

高等医药院校教科书

供医疗、卫生、儿科、口腔专业用

分 析 化 学

彭	振	炯	主 編
馮	子	章	
張	景	浦	編 写
黃	家	琛	

人 民 卫 生 出 版 社

前 言

根据卫生部的指示,编者对彭振炯等编写的高等医药院校用分析化学试用教材(1957年版)进行了全面的修订。这次修订工作主要是根据卫生部 1963 年审订的分析化学教学大纲和 1961 年冬颁发的“关于修订高等医药院校本科教材的意见”而进行的。全书分为定性分析和定量分析两编,供医疗、卫生、口腔及儿科专业一年级使用。

我国医学教育事业,在党的正确领导下,有了蓬勃发展,教学质量不断提高,1957 年编的分析化学教材内容已不能适用当前实际需要,因此,在这次修订中,对原教材的内容作了幅度较大的修订;实际上,本书几乎是全部重新编写的。

编者认为,定性分析是分析化学的一个组成部分,它对学生巩固和加深无机化学中已学过的基本理论知识,培养他们的科学思维能力等方面,都有其重要的意义。因此,在定性分析与定量分析内容的安排上,强调结合专业,过份地削弱定性分析内容,是不恰当的;强调它的系统性,过多地安排了定性分析内容,脱离了高等医学教育实际需要,也是片面的。

为保证完成教学大纲的要求,在内容方面,定性分析的检出反应,尽可能地采用特效反应;有关分离反应则安排在各组离子的分析特性和检出反应中;各组离子的系统分析则尽可能地采用分别分析。考虑到定量分析在医学教育中的实际应用,我们适当地增加了络合量法和比色分析法。为了使学生初步树立量的正确概念,对于误差来源、减免方法以及数据处理等都给予了系统的说明并在有关各章中分别加以讨论。

分析化学是研究物质组成的测定方法和有关原理的科学,它是理论与实验紧密联系的一门课程。因此,本教材不仅包括讲授内容,同时也叙述了实验手续。至于已在无机化学中讲授过而又与分析化学有关的基本理论和基础知识,限于篇幅,只能适当地加以联系和运用,借以巩固和加深,不再另列专章,以免重复。

分析化学是一门以实验为主要内容的课程。实验课的主要目的除验证理论、加深理解并进一步培养学生科学思维能力外,更重要地是通过实验,使学生能正确地掌握基本技术操作,培养学生独立工作能力。为了使学生在给定时间内掌握基本技术,保证实验效果,本教材在基本技术操作方面,重新编写了较详细的说明,也充实了插图内容,对于操作技术力求正规;在定量实验项目的选择方面,考虑到这门课程在医学教育中的特殊性,尽量选用与医药卫生有关的实验内容如漂白粉、双氧水、生理食盐水的测定等。此外,也考虑到学生的实际操作水平,在分析步骤、分析条件等方面也作了适当的安排。其目的是使学生在实验时有充分时间仔细观察与独立思考,得出正确结果,防止贪多赶时间的偏向。

由于我们的水平有限、经验不足,本教材中可免有许多缺点和错误,我们深切盼望读者能提出批评和指正。

编 者

1963 年 12 月 20 日

目 录

绪言1

分析化学的任务和分类1

分析化学的重要性1

分析化学的发展简史2

上编 定性分析4

第一章 概论4

§1. 定性分析的方法4

§2. 分析反应的进行方法——干法和湿法5

§3. 反应进行的条件 反应的灵敏度6

§4. 反应的特效性 特效反应与分离反应7

§5. 分别分析与系统分析8

§6. 阳离子的分组9

§7. 半微量定性分析仪器和操作方法9

§8. 点滴反应与显微结晶反应13

第二章 阳离子第一组15

§9. 本组离子的分析特性15

§10. 本组离子的检出反应15

§11. 第一组阳离子混合物的系统分析19

第三章 阳离子第二组21

§12. 本组离子的分析特性21

§13. 组试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的作用21

§14. 本组离子的检出反应22

§15. 第二、一组阳离子混合物的系统分析23

第四章 阳离子第三组25

§16. 本组离子的分析特性25

§17. 组试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的作用25

§18. 本组离子的检出反应26

§19. 第三组~第一组阳离子混合物的系统分析31

第五章 阳离子第四组34

§20. 本组离子的分析特性34

§21. 组试剂 H_2S 的作用35

§22. 本组离子的检出反应36

§23. 第四组~第一组阳离子混合物的系统分析39

第六章 阳离子第五组43

§24. 本组离子的分析特性43

§25. 本组离子的硫化物与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 试剂的作用44

§26. 本组离子的检出反应45

§27. 第五组~第一组阳离子混合物的系统分析47

第七章 阴离子50

§28. 阴离子的分析特性50

§29. 阴离子的分组51

§30. 个别重要阴离子的检出51

第八章 简单化合物的分析59

§31. 溶液中盐的分析59

§32. 固体盐的分析61

下编 定量分析63

第九章 概论63

§33. 定量分析的方法和分类63

§34. 定量分析的准确度与精密度64

§35. 分析天平67

§36. 砝码的校正72

第十章 重量分析75

§37. 试样的准备75

§38. 试样的称取与溶解75

§39. 沉淀的条件及沉淀剂的选择76

§40. 沉淀的过滤与洗涤78

§41. 沉淀的干燥与灼烧79

§42. 重量分析结果的计算81

§43. 重量分析法的应用81

氯化钡中结晶水含量的测定82

氯化钡中钡的含量测定83

第十一章 容量分析86

§44. 容量分析的方法86

§45. 容量分析的操作程序87

§46. 容量分析的一般计算方法88

§47. 容量仪器的使用90

§48. 容量仪器的校正	93
第十二章 中和法	97
§49. 酸碱指示剂	97
§50. 中和曲线与指示剂的选择	100
§51. 酸碱标准溶液的配制及其浓度的比较	107
§52. 酸碱标准溶液浓度的标定	109
§53. 中和法的应用	111
市售硼砂的测定	111
食醋中总酸度的测定	112
碳酸钙含量的测定	113
第十三章 沉淀法	114
莫尔法	114
§54. 莫尔法的一般原理	114
§55. 莫尔法标准溶液的配制及其浓度的标定	115
弗尔哈德法	116
§56. 弗尔哈德法的一般原理	116
§57. 弗尔哈德法标准溶液的配制及其浓度的标定	117
§58. 银量法的应用	118
溴化钠的测定	119
生理食盐水中氯化钠含量的测定	119
第十四章 络合量法	121
§59. 氨羧络合剂及其特性	121
§60. 金属指示剂	123
§61. 氨羧络合滴定的选择性	125
§62. EDTA 标准溶液的配制及其浓度的标定	127
§63. 氨羧络合滴定法的应用	128
水中总硬度的测定	128
钙镁混合物的测定	128
第十五章 氧化还原法	130
高锰酸钾法	131
§64. 高锰酸钾法的一般原理	131
§65. 高锰酸钾标准溶液的配制及其	

