

分 析 化 学

(试 用 教 材)

广州军区后勤部卫生部

一九七三年五月

前 言

为了使在职药工人员掌握一些基本的业务理论知识，提高专业技术水平，适应医药科学不断发展的需要，更好地“**为全体军民服务**”，我们组织编写了这套试用教材，供一年或一年半的司药训练班使用，也可作为在职药工人员自学参考。

这套教材共分九册，即《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》、《药物化学》、《中草药学》、《药剂学》、《药理学》（系军医学院所编）、《卫材管理》和《基础知识》。

由于我们水平不高，缺乏经验，时间仓促，所编内容比较粗糙，错误之处，请批评指正。

广州军区后勤部卫生部

一九七三年五月

目 录

绪 论	1
-----	---

上篇 定性分析

第一章 概 论	3
一 定性反应进行的方法	3
二 定性反应进行的条件	5
三 反应的灵敏性和特效性	6
四 分别分析和系统分析	10
五 分析用的试剂	10
六 有机试剂在定性分析中的应用	10
七 半微量定性分析仪器和操作方法	13
八 点滴反应与显微结晶反应	17
问题和练习	
第二章 阳离子分析	19
一 概 述	19
二 阳离子初步试验	19
三 阳离子定性反应	22
〔铵离子 NH_4^+ 〕	22
〔钠离子 Na^+ 〕	23
〔钾离子 K^+ 〕	24
〔镁离子 Mg^{++} 〕	25
〔钙离子 Ca^{++} 〕	25
〔钡离子 Ba^{++} 〕	26
〔铝离子 Al^{+++} 〕	26
〔铬离子 Cr^{+++} 〕	27
〔锰离子 Mn^{++} 〕	27
〔铁离子 Fe^{+++} 〕	28
〔亚铁离子 Fe^{++} 〕	28
〔钴离子 Co^{++} 〕	29
〔铜离子 Cu^{++} 〕	29
〔银离子 Ag^+ 〕〔亚汞离子 Hg_2^{++} 〕	30
〔汞离子 Hg^{++} 〕	30

	〔 铋离子 Bi^{+++} 〕	30
	〔 砷离子 〕	31
	〔 锑离子 〕	31
	〔 铋离子 〕	32
第三章	阴离子分析	37
一	概 述	37
二	阴离子一般特性	37
三	阴离子的初步试验	38
四	阴离子定性反应	39
	〔 硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$ 和 BO_2^- 〕	39
	〔 碳酸根离子 $\text{CO}_3^{=}$ 〕	40
	〔 草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ 〕	40
	〔 氰离子 CN^- 〕	41
	〔 硫代氰根离子 SCN^- 〕	42
	〔 亚硝酸根离子 NO_2^- 〕	42
	〔 硝酸根离子 NO_3^- 〕	42
	〔 磷酸根离子 $\text{PO}_4^{=}$ 〕	43
	〔 亚砷酸根离子 $\text{AsO}_3^{=}$ 〕	43
	〔 砷酸根离子 $\text{AsO}_4^{=}$ 〕	43
	〔 硫离子 $\text{S}^{=}$ 〕	44
	〔 硫酸根离子 $\text{SO}_4^{=}$ 〕	44
	〔 亚硫酸根离子 $\text{SO}_3^{=}$ 〕	44
	〔 硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ 〕	45
	〔 氯离子 Cl^- 〕	46
	〔 溴离子 Br^- 〕	46
	〔 碘离子 I^- 〕	47
	〔 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合物分析 〕	47
	〔 氯酸根离子 ClO_3^- 〕	47
第四章	样品分析	48
一	样品的初步试验	48
二	阳离子分析	52
三	阴离子分析	53
四	不溶性物质的处理	54
	问题和练习	
第五章	阳离子的硫化氢系统分析法的简要介绍	56
一	阳离子分组	56
二	阳离子的分离	56

