



职业技术·职业资格培训教材

# 化学分析工

**【高级】**

劳动和社会保障部教材办公室  
上海市职业培训指导中心组织编写

 中国劳动社会保障出版社



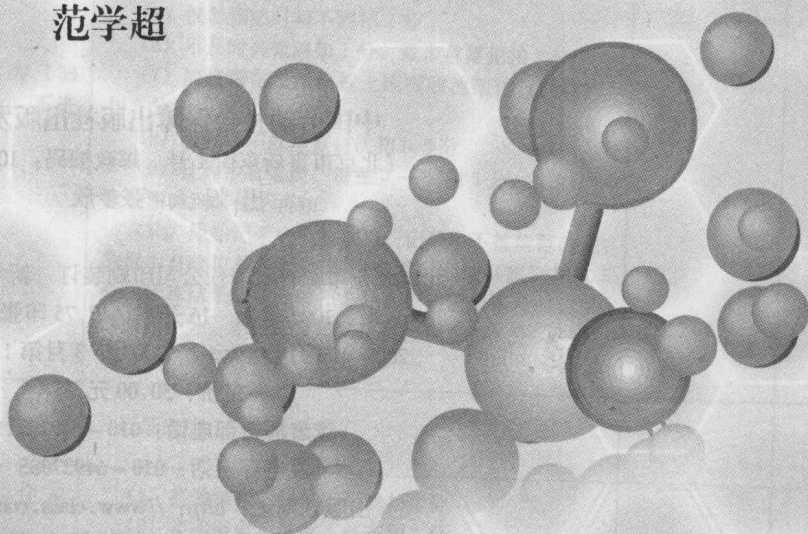
职业技术·职业资格培训教材

# 化学分析工

huaxue  
fenxigong

**【高级】**

主 编 张永清  
编 者 张永清 汪智先 李 敏  
陈兴利 范学超  
主 审 盛晓东



 中国劳动社会保障出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

化学分析工：高级/张永清主编. —北京：中国劳动社会保障出版社，2006  
职业技术·职业资格培训教材  
ISBN 978-7-5045-4752-1

I. 化… II. 张… III. 化学分析-技术培训-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 087644 号

**中国劳动社会保障出版社出版发行**

(北京市惠新东街 1 号 邮政编码：100029)

出 版 人：张梦欣

\*

北京北苑印刷有限责任公司印刷装订 新华书店经销

787 毫米×1092 毫米 16 开本 17.75 印张 382 千字

2007 年 3 月第 1 版 2007 年 3 月第 1 次印刷

定价：30.00 元

读者服务部电话：010-64929211

发行部电话：010-64927085

出版社网址：<http://www.class.com.cn>

版权专有 侵权必究

举报电话：010-64911344

## 内 容 简 介

本教材由劳动和社会保障部教材办公室、上海市职业培训指导中心依据上海 1+X 职业技能鉴定考核细目——化学分析工（国家职业资格三级）组织编写。本教材从强化培养操作技能，掌握一门实用技术的角度出发，较好地体现了本职业当前最新的实用知识与操作技术，对于提高从业人员基本素质，掌握高级化学分析工的核心知识与技能有很好的帮助和指导作用。

本教材在编写中根据本职业的工作特点，从掌握实用操作技能，以能力培养为根本出发点，采用模块化的编写方式。全书内容分为七个单元，主要包括：定性分析、有机分析、非水滴定法、光谱分析、色谱分析、电化学分析法、相关知识等。每一单元着重介绍相关专业理论知识与专业操作技能，使理论与实践得到有机的结合。

为了便于读者掌握本教材的重点内容，每一单元后附有单元测试题及答案，全书最后附有知识考核模拟试卷和技能考核模拟试卷，供巩固、检验学习效果时参考使用。

本教材可作为化学分析工（国家职业资格三级）职业技能培训与鉴定考核教材，也可供中高等职业院校相关专业师生，以及相关从业人员参加岗位培训、就业培训使用。

# 前 言

职业资格证书制度的推行,对广大劳动者系统地学习相关职业的知识和技能,提高就业能力、工作能力和职业转换能力有着重要的作用和意义,也为企业合理用工以及劳动者自主择业提供了依据。