浓度的标定	131
§66. 高锰酸钾法的应用	133
过氧化氢的测定	133
硫酸亚铁铵(Mohr 盐)中亚铁的测定	133
碘量法	134
§67. 碘量法的一般原理	134
§68. 硫代硫酸钠和碘标准溶液的配制及其浓度的比较	135
§69. 硫代硫酸钠及碘标准溶液浓度的标定	137
§70. 碘量法的应用	138
漂白粉中“有效氯”的测定	138
三氧化二砷及其盐的测定	139
第十六章 比色分析	141
§71. 比色分析的理论基础 朗伯 — 比尔定律	141
§72. 比色分析的测定方法	143
§73. 比色分析的误差	147
§74. 比色分析法的应用示例	148
氨的比色测定	148
铁的比色测定	149
磷的比色测定	150
附录	154
一、若干元素的原子量(1960年)	154
二、试剂	154
三、试液	158
四、酸和碱的电离度(在18°C时)	160
五、弱电解质的电离常数	161
六、难溶物质在室温下的溶解度和溶度积	162
七、络离子的不稳定常数	163
八、当量	163
九、在15°C时强酸的比重	165
十、在15°C时醋酸的比重	167
十一、在15°C时氢氧化铵的比重	168
十二、对数表	169

緒 言

分析化学的任务和分类

分析化学是研究物质化学组成的测定方法和有关原理的科学。如果研究的目的是仅确定某一物质是由哪些元素或离子组成的,就要用定性分析的方法来解决这一问题;如果不仅要知道物质的定性组成,而且还要进一步测定这些元素或离子的相对含量,就要借助于定量分析的方法。

定性分析的任务是鉴定或检出存在于试样组成中的元素(或离子);定量分析的任务是测定试样中组成成分的相对含量。

在进行定量分析以前,必须先知道试样中含有哪些元素或离子,然后才能选择适当方法来测定它们的相对含量。因此,定性分析通常是在定量分析之前进行。这样,才能较正确地进行被测物质组成的定量测定。例如,在分析食盐时,必须先由定性分析方法鉴定它们的组成成分是氯与钠;再用定量分析方法测定它们的相对含量是 60.68% 的氯与 39.32% 的钠,这样才完成了分析化学的任务。

分析化学的重要性

物质成分的鉴定及其数量关系的研究,是了解自然现象的基础。因此,分析化学,特别是定量分析,在科学研究和实际应用上都有重大的意义。它不仅能推进化学本身的发展,对于同化学有关的其它科学如矿物学、地质学、生理学、微生物学、公共卫生学、药理学以及农林技术科学等,都起着重要的作用。任何自然科学的研究,只要涉及到化学现象,就不得不运用分析化学的方法。

在发展国民经济的作用上,分析化学也有着实际的重大意义。各种天然资源的检查,工业原料、半成品、成品的鉴定,土壤、肥料、农产品以及矿物的分析,如果没有分析化学的指导,那是无法进行的。

在医药卫生保健事业方面,分析化学也是很重要的。在整个医学科学领域中,如生物化学、生理学、药理学、法医学和公共卫生学等,都和分析化学有着密切的关系。例如,正常健康的与各种病态的人体器官中的物质代谢过程,各种病症的血液、尿、胃液等的成分变化,都是用以分析化学为基础的各种检验方法来测定的。这种临床化学检验,不但对于诊断有极大的帮助;而且在治疗过程中,也常依靠这些分析来确定治疗的方法。分析化学应用在药物学上,有药物的分析和鉴定;在法医学上的裁判化学,则有毒物的分析;在生物化学方面有关各种食物的成分测定和血、尿分析,都必须应用分析化学的方法;在公共卫生学上所涉及的饮水和污水分析问题,工厂及矿山的金属毒物或气体毒物的测定问题,也常须借助于分析化学来解决。从这里可以看出,分析化学在医药卫生保健事业中的重要作用。

在学校教育中,分析化学也很重要。通过分析化学的学习,不仅可使学生把无机化学上所学得的基本理论与分析化学具体实践密切联系起来,而且可以培养学生逻辑思维能

力和精密地进行科学实验的技能。因此,在讲授分析化学的过程中,必须引导学生理论联系实际进行独立思考,并加强其基本操作技术的正规训练,为今后学习专业和进行科学研究奠定良好的基础。

分析化学的发展简史

分析化学中的个别定性反应,在上古时期就已被利用为某些物质的鉴定方法。例如,我国和古代埃及即利用某些反应来检验金银制品。当时,分析化学只是为了解决一些实际问题,利用从实践中得到的经验来从事分析工作的。那时的分析化学只能说是一种技艺,不能说是一种系统的科学。

随着生产力的发展,科学也发展起来。人们对于物质的认识,从简单到复杂,从实践到理论,也就逐步深入了。分析化学不仅从经验中积累了丰富的资料,达到了能够系统化的地步;同时,由于物理化学的发展,分析化学的理论基础也开始形成了。

英国科学家波义耳(R. Boyle, 1627~1691)首先将人们在分析化学上所积累的反应和方法加以系统整理,并且提出了许多新的反应,如用指示剂检验酸、碱等。

1748年,俄国科学家罗蒙洛索夫(M. B. Ломоносов, 1711~1765)使用天平进行化学变化的研究,发现了物质质量不灭定律,建立了定量分析的基础。法国科学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743~1794)应用了罗蒙洛索夫正确的概念和定量研究方法,推翻了燃素学说,建立了现代化学的新的体系。在这基础上,经过多年的研究,又确定了化学上的又一基本定律——定比定律。这些基本定律的建立,对于确定化学元素是复杂物质中不能再用化学方法所分解的组成部分的概念,起了诱导的作用。从此为研究物质组成及其变化的分析化学,才奠定了科学基础。

十九世纪,由于冶金工业的发展推动了分析化学的迅速发展,1801年俄国化学家谢维尔金(B. M. Северкин, 1765~1826)发表了一本有关金属和矿物系统分析方法的书籍,这是世界上第一本分析化学书籍;洛维茨(T. E. Ловец, 1873~1922)创立了显微结晶分析法;法国科学家盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac, 1778~1850)创立了气体和溶液的容量分析法。同时,由于原子学说引入化学中来,有了尽可能准确地测定元素原子量的要求,推动了定量分析的继续发展。瑞典科学家贝齐利乌斯(J. J. Berzelius, 1779~1848)在这方面作了不少的工作。

