



面向 21 世纪 课程 教材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

上册 第三版

华中师范大学
东北师范大学
陕西师范大学
北京师范大学

编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部批准的“面向 21 世纪课程教材”,是普通高等教育“九五重点教材”和“高等师范教学改革计划”项目的研究成果。全套教材分为三册。本册为化学分析部分,共分十二章,其内容包括定性分析、分析数据的处理、滴定分析法、重量分析法、吸光光度法及常用的分离和富集方法等,在各章之后均有该章小结和相应的思考题与习题。

本书是在 1986 年出版的《分析化学》(第二版)基础上修订的。精简了原书定性分析部分的内容,合并为一章。全书突出了滴定主反应和副反应的概念,采用副反应系数和条件平衡常数来定量处理滴定分析中的化学平衡,使内容更为简练。本书还对各章的部分插图、例题和习题予以更新,增添了化学分析关键词汉英对照及索引。

本书可作为高等师范院校分析化学课程的教材,也可供理、工、农、医科院校和从事分析化学工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 上册/华中师范大学等编. —3 版. —北京:高等教育出版社,2001
ISBN 7-04-009140-2

I. 分... II. 华... III. 分析化学—高等学校—教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75485 号

责任编辑 白淑琴 封面设计 张楠 责任绘图 尹文军 版式设计 周顺银
责任校对 白淑琴 责任印制 陈伟光

分析化学 上册 第三版

华中师范大学 东北师范大学 陕西师范大学 北京师范大学 编

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电话 010-64054588

网址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009

传真 010-64014048

经销 新华书店北京发行所

印刷 北京外文印刷厂

版次 1981 年 2 月第 1 版

开本 787×960 1/16

印张 23.5

字数 430 000

2001 年 6 月第 3 版

印次 2001 年 6 月第 1 次印刷

定价 19.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第三版前言

本书是教育部“高等师范教学改革计划”项目的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部理科“九五”规划教材,是教育部普通高等教育“九五”重点教材。全套教材共三册,包括《分析化学》上册(化学分析)、《分析化学》下册(仪器分析)和《分析化学实验》。其中《分析化学》上册为华中师范大学、东北师范大学和陕西师范大学合编《分析化学》(第二版)的修订本,下册为新编仪器分析。该套教材由万家亮任主编,曾胜年任副主编,李俊义教授担任顾问。

《分析化学》(第二版)自 1986 年出版以来历经 14 载,前后重印 15 次,1991 年获国家教委优秀教材二等奖。为了适应社会主义经济建设和基础教育改革与发展的需要,根据我们十多年来使用本教材进行教学的体会,充分吸收国内外同类教材的长处,认真征求兄弟院校对教材的修改意见,对第二版教材进行了修订,对有些内容进行了重写和更新。在修订中以“精、全、新”为指导思想,在教材的科学性、教育性、可读性等方面下功夫,力求反映分析化学学科的特点。本教材注重基本理论、基础知识和基本技能的培养;注重理论与实践相结合、传统知识与现代知识相结合、教师讲授与学生自学相结合;注重学生创造性思维的培养和能力的提高。

第三版主要修订内容如下:

一、为了反映师范教育的特点,仍保留了定性分析的内容,但将第二版的一至四章精简合并为一章,并将原来的阳离子分组方案由五组减为四组,突出了硫化氢体系的系统性,并介绍了阳离子分组的两酸两碱系统。

二、在误差和分析数据的处理一章中,删去了检验可疑测定值的 $4d$ 法,增写了检验精密度的 F 检验法,加强了提高分析结果准确度方法的有关内容。

三、在酸碱滴定法一章中删去了拉平效应和区分效应的有关内容、缓冲容量 β 计算式的推导和多元酸碱滴定误差的讨论。对溶液中氢离子浓度计算公式的判别式作了一些改动。补充了活度常数、浓度常数和混合常数的概念,补充了氨基酸溶液、强酸与弱酸的混合溶液 pH 的计算,酸碱滴定中 CO_2 的影响等。简要介绍了林邦公式在计算酸碱滴定误差中的某些应用,混合酸(碱)的滴定等。扩充了酸碱滴定法的应用内容。