中篇 定量分析

第一章 概 论	63
一 定量分析的方法和分类	63
二 定量分析的准确度与精密度	64
三 提高分析结果准确度的方法	67
四 实验数据的作图	68
第二章 天平与称量	69
一 分析天平的构造	69
二 分析天平必须具备的条件	71
三 称量方法	73
四 称量误差	77
五 分析天平类型	82
问题和练习	
第三章 重量分析	85
一 概 述	85
二 样品的准备	85
三 样品的称取与溶解	86
四 沉淀生成的条件	86
五 沉淀剂的选择	87
六 沉淀剂的用量	88
七 沉淀的过滤和洗涤	89
八 沉淀的干燥和灼烧	91
九 重量分析结果的计算	92
十 重量分析方法的应用	93
问题和练习	
第四章 容量分析概论	95
一 容量分析的实质及种类	95
二 容量分析的基本条件	97
三 容量分析的仪器及其校准	97
四 标准溶液的配制及其浓度表示方法	102
五 容量分析的计算	103
六 容量分析的误差	106
问题和练习	
第五章 中和法	108
一 概 述	108
二 酸碱指示剂	108
（一）指示剂的变色原理	108

	(二) 指示剂的变色范围.....	110
	(三) 影响指示剂变色范围的因素.....	113
三	滴定曲线及指示剂的选择.....	115
	(一) 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱.....	115
	(二) 强碱滴定弱酸.....	118
	(三) 强酸滴定弱碱.....	122
	(四) 多元酸的滴定.....	123
	(五) 盐的滴定.....	126
四	标准溶液的配制与标定.....	128
	(一) 酸碱标准溶液的配制.....	128
	(二) 酸碱标准溶液浓度的标定.....	129
五	中和法的应用.....	132
	问题和练习	
第六章	容量沉淀法.....	136
一	概 述.....	136
二	银量法.....	136
	(一) 滴定曲线.....	136
	(二) 指示终点的方法.....	139
	(三) 标准溶液.....	142
三	容量沉淀法的应用.....	143
	(一) 银量法的应用.....	143
	(二) 形成不溶性银盐的有机化合物的测定.....	145
	(三) 四苯硼钠的应用.....	146
	问题和练习	
第七章	络合量法.....	149
一	概 述.....	149
二	氨羧络合剂.....	150
	(一) 氨羧络合剂及其性质.....	150
	(二) 影响氨羧络合物稳定性的因素.....	153
	(三) 滴定曲线.....	157
	(四) 指示剂.....	158
	(五) 标准溶液.....	164
	(六) 氨羧络合剂法的应用.....	165
	问题和练习	
第八章	氧化还原法.....	170
一	概 述.....	170
二	氧化还原反应的完全程度、速度和副反应.....	172
三	氧化还原滴定曲线.....	176

四	氧化还原滴定的指示剂	179
五	滴定误差	182
六	高锰酸钾法	183
七	碘量法	186
八	溴酸钾法	192
九	其他氧化还原法	195
	(一) 碘酸钾法	195
	(二) 重铬酸钾法	197
	(三) 亚硝酸钠法	198
	习 题	
第九章	非水溶液滴定法	203
一	概 述	203
二	酸碱滴定的理论基础	203
	(一) 溶剂学说	203
	(二) 质子学说	204
	(三) 电子学说	206
三	溶剂的选择	208
	(一) 溶剂对样品的溶解能力要大	208
	(二) 溶剂应能增强样品的酸碱性	209
	(三) 溶剂的介电常数	212
四	非水溶液酸碱滴定中常用的指示剂	214
五	非水溶液酸碱滴定的应用	216
六	标准溶液配制与标定	219
	问题和练习	
第十章	样品的一般定量分析程序	223
一	采样	223
二	样品的处理	224
三	样品的溶解	225
四	干扰物质的分离	225
五	测定	225
	问题和练习	

下篇 仪器分析

第一章	比色分析	227
一	概 述	227
二	比色分析的理论基础	228
	(一) 朗伯定律	228
	(二) 比尔定律	229

(三) 朗伯—比尔定律	229
(四) 公式的运用	230
三 比色分析的测定方法	231
(一) 目视比色法	231
(二) 光电比色法	234
(三) 单光电池光电比色计	236
四 比色分析的误差	239
(一) 误差的来源	239
(二) 提高比色分析灵敏度和准确度的方法	240
五 比色分析的应用	241
问题和练习	
第二章 分光光度法	243
一 概 述	243
(一) 光的本性	243
(二) 物质的吸光现象和光谱类型	244
二 分光光度法的原理	245
(一) 最大吸收峰	245
(二) 克分子消光系数和比消光系数	246
(三) 物质的特征吸收光谱	247
三 分光光度法的测定方法	251
(一) 定量测定	251
(二) 定性测定	257
四 分光光度计的结构	259
(一) 可见、紫外分光光度计的光学线路及主要元件	259
(二) 751 型分光光度计	260
(三) 72 型光电分光光度计	262
五 分光光度法的误差	264
(一) 分光光度计的校准	264
(二) 溶剂的纯化	265
六 分光光度法应用实例	266
(一) 维生素 B ₁₂ 注射液的含量测定	266
(二) 乙醇纯度检查	266
(三) 复方阿司匹林的含量测定	266
(四) 芦丁片的含量测定	267
问题和练习	
第三章 电位法	269
一 电位法测定 pH 值	269
(一) pH 值的概念	269

