

全国高等农业院校试用教材

分析化学

北京农业大学
西北农学院 主编

土壤农化专业用

农业出版社

全国高等农业院校试用教材

分 析 化 学

北京农业大学
西北农学院 主编

土壤农化专业用

农业出版社

内 容 提 要

本书是高等农业院校土壤农化专业的试用教材。

全书共分十三章，包括定性分析和定量分析两部分。重点讲述化学分析法的基本原理、方法和操作技术。在仪器分析方面只介绍光学分析法，并简要介绍定量分析的分离方法。配合各种分析方法编入一定数量的实验。

本书也可供农业院校其他专业、中等农业学校师生和农业技术人员参考。

全国高等农业院校试用教材

分 析 化 学

北京农业大学
西北农学院 主编

农业出版社出版 新华书店北京发行所发行

农业出版社印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 17.5印张 378千字

1979年10月第1版 1980年12月北京第2次印刷

印数 8,001—13,300册

统一书号 13144·195 定价 1.85元

前 言

本书是根据全国高等农业院校土壤农化专业教学计划的要求编写的试用教材。

全书共分十三章，包括定性分析和定量分析两部分，重点讲述化学分析法，仪器分析部分只介绍光学分析法。鉴于分离方法是定量分析的重要内容之一，在第十三章予以简要介绍。本书内容，各院校可根据具体情况斟酌选用。

在编写过程中，各兄弟院校提出了许多宝贵意见，对本书的编审工作大有裨益，特此致谢。但是由于我们的水平所限，加之时间仓卒，错误之处在所难免，希望同志们批评指正。

参加本书编写工作的有北京农业大学朱寿珩(编写六、七章)、西北农学院曲尔复(编写三、四、八章)、薛澄泽(编写引言、一、二章)、江苏农学院计维浓(编写十、十一章)、华南农学院邱志飞(编写五、九章)、山西农学院翟仁通(编写十三章)，(十二章各节依次由翟、计、曲、朱诸同志共同编写)等同志。参加审稿的同志有：沈阳农学院冯貽燕，东北农学院赵梦瑞，西南农学院冯肇平，四川农学院刘守恒，河北农业大学杨维兰，福建农学院陆集卿，浙江农业大学许俊华，华中农学院熊时中，山东农学院黄化成，湖南农学院吴得贵以及吉林农业大学刘起箴等同志。

全书由朱寿珩、薛澄泽、曲尔复三同志统稿汇编。

《分析化学》教材编写组

1978年12月

目 录

引言	1
分析化学的任务和作用	1
分析化学的方法	1
试样的采集和调制	4
学习分析化学应注意的事项	5
第一章 分析反应	6
§ 1-1 分析反应的灵敏性、特效性和选择性	6
§ 1-2 提高反应灵敏性、特效性和选择性的方法	8
§ 1-3 电解质溶液的同时平衡及其在分析中的应用	12
习题	20
第二章 离子的定性分析	22
§ 2-1 定性分析的意义	22
§ 2-2 定性分析进行的程序	22
§ 2-3 半微量定性分析的基本操作技术	24
§ 2-4 阴离子的分析	27
§ 2-5 阳离子的分析	35
§ 2-6 定性分析中的半定量测定	55
第三章 定量分析的误差	57
§ 3-1 误差的来源和减免	57
§ 3-2 准确度和精密度	59
§ 3-3 有效数字和计算法则	65
习题	68
第四章 分析天平	70
§ 4-1 分析天平的种类和构造	70
§ 4-2 分析天平的计量性能	73
§ 4-3 称量	76
§ 4-4 天平的使用规则与安装	78
§ 4-5 天平简单故障的排除	80
§ 4-6 天平练习	81
习题	83

