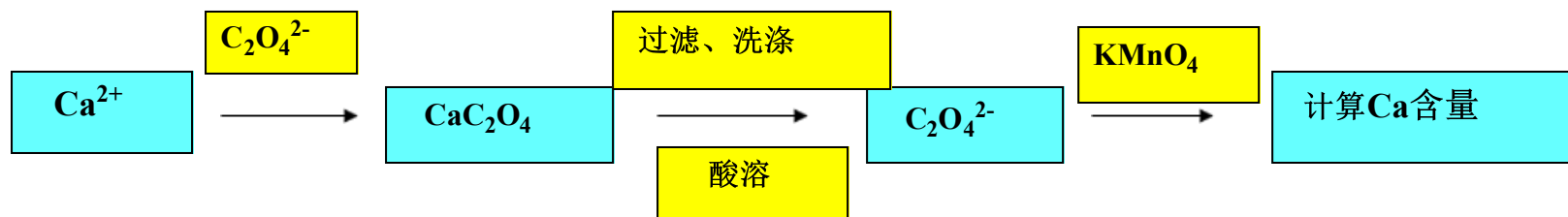


$Zn^{2+}$

✧ 置换滴定法 如：以  $K_2Cr_2O_7$  测定  $Na_2S_2O_3$  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

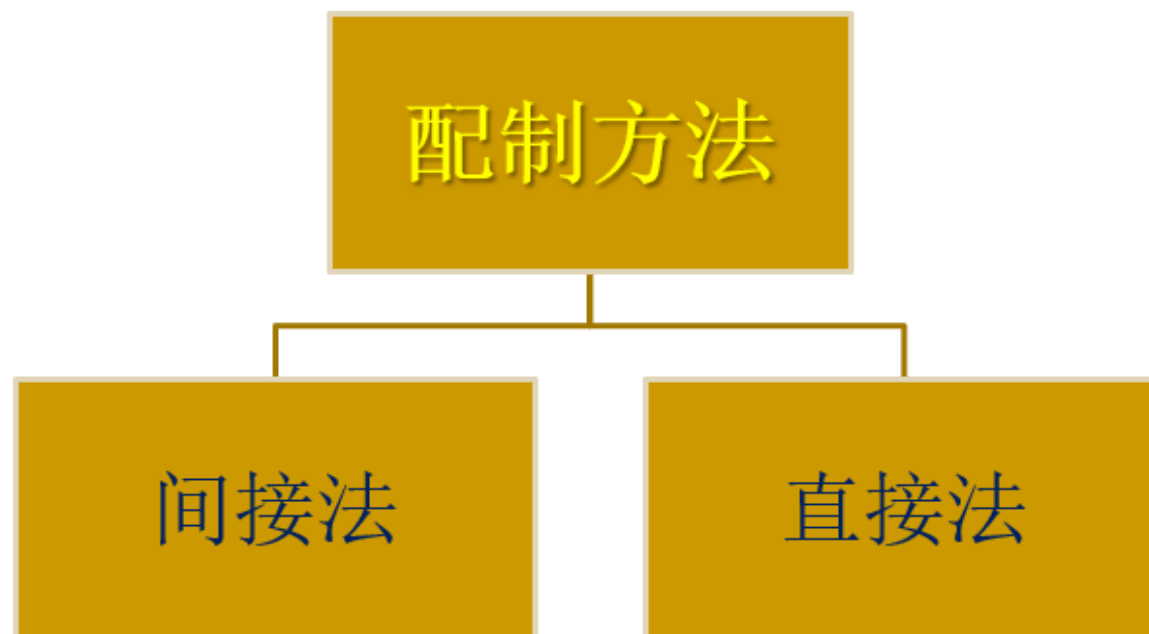
用于直接配制或标定标准溶液浓度的物质

**基准物质条件** (例如:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ )

- 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:  $C(\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$  ;

$C(1/5\text{KMnO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$

- 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AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定Cl<sup>-</sup>，

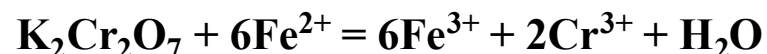
当  $T_{\text{Cl}^-/\text{AgNO}_3} = 0.003545 \text{ g/mL}$  时，若消耗AgNO<sub>3</sub> 溶液21.50mL。

则  $m_{\text{Cl}^-} = 0.003545 \times 21.50 = 0.07622 \text{ (g)}$

C与T的换算：

(1:1关系) 
$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{T \times 10^3}{M_{\text{Cl}}} = \frac{0.003545 \times 10^3}{35.45} = 0.1000 \text{ mol/L}$$

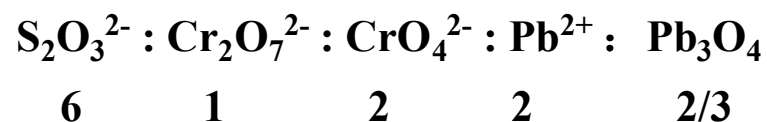
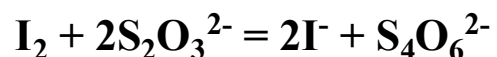
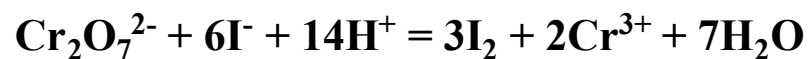
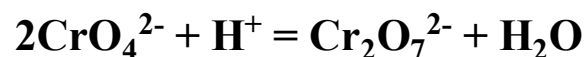
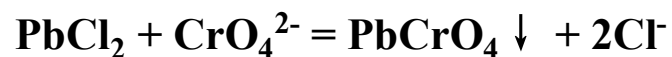
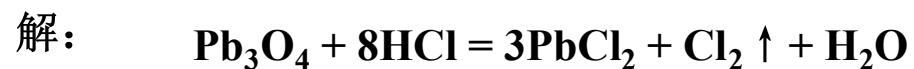
(1:n 关系) 
$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{T \times 10^3}{M_{\text{Fe}} \times 6}$$



## 二. 计算

1. 基本关系式
2. 计算示例

**例.** 称取红丹 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) 0.1000g, 加HCl处理成溶液后, 加入 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 使 $\text{Pb}^{2+}$ 沉淀为 $\text{PbCrO}_4$ , 将沉淀过滤洗涤, 然后再溶于酸, 加过量KI, 析出的 $\text{I}_2$ 以淀粉为指示剂, 用0.1000mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用了13.00ml。问 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 的质量分数是多少?



$\text{Pb}_3\text{O}_4$ 的质量分数为:

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

$$\frac{\text{mol}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6} = \frac{\text{mol}(\text{Pb}_3\text{O}_4)}{2/3}$$

# §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

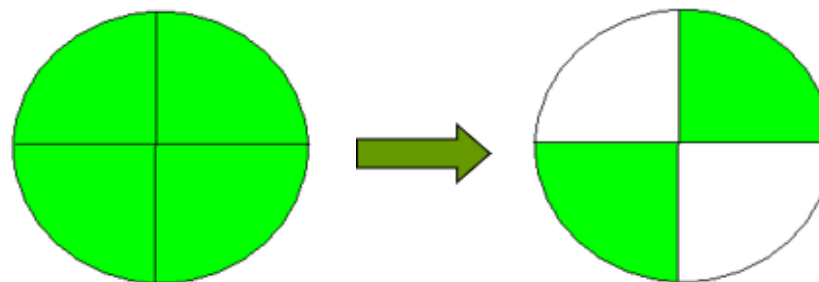
## (2) 分析试样的制备

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