(二) 电位法测定 pH 值的原理·····	269
(三) 参比电极·····	270
(四) 指示电极·····	272
(五) pH 计·····	276
二 电位滴定·····	279
(一) 基本原理·····	279
(二) 指示电极的选择·····	281
(三) 等当点确定的方法·····	281
(四) 应用举例·····	283
问题和练习	

附 录

一 若干元素的原子量(1966)年·····	284
二 试剂·····	284
(一) 试剂规格·····	284
(二) 试剂的配制·····	285
三 试液·····	288
(一) 阳离子试液的配制·····	288
(二) 阴离子试液的配制·····	289
四 酸和碱的电离度(在18℃时)·····	290
五 弱电解质的电离常数·····	291
六 难溶物质在室温下的溶解度和溶度积·····	292
七 络离子的不稳定常数·····	293
八 当量·····	293
九 在15℃时强酸的比重·····	295
十 在15℃时醋酸的比重·····	297
十一 在15℃时氢氧化铵的比重·····	298
十二 对数表·····	299

绪 论

分析化学是研究物质化学组成的科学，它分为定性分析和定量分析两部分。

定性分析的任务是鉴别物质由那些成分（元素、离子或化合物）所组成；定量分析的任务是测定物质中各成分间的数量关系。

在分析工作中，首先必须判断物质含有何种成分。有时即使已经知道物质中含有某一成分，在测定含量前，仍须先进行定性分析，借以了解物质中还有那些其它成分，然后才好选择最适当的方法来测定该成分的相对含量。

分析化学是了解自然现象的基础，是认识物质及研究物质变化的重要方法之一。因此，分析化学不仅促进了化学本身的发展，而且在与化学有关的其它各个科学领域中，如矿物、地质、冶金以及工农业生产，尤其是在现代最新科学技术中，如原子能材料，半导体材料，超纯物质等，只要涉及到化学现象，就要运用分析化学的方法。

在医学科学领域中，生理、生化、药理以及公共卫生和法医学等，都与分析化学有着密切关系。在药学工作中，药品的生产、新药的研究，药品质量的检验等，都要用分析化学的知识和技术。在药学教育中，各门专业课，如药物化学、药剂学、中草药学等，也都离不开分析化学的理论和方法。因此，分析化学在科学研究、国民经济建设、医药卫生和学校教育等方面，都有着重要的意义。

分析化学是理论与实践密切结合的一门课程。学习分析化学，应该用辩证唯物论的观点，充分重视理论与实践的结合。在学习理论的基础上，注意用理论来指导实践，加强实验操作技术的锻炼，在实验的基础上，加深对理论的理解，以获得分析化学的全面知识。

分析化学的方法分类，依照分析中所用样品量的多少，分析方法可分为常量法、微量法、半微量法三种。

常量分析——须用100~1000mg的固体样品或用10~100ml的试液，各种离子分离时，可得到较大量的沉淀，一般反应均在试管中进行，故又叫试管分析。

微量分析——须用固体样品1~10mg，或试液0.01~0.1ml。此法在实际操作中，常须用高度灵敏的试剂和特殊构造的仪器，操作技术也和常量分析方法不同，一般用显微结晶和点滴分析法进行反应和观察结果。

半微量分析——介于上述两法之间，所用样品约为常量分析的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ ，相当于固体样品10~100mg或试液0.1~1ml。本法在小型的玻璃仪器中进行分析，不用滤纸过滤，而是用离心机来分离沉淀。一方面采用了常量分析的分析系统，另一方面又采用了微量分析中显微结晶和点滴分析法的操作技术。所以实施中省时间，省试剂，反应灵敏，结果与常量法同样可靠。半微量法在目前分析化学上已得到广泛的采用。本书定性部分采用半微量法，定量部分则大都采用常量法。

表1 按样品用量分类的分析方法表

方 法		常 量 分 析	微 量 分 析	半 微 量 分 析
固 体 样 品 用 量		100~1000mg	1—10mg (约常量的 $\frac{1}{100}$)	10~100mg (约常量的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$)
试 液 体 积		10~100ml	0.01~0.1ml	0.1~1ml
被鉴定元素的最低量	直接鉴定	100 γ *	1 γ	10 γ
	间接鉴定	10 γ	10 ⁻³ γ	1 γ
分析反应时常用的仪器		一般仪器及普通试管	显微镜, 点滴板, 玻片, 反应纸	离心管, 小试管, 点滴板, 玻片, 反应纸

* γ = 微克 1 克 = 1,000 毫克 = 10³ 微克

最近发展起来的超微量分析法, 所用样品少于 1mg, 试液可少于 0.001ml, 直接鉴定时为 0.1 γ , 间接鉴定为 10⁻⁶ γ 。

根据被分析物质的不同, 分析化学又分为有机分析和无机分析, 本书主要介绍无机分析。

根据理论基础的不同, 分析化学又分为化学分析法、物理分析法和物理化学分析法三类。

化学分析法: 在于将被分析物质所含的元素或离子, 经过化学变化转变为具有某些特殊性质的新物质, 再根据这些特性来确定某元素或离子的存在和含量。这里的化学变化称为分析反应。为使反应发生, 须加入一种或二种以上的已知成分和性质的物质, 这种物质称为试剂。被分析的物质称为样品。化学分析法的应用范围有一定限制, 例如样品中极量小 (痕迹量) 的杂质, 用化学分析方法来进行定性分析和定量分析, 往往不够灵敏; 生产部门要求迅速得出分析结果, 化学分析也不易满足这个要求; 因此, 近代又在物理和物理化学分析方法上有很大的发展。

物理分析法: 是利用物质的组分和它的物理性质间相互关系的分析方法。其中有比色法、比浊法、折光分析法、旋光分析法、光谱分析法。

物理化学分析法: 是使试液进行某种适当的化学反应, 记录他的某种物理特性改变, 以测定试液中的组分。其中有内电解法、电势分析法、电导分析法、极谱分析及色层分析等。

上篇 定性分析

第一章 概 论

一、定性反应进行的方法

定性分析的化学反应可以用干法反应和湿法反应进行。

(一) 干法反应

系将固体样品与适当的固体试剂混合，在高温（500~1200℃）下进行反应，观察所发生的现象而进行定性分析的方法称为干法反应。例如，焰色反应，熔珠反应等。

1. 焰色反应：利用某些金属的挥发性盐类，把它们蘸在铂丝上，于无色火焰上灼烧，变成蒸气，使火焰显出特殊的颜色。如表（1—1），由火焰呈现的颜色不同来确定某些元素的存在。

表 1—1 某些元素使火焰呈现的颜色

元 素	火 焰 颜 色	元 素	火 焰 颜 色
钠	强烈黄色	钡	黄 绿 色
钾	紫 色	铜、硼	亮 绿 色
锶	洋 红 色	铅、砷、锑	淡 蓝 色
钙	砖 红 色		

铂丝应该是清洁的，清洁的方法是蘸取盐酸少许，灼烧至火焰不呈任何颜色。不挥发性的盐类，须予先用盐酸湿润之，使它们变成熔点较低，易于挥发的氯化物。实验时把铂丝的小圈浸入研细的固体中（分析溶液亦可），蘸取样品后，慢慢将铂丝插入火焰的外层中。观察火焰的颜色。

2. 熔珠反应：某些金属化合物熔于熔融的硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）或磷酸氢铵钠（ $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）中，用铂丝蘸取此混合物，烧成熔珠，冷却后就形成特殊颜色的熔珠。例如铬酸盐的硼砂珠是绿色，锰盐的磷酸盐珠是紫色。

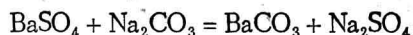
干法反应在定性分析中，多用于样品的初步试验，一般只作为湿法分析的辅助试验用。

(二) 湿法反应（试管反应）

在溶液中进行的定性分析反应称为湿法反应。常在试管中进行，故又叫试管反应。

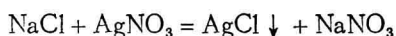
无机化合物的定性反应大部分在水溶液中进行。因此，样品必须制成溶液。用作溶解样品的溶剂，首先是用蒸馏水。如果样品不溶或部分溶于蒸馏水，则将其溶解于HCl或HNO₃。