随着我国科技进步、产业结构调整以及市场经济的不断发展,特别是加入世界贸易组织以后,各种新兴职业不断涌现,传统职业的知识和技术也愈来愈多地融进当代新知识、新技术、新工艺的内容。为适应新形势的发展,优化劳动力素质,上海市劳动和社会保障局在提升职业标准、完善技能鉴定方面做了积极的探索和尝试,推出了1+X的鉴定考核细目和题库。1+X中的1代表国家职业标准和鉴定题库,X是为适应上海市经济发展的需要,对职业标准和题库进行的提升,包括增加了职业标准未覆盖的职业,也包括对传统职业的知识 and 技能要求的提高。

上海市职业标准的提升和1+X的鉴定模式,得到了国家劳动和社会保障部领导的肯定。为配合上海市开展的1+X鉴定考核与培训的需要,劳动和社会保障部教材办公室、上海市职业培训指导中心联合组织有关方面的专家、技术人员共同编写了职业技术·职业资格培训系列教材。

职业技术·职业资格培训教材严格按照1+X鉴定考核细目进行编写,教材内容充分反映了当前从事职业活动所需要的最新核心知识与技能,较好地体现了科学性、先进性与超前性。聘请编写1+X鉴定考核细目的专家,以及相关行业的专家参与教材的编审工作,保证了教材与鉴定考核细目和题库的紧密衔接。

职业技术·职业资格培训教材突出了适应职业技能培训的特色,按等级、分模块单元的编写模式,使学员通过学习与培训,不仅能够有助于通过鉴定考核,而且能够有针对性地系统学习,真正掌握本职业的实用技术与操作技能,从而实现我会做什么,而不只是我懂什么。每个模块单元所附单元测试题和答

案用于检验学习效果，教材后附本级别的知识考核模拟试卷和技能考核模拟试卷，使受培训者巩固提高所学知识与技能。

本教材结合上海市对职业标准的提升而开发，适用于上海市职业培训和职业资格鉴定考核，同时，也可为全国其他省市开展新职业、新技术职业培训和鉴定考核提供借鉴或参考。

新教材的编写是一项探索性工作，由于时间紧迫，不足之处在所难免，欢迎各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

劳动和社会保障部教材办公室  
上海市职业培训指导中心

# 目 录

## ● 第1单元 定性分析

|                     |    |
|---------------------|----|
| 第一节 定性分析概述 .....    | 3  |
| 第二节 阳离子分析 .....     | 7  |
| 第三节 阴离子分析 .....     | 26 |
| 第四节 定性分析的一般步骤 ..... | 30 |
| 第五节 操作技能训练 .....    | 33 |
| 单元测试题 .....         | 35 |
| 单元测试题答案 .....       | 37 |

## ● 第2单元 有机分析

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第一节 概述 .....              | 41  |
| 第二节 有机物的鉴定 .....          | 44  |
| 第三节 有机元素定量分析 .....        | 60  |
| 第四节 有机物官能团定量分析 .....      | 71  |
| 第五节 操作技能训练——苯酚纯度的测定 ..... | 103 |
| 单元测试题 .....               | 106 |
| 单元测试题答案 .....             | 108 |

## ● 第3单元 非水滴定法

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一节 非水溶液酸碱滴定 .....   | 113 |
| 第二节 非水溶液氧化还原滴定 ..... | 118 |
| 第三节 操作技能训练 .....     | 122 |
| 单元测试题 .....          | 122 |



|               |     |
|---------------|-----|
| 单元测试题答案 ..... | 123 |
|---------------|-----|

#### ● 第4单元 光谱分析

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一节 紫外—可见分光光度法 ..... | 127 |
| 第二节 红外分光光度法 .....    | 135 |
| 第三节 发射光谱分析法 .....    | 143 |
| 第四节 操作技能训练 .....     | 163 |
| 单元测试题 .....          | 165 |
| 单元测试题答案 .....        | 168 |

#### ● 第5单元 色谱分析

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第一节 气相色谱法 .....  | 171 |
| 第二节 液相色谱法 .....  | 180 |
| 第三节 操作技能训练 ..... | 194 |
| 单元测试题 .....      | 196 |
| 单元测试题答案 .....    | 199 |

#### ● 第6单元 电化学分析法

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第一节 电位滴定法 .....    | 203 |
| 第二节 库仑分析法 .....    | 205 |
| 第三节 其他电化学分析法 ..... | 218 |
| 第四节 操作技能训练 .....   | 225 |
| 单元测试题 .....        | 227 |

|               |     |
|---------------|-----|
| 单元测试题答案 ..... | 228 |
|---------------|-----|

