

高校核心课程学习指导丛书
中国科学院指定考研参考书

分析化学

要点·例题·习题·真题

FENXI HUAXUE
YAO DIAN LI TI XI TI ZHEN TI

第2版

江万权 金 谷 / 编



中国科学技术大学出版社

1564073

高校核心课程学习指导丛书
中国科学院指定考研参考书



CS1714653

◀ 江万权 金 谷 / 编

分析化学

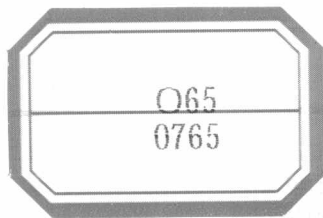
要点·例题·习题·真题

FENXI HUAXUE
YAO DIAN LI TI XITI ZHENTI ▶

第2版

065

0765



中国科学技术大学出版社

重庆师大图书馆

内 容 简 介

本书在保留第1版特色的基础上,根据教学内容的变化和中国科学技术大学研究生入学考试形式的改变,对原书的体系进行了小的调整,增加了定量分析的仪器方法和分离部分内容,并增添了较多的选择题和填空题。本书作为研究生入学考试科目“分析化学”和“综合化学”的辅助读本,相信对考生准备相关科目的考试很有帮助;同时,本书作为中国科学技术大学《定量化学分析》第2版的配套习题集,可为学生提供更好地掌握相关知识的训练。全书大量的例题解析和练习题以及附录中的最新研究生入学考试试题,对掌握基础分析化学和定量分析的内容大有裨益。

本书可供高等院校化学及其相关专业的学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学:要点·例题·习题·真题/江万权,金谷编. —2版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2012.9

ISBN 978-7-312-03098-7

I. 分… II. ①江… ②金… III. 分析化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 203483 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
印刷 合肥学苑印务有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 710 mm×960 mm 1/16
印张 18
字数 318 千
版次 2012 年 9 月第 1 版
印次 2012 年 9 月第 1 次印刷
定价 36.00 元

第 2 版前言

本书第 1 版面世以来,受到了广大读者的关注,取得了良好的训练效果。“分析化学”作为重要的基础课程,在培养学生建立正确“量”的概念、掌握定量分析的基本原理和基本实验技能等方面至为重要,而习题训练是学习者理解概念、掌握相关知识点的有效途径。本书在保留第 1 版特色的基础上,根据教学内容的变化和中国科学技术大学研究生入学考试形式的改变,对原书的体系进行了小的调整。增加定量分析的仪器方法和分离部分内容,并增添较多的选择题、填空题,这正是为了更好地适应新形势下的学习。本书作为研究生入学考试科目“分析化学”和“综合化学”的辅助读本,相信对考生准备相关科目的考试很有帮助;同时,本书作为中国科学技术大学《定量化学分析》第 2 版的配套习题集,可为学生更好地掌握相关知识提供必要的训练。全书大量的例题解析和练习题以及附录中的最新研究生入学考试试题,对掌握基础分析化学和定量分析的内容大有裨益。

本书的编者一直工作在“分析化学”相关教学一线;本书也是中国科学技术大学分析化学教研室全体同仁多年教学经验和智慧的结晶。参加本版修改的有江万权(第 1 章、第 5~7 章)和金谷(第 2~4 章、第 8 章)。囿于编者的水平所限及时间仓促,本书中错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。对于本书第 1 版出版后提出宝贵意见的各位同仁和读者,在此一并表达我们衷心的感谢。

编 者

2012 年 5 月

中国科学技术大学

前 言

分析化学是高等院校化学化工类专业重要的主干基础课程。近年来,随着学科本身的发展和教学体系的变化,分析化学课程的教学也有了很大的变化。定量化学分析作为分析化学的两大支柱之一(另一支柱为仪器分析),在培养学生建立正确“量”的概念、掌握分析化学的基本原理、培养严谨的科学作风和细致的实验技术能等诸多方面至为重要。同时,定量化学分析也是分析化学研究生入学考试的主要内容。

