

第三章

重量分析法

被测组分 试剂 生成物

↑ ↑ ↑



X

V

W

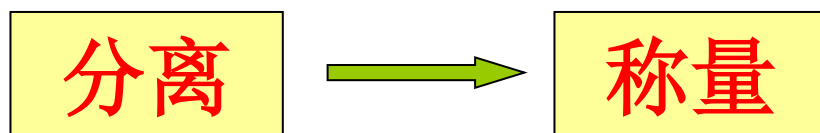
滴定分析：测R的体积V

重量分析：用称量方法求W

求组分的X

第一节 重量分析法概述

称取一定量的试样，用适当的方法将待测组分与其他组分分离，转化为一定形式称量，从而测定被测组分含量。



分类与特点

分类：挥发法、萃取法、沉淀法、电解法

特点：准确度高（ $TE\%: 0.1\sim 0.2\%$ ），但操作烦琐、费时，对低含量测定误差大。

第二节 挥发重量法

利用被测组分的**挥发性**，通过**加热**或其它方法使它与试样分离，然后称量进而确定被测组分的含量。

挥发法

直接法：利用加热等方法使组分挥发，并用适当的吸收剂将其全部吸收，根据吸收剂前后的质量差来计算挥发性组分的含量。如试样中结晶水的测定，有机物中C、H元素的分析。

间接法：利用加热等方法使试样中挥发性组分挥发，根据挥发前后试样的质量差计算组分的含量。如药物干燥失重的测定。

干燥失重：规定条件下，干燥至**恒重**减失的重量。

干燥
失重
检查
方法

常压加热干燥：

常压下加热 $105-110^{\circ}\text{C}$ ，如 BaSO_4 、 KBr 、维生素 B_1 干燥失重的测定。

减压加热干燥：

减压下加热 $60-80^{\circ}\text{C}$ ，如硫酸新霉素干燥失重的测定。

干燥剂干燥：

常压或减压下在室温中以干燥剂干燥。如氯化氨、亚硝酸盐干燥失重测定。

中药材质量控制： 中药材灰分

第三节 萃取重量法

利用被测组分的溶解性，以溶剂萃取的方法使之与试剂样分离，再将溶剂蒸干，然后根据干燥物的质量计算被测组分的含量。（利用各种物质在互不相溶的**两相**中具有不同的分配系数，使被测组分分离出来。）