溶液(必要时可用王水)。多数样品可溶于上述三种溶剂之一。如果某一样品既不溶于水又不溶于酸(如 BaSO_4)，通常将它与固体 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 一起熔融，使它转变为可溶的碳酸盐。如，

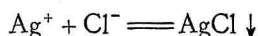


无机定性分析所处理的物质，在水溶液中大都离解成为离子。因此，湿法反应总是在离子间发生，是离子反应。所以使用湿法反应时，我们直接检出的不是元素，而是它们的离子。

例如，在氯化钠的水溶液中，加入 AgNO_3 溶液，即析出白色凝乳状的沉淀，表示有 Cl^- 离子的存在。



由于湿法反应是离子反应，所以，湿法反应通常不用分子方程式而用离子方程式表示。上述 NaCl 与 AgNO_3 的反应，实际上是 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的反应。

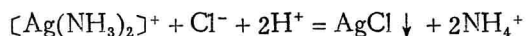
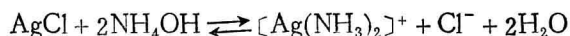


其它的氯化物(如 KCl)与银盐的反应，也可用同样的离子方程式表示。

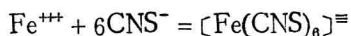
上面的离子方程式说明，只要上述反应发生，就可以确定试液中有 Cl^- 离子存在。如果氯不是离子而是氯酸根离子(ClO_3^-)或三氯甲烷(HCCl_3)，上述反应就不会发生。

并不是所有的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，容易被我们的感觉器官所察觉的反应。这些反应是：

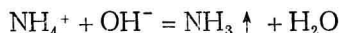
1. 沉淀的生成或溶解：例如，在上述生成 AgCl 的反应中加入 NH_4OH ，则 AgCl 即被溶解而成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子，再加 HNO_3 使其酸化，则白色凝乳状沉淀又复生成，这时，就可确证溶液中有 Cl^- 离子存在。



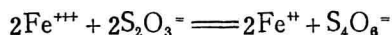
2. 溶液颜色的改变：例如，在含有 Fe^{+++} 离子的溶液里加入 KCNS 溶液时，则由于 $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^-$ 的生成，溶液显血红色，证明 Fe^{+++} 离子的存在。



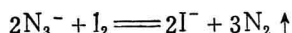
3. 气体的排出：例如，在铵盐的溶液里加入 NaOH 时，则有 NH_3 气产生。根据 NH_3 的特臭和能使湿红色石蕊试纸变蓝的反应，就可以判断溶液中含有 NH_4^+ 离子。



近年来，催化反应在定性分析中也有所应用。例如，下述反应进行的速度极慢：



如果往溶液中加入 SCN^- 离子, 可以看到 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 经久不褪的血红色。但若有 Cu^{++} 离子存在, 则上述反应便能加速进行。此可用来鉴定 Cu^{++} 离子。又如, 迭氮根离子与碘能按下面方式作用:



但反应极慢。若有 S^{2-} 离子存在, 则反应变快, I_2 迅速褪色并同时产生氮气, 因此可用来鉴定 S^{2-} 离子。

二、定性反应进行的条件

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。

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, 从碱性溶液中也都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

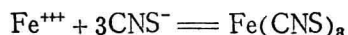
固体的溶解度一般是随着温度的升高而显著地增加, 因此, 在热水中易溶的沉淀不能在加热时进行反应, 否则将增加反应生成物的溶解度。相反地, 有些反应却需要在较高的温度下才能进行。

(三) 溶液中被测离子的浓度

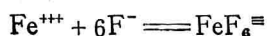
就沉淀的生成来说, 溶液中反应离子浓度的相乘积必须超过反应生成物的溶度积, 才能生成沉淀, 因此, 溶液中被测离子应有足够的浓度。

(四) 干扰性离子不应存在

例如, Fe^{+++} 离子与 NH_4CNS 试剂作用形成血红色的硫氰酸铁:

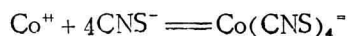


但是, 在 Fe^{+++} 离子的试液中, 同时含有 F^- 离子时, 则上述反应就不能发生, 因为 Fe^{+++} 离子能与 F^- 离子形成更稳定的络离子:



因此,就不能生成血红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 。

又如,钴盐与 NH_4CNS 试剂作用形成天蓝色的硫氰酸钴络离子:



但如果有 Fe^{+++} 离子存在,则能与试剂形成血红色的硫氰酸铁,使蓝色不易观察,就难以判断钴离子是否存在了。遇到这种情况,可以进行对照试验。对照试验是在相同条件下,用已知品代替未知品进行的试验。若对照品得到正结果,则表示样品中不含有要检出的离子;若得到负结果,则表示反应的条件不正确。须建立正确的条件,从新进行试验才能确定。

对照试验最简便的方法是,向得到负结果的试管中,加入已知品,这样做得到的结果可靠。例如,含 Fe^{+++} 离子的样品中,同时含有 F^- 离子,当加入 HCl 将它变成酸性后,加入 NH_4CNS 不生成血红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$;若往该反应液中直接加入 Fe^{+++} 离子,同样不呈现血红色,则表示未知液中有 F^- 离子干扰,就不能否定 Fe^{+++} 离子存在;若反应液呈现血红色的正结果,则表示样品中不存在 Fe^{+++} 离子。

三、反应的灵敏性和特效性

(一) 反应的灵敏性

当溶液中待检出离子的量很少或浓度很低时,加入试剂仍能产生显著反应,这种反应称为灵敏反应,所使用的试剂称灵敏试剂。反之,待检出离子的量较多或浓度较高才能产生显著反应,就不是灵敏反应。分析反应的灵敏程度,称为灵敏度。通常是用最低检出量(检出限量)和最低浓度(限界稀度)来表示的。

1. 最低检出量:系指某一反应在一般分析条件下,可以检出某种离子的量小量。这个数值很小,通常用微克(μg 或 γ)表示。

例如,在一般条件下,用生成 AgCl 沉淀的反应来检出 Cl^- 离子时, Cl^- 离子的含量不能少于 0.05γ ;这个反应的最低检出量就是 0.05γ 。显然,最低检出量的数值愈小,反应愈灵敏,即反应的灵敏度愈高。钠盐使火焰呈黄色的反应,其最低检出量为 0.0001γ ,是极灵敏的反应。

但是,用最低检出量表示反应的灵敏性,还不能充分说明反应的灵敏程度,因为它没有考虑到溶液中溶剂的量,即没有说明离子在溶液中的浓度。如果将 1 毫克被检出的离子溶解在 10 毫升溶剂中和溶解在 100 毫升的溶剂中,其反应的程度必然不同,所得的结果也必然不同。所以要表示某一反应的灵敏度时,还要考虑被分析溶液中的离子浓度。

2. 最低检出浓度:是指在某一反应条件下,被检出离子能产生判定反应的最低浓度。一般是用溶液中所含 1 份重量的待检离子和溶剂重量份数的比值 $1:G$ 来表示(G 是相当于 1 份待检离子的溶剂的份数)。一般以水为溶剂,当以克为单位时,可以近似的认为是水的毫升数。例如,用 AgNO_3 试剂检出 Cl^- 离子时, Cl^- 离子的最低检出浓度为 $1:1,000,000$;低于此数值时,就不能检出 Cl^- 离子。因此,在最低检出浓度中, G 的数值愈大,反应的灵敏度愈高。

分析反应的最低检出量和最低检出浓度是两个彼此相关的量，其关系为：

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G} \quad \text{或} \quad m = 10^6 \cdot C \cdot V$$

式中：

m ，为最低检出量，单位以 γ 表示。

V ，为进行反应时溶液的体积，单位以 ml 表示。（在未说明溶剂体积时，一般以 1 滴为 0.03 或 0.05 毫升计）。

G ，相当于一份重量待检离子的溶剂重量的份数。

C ，等于 $\frac{1}{G}$ ，即 1 ml 溶液中含被检出离子的克数。

例如，用形成 PbCrO_4 黄色沉淀的反应能在 0.03 ml 样品溶液中，检出 0.15 γ 的 Pb^{++} 离子，则这个反应的最低检出量为：

$$m = 0.15 \gamma,$$

最低检出浓度为：

$$1 : G = 1 : \frac{0.03}{0.15} \times 10^6 = 1 : 2 \times 10^5$$

同样，如果已知反应的最低检出浓度，也可以计算出反应的最低检出量。

最低检出量和最低检出浓度愈小，表示反应愈灵敏。在半微量定性分析中，应用 的反应，其最低检出量不得大于 50 γ ；而最低检出浓度不得大于 1 : 1000。

反应的灵敏度主要决定于离子的特性和试剂的种类，但也与溶液的酸碱度、浓度、温度、反应时间，其它离子的存在以及实验者个人视力的敏锐程度和实验方法等因素有关。这些因素能在很大范围内影响反应的灵敏度。例如，用氨试剂或亚铁氰化钾试剂与 Cu^{++} 离子反应，因选用的试剂不同，反应灵敏度也不相同（见表 1—2）。