四、将配位滴定法一章更名为络合滴定法,并采用副反应系数 α 进行有关

计算。

五、在氧化还原滴定法中,补充了可逆电对和对称电对等概念,在有关计算中也相应采用副反应系数的概念,并扩充了各种方法的应用。

六、将分光光度法更名为吸光光度法,介绍了一些新的显色体系和表面活性剂,增写了双光束分光光度计、双波长分光光度法。

七、在附录中补充了化学分析关键词汉英对照及索引。

八、对各章的插图、例题和习题进行了修订和更新。对某些不作基本要求或介绍性的内容用小字排出,以便使用者根据实际情况斟酌取舍。每章之后增写了该章小结。全书均采用法定计量单位。

本书共十二章,参加修订编写的有,华中师范大学万家亮(第一章),东北师范大学郭黎平(第二章),华中师范大学曾胜年(第三、四、五、六章和附录),北京师范大学胡乃非(第七、十一章),陕西师范大学张小玲(第八、九、十和十二章),由曾胜年整理定稿。

本书初稿由武汉大学杨代菱教授主审,对书稿提出了宝贵的修改意见。同时也得到许多兄弟院校的热情支持,教育部师范司和华中师范大学对该书的出版给予了关心和资助,高等教育出版社耿承延同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并致以衷心的感谢。

本书旨在为高等师范院校提供一本内容新颖、编写严谨、便于教学的分析化学教材。由于编者的水平所限,修订后的教材难免存在缺点和错误,诚恳希望广大教师和读者批评指正。

编 者

2000年4月于武昌

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类	1
第三节 分析化学的发展趋势	3
第二章 定性分析	5
第一节 概述	5
第二节 阳离子分析	8
第三节 阴离子分析	30
第四节 定性分析的一般步骤(简述)	36
本章小结	38
思考题与习题	39
第三章 误差和分析数据的处理	42
第一节 误差及其产生的原因	42
第二节 测定值的准确度与精密度	44
第三节 随机误差的正态分布	49
第四节 有限测定数据的统计处理	55
第五节 有效数字及其运算规则	64
第六节 提高分析结果准确度的方法	68
本章小结	71
思考题与习题	72
第四章 滴定分析法概论	75
第一节 滴定分析法简介	75
第二节 标准溶液浓度的表示方法	76
第三节 标准溶液的配制和浓度的标定	77
第四节 滴定分析中的计算	80
本章小节	84
思考题与习题	85
第五章 酸碱滴定法	87
第一节 酸碱质子理论	87
第二节 水溶液中弱酸(碱)各型体的分布	91

第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	96
第四节 酸碱缓冲溶液	109
第五节 酸碱指示剂	119
第六节 强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定	124
第七节 多元酸碱的滴定	135
第八节 酸碱滴定法的应用	140
本章小结	146
思考题与习题	148
第六章 络合滴定法	152
第一节 概述	152
第二节 溶液中各级络合物型体的分布	155
第三节 络合滴定中的副反应和条件形成常数	160
第四节 EDTA 滴定曲线	167
第五节 络合滴定指示剂	172
第六节 终点误差和准确滴定的条件	177
第七节 提高络合滴定选择性的方法	184
第八节 络合滴定的方式和应用	193
本章小结	195
思考题与习题	196
第七章 氧化还原滴定法	201
第一节 氧化还原平衡	201
第二节 氧化还原反应的速率	208
第三节 氧化还原滴定曲线	212
第四节 氧化还原滴定中的指示剂	217
第五节 氧化还原滴定前的预处理	220
第六节 常用的氧化还原滴定方法	222
第七节 氧化还原滴定结果的计算	230
本章小结	233
思考题与习题	234
第八章 沉淀滴定法	238
第一节 概述	238
第二节 确定终点的方法	238
第三节 沉淀滴定法应用示例	244
本章小结	245
思考题与习题	245
第九章 重量分析法	247
第一节 重量分析法的特点和分类	247
第二节 沉淀重量法对沉淀的要求	248

