

高等医药院校教材

分析化学

徐葆筠 仇淑秋 主编

青岛海洋大学出版社

J41172/22

高等医药院校教材

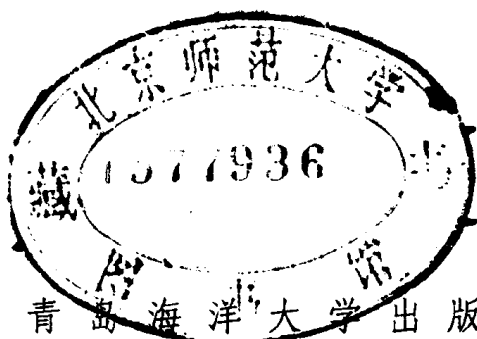
(供医学检验专业用)

分 析 化 学

(第二版)

主编 徐葆筠 仇淑秋
主审 鲁长豪
编者 (以姓氏笔划为序)

仇淑秋 (上海第二医科大学)
王 屹 (吉林医学院)
冯建成 (四川省卫生管理干部学院)
宁岩林 (上海医科大学)
陈修玮 (镇江医学院)
邱丽珠 (湛江医学院)
林三冬 (大连医学院)
张宝棣 (青岛医学院)
徐葆筠 (青岛医学院)
鲁长豪 (华西医科大学)



青岛海洋大学出版社
一九九〇·青岛

内 容 提 要

本书是根据医药院校医学检验专业校际会议的决定组织编写的。全书主要分为定性分析和定量分析（包括重量分析、滴定分析和比色可见分光光度分析）部分，为了适应医学检验专业教学的需要，也简要地介绍了分析检验的一般过程和化学检验实例。本书除作为医学检验专业的教材外，也可供卫生、法医、营养等专业教学使用，此外还可供临床检验、医药卫生、环境保护等方面有关技术人员培训或工作参考。

分 析 化 学

徐葆筠 仇淑秋 主编

* * *

青岛海洋大学出版社出版发行

青岛胶州印刷厂印刷

787×1092 毫米 1/16 印张 15.25 * 字数 379 千

1990 年 6 月第二版 1990 年 6 月第 2 次印刷

印数：4000—10000

ISBN 7-81026-049-9/O.7

定价 5.45 元

第一版 前 言

根据医学发展的需要,不少医学院校成立了医学检验专业。由于它是新建专业,教材建设成为重要问题。分析化学虽有不少版本,但大多属理工科教材,即使有几本供医药专业用的,但从要求、内容和学时安排上都不太适合医学检验专业教学的需要。所以在1985年召开的全国医学检验专业校际会议上,决定组织各兄弟院校编写分析化学教材,据此成立了由六所院校组成的分析化学教材编写组,并于1985年9月召开会议,拟定了教学大纲,确定了编写分工。初稿完成后经试用,于1986年6月开审稿会,经过修改,于1986年12月定稿。

分析化学是医学检验专业主干课程之一,通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的基本理论、基本知识和基本操作技能,树立量的概念,培养分析问题和解决问题的能力,为学习后继课程打下必要的基础。

为了体现医学检验专业的特点,本教材在内容选材上,从医学检验需要出发,并适当结合医学检验的实际。本书分定性分析和定量分析两部分,定性分析部分主要介绍以系统分析为主的常见阳离子分析和以分别分析为主的常见阴离子分析,为节省教学时数,精简了一些离子,使定性分析内容大大简化。定性分析在化学教学中具有重要作用,通过定性分析的学习,可以使使学生进一步熟悉离子的性质、离子的反应条件以及分离和鉴定的原理和方法。通过实验使学生掌握一定的实验方法和技能,也可为定量分析做好准备。定量分析主要介绍化学分析法,包括重量分析和滴定分析,其中以滴定分析为主,除对各种化学分析法的理论基础予以系统阐述外,还适当介绍了它们在医学检验中的应用。考虑到检验工作的实际需要,也简要地介绍了比色—可见分光光度分析。为了理论联系实际,我们编写了人体试样的采集和分析实例一章。

本教材由青岛医学院徐葆筠和上海第二医科大学仇淑秋主编,参加编写的有(以学校笔划为序):仇淑秋(第二、九、十二章),四川省卫生管理干部学院冯建成(第三、五章),华西医科大学鲁长豪(第四章),青岛医学院徐葆筠(第一、十一、十二章)和张宝棟(第六、十章),湖北省药检专科学校朱亚琦(第八章),镇江医学院陈修玮(第七章)。全书经主编统编后,由鲁长豪审定。

按照国家要求,出版书刊必须使用法定计量单位,因此本书在计量中一律采用我国法定计量单位。

由于编者业务水平和教学经验所限,加之编写时间仓促,缺点和错误在所难免,殷切希望读者批评、指正,以便在修订中予以改正。

本教材承蒙吉林医学院、温州医学院、贵阳医学院、湛江医学院和我们共同试用;在定稿会上华西医科大学肖志芳副教授对教材提供宝贵意见,在此一并表示感谢。

编 者

1987年2月

再 版 前 言

本教材自 1987 年出版以来,已历时 3 年,其间承蒙各医药院校医学检验专业使用,给以良好的评价,并提出很好的建议。为满足教学需要,拟对该书修订再版。为此去年 5 月在镇江医学院召开了本教材的修订会议,交流了教学经验,总结了本教材的优缺点,细致地研讨了修改意见。经过修改,总的说来全书的内容有一定的深入和提高,有些内容作了轻微的调整;有些内容则有适当的深入,如在配位滴定法中对滴定误差进行了定量讨论;原分离方法一章增写了掩蔽部分,而改名为掩蔽和分离;第十二章已重新编写,改名为化学检验方法过程,目的是使学生在学过掩蔽、分离和各种测定方法之后,能概括地了解化学检验的全过程,以求本教材之内容更加完整。

书中插图均经重新绘制,改正了初版印刷中的不准确部分。

为便于集思广义,再版中编者有适当增加。

在编写再版中,我们尽了最大努力,以求把本教材修订得更好,但由于水平和时间所限,难免还存在一些缺点或错误,恳请读者给予批评、指正。

编 者

1990 年 2 月

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 分析化学方法分类.....	1
第三节 分析化学在医学检验中的作用.....	2
第四节 分析化学的发展.....	3
第二章 定性分析	5
第一节 定性分析概论.....	5
第二节 阳离子分析.....	8
第三节 阴离子分析	24
第四节 一般物质的分析	28
习 题	31
第三章 误差及分析数据处理	33
第一节 误差及其产生的原因	33
第二节 误差的表示方法	34
第三节 随机误差的分布	38
第四节 有限次实验数据的处理	40
第五节 提高分析结果准确度的方法	44
第六节 有效数字及计算规则	45
第七节 日常分析工作的质量管理	47
习 题	49
第四章 重量分析法	51
第一节 概 述	51
第二节 沉淀法	52
第三节 重量分析在医学检验中的应用示例	61
习 题	62
第五章 滴定分析概论	63
第一节 滴定分析法的特点和主要方法	63
第二节 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	64
第三节 基准物质及标准溶液	65
第四节 滴定分析计算	67
习 题	72

第六章 酸碱滴定法	74
第一节 酸碱平衡及有关浓度计算	74
第二节 溶液酸度的控制	82
第三节 酸碱指示剂	86
第四节 滴定曲线和指示剂的选择	89
第五节 酸碱标准溶液的配制和标定	101
第六节 酸碱滴定法的应用和示例	101
习 题	104
第七章 配位滴定法	106
第一节 概述	106
第二节 乙二胺四乙酸及其配位特性	108
第三节 配位反应的副反应、副反应系数和条件稳定常数	111
第四节 配位滴定基本原理	118
第五节 金属指示剂	126
第六节 混合离子的选择性滴定	131
第七节 EDTA 标准溶液的配制和标定	135
第八节 配位滴定法应用及示例	136
习 题	140
第八章 氧化还原滴定法	142
第一节 概 述	142
第二节 氧化还原平衡和反应速度	142
第三节 氧化还原滴定曲线	148
第四节 氧化还原滴定中的指示剂	151
第五节 高锰酸钾法	153
第六节 碘法	156
第七节 其他氧化还原滴定法	160
习 题	162
第九章 沉淀滴定法	164
第一节 概 述	164
第二节 银量法	164
习 题	169
第十章 比色法和可见分光光度法	171
第一节 概述	171
第二节 朗伯—比尔定律	172
第三节 比色法和可见分光光度法及其仪器	176

第四节	显色反应及影响因素	180
第五节	比色法和可见分光光度法测定条件的选择	184
第六节	比色法和可见分光光度法的应用	185
习 题		187
第十一章	分析化学中的掩蔽和分离	189
第一节	概述	189
第二节	掩蔽	190
第三节	沉淀分离法	192
第四节	溶剂萃取分离法	196
第五节	离子交换分离法	201
第六节	液相色谱法	205
第七节	挥发分离法	209
第八节	常用分离法在生物医学检验中的应用	210
习 题		211
第十二章	化学检验方法过程	213
第一节	化学检验法的一般过程	213
第二节	试样的采集	213
第三节	分析试样的制备	215
第四节	分析试样的分解	216
第五节	水分和蛋白质的除去	217
第六节	测定方法的选择	217
第七节	临床化学检验实例	218
附 录		
表一	难溶化合物的溶度积常数	221
表二	配合物的各级积累稳定常数	222
表三	几种金属指示剂在不同 pH 值时 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值和 pM_t 值	225
表四	常见酸、碱在水溶液中的离解常数	226
表五	标准电极电位	228
表六	氧化还原电对的条件电位	230
表七	一些化合物的分子量	231
表八	国际原子量表	233
表九	指数加法表	234
表十	常用对数表	235

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,它是研究物质的化学组成及其含量测定方法和有关理论的一门学科,它可以分成定性分析和定量分析两个主要部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成;定量分析的任务是测定各组成部分的含量。

分析化学是在化学学科的基础上发展起来的,它对化学本身的发展也起着重大作用。一些化学的基本定律,如气体定律、倍比定律等都是通过分析化学测定大量数据而建立的。在与化学有关的各学科领域中,如医学、药学、环境科学、农业、地质学和许多技术科学,都需要分析化学,所以在高等院校中,许多有关专业都把分析化学列为基础课。通过分析化学的学习,不仅可以掌握分析化学的基本理论,而且可以使學生掌握分析化学的基本操作技能,树立实事求是的科学态度,培养分析问题和解决问题的能力。

在国民经济建设中,分析化学起着重要作用。例如原材料检验、中间产品的控制、成品的检验、新产品的试制、三废的处理,都需要分析化学。新技术和新工艺的探索和推广,也常以分析结果作为重要依据。在环境保护中,对大气、水质的监测也是分析化学的任务之一。

第二节 分析化学方法分类

因为物质的组成是多种多样的,分析对象也千差万别,有的是无机物,有的是有机物,含量高低、干扰程度都不相同。为了满足对分析化学提出的不同要求,而发展了各种各样的分析方法。为了了解和研究这些方法,有必要将它们给以分类。分类时可以根据不同原则,如根据试样的类型和状态、取样量的多少或分析方法的特性等,分成很多不同类型的分析方法。

1. 定性分析和定量分析

分析化学按其任务不同,可分为定性分析和定量分析。在实际工作中,定量分析之前应了解试样的来源和组成情况。如哪些是主要成分,哪些是干扰成分,否则应先做试样的定性分析,然后再进行定量分析。由于定量分析在各个方面发挥着重要作用,所以发展很快。因此定量分析在分析化学中所占的比重已远远超过定性分析。我们将主要介绍定量分析。

2. 无机分析和有机分析

按分析对象的不同,分析化学可分为无机分析和有机分析。由于分析对象不同,分析方法的特点也就有差异。无机分析中,既要进行无机组分的定性分析,也要进行它们的定量分析。与无机物相反,组成有机物的元素虽不多,但由于结构复杂,所以有机物的种类很多。在有机分析中,除要求进行元素分析外,还要进行官能团分析和结构分析。本课程只讨论无机分析。

3. 常量、半微量、微量和超微量分析

根据分析时取样量的不同,可以分为常量分析,半微量分析,微量分析和超微量分析(表 1-1)。

表 1-1 常量、半微量、微量、超微量分析试样用量

方 法	试样用量(mg)	试样体积(ml)
常量分析法	>100	>10
半微量分析法	10~100	1~10
微量分析法	0.1~10	0.01~1
超微量分析法	<0.1	<0.01

以上的分类具有一定的随意性,各种方法之间没有明显界线。本课程定性分析主要采用半微量分析法,而定量分析中的化学分析则采用常量分析法。

试样(sample)中的组分可以分为主成分(>1%);微量成分(0.1~1%)和痕量成分(<0.1%)。百万分之几的组分则称为超痕量成分。为了分析痕量和超痕量成分而发展了痕量分析。

4. 化学分析法和仪器分析法

根据方法的特性分类,可以分为化学分析法和仪器分析法。

(1) 化学分析法 以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法(chemical analysis)。化学分析法是最早发展起来的分析方法,它是分析化学的基础。化学分析法中的定量分析可分为重量分析法和滴定分析法。本课程主要讲授化学分析法。

(2) 仪器分析法 以物质的物理性质(如光学性质)或物理化学性质(如电化学性质)变化为基础的分析方法。由于这些方法都需要使用特殊仪器,所以统称为仪器分析法(instrumental analysis)。仪器分析法的种类很多,有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

由于当今对痕量组分的测定比较重视,仪器分析法具有灵敏度高等优点,所以仪器分析已成为当代分析化学的研究趋势。虽然如此,化学分析法依然重要,因为用仪器测量之前,还要进行一系列的化学步骤,包括试样分解、调节 pH、掩蔽、富集、分离(以除去干扰)等。因此,仪器分析离不开化学分析,没有化学分析,仪器分析往往难以进行。所以,化学分析法和仪器分析法各有特点。在解决分析问题时,是选择前者还是后者,可依据分析目的和试样组分的实际情况而定。在测定常量组分时,通常采用化学分析法,在测定微量或痕量组分时,则常用仪器分析法。故在解决分析问题时,二者是相互补充、不可偏废的。

第三节 分析化学在医学检验中的作用

很早以前,医疗工作是由医生单独进行的,用听诊和触诊方法掌握病情,给以诊断和治疗。但医学发展到今天,医学检验已在诊断、治疗、预后等方面发挥了越来越重要的作用。医生单独进行治疗的时期早已过去,医学检验已成为医疗中不可缺少的重要组成部分。医学检验是多方面的,在检验过程中常常使用分析化学的各种方法,对人体试样中不同组分进行分析,为诊断和治疗提供依据。一个人患病时,代谢体液的组成可能发生变化。例如糖尿病患者尿中出现糖,血糖也将升高;痛风病患者则有大量尿酸排出;肾炎患者尿中出现蛋白质;黄疸病患者尿中出现胆色素。因此分析检验这些物质,就有助于这些疾病的诊断和治疗。电

解质和微量元素在人体中也很重要，一些病如痢疾，在大量失水的情况下会引起电解质平衡紊乱。必需的微量元素在人体中不足或摄取过多，都会产生不良影响，甚至引起疾病或中毒，因此在检验中也常分析无机物。分析的试样有全血、血浆、血清、尿、头发、指甲、脑脊液或粪便。常测的项目有葡萄糖、尿氮、蛋白质氮、尿酸、胆固醇、肌醇、钠、钾、钙、铜、锌、 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 和 pH 值等。有时也要分析复杂的成分，如组成蛋白质的各种氨基酸。医疗中对分析检验的要求越来越高，在解决医学检验问题的过程中，分析化学也得到迅速发展。例如测定血清中钾、钠时，二十世纪三十年代尚使用重量分析法，血清需要量为 10ml。1955 年后采用火焰光度法，只需血清 0.1ml。1971 年后又有了离子选择电极法，分析迅速，已在临床检验中使用。

我们知道，由于客观的需要，各相关的科学互相渗透，医学化学检验的形成和发展就是分析化学向医学渗透的结果。由于化学分析结果在医疗和诊断中显得重要，临床分析要求日益提高，化验项目也不断扩大，所以我们可以预期分析化学将在医学检验中扮演更加重要的角色，发挥其更重要的作用。

第四节 分析化学的发展

学习分析化学，对分析化学的发展简况有些了解还是很必要的。

十八世纪以前，由于生产的需要，在分析水、矿物和矿石方面已积累了许多分析检验方法。十八世纪后，开始兴起了湿法重量分析，为近代分析化学的产生作了准备。

到了十八世纪中叶，重量分析法的出现，使分析化学迈入了定量分析时期，至十九世纪五十年代已得到了很好的发展，那时所用的分离、测定和操作技术至今仍被采用。

十八世纪后半叶，已有原始的滴定分析，例如用硝酸银溶液滴定氯离子。至十九世纪中叶，经典的滴定分析和重量分析就已经建立起来了。

至十九世纪末，可称为近代分析化学发展时期，当时分析化学在分析技术上已有高度发展，但当时人们曾把分析工作只看作是一种技艺，目的仅仅在于提供有关的物质组成的数据。那时分析化学家也只是经验式地研究他们的课题。所以这时分析化学进展缓慢。但是在二十世纪前五十年，在物理化学革命性进展的影响下，分析化学也得到迅速的发展。此时在研究分析方法的同时，也迅速发展了分析化学的基础理论。因此说现代分析化学诞生于这一时期是符合实际的。为此二十世纪三十年代就没有人再说分析化学是一种技艺，而不得不承认是一门科学了。至第二次世界大战结束前，主要着重于重量分析法、滴定分析法和比色法的研究与开发。而在第二次世界大战以后，由于生产和新兴起的科学领域对分析化学提出了新要求，即要求对试样中微量及痕量组分进行测定，例如对超纯半导体材料中十亿分之几的痕量杂质的测定；环境保护中，对环境某些有害物质的痕量监测；对食品中痕量农药残留量的测定；对蛋白质分子中二十几种氨基酸的测定及其排列顺序的推断等等。因此经典的重量分析法与滴定分析法已不能适应新的要求。分析化学家为了解决以上一系列课题，广泛地吸取了各学科的新成就，再加上工业和其它科学技术的发展，便迅速地发展了各种类型的仪器分析方法。它和上一世纪发展起来的化学分析法奠定了现代分析化学的基础。仪器分析所涉及到的学科领域十分广泛，它们将发挥更大的作用。可以预期，仪器分析还将得到更迅速的发展。当前分析化学的发展趋势是：

1. 提高分析方法的准确度，降低测定方法的误差。
2. 提高分析方法的灵敏度，使能进行试样量极少和浓度极低的物质的分析。
3. 提高分析速度，发展自动分析、遥测分析和原位分析方法 (in-situ method)。
4. 建立新的微区分析方法和不损坏试样的分析方法。前者是研究固体表面的新方法，后者则可对难以获得微量试样和不能损坏的微量试样进行分析。
5. 基础理论及其应用的基础研究，开拓新的分析方法。

当今分析化学发展迅速，日新月异。但学习分析化学还应结合专业所需循序渐进，既要学好化学分析法，又要学好仪器分析法；既要学好理论，又要认真做好实验，为医学检验打好基础。

(徐葆筠 编)

第二章 定性分析

第一节 定性分析概论

一、定性分析的任务和方法

定性分析 (qualitative analysis) 的任务是鉴定物质是由哪些元素、离子或原子团所组成的。

根据分析时所依据的原理, 定性分析可以分为化学分析和仪器分析; 根据分析时所需试样的量, 定性分析又可分为常量分析、半微量分析及微量分析。本章是以半微量化学分析法为主。

化学分析法所依据的是物质的化学反应。如果化学反应是在溶液中进行的, 称为湿法; 如果化学反应是在固体物质之间发生, 称为干法。定性分析是以湿法分析为主。

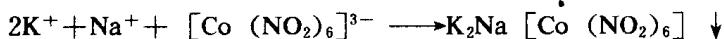
二、定性分析的特征和进行的条件

定性分析中所应用的化学反应, 称为定性反应, 它包括两大类, 一类用来分离或掩蔽离子, 另一类用来鉴定离子的存在。对分离或掩蔽反应来说, 要求反应进行得完全、快速; 对鉴定反应来说, 不仅要求完全、快速, 而且还要具有明显的外部特征, 如: 溶液颜色的改变、沉淀的生成或溶解及气体的生成等。

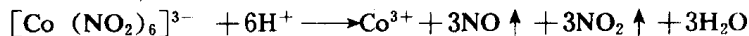
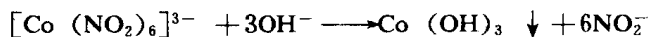
定性反应同所有的化学反应一样, 需要在一定的条件下才能按照预期的方向进行。这些条件是:

1. 溶液的酸度

许多定性反应都需要在一定的酸度下才能进行, 例如, 用钴亚硝酸钠 ($\text{Na}_3 [\text{Co} (\text{NO}_2)_6]$) 试剂检出 K^+ 时, 只有在中性或弱酸性溶液中才能生成黄色的钴亚硝酸钠钾沉淀。



因为在碱性溶液中和在强酸性溶液中试剂会被酸或碱分解。



2. 反应物的浓度

根据化学平衡的移动规律, 增加反应物的浓度, 促使化学平衡向生成物方向移动。溶液中相互反应的离子及试剂的浓度足够大时, 才能产生明显的反应效果。例如, 沉淀反应不仅要求溶液中参加反应的离子浓度的乘积必须大于该温度下沉淀的溶度积常数 (K_{sp}), 而且要求析出的沉淀量达到能被观察到的程度, 才能被认为是发生了反应。

3. 溶液的温度

温度对某些化学反应影响很大, 特别是某些氧化还原反应, 其反应速度很慢, 常需将反

应溶液加热以加快反应速度,例如, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 为 MnO_4^- 的反应,就必须在加入 Ag^+ 作为催化剂,并加热才能完成反应,但是有些反应,如某些沉淀反应因为其沉淀的溶解度随着温度的增加而增加较快时,就不宜在热溶液中进行。例如 PbCl_2 的溶解度随溶液温度的升高而迅速增大,所以以稀 HCl 沉淀 Pb^{2+} 的反应不宜在热溶液中进行,当要将 PbCl_2 从沉淀中分离出去,就应该加热,使 PbCl_2 全部溶解。

4. 溶剂的影响

在水溶液中的定性反应,有时会生成不稳定的反应产物,为此常在水溶液中加入某种有机溶剂,将产物萃取至有机相中,例如,在 H_2SO_4 酸性溶液中, H_2O_2 与 K_2CrO_4 反应生成蓝色的过铬酸 (H_2CrO_6),它在水溶液中易分解因而蓝色很快褪去,但 H_2CrO_6 在戊醇中的溶解度大且较稳定,所以常在反应溶液中加入戊醇,使生成的 H_2CrO_6 被萃取到戊醇中去。

5. 干扰物质的分离和掩蔽

一个鉴定反应能否成功地检出某离子,除了上面几种因素外,还应考虑到干扰物质是否存在。所谓干扰物质,就是在相同反应条件下也能与所用试剂产生相似的反应产物,或能与被检出离子产生另一反应,以致妨碍了鉴定反应进行的物质,由于干扰物质的存在,往往会混淆鉴定结果,因此,在鉴定反应前,必须消除干扰物质。为此时常加入配位剂使干扰离子生成稳定的配合物或加入氧化剂、还原剂以改变干扰离子的价态,将干扰离子掩蔽;或加入沉淀剂使被检离子(或干扰离子)产生沉淀而分离,分离后再进行鉴定反应;或采用挥发、分解等方法。例如,当以生成黄色 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀的鉴定反应来检出 K^+ 时,如有 NH_4^+ 存在,则因生成黄色 $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀而干扰 K^+ 的鉴定,所以在鉴定 K^+ 前,应先将试液置坩埚中,加少量浓 HNO_3 ,加热使铵盐分解逸去。

三、鉴定反应的灵敏度和选择性

1. 鉴定反应的灵敏度

定性分析中,同一离子的鉴定反应往往不止一种,对于不同鉴定反应的评价,可从不同的角度进行,而灵敏度(sensitivity)则是其中较为重要的一项。鉴定反应的灵敏度有以下两种表示方法。

检出限量(identification limit)是在一定条件下,应用某一反应所能检出的某一离子的最小量。常以符号 m 表示,单位为 μg 。显然 m 越小反应越灵敏。

最低浓度(concentration limit)是在一定条件下,利用某一鉴定反应能检出某离子并得出肯定的结果时该离子的最低浓度,以 $1:G$ 表示, G 是含有 1g 检出离子的溶剂的克数。例如,以 K_2CrO_4 试剂与 Pb^{2+} 反应产生黄色 PbCrO_4 时, Pb^{2+} 溶液被稀释至 Pb^{2+} 与水的质量比为 $1:200,000$,取 0.05ml 稀释后的 Pb^{2+} 溶液,加入 K_2CrO_4 试剂,还能观察到黄色混浊,确定 Pb^{2+} 的存在。若再进一步稀释,则同样取 0.05ml 溶液,加入 K_2CrO_4 试剂,就观察不到黄色混浊,无法确定 Pb^{2+} 的存在。因此,此鉴定反应的最低浓度为 $1:200,000$ 。显然, G 值越大,反应越灵敏。

最低浓度也可用百万分之几(ppm)来表示,以 $1:G$ 换算为 ppm 时, $1:G = X:10^6$
$$x = \frac{10^6}{G} \text{ (ppm)}$$

检出限量 m 和最低浓度之间可以互相换算,若鉴定反应进行时,取试液 $V\text{ml}$ (通常 V 为 0.05ml),由于是稀溶液,溶液的毫升数与溶剂的克数几乎相等,故

$$1 : G = m : V \times 10^6$$

$$m = \frac{V \times 10^6}{G} (\mu\text{g})$$

上例中, 以 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} 时的检出限量为:

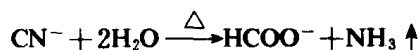
$$m = \frac{0.05 \times 10^6}{200,000} = 0.25 (\mu\text{g})$$

定性分析要求鉴定反应的检出限量应小于 $50\mu\text{g}$; 最低浓度的 G 应大于 1000。

2. 鉴定反应的选择性

一种鉴定反应所用的试剂, 往往能和数种离子反应生成具有相似形态的产物, 例如, K_2CrO_4 试剂不仅能和 Pb^{2+} 反应生成黄色 PbCrO_4 沉淀, 而且也能和 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等反应生成相似的 BaCrO_4 及 SrCrO_4 沉淀, 这种在一定条件下, 某一鉴定反应只能与某些离子反应产生特征现象的性质, 称为该鉴定反应的选择性 (selectivity), 能与该试剂产生特征现象的离子数目越少, 则该鉴定反应的选择性越高。如果某鉴定反应所用试剂在一定条件下只与混合离子中的某种离子起反应, 则其选择性最高, 这种鉴定反应称为该离子的特效反应 (specific reaction)。所用的试剂称为该离子的特效试剂 (specific reagent)。例如, 阳离子中, 只有 NH_4^+ 能与强碱 NaOH 在加热时生成具有特殊气味的、能使润湿的红色石蕊试纸变蓝的 NH_3 , 通常就认为这个反应是鉴定 NH_4^+ 的特效反应。 NaOH 是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

鉴定反应的选择性在分析化学中是非常重要的。用某离子的特效试剂可以不经分离就直接从混合离子溶液中对该离子进行鉴定, 可惜真正的特效反应并不多, 而且所谓特效也是相对于一定条件而言的, 上述 NH_4^+ 的特效反应也只是在溶液中无 CN^- 存在时才能成立。因为 CN^- 在热的 NaOH 介质中也会放出 NH_3 ,



故在鉴定 NH_4^+ 前, 应先加入 Hg^{2+} 使 CN^- 与之进行配位反应, 以消除干扰, 使上述反应成为鉴定 NH_4^+ 的特效反应。

为提高反应的选择性, 就要控制反应条件, 掩蔽、分离干扰离子等。

四. 空白试验和对照试验

定性分析中, 有时因为所用的鉴定反应特别灵敏, 以致把试剂或蒸馏水中含有的微量被检离子、或因使用的器皿沾污有微量被检离子, 误以为是试液中存在的离子, 有时实验的结果不甚明显, 很难作出肯定的判断, 这时应采用空白试验 (blank test) 来进行确证。空白试验是以蒸馏水代替试液, 与试液在相同的条件下, 以相同方法对同一种离子进行鉴定。故空白试验可用以检查所用的试剂、蒸馏水及器皿中是否含有被检出离子。

另外, 若检出离子时, 因所用鉴定反应的反应条件控制不当, 或使用的试剂变质失效, 致使原来应该发生的反应而未能发生, 试样中应该被检出的离子未被检出。这时应采用对照试验 (control test) 进行确证。对照试验是以已知离子的溶液代替试液, 与试液在相同条件下进行鉴定反应。对照试验用以检查试剂是否变质失效、反应条件控制得是否正确。

五、分别分析和系统分析

在进行定性分析时, 试样可能是混合物, 即可能是多种阳离子与阴离子共存, 这就需要采取各种措施消除干扰以提高各种离子的鉴定反应的选择性, 甚至使其在一特定条件下变为特效反应。在消除离子干扰时, 因处理方法不同, 可分为分别分析和系统分析两种方法。

分别分析 (individual analysis) 是在其它离子共存的情况下, 分别地取出试液, 设法排除其他离子的干扰使本来选择性就很高的反应成为特效反应, 以完成鉴定反应。这种分析方法, 除了快速、灵敏外, 还不受各离子检出顺序的约束。显然, 分别分析法对于组成简单的试样较为适用。

系统分析 (systematic analysis) 是在其它离子共同存在的情况下, 按一定顺序将离子分离, 再依次进行鉴定的分析方法。分离时, 是先以几种试剂依次将性质相近的离子分成若干分析组, 然后再将各组离子进行分离鉴定。显然, 系统分析法适用于分析组成较复杂的试样。

系统分析中将离子分成几个组的试剂, 称为组试剂 (group reagent), 组试剂通常都是沉淀剂, 它应具有: (1) 反应迅速, 分离完全; (2) 所生成的沉淀应与母液易于分离和洗涤; (3) 一个分析组内离子的种数不应太多。 (4) 过量的组试剂对以后的分离和鉴定应不起干扰作用。

系统分析和分别分析各有其优缺点。在实际工作中, 从各种因素考虑, 对所存在组分的大致范围, 作出初步估计, 故往往是有目的地检验某种组分是否存在。因此, 将分别分析和系统分析两种方法结合起来, 加以灵活运用, 是较为切合实际的。例如, 对一未知试液先以系统分析法进行分组, 作为初步试验, 据此试验结果, 推测出可能存在离子的范围, 再拟出简捷的分析方案。

第二节 阳离子分析

常见阳离子有二十余种, 它们是 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等。其中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Fe^{2+} 为人体内常见离子, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 是人体内具有重要功能的微量金属离子, 对人体具有较大毒性的是 As^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等, 考虑到医学检验专业的需要, 我们有重点地选择一些与检验专业关系密切的离子进行分离与鉴定。

一、常见阳离子的一般性质

常见阳离子与常见试剂 HCl 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 NH_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、及 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的反应产物见表 2-1

二、常见阳离子的分组

根据表中常见阳离子与常见试剂反应产物的溶解度, 按它们的共性与差异性, 将阳离子分成几个组, 选用适当的试剂, 使各个组的阳离子按一定的顺序分组沉淀出来, 再在各分析组中进行分离和鉴定各种离子, 这就是阳离子的系统分析法。因使用分组试剂的不同, 系统分析的方案有很多种, 其中较为重要的是硫化氢系统分组法和两酸两碱系统分组法。

1. 硫化氢系统分组

硫化氢系统分组方案是以各阳离子的硫化物溶解度有明显不同为基础, 再根据各阳离子的氯化物、碳酸盐溶解度的不同, 应用 HCl 、 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为组试剂, 将常见的阳离子分成五个分析组, 见表 2-2, 表 2-3。

表 2-1 常见阳离子与常见试剂的反应

离子 \ 试剂	HCl	H ₂ SO ₄	NH ₃ (适量)	NH ₃ (过量)	NaOH (适量)
Ag ⁺	AgCl ↓ (白)	Ag ₂ SO ₄ ↓ (白)	Ag ₂ O ↓ (褐)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (无色)	Ag ₂ O ↓ (褐)
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ Cl ₂ ↓ (白)	Hg ₂ SO ₄ ↓ (白)	HgNH ₂ NO ₃ ↓ Hg ↓ (灰)	HgNH ₂ NO ₃ ↓ Hg ↓ (灰)	Hg ₂ O ↓ (黑)
Cu ²⁺			Cu(OH)NO ₃ ↓ (蓝绿)	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ (蓝)	Cu(OH) ₂ ↓ (浅蓝)
Pb ²⁺	PbCl ₂ ↓ (白)	PbSO ₄ ↓ (白)	Pb(OH) ₂ ↓ (白)	Pb(OH) ₂ ↓ (白)	Pb(OH) ₂ ↓ (白)
Cd ²⁺			Cd(OH) ₂ ↓ (白)	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ (无色)	Cd(OH) ₂ ↓ (白)
Hg ²⁺			HgNH ₂ HO ₃ ↓ (白)	HgNH ₂ NO ₃ ↓ (白)	HgO ↓ (黄)
As ³⁺					
Cr ³⁺			Cr(OH) ₃ ↓ (灰绿)	Cr(OH) ₃ ↓ (灰绿)	Cr(OH) ₃ ↓ (灰绿)
Fe ³⁺			Fe(OH) ₃ ↓ (红棕)	Fe(OH) ₃ ↓ (红棕)	Fe(OH) ₃ ↓ (红棕)
Fe ²⁺			Fe(OH) ₂ ↓ (浅绿)	Fe(OH) ₂ ↓ (浅绿)	Fe(OH) ₂ ↓ (浅绿)
Mn ²⁺			Mn(OH) ₂ ↓ (粉)	Mn(OH) ₂ ↓ (粉)	Mn(OH) ₂ ↓ (粉)
Zn ²⁺			Zn(OH) ₂ ↓ (白)	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ (无色)	Zn(OH) ₂ ↓ (白)
Ba ²⁺		BaSO ₄ ↓ (白)			
Ca ²⁺		CaSO ₄ ↓ (白)			
Mg ²⁺			部分 Mg(OH) ₂ ↓ (白)	部分 Mg(OH) ₂ ↓ (白)	Mg ₂ (OH) ₂ ↓ (白)
NH ₄ ⁺					NH ₃ ↑

离子 \ 试剂	NaOH (过量)	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ S (0.3mol/LHCl)	(NH ₄) ₂ S
Ag ⁺	Ag ₂ O ↓ (褐)	Ag ₂ CO ₃ ↓ (白)	Ag ₂ S ↓ (黑)	Ag ₂ S ↓ (黑)
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ O ↓ (黑)	HgNH ₂ NO ₃ ↓ Hg ⁰ ↓ (灰)	HgS ↓ Hg ↓ (黑)	HgS ↓ Hg ↓ (黑)
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂ ↓ (浅蓝)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (浅蓝)	CuS ↓ (黑)	CuS ↓ (黑)
Pb ²⁺	PbO ₂ ²⁻ (无色)	Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (白)	PbS ↓ (黑)	PbS ↓ (黑)
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ ↓ (白)	Cd ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (白)	CdS ↓ (黄)	CdS ↓ (黄)
Hg ²⁺	HgO ↓ (黄)	Hg ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (白)	HgS ↓ Hg ↓ (黑)	HgS ↓ Hg ↓ (黑)
As ³⁺			As ₂ S ₃ ↓ (黄)	As ₂ S ₃ ↓ (黄)
Cr ³⁺	CrO ₂ ⁻ (亮绿)	Cr(OH) ₃ ↓ (灰绿)		Cr(OH) ₃ ↓ (灰绿)
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃ ↓ (红棕)	Fe(OH)CO ₃ ↓ (红棕)		Fe ₂ S ₃ ↓ (黑)
Fe ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ ↓ (浅绿)	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (浅绿)		FeS ↓ (黑)
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂ ↓ (粉)	MnCO ₃ ↓ (白)		MnS ↓ (粉)
Zn ²⁺	ZnO ₂ ²⁻ (无色)	Zn ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (白)		ZnS (白)
Ba ²⁺		BaCO ₃ ↓ (白)		
Ca ²⁺		CaCO ₃ ↓ (白)		
Mg ²⁺	Mg(OH) ₂ ↓ (白)	Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ ↓ (白)		
NH ₄ ⁺	NH ₃ ↑			