第五章 重量分析	84
§ 5-1 重量分析概述	84
§ 5-2 重量分析对沉淀的要求	85
§ 5-3 沉淀条件的选择	93
§ 5-4 沉淀的过滤和洗涤	95
§ 5-5 沉淀的干燥和灼烧	99
§ 5-6 重量分析中的计算	102
§ 5-7 重量分析中的误差	104
§ 5-8 氯化钡中结晶水的测定	105
§ 5-9 水溶性硫酸盐中硫酸根的测定	106
§ 5-10 水溶性氯化物中氯的测定	108
习题	109
第六章 容量分析	111
§ 6-1 容量分析概述	111
§ 6-2 容量分析的器皿及其使用	112
§ 6-3 量器校正	117
§ 6-4 容量分析的标准溶液	120
§ 6-5 容量分析的计算	121
§ 6-6 容量分析的误差	125
习题	126
第七章 酸碱滴定法	127
§ 7-1 酸碱指示剂	127
§ 7-2 滴定曲线和指示剂的选择	131
§ 7-3 酸碱溶液的配制	140
§ 7-4 酸碱溶液的比较和标定	141
§ 7-5 氨水的测定	144
§ 7-6 铵盐中氮的测定	145
§ 7-7 碳酸钠和碳酸氢钠混合物的测定	147
习题	148
第八章 氧化还原滴定法	150
§ 8-1 概述	150
§ 8-2 氧化还原滴定曲线	155
§ 8-3 滴定终点的确定	158
§ 8-4 氧化还原滴定法的计算	160
§ 8-5 重铬酸钾法	164
§ 8-6 高锰酸钾法	166

§ 8-7 碘量法	169
习题	174
第九章 沉淀滴定法	176
§ 9-1 沉淀滴定法概述	176
§ 9-2 沉淀滴定法的滴定曲线	176
§ 9-3 确定滴定终点的方法	178
§ 9-4 硝酸银和硫氰酸铵标准溶液的配制和标定	181
§ 9-5 食盐中氯的测定	182
习题	184
第十章 络合滴定法	185
§ 10-1 氨羧络合剂	185
§ 10-2 EDTA 与金属离子的络合反应	186
§ 10-3 络合滴定曲线	189
§ 10-4 酸度对络合滴定的影响	191
§ 10-5 金属指示剂	193
§ 10-6 提高络合滴定选择性的方法	196
§ 10-7 络合滴定的方式	197
§ 10-8 钙镁的测定	198
习题	200
第十一章 比色分析法	201
§ 11-1 比色分析法概述	201
§ 11-2 比色分析法基本原理	201
§ 11-3 显色反应	204
§ 11-4 目视比色法	205
§ 11-5 光电比色法	207
§ 11-6 比色分析的误差	213
§ 11-7 微差光度法	213
§ 11-8 铵的比色测定——标准系列法	214
§ 11-9 铁的比色测定	215
§ 11-10 磷的比色测定	216
习题	217
第十二章 其他光学分析法简介	220
§ 12-1 发射光谱分析法	220
§ 12-2 火焰光度法	224
§ 12-3 原子吸收分光光度法	229
§ 12-4 荧光分析法和浊度分析法	236

第十三章 定量分析的分离方法	242
§ 13-1 沉淀分离法	242
§ 13-2 萃取分离法	246
§ 13-3 离子交换分离法	251
§ 13-4 其他分离方法	255
附录	258
一、定性分析所用试剂的配制	258
二、常见元素国际原子量表(1975年)	261
三、常见化合物分子量表	262
四、弱酸及弱碱的电离常数表(18—25°C)	264
五、难溶化合物的溶度积常数表(18—25°C)	265
六、一些络合物的稳定常数表(18—25°C)	267
七、标准电极电位表(25°C)	268
八、计算题答案	268
九、四位对数表	271

引 言

分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的科学。如果鉴定物质是由什么成分组成，叫做定性分析；如果测定各成分含量的多少，则叫做定量分析。

分析化学对于化学的发展，对于和化学有关的其他学科的发展，以及对于国民经济的各个方面，都有着重要的作用。任何科学研究，只要涉及到化学现象，分析化学就是一种不可缺少的工具。

化学本身正是在分析化学发展后才迅速发展起来。新元素的发现，原子量、分子量的测定，化学定律的证明，元素和化合物化学性质的研究等都离不开分析化学。同时，化学以及其他学科的发展，又不断建立着新的分析方法。