第三节 沉淀的溶解度及其影响因素	249
第四节 沉淀的形成	260
第五节 影响沉淀纯度的因素	263
第六节 进行沉淀的条件	266
第七节 有机沉淀剂	268
第八节 重量分析结果的计算	269
本章小结	271
思考题与习题	272
第十章 吸光光度法	274
第一节 物质对光的选择性吸收	274
第二节 光吸收的基本定律	277
第三节 吸光光度法的仪器	284
第四节 吸光光度法分析条件的选择	288
第五节 吸光光度法的应用	294
本章小结	299
思考题与习题	301
第十一章 常用的分离和富集方法	304
第一节 概述	304
第二节 沉淀分离法	305
第三节 溶剂萃取分离法	307
第四节 离子交换分离法	315
第五节 液相色谱分离法	322
本章小结	326
思考题与习题	327
第十二章 定量分析的一般步骤	328
第一节 试样的采取和制备	328
第二节 试样的分解	330
第三节 测定方法的选择	335
第四节 试样分析实例——硅酸盐的分析	336
本章小结	338
思考题与习题	338
主要参考书目	340
附录一 物理、物理化学常数和计算用表	342
表 1 弱酸、弱碱在水中的解离常数(25℃, $I=0$)	342
表 2 部分络合物的形成常数(18~25℃)	344
表 3 金属离子与某些氨羧络合剂络合物的形成常数(18~25℃)	345
表 4 EDTA 的酸效应系数 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	346
表 5 某些络合剂的酸效应系数 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	347

表 6	部分金属离子的水解效应系数 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	347
表 7	铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 及其变色点的 $pM(pM_t)$ 值	348
表 8	ΔpM 与 f 的换算 ($f = 10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM} $)	348
表 9	指数加法表	349
表 10	部分氧化还原电对的标准电极电位 (18~25℃)	349
表 11	部分氧化还原电对的条件电位	351
表 12	难溶化合物的活度积 (18~25℃, $I=0$)	352
表 13	化合物的相对分子质量 (1985 年)	353
表 14	元素的相对原子质量 (1997 年)	355
附录二	部分习题参考答案	357
附录三	化学分析关键词汉英对照及索引	361

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的表征和测量的科学,主要任务是鉴定物质的化学组成、结构和测量有关组分的含量。它是化学学科的一个重要分支。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。它在化学学科本身的发展过程中曾经起过而且继续起着重要的作用。一些化学基本定律,如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现,原子论、分子论的创立,相对原子质量的测定,以及元素周期律的建立等等,都与分析化学的卓越贡献分不开。在与化学有关的各科学领域中,如矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、农业科学、天文学、考古学、环境科学、材料科学及生命科学等,分析化学都起着重要的作用。几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,都需要分析化学提供各种信息,以解决科学研究中的问题。

分析化学在工农业生产中起着重要的作用。例如,资源的勘探,产品的质量检查,工艺过程质量控制,商品检验和环境的检测,水、土壤成分调查,农药、化肥、残留物、作物的营养诊断等。其它许多部门如国防、公安、航天、医药、食品、材料、能源、环保等都离不开分析化学。由于分析化学在许多领域中起着重要作用,因此分析化学的水平被认为是衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

分析化学是高等学校化学专业基础课程之一。通过学习此课程,学生可以掌握分析化学的基本原理和测定方法,准确树立量的概念,正确进行有关的计算,培养严肃认真、实事求是的科学态度,以及严谨细致地进行科学实验的技能、技巧和创新能力。分析化学是一门以实验为基础的学科,在学习过程必须注意理论与实践相结合,加强基本操作和技能的训练,提高分析问题和解决问题的能力,为将来的工作打下良好的基础。

第二节 分析方法的分类

分析化学可以按任务分为结构分析、定性分析和定量分析,也可根据分析对

象、测定原理和试样用量及被测组分的含量,分为许多不同类别。

一、无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学可以分为无机分析和有机分析。前者的对象是无机物,后者的对象是有机物。由于分析对象不同,两者对分析的要求和所用手段有所不同。无机物所含的元素种类繁多,要求分析结果以某些元素、离子、化合物或组分是否存在以及其相对含量多少来表示。而有机物则不同,它们的组分元素虽然为数很少,但结构复杂,化合物的种类多达数百万种,故不仅要求元素分析,更重要的是进行官能团分析和结构分析。