## ● 第7单元 相关知识

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第一节 检验报告 .....        | 233 |
| 第二节 实验结束工作 .....      | 242 |
| 第三节 分析实验室规章制度 .....   | 245 |
| 第四节 分析实验室“三废”处理 ..... | 247 |
| 单元测试题 .....           | 251 |
| 单元测试题答案 .....         | 253 |
| 知识考核模拟试卷（一） .....     | 254 |
| 知识考核模拟试卷（二） .....     | 260 |
| 知识考核模拟试卷（一）答案 .....   | 266 |
| 知识考核模拟试卷（二）答案 .....   | 267 |
| 技能考核模拟试卷（一） .....     | 268 |
| 技能考核模拟试卷（二） .....     | 271 |

# 1

## 第 1 单元

---

### 定 性 分 析

|     |           |     |
|-----|-----------|-----|
| 第一节 | 定性分析概述    | /3  |
| 第二节 | 阳离子分析     | /7  |
| 第三节 | 阴离子分析     | /26 |
| 第四节 | 定性分析的一般步骤 | /30 |
| 第五节 | 操作技能训练    | /33 |



## 第一节 定性分析概述

### 一、定性分析的任务和方法

分析化学以任务来分类,可分成定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质的组分。对于无机定性分析,这些组分通常表示为元素或离子。对一个未知样品在进行定量分析之前,先要了解该样品的组成,才能选择和制定定量分析的方法,也就是应先进行定性分析。

本节定性分析讨论的内容是半微量定性分析。所用的试样量,固体试样为几十毫克,液体试样约 1 mL 左右。

定性分析的方法可分为:仪器分析法和化学分析法。本节讨论化学分析法,是以物质的化学反应为基础的分析方法,而化学分析法又可分为干法分析法和湿法分析法。在定性分析中最常用的是湿法分析法。

干法分析:一般是利用固体试样与固体试剂在高温下发生化学反应来进行鉴定的。例如,熔珠试验,就是一种干法分析。

湿法分析:使试剂和试样在水溶液中进行反应。无机物在水溶液中发生的反应主要是离子之间的反应,所以湿法分析检出的通常是离子。

### 二、定性分析的反应及进行的条件

#### 1. 定性分析应用的化学反应

定性分析应用的化学反应包括两大类:

一类是用来分离和掩蔽离子的反应。这类反应用来排除离子鉴定时的干扰离子,要求反应速度快,反应进行得完全,并且操作起来要方便。

另一类是鉴定离子的反应,当然这类的反应也有上述要求,但更主要的是这类反应一定要有外部特征,即要有使人们能感觉到的现象产生,不然就无法判断某种离子是否存在。

一般所说的外部特征有下列 3 种:

第一,有沉淀的生成或溶解。如在未知样的溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  能生成白色絮状沉淀,再加入硝酸,沉淀不溶解,但该沉淀溶于氨水,就可判断未知样溶液中存在  $\text{Cl}^-$ 。

第二,有溶液颜色的变化。如在未知溶液中加入硫氰酸铵溶液后,溶液变成血红色,则可判断未知溶液中含有  $\text{Fe}^{3+}$ 。

第三,有气体的逸出。如反应有气体逸出,则可依据逸出气体的颜色、气味或气体与某种试剂的反应来判别试样溶液中含有何种离子。

#### 2. 定性分析反应的主要条件

定性分析反应要求的具体条件很多,其中主要的是以下几点:



(1) **反应物的浓度。**任何鉴定反应都要求被鉴定的离子有一定的浓度。如用  $\text{Cl}^-$  来鉴定  $\text{Ag}^+$ , 如  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ , 而  $\text{AgCl}$  的  $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$ , 据溶度积规则计算,  $\text{Ag}^+$  浓度大于  $1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , 就有沉淀生成, 但  $\text{Ag}^+$  浓度稍大于  $1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  时, 产生的少量沉淀实际上人的视觉是看不到的, 只有  $\text{AgCl}$  沉淀的量达到一定程度才能看出来。据实验结果, 溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度至少要达到  $10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 才能用  $\text{Cl}^-$  来鉴别  $\text{Ag}^+$ 。