在工业生产中，如原料的选择，成品的检验，操作过程的控制以及技术的改进，无一不以分析化学为指南。其他如地质勘探、医疗卫生、环境保护等工作更需要分析化学。

在农业生产中，如土壤肥力的测定，植株的营养诊断，肥料、农药、饲料、农产品的品质鉴定，农药残毒的测定，农业环境污染情况的监测，灌水质量的评定，土壤改良指标的拟定，作物生长过程中，生物体内及土壤中作物营养成分生物化学变化过程的研究，以及家畜、家禽的科学管理和临床诊断等都要借助于化学分析。所以，分析化学是农业现代化中，手段现代化的主要内容之一，是学习农业科学的一门重要基础课。

分析化学在培养学生分析问题和解决问题的能力，学习独立进行精密的科学实验和技能，以及培养整洁、细心、严肃、认真的科学态度都有着十分重要的意义。

分析化学的方法

定性分析的方法

定性分析主要是应用化学分析法，即根据化学反应的结果来判断试样（即分析的对象，也叫样品）中含有什么成分。因为定性分析的化学反应，主要是在电解质水溶液间发生的，鉴定出来的是离子，所以包括阳离子分析和阴离子分析，它们将在第二章介绍。

根据反应完成的规模，也就是按照试样的用量、作成溶液的体积、检出离子的含量、分析所用的仪器以及检定所用的方法等的不同，又可把定性分析区分为常量定性分析、微量定

性分析与半微量定性分析。其区别见表 1。

表 1 常量、微量和半微量定性分析的区别

方 法	常量定性分析	微量定性分析	半微量定性分析
试样重	0.5—1 克	1—10 毫克	10—50 毫克
作成溶液的体积	20—30 毫升	0.01—0.1 毫升	约 1 毫升
分析所用的仪器与方法	普通的玻璃仪器(烧杯、试管、漏斗)。用滤纸过滤沉淀	微量仪器。利用在反应盘或纸片上进行的点滴反应或在显微镜下观察反应形成的结晶形状的显微结晶反应	离心管、小试管、用离心机分离沉淀
检出离子的量	约为 10^{-4} 克	10^{-6} — 10^{-9} 克	10^{-5} — 10^{-6} 克

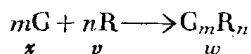
上述分类方法是人为的相对划分,实际上不可能把它们之间的界限严格分清。现在,定性分析大都采用了半微量分析的方法。

除了化学分析法之外,还有仪器分析法,如光谱分析、荧光分析、极谱分析、色谱分析等。这些方法兼能定性与定量,留待以后介绍。

定量分析的方法

定量分析也分为化学分析法与仪器分析法。

化学分析法是利用化学反应来进行测定。如果化学反应表示为,



式中 C 代表分析成分, R 代表试剂, C_mR_n 为反应产物。假如由 C_mR_n 的重量 w 求 x 叫做重量分析法。一般讲, C_mR_n 为难溶性的沉淀, 经过过滤、洗涤、干燥或灼烧后得到纯净的 C_mR_n 或另一个稳定的化合物, 精确称量其重量后进行计算。重量分析法操作繁琐, 需时很长, 但却是一种比较准确的方法。目前用以校准其他方法, 例行分析中应用渐少。重量分析法将在第五章介绍。

假如, 由试剂的准确浓度, 以及反应中的精确容积 v 求 x , 叫做容量分析法。它操作简单、迅速, 所需设备少, 且有一定的准确度。所以, 它重点介绍于第六章至第十章。

假如, C_mR_n 为气体, 在一定的温度和压力下, 从气体的容积计算 x 叫做气体分析法。如测定土壤中的 CaCO_3 , 用稀盐酸与土壤反应即放出 CO_2 , 把所得的气体除去其他气体加以净化后, 从 CO_2 的容积可求出 CaCO_3 的含量。

仪器分析法是根据被测定物质的物理性质或物理化学性质及其与组成、浓度之间的关系。利用特殊的较精密的仪器来进行定量分析的方法, 它也叫物理化学分析法。仪器分析法操作快速, 具有较高的准确性, 适合于测定微量或痕量的成分, 目前发展很快。

利用物质光学性质进行的仪器分析法叫做光学分析法, 主要有以下数种:

光谱分析 物质在电弧、火花等光源中灼热时, 原子中的电子吸收能量被激发至高能级

状态,再返回低能级时,可辐射出为某元素所特有的、具有固定波长的多种光,让光通过三棱镜或光栅使之发生色散并经过照相可得到具有一定谱线的光谱。从谱线的波长及强度可进行定性与定量,叫做光谱分析。所用的仪器叫做光谱仪或摄谱仪(见 § 12-1)。

火焰光度法 根据物质在火焰中激发时产生的光谱,选择其特征谱线进行光度测定(即测定某一单色光的强度)这种方法叫火焰光度法。它主要用于钾、钠、钙等元素的测定。所用的仪器叫火焰光度计(见 § 12-2)。

原子吸收分光光度法 元素基态的原子可以吸收该原子发射的特征光谱线。利用空心阴极灯发出待测元素的特征光谱线,让它通过试样所产生的原子蒸气,由测定待测元素基态原子对辐射的吸收来判断试样中待测元素浓度的分析方法叫做原子吸收分光光度法。所用的仪器叫原子吸收分光光度计。它可以测定四十余种元素(见 § 12-3)。

荧光分析法 用波长比较短的光(主要用紫外光)照射试样或其化学反应的产物时,如能辐射出某种波长比较长的可见光叫做荧光现象。从产生荧光的特征及其强度进行分析的方法叫做荧光分析法。所用的仪器叫荧光分光光度计(见 § 12-4)。

比色分析法 使欲测成分在一定条件下与试剂发生显色反应,通过测定有色溶液,对光的吸收情况进行的测定叫做比色分析法(见第十一章)。比色分析法灵敏、快速,也有一定的准确度,在农业分析中应用甚广。

因为物质对不同波长的光,具有选择吸收的特征,如使用分光能力很强的单色器,并选择溶液吸收最强的那种单色光进行的测定叫做分光光度分析法。所用的仪器叫分光光度计。依所用光的波长的不同,它又分为紫外(200—400 nm)分光光度计,可见光分光光度计(400—760 nm)及红外(760—3000 nm)分光光度计。红外分光光度计对于测定有机物的组成十分有用。

如果利用胶体对光的散射所进行的分析叫做散射比浊分光光度分析法(见 § 12-4)。

利用物质电化学性质进行的仪器分析法叫做电学分析法。例如,利用电解的原理,使被测元素以游离态或氧化物析于已知重量的电极上进行的测定叫电重量分析法。利用容量分析中,溶液中电位、电流、电导的变化以判断容量分析滴定终点的方法分别叫做电位滴定法、电流滴定法和电导滴定法。利用待测成分在滴汞电极上电解过程中所产生的电流—电压曲线以鉴定某成分及其含量的方法叫做极谱分析法。

利用物质吸附性质的不同而进行的分离与测定的方法叫做色谱分析法。依层析原理的不同,它又分为吸附色谱、分配色谱和离子交换色谱等。在滤纸上进行的色谱分析叫纸型色谱分析,在涂有吸附剂的玻璃板上进行的色谱分析叫做薄层分析。如果使试样中的各组分气化,以惰性气体为载气作为流动相,以固体(或液体)为固定相,利用各组分在气固(液)间分配系数的不同,使各组分分离并进行分析的方法叫做气固(液)色谱法,总称为气相色谱法。

此外,还有利用热学、声学、磁学、放射性等性质的仪器分析法。

近代由于物理学、数学、电子学以及许多新技术（如激光技术、电子计算机技术等）的急剧发展，革新了原有的仪器分析法，又发展了一批新的仪器分析方法。现代分析化学正逐步转向仪器化、自动化、数字化、计算机化，而且出现了不同方法的联机使用，使自动化、连续化的程度大大提高。

应该指出，各种方法各有其独特的优点，也各有其局限性。仪器分析法优点很多，但设备昂贵，要求专门的训练。而且，试样的处理，杂质的分离，方法的校准，分析反应的研究等仍需要以化学分析法作为基础，二者是相辅相成的。本课程以化学分析法为主，也适当介绍某些仪器分析的方法。