本书以最新的定量化学分析教学内容为主线,以章节给出基础知识点和重点要求,针对性选择适当类型的题目进行解析,并且每章附有大量习题供练习思考,附录给出最新研究生入学考试试题,对掌握定量化学分析的要求和所学内容不无裨益。本书作为研究生入学考试科目“分析化学”的辅助读本,相信对考生准备分析化学科目的考试很有帮助,同时,本书作为中国科学技术大学《定量化学分析》第2版的配套习题集,可为同学更好地掌握所学知识提供有益的帮助。

本书编者长期工作在“分析化学”教学第一线,具有丰富的教学经验,同时,本书也是中国科学技术大学分析化学教研室全体同仁多年教学经验和智慧的结晶。参加编写的有江万权(第1,5,6,7,9)、金谷(第2,3,4,8章),最后由金谷统编整理。囿于编者的水平,书中错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2003年5月

中国科学技术大学

目 次

第2版前言	(i)
前言	(iii)
第1章 绪论	(1)
1.1 重要概念和知识点	(1)
1.2 例题	(5)
1.3 习题	(10)
第2章 误差及数据处理	(19)
2.1 重要概念和知识点	(19)
2.2 例题	(23)
2.3 习题	(26)
第3章 酸碱滴定法	(32)
3.1 重要概念和知识点	(32)
3.2 例题	(42)
3.3 习题	(52)
第4章 配位滴定法	(63)
4.1 重要概念和知识点	(63)
4.2 例题	(67)
4.3 习题	(71)
第5章 氧化还原滴定法	(80)
5.1 重要概念和知识点	(80)
5.2 例题	(84)
5.3 习题	(93)
第6章 重量分析法和沉淀滴定法	(104)
6.1 重要概念和知识点	(104)
6.2 例题	(108)
6.3 习题	(115)

第7章 化学分析中的仪器方法概述	(124)
7.1 重要概念和知识点	(124)
7.2 例题	(130)
7.3 习题	(135)
第8章 定量化学分析中常用的分离方法	(145)
8.1 重要概念和知识点	(145)
8.2 例题	(150)
8.3 习题	(151)
参考答案	(160)
附录 中国科学技术大学研究生入学考试试题	(202)
2012 年硕士学位研究生入学考试试题(综合化学)	(202)
2012 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(218)
2011 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(226)
2010 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(235)
2009 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(243)
2008 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(253)
2007 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(262)
2006 年硕士学位研究生入学考试试题(分析化学)	(271)

第1章 绪论

本章学习指导

- ① 了解分析化学的任务和作用、分类方法和发展史；
- ② 掌握化学分析的基本概念和要求，以及实验室基本常识；
- ③ 熟练掌握化学定量分析的基本计算。

1.1 重要概念和知识点

1.1.1 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，是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面的组成和性质的信息的科学。它的任务是通过分析对象的全面考察，综合所有相关信息获得分析对象的化学组成、各成分含量以及结构全貌和细节。

1.1.2 滴定分析

1. 基本概念

(1) 滴定

滴定是指将已知准确浓度的标准溶液滴加到待测溶液中的过程。

(2) 化学计量点

当加入的标准溶液与被测物质按照化学反应方程式定量反应完全时，称为达到化学计量点(stoichiometric point, sp)。

(3) 滴定终点

选择适当的指示剂，借助其颜色变化来确定化学计量点的到达。指示剂恰好发生颜色变化而停止滴定的点称为滴定终点(end point, ep)。

(4) 终点误差

滴定终点与化学计量点一般不会完全一致，由此造成的分析结果误差称为终

点误差或滴定误差(titration error, te)。

2. 基准物质和标准溶液

(1) 基准物质(primary standard)应具备的条件

可用于直接配制标准溶液或直接用来标定溶液浓度的物质称为基准物质,基准物质必须满足以下条件:试剂的组成与化学式相符;试剂的纯度足够高(不小于99.9%);试剂在通常条件下有足够的稳定性;试剂参与反应时,应按方程式定量进行。此外,为减小称量误差,试剂应具有较大的摩尔质量。