1869年,门捷列夫(Д. И. Менделеев, 1834~1907)元素周期系的出现,促进了分析化学的发展。现在,我们所熟悉的作为阳离子分析分组基础的盐类溶解度,正和其它性质一样,是和各元素在周期系中的位置有密切联系的。

二十世纪,由于现代科学技术的高度发展,在化学分析方法上,提出了各种特殊试剂来提高反应的灵敏度,从而适应各种少量、微量或痕迹量分析的要求。俄国科学家伊林斯基(M. A. Ильинский, 1856~1941)和丘加也夫(П. А. Чугаев, 1873~1922),首先使用了有机试剂来分析无机物质。在点滴分析方面,苏联的塔纳拿也夫(H. A. Тананаев)和奥国的费格尔(F. Feigl)也作了不少的工作。

为了使分析方法能应用于工业生产过程中,因而提出了快速分析的要求。在这方面,物理分析和物理化学分析在分析化学领域中特别得到长足的发展。例如,许多精密光学、电子学仪器的大量设计制造和仪器分析的广泛应用;有机试剂在理论与制备方面的迅速

发展,许多复杂矿物原料、特殊材料和超纯物质中超微量元素测定法的研究成功;放射性同位素在分析分离过程中的广泛应用等。目前在化学分析方面,容量分析已逐渐代替了重量分析,而容量分析中的络合量法特别是氨羧络合滴定的发展,更为迅速。在物理分析法方面,光谱分析的应用最为普遍,是最全面和最迅速的定性分析方法;同样,用光谱分析进行定量分析也很快速。在物理化学分析方面,光度分析法得到了特别广泛的应用。例如,钢铁炉前分析、地质冶金、医药卫生等各种分析工作,都大量地应用光度分析法来测定微量组分。

分析化学目前发展的趋势是向着更灵敏更迅速以及含量稀少的物质的分析目标前进着。因此,分析化学在这种具体要求下,研究着超微物质分析及微量分析、稀有元素分析、特快和自动化分析,为适应工农业生产和科学事业的要求而创立更新更有效的分析方法。

我国是世界上文化发达最早的国家之一。远在炼金术时代,就流传了许多有关分析的试验。例如,汉代学者魏伯阳著的《参同契》一书,是有关炼金术问题最早的著作;《金石薄九五数诀》一书(相传是七世纪中期唐人所作),开始就提出鉴别物质真伪的方法。在金银成分鉴定方面,我国很早就采用试金石条纹法,这种比色方法,操作简便,结果准确,流传已久,究系何时开始,尚无文献可考。

根据出土文物的记载,我国在战国时代,就能制造和使用天平,但是否用于定量分析,现在还没有得到证明。

比较系统的化学分析,是在鸦片战争以后才介绍到我国来的。在十九世纪六十年代,江南制造局和同文馆翻译了不少化学书籍,其中徐寿(1818~1884)所译的《化学考质》,就是定性分析;《化学求数》就是定量分析。1882年,同文馆出版的《化学鉴原》一书,其内容主要是讲分析方法。解放前的几十年中,中国化学家在分析化学方面无论是分析技术的改进,分析系统的改善,新的鉴定方法的创造,都取得了一定的成绩。但由于在旧中国时期,中国人民长期受着封建社会以及近百余年来半封建半殖民地社会的残酷统治,生产落后、自然科学得不到反动统治阶级应有的重视和发展,因而这些成就只能说是点滴的。

解放以来,在伟大的中国共产党领导下,在优越的社会主义制度下,我国的分析化学也和其它科学一样,出现了飞跃发展的局面。十余年来,我国建立了许多科学研究机构,数以万计的分析工作者,正在工厂、农村、学校以及其它科学技术研究部门中迅速地成长着。化学试剂和精密仪器如高级分析天平、分光光度计、极谱仪等在国内都已生产而且已为各种实验室普遍采用。十余年来,我国分析化学工作者的研究成果,无论是质量或数量,都远远地超过了解放前几十年的研究成绩。随着国民经济的高速度发展,新的、现代的分析方法不断地应用到实际工作中来,如分光光度法已经应用于纯金属、超纯金属及稀有元素痕量杂质的测定,色层分析法应用于石油、页岩油等气体的分析等。在特快分析方法上,我国分析化学工作者所贡献的成绩更为巨大。这些事实,处处都标志着我国社会主义建设成果和分析化学的辉煌成就。

在党的正确领导下,在社会主义建设总路线的光辉照耀下,我国的分析化学科学将随着社会主义建设而得到更快的发展和更广泛地应用。

上編 定性分析

第一章 概 論

§ 1. 定性分析的方法

前已述及,定性分析的任务是鉴定试样中所含的元素或离子。为了完成这一任务,在不同条件和不同要求下采用了各种不同的方法。

一、化学分析、物理和物理化学分析 根据分析时所利用的物质的性质不同,定性分析的方法可分为化学分析、物理分析和物理化学分析。

1. 化学分析法: 利用试剂与被测物质所含元素或离子之间的化学反应,以及反应生成物的特性来判断被测物质组成的方法称为化学分析法。这时所发生的化学变化称为分析反应,用作检验被测物质的药剂称为试剂;被测物质则称为试料或试样,如果它是溶液则称为试液。

化学分析法的操作过程比较繁琐,不能满足生产部门生产过程中的快速分析要求;同时,对于试样中含量极微的(痕迹量)杂质的测定,往往不够灵敏。为了满足生产上快速而又灵敏的分析要求,在化学分析法的基础上,推动了物理分析法和物理化学分析法的发展。

2. 物理分析和物理化学分析法: 物理分析法是利用被测物质的组成成分和某些物理性质的相互关系来进行的分析方法,如光谱分析、发光分析等。物理化学分析是根据试样经化学处理后某些物理特征的改变来进行的分析方法,如色层分析、极谱分析等。进行物理分析或物理化学分析时大都需用较精密的仪器,因此亦称为仪器分析。

物理分析和物理化学分析的发展很快,灵敏而又迅速是其特点。但在实际应用上,化学分析法仍然占据主导地位,而且这种分析方法也正在迅速改进和发展中。它不仅设备简单,结果准确,也是制订和校正各种物理分析和物理化学分析法的基础。