定量分析也可以按照进行分析时试样的用量分为常量（ >0.1 克）、半微量（ $10-100$ 毫克）、微量（ $1-10$ 毫克）及超微量（微克级）分析等。也有按照分析成分的含量来区分为大量（ $>1\%$ ）、少量（ $0.01-1\%$ ）及痕量（ $<0.01\%$ ）分析等。

实验室常用的分析方法叫常规分析或例行分析，它一般是由专门机构所规定的标准方法。在田间使用的分析一般为快速分析，它的误差要求较宽。

按照分析对象的不同，分析化学还可区分为无机分析（对象为无机物）及有机分析（对象为有机物，它主要分析有机化合物中元素或官能团的类别和含量）。本课程只介绍无机分析。

试样的采集和调制

在实验室内分析的试样，是从大量的待测对象中，抽出的极小部分。试样必须具有代表性，否则，分析进行得再准确也毫无意义。

试样的采集简称采样。采样必须具有真正的代表性与均匀性。采样的方法，依分析对象的性质、均匀程度、数量的多少以及分析项目的不同而异，但总的原则是一致的。即按照不同地区、不同部位、不同大小的试样，首先采取原始试样，所需的量依原料的总量、均匀程度和区域的大小而定。原始试样取好后，把它逐步缩减为实验室所需要的量。缩减的方法是把它打碎，摊成圆形，经圆心划一个十字，这样，就可把它分为四等分。然后，弃去其中两个对角的试样。把所余的两对角试样再摊圆、划十字、弃去两对角。按这一方法依次进行下去，直至把试样缩减至所需要的量为止，这叫做四分法。

农业试样比较复杂。关于土壤、肥料、植物、水等的具体采样方法在专业分析中介绍。

试样采集后，有的可直接进行分析。一般则要在分析之前经过风干、粉碎、过筛等调制手续。

粉碎过筛的目的，在于使试样混合均匀，以及便于以后的溶解或浸提。过筛时，应使全部试样通过筛孔。筛孔的大小习惯上以标准筛号来表示，它是每 1 英寸长度内的筛孔数，如 100 号即 1 英寸长度内有 100 个孔。标准筛孔的对照表见表 2。

表 2 标准筛孔对照表

筛 号	筛 孔 直 径 (毫米)	孔 径 (英寸)	孔数/厘米
5	4.00	0.157	2
10	2.00	0.079	3.5
20	0.84	0.0331	8
30	0.59	0.0234	11
40	0.42	0.0166	15
50	0.30	0.0117	20
60	0.25	0.0098	24
80	0.177	0.0070	34
100	0.149	0.0059	40
200	0.074	0.0029	79

从筛号变为筛孔直径(毫米)时,下列公式可作为近似的换算:

$$\text{筛孔直径(毫米)} \approx \frac{16}{\text{筛号(孔数/英寸)}}$$

学习分析化学应注意的事项

必须具有明确的学习目的,正确的学习态度和学习方法。要决心为实现祖国的四个现代化,刻苦认真地学好为人民服务的本领。

对于各种分析的基本原理,必须了解透彻,并能把它应用于分析过程。对于每一个分析手续都要问一个“为什么”,不能照方抓药,依样画葫芦。只有弄清原理,才能理解它,掌握它。对于有关的各种计算应熟练掌握,这也是分析化学的一个基本功。要学会查阅有关的工具书、参考书以及阅读有关的期刊资料。

分析化学是一门实践性很强的科学,实验课是它的重要教学环节。通过实验课,可以巩固、扩大与加深课堂讲授的原理,可以学到基本操作技术,训练观察、判断、数据处理、分析所得结果等基本的实验方法和写作报告的能力以及培养从事科学实验所必需的一些良好品质。

实验前,必须预习实验内容,作到心中有数。实验时,要手脑并用,善于思索。要注意合理安排时间,提高工作效率。要精心观察,认真记载。所有的观察结果及数据都要及时地、整齐地、如实地记载入记录本中;不得用零星纸片记,不要凭记忆,以后再补记;记录的形式依需要而定,但以简明、清晰为原则。实验时要注意整洁,注意基本操作技术和安全操作。不细心,不按照操作规程办事,在实验室可能发生割伤、烧伤、烫伤、中毒、失火、触电、爆炸等事故,但这些只要注意是完全可以避免的。一定要提高警惕,注意安全。

实验后,要及时完成报告。并查阅必要的参考材料,对所学的内容加以巩固与提高。

第一章 分析反应

§ 1-1 分析反应的灵敏性、特效性和选择性

分析反应的条件

在定性分析和定量分析中，要用到许多化学反应，这些化学反应叫分析反应。它们是由试样作成的溶液，同加入的化学试剂所发生的化学反应，从生成具有某种特征的化合物（有色、难溶、气体）而加以定性，或从生成物的量、反应试剂的用量、颜色的深浅等而算出分析成分的量。

任何分析反应都必须在一定的条件下才能进行。如果不维持反应所需的条件，反应就不能发生或受到影响，因而也就得不到可靠的分析结果。这些条件有以下数种：

1. 溶液的酸碱性 如果反应产物能溶解于酸，就不能在酸性溶液中进行反应；能被碱溶解的沉淀，当然也就不能在碱性溶液中析出；两性氢氧化物只能在近于中性的溶液中生成沉淀。例如 CaC_2O_4 溶于强酸，必须在弱酸性、中性或碱性溶液中才能发生沉淀； PbCrO_4 能溶于强酸及强碱，必须在醋酸溶液中进行反应；沉淀 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 只能在 pH 5—9 时进行。又如形成血红色 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 络合物的反应，必须在酸性溶液中完成。

2. 溶液的温度 易溶于热水的沉淀（如 PbCl_2 ），必须在冷的情况下进行。有些反应的速度较小，必须升高温度才能促进反应的进行。

3. 溶液中其他离子的干扰 如果溶液中含有能干扰某一反应的离子时，则影响反应的正常进行。如 F^- 存在时， $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 就不能形成，因为 Fe^{3+} 与 F^- 形成了稳定的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 。

4. 溶液中被分析离子的浓度 只有离子的浓度，在一定数值时，才能发生显著的反应。就沉淀反应来说，只有生成物的浓度超过该物质的溶解度时，才能发生沉淀。如果生成物极难溶解，即令该离子浓度较低，仍能发生沉淀。

所以，只有当一切条件均适合分析反应产物的性质时，反应才能无误地进行。

分析反应的灵敏性

分析反应的灵敏性即反应的灵敏程度。它是某成分能与试剂无误地发生显著反应时的最低含量或浓度。灵敏性的表示方法有以下两种：

1. 检出限量 在一定条件下，某反应能检出某离子的最低微克 (μg) 数叫做检出限量。如 Fe^{3+} 与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ （亚铁氰化钾，即黄血盐）在酸性溶液可得蓝色的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 沉

淀。1 滴酸性分析溶液加入 1 滴 $K_4Fe(CN)_6$ ，当 Fe^{3+} 含量在 0.05 微克以上才可得出正结果，其检出限量为 0.05 μg 。显然，检出限量愈小，反应愈灵敏。

检出限量必须同一定的分析手续相结合才能说明问题，因为同一个数值在不同的体积中会表现出不同的结果来。

2. 限界稀度 在一定条件下，待检离子能显示正反应的最低浓度叫做限界稀度。它指出把溶液稀释到什么程度时仍能得出肯定的正结果。

限界稀度常以 1:G 表示，G 是相当于 1 分重量待检离子的溶剂重量或体积（稀溶液可把其毫升数看作克数）的分数。如果 1 毫升以 20 滴计，上述定 Fe^{3+} 的反应中，1 滴含 Fe^{3+} 0.05 微克，即 0.05×10^6 微克中含 Fe^{3+} 0.05 微克，G 为 1,000,000，限界稀度为 1:1,000,000。低于这个数值时，该反应即不再有效。

限界稀度常用 C 表示， $C=1:G$ 。也可以用 C 的负对数即 pC 表示。显然 $pC=\lg G$ 。上例中 $pC=6$ 。G 愈大，pC 愈大，反应愈灵敏。

