

高等职业院校公共课系列教材

FENXI HUAXUE



分析化学

(上册·教材)

赵凤英 胡堪东 主编



中国科学技术出版社

高等职业院校公共课系列教材

分 析 化 学

(上册·教材)

赵凤英 胡堪东 主编

中国科学技术出版社

·北 京·

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/赵凤英,胡堪东主编. —北京:中国科学技术出版社,2005

(高等职业院校公共课系列教材)

ISBN 7-5046-1485-8

I.分... II.①赵...②胡... III.分析化学—高等学校:技术学校—教材
IV.065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 095907 号

主 编 赵凤英 胡堪东
编 者 赵凤英 胡堪东
贺小雄 罗诗文
李中健 谢素雯

策划编辑 肖 叶
责任编辑 郭 璟 杨朝旭
封面设计 阳 光
责任校对 刘红岩
责任印制 安利平
法律顾问 宋润君

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码:100081

电话:010-62103189 传真:010-62183872

<http://www.kjpbbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京国防印刷厂印刷

*

开本:787 毫米×1092 毫米 1/16 印张:27.50 字数:670 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

印数:1—3500 册 定价:38.90 元

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、
脱页者,本社发行部负责调换)

前 言

本教材是根据高职院校以培养应用性高级技术人才为目标,结合多年来从事高职高专教育的实际经验编写的。它是近几年来为进一步落实“以就业为导向,培养高素质高等技术应用性人才”的要求来优化教学内容,并在工业分析、化学工程、环境工程等专业进行教学改革实践的经验总结,也是江西省教育厅教改资助课题的成果之一。

分析化学是高职院校工程专科有关专业的基础课之一。为使學生能较好地掌握分析化学的基本原理、基本技能,培养学生分析问题和解决问题的能力以及为学习后续课程乃至今后工作打下一定的基础,我们在编写过程中充分注意到精选理论内容,讲清基本概念,注意联系实际,突出生产应用。同时,考虑到高职院校工程专科的不同专业的不同要求,保留了定性分析内容,在仪器分析法中只介绍了“吸光光度法”,其他内容单独编为《仪器分析》教材。

本教材包括定性分析和定量分析两大部分,重点为定量分析。定性分析部分主要包括常见离子与常用试剂的作用和鉴定方法;定量分析部分主要包括酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法和吸光光度分析法。各种定量分析方法都包括理论部分和操作部分。

本教材由江西应用技术职业学院赵凤英、胡堪东主编。参加编写的有赵凤英(绪论、第六章、第七章),胡堪东(第八章、第九章、第十章),贺小雄(第四章、第五章),罗诗文(第十一章、第十二章),李中健(第一章、第二章),谢素雯(第三章)。全书由赵凤英、胡堪东统稿。

江西应用技术职业学院应用化学系的许多教师曾先后参加了分析化学课程的教学,对本书的不断完善做出了许多贡献,同时本书的编写得到江西应用技术职业学院领导及教务处的大力支持,在此谨致衷心感谢。

南昌大学万益群教授主审了本教材,并提出了许多宝贵意见,编者深表谢意。

本书有配套教材《分析化学实践教程》。

限于编者水平,书中难免有疏漏和不妥之处,恳请专家和读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2005年8月

目 录

绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析化学的分类	2
第三节 分析化学的发展	3

第一部分 定性分析

第一章 定性分析概论	4
第一节 鉴定反应的特征和进行的条件	4
第二节 定性分析方法的灵敏度和鉴定反应的选择性	6
第三节 空白试验和对照试验	8
第四节 半微量定性分析的主要仪器和操作技术	9
第二章 常见阳离子与常用试剂的作用	14
第一节 与 HCl 的反应	14
第二节 与 H_2SO_4 的反应	15
第三节 与 $\text{NaOH}(\text{KOH})$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应	16
第四节 与 H_2S 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 Na_2S 的反应	20
第五节 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 Na_2CO_3 的反应	26
第三章 常见阳离子的分析	29
第一节 常见阳离子的鉴定反应	29
第二节 常见阳离子的系统分析法	37
第四章 阴离子和一般物质的分析	43
第一节 常见阴离子分析	43
第二节 一般物质的分析	48

第二部分 定量分析

第五章 定量分析概论	51
第一节 定量分析的过程和结果表示	51

第二节	分析天平和称量方法	53
第三节	化学试剂	58
第四节	定量分析中的误差	59
第五节	有效数字及其运算规则	65
第六节	定量分析结果的数据处理	68
第六章	滴定分析法概述	76
第一节	滴定分析法的分类和滴定反应的条件	76
第二节	滴定方式	77
第三节	标准溶液	78
第四节	滴定分析中的计算	81
第五节	滴定分析基本操作	84
第七章	酸碱滴定法	93
第一节	酸碱反应的理论基础	93
第二节	水溶液中酸碱组分不同型体的分布	95
第三节	酸碱溶液 pH 值的计算	99
第四节	酸碱缓冲溶液的选择和配制	102
第五节	酸碱指示剂	104
第六节	强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定	109
第七节	多元酸(碱)的滴定	116
第八节	酸碱标准溶液的配制和标定	122
第九节	酸碱滴定法的应用	123
第十节	酸碱滴定结果计算示例	128
第十一节	非水溶液中的酸碱滴定	129
第八章	配位滴定法	134
第一节	概述	134
第二节	乙二胺四乙酸及其配合物	135
第三节	配合物在溶液中的离解平衡	137
第四节	EDTA 滴定法原理	143
第五节	金属指示剂	150
第六节	提高配位滴定选择性的方法	154
第七节	配位滴定的方式和应用实例	158
第九章	氧化还原滴定法	164
第一节	活度与活度系数	164
第二节	电极电位和条件电位	165

第三节	氧化还原反应进行的程度	167
第四节	影响氧化还原反应速度的因素	169
第五节	氧化还原滴定	172
第六节	氧化还原指示剂	177
第七节	氧化还原法滴定前的预处理	179
第八节	高锰酸钾法	183
第九节	重铬酸钾法	187
第十节	碘量法	190
第十一节	其他氧化还原滴定法	197
第十章	沉淀滴定法	200
第一节	银量法确定终点的方法	200
第二节	银量法应用实例	204
第十一章	重量分析法	207
第一节	概述	207
第二节	重量分析对沉淀的要求	207
第三节	影响沉淀完全程度的因素	209
第四节	沉淀的形成	212
第五节	影响沉淀纯净的因素	214
第六节	沉淀条件的选择	216
第七节	有机沉淀剂	219
第八节	重量分析的基本操作	220
第九节	重量分析结果的计算	227
第十二章	吸光光度法	230
第一节	概述	230
第二节	光吸收的基本定律	233
第三节	比色分析的方法及仪器	238
第四节	显色反应及显色条件的选择	246
第五节	光度测量误差及测量条件的选择	252
第六节	吸光光度法的其他应用	255
附录		264

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科学。它是化学学科领域的一个重要分支。分析化学的内容包括定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团、官能团(有机物)或化合物所组成;定量分析的任务是测定各组分的相对含量。

分析工作中,首先需要确定物质的组成,然后选择合适的分析方法进行含量测定,对于未知结构的物质,还需要进行结构的剖析。由于实际工作中遇到的试样有些是比较复杂的,如精细化工产品,无机非金属材料,被污染的大气、水质、土壤等,对它们进行分析时,必须考虑干扰组分的分离,因此分析化学的任务还包括物质的分离和富集。

分析化学是研究物质及其变化的最重要的学科之一,在各学科的研究和应用中占有重要的地位。任何学科只要涉及化学现象,都要应用分析化学。例如,在大量化学实验的基础上,创立了原子、分子学说,建立了质量守恒定律、定比定律、倍比定律等化学基本定律。各学科的发展如地质学、矿物学、海洋学、生物学、农学、医学、天文学甚至考古学等都需要分析化学提供大量的信息。

在国民经济的许多部门,分析化学的实用意义就更加明显了。工业上原料、半成品及产品的检验,生产过程的控制,分析化学起着“眼睛”的作用。例如,涂料、玻璃、陶瓷的生产中,必须对原料进行定量分析,它是确定产品配方的重要依据;农业上水质鉴定,农药、化肥的检验以及农作物生长机理的研究,都离不开分析化学;而在国防建设和国家安全部门中,分析化学是武器制造、公安侦破工作中不可缺少的重要工具和检验手段。材料科学的发展表征一个国家工业发达的水平,例如原子能材料、半导体材料、超纯物质、航天技术等研究都要应用分析化学。对于进出口商品的质量检验、引进产品的“消化”和“吸收”,也需用分析化学。

科学技术的发展,伴随着环境保护的重要问题,对大气和水质的连续监测,成为分析化学的重要任务之一。对废气、废水、废渣的监测、处理和综合利用,分析化学发挥了重要作用。例如,水质监测控制标准,前苏联在 20 世纪 70 年代初,公布了 496 种有害物的极限允许浓度,接着又公布了 515 种有机物的最大允许浓度;美国在 1977 年提出优先考虑 129 种所属 65 类污染物的水质标准,其中属无机物控制的 Hg、Cr、Cd、Ag、Cu、Zn、Pb、Mn、Ni 等 14 项,属有机物控制的甲醛、酚、氯苯、硝基苯等 115 项。这些污染物的监测方法正是分析化学的原理及实验技术的应用。可见,分析化学在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟目标中具有重要的作用。

分析化学是一门实践性很强的学科,是一门以实验为基础的科学。在学习过程中一定要理论联系实际,加强实验环节的训练。通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的基础

理论知识和基本分析方法,加强分析化学的基本操作技能的训练,培养严谨、求实的实验作风和科学态度,树立准确的“量”的概念,提高分析问题和解决问题的能力,提高综合素质,为学习后续课程打下坚实的基础。

第二节 分析化学的分类

分析化学的内容十分丰富,除按任务分为定性分析与定量分析外,还可根据分析对象、测定原理、试样用量、被测组分含量多少和生产部门的要求,分为如下不同类别。

一、无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机化合物,有机分析的对象是有机化合物。在无机分析中,无机化合物所含的元素种类繁多,通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成,各组分的含量是多少。在有机分析中,虽然组成有机化合物的元素种类不多,但由于有机化合物结构复杂,其种类已达千万种以上,故分析方法不仅有元素分析,还有官能团分析和结构分析。

二、化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。主要在滴定分析法和重量分析法。以物质的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。这类方法都需要特殊的仪器,通常称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、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,种类很多,而且新的分析方法正在不断出现。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

分析工作中根据试样用量的多少可分为常量分析、半微量分析和微量分析。见表绪-1所示。

表绪-1 根据试样用量划分的分析方法

分析方法名称	常量分析	半微量分析	微量分析
固态试样质量/g	1~0.1	0.1~0.01	<0.01
液态试样体积/mL	10~1	1~0.01	<0.01

另外,按被测组分含量范围又可分为:常量组分(>1%)、微量组分(0.01%~10%)和痕量组分(<0.01%)分析。

四、例行分析、快速分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室对日常生产中的原材料和产品所进行的分析,又叫“常规分析”。

快速分析主要为控制生产过程提供信息。例如炼钢厂的炉前分析,要求在尽量短的时间

间内报告分析结果以便控制生产过程,这种分析要求速度快,准确的程度达到一定要求便可。

仲裁分析是因为不同的单位对同一试样分析得出不同的测定结果,并由此发生争议时,要求权威机构用公认的标准方法进行准确的分析,以裁判原分析结果的准确性。显然,在仲裁分析中,对分析方法和分析结果要求有较高的准确度。

第三节 分析化学的发展

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。它同现代科学技术总的发展是分不开的,一方面,现代科学的发展要求分析化学提供更多的关于物质组成和结构的信息;另一方面,现代科学也向分析化学不断提供新的理论、方法和手段,也促进了分析化学的发展。

分析化学朝着越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化的方向发展。例如,半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子的数目;纯氧顶吹炼钢每炉只用几十分钟,它要求炉前高速分析;在地质普查、勘探工作中,需要获得上百万、上千万个数据,不仅要求快速自动化,而且要求发展遥测技术。不仅如此,分析化学的任务也不再限于测定物质的成分和含量,而且往往还要知道物质的结构、价态、状态等性质,因而它活动的领域也由宏观发展到微观,由表面深入到内部,从总体进入到微区、表面或薄层,由静态发展到动态。

随着电子工业和真空技术的发展,许多新技术渗透到分析化学中来,出现了日益增多的新的测试方法和分析仪器,它们以高度灵敏和快速为特点。例如,使用电子探针,则试样体积可小至 10^{-12} mL;电子光谱的绝对灵敏度可达 10^{-18} g。近年来激光技术已应用在可见光分光光度分析、原子吸收光谱分析和液相色谱等方面。由于引入了傅立叶变换技术,使得电化学、红外光谱和磁共振等分析技术的面目焕然一新,进一步提高了分析的灵敏度和速度。各种分析方法的结合和仪器的联用技术,使原有分析方法更为迅速有效,扩大了应用范围。

近年来,由于计算机和计算科学的发展,微机与分析仪器的联用,不但可以自动报出数据,对科学实验条件或生产工艺进行自动调节、控制,而且可以对分析程序进行自动控制,使分析过程自动化,大大提高了分析工作的水平。

尽管分析化学正向着高灵敏度、高速度和仪器自动化的方向发展,化学分析仍然是分析化学的基础,当前许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用,因此分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,进而扩展到仪器分析。这两部分的内容都是高级工程技术人员应该掌握的。

第一部分 定性分析

第一章 定性分析概论

定性分析的任务是鉴定物质中所含的组分,即物质由哪些元素或原子团组成的;或鉴定某一物质是属于某一单质、化合物或矿物。在对物质进行无机定性分析时,一般先将样品制成试液,然后加入试剂,借助在溶液中所发生的化学反应,作出有无某种元素或原子团的判断,因此无机定性分析一般都是鉴定某种阴、阳离子。在得知样品的组成成分之后,就可以断定样品是属于什么物质。在实际工作中所遇到要进行分析的物质,很少是一种纯净的单质或化合物,往往组成比较复杂,在定性分析中,对某一成分进行检出时,也常常会遇到其他共存组分的干扰,这就需要进行分离处理,或将干扰的成分掩蔽。因此,在定性分析化学中所讨论的是有关离子的鉴定反应和有关离子的分离问题。

在定性分析的实验中,也将围绕上述两个问题进行实践练习,从而达到使学生对常见离子及有关化合物的性质、反应条件及分离和鉴定有更深刻的理解。在理论与实践结合的基础上自觉培养认真细致的科学态度。

实验是采用半微量的操作技术,个别分析与系统分析相结合的分析方法。这有助于培养学生获得分析问题和解决问题的能力,以及细致认真的工作态度;提高实验操作技能技巧;为定量分析实验及其他精密实验打下良好基础。

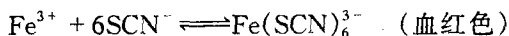
第一节 鉴定反应的特征和进行的条件

一、鉴定反应的特征

化学定性分析是根据发生化学反应的现象判断某种成分的存在。为能简便、可靠地完成定性分析的工作,在定性鉴定中所应用的化学反应,即鉴定反应必须具备下列条件。

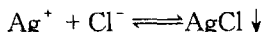
(一) 溶液颜色有改变

例如,当鉴定某一单盐溶液是否有 Fe^{3+} 存在时,可向试液中加入 KSCN 试剂,若溶液变为血红色,表明有 Fe^{3+} 存在。反应如下:

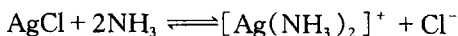


(二) 有沉淀生成或溶解

例如,为鉴定一无色试液中是否有 Ag^+ 存在,可向试液中加入适量的 NaCl 或 HCl 溶液,当有白色沉淀生成时,说明可能存在 Ag^+ 。

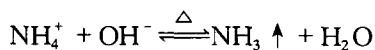


加入氨水,沉淀完全溶解,证明 Ag^+ 的存在。



(三) 有气体产生

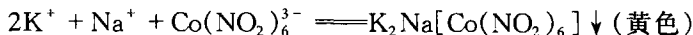
例如,当鉴定 NH_4^+ 时,可向试液中加入 NaOH 溶液,加热,有气体产生,气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝,即示有 NH_4^+ 。



除此之外,反应还必须完全、迅速、灵敏及有较好的选择性。

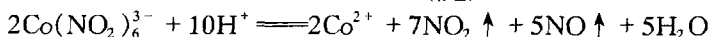
二、鉴定反应进行的条件

任何化学反应只能在一定条件下才能发生,因此,当选用了适宜的鉴定反应后,还必须创造反应进行的最佳条件,才能得出正确可靠的结论,否则就会产生错误判断。现以 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ 的反应为例进行说明。反应为:



(一) 溶液酸度的影响

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 试剂不稳定,在碱性或强酸性条件下易分解。



因此, K^+ 必须在中性或弱酸性溶液中才能与 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 反应生成黄色沉淀。

许多鉴定反应也一样,必须控制一定的酸度条件才能进行,才能反应完全。

(二) 反应离子浓度的影响

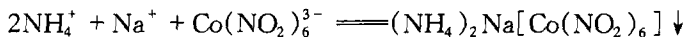
依据溶度积原理,当加入的试剂足够多时,被检出的 K^+ 浓度越大,产生的黄色沉淀越多,鉴定反应的现象越明显。其他鉴定也一样,只有相互反应的离子的浓度足够大时反应才能发生,才能反应完全。从理论上讲,溶液中生成沉淀的离子浓度,其乘积大于等于溶度积,就会产生沉淀。但在实际的鉴定反应中,被测离子的浓度往往要比理论计算得出的浓度大若干倍,才能得出肯定的结果。

(三) 温度的影响

随温度升高, $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 在水中的溶解度增大,因此,温度越高,所产生的 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀越少,鉴定效果愈差。温度除了影响沉淀的溶解度以外,还影响反应速度。

(四) 共存物质的影响

当以 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ 时,若有 NH_4^+ 共存,也会产生相似的黄色沉淀,干扰 K^+ 的鉴定。



因此在鉴定前必须把 NH_4^+ 除去。由此可见,鉴定反应能否准确鉴定待检离子,还必须注意消除干扰离子的影响。

(五) 介质的影响

溶剂的性质影响反应产物的溶解度和稳定性。在不同性质的溶剂中,

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 的溶解度不同,它在乙醇或其他醇类中的溶解度比在水中要小得多。在水与乙醇的混合溶剂中,当二者混合比例不同时,其溶解度也有差异。

综合上述五个因素的影响,则这一鉴定反应所要求的适宜条件为:必须预先排除 NH_4^+ 的干扰;在中性或微酸性(pH 3~7)的条件下进行鉴定,溶液温度降低,适当加入乙醇会提高这一鉴定方法的灵敏度。

由上例可以看出,各种因素影响鉴定反应的根本原因,是影响反应进行的完全程度。分析中,判断某种离子被分离或掩蔽得是否完全,一般以在溶液中该种离子残留的总浓度(或游离浓度) $c_B \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为要求的界限。某种沉淀在加入某一试剂后能否溶解,一般以在溶液中生成离子的浓度 $c_B \geq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为判断的尺度。试液中某种离子能否被加入的试剂沉淀,通常以该种离子存在浓度 $c_B = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,能否与沉淀剂作用生成沉淀,作为判断的依据。

第二节 定性分析方法的灵敏度和鉴定反应的选择性

一、定性分析方法的灵敏度

各种鉴定方法的灵敏程度,直接表现在它们所能检出某离子含量的差异上。因此,在定性分析中,将鉴定方法所能检出的某离子的最低量,叫做该鉴定方法的灵敏度。鉴定反应的灵敏度,一般用“检出限量”和“最低浓度”来表示。

(一) 检出限量

在一定条件下某一方法所能检出的某种离子的最小质量。通常以“ m ”表示,以“ μg ”为单位。

(二) 最低质量浓度

某种方法能检出某种离子的最低质量浓度,以 ρ_B 表示,单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

检出限量是表示一种鉴定方法在数量上的灵敏度;最低质量浓度则是表示鉴定方法在浓度上的灵敏度。对一种鉴定方法作全面评价时,必须同时根据这两种计量方法所表示的灵敏度进行判断。

对同一离子的不同鉴定方法,或同一鉴定方法的不同条件,或用同一鉴定方法鉴定不同离子,它们的灵敏度都会有所差别。在半微量定性分析中,一般认为 $m > 50\mu\text{g}$, 或 $\rho_B > 1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的方法就不适宜用作鉴定反应;常用的鉴定方法的灵敏度范围是 $m = 0.5 \sim 50\mu\text{g}$, 或 $\rho_B = 10 \sim 1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;而 $m < 0.05\mu\text{g}$ 或 $\rho_B < 1\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,由于反应极其灵敏,会将试剂、器皿或其他原因而引进的痕量外来离子当做试样中存在的离子鉴定出来,造成过度检出。因此,除有特殊需要作痕量分析外,在一般情况下也不适宜使用,不能片面认为鉴定方法越灵敏越好。

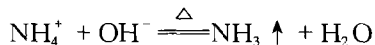
评价方法的好坏没有绝对的标准,只能根据分析工作的目的要求,在工作条件可能的范围内,挑选最简便而可靠的方法。当对分析结果产生怀疑时,应采用适当的对比方法进行确证和检查。只有通过比较才能有鉴别。

二、鉴定反应的选择性

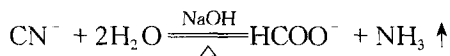
在大多数情况下,一种鉴定用的试剂能和许多种离子起作用。例如,在醋酸酸性条件下 K_2CrO_4 能同 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 产生相似的黄色沉淀,但却不能和 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生有沉淀的反应。这种在一定条件下某一鉴定反应用的试剂只能与某些离子作用而产生特征现象的性质,叫做反应的选择性。

能作用产生特征现象的离子越少,鉴定反应的选择性越高。如果某一鉴定反应只能与 3~5 个离子发生作用而产生特征现象,则这种鉴定反应称为选择性反应。如果某一鉴定反应,在一定条件下,只对一种离子起反应并产生特征现象,这个鉴定反应就称为该种离子的特效反应(或专属反应)。这种试剂就称为鉴定该种离子的特效试剂。

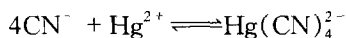
特效反应非常少,其特效性也是相对于一定条件而言的。例如,在常见阳离子中,只有 NH_4^+ 与 NaOH 作用生成具有特殊性质的氨(使湿润 pH 试纸显碱性),通常认为该反应是检出 NH_4^+ 的特效反应。



但当有 CN^- 存在时亦产生类似反应。



从上述的实例可以看出,实际上专属反应几乎是没有的。但人们可以采用一些办法排除干扰离子,提高鉴定反应的选择性,使一个有较好选择性的反应,在所创造的特定条件下,成为专属反应。如上例,可以在加入 NaOH 前加入少量 Hg^{2+} ,与 CN^- 配位而消除干扰。



通过控制条件,以及进行掩蔽或分离处理,降低干扰离子的浓度,是提高鉴定反应选择性的主要途径。

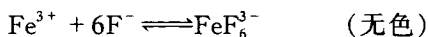
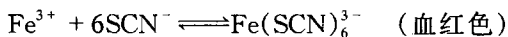
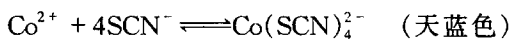
(一) 控制溶液的酸度

这是最常用的方法之一。例如,酸度对强酸盐沉淀的溶解度影响虽不大,如 $AgCl$ 、 $BaSO_4$ 等,但对 $CaSO_4$ 、 $PbSO_4$ 等沉淀,由于其溶解度较大,又因 H_2SO_4 的 $K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-2}$,因而当溶液酸度太高时,溶液中 SO_4^{2-} 大部分形成了 HSO_4^- ,以至使 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 不能形成硫酸盐沉淀,而与 $BaSO_4$ 沉淀分离,从而提高了 $BaSO_4$ 沉淀反应的选择性。酸度对弱酸盐沉淀溶解度的影响较大,在实际分析中有许多实例。例如, MgC_2O_4 的溶度积 ($K_{sp} = 8.6 \times 10^{-5}$) 大于 CaC_2O_4 的溶度积 ($K_{sp} = 2.0 \times 10^{-9}$),在 HAc 酸性下,因部分 $C_2O_4^{2-}$ 形成了 $HC_2O_4^-$,降低了溶液中 $C_2O_4^{2-}$ 的浓度,使 Mg^{2+} 不能生成 MgC_2O_4 沉淀以提高 CaC_2O_4 沉淀反应的选择性。又如,以 K_2CrO_4 或 $K_2Cr_2O_7$ 鉴定 Ba^{2+} 时,如有 Sr^{2+} 共存,则也会产生黄色沉淀而干扰 Ba^{2+} 的鉴定。由于两种沉淀的溶解度相差较大 [$K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(SrCrO_4) = 2.2 \times 10^{-5}$],故在鉴定 Ba^{2+} 之前,以 HAc - NaAc 缓冲溶液控制溶液酸度,就可使 Ba^{2+} 以 $BaCrO_4$ 形式沉淀,而 Sr^{2+} 不产生沉淀,从而达到提高鉴定反应选择性的目的。

