

高等学校教学参考书

快速定性分析

华东纺织工学院分析化学教研室编

韩葆玄 主编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

快速定性分析

华东纺织工学院分析化学教研室编

韩葆玄 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

快速定性分析

华东纺织工学院分析化学教研室编

韩葆玄 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

辽宁省建平县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张5.125 字数122,000

1982年2月第1版 1983年8月第1次印刷

印数00,001—11,500

书号13010·0652 定价0.54元

前 言

定性化学分析由于经典的硫化氢系统分析法不能适应生产上的要求,再加上仪器分析的迅速发展,在生产上和教学上怎样发挥其作用,就成为一个突出的问题了。其实定性化学分析有其他方法所无法匹敌的优点,那就是设备简单,操作方便,特别是近几十年发展起来的点滴试法、纸上反应、树脂反应和选择性有机试剂等等,更使它具有灵敏度和准确度高、速度快的优点。如果把这些方法组织起来,形成一种新的系统,使它既便于应用,又便于学习掌握,那末定性化学分析就能充分发挥它的优势,为分析工作不断做出新的贡献。

本书介绍的快速定性分析方法,试图保存经典分析方法的优点,如系统性、严密性和教学性,而另一方面又力求适应生产上的要求,如快速、简单和可靠。所以本书中所采用的方法以个别检出为主,在个别检出以前,先采用一系列系统性较强、方法较严密、操作较迅速和结果较可靠的初步试验方法,来检查试液中可能存在的离子情况。初步试验采用消去法,在消去了不可能存在的离子以后,就针对可能存在的离子进行检出。

阴、阳离子的初步试验,基本上以经典分析方法中的分组反应为主,以保证结果的严密可靠;但是改变了程序,把原来是前后相连的系统,改为分部分分析与系统分析相结合的另一系统,尽可能减少分离手续,使方法简化,而效果提高。

阴、阳离子的个别检出,凡是有特效反应的,一般均采用特效反应;没有特效反应的,进行必要的分离和掩蔽。这些检出方法,大都经过反复试验,效果较好,所用试剂也比较容易得到。但是,

为了便于教学上应用，也保存了一些效果较差而有教学价值的方法。纸上反应方便迅速，并且可以训练学生细致地进行操作，在近现代定性分析方法中应用较广^①。本书有百分之二十的方法，采用了这种反应方式。各种检出方法的灵敏度，一般是使试样中含量为千分之一以上的组分能发生显著反应而被检出。亦有一些方法，可以检出的含量要更低一些或更高一些。

个别检出是配合初步试验，按组分别进行的。有的离子可以在分组后再进行检出，有的离子可以从试样中直接检出。教学上应用本书时，离子的种类可以结合专业需要加以选择；组织教学时，可以按本书的程序进行，也可以由学生自行设计一些分析方案，机动性比较大。教学时间大致要 25—35 学时（参考 § 2-3 中“3. 教学上的应用”）。

生产上应用本书所介绍的方法时，如果是进行试样的完全定性分析，也要先进行初步试验，然后再进行个别检出（参看附录“试样分析实例”）；如果是指定成分分析，那就只要进行个别检出，注意一下干扰离子是否存在就可以了。

本书中各离子的个别检出方法的安排次序，一般是选择性好的列在前面，差的列在后面，以便应用，并便于注意相互干扰问题。每种离子的检出方法大都有两种，可供选择。对于每种检出方法，先说明反应情况，然后介绍方法、试剂配制、反应的灵敏度、特效性或干扰情况，最后是必要的说明或注释。书中酸和碱的浓度采用当量浓度表示，盐类及其他试剂一般采用百分浓度表示，以便于配制。各方法的灵敏度以检出限量（微克）和最低浓度（ppm）表

^① 根据国际纯粹和应用化学会（I. U. P. A. C.）分析化学组分析反应委员会 1964 年所提出的第五次报告“无机定性分析所用试剂和反应”^[9]中所提供的检定方法，有百分之三十采用了纸上反应。