二、常量、微量、半微量分析 根据被测物质的重量和试液的体积的不同,定性分析的方法又分为常量分析、微量分析和半微量分析。

1. 常量分析: 常量分析是最老的经典分析方法,适用于分析大量的物质;分析时常需用 0.1 到 1 克的固体试样或 1 到 100 毫升的试液。分析反应是在普通玻璃仪器中进行,用普通的漏斗和滤纸来分离沉淀和溶液。

2. 微量分析: 在应用微量分析法进行分析时,试样的重量介于 1 毫克到 10 毫克之间,试液的体积从 0.01 毫升到 0.1 毫升;分析时常需用高度灵敏的试剂和特殊构造的仪器;各种操作技术也和常量分析法不同,通常是用显微结晶法和点滴分析法来进行反应和观察反应的结果(见§ 8)。

3. 半微量分析: 半微量分析是介于微量分析和常量分析之间的一种方法。在使用这种方法进行分析时,试样的用量为 10 到 100 毫克,试液的体积为 0.1 到 3 毫升。

半微量分析是有许多显著优点的: 它和常量分析一样,也是以系统分析步骤为基础,

保留了常量分析的优点；在分析方法上又采用了微量分析的显微结晶法和点滴分析法。用这种方法进行分析时，用药节省、反应灵敏、结果准确。由于它具备了常量分析和微量分析的优点，因而得到了广泛的应用。

除上述分析方法外，近来还发展了超微量分析方法。这种方法所用试样少于1毫克，试液体积少于0.001毫升，可测出元素的最低量为0.1微克（1微克 = 10^{-6} 克，微克符号为 γ 或 μg ）。

§ 2. 分析反应的进行方法——干法和湿法

定性分析的化学反应可以用干法和湿法进行。

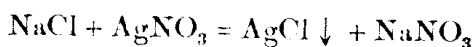
一、干法反应 用固体试样与适当的固体试剂在高温时（ $500\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ）所发生的反应称为干法反应。这种分析有时称为高温化学分析。例如，焰色反应就是一种干法反应。这是由于某些金属（如碱金属、碱土金属等）的挥发性盐能使无色火焰呈现特殊的颜色。例如，钠盐的火焰呈亮黄色，钾盐呈淡紫色等；从火焰的颜色就可以判断某些金属的存在。其它如熔珠试验、吹管分析等也都是干法反应。

干法反应在检查矿物时广泛使用，有时也很灵敏，但在定性分析所采用的方法中，仅具有预备试验的作用。

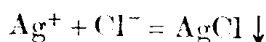
二、湿法反应 在溶液中进行的定性分析反应称为湿法反应，因此，试样必须预先制成溶液。通常是用水作溶剂，如果试样不溶于水或仅有部分溶解于水，则用其它适当溶剂如盐酸、硝酸等处理。

在无机定性分析中，大多数情况是和酸、碱、盐的水溶液发生关系。这些物质都是电解质，在水溶液中能或多或少地电离成为离子。因此，湿法反应常是在电离的离子间发生，是离子间的反应。所以，使用湿法反应时，我们直接检出的不是元素，而是它们所生成的离子。

例如，在氯化钠的水溶液中加入硝酸银溶液时，则析出白色凝乳状的氯化银沉淀，初步证明有氯离子的存在。



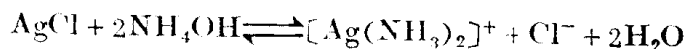
由于无机化合物在水溶液中的反应是离子间的反应，因此，湿法反应通常不用分子方程式而用离子方程式来表示。上述反应实际上就是 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的反应。

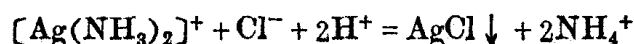


这一反应说明所有可溶性氯化物和可溶性银盐在水溶液中相互作用的本质。只要有上述反应发生，就可以初步确定试液中可能有 Cl^- 离子存在。

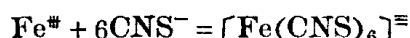
必须注意，并不是所有离子反应都可应用于定性分析，而是要选择那些能使被测离子产生某些明显的化学变化而容易为我们感官所能察觉出的反应。这样的反应是：

1. 沉淀的生成或溶解：例如，在上述生成 AgCl 的反应中加入 NH_4OH ，则 AgCl 即被溶解而成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子，再加 HNO_3 使其酸化，则白色凝乳状沉淀又复生成，这时，就可确证溶液中有 Cl^- 离子存在。

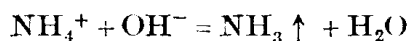




2. 溶液颜色的改变: 例如, 在含有 Fe^{2+} 离子的溶液里加入 KCN 溶液时, 则由于 $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ 的生成, 溶液显血红色, 证明 Fe^{2+} 离子的存在。



3. 气体的排出: 例如, 在铵盐的溶液里加入 NaOH 时, 则有 NH_3 气产生。根据 NH_3 的特臭和能使湿红色石蕊试纸变蓝的反应, 就可以判断溶液中含有 NH_4^+ 离子。



§ 3. 反应进行的条件 反应的灵敏度

在进行分析反应时所必须遵守的条件是由反应生成物的性质来决定的。只有在适合于反应发生的某些固定条件下, 才能得到正确而又可靠的结果。所以在进行某一反应前, 必须考虑是否所有条件都能促进反应的进行和有无干扰反应的因素。

就一般反应来说, 可以从两方面来讨论影响反应进行的因素: 一方面是因为当时情况不适合于反应生成物的性质的固定条件, 因而得不到反应的正常结果; 另一方面是其它离子的存在, 可能与被测离子同样地和试剂发生类似的反应, 因而混淆了反应的结果; 或者是它们与试剂或被测离子发生反应, 因而掩蔽了被测离子与试剂的反应。无论哪一种因素, 都会使分析反应得不到正确的结果。

后一种情况将在下节中讨论, 这里只研究影响反应生成物性质的有关问题。

根据反应生成物的性质, 反应的进行取决于下列几种主要条件:

一、溶液的酸碱性 一般地说, 从酸性溶液中不可能析出可溶于酸的沉淀; 同样, 从碱性溶液中也不可能析出可溶于碱的沉淀。如果反应生成物既可溶于酸, 又可溶于碱, 则只能在中性介质中进行。因此, 在必要时, 应调节溶液的酸碱性来创造有利于反应进行的条件。

二、溶液的温度 固体的溶解度一般是随着温度的升高而显著地增加, 因此, 在热水中易溶的沉淀不能在加热时进行反应, 否则将增加反应生成物的溶解度。相反地, 有些反应却需要在较高的温度下才能进行。

