

定性分析

• 主编 史建军



WUHAN UNIVERSITY PRESS
武汉大学出版社

定性分析

主 编 史建军

副主编 梁力丽 胡北川

主 审 陈志伟



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

定性分析/史建军主编. —武汉:武汉大学出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-307-13236-8

I. 定… II. 史… III. 定性分析—中等专业学校—教材 IV. O654

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 085701 号

责任编辑:余 梦

责任校对:方竞男

装帧设计:吴 极

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:whu_publish@163.com 网址:www.stmpress.cn)

印刷:武汉市华东印务有限责任公司

开本:787×1092 1/16 印张:6.5 字数:132 千字

版次:2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-13236-8 定价:18.00 元

版权所有, 不得翻印;凡购买我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

四川江油工业学校
国家中等职业教育改革发展示范学校建设系列教材

编写委员会

(按姓氏笔画排序)

主 任:郭汉祥

副 主 任:刘继文

委 员:王成林 王丽华 勾小均 邓 磊 史建军

任继明 刘 琦 刘晋江 李俊岑 肖 琼

陈 林 陈志伟 陈晓丽 陈晓波 庞 志

郑传斌 郑明继 赵 宏 赵小华 赵海全

胡北川 贾晓红 梁力丽 舒 安 谢嘉霖

蒲江涛 蔡琪琳 廖永昆

丛 书 序

国家中等职业教育改革发展示范学校建设是教育部、人力资源和社会保障部、财政部三部委共同组织实施的一项重大创新工程。三部委在教职成〔2010〕9号文中明确,由中央财政重点支持1000所中等职业学校进行改革试点,于2010年、2011年和2012年分三批分别遴选300所、400所、300所中职学校列入建设计划。我校是第二批入围的示范建设学校。根据三部委批准的我校上报的国家中等职业教育改革发展示范学校建设计划“项目建设方案”和“项目建设任务书”中要求完成的教材编写任务,我校与武汉大学出版社合作出版了22本示范校建设新教材。

本套教材的书目确定,是根据我校四个重点建设专业(工业分析与检验、机电技术应用、数控技术应用、电子与信息技术)和一个特色建设项目(职业技能鉴定)以及为提高学生综合素质等方面确定的。本次出版的教材有《水泥化学分析》《工业分析》《工业分析与检验专业专题讲座》《仪器分析》《定性分析》《水泥生产质量控制》《电工电子技术及应用》《电工基本技能实训》《电子技能训练》《单片机技术》《计算机应用基础》《计算机网络技术及实训》《机械设备安装与维修》《数控车削实训指导书》《数控编程及仿真加工》《机械制造生产实习指导书》《车削加工——理实一体化》《钳加工——理实一体化》《焊接加工——理实一体化》《安全教育》《就业指导》和《综合素质》共22本。本套系列教材的编写,编者付出了大量的时间和劳动,凝聚了编者大量的心血和智慧。

本套教材出版具有十分重要的意义。在编写过程中,编写人员在努力体现国家中职示范学校建设的指导思想、总体目标和重点任务的同时,还通过校企合作,进一步推动了理论与实践相结合;提高了服务地方经济和社会发展的能力,进一步满足了为地方、行业、企业培养所需人才对新教材的需要。

本套教材的编写,对改革办学模式、培养模式、教学模式、评价模式,创新教育教学内容,加强师资队伍建设和完善内部管理起到了积极的推动作用。这些目标的实现,正是国家中职示范学校建设要完成的重要任务之一。本套系列教材的编写在中等职业教育的改革创新、提高质量、办出特色等方面也起到了一定的引领、示范和辐射作用。

本套教材的编写,力求在教育功能上体现思想性特点,在语言表达上体现通俗性特点,在内容真伪上体现科学性特点,在内容体系上体现系统性特点,在案例上体现典范性特点,在内容上体现实用性特点。学校编审委员会要求,各参编人员在编写教材中尽力

通过体现这些特点,使教材在中等职业学校教与学的过程中起到桥梁作用。

在本套教材的编写中,尽管所有主编、副主编和参编人员尽了自己最大的努力,但因时间紧迫,任务繁重,水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,恳请使用师生和广大读者及时提出宝贵意见,以便再版时修改完善。