(2) **溶液的酸度。**许多定性分析的反应都要求在一定酸度下进行的。如  $\text{H}_2\text{S}$  系统分析中, 阳离子第二组与第三组离子的分离, 是通过控制溶液的酸度实现的。再如, 用  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  鉴定  $\text{K}^+$  时, 只有在中性或弱酸性时才会生成黄色沉淀, 在酸性或碱性条件下沉淀都会溶解, 使鉴定得到错误的结论。

(3) **溶液的温度。**温度对反应有两个方面影响, 其一是影响沉淀的溶解度。如从第一组沉淀中分离出  $\text{PbCl}_2$ , 是利用  $\text{PbCl}_2$  沉淀易溶于热水, 难溶于冷水的性质分离的; 其二是影响反应速度, 温度升高能使反应速度加快。如将  $\text{Cr}^{3+}$  用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化成  $\text{CrO}_4^{2-}$  要在加热条件下进行。

(4) **溶剂的影响。**在水溶液中加入乙醇能使极性物质的溶解度减小, 沉淀更完全。另外有些物质, 如鉴定  $\text{Cr}$  时产生蓝色的  $\text{CrO}_5$ , 在水溶液中  $\text{CrO}_5$  不稳定, 而在乙醚或丙酮中较稳定, 所以常采用在水溶液上面加一层丙酮或乙醚, 使  $\text{CrO}_5$  溶于其中便于观察。

(5) **干扰物质的影响。**一种试剂一般都能与多种离子反应, 而产生干扰。所以在离子鉴定过程中一定要排除干扰, 才能得到正确的结果。

事实上, 要获得正确的分析结果, 首先应排除干扰, 并创造适合于反应产物生成的条件。

### 三、反应的灵敏性和选择性

#### 1. 反应的灵敏性

灵敏性是指鉴别反应得到肯定结论需要的样品量。所需的样品量越少, 反应就越灵敏。所以反应的灵敏性是评价一个鉴定反应方法优劣的标准之一。

灵敏度是指为了便于比较不同鉴定反应的灵敏性, 采用数值的方法来表示灵敏性, 称为灵敏度。灵敏度用最低浓度及检出限量来表示。

(1) **最低浓度。**在一定条件下, 使某鉴定反应还能得出肯定结果的该离子的最小浓度, 称最低浓度。如前所述最低浓度并非根据  $K_{\text{sp}}$  及溶度积规则计算而得的理论值, 而是通过实验, 将被检离子的溶液不断稀释而获得的。

最低浓度用  $1:G$  或者  $1/G$  表示,  $1$  表示  $1 \text{ g}$  被鉴定的离子的质量,  $G$  表示溶液中水的质量。如用  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  鉴定  $\text{K}^+$  的灵敏度为  $1:12\,500$ , 即水溶液中  $\text{K}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为  $1:12\,500$ 。

因在测量低浓度时, 溶液中离子的浓度很稀。稀溶液的密度近似等于水的密度, 近似等于  $1 \text{ g/mL}$ , 且稀溶液的溶液质量也近似等于溶剂的质量。如上例中溶剂是  $12\,500 \text{ g}$ , 则

溶液近似等于 12 501 g, 所以 1 : G 也可看成是溶液中溶质和溶液的质量比。

(2) 检出限量。最低浓度并不能表示所需试样的绝对质量, 如上例最低浓度为 1 : 12 500, 但根据 1 : 12 500 并不能知道鉴定  $K^+$  时能获得肯定结论需  $K^+$  多少克; 要知道鉴定  $K^+$  时所需  $K^+$  的质量, 则还需知道鉴定  $K^+$  所消耗的试样溶液的质量或体积。

检出限量以  $m$  表示: 在一定条件下, 某鉴定反应所能检出的离子的最小质量。检出限量常用  $\mu g$  表示, 最低浓度  $1/G$  (g/g), 如所需试液体积为  $V$  (mL), 设  $V$  (mL)  $\approx V$  (g), 则:

$$m(\mu g) = 1/G \times V \times 10^6 \mu g$$

半微量定性分析每次检定所需试样的体积约为 0.05 mL, 所以用  $Na_3Co(NO_2)_6$  检出  $K^+$  的检出限量为:  $m = 1/G \times V \times 10^6 = 0.05 \times 1/12\ 500 \times 10^6 = 4 \mu g$

例 1:  $Pb^{2+}$  的鉴定, 如用  $Cl^-$  鉴定反应生成  $PbCl_2$  白色沉淀, 最低浓度  $1/G = 1/2\ 000$  相当于  $5 \times 10^{-2} \%$ , 每次鉴定用 0.05 mL。

检出限量  $m = 1/G \times V \times 10^6 = 1/2\ 000 \times 0.05 \times 10^6 = 25 \mu g$

$$x = 1/G \times 10^6 = 5 \times 10^{-2} \%$$

$Pb^{2+}$  用  $K_2CrO_4$  鉴定, 反应生成  $PbCrO_4$  黄色沉淀, 最低浓度为  $1/G = 1/200\ 000$ , 每次用一滴试液 0.05 mL。

$$m = 1/G \times V \times 10^6 = 1/200\ 000 \times 0.05 \times 10^6 = 0.25 \mu g$$

而  $x = 1/G \times 10^6 = 5 \times 10^{-6}$ 。

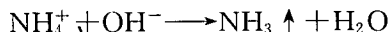
显然用  $K_2CrO_4$  鉴定  $Pb^{2+}$  的灵敏度比用  $Cl^-$  高得多。

## 2. 反应的选择性

一种试剂常能与几种离子反应, 能与试剂反应的离子种类的多少称为反应的选择性, 能反应的离子的种类越少, 选择性越高。

(1) 特效反应与特效试剂。能在其他离子共存时, 不受干扰地鉴定出某一离子, 具备这一条件的鉴定反应, 称为该离子的特效反应, 而特效反应所用的试剂, 称为该离子的特效试剂。

例: 气室法鉴定  $NH_4^+$ , 在盛有水的烧杯上放一片表面皿, 表面皿中放几滴试液及  $NaOH$  溶液, 在上面再盖一片表面皿, 表面皿内贴上一条湿润的红色石蕊试纸组成一个气室。加热并煮沸烧杯中的水, 水蒸气加热气室, 气室中的反应如下:



逸出的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 该反应在阳离子鉴定中只有  $NH_4^+$  有此现象, 故可说  $NaOH$  是鉴定  $NH_4^+$  的特效试剂, 而  $NaOH$  和  $NH_4^+$  的反应是鉴定  $NH_4^+$  的特效反应。

(2) 选择反应与选择试剂。但是特效反应很少, 上述鉴定  $NH_4^+$  的反应也只在一般阳离子中是特效的, 大多数试剂都是能同若干个离子发生反应, 这类试剂称为选择性试剂, 相应的反应称为选择反应, 能与试剂发生反应的离子越少, 试剂的选择性越高, 对于选择



性高的试剂，比较容易为它创造一定的反应条件，使其在特定的条件下只能与一种离子发生反应成为特效试剂和特效反应。

### (3) 创造特效条件的主要方法

1) 控制溶液的酸度。这是最常用的方法之一，如  $\text{BaCl}_2$  能和许多酸根离子产生白色沉淀，但在酸性溶液中只能和  $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成白色  $\text{BaSO}_4$  沉淀。

2) 掩蔽干扰离子。常用的方法有使干扰离子生成配位化合物，或利用氧化剂或还原剂改变干扰离子的价态。如用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  鉴定  $\text{Co}^{2+}$  时， $\text{Fe}^{3+}$  有严重的干扰，可加入  $\text{NaF}$  使  $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{FeF}_6^{3-}$  或用还原剂使  $\text{Fe}^{3+}$  转变成  $\text{Fe}^{2+}$  排除干扰。

3) 附加补充试验。如可用  $\text{Sn}$  锡箔鉴定  $\text{Sb}^{3+}$ ，将  $\text{SbCl}_3$  溶液滴在锡箔上， $\text{Sb}^{3+}$  会被  $\text{Sn}$  还原成  $\text{Sb}$  在锡箔上留下黑色斑点。但  $\text{As}^{3+}$  也有此反应，为判别黑斑是  $\text{Sb}$  还  $\text{As}$ ，可做附加补充试验，将黑斑上溶液洗干净，在黑斑上滴加新配制的  $\text{NaBrO}$ ， $\text{As}$  会溶解黑斑消失， $\text{Sb}$  不溶，黑斑不消失。