三、溶液中被测离子的浓度 就沉淀的生成来说, 溶液中反应离子浓度的相乘积必须超过反应生成物的溶度积, 才能生成沉淀, 因此, 溶液中被测离子应有足够的浓度。如果溶液中被测离子的浓度很低也能发生显著的反应, 则这种反应称为灵敏反应, 所用的试剂称为灵敏试剂。

应用于分析的反应要有足够的灵敏度。分析愈灵敏, 被测物质所需的量就愈少。分析反应的灵敏度可用检出限量和限界稀度^①来表示。

检出限量就是在某一分析反应中所需被测离子的最小量, 通常用微克表示。例如, 在一定条件下, 用 KCN 试剂可以检出 0.25 μ 的 Fe^{2+} 离子, 而用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂则可以

① 检出限量(m)和限界稀度(C)两个数量间的关系如下式:

$$m = \frac{V \times 10^6}{C}$$

其中V为进行反应时溶液的体积(以毫升表示)。

检出 $0.05 \gamma \text{Fe}^{3+}$ 离子；即用 KCNS 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 检出 Fe^{3+} 的检出限量分别是 0.25γ 和 0.05γ 。显然，检出限量愈小，反应愈灵敏。

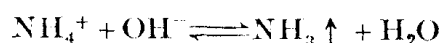
但是，检出限量没有考虑到溶液中溶剂的量，因而不能充分表示反应的灵敏度。例如，以 1 毫克的被测离子溶于 1 毫升或 10 毫升溶剂中，所得的结果显然是不相同的。因此，要表示某一反应的灵敏度，不能不考虑到离子的浓度，所以反应的灵敏度同时也用限界稀度来表示。

限界稀度(或称最低检出浓度)是指某一反应在一定条件下被测离子还能发生肯定反应的最低浓度，通常是用 1 克重量的被测离子与溶剂的克数或毫升数的比来表示的。例如，用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 检出 Fe^{3+} 离子的反应时，它的限界稀度为 $1:1,000,000$ ，即在 10^6 毫升溶液中必须含有不少于 1 克的 Fe^{3+} 离子才能观察到检出反应。稀度再大(或浓度再低)时，就不能用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 从溶液中检出 Fe^{3+} 离子。

§ 4. 反应的特效性 特效反应与分离反应

在定性分析中，除了反应的灵敏度以外，反应的选择性和特效性 also 具有重要的意义。

在进行反应的条件下，虽有其它离子的存在，也能直接用来检出某种离子的反应称为特效反应；所用的试剂称为特效试剂。例如，在含铵盐的溶液中，加入苛性碱并微热时即有氨逸出。



从氨所具有的特臭和其它特性，如使湿红色石蕊试纸变蓝等，就可以确定 NH_4^+ 离子的存在。溶液中其它离子的存在对于这一反应毫无干扰，所以它是检出 NH_4^+ 离子的特效反应，苛性碱就是检出 NH_4^+ 离子的特效试剂。

由于目前特效反应还为数不多，在进行分析时常常不得不采用能与数种离子产生相类似反应的试剂，这种仅与少数离子产生类似结果的反应，称为选择反应。利用选择反应进行分析时，常常发生干扰现象，影响被测离子的检出。为了使分析得到正确的结果，在许多情况下可以利用掩蔽剂进行掩蔽，借以降低干扰离子的浓度，使不致妨碍被测离子的检出。所谓掩蔽剂，一般是指能与干扰离子结合成稳定络合物的试剂。例如，用银试剂(二甲胺基·苯亚甲基·罗丹明色素)检出 Ag^+ 离子时， Hg^{2+} 、 Cu^+ 等离子都能与银试剂生成有色沉淀，混淆了 Ag^+ 离子与试剂生成的紫红色沉淀。如果在加入银试剂前，加入 KCN 作掩蔽剂，则由于生成的 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ 等离子比 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 络离子更为稳定，使溶液中的 Hg^{2+} 、 Cu^+ 等离子的浓度降低到不能与银试剂起反应，这样，就不会干扰 Ag^+ 离子的检出。

由此可见，利用掩蔽剂可以增加试剂的选择性和提高反应的特效性，使许多非特效试剂也可以应用于检出反应。但是，掩蔽剂的应用范围还很有限，因此，在分析时就要考虑到如何除去干扰离子的问题。

在一般情况下，常常利用被测离子和干扰离子的同类化合物溶解度的差异来除去干扰离子。例如， Ba^{2+} 与 Ca^{2+} 离子都能与草酸铵作用生成性质极相类似的沉淀— CaC_2O_4 和 BaC_2O_4 ，因此不能在 Ba^{2+} 离子存在下用草酸铵检出 Ca^{2+} 离子。通常是在检出 Ca^{2+} 离子前，利用 BaCrO_4 和 CaCrO_4 的溶解度的不同(BaCrO_4 的溶解度为 1.55×10^{-5} 克分子/升；

CaCrO_4 的溶解度为 1.4×10^{-1} 克分子/升), 使 BaCrO_4 沉淀析出, 然后从溶液中用草酸铵检出 Ca^{2+} 离子。这种能使离子彼此分离的反应称为分离反应。除利用沉淀反应进行分离外, 有时也可利用对应各化合物挥发性的不同或其它方法以除去干扰离子。例如, 在 K^{+} 和 NH_4^{+} 离子混合溶液中, NH_4^{+} 离子的存在经常干扰 K^{+} 离子的检出, 这时可利用灼烧的方法以除去铵盐。

§ 5. 分别分析与系统分析

应用特效试剂直接从离子混合试液中检出某种离子的方法, 称为分别分析。这种方法的特点是在进行分析时, 可以不必考虑试液中其它离子的存在, 也无须研究各个离子析出的顺序, 就能够从试液中直接检出某种离子, 这是一种最理想的分析方法。

前已指出, 这种特效反应还不太多, 因此, 在分析成分复杂的物质时, 为了避免妨碍物质的干扰, 就不得不按照一定的顺序来进行分离和检出。这样的分析方法称为系统分析。

在进行系统分析时, 被测溶液中不只是含有某一种离子, 而是含有很多的离子; 根据这些离子的性质, 可以将它们分成几个组。例如, HCl 能使 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 等阳离子生成白色沉淀, 而其它金属的氯化物都能溶于水, 不会产生沉淀。这样, HCl 就可以使 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 离子与其它离子分开。

在分离 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 离子后, 再通入 H_2S 气体于所余的酸性溶液中, 则一切不溶于酸的硫化物如 CuS 、 HgS 、 SnS 等又沉淀出来。用过滤或离心沉降的方法分离析出的沉淀, 并从滤液中继续分离下一组的离子。