定性分析所用的分析反应，检出限量一般不超过 50 微克，限界稀度则小于 1:1,000。

如分析溶液的体积为 V(毫升)，检出限量为 m(微克)，限界稀度为 C(1:G)，则：

$$\begin{aligned} \frac{m}{10^6} : V &= 1 : G \\ G &= \frac{V \times 10^6}{m} \\ m &= \frac{V \times 10^6}{G} = C \times V \times 10^6 \\ C &= 1 : \frac{V \times 10^6}{m} \end{aligned}$$

反应灵敏性的测定，是用一系列浓度逐渐减低的、含有待检离子的练习溶液（用含有待检离子的浓度已知的贮备液配成，贮备液配方见附录一）在相同条件下进行试验，以反应尚能清晰地加以分辨的试验结果决定。

空白试验与对照试验

当应用灵敏性很高的分析反应时，正结果越有可能不是由于试样中含有待检离子，而是由于试剂或器皿中沾污的痕量待检离子，而显示的反应，这叫做过渡检出。为了免除这样的误差，可用空白试验加以比较。所谓空白试验是不用试样而只用试剂，按照和分析时完全相同的手续所作的试验。

有时对某一分析反应所产生的分析现象不够熟悉时，可作一个对照试验以资辨别。所谓对照试验是取含有待检离子的练习溶液按照分析手续所作的试验。

反应的特效性和选择性

在含有许多离子的溶液中，只对某一成分为特征的反应叫做特效反应，加入的试剂叫特

效试剂。其他离子的存在，对于这一反应无干扰。如溶液中加入强碱、加热，能放出氨的反应是 NH_4^+ 的特效反应。淀粉是检出 I_2 的特效反应。目前，能被应用的特效反应还不多。

在含有许多成分的溶液中，和为数不多的几种成分发生类似现象的化学反应叫做选择性反应，加入的试剂叫选择性试剂。如 H_2O_2 可同 Ti、V、Mo 形成有色的化合物， H_2O_2 即为选择性试剂。

显然，特效性是选择性的一个极端的例子。控制适当的条件，有时可提高反应的选择性，甚而使之变为特效反应。

§ 1-2 提高反应灵敏性、特效性和选择性的方法

反应的灵敏性、特效性和选择性受许多因子的影响，可在相当大的范围内变动，常用以下的方法加以提高。

酸度 由于 pH 对络合反应、氧化还原反应和沉淀反应的影响颇大，所以同一反应在不同的 pH 时，灵敏性有很大的差异，详待下节讨论。如形成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的反应灵敏性，随 pH 的减低而增高，但 pH 过小时，灵敏性反而又降低；pH 过高，则生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

离子的氧化数 氧化还原对于沉淀、酸度、络合平衡的影响，留待下节讨论。

温度 加热可提高也可以减低反应的灵敏性，这决定于升高温度是对正反应、逆反应、副反应那一个有利而定。对于沉淀反应来说，通常因加热增大溶解度而减低反应的灵敏性。

根据温度对不同化合物溶解度影响的不同，可以控制温度来提高反应的选择性。如 PbCl_2 沉淀在热水中溶解度很大，而 AgCl 及 Hg_2Cl_2 则否。所以在热溶液中 HCl 可成为 Ag^+ 及 Hg_2^{2+} 的选择性试剂，从而使 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 与其他离子分离。

溶剂 有些沉淀加入酒精、丙酮等有机溶剂，可降低其溶解度而提高反应的灵敏性。如沉淀 Na^+ 为淡黄色 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9$ 结晶形沉淀时，加入酒精就是为了这个目的。在阳离子的硫酸盐中， Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 的盐溶解度很小， CaSO_4 的溶解度较大；但 CaSO_4 在 70% 酒精中的溶解度很小。所以，在 70% 酒精中可使 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 等一起沉出。

有些和水不相混合的有机溶剂如乙醚、苯、四氯化碳等可把反应物萃取（见 § 13-2）于其中或使沉淀浮在两层的交界处易于辨认，从而可提高反应的灵敏性。如 Co^{2+} 与 NH_4SCN 反应形成的络合物 $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ 用戊醇与乙醚的混合溶液萃取后呈现明显的蓝绿色， I_2 被 CCl_4 萃取后而呈现紫色等。

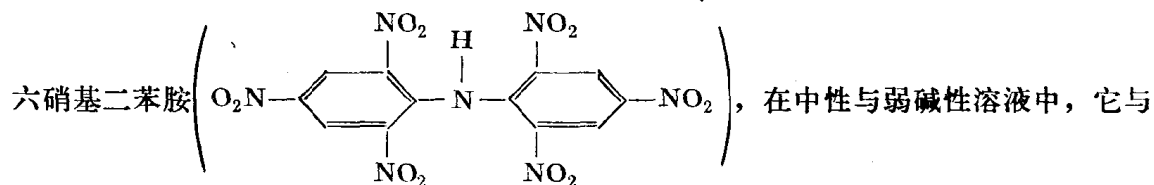
有机试剂 广义的有机试剂包括各种用作试剂的有机化合物，如有机溶剂、有机酸盐、指示剂以及用来鉴定离子的特殊有机试剂。狭义的也就是通常所称的有机试剂只包括最后一种。

在一定的条件下，有机试剂能和某种或某几种离子生成溶解度小或颜色较深的化合物，所以灵敏性较高。而且，有机试剂往往只与少数离子反应，干扰较少。如改变有机试剂的结

构或改变反应条件,更可提高它的选择性。许多有机试剂在特定条件下,都是特效性的试剂。正因为有机试剂的发展,使离子的快速分析进展很快。

依有机试剂与离子间所发生反应的不同,可把它分为以下几类:

1. 生成盐类的有机沉淀剂 这类试剂具有可被离子置换的原子团,它们与离子成盐时不发生螯合现象。常用者如:

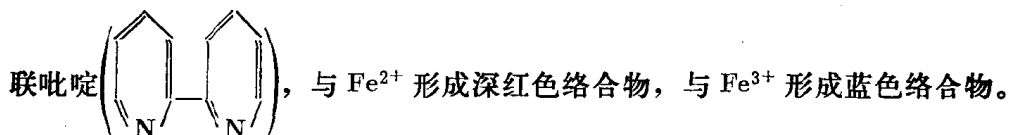
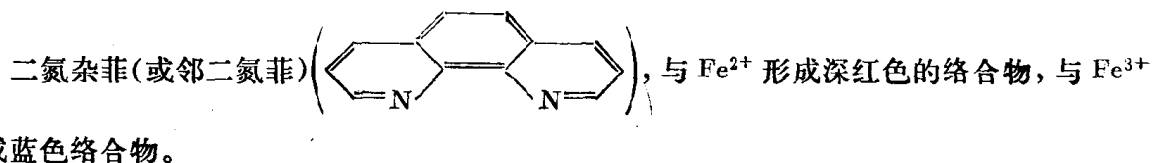


K^+ 形成桔红色沉淀。

四苯硼酸钠 $[\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, 在中性、碱性或酸性溶液中,它与 K^+ 形成白色沉淀。

联苯胺盐酸 $(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$, 在酸性溶液中,它与 SO_4^{2-} 形成白色沉淀。

2. 中性络合剂 这类试剂中以中性分子与离子形成螯合物,生成物的电荷与离子的电荷相同,而且不放出 H^+ 。常用者如:



3. 置换出 H^+ 的螯合剂 这类试剂既有成盐的酸性基,又有配位的原子团。它们与离子螯合时,有 H^+ 放出。形成螯合物的稳定性与 pH 有关。螯合物有色、难溶或有色兼难溶者用于定性或定量;形成无色水溶性者用于分离或掩蔽。这一类试剂很多,常用者如:

二丁酮肟(或二乙酰二肟) $\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \end{array} \right)$, 在弱酸性或弱碱性溶液中,与 Ni^{2+} 形成鲜红色沉淀。它是应用最早的一个有机试剂。

二苯卡巴肟(或二苯偕肟、二苯氨基脲) $\left(\text{OG} \begin{array}{l} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$, 它与 CrO_4^{2-} 形成紫色溶液,是鉴定 CrO_4^{2-} 最灵敏的试剂,点滴反应的检出限量为 0.3 微克。

双硫脲(或二苯基硫卡巴肟、打萨宗) $\left(\text{SG} \begin{array}{l} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$, 它是许多金属离子的灵敏