4) 分离干扰离子。将干扰离子从试样溶液中除去，最常用的方法是沉淀法及气化法。使干扰离子生成沉淀或生成挥发性的气体物质，从溶液中除去。

## 四、空白试验和对照试验

### 1. 错误检出与空白试验

错误检出即试样中不存在的离子而鉴定反应给出存在的结果，产生错误的原因一般有两类：

(1) 鉴定反应的灵敏度太高。如钠的焰色反应，手指触碰一下进行焰色反应的铂丝，就能使火焰带有黄色。

(2) 鉴定过程中引入了被检离子。由于配制溶液的蒸馏水，试剂、试验所用的器皿引入了被鉴定的离子。

这样，不论试样中是否存在被鉴定离子，鉴定反应都会给出该离子存在的结果，为避免这类错误，可以利用空白试验进行确定。空白试验的操作过程是：取一份配制试样用的蒸馏水代替试样，其余的操作与鉴定反应相同。如空白试验也给出被检离子存在的结果，那么在试样中该离子存在的结果是可疑的；如给出不存在的结果，那么鉴定反应给出存在的结果是可信的。

### 2. 漏检与对照试验

(1) 漏检。漏检是指试样中存在的离子，而鉴定反应不能明确给出该离子在试样中存在的结果。产生这种结果的原因可能是试剂变质，为避免发生这类错误，可进行对照试验。

(2) 对照试验。就是用一份已知存在被鉴定离子的溶液，代替试样溶液，其余操作都与鉴定反应相同。如对照试验给出被检离子存在的结论，那么试样中被检离子不存在的结果是可信的，反之鉴定反应的结果是不可信的。

所以空白试验和对照试验对正确判断分析结果有重要意义。

## 五、分别分析和系统分析

### 1. 分别分析法

分别分析法就是在试样中其他离子共存的条件下,可鉴定试样中任一离子的鉴定方法称为分别分析法。分别分析法要求有足够多的特效反应,或有较简便的创造特效条件的方法使选择性试剂具有特效性。

分别分析法是一种理想的分析方法,特别是在目标明确只要检定试样中某几个离子的分析中显得特别优越。但特效试剂数量很少,因此在进行离子分别鉴定时,常需附加一些增加特效性的条件,这使分别分析的优越性受到一定的削弱,但在要求鉴定试样中某几个离子是否存在的情况下,分别分析还是比系统分析更为快速、简便。

### 2. 系统分析法

按一定步骤,将试样中的离子分成若干组,然后在组内再进行细分,直至共存离子不相互干扰,然后对欲检离子在不同的组内进行鉴定,称为系统分析法。这种系统分析方法需对各种元素离子的性质有较多地了解,也涉及较多的无机化学的基础知识。

## 第二节 阳离子分析

常见阳离子有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等 25 个,在阳离子系统分析中一般用试剂将其分为 5 个组,再对各组中的离子进行分离和鉴定,用来将离子分组的试剂称为组试剂。

组试剂的要求:分组清楚,生成的沉淀容易分离和洗涤,各组的离子数目不要过多、过量的组试剂不干扰以后的分离和鉴定。但这样的组试剂很难找到,所以有各种各样的分组方案和分组系统,但其中最常见的是硫化氢系统分析法和两酸两碱系统分析法。

### 一、硫化氢系统分析

#### 1. 硫化氢系统分析分组方案及与离子外壳结构的关系

硫化氢系统分组方案的依据是各组离子的硫化物的溶解度有明显的不同,及离子的其他性质,把常见的离子分成 5 个组。

(1) 阳离子硫化氢系统分析分组方案见表 1—1。

(2) 阳离子鉴定硫化氢系统分组与离子外壳结构的关系。阳离子的分组是利用阳离子各种化合物的溶解度,而溶解度的大小与离子的外壳结构有关,外壳为 8 电子结构的阳离子化合物溶解度较大所以属于Ⅳ、Ⅴ组,而具有 9~17 电子结构的离子溶解度较小,这类离子的化合物属于Ⅲ组,而具有 18 和 18+2 电子结构的离子的化合物溶解度最小,它们属于Ⅰ、Ⅱ组。阳离子分组与离子外壳结构的关系见表 1—2。



表 1—1 阳离子硫化氢系统分组方案

| 分组的依据 | 硫化物不溶于水                                                              |                                                                              |                                                                                                                                    | 硫化物溶于稀酸                                                                                                                                                      | 硫化物溶于水                                                                                 |                                                                                       |
|-------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|       | 硫化物不溶于稀酸                                                             |                                                                              |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                              | 碳酸盐不溶于水                                                                                | 碳酸盐溶于水                                                                                |
|       | 氯化物不溶于水                                                              | 氯化物溶于水                                                                       |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                              |                                                                                        |                                                                                       |
|       |                                                                      | 硫化物不溶于<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                  | 硫化物溶于<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                                                                         |                                                                                                                                                              |                                                                                        |                                                                                       |
| 组内的离子 | Ag <sup>+</sup><br>Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup><br>Pb <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup><br>Bi <sup>3+</sup><br>Cu <sup>2+</sup><br>Cd <sup>2+</sup> | Hg <sup>2+</sup><br>As <sup>3+</sup> 、As <sup>5+</sup><br>Sb <sup>3+</sup> 、Sb <sup>5+</sup><br>Sn <sup>2+</sup> 、Sn <sup>4+</sup> | Al <sup>3+</sup><br>Cr <sup>3+</sup><br>Mn <sup>2+</sup><br>Co <sup>2+</sup><br>Ni <sup>2+</sup><br>Zn <sup>2+</sup><br>Fe <sup>3+</sup><br>Fe <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup><br>Sr <sup>2+</sup><br>Ba <sup>2+</sup>                               | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>Na <sup>+</sup><br>K <sup>+</sup><br>Mg <sup>2+</sup> |
| 组的名称  | I 组                                                                  | II A                                                                         | II B                                                                                                                               | III 组                                                                                                                                                        | IV 组                                                                                   | V 组                                                                                   |
|       |                                                                      | II 组                                                                         |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                              |                                                                                        |                                                                                       |
|       | 银组<br>盐酸组                                                            | 铜锡组<br>硫化氢组                                                                  |                                                                                                                                    | 铁组<br>硫化铵组                                                                                                                                                   | 钙组<br>碳酸铵组                                                                             | 钠组<br>可溶组                                                                             |
| 组试剂   | HCl                                                                  | 0.3 mol/L HCl—H <sub>2</sub> S                                               |                                                                                                                                    | NH <sub>3</sub> —NH <sub>4</sub> Cl<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                                                                     | NH <sub>3</sub> —NH <sub>4</sub> Cl<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | /                                                                                     |

表 1—2 阳离子分组与离子外壳结构的关系

| 离子外壳                    | 离子的分组                                                                                                          |                                                                       |                                                                                          |  |  |       |                  |                  |  |  |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|-------|------------------|------------------|--|--|
| 具有 8 电子<br>外壳的离子        | $\text{NH}_4^+$ $\text{K}^+$ $\text{Na}^+$ $\text{Ba}^{2+}$ $\text{Sr}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+}$ |                                                                       |                                                                                          |  |  |       |                  | $\text{Al}^{3+}$ |  |  |
|                         | IV V 组                                                                                                         |                                                                       |                                                                                          |  |  |       |                  | III 组            |  |  |
| 具有 9~17 电子<br>外壳的离子     | $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+}$ $\text{Co}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$          |                                                                       |                                                                                          |  |  |       | $\text{Cu}^{2+}$ |                  |  |  |
|                         | III 组                                                                                                          |                                                                       |                                                                                          |  |  |       | II 组             |                  |  |  |
| 具有 18 及 18+2<br>电子外壳的离子 | $\text{As}^+$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Hg}_2^{2+}$                                                              | $\text{Hg}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ | $\text{Bi}^{3+}$ $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ |  |  |       | $\text{Zn}^{2+}$ |                  |  |  |
|                         | I 组                                                                                                            |                                                                       | II 组                                                                                     |  |  | III 组 |                  |                  |  |  |

其中有 3 种离子例外： $\text{Al}^{3+}$  为 8 电子结构，但属于 III 组； $\text{Cu}^{2+}$  为 17 电子结构，它属于第 II 组；Zn 为 18 电子结构，属于 III 组。

(3) 阳离子硫化氢系统分析分组，如图 1—1 所示。

## 2. 第一组阳离子

(1) 本组离子的主要性质。本组有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  3 种离子，称为银组，又因用盐酸作组试剂，所以又称盐酸组，并且本组离子是首先从试样溶液中分离出来，故称为第一组。