二、化学分析和仪器分析

以物质化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。在定性分析中,许多分离和鉴定反应,就是根据组分在化学反应中生成沉淀、气体或有色物质等性质而进行的;在定量分析中,主要有滴定分析和重量分析等方法。这些方法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称为经典化学分析法。

以被测物质的某种物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。这两类方法都需要特殊的仪器,所以又称为仪器分析法。仪器分析主要包括光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析、核磁共振分析、放射化学分析、生化分析及生物传感器、各种联用技术等,种类很多,而且新的方法还在不断地出现。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

分析工作中所用试样量的大小以及被测组分含量的多少,也是分析方法分类的重要标准。可以根据所用的试样量及被测组分含量将分析方法分为:

分析方法	试样用量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量分析	$0.1\sim10\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
痕量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

根据被分析的组分在试样中的相对含量将分析方法分为:

分析方法	被测组分的含量
常量组分分析	$>1\%$
微量组分分析	$0.01\%\sim1\%$
痕量组分分析	$<0.01\%$

本书在定性分析部分用半微量分析法,在定量分析的化学分析法中采用常量分析法。

第三节 分析化学的发展趋势

分析化学历史悠久,其起源可追溯到古代炼金术,在化学科学的发展史和工农业生产中作出过巨大贡献。

分析化学学科的发展经历了三次巨大变革。第一次变革是在 20 世纪初,借助于物理化学溶液平衡理论的发展,建立了分析化学理论体系,使分析化学从一门技术发展成为一门独立的学科。第二次变革是在 20 世纪 40 年代以后,由于物理学和电子学的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,各种仪器分析方法相继建立,改变了以经典的化学分析法为主的局面。现在,分析化学正处于第三次大变革时期。现代科学技术和生产的飞速发展,特别是计算机的普及使用,使现代分析化学的使命已由单纯提供分析数据,发展到以最优方式最大限度地提供更全面的信息和知识,以解决生命、环境、航天、自动化、能源、材料等学科向分析化学提出的许多新的、复杂的任务。从这个角度来讲分析化学是一门信息科学。

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。据统计,全世界有关分析化学的杂志已有数百种,所发表的论文每 5~7 年就增加一倍;分析化学的国际会议平均每年召开十余次。分析化学正处于日新月异、突飞猛进的发展之中。出现这种情况是与现代科学技术总的发展分不开的,它一方面给分析化学提出了更高的要求,同时也向分析化学提供了新的理论、方法和手段,迅速地改变着分析化学的面貌。

从对分析化学的要求来看,分析手段必须越来越灵敏、准确、简便和自动化。例如,半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子数目;环境保护工作要求测定超微量有害物质;在地质普查、勘探工作中,需要获得上百万、上千万个数据,不仅要求快速和自动化,而且要求发展遥测技术。分析化学的任务也不再限于测定物质的组分和含量,而是要求提供物质更多、更全面的信息:从常量到微量、痕量及微粒分析;从组成到形态分析;从总体到微区、表面、逐层分析;从宏观组分到微观结构分析;从静态到快速追踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等等。

现在,分析化学的方法正向着仪器化、自动化及各种分析方法联用的方向发展,许多由计算机控制的完全自动化的分析仪器已经商品化,不但节省了时间,也大大提高了分析工作的水平和效能。

尽管如此,化学分析目前仍是分析化学的基础,经典的分析方法无论在教育

价值上和实用价值上都是不可忽视的。许多仪器分析方法必须与试样分解、分离富集、掩蔽干扰等化学处理手段相结合,才能适应测定痕量组分和复杂试样的要求。一个缺乏分析化学基础理论和基本知识的分析工作者,不可能仅仅依靠现代分析仪器就能正确地解决日益复杂的分析课题。因此,分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,并以化学分析为本课程教学的基础。