(二) 掩蔽

例如,用 NH_4SCN 鉴定 Co^{2+} 时,生成天蓝色的 $Co(SCN)_4^{2-}$ 配阴离子。如果有 Fe^{3+} 共

存,由于 Fe^{3+} 与 SCN^- 形成血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, 干扰 Co^{2+} 的鉴定。这时如加入 NH_4F , Fe^{3+} 则会生成更稳定的无色 FeF_6^{3-} 配离子而被掩蔽。



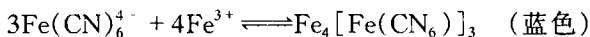
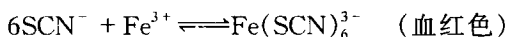
也可利用氧化还原反应排除 Fe^{3+} 的干扰。例如,加入 Na_2SO_3 或抗坏血酸等,则可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而提高了 NH_4SCN 鉴定 Co^{2+} 的选择性。

(三) 吸附固定

例如,茜素色淀法鉴定 Al^{3+} 时, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 有干扰,可在滤纸上先滴加 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂,再滴加试液,使上述干扰离子形成亚铁氰酸盐沉淀,为滤纸所固定而与 Al^{3+} 分离,于是提高了这一鉴定反应的选择性。

(四) 有机溶剂萃取

例如,使用 FeCl_3 鉴定 SCN^- 时,有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 存在时产生干扰。



当用乙醚萃取时,由于只有 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 溶解于有机溶剂,这就排除了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的干扰,在乙醚层中出现鲜红的颜色。

第三节 空白试验和对照试验

一、空白试验

在分析工作中,往往将配制溶液所用的水或试剂,以及器皿等引进的外来待检(或待测)离子作为试样中存在的离子鉴定出来,导致错误的结论。因此,试验中应同时做空白试验来进行对比。

实验中另取一份蒸馏水代替试液,与试液在相同条件下以相同方法对同一种离子进行鉴定,这种对比实验方法称为空白试验。可以检出本项实验中所用试剂和蒸馏水等是否含有被检出的离子。

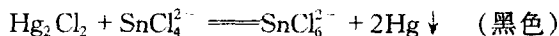
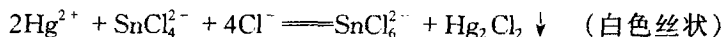
例如,以 NH_4SCN 鉴定试液中是否有 Fe^{3+} 时,而试液是由试样用 HCl 溶解而制成的,若试液显微红色,说明有微量 Fe^{3+} 存在。为断定微量 Fe^{3+} 是否是原试样中确有的,则可按试样溶解时所用的蒸馏水与 HCl 的相同比例配制空白试液,取空白试液,用与试样溶液(简称试液)相同的方法及条件进行空白试验。如果空白试验结果与试液的鉴定结果相同,则证明微量 Fe^{3+} 是 HCl 或蒸馏水中带入的杂质;如果所得结果为无色或明显地比样品试液颜色浅,并多次重复结果相同,则证明微量 Fe^{3+} 是样品原有的。

二、对照试验

分析工作中,常因某些试剂放置时间过长或未保存好而变质失效,或是因反应条件控制

不当等,使鉴定反应得出错误的结果。为了验证结果的可靠性,应进行对照试验。即用含有某种离子的纯溶液代替试液,与试液在相同条件下进行鉴定。若得出相反的结果,则说明试剂失效,或鉴定反应条件不得当。

例如,用 SnCl_2 鉴定 Hg^{2+} 时,未出现白色丝状或灰黑色沉淀。



一般可认为无 Hg^{2+} 存在。但考虑 SnCl_4^{2-} 不稳定,易被空气氧化为 SnCl_6^{2-} 而失效。则应取已知 Hg^{2+} 试液做对照试验,如仍无白色或灰黑色沉淀出现,则证明试剂失效,反之,则确证试样中无 Hg^{2+} 存在。

第四节 半微量定性分析的主要仪器和操作技术

定性分析中常用半微量定性分析的方法进行离子的分离和鉴定。现将半微量定性化学分析所需要的主要仪器和操作技术,简单介绍如下。

一、几种主要仪器

1. 离心管

半微量定性分析反应大都在离心管中进行。为了便于沉淀的离心沉降,少量沉淀的生成和颜色的变化易于观察,离心管的下端呈锥形,其容量为 5~10mL(图 1-1)。有的离心管有刻度,可以读出所装溶液的体积。有时进行没有沉淀生成的或不需要分离的个别反应,亦可在容量为 5~10mL 的小试管中进行。

2. 试剂瓶

常用的试剂瓶是平底的,附有胶皮乳头滴管。试剂瓶上贴有所盛试液名称和浓度的标签。为了避免药物腐蚀标签字迹,可在标签上涂一薄层石蜡。特别要注意的是:滴管切不可沾污或错放在其他试剂瓶上,以保证瓶内试剂纯净。

3. 点滴板

点滴板是带有圆形凹槽的白瓷板或黑瓷板(图 1-2)。反应在凹槽中进行。有色沉淀应在白色点滴板上进行,白色沉淀应在黑色点滴板上进行。

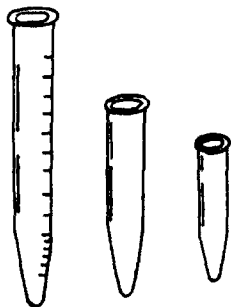


图 1-1 离心管

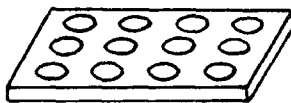


图 1-2 点滴板

4. 滴管、毛细滴管和搅棒

滴管[如图 1-3(a)]顶端装有橡皮(或塑料)乳头,在定性分析中,用于分离溶液和沉淀、洗涤沉淀和滴加试剂。滴管尖端细而长,能伸到离心管尖端底部。常用滴管每滴约为 0.05mL。

毛细滴管[如图 1-3(b)]与滴管相似,但尖端较滴管细而长,用来分离少量溶液和滴加少量试剂。毛细滴管滴加的液滴每滴约为 0.02mL。

搅棒[如图 1-3(c)]是细长的玻璃棒,用于搅拌离心管的内容物,洗涤沉淀,加速反应等。

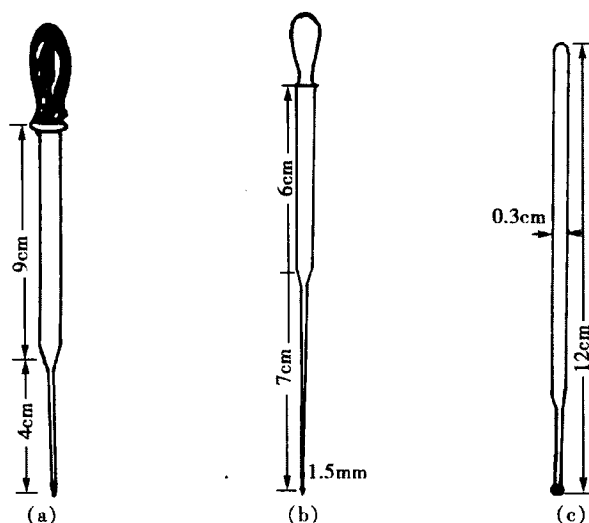


图 1-3 滴管、毛细滴管和搅棒

(a) 滴管;(b)毛细滴管;(c)搅棒

5. 离心机

离心机是利用离心沉降原理将溶液和沉淀分开的设备,常用的是电动离心机(图 1-4)。

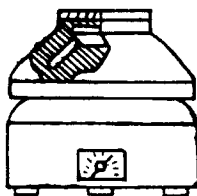


图 1-4 电动离心机

二、定性分析操作技术

半微量定性分析是一种很精密的实验工作,在操作技术上必须有严格的要求。下面介绍几种常用的操作方法。