

## 第九章 分析化学

20 世纪以来,分析化学的发展,经历了三次巨大的变革。第一次在 20 世纪初,物理化学的发展(溶液理论)为分析方法提供了理论基础,使分析化学从一门技术变成一门科学。第二次在第二次世界大战以后,特点是仪器分析方法的大发展,物理学和电子学的发展促进了分析化学的发展。从 70 年代末到现在,分析化学正处在第三次大发展时期,这一时期的特征是:分析化学正走向信息时代、计算机时代:生命科学的发展、计算机的发展促进了分析化学的发展。分析化学吸收了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、生物学等),利用物质可以利用的性质,建立表征测量的新技术,不断开拓新领域,正在走向一个更新的境界。

### 一、传统定量分析化学的发展

20 世纪初定量分析的最重要的方面也许是重量分析及容量分析技术精心改进,这些技术是理论概念应用于分析化学问题的结果,当然这一工作在 19 世纪就着手进行了,但并没有意识到物理化学在 20 世纪初取得这些进展方面的重要作用。

平衡原理的新知识——同离子效应、溶度积、pH、缓冲作用和络离子的形成——有助于分析家更好地理解他们的方法。比如,W·F·希尔德布兰德(Hillebrand)和 G·伦德尔(Lundell)认真研究了氢氧化物和碳酸盐的沉淀作用,他们提出了细心控制氢离子浓度的重要性。

理论的更新结果使得人们更有效地应用各种指示剂。1881 年,龙格(Lunge)完全是凭经验而采用了甲基橙作指示剂来滴定碱式碳酸盐的。三年后,P·T·汤姆逊也在经验基础上研究了常使用的一些指示剂。然而他给指示剂提供了一套实用的辨色标准。1891 年,奥斯特瓦尔德提出了他的指示剂理论,即使不十分完善,但却为 A·汉奇(Hantzsch)提出的指示剂是假酸和假碱的概念铺平了道路。E·萨尔姆(Salm)、J·蒂勒(Thiele)和其他研究者检验了氢离子浓度与颜色变化的关系。萨尔姆在各种不同溶液中研究了 28 种指示剂。他的工作为索伦森(Sorensen)在 1909 年提出 pH 概念奠定了基础。1911 年,H·T·蒂泽德(1885—1959)研究了指示剂的灵敏度。三年后,N·比约鲁姆发表了有关指示剂理论的专著,对盐的水解作了很好的论述,并强调滴定到某一特定 pH 的重要性;这一目的通过利用指示剂在适当 pH 点发生的变化和采用电势滴定而最终达到了。细菌学家们发现 pH 指示剂在制备培养基方面很有价值。1915 年左右,美国农业部的化学家 Wm·M·克拉克(Clark)和 H·A·勒布斯(Lubs)非常细心地研究了各种适于作指示剂的染料。

采用磺酞类指示剂大多是通过 F·S·艾克里在 1916 年及其以后的工作,百里酚蓝被证实特别有用,因为它能产生两种颜色变化,这后来被解释为它能起二元酸的作用所致。

研究者们还很重视酸和碱的电离常数。1921 年,蒂泽德和博伊利指出了怎样去控制二元酸的滴定。

氨基酸的滴定很重要,引起了相当大的注意。1907 年,索伦森证实,如果先用甲醛把碱性的氨基保护起来,那么就可满意地进行氨基酸的滴定。20

年代，F·W·福尔曼以及R·维尔施泰特和E·阿尔德施米特—莱茨在观察到乙醇能够将氨基的碱性强度减弱到比羧基的酸性强度弱得多的程度后，各自独立地提出了另一种氨基酸滴定法。

沉淀滴定法的一个关键进展是1923年K·法扬斯(Fajans)采用的吸附指示剂。法扬斯发现，荧光黄及其衍生物能清楚地指示银离子溶液滴定卤化物样品的终点。后来证实酒石黄和酚藏花红对酸溶液中的滴定很有效。他还证实，如果使用两种指示剂，碘化物和氯化物则可同时在一个溶液中进行滴定。

氧化—还原滴定法方面也有新试剂出现；普林斯顿的N·H·富尔曼和密执安的H·威拉德发明的硫酸铈法特别重要。氧化电势的研究也导致了新的指示剂。比如，克诺普曾提出二苯胺作为重铬酸钾法中滴定铁的内指示剂，但到了1931年，I·M·柯尔托夫(Kolthoff)和L·A·萨弗(Sarver)证实使用二苯磺酸还更为有效。