象这样在一定条件下能够一次沉淀出整组离子的试剂 (如在 HCl 存在下的 H_2S) 称为组试剂。

由于使用了适当的组试剂, 便可将复杂的分析任务大大简化, 既可以减少由于互相干扰而发生的错误, 也可以简化分析手续, 从而也就节省了时间和药品。因此, 系统分析在目前来讲, 还是有它一定的优点的。

如果在分组之后, 仍不能应用任何灵敏反应来检出某离子时, 就应该再继续进行分离; 在分离之后, 再进行辨识离子的试验称为检出或鉴定。有时所采用的检出反应不十分灵敏, 因而对所得结果发生怀疑, 这时就要进一步进行确证试验。

例如, 在含有 Ba^{2+} 离子的溶液中加入稀 H_2SO_4 时, 则生成 BaSO_4 白色沉淀, 但 Pb^{2+} 离子也能与 H_2SO_4 作用, 生成类似的硫酸铅沉淀。为了判断生成物是否 BaSO_4 , 就必须利用 PbSO_4 可溶于 NaOH 或热 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液, 而 BaSO_4 却不能溶解的性质进行确证试验。

必须注意, 在分析过程中, 要达到分析完全正确, 沉淀必须完全, 分离必须彻底, 然后检出才能可靠。

在检出和确证时, 常常采用比较灵敏的反应。但反应越灵敏, 它的结果越可能不是由于试液中含有某种离子, 而是由于可能存在于试剂或器皿中极少量 (痕迹量) 的这种离子所造成的结果。为了保证结果正确, 应预先作一空白试验 (即在相同条件下只用试剂与最纯净的蒸馏水所作的实验)。

有时所用试法并不十分灵敏, 常须再作对照试验, 即取已知离子的溶液, 加入与被测

离子相同试剂所作的试验,以资比较。

应当指出,系统分析主要是应用于阳离子的分析,至于阴离子的分析,现在还没有一个完善的系统分析步骤,基本上是采用分别分析的方法。

§ 6. 阳离子的分组

上节指出,在系统分析步骤中,并不是将离子从混合液中一一检出,而是利用组试剂,使有相同反应的一些阳离子整组分出,然后经过分离手续,个别鉴定。分组的原则是根据某些离子与组试剂所形成的化合物的溶解度的不同,而将这组离子与其它各组离子分离。

经典的阳离子分离程序,是在一百多年以前就已提出而且得到广泛应用的 H_2S 分析系统。这种分析系统主要是根据金属硫化物溶解度的差异来分组的。有些金属硫化物可溶于水;有些难溶于水,但可溶于稀酸;有些甚至在稀酸中也难溶解。因此,适当地调节溶液中氢离子的浓度,就可以将它们依次地沉淀出来。此外,这些硫化物都具有颜色,根据它们的颜色可以初步判断试液中某些金属离子的存在。

在 H_2S 分析系统中,医药上常见的 21 种阳离子是根据它们的氯化物、碳酸盐、氢氧化物和硫化物的溶解度不同,而将它们分为五组(表 1-1)。

表 1-1 阳离子的分组

硫化物可溶于水		硫化物不溶于水			
碳酸盐可溶于水	碳酸盐不溶于水	硫化物③ 可溶于稀酸	硫化物不溶于稀酸		
			硫化物不溶于 $(NH_4)_2S_x$	硫化物可溶于 $(NH_4)_2S_x$	
第一组	第二组	第三组	第四组		第五组
K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^+	Ba^{**}, Ca^{**}	$Al^{**}, Cr^{**}, Fe^{**}, Fe^{**}, Mn^{**}, Zn^{**}$	第一亚组氯化物 不溶于水 Ag^+, Hg_2^{**}, Pb^{**} ③ 亚组试剂 HCl	第二亚组氯化物 可溶于水 $Hg^{**}, Pb^{**}, Bi^{**}, Cu^{**}$	砷、锑、锡元素 的离子
无组试剂	组试剂 $(NH_4)_2CO_3$	组试剂 $(NH_4)_2S$	组试剂 在 HCl 存在下的 H_2S		

① Al^{3+} 与 Cr^{3+} 离子在硫化铵组试剂作用下生成氢氧化物沉淀,这些氢氧化物不溶于水但仍溶于稀酸,因此与本组其它离子的硫化物同置于第三组。

② $PbCl_2$ 的溶解度较大,在第四组第一亚组不能完全沉淀,留在溶液中的 Pb^{2+} 离子与第二亚组其它离子沉淀为硫化物,因此铅的完全分离应在第二亚组。

§ 7. 半微量定性分析仪器和操作方法

一、仪器

1. 试管: 通常使用 3 毫升和 5 毫升的锥形试管。它的优点在于离心沉降时(见后操作方法)容易将沉淀与溶液分离。因此,这种试管也称为离心试管,简称离心管(图 1-1)。这种试管的尖端狭窄,沉淀聚集较厚,因而容易辨认沉淀的生成,也容易观察沉淀的颜色。

除离心管外,也可用同样容量的普通型式试管,但在大多数情形下离心管比较合用。

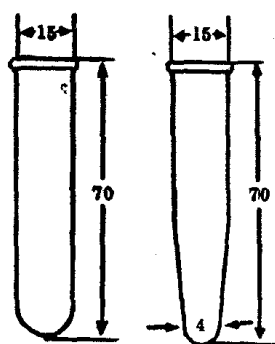


图 1-1 圆形试管与锥形试管。

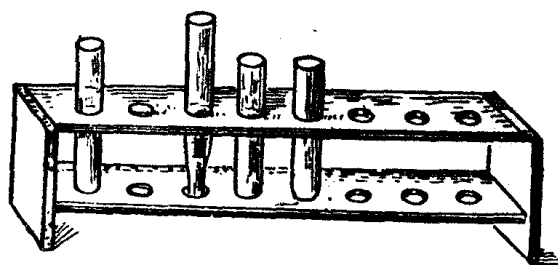


图 1-2 试管架。

试管应放在特制的试管架上(图 1-2)。

2. 微烧杯：当溶液体积较大需要蒸发浓缩时，可使用容积约为 5-10 毫升的带唇微烧杯。在多数情形下，可以用微坩埚代替。

3. 表玻璃(表面皿)：某些反应可以在表玻璃上进行(图 1-3)；表玻璃便于用来检验试样与试剂作用而生成的气体。在两块表玻璃扣在一起所组成的“气室”(图 1-3)中，进行气体与某种试剂呈现一定颜色的反应，是特别简便的。