(2) 标准溶液(standard solution)的配制

对于基准物质,可直接称量一定量的物质,溶解后准确配制成一定体积的溶液。由物质的质量和溶液的体积,计算出标准溶液的浓度。

对不符合基准物质条件的试剂,应先配制成大致浓度,然后利用该物质与基准物质(或另一种标准溶液)的反应来确定其准确浓度,这一过程称为标定。

1.1.3 分析结果计算

在定量分析中,最后需要给出待测组分在样品中的相对含量。因此,无论是重量分析、滴定分析还是光度分析,都需要根据分析过程进行一系列的计算,得到最终的分析结果。同时,在分析过程中,如试样称量质量的估计、滴定误差估算等方面也涉及一系列的计算过程。

在分析结果的计算中,最主要的是要确定反应物之间物质的量的关系,这一关系在正确写出反应方程式后,可由物质的量的规则或换算因数法求出。定量分析中常用的基本计算关系如下:

物质的量:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1.1)$$

其中 n_B 为物质 B 的量(或用 $n(B)$ 表示),单位是 mol; m_B 为物质 B 的质量,单位是 g; M_B 为物质 B 的相对分子质量(或用 $M_r(B)$ 表示),单位是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

物质的量浓度:

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{M_B V_B} \quad (1.2)$$

其中 c_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

质量分数:对待测物质 B,若样品质量为 m_s ,测得 B 的质量为 m_B ,则质量分数

$$w(B) = \frac{m_B}{m_s} \times 100\% \quad (1.3)$$

对滴定反应:



其中 T 为已知准确浓度和滴定体积的滴定剂, B 为待测组分, 则 B 的质量分数计算式为

$$w(B) = \frac{\frac{b}{t} c_T \cdot V_T \cdot M_B}{m_s \times 1000} \times 100\% \quad (1.4)$$

式中 m_s 为样品的质量(g)。

1.1.4 试样的采集、制备与分解

定量分析一般由取样、试样分解、测定、数据记录和分析结果等步骤组成。

1. 试样的采集与制备

① 试样必须具备高度代表性, 即最后用于分析的样品能代表所分析的整体对象;

② 在试样的缩分和弃取过程中, 不失代表性和典型性;

③ 不同类型的试样在采样过程中应采用不同且适当的方法和手段;

④ 取样和制备过程中, 器皿、器械和试剂不能对分析对象造成污染。

2. 试样的分解

(1) 溶解分解法

① 酸溶法 利用酸的酸性、氧化还原性或试样形成配合物使试样溶解, 适用于各种合金、钢铁、部分氧化物和硫化物, 以及碳酸盐、磷酸盐矿物等。

② 碱溶法 主要利用 NaOH 和 KOH 溶解两性金属及其氧化物, 以及合金、各种酸性氧化物, 其重要性不及酸溶法。

(2) 熔融分解法

难溶物质可以采用如下方法分解: 将试样与固体熔剂混合, 然后在高温下加热试样, 使全部组分转化成可溶于水或酸的状态。

① 酸性熔融法 可用于分解中性、碱性试样, 如耐火材料等。常用的熔剂主要有 $K_2S_2O_7$ 或 $KHSO_4$ 和铵盐混合熔剂两种(由 NH_4F 和其他铵盐组成)。

② 碱性熔融法 可用于分解多种中性、酸性试样, 如矿渣、黏土以及酸溶残渣等。常用的有 Na_2CO_3 (K_2CO_3)、 Na_2O_2 、NaOH 熔剂以及 $Na_2O_2 - Na_2CO_3$ 和 $Na_2O_2 - NaOH$ 混合熔剂。