示^①，显微结晶反应，则仅列出检出限量。

本书是以1966年韩葆玄编写的《无机离子快速检出法》一书为基础而改写的。原书只介绍了离子的快速检出方法，对于定性分析的基本知识，仪器和操作方法，实验室工作，试样定性分析的一般步骤等等，都缺乏介绍，因此定性分析初学者，会遇上许多困难。现在增写了前面三章，即：第一章，定性分析基本知识；第二章，常用仪器和操作技术；第三章，试样的快速定性分析。原来的离子快速检出列为第四、五章，在这两章内，详细补充了初步试验和个别检出的化学反应，改写了某些初步试验、检出方法和避免干扰的问题。书末增编有“离子个别检出一览表”供应用时查考。

华东纺织工学院分析化学教研室曾在五十年代改革定性分析的基础上，于1961年编写了一本快速定性分析的试用教材。本书的前面三章以及所补充的化学反应，大都是根据这本教材改写的。本书介绍的快速定性分析方法，虽然在华东纺织工学院分析化学实验室和其他兄弟纺织院校实验室试用多年，取得了一定的经验，但限于我们的水平，缺点和错误，在所不免。希望读者提出宝贵意见，以便继续改进。

在本书编写过程中，承浙江大学宣国芳同志初审，钱文汉等同志进行了阳离子部分的实验；工科化学教材编审委员会分析化学编审小组进行了复审，许多兄弟院校的同志们也提供了不少改进意见，在此一并表示感谢。

编 者

一九八一年十一月

^① 灵敏度采用最低浓度 ppm 表示，较为方便易懂。ppm 即为每毫升试液中待检出离子的微克数，如要换算为限界稀度 $1:G$ ，可应用下式：

$$G = 10^6 \div \text{ppm}$$

目 录

前言

第一章 定性分析基本知识	1
§ 1-1 定性分析在分析工作中的重要性	1
§ 1-2 定性分析的方法	2
§ 1-3 定性反应进行的条件	4
§ 1-4 反应的灵敏性和选择性	6
§ 1-5 消除干扰的方法——分离和掩蔽	9
§ 1-6 提高检出反应可靠性的方法——空白试验和对照试验	16
第二章 常用仪器和操作技术	19
§ 2-1 常用仪器	19
§ 2-2 操作技术	22
§ 2-3 实验工作	27
第三章 试样的快速定性分析	31
§ 3-1 试样的初步检查	31
§ 3-2 阳离子试液的制备	37
§ 3-3 阴离子试液的制备	41
§ 3-4 由分析结果推断试样的可能组成	42
第四章 阳离子的快速检出	45
§ 4-1 阳离子的分析特性	45
§ 4-2 阳离子的分析分组	47
§ 4-3 阳离子的初步试验	49
§ 4-4 阳离子的个别检出	62
一、易溶组阳离子	62
二、硫酸盐组阳离子	67
三、氯化物组阳离子	73

四、氢氧化物组阳离子.....	76
五、氨络合物组阳离子.....	87
六、两性硫化物组阳离子.....	96
第五章 阴离子的快速检出	103
§ 5-1 阴离子的分析特性.....	103
§ 5-2 阴离子的分析分组.....	105
§ 5-3 阴离子的初步试验.....	106
§ 5-4 阴离子的个别检出.....	113
一、挥发组阴离子.....	113
二、钙钡组阴离子.....	120
三、银组阴离子.....	128
四、易溶组阴离子.....	135
五、碳酸钠处理后的渣滓中阴离子的个别检出.....	140
参考文献	142
附录一 试样分析实例	144
附录二 仪器和试剂	149
附录三 离子的个别检出一览表	151

第一章 定性分析基本知识

§ 1-1 定性分析在分析工作中的重要性

定性分析是分析化学的一个基本组成部分，它和定量分析构成了分析化学的主要内容。研究物质的组成时，一般首先要知道这物质是由什么组成的。例如无机物质，就要知道是由哪些元素或离子组成的。这就是定性分析要解决的问题。在这基础上，定量分析才能进一步地解决组成的量的问题。所以在分析工作中，定性分析一般先于定量分析。