萃取法 { 液—固萃取
液—液萃取

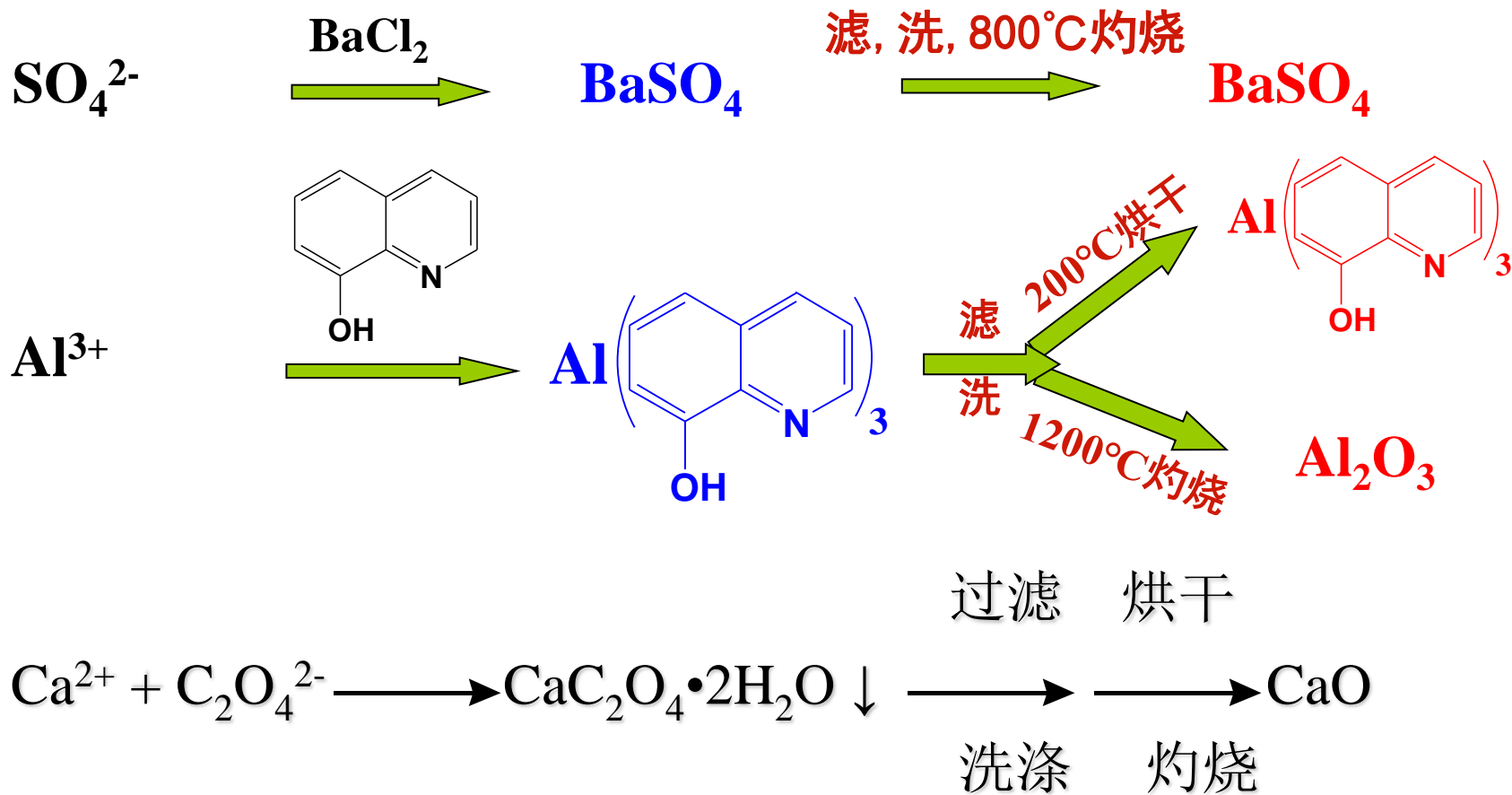
第四节 沉淀重量法

沉淀重量分析法：利用沉淀反应，将被测组分以**沉淀形式**从溶液中分离出来，转化为**称量形式**，通过称量其质量测定含量的方法。



注：称量形式与沉淀形式可以相同，也可以不同。

沉淀重量法的分析过程



一、沉淀法对沉淀的要求

对沉淀形式的要求

- ✓ 沉淀的 s 小, 溶解损失应 $< 0.2\text{mg}$, 定量沉淀
- ✓ 沉淀的纯度高
- ✓ 便于过滤和洗涤 (晶形好)
- ✓ 易于转化为称量形式

对称量形式的要求

- ✓ 确定的化学组成, 恒定---定量基础
- ✓ 稳定---量准确
- ✓ 摩尔质量大---减少称量误差

二、溶解度及其影响因素

1、溶解度与溶度积

1) 固有溶解度和溶解度



❖ 固有溶解度 S^0 ：微溶化合物的分子溶解度

$$S^0 = \frac{\alpha_{\text{MA (水)}}}{\alpha_{\text{MA (固)}}} = \alpha_{\text{MA (水)}}$$

注： T 一定， $a_{\text{MA (H}_2\text{O)}}$ 一定为常数 ($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$ ，极小)

❖ 溶解度S：难溶化合物在水溶液中的浓度，为水中分子浓度和离子浓度之和。

$$S = S^0 + [M^+] = S^0 + [A^-]$$

$$S \approx [M^+] \approx [A^-] \quad (S^0 < 1\% \text{时})$$

2) 活度积和溶度积

$$\because K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA(\text{水})}} = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{S^0} \Rightarrow K_{SP}^0 = K \cdot S^0 = a_{M^+} \cdot a_{A^-}$$

$$\Rightarrow \text{活度积 } K_{SP}^0 = a_{M^+} \cdot a_{A^-} \quad \text{注: } T \text{一定, } K_{SP}^0 \text{为常数}$$

$$\because K_{SP}^0 = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = [M^+] \cdot \gamma_{M^+} \cdot [A^-] \cdot \gamma_{A^-}$$

$$\Rightarrow \text{溶度积 } K_{SP} = \frac{K_{SP}^0}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}} = [M^+] \cdot [A^-]$$

3) 溶解度与溶度积关系

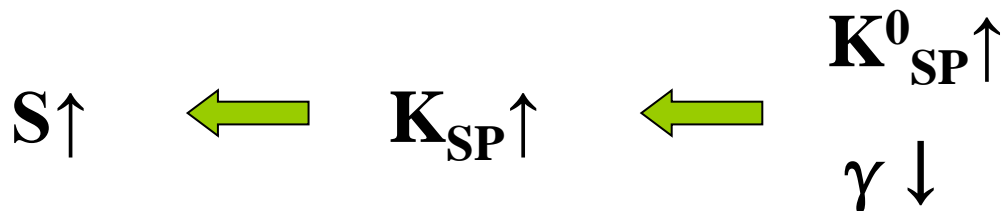
对于MA型沉淀

$$S = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{SP}}$$

对于 $M_m A_n$ 型沉淀

$$K_{SP} = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$S = \left(\frac{K_{SP}}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$



2、影响沉淀溶解度的因素

1) 同离子效应 减小溶解度

—当沉淀达平衡后，若向溶液中加入组成沉淀的构晶离子试剂或溶液，使沉淀溶解度降低的现象。

沉淀重量法加过量沉淀剂，使被测离子沉淀完全

注：

可挥发性沉淀剂过量50%~100%

非挥发性沉淀剂过量20%~30%

练习

例：用 $BaSO_4$ 重量法测定 SO_4^{2-} 含量时，以 $BaCl_2$ 为沉淀剂，计算等量和过量 0.01mol/L 加入 Ba^{2+} 时，在 200ml 溶液中 $BaSO_4$ 沉淀的溶解损失。

解：已知 $K_{SP}(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ $M_{BaSO_4} = 233.4\text{g/mol}$

Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 等量反应的 $BaSO_4$ 沉淀溶解度为

$$S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow 200\text{ml}$ 溶液中 $BaSO_4$ 沉淀的溶解损失为

$$1.0 \times 10^{-5} \times 233.4 \times 200 = 0.5\text{mg} > 0.2\text{mg}$$

Ba^{2+} 过量 $0.01 mol/L$ 与 SO_4^{2-} 反应的 $BaSO_4$ 沉淀溶解度为

$$S = [SO_4^{2-}] = \frac{K_{SP}}{[Ba^{2+}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.1 \times 10^{-8} mol/L$$

\Rightarrow $200 ml$ 溶液中 $BaSO_4$ 沉淀的溶解损失为

$$1.0 \times 10^{-8} \times 233.4 \times 200 = 5.0 \times 10^{-4} mg \ll 0.2 mg$$

2) 异离子效应

增大溶解度

—溶液中存在大量强电解质使沉淀溶解度增大的现象

讨论: $\because K_{SP} = \frac{K_{SP}^0}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}} = [M^+] \cdot [A^-]$

而 T 一定, K_{SP}^0 为定值

当存在大量强电解质时, $\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-} \downarrow \Rightarrow K_{SP} \uparrow, S \uparrow$

注: 沉淀溶解度很小时, 常忽略盐效应。

沉淀溶解度很大, 且溶液离子强度很高时, 要考虑盐效应的影响。

练习

PbSO₄在不同浓度Na₂SO₄溶液中溶解度变化。

C(mol/L)	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.10	0.20
S(mmol/L)	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.023

讨论: $C_{Na_2SO_4} = 0 \sim 0.04 mol/L$ 时, $C_{Na_2SO_4} \uparrow$, $S_{PbSO_4} \downarrow$

⇒ 同离子效应为主

$C_{Na_2SO_4} > 0.04 mol/L$ 时, $C_{Na_2SO_4} \uparrow$, $S_{PbSO_4} \uparrow$

⇒ 盐效应为主

3) 酸效应

增大溶解度

—溶液酸度对沉淀溶解度的影响

讨论:

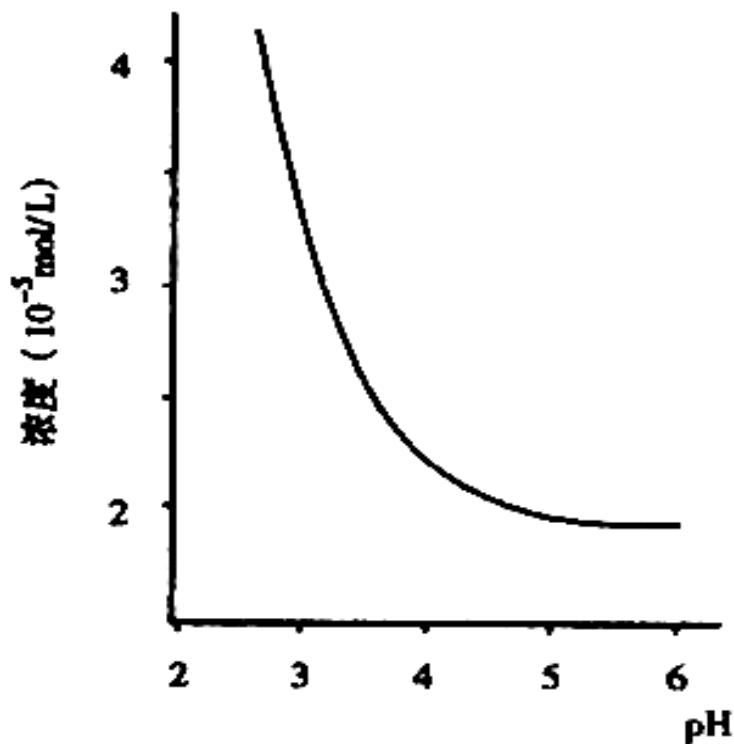
因为酸度变化，构晶离子会与溶液中的 H^+ 或 OH^- 反应，降低了构晶离子的浓度，使沉淀溶解平衡移向溶解，从而使沉淀溶解度增大。

注:

- ✓ 酸度对强酸型沉淀物的溶解度影响不大
- ✓ 酸度对弱酸型或多元酸型沉淀物的溶解度影响较大

$\text{pH} \downarrow$, $[\text{H}^+] \uparrow$, $S \uparrow$

图示



溶液酸度对 CaC_2O_4 溶解度的影响

4) 配位效应

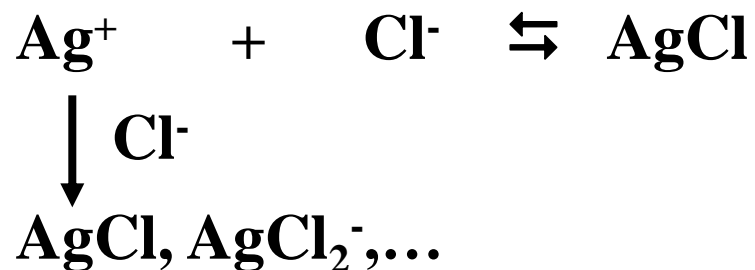
增大溶解度

—存在配位剂与构晶离子形成配位体，使沉淀的溶解度增大的现象。

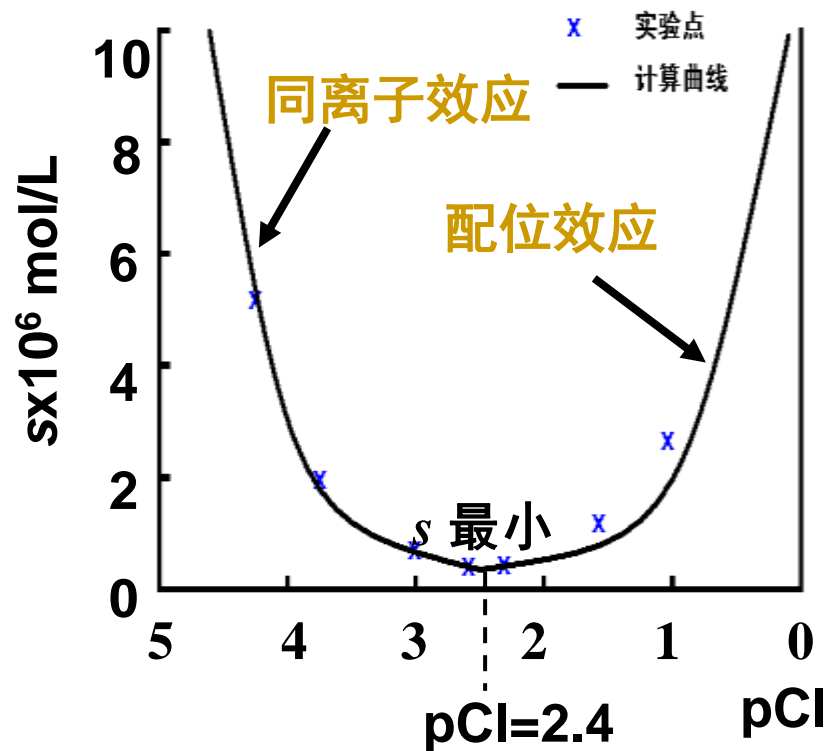
讨论：

- 1) 配位效应促使沉淀-溶解平衡移向溶解一方，从而增大溶解度。
- 2) 当沉淀剂本身又是配位剂时，应避免加入过多；既有同离子效应，又有配位效应，应视浓度而定
- 3) 配位效应与沉淀的溶解度和配合物稳定常数有关，溶解度越大，配合物越稳定，配位效应越显著

AgCl在NaCl溶液中的溶解度



配位效应+同离子效应



$s_{\text{AgCl}}-\text{pCl}$ 曲线

5) 其他因素

A. 温度:

$T \uparrow$, $S \uparrow$, 溶解损失 \uparrow (合理控制)

B. 溶剂极性:

溶剂极性 \downarrow , $S \downarrow$, 溶解损失 \downarrow (加入有机溶剂)

C. 沉淀颗粒度大小:

同种沉淀, 颗粒 \uparrow , $S \downarrow$, 溶解损失 \downarrow (粗大晶体)

D. 胶体形成:

“胶溶”使 $S \uparrow$, 溶解损失 \uparrow (加入大量电解质可破坏之)

E. 水解作用:

某些沉淀易发生水解反应, 对沉淀造成影响

三、影响沉淀纯度的因素

1、共沉淀

难溶化合物沉淀时，某些可溶性杂质同时沉淀下来的现象。

(1) 表面吸附

吸附共沉淀：沉淀表面吸附引起杂质共沉淀

是胶体沉淀不纯的主要原因

✓ 吸附规则

第一吸附层：先吸附过量的构晶离子，再吸附与构晶离子大小接近、电荷相同的离子，浓度较高的离子被优先吸附

第二吸附层：优先吸附与构晶离子形成的盐溶解度小的离子，价数高、浓度大的离子，优先被吸附

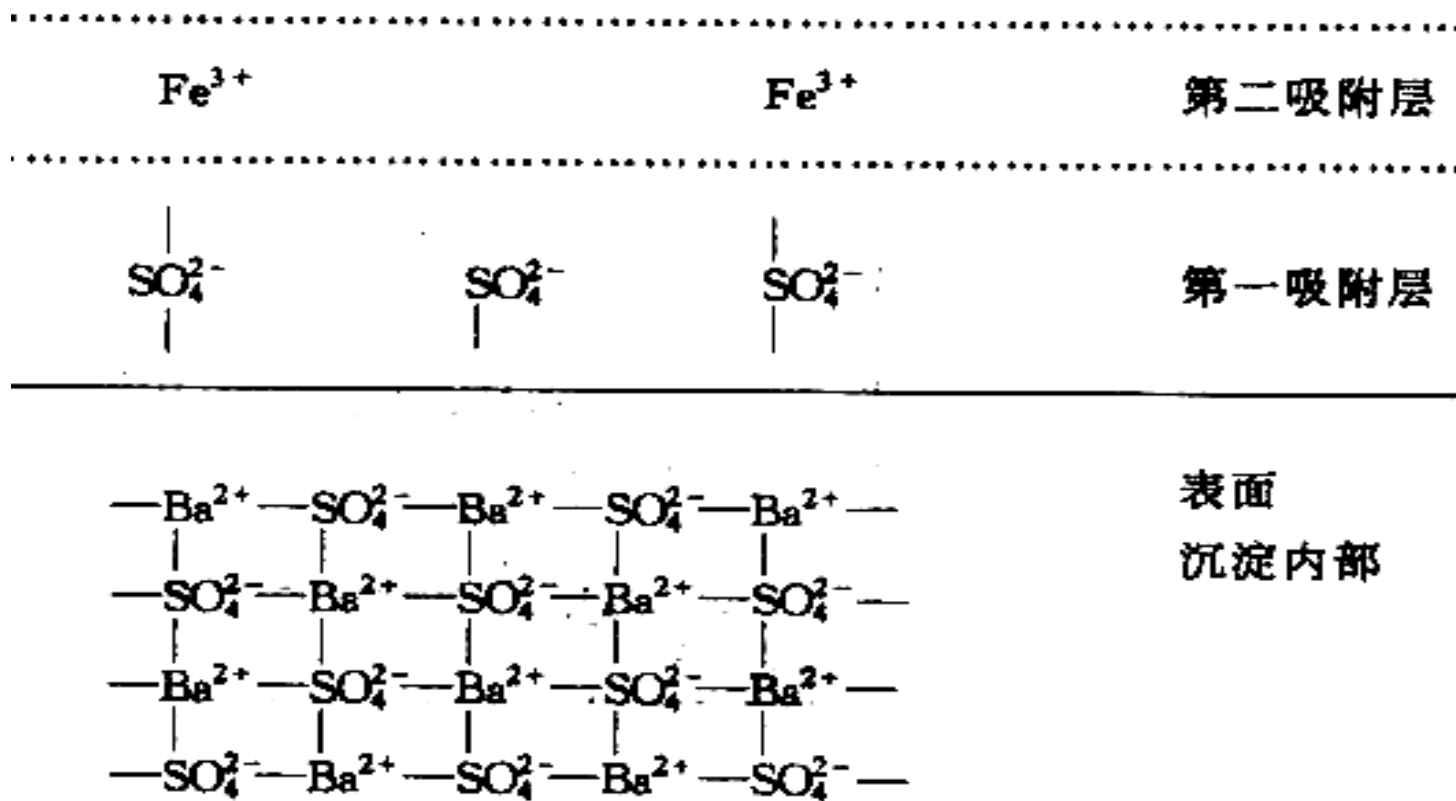
➤ 减小方法

制备大颗粒沉淀或晶形沉淀

适当提高溶液温度

洗涤沉淀，减小表面吸附

图示



BaSO₄晶体表面吸附示意图

沉淀表面形成双电层:

- 吸附层——吸附剩余构晶离子 SO_4^{2-}
- 扩散层——吸附阳离子或抗衡离子 Fe^{3+}

(2) 形成混晶:

存在与构晶离子晶体构型相同、离子半径相近、电子层结构相同的杂质离子，沉淀时进入晶格中形成混晶

- ✓ 例: BaSO_4 与 PbSO_4 , AgCl 与 AgBr 同型混晶
 BaSO_4 中混入 KMnO_4 (粉红色) 异型混晶

➤ 减小或消除方法

将杂质事先分离除去;

加入络合剂或改变沉淀剂, 以消除干扰离子

(3) 吸留或包埋:

沉淀速度过快，表面吸附的杂质来不及离开沉淀表面就被随后沉积下来的沉淀所覆盖，包埋在沉淀内部，这是因吸附而留在沉淀内部的共沉淀现象。

➤ 减少或消除方法

改变沉淀条件，重结晶或陈化

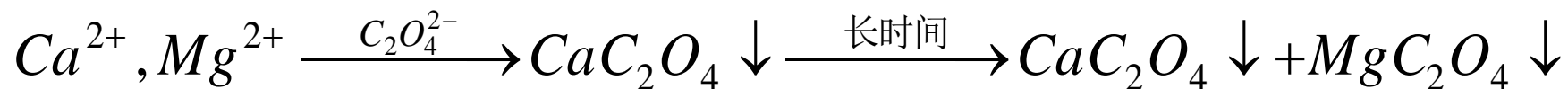
2、后沉淀（继沉淀）：

溶液中被测组分析出沉淀之后在与母液放置过程中，溶液中其他本来难以析出沉淀的组分（杂质离子）在该沉淀表面继续沉积的现象。

- ✓ 注：后沉淀经加热、放置后会更加严重
- 消除方法——缩短沉淀与母液的共置时间

示例

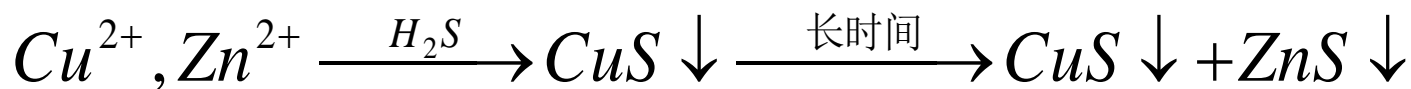
✓ 例：草酸盐的沉淀分离中



长时间放置, CaC_2O_4 表面吸附 $C_2O_4^{2-} \Rightarrow [C_2O_4^{2-}] \uparrow$

当 $[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}] > K_{SP}(MgC_2O_4) \Rightarrow MgC_2O_4 \downarrow$ 逐渐沉积

✓ 例：金属硫化物的沉淀分离中



长时间放置, CuS 表面吸附 $S^{2-} \Rightarrow [S^{2-}] \uparrow$

当 $[Zn^{2+}][S^{2-}] > K_{SP}(ZnS) \Rightarrow ZnS \downarrow$ 逐渐沉积

3、提高沉淀纯度措施

1) 选择适当分析步骤

测少量组分含量时，首先沉淀含量少的组分

2) 改变易被吸附杂质的存在形式，降低其浓度 分离除去，或掩蔽

3) 选择合适的沉淀剂

选用有机沉淀剂可有效减少共沉淀

4) 改善沉淀条件

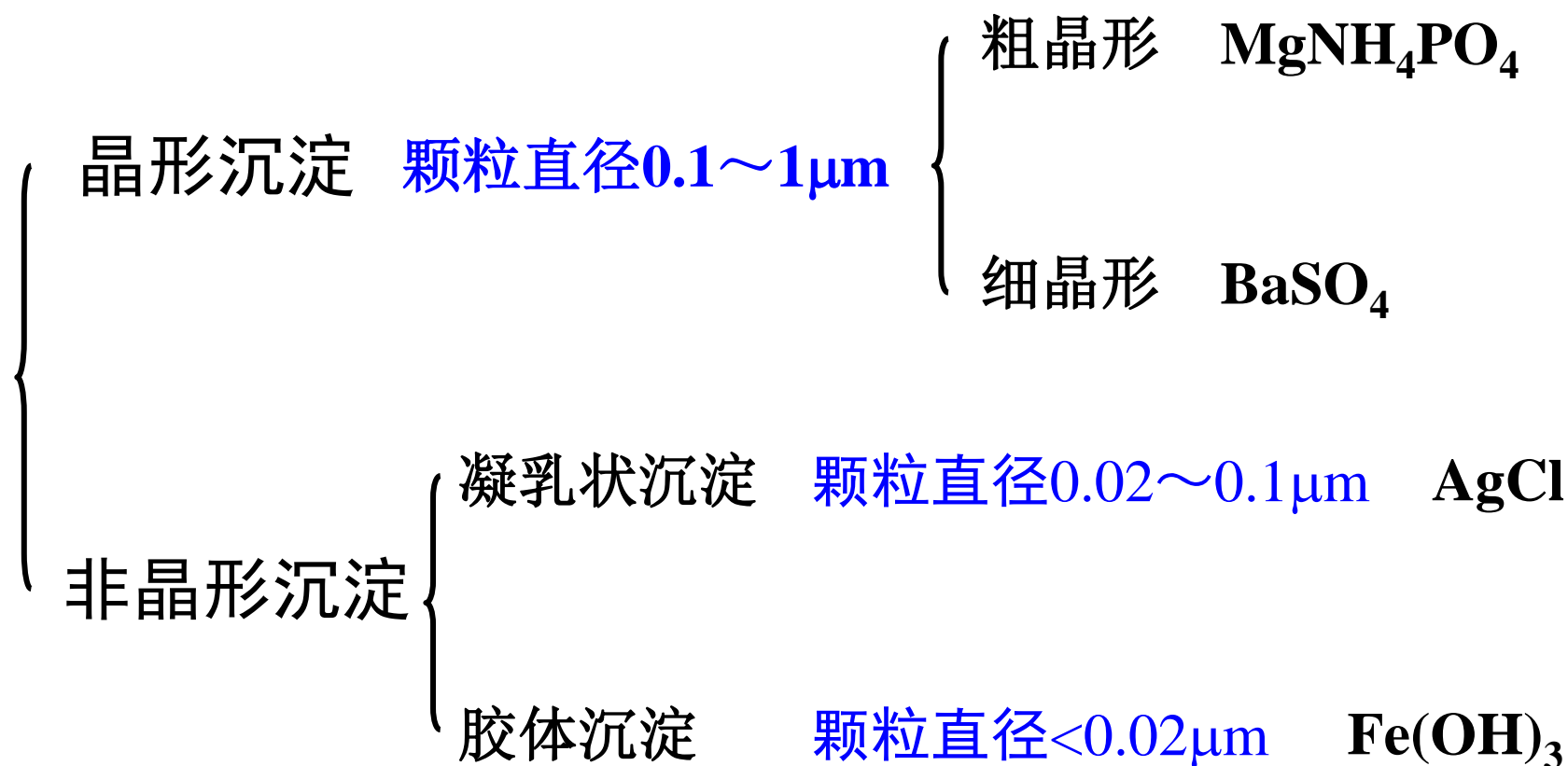
温度，浓度，试剂加入次序或速度，是否陈化

5) 再沉淀

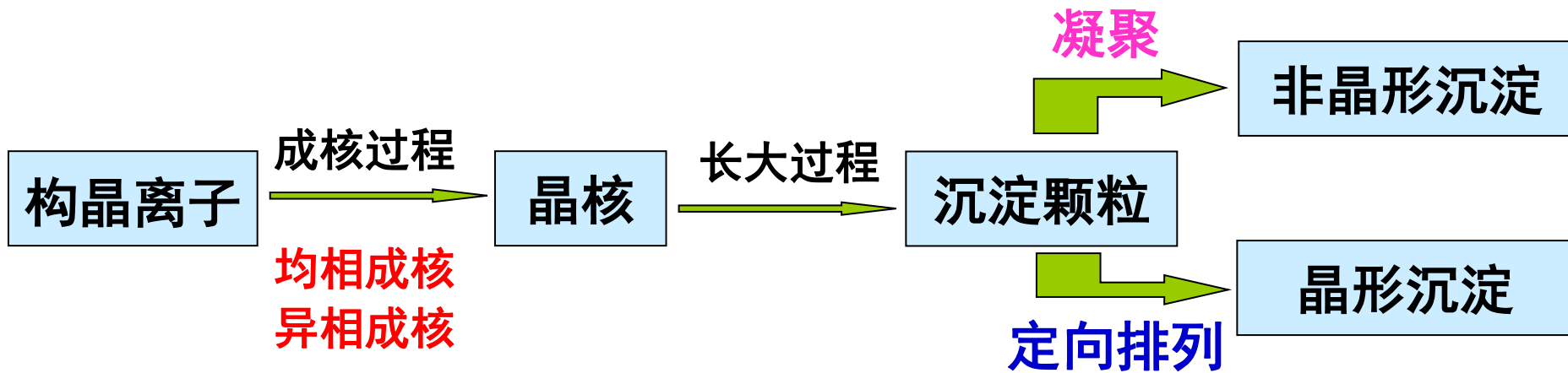
有效减小吸留或包埋的共沉淀及后沉淀现象

四、沉淀类型和形成过程

1、沉淀类型



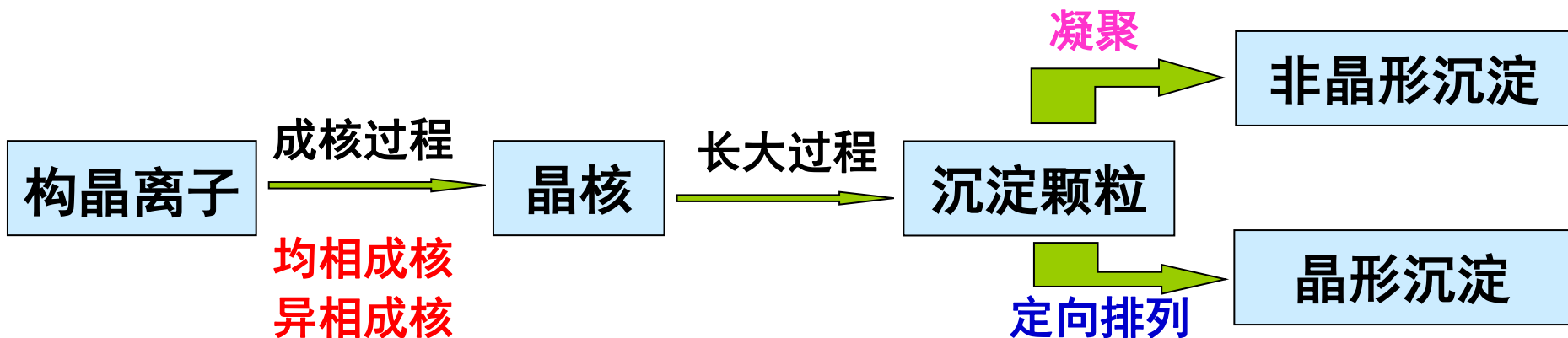
2、沉淀形成过程



均相成核： 过饱和溶液中，构晶离子通过相互静电作用缔和而成晶核