熔融分解法对器皿损耗较大, 一般使用廉价的铁坩埚或氧化铝坩埚进行。

(3) 灰化法

在处理有机试样时,要使试样分解完全,同时避免待测组分的损失,一般采用灰化法分解,包括干法灰化和湿法灰化两种。

1.1.5 常用实验试剂和器皿

1. 常用酸碱及其主要性质

(1) 盐酸

还原性强酸,具有挥发性,常用于盐类、酸性氧化物、低熔点合金的溶解。大多数氯化物易溶于水,高温下砷、锑的氯化物容易挥发。单用盐酸溶解时,它和砷、磷、硫可能生成氢化物而挥发。

(2) 硫酸

氧化性、高沸点强酸,浓酸具有很强的氧化性和脱水性。可用于分解非铁合金和钛矿等,大多数硫酸盐可溶于水。可在高温下分解试样,并用于逐出挥发性酸以及破坏样品中的有机物质。

(3) 硝酸

氧化性强酸,浓酸具有强氧化性,溶解能力强且速度快,常用于溶解金属、合金和硫化物矿及砷的化合物。

(4) 高氯酸

氧化性酸,为最强无机酸。浓酸具有强氧化性和脱水性,可用于除去低沸点酸,残渣易溶于水。常用于镍铬合金的分解以及使硅酸快速脱水测定 SiO_2 。

(5) 磷酸

高沸点强酸,具有一定配位能力,常和其他强酸配合使用,用于分解难溶性矿物。

(6) 氢氟酸

挥发性弱酸,具有强配位能力。主要用于分解硅酸盐,常和硫酸配合使用。对玻璃有强腐蚀作用,需要在聚四氟乙烯或铂皿中使用。

(7) 氢氧化钠

强碱性,主要用于两性金属及其合金、氧化物的分解。

(8) 混合酸

具有比单一酸更强的分解能力,例如 $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ 组成的王水和 $\text{HCl} + 3\text{HNO}_3$ 组成的逆王水,几乎可以分解所有金属、合金和硫化物等。其他常用的混

合酸还包括: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$ 等。

2. 剧毒试剂

在定量分析中使用的剧毒试剂主要有氰化物、三氧化二砷、铊盐、汞及汞盐、其他重金属盐等。

(1) 氰化物

必须十分小心使用,HCN 具有剧毒,且有挥发性,严禁皮肤接触或用口吸取溶液,在一般实验室中绝对禁止在酸性条件下使用和处理氰化物。含 CN^- 的废水应加入含 Fe^{2+} 的盐类使其生成稳定的配合物再排放。

(2) 三氧化二砷

剧毒,须小心使用,禁止皮肤接触,且为累积性毒物;废弃物可加入氢氧化铁使之与砷形成不溶性配合物砷酸铁进行回收。

(3) 铊盐

剧毒,必须十分小心使用,为累积性毒物,为可溶性有毒物质,可处理碘化物或硫化物沉淀。

(4) 汞及汞盐

有毒物质,金属汞常温下即可蒸发,使用时应尽量避免蒸发。散落的金属汞可用硫磺聚集回收。可溶性汞盐的毒性强于金属汞,可使之生成碘化物或硫化物进行处理。

(5) 其他重金属盐

主要有钡盐、铅盐、镉盐等,接触时需要小心,对废弃物需要处理后再排放。

3. 器皿的使用

在器皿的使用中,主要是样品分解时的器皿选择,涉及实验室基础知识。普通玻璃器皿和瓷器皿可耐受大部分的酸(除 HF 和热 H_3PO_4),但本身的杂质会溶出,对微量分析不适用。石英为高纯度器皿,可弥补普通玻璃器皿的不足。金属器皿可用于碱性熔剂(溶剂),但贵重金属器皿一般不用于对器皿具有很大腐蚀作用的碱性熔融过程,以及热浓酸溶液,特别是热的磷酸溶液处理过程。聚四氟乙烯可以耐受所有溶剂,包括 HF,但它的热传导性和耐热性较差。

1.2 例 题

【例 1.1】 在下列滴定中,当滴定剂和被滴定物质的浓度均增加 10 倍时,滴定

突跃范围增大最少的滴定是()。

A. NaOH 滴定 HAc

B. EDTA 滴定 Zn^{2+}

C. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+}

D. AgNO_3 滴定 Cl^-

答案:C。

滴定突跃范围是指滴定反应在化学计量点附近(反应完全程度在 99.9%~100.1%之间)时,选定的物理量(pH, pM 等)的变化值。这一变化值可以通过反应中的相关数据计算。对于氧化还原滴定,滴定突跃范围主要由参与反应的电对电位决定,与浓度关系不大。

【例 1.2】 采用配位滴定返滴定法测定 Al^{3+} 时,在 $\text{pH}\approx 5$ 时以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA。配制此标准溶液应选用的基准物质是()。

A. CaCO_3

B. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

C. AgCl

D. 高纯 Al_2O_3

答案:B。

选择标定基准物质时,应尽量保持标定条件和测定条件相一致。由于 Al^{3+} 不能采用直接滴定法,因此选择条件相似的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或金属 Zn 作为标定 EDTA 浓度和返滴定的基准物质。

【例 1.3】 从环保角度出发,实验室中应尽量少用的试剂或清洁剂有()。

A. 铬酸洗液

B. 乙醇

C. NaOH

D. 去污粉

答案:A。

铬酸洗液为强氧化剂,对玻璃器皿上黏附的污渍有很好的清洗作用。但所含的高价铬离子是高度环境危害物质,因此应尽量少用,并在使用后要进行处理。

【例 1.4】 以下情况产生的误差属于随机误差的是()。

A. 指示剂变色点与计量点不一致

B. 称样时砝码数值记错

C. 滴定管读数最后一位估计不准

D. 称量完成后发现砝码破损

答案:C。

情况 A 会造成系统误差,而 B 和 D 都属于操作错误,在实验中一定要避免发生。

【例 1.5】 用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)作基准物标定 HCl 时,若硼砂部分失水,则标出的 HCl 浓度()。

A. 偏高

B. 偏低

C. 误差与指示剂有关

D. 无影响

答案:B。

硼砂和碳酸钠是标定盐酸最常用的两种基准物质。当硼砂部分失水时,对一定量的 HCl 溶液来说,滴定到达终点时将要消耗更多体积的盐酸,从而使计算的盐酸浓度偏低。

【例 1.6】 分析技术对下列哪一项发现(发明)起到决定性作用?()

- A. 元素的发现 B. 否定以太存在 C. 光速测定 D. 质子理论

答案:A。

在科学发展史和化学史上,无机定性和定量分析技术对元素的发现、原子量的测定和质量守恒定律的建立等起到了关键的作用,同时也为近代科学的发展奠定了基础。

【例 1.7】 在样品处理过程中,遇到破碎后的大块颗粒,正确的处理方法是()。

- A. 重新采样 B. 直接弃去大颗粒
C. 再次破碎 D. 四分法弃去大颗粒

答案:C。

在样品处理过程中,不能失去代表性。因此,对于难以处理的样品,需要反复多次破碎筛分。在应用四分法时,首先要保证样品的均匀性,然后才能进行取舍。

【例 1.8】 被测物的质量分数高于_____的为常量组分分析;称取样品质量高于_____的为常量分析。

答案:1%;0.1 g。

在定量分析中,分析方法既可以按照试样用量进行分类,也可以按照被测组分含量进行分类。

【例 1.9】 实验中使用的 50 mL 滴定管的读数误差为 ± 0.01 mL。若要求测定结果的相对误差小于 $\pm 0.1\%$,则滴定剂体积应控制在_____以上。在实际工作中,一般可通过_____或_____来达到此要求。

答案:20 mL;改变标准溶液浓度;改变称量样品的质量。

在滴定分析中,每一个滴定体积需读数两次,因此读数误差为 ± 0.02 mL,所以滴定体积大于 20 mL 才能保证体积相对误差小于 0.1%。调节标准溶液浓度和试样的称量质量均可以保证滴定体积在 20~30 mL 范围内。

【例 1.10】 实验室为检查某一新方法是否存在系统误差,通常可采用_____、_____和_____等进行对照试验。

答案:标准方法;标准试样;标准加入法。

实验中,经常应用标准方法和标准试样对新的分析方法进行检验,有时再加上标准加入法进行对照,但标准加入法一般不作为唯一的对照方法。

【例 1.11】 称取 0.500 0 g 纯盐 KIO_x , 经还原为碘化物后,用 0.100 0 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定,计用去 23.36 mL,求该盐的化学式。(已知 $A_r(\text{K}) = 39.10$, $A_r(\text{I}) = 126.9$)

解 此题中采用沉淀滴定法,化学计量关系为 $n(\text{Ag}) : n(\text{I}) = 1 : 1$ 。可列式:

$$\frac{0.500\ 0}{M_r(\text{KIO}_x)} = \frac{0.100\ 0 \times 23.36}{1\ 000}$$

解得 $M_r(\text{KIO}_x) = 214.0$, 从而有 $39.10 + 126.9 + 16.0x = 214.0$, 解得 $x = 3$ 。

因此,该盐为 KIO_3 。

【例题 1.12】 实验室用重铬酸钾法测量铁矿石中铁的含量,每次称样量均为 0.500 0 g。欲直接使用滴定体积(mL)来表示铁的质量分数,问 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度应配制多大?(已知: $A_r(\text{Fe}) = 55.85$)

解 由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe^{2+} 的反应可知, $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) : n(\text{Fe}) = 1 : 6$, 因此

$$w(\text{Fe}) = \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 6 \times 55.85}{0.500\ 0 \times 1\ 000} \times 100\%$$

当 $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1.00\ \text{mL}$ 时, $w(\text{Fe}) = 1.00\%$ 。将数值代入上式,求得 $c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.014\ 92\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【例 1.13】 漂白粉中的“有效氯”可用亚砷酸钠法测定:



现有 0.240 0 g 含“有效氯”29.00%的试样,用 20.00 mL Na_3AsO_3 溶液恰好能与之完全作用,问每毫升 Na_3AsO_3 溶液含有多少毫克砷? 用碘量法测定同样质量的试样,需用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(1.00 mL 相当于 0.012 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)多少毫升?(已知: $A_r(\text{Cl}) = 35.45$, $A_r(\text{As}) = 74.92$, $M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.68$)

解 由于 $n(\text{Cl}) : n(\text{Na}_3\text{AsO}_3) : n(\text{As}) = 2 : 1 : 1$, 所以

$$c_{\text{Na}_3\text{AsO}_3} = \frac{0.240\ 0 \times 29.00\% \times 1\ 000 \times \frac{1}{2}}{20.00 \times 35.45}$$

$$= 0.049\ 08\ (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$m(\text{As}) = 0.049\ 08 \times 74.92 = 3.677\ (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$$

由 $\text{OCl}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 知

$$n(\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}) : n(\text{Cl}^-) : n(\text{OCl}^-) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1 : 2 : 1 : 2$$

所以

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0.01250 \times 1000}{249.68} = 0.05006 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0.2400 \times 29.00\% \times 1000}{0.05006 \times 35.45} = 39.22 \text{ (mL)}$$

因此,需要 39.22 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液。

【例 1.14】 称取 0.0370 g 磷酐(P_4O_{10})试样,加水变成 H_3PO_4 ,然后沉淀为磷钼酸铵。沉淀经过滤洗涤后,溶于 50.00 mL $0.2260 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,用 $0.1020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液返滴定,耗去 18.90 mL,计算样品中磷酐的质量分数。(已知: $M_r(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 283.9$)

解 总的反应为

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 24\text{OH}^- = 12\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 13\text{H}_2\text{O}$
计量关系为

$$n(\text{P}_4\text{O}_{10}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{NaOH}) = 1 : 4 : (4 \times 24)$$

所以

$$\begin{aligned} w(\text{P}_4\text{O}_{10}) &= \frac{(50.00 \times 0.2260 - 0.1020 \times 18.90) \times \frac{283.9}{4 \times 24}}{0.0370 \times 1000} \times 100\% \\ &= 74.8\% \end{aligned}$$

因此,样品中磷酐的质量分数为 74.8%。

【例 1.15】 使用金属锌标定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA ,若使滴定体积为 25mL 左右,应称取金属锌多少克? 为保证分析结果的相对误差低于 0.1%,标定时应如何操作? (已知: $A_r(\text{Zn}) = 65.38$)

解 需金属锌的质量为

$$m(\text{Zn}) = 0.02 \times 25 \times \frac{65.38}{1000} \approx 0.033 \text{ (g)}$$

在实验操作中,如果直接称量 0.033 g 的 Zn ,加酸溶解后再加入缓冲溶液用 EDTA 直接滴定,则仅称量误差即为 $\frac{0.0002}{0.033} \times 100\% = 0.6\%$,因此不能如此操作。

因而在实验中,应称取 0.33 g 左右的金属锌,加适量盐酸溶解后定容至 250 mL,用移液管移取 25.00 mL,再用缓冲溶液调节适当的 pH,用 EDTA 滴定至

终点来标定其浓度。

【例 1.16】 有人说“滴定分析中所用标准溶液浓度不宜过大的原因是过量一滴所造成的误差必然相应增大”，你认为正确吗？试说明：

- (1) 由过量一滴所造成的误差与浓度的关系；
- (2) 浓度大时对终点误差的影响是有利还是不利；
- (3) 浓度不宜过大的原因。

解 上述说法不正确。

(1) 如果增大标准溶液的浓度，同时测定的试样量保持不变，则滴定体积大幅度减小，此时过量一滴造成的体积误差会增大。但是，如果同时增大试样量，使消耗体积与原来相近，这时过量一滴(0.04 mL)所造成的误差为 $0.04 \times c / (V \times c) = 0.04/V$ ，它仅与总消耗体积有关，而与浓度无关。

(2) 对终点误差而言，标准溶液的浓度较大为好。以 NaOH 滴定 HCl 为例，如果以酚酞为指示剂， $E_t = 10^{-5} \times V / (c \times V) = 10^{-5}/c$ ，即浓度大时终点误差小。

(3) 如果保持一定的滴定体积，则浓度较大的同时需要更大量的试样，这样对每一份样品的测定都会造成更大的消耗，因此原因是防止造成浪费。

1.3 习 题

选择题

1. 用 Na_2CO_3 作基准物标定 HCl 时，若 Na_2CO_3 中含有少量 NaHCO_3 ，则标出的 HCl 浓度()。
A. 偏高 B. 偏低
C. 视使用的指示剂而定 D. 无影响
2. 配制 SnCl_2 水溶液时，一般要在其中加入少量的锡粒，这是为了()。
A. 防止 Sn^{2+} 被氧化 B. 有利于 Sn^{2+} 的后续氧化
C. 有利于提高 Sn^{2+} 的反应速度 D. 防止 Sn^{2+} 水解
3. 使用 EDTA 滴定法测定水的硬度时，标定 EDTA 应使用的基准物质是()。
A. 邻苯二甲酸氢钾 B. 硼砂 C. 碳酸钙 D. 草酸钠
4. 表明变色硅胶已经不再具备干燥能力的颜色是()。
A. 无色 B. 红色 C. 蓝色 D. 黄色