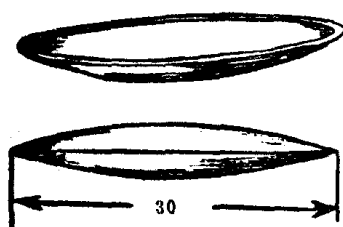


图 1-3 上图：表玻璃；
下图：气室。

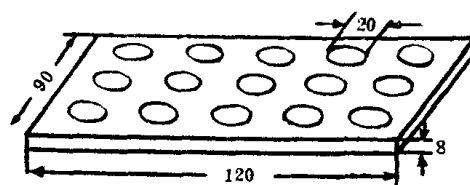


图 1-4 点滴板。

4. 点滴板(瓷板)：在点滴板(图 1-4)的凹槽中进行试验，便于观察由于反应所引起的溶液颜色变化或有色沉淀的发生。因为在白色的背景上，反应产物的颜色特别明显；同时，可以在点滴板上连续做几个反应，洗涤也比较容易。

如果沉淀为白色，可在黑色点滴板上进行。

5. 滴管：在半微量分析工作中，分离溶液与沉淀、洗涤沉淀和滴加试剂时，常使用滴管(图 1-5)。滴管尖端应该细而长，上部附有橡皮帽，便于插入离心试管底部吸取溶液。

实验开始时应该准备足够数量的滴管，一般滴管应当做成每毫升等于 25 滴左右。

在分离少量溶液以及滴加少量试剂时，则使用毛细滴管。毛细滴管的大小为每毫升约 50 滴左右。实验前亦应准备数支毛细滴管。

6. 玻棒：为了搅拌溶液必须有几根直径为 3 毫米、长度为 80~100 毫米的玻棒。玻棒的一端是拉长的，并熔烧成为小球形。

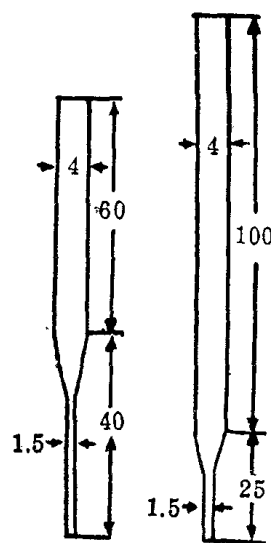


图 1-5 滴管与毛细滴管。

7. 坩埚：为了加热、蒸发和除去铵盐等，常利用坩埚来进行操作，它的优点是能耐较高的温度，不易烧破。在半微量定性分析中常用 5~10 毫升的微坩埚。

二、操作方法

1. 沉淀：通常是在离心管中进行反应。沉淀的方法是先离心管中加入指定滴数的试液(必要时在水浴中加热)，然后逐滴滴加所需量的试剂。由于试剂与试液在锥形试管内不易混合均匀，必须用玻棒搅拌；最好是每加一滴试剂即搅拌一次，使沉淀的结晶成长较慢而得到较大的结晶，容易与溶液分离。

如果反应析出的沉淀可能生成胶体状态，通常是在加入试剂后，在水浴中加热数分钟或加入适当的凝结剂使其凝结。

当用沉淀法进行分离时，必须试验沉淀是否完全。试验的方法是将反应中析出的沉淀离心沉降(见下)，在上层清液中再加一滴沉淀剂；如果溶液仍旧透明，即表示沉淀已经完全，否则需重复上述试验，再加沉淀剂，直至沉淀完全为止。

沉淀有时在点滴板或载玻片上进行。

用硫化氢沉淀：半微量分析中所用的 H_2S 发生装置是小型的发生器，其构造原理与启普发生器完全相同(图 1-6)。图 1-6 是一个带有两个球形扩大部分的 U 形管，在右边弯管狭窄部分放一小块铜网，网上放有几小块 FeS ，当 HCl 从左边注入与 FeS 接触时，即发生 H_2S 气体。如不用 H_2S 时，可关闭活栓，由于发生的 H_2S 气体的压力逐渐增加，使与 FeS 作用的 HCl 进入装置的左边弯管中，反应即行停止。需用时开启活栓，压力减低， HCl 又与 FeS 接触，反应即可再度发生。

上述发生 H_2S 气体的方法，亦可用启普气体发生器代替。

使用 H_2S 气体时，可在离心试管中插入一支带有毛细管尖端的玻管作为导管，用橡皮管连接导管与 H_2S 发生器，缓缓通入气体(一般是以通过试液的气泡能够计数为标准)约 1~2 分钟，离心沉降，在上层清液中，再通入气体，试验沉淀是否完全。在将导管引入溶液前，应先打开活栓，以防止导管为硫化物沉淀所阻塞。

通 H_2S 气体的导管，应绝对清洁，导管使用前先用 HNO_3 洗涤，再用蒸馏水冲洗。

应当注意， H_2S 是有毒气体，使用时必须在通风橱中进行。

2. 离心沉降：在半微量分析中，常借离心沉降法来分离沉淀与溶液。这是利用离心力将沉淀的微粒迅速下沉到试管底部，使溶液完全澄清的方法。

使用离心机时，将装有混合物的离心管置离心机的一个套管中，在其对面的另一套管中放同样的离心管，内装体积相等的水，使离心机两端平衡。否则旋转时发生振动，致损坏离心机。

离心机有手摇(图 1-7)和电动(图 1-8)两种，使用时要注意上述平衡原则，而且开动时要缓慢而匀调，速度不可太快，并不得急速开始和骤然停止。使用电动离心机时，更需要慎重；除应注意上述原则外，离心管放好后必须将上面盖子盖好才可通电，通电后移动调速开关，至多保持中等速度，约过半分钟，再断绝电流；待其自行停止后，打开离心机盖，取出离心管。