在本套教材的编审过程中,四川长虹电器集团、四川九洲电器集团有限责任公司、中国工程物理研究院、四川攀长钢集团有限责任公司、四川国大水泥有限公司、江油红狮水泥有限公司等校企合作企业、科研院所给予了大力支持;各级教育部门和武汉大学出版社给予了有力指导和帮助;有关编审专家在编审过程中付出了大量心血,在此,我们一并表示衷心的感谢和崇高的敬意。

四川江油工业学校

国家中等职业教育改革示范学校建设系列教材编审委员会

2014年3月

前 言

国家中等职业教育改革发展示范学校建设是教育部、人力资源和社会保障部、财政部三部委共同组织实施的一项重大工程。根据三部委遴选条件中的要求,我校被列入第二批国家示范学校建设计划。根据三部委批准的我校上报的国家中等职业教育改革发展示范学校建设计划“项目建设方案”和“项目建设任务书”中规定完成的教材编写任务,《定性分析》是我校重点建设专业——工业分析与检测专业中必须编写的教材,因此,编委会组织编写了本教材。

本书按照国家中等职业教育改革的教学基本要求,根据新形势下教育改革的发展趋势和中等职业院校的教学特点,结合本校编写组教师的长期教学经验编写而成。本书文字叙述通俗易懂,理论知识简明扼要,既突出技能训练,又强调能力的培养,符合理论实训一体化教学模式的要求。

本书主要内容包括定性分析基本知识、基本概念、常用操作技术,常见阳离子的基本反应、分离和鉴定方法,常见阴离子的基本反应、初步分析和鉴定方法。本课程总教学时数为 120 学时,其中基本理论教学约占 30%学时,实验操作教学约占 50%学时,组织学生讨论、总结交流与考核约占 20%学时。注有 * 的章节作为选学内容,可根据具体情况取舍。

本书可作为工业分析与检测专业的教材,也可作为分析检验工作者的参考用书。

本书由史建军担任主编,梁力丽、胡北川担任副主编。具体编写分工为:史建军编写第 2 章和附录,梁力丽编写第 3 章,胡北川编写第 1 章。全书由史建军负责统稿。

在本书的编写过程中参考了有关书籍和研究成果,并从中引用了部分例题和习题,在此表示感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,书中如有不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2014 年 3 月

目 录

1 绪论	1
1.1 定性分析的任务和分析方法	1
1.2 定性反应的类型与条件	3
1.3 定性分析反应的灵敏性和选择性	6
1.4 定性分析操作技术	10
2 阳离子定性分析	17
2.1 常见阳离子概述	17
* 2.2 常见阳离子与常用试剂的反应	17
2.3 常见阳离子系统分析法	20
2.4 第一组阳离子分析	22
2.5 第二组阳离子分析	29
2.6 第三组阳离子分析	39
2.7 第四组阳离子分析	49
3 阴离子定性分析	58
3.1 常见阴离子概述	58
3.2 分析试液的制备	59
3.3 阴离子的分别鉴定	60
3.4 常见阴离子的分离鉴定	69
附录	77
附录 1 定性分析试剂的配制方法	77
附录 2 定性分析试液的配制方法	84
附录 3 元素相对原子质量表(不包括人工元素)	86
附录 4 市售酸碱试剂的浓度及比重	87



参考答案	88
参考文献	93

1 绪 论

1.1 定性分析的任务和分析方法

“分析化学”是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它按任务可分为定性分析和定量分析，定性分析是分析化学的重要组成部分，是进行定量分析的前提，主要是解决研究对象“有没有”或“是不是”的问题。

1.1.1 定义

鉴定物质由哪些元素或离子组成的分析称为定性分析。定性分析有极高的实用价值，对人类的物质文明作出了重要贡献，广泛地应用于地质普查、矿产勘探、冶金、化学工业、能源、农业、医药、临床化验、环境保护、商品检验、考古分析、法医刑侦鉴定等领域，是人们获得各种物质化学组成和结构信息的必要手段。

1.1.2 定性分析方法的分类

定性分析的方法很多，一般按分析的对象、操作方式、分析手续、取样量和被测组分含量分为以下几种。

(1) 按分析的对象分

定性分析按分析对象分为无机定性分析(确定物质有哪些元素或离子或化合物)和有机定性分析(确定其官能团及分子结构)。

(2) 按操作方式分

定性分析按操作方式分为仪器分析法和化学分析法，化学分析法又分为湿法分析和干法分析。

①湿法分析。它是先将试样制成溶液，再加入适当的试剂，依据溶液中发生的化学反应(如沉淀反应、颜色反应、特征气体反应等)来确定物质组成的分析



方法。

②干法分析。它是取固体试样或固体试样与固体试剂进行反应(如焰色反应、熔珠反应等)来确定物质组成的分析方法。干法分析只需少量的简单仪器和试剂,操作简便,在野外矿物鉴定上被广泛应用,但这种方法不够完善,鉴定元素种类少,一般只能起辅助作用。

(3)按分析手续分

定性分析按分析手续分为分别分析和系统分析。

①分别分析。它是在其他离子共存时,不需要经过过多的分离,利用特效反应直接检出某一种待检离子的方法。

②系统分析。它是根据离子化学性质的差异,按照一定的步骤和顺序,分别加入几种试剂,将溶液中离子分成若干组,然后组内再细分,一直分到彼此不再干扰鉴定,然后进行个别鉴定的分析方法。

(4)按取样量分

定性分析按取样量分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析。微量分析包括点滴试验和显微分析。具体见表 1-1。

表 1-1 按取样量分

分析方法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
痕量分析	<0.1	<0.01

(5)按被测组分含量分

定性分析按试样中被测组分含量可以分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析,见表 1-2。

表 1-2 按被测组分含量分

分析方法	被测组分的含量/%
常量组分分析	>1
微量组分分析	0.01~1
痕量组分分析	<0.01



1.1.3 定性分析的常用术语

①灵敏反应。待测离子量很少，加入试剂后仍能产生显著反应的称为灵敏反应，这种试剂称为灵敏试剂。

②特效反应。在混合离子溶液中加入试剂直接检出待测离子，其他离子不干扰的反应称为特效反应，这种试剂称为特效试剂。

③焰色反应。它是根据试样在无色火焰中灼烧时，所呈现的不同颜色的火焰，来鉴定试样中含有何种元素的方法，几种金属元素焰色见表 1-3。

表 1-3 金属元素焰色

元素	焰色
钾	紫色
钠	黄色
钡	绿色
锶	洋红色
钙	砖红色
铜	绿色

④熔珠反应。它是利用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)或磷酸氢铵钠($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)与某些金属盐类于高温下共同熔融，反应生成熔珠，由熔珠的颜色确定金属盐类成分的方法。

⑤空白试验。它是用蒸馏水代替试液同时进行相同方法的试验。其作用是检查水、试剂、不洁器皿是否含有待鉴定离子，避免过检。

⑥对照试验。它是用已知离子的溶液代替试液同时进行相同方法的试验。其作用是检验试剂是否失效或反应条件是否得当，防止漏检。

1.2 定性反应的类型与条件

1.2.1 定性反应的类型

定性分析中应用的化学反应主要包括以下两大类型。



(1) 分离或掩蔽反应

它是用于分离(沉淀)或掩蔽(沉淀、氧化还原)离子的化学反应。要求反应要迅速、完全并有很好的选择性。

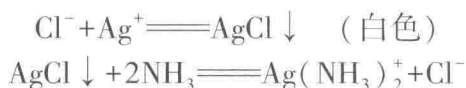
(2) 鉴定反应

它是根据试样和试剂发生化学反应所显示的明显外部特征,判断有何种离子存在的化学反应。要求反应灵敏、迅速,而且具有明显的外部特征,否则就无法鉴定某离子是否存在。

这些外部特征通常有如下表现。

① 沉淀的生成或溶解(特别是有色沉淀的生成)。

例如,在 Cl^- 的试液中,加入 AgNO_3 ,试剂即有白色沉淀生成,在沉淀上加氨水后,沉淀即溶解。



利用上述反应,可鉴定 Cl^- 是否存在。

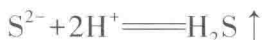
② 溶液颜色的改变。

例如,在有 Fe^{3+} 存在的试液中,加入 NH_4SCN 试剂后溶液即呈血红色,可判断有 Fe^{3+} 存在。



③ 气体的排出。

根据反应中产生的气体的颜色、臭味或产生的气体与一定试剂的反应,以检出某种离子。例如,将稀酸加入到含有 S^{2-} 的试液中,则排出有腐卵臭的 H_2S 气体,可由其臭味,辨别 S^{2-} 的存在。

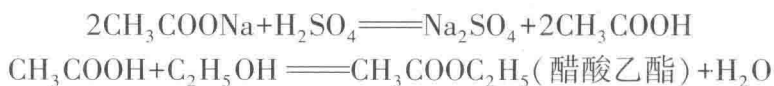


如果产生的 H_2S 气体很少,不能由臭味辨别,则可使气体与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸作用,如果试纸变黑,则说明有 S^{2-} 存在。



④ 特殊气味的产生。

例如, Ac^- (CH_3COO^-) 能与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (浓 H_2SO_4 的存在下) 作用生成醋酸乙酯,借其特殊的香蕉气味,可以检出 Ac^- (CH_3COO^-) 的存在。



而其中用得最多的是沉淀的生成或溶解和溶液颜色的改变两种方法。

1.2.2 定性反应的条件

定性反应要求的条件有很多,但其中主要的是溶液的酸度、反应物的浓度、



溶液的温度、溶剂的影响、催化剂和干扰物质的影响。

1.2.2.1 溶液的酸度

许多分离反应和鉴定反应都要求在一定酸度下进行。在反应中,酸碱的存在可能影响待检离子的存在形式,影响试剂的稳定性,影响反应的速度或方向,也可能使反应产物的存在形式受到影响。

例如,以 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} 时,要求在中性或弱酸性时生成沉淀,酸性过强会生成 HCrO_4^- 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 碱性强会生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀或 PbO_2^- (偏铅酸盐), 因此要加入 HAc-NaAc 缓冲溶液来保持这个酸度。

一般来说,凡溶于酸的沉淀不能从酸性溶液中析出,溶于碱的沉淀也不能从碱性溶液中析出。如果生成物既溶于酸,又溶于碱,则该反应只能在中性溶液中进行。

适宜的酸度条件可以通过加入酸碱来调节,必要时还要用缓冲溶液来维持。

1.2.2.2 反应物的浓度

在溶液中相互反应的离子,只有当其浓度足够大时反应才能发生,从而才能观察到明显的现象。实际鉴定时,往往要求被测离子的浓度比理论值要高若干倍。

以沉淀反应为例,从理论上讲,溶液中生成沉淀的离子浓度,其乘积应大于溶度积,否则沉淀将不会发生。但在实际的鉴定反应中,被测离子的浓度往往还要比理论上计算的浓度高若干倍,反应才能得出肯定的结果。例如,以 HCl 鉴定 Ag^+ 的反应,在 HCl 的浓度足够高时, Ag^+ 的浓度应不低于 10ppm (百万分之一、 $1/10^6$ 、 $\mu\text{g/mL}$), 如果低于该浓度,则沉淀将不会以可以感知的程度产生或根本不产生。

1.2.2.3 溶液的温度

溶液的温度对某些沉淀的溶解度及某些反应进行的速度都有较大的影响。如在 100°C 时, PbCl_2 沉淀在 100g 水中可溶解 3.34g , 是室温下溶解度 (20°C 时, 每 100g 水中可溶解 0.99g) 的 3 倍多。根据这一情况,当以沉淀的形式分离它时,应尽量在低温下进行;相反,将它以热水溶解并同其他氯化物沉淀分离时,又应趁热进行。

又如向 AsO_4^{3-} 的稀 HCl 溶液通 H_2S 时,反应进行得很缓慢,迟迟得不到 As_2S_3 的沉淀。但如果使反应在加热下进行,速度就要快得多。

在一些鉴定反应中,加热是不可缺少的条件。例如, NH_4^+ 的鉴定是加强碱并加热,使 NH_3 排出。不加热时 NH_3 的排出既缓慢,又不完全。

1.2.2.4 溶剂的影响

特殊的溶剂可用于降低溶解度、离解度,增加产物稳定性,萃取分离等。一



般的分析反应都是在水溶液中进行的,但有时却会遇到反应产物在水中的溶解度较大或不够稳定等情况。这时,就需要加入可使其溶解度降低或使其稳定性增加的有机溶剂。例如, CaSO_4 对水的溶解度较大,如果以生成 CaSO_4 沉淀的形式分离或鉴定 Ca^{2+} 时,就需要同时加入乙醇以降低其溶解度。以生成过氧化铬 (CrO_5) 的方法鉴定 Cr^{3+} 时,要在溶液中加入乙醚或戊醇,使 CrO_5 溶解在有机层中,观察有机层的变化(溶液呈蓝色),否则, CrO_5 在水溶液中将与水生成极不稳定的蓝色过铬酸 (H_2CrO_6),往往来不及观察,便迅速分解。

1.2.2.5 催化剂

一些反应只有在催化剂的存在下才能进行,如:



溶液颜色由浅肉红色变紫红色。

1.2.2.6 干扰物质的影响

某一鉴定反应能否成功地鉴定某离子,除上述诸因素外,还应考虑干扰物质是否存在。这主要包括干扰物质与检测试剂有相似反应、破坏试剂与待检离子反应破坏反应产物等。

例如,以 H_2SO_4 鉴定 Pb^{2+} 时,如果仅仅根据白色沉淀而断定有 Pb^{2+} ,则很不可靠,因为 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Hg_2^{2+} 等也生成类似的白色沉淀。以 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 时, F^- 不应存在,因为它与 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} ,溶液中 Fe^{3+} 的浓度大为降低,从而使鉴定反应无效。

以上是反应进行的主要条件。除此之外,进行反应所用的器皿,甚至试剂加入的顺序等,也都是应当加以注意的。

1.3 定性分析反应的灵敏性和选择性

在对同一种离子鉴定时,往往不止一种鉴定方法,如 Fe^{3+} 鉴定的方法可以用 NH_4SCN 、亚铁氰化钾(黄血盐)、普鲁氏蓝。对这些不同的鉴定方法在选用和评判上,通常从灵敏性和选择性两个指标上来考虑。

1.3.1 反应的灵敏性

灵敏性是其中很重要的一项。灵敏度顾名思义就是衡量鉴定方法灵敏性的指标,它是用具体的数字来对反应的灵敏性加以表示,一般常用相互联系的两个量



“最低浓度”和“检出限量”表示。

1.3.1.1 最低浓度

最低浓度是指在一定条件下,使某鉴定方法能得出肯定结果的该离子的浓度极限。通常用 $1:G$ 表示。

G 是指含有 $1g$ 被鉴定离子的溶剂的质量。 G 越大,灵敏度越高。由于溶液很稀,把 G 看作是溶液的质量、溶剂的体积(mL)或溶液的体积(mL)都没有多大关系。

ρ_B 单位是 $\mu g/mL$ 或 mg/L ,表示 $1mL$ 溶液中含被鉴定离子的质量。这与 ppm 、 10^{-6} 、百万分之一等同,常以 ppm 为单位。有如下换算关系:

$$1\mu g = 10^{-6}g$$

$$1ppm = 10^{-6}g/mL$$

ρ_B 越小或 G 越大,表示溶液越稀,反应越灵敏。二者的关系是:

$$\rho_B \cdot G = 10^6$$

$$1g : G(g) \rightarrow 1g : G(mL) \rightarrow 10^6 \mu g : G(mL) = \rho_B$$

反应的灵敏度不是从理论上得来的计算值,而是逐步降低被测离子浓度的方法,由试验得到的。

例如,以 $Na_3Co(NO_2)_6$ (亚硝酸钴钠)为试剂鉴定 K^+ 时,在中性或弱酸性溶液中可以得到黄色沉淀,表示有 K^+ 存在。



为测定这个反应的灵敏度,每次平行地取多个含 K^+ 离子的试液(如 $1mg/mL$),并逐级稀释,每次取 1 滴(约 $0.05mL$)进行鉴定,发现直到 K^+ 浓度稀至 $1:12500$ ($1g K^+$ 溶在 $12500mL$ 水中)以前,都可得到肯定的结果。但是继续稀释下去,则平行进行的试验中,有的得到肯定结果,有的得到否定结果。我们通常把试验总数的半数能得到肯定结果的浓度定为最低的限度。在上例中便是 $1:12500$,再继续稀释下去,则得到肯定结果的机会就少于半数了。这时的鉴定反应已不可靠。因此, $1:12500$ 这个浓度就是该鉴定反应所能达到的浓度极限,称为这个鉴定反应的最低浓度。

换算成:

$$\rho_B = \frac{10^6}{G} = \frac{10^6}{12500} = 80 (\mu g/mL)$$

某鉴定反应能否检出某一离子,除与该离子的浓度有关外,还与该离子的绝对质量有关。最低浓度反映不出某鉴定反应所能检出离子的绝对质量的大小,因为鉴定反应中所取离子的绝对质量不仅由其浓度决定,还与每次所取的体积有关。例如,取某试液 1 滴(约 $0.05mL$)或 1 细滴(约 $0.02mL$),其中所含离子的



绝对质量是不相同的。

1.3.1.2 检出限量

检出限量是指在一定条件下,某方法所能检出某种离子的最小质量,常以 μg 为单位表示,并记为 m 。显然,检出限量越小,反应越灵敏。这种灵敏度称为质量灵敏度。

在上述鉴定 K^+ 的实例中,我们每次取的试液体积为 0.05mL ,其中所含 K^+ 的绝对质量 m 可按下式计算:

$$1 : 12500 = m : 0.05$$

$$m = 1 \times \frac{0.05}{12500} = 4 \times 10^{-6} (\text{g}) = 4 (\mu\text{g})$$

这个 $4\mu\text{g}$ 便是在指定条件下该方法所能鉴定的 K^+ 的最小质量,称为此鉴定反应的检出限量。

一般用于定性分析的鉴定反应,最低浓度 c 不应大于 $1 : 1000$ 或 1000ppm (相当于 1mg/mL),检出限量 m 不应大于 $50\mu\text{g}$ 。

1.3.1.3 两种灵敏度间的换算关系

检出限量与最低浓度是相互联系的两个量,如果已知某鉴定反应的最低浓度为 $1 : G$,又知每次鉴定时所取的体积为 $V(\text{mL})$,则检出限量 $m(\mu\text{g})$ 可以按下式算出:

$$1 : G = m \times 10^{-6} : V$$

$$m = \frac{V \times 10^6}{G} = \rho_B \cdot V \quad (\rho_B \cdot G = 10^6)$$

$$V = \frac{mG}{10^6} = \frac{m}{\rho_B}$$

通常表示某鉴定反应的灵敏度时,要同时指出最低浓度和检出限量。只用一个量来表示鉴定反应的灵敏度是不全面的。因为被测离子尽管存在足够的量,但溶液太稀时,达不到“最低浓度”,观察不到反应产物;另外,试液的浓度虽达到“最低浓度”,如果试液取样量太少,其中的被测离子的含量达不到“检出限量”,同样观察不到反应的外部特征。所以只有同时使用“检出限量”和“最低浓度”两个概念来表示,才能确切地反映出鉴定反应的灵敏程度。

如果这两个数值已经给出,则每次鉴定所取的体积可以按上述公式算出,因而不必另行指明。

【例 1-1】 用 K_2CrO_4 作试剂鉴定 Ag^+ 时,将含 Ag^+ 浓度为 1mg/mL 的溶液稀释 25 倍仍能得出肯定的结果。如果再稀释,则反应不可靠。设鉴定时每次取试