第二章 定性分析

第一节 概 述

定性分析(Qualitative Analysis)的任务是鉴定物质中所含有的组分。对于无机定性分析来说,这些组分通常为元素或离子。

无机定性分析可采用化学分析法和仪器分析法进行。化学分析法的依据是物质间的化学反应。反应在溶液中进行的鉴定方法称为湿法;在固体之间进行的称为干法,例如焰色反应、熔珠试验法等,它们在定性分析中作为辅助的试验方法。本章所使用的是半微量化学分析法。

一、反应进行的条件

定性分析中的化学反应包括两大类,一类用于分离或掩蔽,另一类用于鉴定。鉴定反应大都是在水溶液中进行的离子反应,要求反应灵敏、迅速,而且具有明显的外观特征:如沉淀的溶解和生成,溶液颜色的改变,气体或特殊气味的产生等。

欲使分离、鉴定反应按照预定的方向进行,必须注意以下反应条件。

(一) 反应物的浓度

溶液中的离子,只有当其浓度足够大时鉴定反应才能显著进行,并产生明显的现象。以沉淀反应为例,不仅要求参加反应的离子浓度的乘积大于该温度下沉淀的溶度积,使沉淀反应发生,而且还要使沉淀析出的量足够多,以便于观察。

(二) 溶液的酸度

许多分离和鉴定反应都要求在一定酸度下进行。例如,用 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 试剂鉴定 K^+ 时,强酸和强碱都会使试剂受到破坏,故反应只能在中性或弱酸性溶液中进行,适宜的反应酸度可以通过加入酸碱来调节或使用缓冲溶液来控制。

(三) 溶液的温度

溶液的温度对某些沉淀的溶解度及反应进行的速率都有较大的影响。例如,在 100°C 时, PbCl_2 沉淀的溶解度是室温时(20°C)的 3 倍多,当以沉淀的形式分离它时,应注意降低试液的温度。又如,向 AsO_4^{3-} 的稀盐酸溶液中通 H_2S 时,

加热(并加 NH_4I)会加快 As_2S_3 沉淀的生成。

(四) 溶剂的影响

一般的化学反应都在水溶液中进行,如果生成物在水中的溶解度较大或不够稳定,可加入某种有机溶剂予以改善。例如,以生成醋酸铀酰锌钠沉淀的形式鉴定 Na^+ 时,需加入乙醇促进沉淀生成。

(五) 干扰物质的影响

某一反应能否准确地鉴定某离子,除上述诸因素外,还应考虑干扰物质的影响。例如,以 NH_4SCN 法鉴定 Fe^{3+} 时, F^- 不应存在,因为它与 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} 络离子,从而可使鉴定反应失效。

二、鉴定方法的灵敏度和选择性

(一) 鉴定方法的灵敏度

不同的鉴定方法检出同一离子的灵敏度是不一样的。在定性分析中,灵敏度通常以最低浓度和检出限量来表示。

1. 最低浓度 在一定条件下,使某鉴定方法能得出肯定结果的该离子的最低浓度,以 ρ_B 或 $1:G$ 表示。 G 是含有 1 g 被鉴定离子的溶剂的质量; ρ_B 则以 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 为单位,因此两者的关系是 $\rho_B G = 10^6$ 。

鉴定方法的灵敏度是用逐步降低被测离子浓度的方法得到的实验值。例如,以 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 为试剂鉴定 K^+ 时,在中性或弱酸性溶液中得到黄色沉淀,表示有 K^+ 存在。为了测定该方法的灵敏度,将已知浓度的 K^+ 试液逐级稀释,每次稀释后均平行取出数份含 K^+ 试液(每份 1 滴,约 0.05 mL)进行鉴定试验,发现直到 K^+ 的浓度稀至 $1:12\,500$ (1 g K^+ 溶在 12 500 mL 水中)时,平行进行的实验中能得到肯定结果的机会占一半。再稀释下去,得到肯定结果的机会将小于半数,即鉴定反应已不可靠。因此, $1:12\,500$ 这个浓度就是该鉴定方法所能检出 K^+ 的浓度极限,称为此鉴定方法的最低浓度。

