

定量分析讲义

(无机化工专业用)

广东化工学院分析化学教研组编

一九七四年七月

定量分析

(无机化工专业用)

目 录

第一章	定量分析引言	1
第二章	重量分析	11
第三章	容量分析	28
第四章	中和法	47
第五章	氧化还原法	67
第六章	络合滴定法	81
第七章	容量沉淀法	102
第八章	比析分析法	111
第九章	气体分析	126
第十章	电导法测定气体中微量的CO和CO ₂	140

第一章 定量分析引言

第一节 定量分析的任务和方法

一、分析化学简介

分析化学是化学学科中的一个组成部分，是一门研究物质组成的分析方法及其理论的科学。在分析物质组成时，首先要知道该物质是由那些元素或离子组成，然后进一步再测定组成该物质的各元素或离子的含量。前者是鉴定物质^的定性组分，后者是测定物质的定量组分，所以分析化学包括定性分析和定量分析^两部分。在工作程序上定性分析一般先于定量分析，但是一般情况下，组成该物质的元素或离子变动较少，定性鉴定不必经常进行，而定量测定^是经常的，主要的，本门课程主要讲定量分析。被分析物质包括无机化合物和有机化合物，本门课程中大部分以无机组份为分析对象，但作为测定方法，对有机组份的测定同样是有用的。

分析化学究竟是谁创造的？它是怎样发生和发展？这个问题反映在旧教材中一直就存在着两种世界观的针锋相对的斗争。毛主席教导我们：“人民，只有人民，才是创造世界历史的动力”。恩格斯早就指出：“科学的发生及发展过程归根到底是由生产所决定的。”分析化学这门科学是广大劳动人民在长期的生产斗争实践、科学实验中创造和发展起来的，可是过去在反革命修正主义路线干扰下，旧教材违背了这个历史唯物主义观点，抹煞了劳动人民的创造发明，否定人民在创造分析化学的作用，鼓吹“专家至上”，把自然科学规律的发现和进步完全^{归功于个人奋斗的結果，解放初}期都是抄袭英美；到一九六二年以后，虽然全国统编了教材，但基本上还是必修这一套，内容烦琐、庞杂、脱离实际。今天我们要以马克思主义批判修正主义，坚持辩证唯物主义和历史唯物主义观点，充分肯定人民群众在创造历史，科学中的作用。在历史上对于分析化学发展有过贡献的科学家，我们应给予恰当的评价，对其有用的东西应予批判地接受。

分析化学方法是研究物质及其变化的方法之一，而且在化学科学领域中占着重要的地位。恩格斯说过：“没有分析，就没有合成”。因此分析化学不仅对化学本身的发展起了重要的作用，例如：元素原子量的测定，化学当量的测定以及各种化合物化学式的确定等等需要应用化学分析的方法，同时在国民经济的各个部门，有着密切的关系，许多实际问题都要经过化学分析而得到解决，被人们称为控制生产的“眼睛”。在举世闻名的大庆油田建设中，分析化学作了很大贡献，为了摸清地下油田的分布情况，作了五十多万次岩样分析，一百六十多万次分析化验，一千七百多万次地层对比，才发现和掌握了油层上下变化的内在规律性。又如工业战线上大搞综合利用，消除和改造三废（废水、废气、废渣）的群众运动；要消除“三废”首先要认识“三废”要深入实际调查研究，就离不开分析化学。根据“不同质的矛盾只有用不同质的方法才能解决”才有可能变“废”为宝，化“害”为利，例如煤灰中含有丰导体原料铀，原子能材料铀；炼铁的矿渣中有稀有金属钽、钼等。又如国防方面，例如原子能，超纯物质，能耐高温和高压的合成材料，高能燃料等，这些原料的制造和鉴定，都需要分析化验。又如在农村方面，化学肥料、农药的制造和使用，土壤的改良，农产品的加工和综合利用等都需要化学分析。

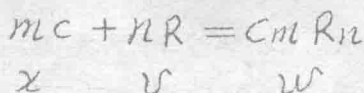
伟大的无产阶级文化大革命是我国生产力发展的强大推动力，促进了我国科学技术的发展，对分析化学也是提出了更高的要求。近年来，随着生产的发展分析方法发展虽然很快，特别在仪器分析方面，但就整个来说比较工农业、国防科学事业的发展来看是远远赶不上的，今后必须加倍努力。生产的发展对分析方法提出更高的要求而促进其发展。发展了的分析方法又能推动生产新的发展，由此可见，分析化学在建设伟大的社会主义事业中起着重要的作用。

二. 定量分析方法

进行定量分析时可以通过不同的方法来达到分析的目的。定量分析的方法按其原理一般可以把它分为两大类：化学分析法；物理和物理化学分析法。

1. 化学分析法：

所谓化学分析法，就是根据被测组分某种特定的化学反应性能进行分析的方法。



C 是试样中被测定的某组分， R 是试剂，则被测组分的量 x ，就可以通过生成物的量 W (克) 或消耗试剂的用量体积 (V) 来计算。但是：作为定量分析的化学反应的必要条件必须是定量的，即要求反应实际上完全。化学反应很多，通常包括有：沉淀反应、酸碱反应、氧化还原反应、络合反应等。从这些反应中根据测量的形式不同化学分析可分为三大类：

(1) 重量分析法：将被测的试样制成溶液，利用适当的化学反应使欲测定组分和加入的试剂反应生成难溶化合物，经过过滤、洗涤、干燥和灼烧，称其重量，根据所得沉淀的重量计算被测组分的含量。

(2) 容量分析法：将被测的试样制成溶液后，在一定条件下用已知浓度的溶液滴定，用指示剂 (或其他方法) 指示终点，根据已知浓度溶液的消耗量，求得试样中某元素或组分的含量。容量分析法按其反应类型不同又可分为中和法、氧化还原法、络合滴定法和容量沉淀法等。

(3) 气体分析：如试样或反应物是气体，在已知温度和压力下对气体容积的测量。其中还可分为气体吸收重量法和气体容量分析法。

2. 物理和物理化学分析法 (可统称为仪器分析或器械分析)：

测定过程中利用其物理性质 (例如颜色、密度、折射率、点、导电度、光谱、放射性等) 与物质的浓度成简单的数学关系测定被测组分的含量。这类方法往往要使用精密的仪器，所以统称为仪器分析。最常用的有光学分析法和电化学分析法。

(1) 光学分析法：这里根据被测组分的光学性质来测定其含量的方法。其中有比色测定法、分光光度法、温度测定法和光谱分析法等。

(2) 电化学分析法：此法系根据被测组分的电化学性质来确定其含量的方法。其外有电解测定法、电导测定法、电位测定法和极谱分析法等。

此中还有测量密度、粘度、表面张力、透明度、导热率和放射性等等的方法。

上述的各种分析方法，化学分析法是基本的，目前在生产上仍然是应用最广的，本门课程作为一门基础课主要是学习化学分析法，考虑到比色分析法在仪器分析中占有代表性而且在生产部门也广泛使用，所以把比色分析法列为学习的基本内容，至于其他的仪器分析法由于涉及到物理化学的知识和许多专门的仪器技术，不作为本门课程的内容。

以上的还是按化学反应类型或基于物理、物理化学性质来进行方法分类。如按照所取试样的重量、溶液的体积、分析组分的含量的不同，又可分为常量法、半微量法和超微量法

表 1-1 各种分析方法所需最小的重量和体积

方法分类	称取试样最小量	溶液的最小体积	组分含量
常量分析	0.1克(100毫克)	10 毫升	大于 0.01%
半微量分析	0.01克(10毫克)	0.1 毫升	0.01~0.0001%
微量分析	1 毫克	0.01 毫升	少于 0.0001%
超微量分析	0.1 毫克	0.001 毫升	$10^{-6} \sim 10^{-7} \%$

在微量分析中由于含量极小，如仍用百分含量来表示不大方便，因此经常用“PPM”来表示（即百万分之一），1PPM就等于是¹百分之一，例如被分析组分含量为 0.0003% 即可写为 3 P.P.M.

虽然半微量、微量和超微量分析需用的试样和试剂很少，而且分析的速度也较快，但是为了使测定获得足够的准确度而需应用更灵敏的天平，例如微量天平，可称至 1/百万克（而常

量分析中只用 $1/10$ 克天平便可）并用较精密的仪器（超微量分析一般还需要特殊设备）以测量溶液及气体体积，而且还需要特殊的操作技术，因此目前应用最广泛的还是常量分析，我们也是以学习常量分析为主。

三. 定量分析的工作程序

毛主席教导我们：“我们不但要提出任务，而且要解决完成任务的方法问题”。上面介绍了定量分析的任务，但是如何开展分析工作呢？其基本工作程序是：

取样 → 初步试验 → 干燥 → 试样的称取 → 溶解 → 中间处理 → 选择分析方法（重量分析、容量分析、比色分析等） → 分析结果计算。

定量分析的起源和发展是与广大劳动群众长期的实践分不开的。我们学习定量分析的过程中，必须运用“实践、认识，再实践，再认识”这个规律。把理论和实践紧密地结合起来；把课堂听课和课前预习，课后复习和基本训练紧密地配合起来。

定量分析是一门技术性很强的基础课，在三大革命实践中常常作为一种专门的技术来应用。在学习过程中，应该牢固掌握所学的基本理论和基本操作技术，为学习后续课程打下良好的基础。实验预习工作要求做到弄通弄懂每一个操作步骤，多想个为什么；在实验的过程中要求细心、认真、多思和实事求是的科学态度，严格掌握分析操作的基本训练，达到以准确为主，在准确操作的基础上求快速。在记录本上记录的数据必须是实际测量得到的。通过各个学习环节更好地培养观察问题、分析问题和解决问题的能力。

我们必须遵照伟大领袖毛主席的教导：“政治是统帅，是灵魂”。一丝不苟地为革命学好定量分析。使我们所学到的科学技术更好地为无产阶级政治服务，为生产服务。随着工、农业等方面的飞跃发展，必然向分析化验工作提出更多新的要求。为此，必须坚决以毛主席光辉的“五七”指示为指针，与广大工农兵群众更加紧密地结合起来，在三大革命的斗争实践中，虚心地向他们学习，把他们积累起来的宝贵经验充实和丰富所学的知识，更好地为社会主义革命和建设作出新贡献。

第二节 定量分析的误差及计算法则

一、系统误差与偶然误差

误差是测定结果与真实结果之间的差，例如在纯尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中，N的含量为46.65%，如测定结果是46.59%，则误差为

$$46.59\% - 46.65\% = -0.06\%$$

为了避免误差和消除差，应当找出产生误差的原因，根据产生误差的原因不同，误差可以分为系统误差和偶然误差两类。

系统误差：是由于测定方法的某些经常的原因所造成的，它对分析结果的影响比较固定，会在同一条件下的重复测定中重复地显示出来，这种误差的主要来源是

(1) 仪器误差：例如使用天平两臂长短不等，或使用未经校正的砝码所引起的称量误差。

(2) 方法上的误差：由于分析方法本身的不够完善而带来的，如重量分析中沉淀的溶解；或发生共沉淀现象；反应进行不完全等等，都属方法上的误差。

(3) 试剂不纯而引起的误差：如果试剂不纯及器皿的材料质量不高，试液中就会引入一些额外的杂质，如果这些杂质对测定有妨碍，就会给分析结果造成误差。

(4) 个人生理上的特点而引起的误差：如视力敏感不高者，对颜色变化的到达发觉较迟，因而引起误差。

但是系统误差可借校正（如校正仪器，试剂精制等），或做空白试验或对照试验而减少或避免。

偶然误差：不是由于一定的原因，而是由于多种可变的原因所引起的，这种误差的来源可能是由于室温、气压、湿度等的变动所引起的，也可能是因为个人一时辨别的差异使读数不一致而引起的，因为这种误差的大小和符号都可以改变，无法控制，所以只有取多次分析结果的平均值，才可以认为是最可靠的数值。

除了上述两类误差外，还有一种误差的来源是由于工作上的疏忽或不正确的操作所引起的，这类误差称为“过失误差”。

如读错刻度值；砝码记录有错误；器皿不清洁等造成的，但只要多方面注意，细心操作，过失误差是可以避免的。

二、准确度与精密度及其表示方法

准确度是指测定数值与真实数值符合的程度，我们通常以误差的大小表示，误差一般用绝对误差与相对误差二种方式来表示，绝对误差是实验测得数值与真实数值的差，如纯尿素中 N 的含量是 46.65% 而实验测得数值是 46.59% ，则测定中的绝对误差为

$$46.59\% - 46.65\% = -0.06\%$$

这种表示方式，只能显示出误差的绝对值大小，而不能表示出来误差在测定结果中所占的比例，因此误差常用相对误差来表示。

相对误差是误差在测量数值中所占的百分率，它等于绝对误差与真实数值之比乘以 100% ，如上例中的相对误差为

$$\frac{-0.06\%}{46.65\%} \times 100\% = -0.13\%$$

但一般化学分析的真实数值往往是不知而的，所以某种测定是否准确，只能根据数次分析结果是否精密来判断，所谓精密度，就是指在相同条件下进行多次测定后所得数据符合程度，通常以偏差表示，例如在分析尿素样品中 N 的含量时，进行五次分析得到 N 的含量是

$$46.35\%, 46.40\%, 46.32\%, 46.37\%, 46.41\% \text{ 平均值 } 46.36\%$$

$$\text{绝对偏差} \quad -0.01, +0.04, -0.04, +0.01, +0.05$$

$$\text{平均绝对偏差} = \pm \frac{(0.01 + 0.04 + 0.04 + 0.01 + 0.05)\%}{5} = \pm 0.03\%$$

$$\text{平均相对偏差} = \pm \frac{0.03\%}{46.36\%} \times 100\% = \pm 0.06\%$$

通常我们实验室只要求平行测定 2 份试样，在这种情况下，分析结果的偏差可按下面方法计算。

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{两次测定结果之差}}{\text{两次测定结果的平均值}} \times 100\%$$

如果系统误差按照一定方法基本消除，而偶然误差出现偏大或偏小的机会又是相等的，则平均值可看作或接近真实值，可把偏差看作误差，因此一般生产单位常把绝对偏差叫作绝对误差，相对偏差叫作相对误差。

三、准确度与精密度的关系

前面既然谈到准确度与精密度是两件不同的事情，分析结果要求是准确，则测定数值各与真实数值比较才能知道，而在实际工作中真实数值是无法知道的，因此分析结果只能求得精密度，但是能否根据精密度来衡量准确度呢？现从一个实例来说，有一个已知含水分 14.75% 的试样，由四位同志进行测试。每人按规定测定五次，所得数据如下：

甲	乙	丙	丁
14.72	14.85	14.30	13.90
14.74	14.63	14.31	14.05
14.76	14.64	14.31	14.42
14.75	14.76	14.29	13.73
<u>14.73</u>	<u>14.82</u>	<u>14.29</u>	<u>13.50</u>
平均值 14.74	14.74	14.30	13.92

从上面例子看到：甲和乙结果准确度很高，但甲的系统误差和偶然误差都很小，所以精密度亦好，而乙的准确度高，说明乙的系统误差小，但偶然误差较大，故精密度不高，丙和丁的准确度不好，这说明他们的系统误差大，但丙的精密度高，说明丙的偶然误差小，而丁的偶然误差大，这说明它们所用的方法、试剂或者仪器有问题，需要改正，因此可以得出下列结论：

1. 判断结果是否可靠必须考虑系统误差所影响的准确度和偶然误差所影响的精密度两方面。

2. 分析结果精密度高是否准确度亦高，这只是在已经消除或改善了系统误差的基础上才能从精密度大小进行评价，否则精密度高而不一定准确。

四. 有效数字的保留及计算法则

为了得到准确分析结果, 不仅要准确地进行测量, 而且还要准确地记录和计算, 所谓准确记录就是写出一定位数的有效数字, 因为数据的位数不仅表示数量的大小, 而且还反映测量的精确程度。我们谈谈有关数字的问题。

1. 数的用途:

(1) 用来数“数目”的, 如测量次数, 计算中的倍数或分数等不论谁来数, 用什么方法, 在什么时候数, 都得同一数目, 不存在准确的问题, 可以认为准确度是无限制的。

(2) 用来表示测量结果的, 如重量、体积等, 因为最末一位数字往往是估计得来的, 有一定的误差或不准确性。

2. 有效数字与非有效数字

(1) 有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小及其可靠性, 例如 3.456 克, 除表示一定重量外, 同时还表示准确到小数点后第三位只有数字“6”是可疑的(可能是 5 或 7) 故四位数字都是有效的, 我们说它是四位有效数字。

(2) 非有效数字是可有可无的数字, 例如 0.0023 克, 其中三个“0”只作定位用, 若改用毫克为单位则为 2.3 毫克, “0”可省掉。又如 30.02 毫升, 四位都是有效数字, “0”不能省掉, 只有“2”是可疑的, 又如 0.5000 克, 小数点前面“0”无效, 对万分之一天平来说, 小数点后 3 个“0”都是有效; 如对千分之一天平来说, 小数点后两个“0”有效, 最后一个“0”也无效, 余类推。

3. 有效数字保留与计算法则

(1) 记录或整理数据时, 仅保留一位可疑数字。

(2) 当保留的有效数字位数确定后, 弃去过多的无用数字。按四舍五入法则弃去, 如 27.024%, 27.035 取四位有效数字时分别为 27.02 和 27.04。

(3) 计算有效数字位数时, 若第一位有效数字是 8 或大于 8, 则有效数字位数可看作多一位。例如 0.0913 可看作四位

有效数字，因其相对误差小于 0.1% ($\frac{1}{913} \times 100\%$)。

(4) 在计算几个数值相加或相减时，所得的和或差应保留至与小数点后位数最少的位数相同。例如

$$\begin{aligned} 0.0121 + 25.64 + 1.05782 \\ = 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71. \end{aligned}$$

(5) 计算几个数字相乘、相除时，所得的数值的有效数字位数以百分误差最大或有效数字位数最少的为标准。例如

$$\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.06}{139.8} = 0.0713$$

如果用笔算所得的 0.071299 作为答数，就不对了，因为四个数据中百分误差最大的为 0.0325 ，这个误差的百分率为

$$\pm \frac{0.0001}{0.0325} \times 100\% = \pm 0.3\%$$

，因此答案的准确度也需与之相适应。如果答数只取三位数，则四捨五入后为 0.0713 ，其

$$\text{误差的百分率为 } \pm \frac{0.0001}{0.0713} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

，这答数已足够准确了。

(6) 各个别测量操作及结果计算应与测量方法准确度一致。

一般分析工作都要求准确到千分之一，那么所有测量，不论是称量还是滴定都应当保留四位有效数字。因此分析计算可应用四位对数表。如用笔算乘除，则太费时间，且在每步计算后仍需弃去超过四位的多余数字；如用计算器计算，仅得三位有效数字，又不够准确。

第二章 重量分析

第一节 重量分析的方法和试样称取

重量分析是将欲测组分从试样中分离后，借称量反应生成物的重量或残余物的重量以计算被测组分含量的定量分析方法。这种分离方法通常有：

一、沉淀法：

在试样溶液中加入过量的沉淀剂（试剂）使被测组分形成有一定组成的难溶化合物沉淀出来，称量此沉淀重量，从而计算被测组分的含量。

二、气化法：

对于具有挥发性的组分往往可以用气化法来测定它的含量。例如试样中的水份就可以用干燥的方法来测定，干燥后试样重量的减少就是水份的重量。

三、溶解法：

利用混合物试样中，各物质溶解度不同进行某些组分分离。例如利用 $KClO_4$ 和 $NaClO_4$ 在酒精中溶解度不同，钠盐易溶，钾盐难溶，可从 $KClO_4$ 和 $NaClO_4$ 混合物中将钾盐分离出来，即可测得钾的含量。

重量分析方法中沉淀法是最典型，应用亦广，在实际工作中，应根据需要选择分析方法，例如在控制分析中，主要是突出“快”，对准确度要求不高，就尽可能不用重量法。一些原材料分析或成品质量分析，准确度要求高，而其它分析方法又达不到要求，仍需采用重量法是必要的，例如硅、硫、磷、钡、钼等含量高时，还是采用重量法比较准确，但重量法也在改进。

特别有机试剂的应用，滤器的改革，简化了手续，节省了时间，又提高了测定的准确度，例如磷的测定采用“铈钼柠酞法”，用彼德滤器过滤，既简便，又准确，得到了生产单位的广泛应用。

第二节 难溶性化合物的沉淀

在重量分析中，沉淀过程是重要环节，因为重量分析主要是根据沉淀的重量和组成来被测物质的含量，因此我们对沉淀也提出一定的要求：

1. 沉淀必须实际完全；
2. 沉淀必须纯净；
3. 沉淀应该具有容易过滤及洗涤的结构，现在我们围绕这些要求进行讨论。

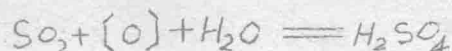
一、试样的称取：

试样应该称取多少，才能适合对沉淀的要求，试样称得如果太多，虽然可以减少称量误差，但将得到大量的沉淀，使过滤、洗涤、等操作都发生困难；试样如果称得太少，虽然容易过滤、洗涤，但称量误差以及其它各个步骤中不可避免的错误在测定数值中占较大的比重，致使分析结果的准确度降低。

根据劳动人民经过实践总结出。对比重较大的晶形沉淀（如 BaSO_4 PbSO_4 ）沉淀重量以 0.5 克左右为宜，对一般晶形沉淀（如 CaC_2O_4 MgNH_4PO_4 ）沉淀重量以 0.1 ~ 0.3 克为宜；对于体积较大的非晶形沉淀（如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{NH}_3\text{O}$ ）沉淀重量则以 0.1 ~ 0.3 克为宜，在一般情况下，分析试样被测成分的大概含量是已经知道的，因此应该称取多少试样最为合适，可以由计算得到。例如以 BaSO_4 形式测定某黄铁矿中（含硫约 50%）中总硫的含量。

解：

黄铁矿经过化学处理后生成 SO_4^{2-} 离子 SO_4^{2-} 离子在酸性溶液中与 BaCl_2 溶液作用生成 BaSO_4 沉淀，因为 BaSO_4 是较重的晶形沉淀，沉淀重量可达 0.5 克左右，根据沉淀重量可以计算称取试样重量，反应式简化如下：



其计算关系 即 $\text{S} \longrightarrow \text{BaSO}_4$

32克的S可以生成233.4克 BaSO_4

x克的S可以生成0.5克 BaSO_4

$$32 : x = 233.4 : 0.5$$

$$x = 0.068 \text{ 克}$$

但黄铁矿中约含有50%的硫，应称取黄铁矿为

$$0.068 \div 50\% = 0.136 \text{ 克}$$

由于这一数值是近似计算而得，因此称取试样时不要凑成0.1360克，可以称取在0.12~0.15克之间任一重量，但称样必须准确，即应在分析天平上称到四位有效数字。

二、沉淀剂的选择与用量

毛主席教导我们：“研究任何过程，如果存在着两个以上矛盾的复杂过程的话，就要用全力找出它的主要矛盾”，重量分析是一个复杂的过程，但主要是根据沉淀的重量来计算试样中被测组分的含量的，因此得到的沉淀是否能反映被测元素的含量，是重量分析中的主要矛盾，也就是说沉淀是否完全是一个关键问题，因此我们应当首先考虑沉淀剂选择的问题。

在重量分析中沉淀因溶解而引起在滤液和洗涤中总的损失重量不应该超过0.0002克（称量准确度），分析时所用的滤液的总体积一般为200~400毫升；因此沉淀的溶解度也就不应大于0.0005克/升，所以，在测定分析试样中某组分时，应使被测的组分形成溶解度最小的化合物。如 SO_4^{2-} 离子可形成 CaSO_4 、 BaSO_4 、 PbSO_4 等难溶化合物，而由滤液中析出。

	溶解积	溶解度	
		克分子/升	毫克/升
CaSO_4	2.37×10^{-4}	1.54×10^{-2}	209.5
BaSO_4	1.1×10^{-10}	1.05×10^{-5}	2.5
PbSO_4	1.6×10^{-8}	1.27×10^{-4}	38.4

显然，以 BaSO_4 形式测定 SO_4^{2-} 是最好，但是它的溶解度是 2.5 毫克/升即 0.0025 克/升。即使我们的滤液及洗液共有 200 毫升，所引起的损失有：

$$0.0025 \times \frac{200}{1000} = 0.0005 \text{ 克}$$

损失的量已超出我们称量准确度的范围 (0.0002 克)。为此必须加过量的沉淀剂，起同离子效应，减小沉淀的溶解度，达到使沉淀实际完全的目的，因此过量沉淀剂的使用是完全必要的。一般过量 20% ~ 30%，但具有挥发性的沉淀剂可以取用 50% 过量，例如沉淀 Ba^{2+} 时，所用的沉淀剂 H_2SO_4 量可以超过 50%；但沉淀 SO_4^{2-} 时所用的沉淀剂是 BaCl_2 ，其用量只能取用 20% ~ 30% 过量，即使用具有挥发性的沉淀剂，其用量也不能超过 50% 太多，太多过量的沉淀剂，往往与被测定离子由于生成络合物或盐效应的影响，而增加沉淀的溶解度，因此必须注意避免使用过量太多的沉淀剂。

除沉淀剂用量影响沉淀的溶解度外，还须注意到与溶液的酸度及溶剂的性质有关。

三、影响沉淀纯净的因素

为了使沉淀纯净，我们在选用沉淀剂方面，沉淀剂最好为还应具备下面三个条件

1. 具有挥发性。例如将 Ba^{2+} 离子沉淀为 BaSO_4 ，用 H_2SO_4 而不用 Na_2SO_4 ，因为高温时多余的 H_2SO_4 会分解而除去。

2. 具有较大的溶解度。溶解度较大的物质，比较不容易被沉淀粒子所吸附。因此，沉淀剂本身的溶解度愈大，使形成的沉淀愈纯净，同时已被吸附的一些沉淀剂也较易洗去。例如，

沉淀 SO_4^{2-} 离子时，应用 BaCl_2 (20°C 44.6 克, 100°C 76.9 克) 而不用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (20°C 9.2 克; 100°C 34.2 克) 为沉淀剂，主要就是这个原因。

3. 具有特效性。就是沉淀剂只与被测定的离子产生沉淀，与溶液^{分析步骤}中其他离子不起作用，从而不必分离干扰离子而简化了分析步骤。例如在测定 Ni^{2+} 离子时，不用 H_2S 而用了二巯基(或镍剂)作沉淀剂，因为前者能与很多的阳离子生成沉淀，而后者与 Ni^{2+} 离子反应就特效得多。

当沉淀从溶液^响中析出时，常常从溶液^响中带来各种杂质，这就影响了沉淀的纯度。例如测定 Ba^{2+} 时，加 H_2SO_4 作沉淀剂，如果溶液中含有 Fe^{3+} 离子，则不但生成 BaSO_4 沉淀，还生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 沉淀(灼烧 BaSO_4 后不是纯白的，而是略带棕黄色，棕黄色是由于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 灼烧后生成 Fe_2O_3 的颜色)。虽然 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 不能形成难溶化合物，在此条件下 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 是可溶性的，但是由于 BaSO_4 的生成， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 也一起沉淀下来。这种当一种难溶化合物沉淀时，可溶物质同时沉淀下来的现象称共沉淀。共沉淀是重量分析的误差重要来源之一。

共沉淀的产生和难溶化合物的产生原因不同，不是由于溶液杂质离子浓度超过了它的溶度积而引起的，而是由于：

一. 表面吸附：

沉淀内部的分子或离子在任何方向都与相邻的分子或离子相连接，因此它们彼此之间的作用力相互平衡，而沉淀表面的分子或离子，仅有与沉淀表面平行方向作用力被平衡，而朝沉淀内部的力未被平衡，因此产生了朝溶液方向的吸引力，能吸引溶液中的离子，使沉淀微粒带电，再进一步吸引相反电荷的离子，结果使沉淀表面吸附了一层杂质分子。

以 H_2SO_4 作沉淀剂沉淀 Ba^{2+} 为例。在 BaSO_4 沉淀内部，每个 Ba^{2+} 都与 6 个 SO_4^{2-} 相连(图 2-1 是平面图，未画与平面垂直的二个)，而每个 SO_4^{2-} 也与 6 个 Ba^{2+} 相邻。因此它们彼此之间的作用力被平衡。但是沉淀表面的 Ba^{2+} 离子却只与 5 个 SO_4^{2-} 离子相邻，同样一个 SO_4^{2-} 也只与 5 个 Ba^{2+} 相邻。它们朝沉淀方向的力未被平衡，因此产生了朝溶液方向的吸引力。

究竟首先吸附什么离子呢？实验指出：能与沉淀中某种离