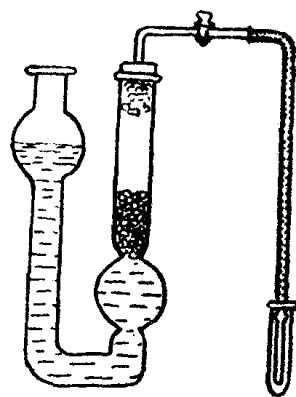


图 1-6 制备 H_2S 的装置。

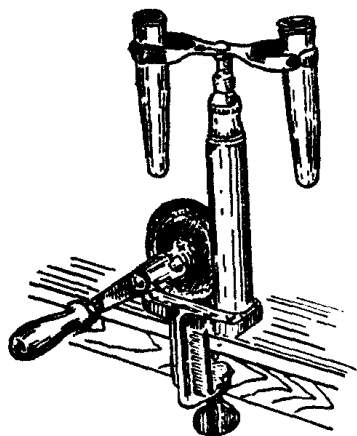


图 1-7 手摇离心机。

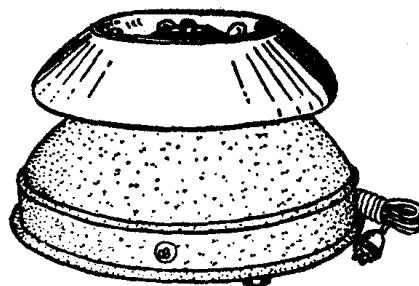


图 1-8 电动离心机。

离心沉降,通常要继续 1~2 分钟。

3. 溶液的转移: 如使离心沉降后的溶液与沉淀分离,可用毛细滴管将溶液转移到另一容器。操作方法是先用手捏紧毛细滴管上的橡皮帽,然后将滴管的尖端恰浸入溶液中液面之下,逐渐放松橡皮帽,同时将离心管慢慢倾斜,此时滴管应靠在试管口,如图 1~9 所示。

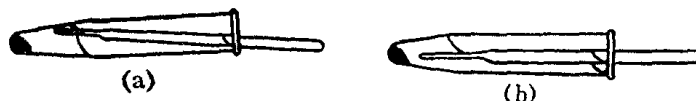


图 1-9 离心液与沉淀的分离:
(a)正确的; (b)不正确的。

当溶液沿毛细滴管上升时,应逐渐将滴管伸入,使滴管尖端始终保持在液面之下,直至溶液已全部吸入滴管、管尖尚在溶液而不触及沉淀为止。然后取出吸管放入另一清洁的容器中。

4. 沉淀的洗涤: 沉淀与溶液分离后,沉淀中仍渗有少量溶液,因而仍含有原溶液中的离子,为了使分离更趋完善,必须洗涤沉淀。通常是在进行沉淀的同一离心管内洗涤,即在分出溶液后的沉淀上加适量蒸馏水(或某种其他洗涤液),用玻棒仔细搅拌管内混合物以增加洗涤的效果,然后离心沉降,用滴管将洗涤液吸出弃去。大多数情形是洗过 2~3 次以后,残余的杂质已极少,不致妨碍以后的分析。

有时虽只含有少量杂质,但仍影响分析结果,这时必须重复上述操作数次;每次洗涤之后,需尽量将洗液完全除去,然后再加入新的洗涤液,这样可以将沉淀更快地洗净。

有时为了降低沉淀的溶解度并防止胶溶作用,常用含有少量沉淀剂的蒸馏水洗涤,或加入含少量适当的电解质的蒸馏水洗涤。

如须用热的洗涤液洗涤沉淀时,则在加入洗涤液并充分搅拌后,置于水浴中加热约一分钟,然后依照常法处理。

5. 沉淀的溶解: 溶解沉淀时,应慢慢地、逐滴地加入溶剂,并用玻棒将沉淀和溶剂的混合物仔细搅拌以增加溶解的效果。不要加入过多溶剂,更不要一次加入太多溶剂。特别是当溶解时有气体物质产生的情形下,若一次加入溶剂太多,则试管内容物将被气体带出,造成损失。

有时为了增加溶解的速度,常将沉淀和溶剂的混合物放在水浴中加热。

6. 加热、蒸发和烧灼: 在定性分析中,有许多反应需要在较高温度下进行;也有时为了使胶体迅速凝结,需要加热;加热时只能在水浴中进行(图 1-10),无论何时都不能将盛溶液的离心管直接在火焰上加热,以免外溅。

有时溶液必须蒸发浓缩才适合反应进行的条件,通常是在瓷坩埚或微烧杯内在水浴中进行的。如欲加速蒸发,则在石棉网上加热,但必须注意切勿使溶液溅出,或因加热过度致使许多盐挥发或分解成氧化物,因此蒸发必须审慎地进行。这时应当用小火焰并将灯拿在手中,随时移动火焰使液体慢慢地沸腾。

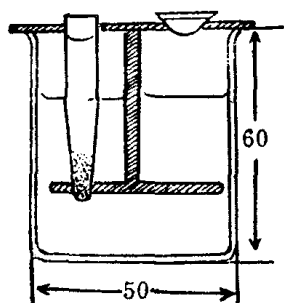


图 1-10 水浴。

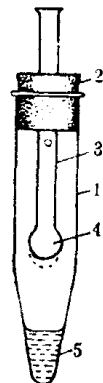


图 1-11
验气装置。

在操作时为了除去铵盐,可将被分析的溶液放在瓷坩埚中审慎地蒸发至干,然后置泥三角架上用小火继续灼烧。灼烧时应移动火焰,使坩埚边缘各部分都能受热均匀。

7. 气体的分离和检出: 利用某种物质的易挥发性(如 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 等),可以用加热或加入难挥发的酸、碱将这些物质从溶液中分离出来;从逸出气体的特性来判断试液中是否有某种离子存在。在定性分析中常用下述方法来检出反应所逸出的气体。

(1) 在气室(图 1-3)上面表玻璃的凹面悬一滴能和气体生成特殊化合物的试剂或能使气体变色的试纸,试液则放在下面的表玻璃上。当加入适当的试剂于试液后,立即将上面的表玻璃盖紧,勿使漏气,必要时可在水浴上微微加热。放置片刻,取下上面的表玻璃,观察试剂或试纸所发生的变化。

(2) 装置如图 1-11,在 5 毫升离心管(1)上装一软木塞(2),塞中插一玻棒(3),玻棒顶端悬一滴试剂(4),离心管内则盛有试液(5)。当加入适当试剂于试液中后,立即塞上软木塞,使所生成的气体与玻棒顶端上的试剂作用,生成混浊或有色的化合物。

§ 8. 点滴反应与显微结晶反应

一、点滴反应 半微量定性分析广泛使用点滴反应。点滴反应通常在滤纸(亦称反应纸)上进行。在滤纸上进行反应时,可由生成斑点的颜色来判断某种离子的存在。

在滤纸上进行点滴反应有许多优点,首先滤纸具有无数的小毛细管,能强烈地吸附溶质,使溶液的浓度增大,因而提高反应的灵敏度。例如,在点滴板上用奈斯勒试剂检出 NH_4^+ 离子的检出限量为 0.3γ ,而在滤纸上进行反应时,其检出限量为 0.025γ 。其次,在滤纸上进行反应不仅可以增加反应的灵敏度,而且也可以达到分离干扰离子的目的,省