2. 检出限量 在一定条件下,某方法所能检出某种离子的最小质量称为检出限量。通常以 μg (微克)为单位,记为 m 。

某方法能否检出某一离子,除与该离子的浓度有关外,还与该离子的绝对质量有关。在上述鉴定 K^+ 的反应中,每次取出试液一滴约 0.05 mL,其中含 K^+ 的质量 m (即检出限量)为:

$$1\text{ g}:12\,500\text{ mL} = m:0.05\text{ mL}$$

$$m = \frac{1\text{ g} \times 0.05\text{ mL}}{12\,500\text{ mL}} = 4 \times 10^{-6}\text{ g} = 4\text{ }\mu\text{g}$$

检出限量越低,最低浓度越小,则此鉴定方法越灵敏。

通常表示某鉴定方法的灵敏度时,要同时指出其最低浓度(相对量)和检出限量(绝对量),而不用指明试液的体积。在定性分析中,最低浓度低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($1:1000$),即检出限量小于 $50 \text{ } \mu\text{g}$ 的方法已难于满足鉴定的要求。

(二) 鉴定反应的选择性

定性分析要求鉴定方法不仅要灵敏,而且希望鉴定某种离子时不受其它共存离子的干扰。具备这一条件的反应称为特效反应,该试剂则称为特效试剂。

例如试样中含有 NH_4^+ 时,加入 NaOH 溶液并加热,便会有 NH_3 气放出,此气体有特殊气味,可通过使湿润的红色石蕊试纸变蓝等方法加以鉴定。一般认为这是鉴定 NH_4^+ 的特效反应, NaOH 则为鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

定性分析中用限界比率(即鉴定反应仍然有效时,待鉴定离子与最高量的某共存离子的质量比)来表示鉴定反应的特效性。显然该比值越小,鉴定反应的选择性越高。鉴定反应的特效性是相对的,事实上一种试剂往往能同若干种离子起作用。能与为数不多的离子发生反应的试剂称为选择性试剂,相应的反应叫做选择性反应。发生某一选择性反应的离子数目越少,则反应的选择性越高。对于选择性高的反应,则易于创造条件使其成为特效反应。其主要方法有:

1. 控制溶液的酸度 这是最常用的方法之一。例如, BaCl_2 在中性或弱碱性溶液中可同 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 SiO_3^{2-} 等多种阴离子生成白色沉淀。试液经 HNO_3 酸化后,仅有白色晶型沉淀 BaSO_4 生成,因而成为鉴定 SO_4^{2-} 的特效方法。

2. 掩蔽干扰离子 例如,以 NH_4SCN 法鉴定 Co^{2+} 时,最严重的干扰来自 Fe^{3+} ,因为它同 SCN^- 生成血红色的络离子,掩盖了 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 的天蓝色。此时如在溶液中加入 NaF ,使与 Fe^{3+} 生成更稳定的无色络离子 FeF_6^{3-} ,则 Fe^{3+} 的干扰便可以消除。

3. 分离干扰离子 最常用的分离方法是使干扰离子或待检离子生成沉淀,然后进行分离,或使干扰物质分解挥发。

三、空白试验和对照试验

鉴定反应的“灵敏”与“特效”,是使某种待检离子可被准确检出的必要条件,但下述两方面因素会影响鉴定反应的可靠性。第一,溶剂、辅助试剂或器皿等都可能引入某些离子,它们被当作待检离子而被鉴定出来,此种情况称为过检;第二,试剂失效或反应条件控制不当,因而使鉴定反应的现象不明显甚至得出否定结论,这种情况称为漏检。

第一种情况可通过空白试验予以避免。即在进行鉴定反应的同时,另取一份蒸馏水代替试液,以相同方法进行操作,看是否仍可检出。例如在试样的 HCl

溶液中用 NH_4SCN 法鉴定 Fe^{3+} 时,得到了浅红色溶液,表示有微量铁存在。为弄清这微量 Fe^{3+} 是否为原试样所有,可另取配制试液的蒸馏水,加入同量的 HCl 溶液和 NH_4SCN ,如仍得到同样的浅红色,说明试样中并不含 Fe^{3+} ;如所得红色更浅或无色,则说明试样中确实有微量 Fe^{3+} 存在。