有许多研究项目着重处理不大常见元素，它们对这些元素的专门操作程序作出了贡献。在这些研究中，象酒石酸和草酸那样一些二元酸很有用处，因为它们能够与各种离子形成络合物，到了20年代，舍伦及其同事发现丹宁是一种有用的试剂，它可以从这些络合物中沉淀出钽和铌。1905年，L·丘加也夫(1873—1922)观察到，二甲基乙二肼能与镍盐的氨溶液发生反应，H·克劳特(Kraut)把这个试剂应用到定性分析中。1907年，O·布龙克(Brunck)提出了重量分析操作法。

然而20世纪以来，容量分析中最大的成就则莫过于氨羧络合剂滴定法的发明。在30年代，人们已知氨三乙酸、乙二胺四乙酸(ED-TA)等氨基多羧酸在碱性介质中能与钙、镁离子生成极稳定的络合物，用于水的软化和皮革脱钙。瑞士苏黎世工业大学化学家施瓦岑巴赫(Gerold Schwarzenbach, 1904—)对这类化合物的物理化学性质进行广泛的研究，提出以EDTA滴定水的硬度，以紫尿酸铵为指示剂，获得了很大的成功。随后在1946年又提出以铬黑T作为这项滴定的指示剂，奠定了EDTA滴定法的基础。由于EDTA在水溶液中几乎和所有金属阳离子都可以形成络合物。但稳定性差别很大。因此可以借调节变换溶液中的pH或利用适当的掩蔽剂来提高EDTA滴定的选择性。例如，1948年施瓦岑巴赫提出以KCN为掩蔽剂，用来掩藏 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ，用 $\text{NH}_4\text{F}$ 来掩蔽 $\text{Al}^{3+}$ 。又如1956年捷克斯洛伐克科学院的蒲希比(Rudolf Pribil, 1910—)等提出用二甲酚橙为指示剂在不同pH条件下滴定 $\text{Bi}^{3+}$ (pH=5~6)， $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Hg}^{2+}$ (pH=5~6)，并找到了三乙醇胺出色地解决了掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 的问题。及至60年代，近50个元素都已能用EDTA直接滴定(包括回滴法)，其他还有16个元素能间接滴定，特别是它能直接滴定碱土金属、铝及稀土元素，弥补了过去容量分析的一大缺陷。于是利用氨羧络合剂的滴定法受到了普遍的欢迎，很快在黑色金属、有色金属、硬质合金、耐火材料、硅酸盐、炉渣、矿石、化工材料、水质、电镀液等部门得到推广应用。

尽管仪器分析方法具有明显的优越性，但时至今日，对常量组分的测定仍是沿用传统的化学分析法，因为对含量较高的组分能取得较高的测定准确度仍是这种方法的优点。因此传统分析方法并未成为昔日黄花。对比起来，仪器分析法设备复杂，价格昂贵，调试维修任务重，难于普及一般，对传统分析方法仍有研究发展之必要。因此20世纪以来这方面的研究论文仍不断涌

现。

### 天平

传统的化学天平由天平和砝码组成；天平是根据杠杆原理制作的计量器具；砝码是质量的标准。质量和重量在物理学上是两个不同的概念，但由于历史和习惯上的原因，质量和重量都使用同样的单位，使两者的使用产生混淆。化学上习惯使用“重量”这一名词，但准确地说，天平衡量的结果是物体的质量值。

质量计量具有悠久的历史，中国出土的古代文物中，就有战国时代（公元前 475—前 221）楚国制作的天平和砝码，工艺精致，表明当时质量计量技术已达到相当水平。由于天平的计量原理可靠，结构简单，误差因素小，在 19 世纪中叶以后，质量计量基本达到今天所具有的精度水平。在国际单位制的七个基本单位的计量中，质量计量的精度一直保持领先地位。近代化学科学的发展与质量计量技术的进度密切相关，准确的质量计量使化学成为精密的定量的科学。

20 世纪以来，分析天平一直是一种标准仪器。对称量时节省时间方面的改革——比如，使横梁迅速停止的阻尼装置，代替游码和小砝码的镀金链以及加减砝码的电动杠杆系统——长时期受到化学家们的抵制，他们怕这种改革会降低天平的精密度。由于对天平操作既要快速又要方便的需求。这种改革的障碍逐渐被扫除了。到了 1950 年，仪器制作商们试制了许多电动直读天平，甚至在更先进的仪器里还把天平盘也省去了。