研究物质的全部组成或部分未知组成，即所谓完全分析或部分分析，进行定性分析当然是必要的。如果只要求测定某一成分的所谓指定成分分析，定性分析是不是可以不必进行呢？这也不对。因为每种分析方法都或多或少受到一些其他物质的干扰，不进行定性分析，就不知道其他干扰物质是不是存在，也就是不能确定某种分析方法是不是适用了。还有，定量分析反应往往是对一类物质而不是对某种特定物质的。例如酸碱滴定法测定酸或碱时，测定的结果并不单独是某种指定的酸或碱的含量，而是包含了其他的酸或碱，或与酸或碱发生反应的某类物质。氧化还原滴定法等也是如此，测定的亦不是一种物质，而是一类物质。例如用碘量法测定 Na_2S 时，所得结果并不是 Na_2S 的含量，而是可以被碘氧化的还原性物质的总量以 Na_2S 为代表罢了。因此，只有在定性分析基础上，定量分析才能得到明确的答案。上例 Na_2S 中如果没有其他的还原性物质，测定的结果才真正表示了 Na_2S 的含量。

所以，定性分析好象是定量分析的眼睛一样。未先进行定性

分析,往往无法决定定量分析的方法,也不能正确地回答定量分析的结果。这样,定量分析是盲目的,整个分析工作也将失败。我们学习分析化学时,一定要把定性分析放在一个必要的地位。

§ 1-2 定性分析的方法

1. 化学分析法和仪器分析法

定性分析可以根据试样中的组分所发生的某种化学反应的性质来进行检出,即所谓定性化学分析法;亦可以根据试样的某种物理性质或物理化学性质来进行检出,如光谱分析、极谱分析、色谱分析等等。后一类分析方法,一般需要特殊的仪器设备,通常称为仪器分析法。

仪器分析法有较高的灵敏度和准确度,分析速度也快,又有可能实现连续化和自动化,近来发展很快。但由于需要一定的设备,应用上受到限制。特别是目前国内生产的分析仪器,在数量上和质量上还不能满足要求,要普遍应用,自然就更困难。反之,定性化学分析法由于设备简单,手续方便,在应用上就不存在困难。采用新的点滴试法、纸上反应、树脂反应和快速检出等方法,其灵敏度和准确度也好,速度也较快;同时各种仪器分析方法又要用化学分析法来制定和校正:所以定性化学分析法仍然是最基本的定性分析方法。

2. 干法分析和湿法分析

定性化学分析法主要有干法分析和湿法分析两类:

(1) 干法分析:一般是用固体试样在高温下发生反应来进行检验的,例如焰色反应就是干法分析的一个例子。这种方法,干扰性较大,一般用于定性分析的初步检查。

(2) 湿法分析:这是定性化学分析最常用的一种方法。将试样制备成适当的溶液,然后进行各种分析反应。无机物在水溶液

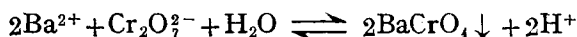
中一般可以离解成阴离子和阳离子,因此反应是离子性的,通常检出的是离子而不是元素本身。这种方法可以使无机物的定性分析简化,进行的步骤如下:

① 溶解: 选择适当的溶剂将固体试样制备成溶液。通常用的溶剂有水、酸类和碱类等。

② 除去干扰离子: 在溶液中加入试剂,不仅被检定的离子可以起作用,往往别的离子也会起同样的作用。例如应用钴亚硝酸钠试剂沉淀 K^+ 离子时, NH_4^+ 离子会同样沉淀而发生干扰。不注意这些干扰作用,只观察分析反应的表面现象,就会获得错误的结论。所以在检定以前,有必要除去干扰离子的干扰作用。分析结果是否准确可靠,与干扰离子的是否完全除去有密切关系。

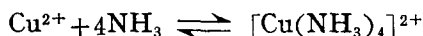
③ 检出: 利用可以觉察出来的反应所发生的现象来判断某种离子是否存在,叫做检出或鉴定。通常,反应所发生的现象有下列三种:

a. 沉淀的生成或溶解: 例如检出 Ba^{2+} 离子时,可以在醋酸和醋酸盐缓冲溶液中,加入重铬酸钾或铬酸钾试剂,生成黄色晶形的铬酸钡沉淀:



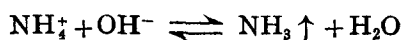
加入强酸,上面的反应逆向进行,铬酸钡沉淀就溶解了。

b. 溶液颜色的改变: 例如检出 Cu^{2+} 离子时,可以加入浓氨水,生成深蓝色的铜氨络离子:

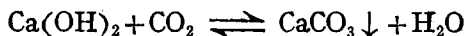


c. 气体的生成: 根据反应中生成的气体的颜色、臭味或与一定的试剂所发生的作用,可以检出某种离子。

例如检出 NH_4^+ 离子时,可以加入 $NaOH$ 溶液,发生特殊臭味的氨:



又如澄清的石灰水遇 CO_2 就变浑浊,可检出 CO_3^{2-} 离子:



3. 系统分析法和个别检出法

在定性分析上,按照一定的分析程序,将离子逐步分离开来,然后再进行检出的方法,称为系统分析法。以前常用的阳离子硫化氢系统分析法就是利用阳离子的氯化物、硫化物和碳酸盐等的不同性质,分为五组,逐一分离检出的。这种方法创建于一百多年前,由于操作麻烦,费时较多,而且反复分离,容易造成微量离子的丢失,实际上的应用,已日益减少。

不经过按步分离的手续,用选择性较好的试剂直接从试液中检出某种离子的方法,称为个别检出法。这种方法,可以在多种离子共存时,按任意顺序进行检出,特别适用于直接检出试样中某一组分是否存在。由于方法简单、操作方便和快速,适应性广,现在应用很多。

本书采用的是初步试验与个别检出相结合的快速定性分析方法。初步试验有一定的系统性,用来确定某些离子是否存在;亦可以利用初步试验的方法,将反应相似的离子整组分出。经过若干初步试验,确定可能存在的离子以后,再根据这些离子的性质,进行个别检出;或是进行必要的分离或掩蔽后,再进行检出。这种方法,既便于学习,又便于实际应用,经长期实践,效果较好。

§ 1-3 定性反应进行的条件

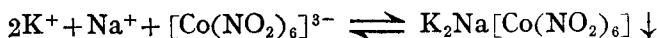
上面讨论了定性化学分析主要是在溶液中进行反应的。这些反应,必须在一定的条件下才能进行。如果反应的条件不同,预期的反应就不能进行,或者发生了不同的反应,结论就不一样。所以进行定性反应时,必须注意一定的条件,才能获得可靠的结果。这些条件主要包括如下一些。

1. 溶液的浓度

根据化学平衡的移动定律, 增加反应物的浓度, 促使化学平衡向生成物方向移动。因此, 溶液中被检出离子的浓度必须足够大, 在加入适当浓度的试剂后, 反应才能显著进行。例如用 AgNO_3 溶液来检出 Cl^- 离子时, 一定要使溶液中 Cl^- 离子浓度和 Ag^+ 离子浓度足够大, 直到它们的浓度积大于在该温度下的 AgCl 溶度积, 才有白色的 AgCl 沉淀生成。如果 Cl^- 离子浓度很低, 即使加入 AgNO_3 溶液, 也不一定有 AgCl 沉淀生成。有时, 就是有沉淀生成, 沉淀也要有足够的量, 才能观察到。所以离子浓度、试剂浓度和溶液体积, 都可以影响反应的进行。

2. 溶液的酸碱性

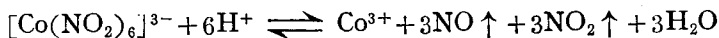
许多定性反应的进行, 都与溶液中的 H^+ 离子或 OH^- 离子的浓度有关, 也就是与溶液的酸碱性有关。这就是说, 进行定性反应时, 必须注意溶液的 pH 值。例如用钴亚硝酸钠试剂检出 K^+ 离子时, 生成钴亚硝酸钠钾的沉淀:



这个反应中的钴亚硝酸钠试剂, 可被酸或碱分解:



在酸中:



因此, 这个反应只能在中性或微酸性中才能进行。

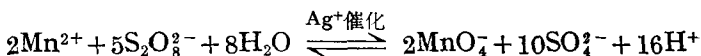
3. 温度

增加温度, 一般可以加快化学反应的速度。有些速度很慢的反应, 只能在加热的情况下才能进行。但是有些反应, 如沉淀反应中沉淀的溶解度随着温度的增加而增加的反应, 就不宜在热溶液中进行。例如: PbCl_2 的溶解度随溶液温度的增高而迅速加大, 所以加稀盐酸沉淀 Pb^{2+} 离子的反应不宜在热溶液中进行。反之,

如果要分离 PbCl_2 , 使它溶解, 那就应该加热。

4. 催化剂

有些反应的速度比较慢, 这些反应需要在催化剂的存在下才能进行。例如 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子氧化 Mn^{2+} 离子为 MnO_4^- 离子的反应, 除了需要加热以外, 还需要加入银盐作催化剂:



如果不加银盐, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子只能把 Mn^{2+} 离子氧化成正四价的锰, 生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀。

5. 溶剂

大部分无机微溶化合物在有机溶剂中的溶解度比在水中为小, 所以在水溶液中加入适当的有机溶剂, 可降低沉淀的溶解度。例如在水溶液中加入乙醇, CaSO_4 的溶解度就显著降低。

由上可知, 定性反应的条件主要是溶液的浓度、酸度、温度、催化剂和溶剂。要使定性反应获得可靠的结果, 必须创造有利于反应产物生成的反应条件。除此之外, 反应的灵敏性和选择性怎样, 干扰物质是不是存在, 试剂是不是变质等等, 也都是应当加以注意的。

下面就接着讨论反应的灵敏性和选择性的问题。

§ 1-4 反应的灵敏性和选择性

怎样来衡量一个分析反应的好坏呢? 这主要从两个方面来考虑: 反应要灵敏, 极少量的被检出物质就可以使我们观察到其反应进行的现象; 干扰物质要少, 最好, 加入的试剂只和被检出物质反应, 而不和其他物质反应, 即反应的选择性要好。分析反应的速度当然也是重要的, 但定性分析的反应主要是离子间的, 反应的速度一般都比较快。

下面就讨论反应的灵敏性和选择性这两个问题。

1. 反应的灵敏性

分析反应如果可以借以检出极低浓度或极少量的离子，那末这就是灵敏的反应；反之，要高浓度或大量的离子才能发生某一分析反应的，这就不是灵敏的反应。

反应灵敏的程度用数字表示时，称为灵敏度，通常用“最低浓度”和“检出限量”这两个相互联系的数量来表示。

“最低浓度”就是溶液含有最小量待检出离子而能得到反应正结果（即反应有显著现象）的离子浓度。比这浓度更低，反应的现象就不显著了。通常以 ppm 表示，即百万份溶液中所含待检出物质的份数；亦就是每毫升溶液中所含待检出物质的微克（ μg ）数（ $1\mu\text{g}=10^{-3}\text{mg}=10^{-6}\text{g}$ ）。最低浓度一般都很稀，每毫升溶液的重量近似于每毫升水的重量。象 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络离子为深蓝色，形成这络离子反应的灵敏度为 60 ppm，即每毫升铜氨溶液中含有 60 微克的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络离子。

“检出限量”是指在一定条件下，利用某反应能检出某离子的最小量，用微克表示。亦就是在最低浓度时，最少体积待检出溶液中所含离子的重量。即

$$\text{检出限量}(\mu\text{g}) = \text{最低浓度}(\mu\text{g}/\text{ml}) \times \text{最少体积}(\text{ml})$$

例如检出铜氨络离子的最少体积是 0.05 毫升，那末这反应的检出限量就是：

$$60 \times 0.05 = 3(\mu\text{g})$$

小于这限量，铜氨络离子的蓝色就不显著。

最低浓度和检出限量越小，反应就越灵敏。一般反应的最低浓度如果大于 1000 ppm，检出限量如果大于 50 μg ，该反应就不宜用为定性分析检出反应。分析反应得到否定的结果，不能说明某一组分完全不存在；而只能说明这种组分即使存在，它的浓度或

量小于灵敏度所表示的数量。所以根据反应的灵敏度可以知道某些组分存在的限量,例如试剂中的微量杂质含量就可以根据是否发生某些反应来衡量。因此,定性分析反应也包含有量的意义。

反应灵敏度主要根据离子的特性和试剂的类型而定,但是创造适当的反应条件,对于提高反应的灵敏度非常重要。在许多情形下,灵敏度随着时间的延长而增加,特别是有非电解质或弱电解质参予的反应。试剂加入的次序改变时,反应的灵敏度亦可能有显著的变化。灵敏度还随着观察反应的方法而改变,如增加液层厚度,反应的灵敏度也随之增大。实验者个人的特性(如视力的敏锐等),对于反应的灵敏度也有影响。

提高反应灵敏度的方法很多,例如在水溶液中加入有机溶剂,以减低沉淀在水溶液中的溶解度;或是用有机溶剂萃取溶质,集中于较小容积内,加深溶液的颜色,以便于观察。有时将水溶液和与水不相混和的有机溶剂一同搅动,沉淀集中“浮出”于两液层的交界处,也因沉淀易于观察而提高了灵敏度。一般,在两相界面处进行反应,由于反应产物浓集界面,现象容易观察,灵敏度都可以提高。如在纸上进行反应,就有这优点。树脂点滴反应所以有较高的灵敏度^[12],也由于这个缘故。

2. 反应的选择性

在大多数情况下,一种试剂往往能与多种离子起作用。例如 KI 不仅可以沉淀 Pb^{2+} 离子,还可以沉淀 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^{+} 、 Tl^{+} 等离子。因此,在用 KI 检出 Pb^{2+} 离子时,必须把其他发生同样反应的干扰离子除去;否则,就无法判断黄色沉淀是不是 PbI_2 。

一种试剂可以与它发生反应的离子越多,反应的选择性就越差;与它发生反应的离子越少,反应的选择性就越好。如果加入的试剂只对一种离子起反应,这反应的选择性就最好,这反应称为

该离子的特效反应。这样的反应一般是很少的。例如阳离子中的 NH_4^+ 离子, 可以与 NaOH 作用, 生成具有特殊气味的氨气, 能使润湿的红色石蕊试纸变蓝色, 这基本上是在阳离子中检出 NH_4^+ 离子的特效反应^①。

干扰离子对于某种离子检出反应灵敏性的影响, 可以用在等体积的溶液中待检出离子的重量对干扰离子的重量之比率来表示。这种比率称为“限界比率”。例如用 KI 沉淀 Pb^{2+} 离子时, 在等体积的溶液中, Bi^{3+} 离子的重量为 Pb^{2+} 离子的 10 倍时, 两者一同沉淀。这反应的限界比率就是 1:10。 Bi^{3+} 离子的重量不到 Pb^{2+} 离子的 10 倍时, Bi^{3+} 离子即使存在, 也没有干扰。如果超过 10 倍, 那末就要把 Bi^{3+} 离子除去后, 再进行 KI 反应。限界比率的比值越小, 反应的选择性就越好。

由于目前可以用于检出离子的特效反应不多, 因而只能应用一些选择性较高的反应, 进行离子的检出。这就需要在检出之前, 分离干扰离子; 或是控制反应条件, 降低干扰离子的浓度, 使干扰离子的反应不易进行。这问题将在下节加以讨论。

在选择定性分析的检出反应时, 应该要同时考虑到反应的灵敏性和选择性。因为灵敏性达不到要求, 则被检出离子的浓度较低, 就会得不到结果; 反之, 片面追求灵敏性而忽视选择性, 则在干扰离子存在时, 也会得不到可靠的结果。总的说来, 选择检出反应的原则, 应该在灵敏度能满足要求的条件下, 尽量采用选择性好的反应。

§ 1-5 消除干扰的方法——分离和掩蔽

定性分析过程中可能发生的干扰作用很多, 有时会使分析反

① CN^- 阴离子在热的 NaOH 介质中也会放出氨气:

