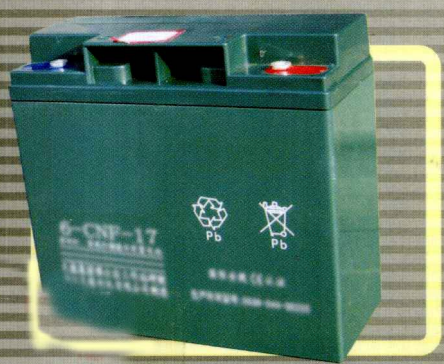


QIANSUAN XUDIANCHI FENXI YU JIANCE JISHU

# 铅酸蓄电池

## 分析与检测技术

陈红雨 黄镇泽 郑圣泉 李中奇 主编



化学工业出版社



同类相关  
图书

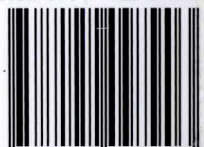
铅酸蓄电池隔板

Seperator for  
Lead-acid Batteries  
铅酸蓄电池隔板

石光 陈红雨 编著

化学工业出版社

ISBN 978-7-122-09790-3



9 787122 097903 >

 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)  
读科技图书 上化工社网

销售分类建议: ) 能源与动力工程/分析与检测技术

定价: 49.00元

QIANSUAN XUDIANGHI FENXI YU JIANCE JISHU

# 铅酸蓄电池

## 分析与检测技术

陈红雨 黄镇泽 郑圣泉 李中奇 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在第1章、第2章介绍了与铅酸蓄电池材料相关的化学分析基本理论与基本操作；第3章重点阐述了铅酸蓄电池生产用原材料的分析，如铅与铅合金、隔板、酸水体系、正负极添加剂及槽盖等外壳材料；第4章着重阐述了铅酸蓄电池生产过程中的物料分析，如铅粉、铅膏、生极板、熟极板等；第5章介绍了铅酸蓄电池的检测，涉及标准、性能检测及检测规则；第6章对怎样建立铅酸蓄电池企业的化验室进行了介绍。

本书可作为新能源材料与器件等专业的本科教材之用，也可以作为铅酸蓄电池生产企业的技术人员、质量控制人员、化验与检测人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

铅酸蓄电池分析与检测技术/陈红雨等主编. —北京:  
化学工业出版社, 2011.1  
ISBN 978-7-122-09790-3

I. 铅… II. 陈… III. ①铅酸蓄电池-化学分析  
②铅酸蓄电池-检测 IV. TK

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 211860 号

---

责任编辑: 成荣霞  
责任校对: 陈 静

文字编辑: 向 东  
装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司  
装 订: 三河市万龙印装有限公司  
720mm×1000mm 1/16 印张 15 字数 291 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

2010年9月8日国务院常务会议审议通过了《国务院关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》，会议确定了节能环保、新一代信息技术、生物、高端装备制造、新能源、新材料和新能源汽车七个产业作为国家战略性新兴产业。其中铅酸蓄电池工业与上述新能源、新能源汽车两个新兴产业紧密相关。目前国内外太阳能与风能等可再生能源离网系统的储能电池市场约98%由铅酸蓄电池提供，欧洲采用管式胶体密封蓄电池作为太阳能储能电池的使用寿命已经超过十年。现在国内中低速电动车辆的动力电池市场90%以上也由铅酸蓄电池提供，欧洲和北美部分汽车厂家开始在微混合动力车上采用12V卷绕式阀控密封铅酸蓄电池和12V板式阀控密封铅酸蓄电池以达到节省一定量汽油的目的，而超级铅酸蓄电池和铅碳电池在混合动力车和纯电动车上已经进入试用阶段。因此，通过研制先进的铅酸蓄电池可以加速混合动力车和纯电动车在我国早日大规模推广和使用，我国铅酸蓄电池工业又将面临新的发展机遇。

目前我国拥有生产许可证的铅酸蓄电池生产企业已有1300多家，还有近500家小型与微型的铅酸蓄电池极板制造厂与电池组装厂，全国累计相关铅酸蓄电池企业达1800多家。无论是极板制造还是电池组装，对原材料和半成品的分析化验及质量控制非常重要，不少小型或微型铅酸蓄电池企业，甚至中型铅酸蓄电池企业，因为缺乏有效的原材料分析化验与检测而导致质量大幅波动和质量事故，甚至引起质量官司，给铅酸蓄电池企业造成了较大的经济损失，并影响了企业的声誉。越来越多的铅酸蓄电池企业意识到了建立健全材料化验室与电池检测室的重要性。但是，他们苦于没有专业的分析与检测人员，不知道从何下手建立分析化验室，加之分析与检测技术人员流动性较强，导致不少企业对分析化验工作频频告急。其实无论对于铅酸蓄电池的原材料还是生产过程中的半成品的分析检测，只要掌握了化学分析的基本原理和基本操作，凭借具体的仪器和试剂、详细的分析方法与步骤以及数据处理与计算方法，有关技术人员与操作人员就可以参照这些方法一步一步地往前实践，最终实现铅酸蓄电池原材料、半成品、成品的分析与检测。本书就是想实现这样一个目的，让每家铅酸蓄电池生产企业都能够掌握好铅酸蓄电池生产用原材料的分析方法、铅酸蓄电池生产过程中的物料分析方法以及铅酸蓄电池的检测方法，此外还对建立铅酸蓄电池企业的化验室提出了建议。本书重点阐述了铅酸蓄电池生产企业用原材料的分析方法，如铅与铅合金、隔板、酸水体系、正负极添加剂及槽盖外壳等原材料的详细分析方法与操作步骤；铅酸蓄电池生产过程中的物料分析方法，如铅粉、铅膏、生极板、熟极板



等物料与半成品的详细分析方法与操作步骤。

参加本书的编写人员由高校教师、蓄电池产品质量监督检查专家以及生产企业的工程技术人员组成，本书由我和我校李核副教授、湖南科技大学李中奇教授、广东省质量监督蓄电池检验站黄镇泽高级工程师与梁景志工程师、株洲天地龙电源科技有限公司郑圣泉总工程师共同完成，其中李核副教授参与了第1章和第2章的编写，梁景志工程师参与了第3章和第4章的编写。

由于本书编写人员学识有限，加之因为时间与经验的原因，不足之处在所难免，请读者谅解并将意见反馈给编者。

**陈红雨**

**2010年10月8日于广州**

# 目 录

<b>第 1 章 基础理论概述</b> .....	<b>1</b>
1.1 溶液理论 .....	1
1.1.1 溶液基本理论 .....	1
1.1.2 阳离子的分析分类 .....	4
1.1.3 溶液中的氢离子浓度及活度 .....	5
1.1.4 几种主要溶液的配制及其标定 .....	7
1.2 化学分析的基础知识 .....	9
1.2.1 酸碱滴定法 .....	10
1.2.2 配位滴定法 .....	15
1.2.3 沉淀滴定法 .....	25
1.2.4 氧化还原滴定法 .....	28
<b>第 2 章 基本操作介绍</b> .....	<b>36</b>
2.1 主要分析工具 .....	36
2.1.1 滴定管的使用 .....	36
2.1.2 移液管的使用 .....	37
2.1.3 容量瓶的使用 .....	37
2.1.4 量杯的使用 .....	37
2.1.5 烧杯或锥形瓶的使用 .....	37
2.1.6 其他工具 .....	37
2.1.7 试剂简介 .....	38
2.1.8 分析化学试验常用洗涤液 (剂) .....	39
2.1.9 分析天平的使用 .....	39
2.1.10 酸度计及其使用方法 .....	41
2.2 仪器分析介绍 .....	42
2.2.1 光谱分析 .....	43
2.2.2 电化学分析法 .....	61
2.2.3 色谱法 .....	67
2.2.4 流动注射分析简介 .....	75
2.2.5 X 射线衍射 .....	76
2.2.6 扫描电镜 .....	79

2.3	分析结果数据处理与误差	82
2.3.1	分析结果数据处理	82
2.3.2	误差理论浅述	86
<b>第3章</b>	<b>铅酸蓄电池生产用原材料分析</b>	<b>88</b>
3.1	铅与铅基合金分析	88
3.1.1	铅	88
3.1.2	铅中杂质的分析	88
3.1.3	铅钙合金中钙的测定	94
3.1.4	铅基稀土合金中稀土元素 (RE) 的总量分析	95
3.2	隔板的分析	98
3.2.1	微孔孔径的测量	98
3.2.2	隔板电阻的测定	99
3.2.3	隔板孔率的测定	99
3.2.4	隔板含水量的测定	100
3.2.5	隔板中杂质的测定	100
3.3	酸水体系分析	104
3.3.1	硫酸中杂质的定性分析	104
3.3.2	硫酸中杂质的定量分析	107
3.3.3	水中杂质的定性分析	111
3.4	添加剂的分析	112
3.4.1	正极添加剂的分析	112
3.4.2	负极添加剂的分析	128
3.4.3	电解液添加剂的分析	136
3.4.4	脱膜剂分析	141
3.5	槽、盖、阀等橡塑材料分析	144
3.5.1	化学性能检测	144
3.5.2	物理性能检测	152
<b>第4章</b>	<b>生产过程物料分析</b>	<b>156</b>
4.1	铅粉的分析	156
4.1.1	铅粉氧化度分析	156
4.1.2	铅粉的视密度检测	156
4.1.3	吸水率测定	156
4.1.4	铅粉粒度分布	157
4.1.5	铅粉的酸值分析	157
4.2	铅膏的分析	157



4.3	生极板检验 .....	158
4.3.1	生极板化验方法 .....	158
4.3.2	生极板中 3BS、4BS 的检测 .....	161
4.4	熟极板化验 .....	163
<b>第 5 章</b>	<b>铅酸蓄电池的检测 .....</b>	<b>168</b>
5.1	铅酸蓄电池的标准 .....	168
5.1.1	国家标准 .....	168
5.1.2	行业标准 .....	169
5.2	铅酸蓄电池的性能检测 .....	169
5.2.1	容量 .....	169
5.2.2	寿命 .....	170
5.2.3	特性要求 .....	172
5.3	检验规则 .....	177
5.3.1	检验分类 .....	177
5.3.2	抽样规则 .....	178
5.3.3	判断规则 .....	178
5.4	检验方法 .....	179
<b>第 6 章</b>	<b>铅酸蓄电池企业化验室的建立 .....</b>	<b>180</b>
6.1	化验室的平面布置 .....	180
6.2	常用玻璃器皿及小件工具 .....	180
6.3	常用试剂与药品 .....	181
<b>附录一</b>	<b>中华人民共和国国家标准 铅锭 GB/T 469—2005 .....</b>	<b>182</b>
<b>附录二</b>	<b>中华人民共和国机械行业标准 铅酸蓄电池 超细玻璃纤维隔板检测 JB/T 7630.1—2008 .....</b>	<b>186</b>
<b>附录三</b>	<b>各种铅酸蓄电池型式试验流程表 .....</b>	<b>210</b>
<b>附录四</b>	<b>中华人民共和国通信行业标准 通信用阀 控式密封胶体蓄电池 YD/T 1360—2005 .....</b>	<b>216</b>
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>231</b>

# 第1章 基础理论概述

## 1.1 溶液理论

### 1.1.1 溶液基本理论

#### 1.1.1.1 分析化学概述

分析化学是研究物质化学组成的表征和测量的科学，对于生命科学、材料科学、环境科学和能源科学都是不可缺少的，有着科学技术的眼睛之称，是进行科学研究的基础，在培养分析人才中具有重要的意义。它对人们正确理解化学过程、物质之间相互作用机理起着十分重要的作用，通过分析化学实验，不仅能掌握实际的分析技能，还能进一步提升理论知识。

分析工作者为了高效率地进行化验分析，必须通晓分析过程的基本理论和基础知识，并掌握基本的分析技能。只有掌握了分析化学的理论，才能有意识地控制化学反应，才能对实验过程中的现象和结果进行科学的解释，才能为准确测定所要分析的物质所含的元素或者化合物选择合适的方法。

分析方法根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同可分为许多种类。

(1) 定性分析、定量分析和结构分析 定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成；定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构或综合形态。

(2) 无机分析和有机分析 无机分析的对象是无机物，有机分析的对象是有机物。两者分析的对象不同，对分析的要求和使用的方法常有不同。针对不同的分析对象，还可以进一步分类，如冶金分析、地址分析、环境分析、药物分析、材料分析和生物分析等。在无机分析中，组成无机物的元素种类较多，通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。在有机分析中，组成有机物的元素种类不多，但结构相当复杂，分析的重点常是官能团分析和结构分析，如光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法等。

(3) 化学分析和仪器分析 以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析是分析化学的基础，又称经典分析法，主要有重量分析法和滴定分析（容量分析）法等。

重量分析法和滴定分析法主要用于高含量和中含量组分（待测组分的质量分数在1%以上）的测定。重量分析法的准确度很高，至今还是一些组分测定的标

准方法，但其操作烦琐、分析速度较慢。滴定分析法操作简单，条件易于控制，省时快速且测定结果的准确度高（相对误差约为 $\pm 0.2\%$ ），是重要的例行分析方法。

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法和物理化学分析法，这类方法通过测量物质的物理或物理化学参数来进行，需要较特殊的仪器，通常称为仪器分析法，如光谱分析法、色谱分析法、电化学分析法等。

(4) 常量分析、半微量分析和微量分析 根据分析过程中所需要试样量的多少，可分为以下几类。

① 常量法 通常固体试样质量大于 0.1g 或者液体试样体积大于 10mL。

② 微量法 固体试样的量通常为 0.1~10mg，溶液试样 0.01~1mL。

③ 半微量法 取常量法与微量法之间，通常固体取 0.01~0.1g，液体试样取 1~10mL。

④ 超微量法 往往固体试样取 1mg 以下或液体试样取 0.01mL。

(5) 例行分析和仲裁分析 一般化验室对日常生产流程中产品质量指标进行检查控制的分析称为例行分析。不同单位或部分对产品质量和分析结果有争议时，请权威的分析测试部门进行裁判的分析称为仲裁分析。

对选择一个合适的分析方法通常需要考虑以下几方面：

① 测定的具体要求，待测组分及其含量范围，待测组分的性质；

② 获取共存组分的信息并考虑共存组分对待测组分的影响，选择合适的分离富集方法，以提高分析方法的选择性；

③ 对测定准确度、灵敏度的要求与对策；

④ 对现有条件、测定成本及完成测定的时间要求等。

分析化学过程通常包括取样、试样的处理与分解、分离与富集、分析方法的选择与分析测定、分析结果的计算与评价。

试样的采集与制备是分析工作中的重要环节，它们直接影响试样的代表性和分析结果的可靠性。由于原始样品是经过加工处理后再用于分析，其分析结果被视作反应原始物料的实际情况，因此，所采集的试样应具有高度的代表性，即采集的试样组成能代表全部物料的平均组成。否则，后续分析工作将毫无意义，更为严重的是，所得到的无代表性的分析结果可能会给实际工作造成混乱，甚至带来巨大的损失。为了保证取样的准确性，不同物料取样的具体操作方法可参阅相关的国家标准和各行业制定的标准。

(6) 试样的处理与分解 在分析工作中，除了干法分析（如光谱分析等）外，试样的测试基本上在溶液中进行，因此，若试样为非溶液状态，则需要通过适当方法将其转换为溶液，该过程称为试样分解。试样的分解不仅关系到待测组分是否转变为合适的形态，也关系到以后的分离和测定。因此，在分解试样过程中，必须注意使试样分解完全，处理溶液中不应残留原试样的细屑或粉末。试样

分解过程中带测组分不应挥发损失,也不应引入被测组分和干扰物质。

常用试样分解方法有溶解法、熔融法、干式挥发法和湿式灰化法等。溶解法是指采用适当的溶剂将试样溶解制成溶液,该法比较简单快速。常用的溶剂主要有水、酸、碱或混合酸等。熔融法是指将试样与酸性或碱性固体熔剂混合,在高温下让其进行复分解反应,使欲测定组分转变为可溶于水或酸的化合物。干式灰化法适于分解有机物和生物试样,以便测定其中的金属元素、硫及卤素元素的含量。该法是将试样置于马弗炉中加热燃烧(一般 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ )分解,燃烧后留下的无机残余物常用少量浓盐酸或热的浓硝酸浸取,然后定量转移到容器中。湿法灰化法通常是将硝酸和硫酸混合物与试样一起置于凯氏烧瓶中,在一定温度下进行煮解,直到溶液变为透明为止。该法是测定有机化合物中氮含量的重要方法。

### 1.1.1.2 溶液理论与溶液浓度、表示浓度的方式

溶液是一个由溶剂与溶质组成的体系,能溶解溶质的物质称为溶剂,如水、乙醇等。能被溶剂溶解的物质称为溶质,如食盐、糖等。溶解过程本质是一个动态平衡过程:溶解 $\rightleftharpoons$ 沉淀,当达到平衡时,溶液体系中溶质的多少即溶液的浓度。浓度的表示法有很多,分析化学中通常用的浓度表示如下。

(1) 物质的量浓度 表示溶液中溶质的物质的量除以溶液的体积,常用单位 $\text{mol/L}$ 。

(2) 质量摩尔浓度 表示溶液中溶质的物质的量除以溶剂的质量,常用单位 $\text{mol/kg}$ 。

(3) 质量分数 表示溶质的质量除以溶液的质量,量纲为1。

(4) 体积分数 表示溶质的体积除以溶液的体积,量纲为1。

(5) 摩尔分数 表示溶质的物质的量除以溶液的物质的量,量纲为1。

(6) 质量浓度 表示单位体积中某种溶质的质量,以 $\text{mg/L}$ ,  $\mu\text{g/L}$ , 或 $\mu\text{g/mL}$ ,  $\text{ng/mL}$ ,  $\text{pg/mL}$ 等表示。

### 1.1.1.3 溶液中的化学反应平衡

几乎所有化学反应都存在平衡,都存在可逆性。即反应可以沿正方向进行又可以往逆方向进行,这便是化学反应的可逆性。化学反应中,反应物浓度会随反应进行而逐步降低,生成物浓度会增加。当反应进行到反应物浓度与生成物浓度都相对不变时,这时体系的状态叫化学平衡。这平衡并不意味着静止,而是动态的平衡。以平衡常数公式表达这一化学平衡,即质量作用定律数学公式:

$$K = \frac{a_{\text{生成物1}} a_{\text{生成物2}}}{a_{\text{反应物1}} a_{\text{反应物2}}}$$

反应常数 $K$ 表示反应方向与接近平衡时的反应限度,并不表示反应速度。提及溶液中的化学平衡,不能不提到相平衡。人们区别均匀(同类)体系(溶液中离子间的反应)的平衡与不均匀(不同类)体系(沉淀+饱和溶液)的平衡完全取决于化学过程是否以单相发生还是以多相出现的平衡。



#### 1.1.1.4 溶液中的电离平衡

酸、碱、盐溶于水时，会离解为离子，此电离过程也是可逆的，且能达到一定的平衡状态 ( $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ )，并以离解常数（平衡常数）来表示：

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

式中， $[A^+]$  与  $[B^-]$  分别为离子浓度； $[AB]$  表示未离解的分子的浓度。

电解质平衡状态，这个比值为一定值，称为电离度  $\alpha$ ，此值对电解质溶液特别有意义。

$$\alpha = \frac{\text{离解的分子数}}{\text{溶解分子的总数}}$$

电解质按其离解能力分为两类：强电解质与弱电解质。

#### 1.1.1.5 溶液离子的活度与浓度

活度是指在化学反应中表现出来的有效浓度。溶液中的反应与反应物和产物的活度有关。由于溶液中离子之间存在静电作用，它们的自由运动和反应活性因此受到影响，这样它们在反应中表现出来的浓度与其实际浓度间存在一定的差别。因此，浓度与活度存在以下关系：

$$a_i = \gamma_i c_i$$

式中， $a_i$  为  $i$  离子的活度； $\gamma_i$  为  $i$  离子的活度系数，它反映实际溶液与理想溶液之间的偏差大小，它与溶液的离子强度、离子电荷、温度、离子体积等有关； $c_i$  为  $i$  离子的浓度。

对于强电解质溶液，当溶液的浓度极稀时，离子之间的距离变得相当大，以致它们相互间的作用力小至可以忽略不计。这时可将其视为理想溶液，即活度等于浓度。

### 1.1.2 阳离子的分析分类

根据溶解平衡与溶液理论及电解质知识，在定性分析中主要应用电解质水溶液，接触的离子与分析中得到的化合物的性质（化学性质、物理性质）再利用元素周期律，为定性分析提供分类的基础，使分析化学得到发展。

在现代最通行的定性分析系统中，根据阳离子对于硫化氢、硫化铵、氢氧化物、碳酸盐及其他许多试剂的关系，而将它们分为五个分析组。

第一分析组：包括带正电荷的阳离子（带 1 个电荷） $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  和两个电荷的阳离子  $Mg^{2+}$ 。此组阳离子（除  $Mg^{2+}$  外）都能与大多数无机、有机阴离子生成为易溶至少能显著溶的盐。

第二分析组：包括带两个电荷的阳离子  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 。这一组的特征是硫化物、氯化物易溶，氢氧化物显著溶，碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐与草酸盐难溶。还有一个特征是硫酸盐（或铬酸盐）的溶解度从  $Ba^{2+}$  至  $Ca^{2+}$  显著增大，这为组内分离这些离子提供了可能性。碳酸铵被用作该组的鉴定试剂。

第三分析组：包括  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ，基本能形成能溶硫化物，以此区别于第四组与第五组。

第四分析组：包括  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ，这些离子在  $\text{pH} \approx 0.5$  的酸性溶液中以硫化物形式沉淀下来。

第五分析组：包括  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ ，同样在  $\text{pH} \approx 0.5$  的酸性溶液中被硫化氢沉淀出，但这些硫化物溶苛性碱与多硫化铵，形成可溶于水的硫代酸盐。

将上述内容归纳为表 1-1。

表 1-1 阳离子的分析分类

分析组				
I	II	III	IV	V
无灵敏 组试剂	组试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	组试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	银族 组试剂 HCl	铜族 组试剂 $\text{H}_2\text{S}$ 在 0.3mol/L HCl 中进行沉淀
溶液 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$	沉淀 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CrCO}_3$	沉淀 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CoS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}_3$	$\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$	沉淀 $\text{HgS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ ； 沉淀 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ 溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

结合元素周期表，清楚地划分阳离子分析组别，使之系统化，为分析提供方便，而且为定性分析指引发现新灵敏反应的途径。

### 1.1.3 溶液中的氢离子浓度及活度

#### 1.1.3.1 水的离子积

水是一种弱电解质，可以发生极其微弱的电离，其电离方程式为： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ，简写为  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，是一个吸热过程。水的电离是水分子与水分子之间的相互作用而引起的，由水分子电离出的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  数目在任何情况下总相等。在一定温度下，水中  $[\text{H}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$  的乘积 ( $K_w$ ) 是一个常数。如 25℃ 时，纯水中  $c_{(\text{H}^+)} = c_{(\text{OH}^-)} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ ，其中  $K_w$  称作水的离子积常数，简称水的离子积； $K_w$  只受温度的影响，是温度常数。温度升高， $K_w$  增大。

#### 1.1.3.2 pH 值

溶液呈酸性、中性还是碱性，是根据溶液中  $[\text{H}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$  的浓度的相对大小来判断。在任意温度时溶液  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  时，溶液呈酸性， $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  时，溶液呈中性， $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  时，溶液呈碱性。但当溶液中  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$  较小时，直接用  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$  的大小关系表示溶液酸碱性强弱就显得很不方便。为了免于用氢离子浓度负幂指数进行计算的烦琐，采用氢离子浓度的常用对数负值，即： $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$  来表示。

通常 pH 值是一个介于 0 和 14 之间的数，当  $\text{pH} < 7$  的时候，溶液呈酸性；

当  $\text{pH} > 7$  的时候, 溶液呈碱性; 当  $\text{pH} = 7$  的时候, 溶液呈中性。但在非水溶液或非标准温度和压力的条件下,  $\text{pH} = 7$  可能并不代表溶液呈中性, 这需要通过计算该溶剂在这种条件下的电离常数来决定  $\text{pH}$  为中性的值。如  $373\text{K}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) 的温度下,  $\text{pH} = 6$  为中性溶液。

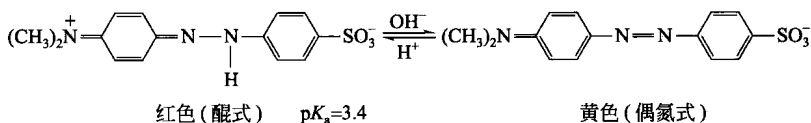
在分析化学中, 溶液的  $\text{pH}$  值的大小常常影响到待测组分的分析结果的准确性。因此, 在某些分析测定的时候, 需要严格控制溶液的  $\text{pH}$  在某一值或者某一范围。溶液中过量  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的存在, 可能引起反应方向的变化或者其他副反应的发生。因此, 进行任何分析操作时, 首先要检定试液的  $\text{pH}$  值。

检查试液的  $\text{pH}$  值方法有很多, 常用的有酸度计 ( $\text{pH}$  计)、 $\text{pH}$  试纸等。 $\text{pH}$  试纸又有广泛  $\text{pH}$  试纸和精密  $\text{pH}$  试纸之分。酸度计可精确至  $0.01$ , 精密  $\text{pH}$  试纸可精确至  $0.1$ , 广泛  $\text{pH}$  试纸可精确至  $1$ 。

### 1.1.3.3 酸碱指示剂

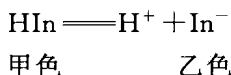
酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱, 它的酸式与其共轭碱式相比应具有明显的不同色调。当溶液的  $\text{pH}$  改变时, 指示剂失去质子由酸式转变为碱式, 或者得到质子由碱式转变为酸式, 由于结构上的改变, 从而引起颜色的变化。

如甲基橙 (methyl orange)



由平衡关系可以看出, 增大酸度, 甲基橙以醌式双极离子形式存在, 溶液呈红色; 降低酸度, 它以偶氮形式存在, 溶液呈黄色。

指示剂的酸式  $\text{HIn}$  (甲色) 和碱式  $\text{In}^-$  (乙色) 在溶液中达到平衡:



一般来说, 如果  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$ , 看到的是乙色;  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$ , 看到的是甲色; 当  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1$  时,  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , 成为指示剂的理论变色点, 此时溶液为甲乙色的混合色。

指示剂的变色范围 (指从一色调改变至另一色调) 不是根据  $\text{p}K_a$  计算出来的, 而是依靠研究观察出来的。由于人眼对各种颜色的敏感度不同, 加上两种颜色相互影响, 所以实际观察结果彼此常有差别。表 1-2 列出了指示剂颜色转变的间隔。

表 1-2 指示剂颜色转变的间隔

编 号	指示剂名称	pH 间隔显色范围	颜色	
			在酸性介质里	在碱性介质里
1	石蕊	5~8	红色	蓝色
2	甲基橙	3.1~4.4	红色	黄色
3	酚酞	8.0~9.8	无色	红色





(3) 氯基准试剂(基准溶液) 称取 0.1648g 氯化钠溶于约 400mL 水中, 然后移入 1000mL 容量瓶中, 再用水稀释至刻度, 该溶液体系浓度为 0.1mg/mL。

注: 氯化钠必须预先在 400~500℃ 灼烧约 45min, 待无撕裂爆炸声后即成。

(4) 铅基准溶液(铅基准试剂) 精确称取 20.7200g 电解铅(铅必须除去表面氧化物层), 再切削成屑, 以 200mL 1:3 硝酸溶解, 加热逐除 NO<sub>2</sub>, 冷却, 移至 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。此溶液体系浓度为 0.1000mol/L。

(5) 钙基准溶液(钙基准试剂) 精确称取碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>) 5.0046g, 滴加 1:3 盐酸使其溶解, 小心煮沸逐出 CO<sub>2</sub>, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。该溶液浓度为 0.0500mol/L。

注: 碳酸钙必须在 105~110℃ 烘干约 1h。

#### 1.1.4.4 常用的几种标准溶液的配制及其标定

##### (1) 高锰酸钾标准溶液配制及其标定

① 配制: 称取 AR 级高锰酸钾 3.2~3.5g, 放入 1000mL 锥形瓶中, 加水近 1000mL, 加热煮沸 10min, 置于阴暗处 7~10d, 小心倒出清液, 用磨砂玻璃或者砂芯玻璃漏斗过滤, 滤液放入棕色试剂瓶中, 用水稀释至 1000mL, 摇匀待标定。

② 标定: 将基准草酸钠置于称量瓶内, 于 105~110℃ 烘干约 2h, 再将其放入干燥器中冷却 15~20min, 盖紧称量瓶盖待用。

准确称取三份经过上述处理后的草酸钠(Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 0.1500g, 分别放在三个 250mL 锥形瓶中, 加水 20mL, 加 1mol/L 的硫酸 40mL, 缓缓加热使其溶解, 然后再加热至 75~80℃, 并在酒精灯上保持此温度, 用配好的高锰酸钾溶液进行滴定, 滴至溶液呈淡红色不消失为终点, 记下消耗的高锰酸钾溶液的体积(mL)。并按下式计算:

$$M = \frac{g}{V \times 10^{-3}} \times \frac{2}{5}$$

式中,  $g$  为称取的草酸钠的质量, g;  $V$  为滴定消耗的高锰酸钾溶液的体积, mL;  $M$  为待标定的高锰酸钾溶液(标准溶液)的浓度, mol/L; 134.02g/mol 为草酸钠的摩尔质量, g/mol。

##### (2) EDTA 标准溶液的配制与标定

① 配制: 称取 AR 级 EDTA(乙二胺四乙酸二钠) 37.3g 溶于温水中, 用水稀释至 1000mL, 此溶液浓度为 0.1mol/L。

注: 为防止析出 EDTA 晶体沉淀而浓度改变, 可用 NaOH 溶液调整溶液 pH 值在 5~6。

调整溶液 pH 值方法: 取 500mL EDTA 溶液用 pH 试纸初检, 按总液量估算 NaOH 溶液的需用量, 加入至 EDTA 溶液中去, 若 EDTA 溶液中有混浊现象时, 则将其沉淀过滤处理。

② 标定: 吸取 0.1mol/L 铅标准溶液 20mL 三份, 分别加入 20% 乙酸铵