表 1—2

Cu^{++} 离子与不同试剂反应的灵敏度

试 剂	反应生成的化合物	最低检出量	最低检出浓度
NH_4OH	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	0.2 γ	1:250,000
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	0.02 γ	1:2,500,000

又如，用亚铁氰化钾试剂鉴定 Fe^{+++} 离子时，可分别用显微镜观察，或在试管中，或在滤纸上进行。由于实验进行的方法不同，其灵敏度也不同（见表 1—3）。

表 1—3 实验方法不同时 $K_4[Fe(CN)_6]$ 与 Fe^{+++} 离子反应的灵敏度

实验进行的方法	实 验 用 量	最低检出浓度
试 管 内	1 ml	1:100,000
滤 纸 上	0.02ml	1:400,000
显 微 镜 观 察	0.01ml	1:5,000,000

3. 提高反应灵敏度的方法：反应的灵敏度高，就可以检出含量很少的离子，因此，在分析中常常采用各种办法来提高反应的灵敏度。例如，当溶液中待检出离子的浓度低于反应所需要的浓度时，可以蒸发溶液以增大其浓度或改用其他方法如在滤纸上进行反应，或用显微结晶反应等以提高反应的灵敏度。当溶液有其他离子干扰时，可以用分离的方法或掩蔽该干扰离子的办法来提高反应的灵敏度。在沉淀反应中，有时可以加入乙醇以降低无机化合物的溶解度从而提高反应的灵敏度。对于某些形成有色化合物的反应，有时可以加入一些不能与水混溶的有机溶剂，如乙醚、戊醇等以萃取该有色化合物，使之集中于有机溶剂层，增大其浓度，颜色就变深了，便于观察，从而提高反应的灵敏度。

4. 反应灵敏度的测定：测定反应的灵敏度可在相同条件下，用离子浓度逐渐减低的溶液进行多次实验。这样不但能找出反应的结果，而且能清楚地看出当时的最低检出浓度。当被检出的离子浓度接近最低值时，用这种溶液重复试验有时得到正的结果，有时得到负的结果，这时继续进行多次实验，统计总次数中约有半数为正结果时，这时溶液含有待检离子的量，就是最低检出量。

例如，在 NH_4OH-NH_4Cl 缓冲溶液中， Mg^{++} 离子与 Na_2HPO_4 作用生成白色 $MgHPO_4$ 沉淀，检出 Mg^{++} 离子时，测定其反应的灵敏度按下列步骤进行：

(1) 取 1 当量的 $MgSO_4$ 溶液 1ml，依次加入 NH_4Cl 、浓 NH_4OH 及 Na_2HPO_4 试剂各 3 滴，观察反应结果。

(2) 取 1 当量的 $MgSO_4$ 溶液 1ml，加水稀释至 10ml（此溶液为 0.1N），取出 1 ml，加入上述数量相同的试剂，观察反应结果。

(3) 连续稀释溶液，在 1ml 稀释溶液中，加入试剂到能勉强地看到生成的沉淀时为止，其结果（见表 1—4）。

表 1—4 用 Na_2HPO_4 测定 Mg^{++} 离子灵敏度的实验结果

实验次数	溶液的浓度 (N)	1 升溶液中 Mg 的含量 (克)	反 应 所 取 量		反 应 结 果 (以生成沉淀的速度快慢表示)
			溶液的体积 (ml)	Mg 的重量 (克/毫升)	
1	1	12	1	0.012	立即生成白色沉淀
2	0.1	1.2	1	0.0012	"
3	0.01	0.12	1	0.00012	"
4	0.001	0.012	1	0.000012	数秒钟后生成沉淀
5	0.0001	0.0012	1	0.0000012	1—2 分钟生成沉淀
6	0.00001	0.00012	1	0.00000012	