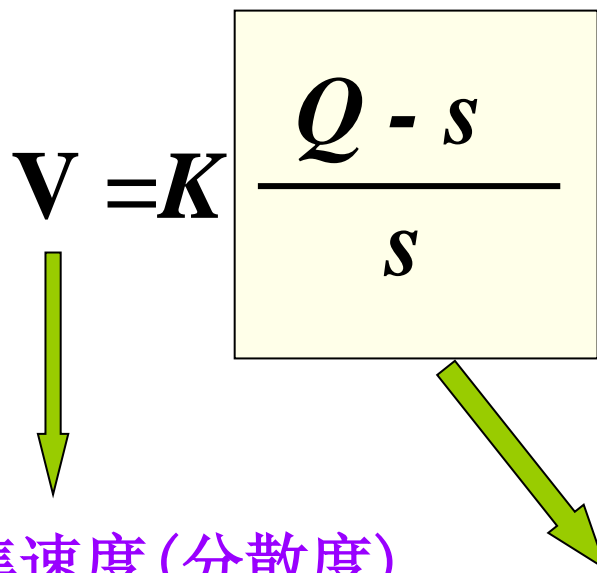
如 BaSO_4 ，8个构晶离子形成一个晶核

异相成核： 溶液中的微小颗粒作为晶种



速度大小	沉淀类型
$V_{\text{凝聚}} > V_{\text{定向}}$	非晶形沉淀
$V_{\text{定向}} > V_{\text{凝聚}}$	晶形沉淀

Von Weimarn 经验公式

$$V = K \frac{Q - s}{s}$$


聚集速度(分散度)

相对过饱和度

s : 晶核的溶解度

Q : 加入沉淀剂瞬间溶质的总浓度

$Q - s$: 过饱和度

K : 常数, 与沉淀的性质、温度、
介质等有关

S 较大, 如 BaSO_4 , 常得晶形沉淀;

S 较小, 如 AgCl , 易得非晶形沉淀

五、沉淀条件的选择

1、晶形沉淀的条件

$$V = K \frac{Q - s}{s}$$

- 稀溶液: $Q \searrow$
- 搅拌下慢慢滴加沉淀剂: 防止局部过浓, $Q \searrow$
- 热溶液: $s \nearrow$
- 陈化: 得到大、完整晶体
- 冷滤, 用构晶离子溶液洗涤: $s \searrow$, 减小溶解损失

稀、热、慢、陈、冷滤

2、非晶形沉淀的条件

- 浓溶液：减少水化程度，结构紧密
- 热溶液：促进沉淀微粒凝聚，减小杂质吸附
- 搅拌下较快加入沉淀剂：减少沉淀含水量
- 加入大量电解质：防止胶溶
- 不必陈化，趁热过滤：防止杂质包裹
- 用稀、热电解质溶液洗涤

浓、热、快、电解质、热滤

3、均匀沉淀

利用化学反应缓慢逐渐产生所需沉淀剂，防止局部过浓，降低相对过饱和度，可以得到颗粒大、结构紧密、纯净的沉淀。

✓ **优点：**

避免了局部过浓或相对过饱和度过大现象

➤ **注：**

均匀沉淀法制成的沉淀，颗粒较大，结构紧密，表面吸附杂质少，易过滤洗涤

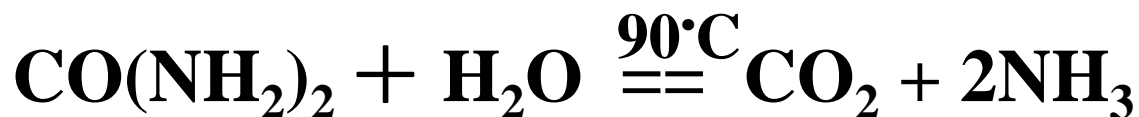
仍不能避免混晶共沉淀或后沉淀现象

例

CaC₂O₄沉淀

在Ca²⁺ 酸性溶液中加入 H₂C₂O₄，无CaC₂O₄ 沉淀产生

再加入CO(NH₂)₂



[C₂O₄²⁻] 升高，缓慢析出CaC₂O₄ 沉淀

六、沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧

1. 过滤：将沉淀与母液中其他组分分离
 - 滤器的选择
 - 滤纸的选择
 - 过滤方法:倾泻法

2. 洗涤：洗去杂质和母液

➤ 选择洗涤液原则：

溶解度小，不易生成胶体的沉淀→蒸馏水

溶解度较大的沉淀→沉淀剂稀溶液（母液）

易发生胶溶的无定形沉淀→易挥发电解质溶液

➤ 洗涤方法：少量多次

3. 烘干或灼烧：除去沉淀中吸留水分和洗涤液中挥发性物质，将沉淀形式定量转变为称量形式。

七、分析结果的计算

1、换算因数

1) 称量形式与被测组分形式一样

$$\text{被测组分}\% = \frac{\text{称量形式的质量}}{\text{试样的质量}} \times 100\%$$

2) 称量形式与被测组分形式不一样

$$\text{被测组分}\% = \frac{\text{称量形式的质量} \times F}{\text{试样的质量}} \times 100\%$$

$$\text{换算因数 } F = \frac{a \times \text{被测组分的摩尔质量}}{b \times \text{称量形式的摩尔质量}}$$

a, b 是使分子和分母中所含预测元素原子个数相等而考虑的系数

被测组分	沉淀形式	称量形式	换算因数
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Cl^-	AgCl	AgCl	$M_{\text{Cl}}/M_{\text{AgCl}}$
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4	$M_{\text{SO}_4}/M_{\text{BaSO}_4}$
Mg^{2+}	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M_{\text{Mg}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
MgO	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M_{\text{MgO}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
P_2O_5	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$M_{\text{P}_2\text{O}_5}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	BaSO_4	BaSO_4	$M_{\text{A}}/4M_{\text{BaSO}_4}$

2、试样称取量的估算

- 例 测定含S约3%的煤（最后沉淀为BaSO₄），应称取多少克？
- 解：晶形沉淀宜为0.1~0.5g，非晶形沉淀宜为0.08~0.1g。

BaSO₄为晶形沉淀，如取0.4g，则

$$\text{S—BaSO}_4 \quad F = \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{32.06}{233.4} = 0.1374$$

$$m_S = 0.4 \times 0.1374 / 3\% = 2\text{g}$$

3、沉淀剂用量计算

□ 例 欲使0.8500g石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）中的 SO_4^{2-} 全部转化为 BaSO_4 ，需加入15%的 BaCl_2 多少ml？

□ 解： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{—} \text{BaSO}_4$

$$\left(\frac{m}{M} \right)_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{15\% \cdot V}{M_{\text{BaCl}_2}}$$

$$V = 6.8 \text{ml}$$

过量50%，则为10.2ml。

4、分析结果计算

例：测定硫酸钠含量时，称试样**0.3120g**，溶解后，加入**BaCl₂**沉淀剂沉淀。经过滤、洗涤、烘干和灼烧后，得**BaSO₄ 0.4116g**，计算试样中**Na₂SO₄**的百分含量。

解: Na_2SO_4 — BaSO_4

$$F = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{142.04}{233.09} = 0.6086$$

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4\% &= F \times \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{m_s} \times 100\% \\ &= 0.6086 \times \frac{0.4116}{0.3120} \times 100\% = 80.29\% \end{aligned}$$

本章重点：

- (1) 沉淀溶解度及影响因素
- (2) 影响沉淀纯度的主要因素
- (3) 沉淀条件的选择
- (4) 换算因数的计算