第二种情况,即当鉴定反应不够明显或现象异常,特别是怀疑所得的否定结果是否准确时,往往需要做对照试验,即以已知离子的溶液代替试液,用同法进行鉴定。如果也得出否定结果,则说明试剂已经失效,或是反应条件控制得不够正确等。

空白试验和对照试验可避免定性分析中的过检和漏检现象,对于正确判断分析结果,及时纠正错误有着重要意义。

四、系统分析和分别分析

所谓系统分析,是指按一定的顺序和步骤向试液中加入某种试剂(主要是沉淀剂),将性质相近的离子逐组沉淀并分离开来,然后继续进行组内分离,直至彼此不再干扰鉴定反应为止。这些用于分组的试剂称为组试剂。

与上述情况不同,在多种离子共存时,不经过分组分离,利用特效反应及某些选择性高的反应直接鉴定某一离子,称为分别分析。它具有快速和机动的特点,不受鉴定顺序的限制。

本章在阳离子分析中主要采用系统分析法,也兼有一些分别分析的内容;在阴离子分析中,则主要采用分别分析法。

第二节 阳离子分析

一、常见阳离子的分组

本章讨论的是下列 24 种常见阳离子: Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 $\text{As}(\text{III}, \text{V})$ 、 $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ 、 $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$ 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 。

应用最为广泛的硫化氢系统是目前较为完善的一种分组方案,主要依据各离子硫化物溶解度的显著差异,将常见的阳离子(包括 Sr^{2+})分成五组。本章采用简化的分组方案,将上述 24 种阳离子分为四组,如表 2-1 所示。

此外,还有应用两酸两碱进行系统分析的方案,其分组情况见本节之七。

表 2-1 简化的硫化氢系统分组方案

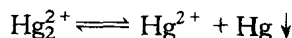
组试剂	HCl	0.3 mol·L ⁻¹ HCl, H ₂ S 或 0.2~0.6 mol·L ⁻¹ HCl TAA, 加热	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ S 或 TAA, 加热	—
组的名称	I 组 银 组 盐酸组	II 组 铜 锡 组 硫化氢组	III 组 铁 组 硫化铵组	IV 组 钙钠组 可溶组
组内离子	Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺	II A Pb ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ II B Hg ²⁺ As(Ⅲ, V) Sb(Ⅲ, V) Sn(Ⅱ, IV)	Al ³⁺ Cr ³⁺ Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Ba ²⁺ Ca ²⁺ Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺

二、第一组阳离子的分析

(一) 本组离子的分析特性

本组包括 Ag⁺、Hg₂²⁺ 和 Pb²⁺ 三种离子,称为银组。它们都能与盐酸作用生成氯化物沉淀,从试液中最先被分离出来,按顺序称为第一组,按组试剂称为盐酸组。

1. 离子的存在形式 本组三种离子都无色。银和铅主要以 Ag⁺、Pb²⁺ 形式存在,亚汞离子则以共价键结合的双聚离子 Hg⁺:Hg⁺ 存在,记为 Hg₂²⁺。在水溶液中有如下平衡:



当在水溶液中加入能与 Hg₂²⁺ 生成难溶化合物或络合物的试剂时,则平衡向右移动,生成二价汞的化合物和黑色的金属汞。

2. 难溶化合物 本组离子的难溶化合物中具有分析意义的是氯化物、硫化物和铬酸盐等。氯化物中 AgCl 和 Hg₂Cl₂ 的溶解度都很小,可以沉淀完全;但 PbCl₂ 的溶解度就大得多,并随着温度的升高而显著增大,这是在组内作进一步分离的依据。

3. 络合物 本组中 Ag⁺ 具有较强的络合能力。利用 Ag⁺、Hg₂²⁺ 与氨水的反应可实现两者的分离,并可作为 Hg₂²⁺ 的鉴定反应。此外, Pb(Ac)₄²⁻ 的生成可用于 PbSO₄ 与 BaSO₄ 沉淀的分离(浓 NaOH 亦可)。

本组离子与常用试剂的反应见表 2-2。

(二) 组试剂与分离条件

本组离子与组试剂盐酸的反应为:

