

高等学校教材

分析 化学

陈兴国 何 疆 编
陈宏丽 陈永雷



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

分析化学

Fenxi Huaxue

陈兴国 何 疆 编
陈宏丽 陈永雷



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS · BEIJING

内容提要

本书以定量分析为主要内容,共分十章。具体包括:分析化学特别是定量分析的一般概念;分析化学中的误差和数据处理方法及化学信息学简介;各种滴定分析方法和重量分析法的原理和应用;吸光光度法的基本原理及应用;分析化学中常用的分离方法及分析试样的采集、制备和分解方法。本书强化了分析化学的基础理论,充实了分析化学的应用,并对当前分析化学的新技术和新成果进行了适当介绍。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类专业本科分析化学课程的教材,也可作为参加化学及相关专业硕士研究生入学考试考生的参考书,还可供各科研和生产单位从事分析化学研究或相关工作人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 陈兴国等编. -- 北京:高等教育出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-04-036267-1

I. ①分… II. ①陈… III. ①分析化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 233791 号

策划编辑 鲍浩波	责任编辑 鲍浩波	封面设计 李卫青	版式设计 王艳红
插图绘制 尹 莉	责任校对 杨雪莲	责任印制 毛斯璐	

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 国防工业出版社印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 29.5
字 数 550 千字
购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2012 年 11 月第 1 版
印 次 2012 年 11 月第 1 次印刷
定 价 42.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 36267-00

前 言

随着分析化学学科的迅猛发展,不仅涌现出了大量的新技术、新方法和新成果,而且对分析化学教学也提出了许多新的要求。为此,编者根据教育部化学与化工学科教学指导委员会制订的关于化学、应用化学、材料化学以及药学、环境科学等专业化学教学基本内容编写了此教材,是编者在完成教育部“国家理科基地创建分析化学名牌课程”和“甘肃省名牌课程建设”项目过程中对分析化学课程体系、教学内容及教学方法改革和实践的总结。

本书采用国家标准规定的法定计量单位,并与之相应采用了处理复杂化学平衡和计算分析结果的新方法。本书强化了分析化学的基础理论,充实了分析化学的应用,根据分析化学学科的发展趋势对当前分析化学的新技术和新成果进行了适当介绍。

全书共分十章,第1、2、4、5、7、10章由陈兴国编写,第3章由陈永雷编写,第6、8章由何疆编写,第9章由陈宏丽编写,最后由陈兴国统稿。在本书编写过程中得到许多同事的支持和帮助,在此一并致谢。

由于编者水平所限,书中肯定会存在缺点和错误,恳请有关专家、同行、同学和读者指正。

编者

2012年于兰州大学

目 录

第 1 章 绪论	1	4.8 酸碱滴定基本原理	122
1.1 分析化学的任务和作用	1	4.9 终点误差	133
1.2 分析方法的分类	1	4.10 酸碱滴定法的应用	145
1.3 分析化学发展简史与趋势	4	思考题	153
思考题	5	习题	154
第 2 章 定量分析概论	6	第 5 章 络合滴定法	159
2.1 概述	6	5.1 分析化学中常用的络合物	159
2.2 滴定分析法概述	8	5.2 络合物的平衡常数及分 布分数	164
思考题	21	5.3 副反应系数和条件稳定常数	169
习题	22	5.4 金属离子指示剂	178
第 3 章 分析化学中的误差和 数据处理	24	5.5 络合滴定法的基本原理	183
3.1 分析化学中的误差	24	5.6 混合金属离子的选择性滴定	197
3.2 有效数字及其运算规则	38	5.7 络合滴定方式及其应用	205
3.3 少量实验数据的统计处理	40	思考题	209
3.4 显著性检验	51	习题	210
3.5 可疑值取舍	56	第 6 章 氧化还原滴定法	214
3.6 回归分析法	59	6.1 概述	214
3.7 提高分析结果准确度的方法	64	6.2 氧化还原平衡	214
3.8 化学信息学简介	67	6.3 氧化还原反应的速率	225
思考题	71	6.4 氧化还原滴定原理	229
习题	72	6.5 氧化还原滴定终点误差	234
第 4 章 酸碱滴定法	76	6.6 氧化还原滴定的预氧化或 还原处理	237
4.1 概述	76	6.7 氧化还原滴定法的应用	238
4.2 活度、活度系数和平衡常数	76	6.8 氧化还原滴定结果的计算	251
4.3 酸碱质子理论	81	思考题	254
4.4 弱酸(碱)溶液中各型体的 分布	85	习题	254
4.5 酸碱溶液 pH 的计算	89	第 7 章 重量分析法和沉淀 滴定法	259
4.6 酸碱缓冲溶液	108	7.1 重量分析法概述	259
4.7 酸碱指示剂	115		

7.2	沉淀的溶解及其影响因素	260	9.10	液膜萃取分离法	395
7.3	沉淀的类型及形成过程	272	9.11	毛细管电泳及流动注射- 毛细管电泳分离法	401
7.4	沉淀的玷污	276	9.12	磁分离法	408
7.5	沉淀条件的选择	279	思考题		415
7.6	有机沉淀剂	282	习题		416
7.7	重量分析结果的计算	285	第 10 章 复杂物质分析		419
7.8	沉淀滴定法	286	10.1	试样的采集和制备	419
7.9	沉淀法在制备纳米材料中 的应用简介	296	10.2	试样的分解	424
思考题		298	10.3	试样分析实例	430
习题		299	思考题		436
第 8 章 吸光光度法		303	习题		436
8.1	光的性质和物质对光的选 择性吸收	303	主要参考文献		438
8.2	光吸收的基本定律	306	附录		440
8.3	显色反应及其影响因素	313	表 1	弱酸及其共轭碱在水中的 解离常数(25°C , $I=0$)	440
8.4	吸光度测量误差及测量 条件的选择	320	表 2	羧酸配体类络合物的稳定常数 ($18\sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	443
8.5	其他吸光光度法	325	表 3	络合物的稳定常数 ($18\sim 25^{\circ}\text{C}$)	444
8.6	吸光光度法的应用	330	表 4	EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$	450
8.7	纳米材料在吸光光度分析 中的应用简介	336	表 5	一些配体的酸效应系数	450
思考题		337	表 6	金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$	451
习题		338	表 7	校正酸效应、水解效应及生成酸 式或碱式络合物效应后 EDTA 络合物的 $\lg K'_{MY}$	451
第 9 章 分析化学中的分离 方法和富集技术		342	表 8	铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 及有关常数	452
9.1	概述	342	表 9	标准电极电位($18\sim 25^{\circ}\text{C}$)	453
9.2	沉淀分离法和溶剂萃取 分离法	343	表 10	某些氧化还原电对的条件 电位	457
9.3	浊点萃取法	357	表 11	微溶化合物的溶度积 ($18\sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0$)	459
9.4	微波萃取分离法	363	表 12	元素的相对原子质量 (2009 年)	461
9.5	离子交换分离法	368	表 13	常见化合物的摩尔质量	461
9.6	色谱分离法	377			
9.7	气浮分离法	383			
9.8	固相萃取及固相微萃 取分离法	386			
9.9	超临界流体萃取分离法	390			

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

同无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学等一样,分析化学是化学学科的一个重要分支。分析化学(analytical chemistry)是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门科学。分析化学的任务是鉴定物质的化学组成、测量各组成的含量、确定物质的化学结构。

分析化学的应用非常广泛,它不仅对化学各学科的发展起着十分重要的作用,而且在国民经济各领域、国防建设、公共安全、国家安全和科学研究中都有着非常广泛的应用。例如,化学学科的其他分支——无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学、核放射化学等,其发展与分析化学有着密切的关系。其他学科,如生物学、物理学、医药学、考古学、海洋学、天文学等,也都广泛地应用到分析化学。在农业生产方面,土壤普查、作物营养诊断、化肥及农产品的质量检测;在工业生产中,资源的勘探开发、原材料的选择、工艺流程的控制、产品的检验、新型产品的研制、“三废”的处理与环境监测评价;临床检验和疾病诊断、兴奋剂的检测、毒品的检测、农药残留的检测等都依赖于分析化学。科学研究涉及各领域如蛋白质组学、代谢组学、人类基因图谱等都高度依赖于分析技术的发展和分析化学的最新研究成果。

由上可知,分析化学在化学学科的发展、国民经济的发展、环境保护、资源的科学开发和利用、国防和国家公共安全和科学技术的发展中具有非常重要的作用。

1.2 分析方法的分类

分析化学的应用领域非常广泛,采用的分析方法也多种多样。根据分析任务、分析对象、方法原理、操作方式和具体要求的不同,分析方法可分为许多种类。

1.2.1 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务可将分析化学分为以下三类。

定性分析(qualitative analysis):鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。

定量分析(quantitative analysis):测定物质中有关组分的含量或纯度。

结构分析(structure analysis):研究物质的分子结构和晶体结构。

1.2.2 无机分析和有机分析

根据分析对象的化学属性可将分析化学分为无机分析和有机分析两类。

无机分析(inorganic analysis):分析对象为无机物。在无机分析中,主要进行定性和定量分析,有些情况下需要作结构分析。

有机分析(organic analysis):分析对象为有机物。在有机分析中,主要进行官能团的鉴定、元素或化合物的定性和定量分析以及分子结构的确定。

1.2.3 常量分析、微量分析和痕量分析

根据分析时所需试样量的不同,分析方法的分类如表 1-1 所示。

表 1-1 按试样用量分类的分析方法

方法名称	所需试样质量/mg	所需试液体积/mL
常量分析(macro analysis)	100~1 000	10~100
半微量分析(semimicro analysis)	10	1~10
微量分析(micro analysis)	0.1~10	0.01~1
超微量分析(ultramicro analysis)	<0.1	<0.01

依据所分析的组分在试样中的相对含量,分析方法的分类如表 1-2 所示。

表 1-2 按被测组分含量分类的分析方法

方法名称	相对含量/%
常量组分分析(macro component analysis)	>1
微量组分分析(micro component analysis)	0.01~1
痕量组分分析(trace component analysis)	<0.01

1.2.4 化学分析和仪器分析

根据分析时所依据的物质的性质可将分析方法分为化学分析法和仪器分析

法两大类。

1. 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典分析法,主要有滴定分析(容量分析)法和重量分析法等。

(1) 滴定分析法

将已知准确浓度的试剂溶液由滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到化学反应完全为止。根据被测物质与试剂之间的化学计量关系,通过测量所消耗的试剂溶液的体积,从而求得被测组分的含量。例如铁矿石中铁的测定,通过溶样将矿石中的铁转变为 Fe^{2+} ,在酸性溶液中用已知准确浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至终点。根据 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度、消耗的体积、铁矿石的质量、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 Fe^{2+} 反应的计量关系,便可求得铁矿石中铁的含量。

(2) 重量分析法

根据反应产物(通常是沉淀)的质量确定被测组分在试样中的含量。例如测定试样中钡的含量,称取一定量的试样用蒸馏水溶解后,加入过量的沉淀剂稀硫酸,使钡以 BaSO_4 沉淀析出,将沉淀过滤、洗涤、陈化、灼烧后称量,根据沉淀质量和试样质量求得钡的质量分数。

2. 仪器分析法

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,称为物理化学分析法。由于这类方法都需要使用较特殊的仪器,所以一般称为仪器分析法。最主要的仪器分析法有:

(1) 光学分析法

根据物质的光学性质所建立的分析方法称为光学分析法,主要包括:a. 分子光谱法,如可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法;b. 原子光谱法,如原子发射光谱法、原子吸收光谱法;c. 其他如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

(2) 电化学分析法

根据物质在溶液中的电化学性质所建立的分析方法称为电化学分析法,主要包括电位分析法、电重量法、库仑法、伏安法和电导分析法等。

(3) 热分析法

根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法称为热分析法,主要包括热重量法、差示热分析法和测温滴定法等。

(4) 色谱法

色谱法是用于分离和测定结构和性质十分相似的物质的一种现代分离分析

技术,主要包括气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法等。

近年来发展起来的基于质谱、核磁共振波谱、X 射线衍射、电子显微镜分析、毛细管电泳等使用大型仪器设备的分离分析方法使得分析手段更为强大。

1.2.5 例行分析和仲裁分析

根据分析工作的性质,可分为例行分析和仲裁分析。

在生产实践中,化验室日常进行的分析称为例行分析,又叫常规分析。当不同单位对某一产品的分析结果有争议时,由权威单位用指定的方法(如国标)对试样进行分析,以裁决原分析结果准确与否,这种分析工作称为仲裁分析。

此外,根据分析时化学反应进行的方式,分析方法又可分为湿法分析和干法分析。

本课程的主要内容是化学分析法和仪器分析法中的紫外和可见吸光光度法以及常用的分离富集技术。分析化学是一门实践性极强的学科,在学习过程中要做到理论联系实际,加强实验技能训练。学习本课程要求掌握分析化学的基本理论和原理及测定方法,树立严格的量的概念;正确掌握分析化学实验的基本操作,培养严谨的科学作风,提高分析问题和解决问题的能力。

1.3 分析化学发展简史与趋势

分析化学的起源可以追溯到古代的炼金术,早期的化学主要是分析化学。在科学发展史上,无机定性分析对元素的发现起过重要作用,定量分析对相对原子质量的测定、定比定理、倍比定理等许多化学基本定律及理论的确立,矿产资源的勘察利用等,作出过巨大的贡献。

20 世纪以来,由于现代科学技术的发展,相关学科之间相互渗透、相互促进,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次是在 20 世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了酸碱、络合(配位)、沉淀、氧化还原等溶液中的四大平衡理论,使分析化学从一门专业技术发展成为一门独立的学科。第二次变革发生在 20 世纪 40 年代以后的几十年间,由于物理学和电子学的迅速发展,新的检测方法和技术的不断出现,促进了分析化学中仪器分析方法的发展,使分析化学从以化学分析为主的经典分析化学发展为以仪器分析为主的近代分析化学。

从 20 世纪 70 年代末起,以计算机应用为主要标志的信息时代为分析化学的第三次变革提供了良好的机遇。工农业生产和现代科学技术特别是生命科学、材料科学、环境科学的迅猛发展,对分析化学提出了更高的要求,分析化学除了提供“有什么”和“有多少”的信息外,还必须提供在复杂体系中相关物质更全

面的信息。从常量到微量、痕量及微粒分析,从元素组成到形态分析,从总体到微区表面分布及逐层分析,从宏观组分到微观结构分析,从静态到动态分析,从破坏试样到无损分析,从离线到在线分析,从以手工操作为主到自动化分析等。为了满足上述要求,分析化学广泛吸收了当代科学技术的最新成就,应用信息科学和其他科学的新技术,在深入开展化学分析、仪器分析新方法和分离富集技术的理论研究和技术研究的基础上,建立了许多高选择性、高灵敏度、高准确度的新方法和新技术。

由于基础理论及测试技术的不断完善,分析化学已成为最富活力的学科之一,它必将为现代科学的发展特别是生命科学的发展和技术的进步作出更大的贡献。

分析化学今后将继续沿着高灵敏度(分子级、原子级水平)、高选择性、准确、快速、简便、经济、绿色、分析仪器自动化、数字化、智能化、信息化的方向发展,成为一门多学科综合性的信息科学,在生物、医学、药物、环境、能源、材料、安全等前沿领域发挥重要作用。

思 考 题

1. 分析化学对化学其他分支学科的发展有何重要作用? 其他分支学科的发展对分析化学的发展有何促进作用?
2. 分析化学目前最活跃的研究领域有哪些?
3. 分析化学对保证我国食品安全和公共安全有何重要作用?
4. 举例说明分析化学在临床检验中的应用。

第 2 章 定量分析概论

2.1 概 述

2.1.1 定量分析过程

定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。为了保证测定结果的准确性,要完成一项定量分析工作,通常包括以下几个步骤。

1. 取样

对某一物质进行定量分析时,每次用于定量测定的物质(试样)的量是很少的。为了使试样的组分含量能代表多至数千吨物料的含量,取样的代表性是十分重要的,即必须保证所取试样能真实代表被分析物料的平均组分。若所取试样没有代表性,进行分析工作不仅毫无意义,甚至可能导致错误的结论而造成巨大的损失。

具体的取样方法,应根据分析对象的性质、形态(气体、液体、固体)、均匀程度和分析测定的具体要求选用不同的方法,有关内容将在本书第 10 章中详细介绍。

2. 试样分解和分析试液的制备

定量分析一般采用湿法分析,通常要求将用合适方法干燥好的适量试样分解,使在试样中以各种形态存在的被测组分定量转入溶液,然后进行分离和测定。不同性质的试样应采取不同的分解方法。

3. 分离及测定

应根据试样的组成、被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求及实验室的条件,结合各种分析方法的准确度、灵敏度、选择性、适用范围等特点选择合适的分析方法完成具体的定量分析任务。

试样中常含有多种组分,若某些共存组分对欲测组分的定量测定有影响,在测定前必须设法消除其干扰。在解决这一问题时,应尽量采取高选择性的方法,或设法提高所采用方法的选择性,达到不需使用掩蔽或分离即可消除干扰的目的。无法达到此目的时,只能通过掩蔽或分离的方法消除共存组分的影响。常用的掩蔽方法有络合(配位)掩蔽法、氧化还原掩蔽法、沉淀掩蔽法和动力学掩蔽

法等,常用的分离方法有沉淀分离、液-液萃取、离子交换和色谱法等。

4. 计算分析结果

根据试样的质量、测量所得数据及分析过程中有关反应的化学计量关系,计算出被测组分的含量。

5. 分析结果的评价

根据多次(一般为 3~5 次)的测定数据,用统计处理方法对分析数据和测定结果进行评价。

2.1.2 定量分析结果的表示方法

1. 被测组分化学形式的表示方法

表示被测组分化学形式的方法通常有以下几种。

(1) 以被测组分的实际存在形式表示

当被测组分在试样中的实际存在形式明确时,应以其实际存在形式表示。如在食盐水电解液的分析中,常以被测组分的实际存在形式 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等的含量表示分析结果。

(2) 以元素或氧化物的形式表示

当被测组分在试样中的实际存在形式不清楚时,分析结果应以元素或氧化物的形式表示。例如在合金和有机分析中,常以元素形式如 Fe、Cu、Pb、Mo、W 和 C、H、O、N、S、P 等的含量表示分析结果。在矿石和土壤分析中,常以各种元素的氧化物的形式如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 等的含量表示分析结果。

(3) 以化合物的形式表示

在对化工产品的规格进行分析和对某些简单的无机盐和化学试剂进行测定时,常以其化合物的形式如 KNO_3 、 $NaNO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、KCl、乙醇、尿素、苯等的含量表示分析结果。

以上所列举的仅是常用的化学表示形式,实际工作中根据需求和习惯常有例外。如对铁矿石分析的目的在于寻找炼铁的原料,常以元素 Fe 的形式表示分析结果。又如对化肥、土壤中氮、磷、钾的测定,过去是以 N 、 P_2O_5 、 K_2O 等的含量表示分析结果,近年来又以元素形式表示分析结果。

2. 被测组分含量的表示方法

由于被分析试样的物理状态(气态、液态、固态)和被测组分的含量(常量、微量、痕量)不同,其计量方式和单位也各有差异,所以被测组分含量的表示方法有所差别。

(1) 固体试样

固体试样中被测组分的含量,通常用质量分数(mass fraction)表示。设试

样中被测物质 B 的质量、试样的质量分别以 m_B 、 m_s 表示, 它们的比称为物质 B 的质量分数, 符号为 w_B , 即

$$w_B = \frac{m_B}{m_s} \quad (2-1)$$

在使用中应注意 m_B 、 m_s 的单位要一致。

分析工作中通常使用的百分比符号“%”是质量分数的一种习惯表示方法, 可理解为“ 10^{-2} ”。例如某铜合金中铜的质量分数 $w_{Cu} = 0.6438$, 习惯上表示为 $w_{Cu} = 64.38\%$ 。

(2) 液体试样

和固体试样不同, 液体试样可以用质量和体积两种方式计量, 所以其被测组分的含量有以下几种表示方式。

a. 质量分数: 表示被测组分 B 的质量与试液质量的比。用这种方式表示液体试样中被测组分含量的优点是数值不受温度的影响。若被测组分含量非常低时, 用此种方式表示时数值很小不便于使用, 可用科学计数法表示。

b. 体积分数: 表示被测组分 B 的体积与试液体积的比, 计算公式为

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_s} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中 V_B 为被测组分的体积, V_s 为试液的体积。

例如, 体积分数为 50% 的乙醇溶液, 表示 100 mL 此乙醇溶液中含乙醇 50 mL。

c. 质量浓度: 表示单位体积试液中所含被测组分 B 的质量。计算公式为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_s} \quad (2-3)$$

式中 m_B 为被测组分的质量, V_s 为试液的体积, ρ_B 为被测组分的质量浓度。

(3) 气体试样

气体试样中被测组分的含量通常用体积分数表示。对于微量或痕量组分, 表示方式与液体试样的体积分数相同。

2.2 滴定分析法概述

根据滴定时化学反应的类型, 滴定分析法可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法等, 它们的基本原理和应用将分别在相关章节中讨论。这里主要讨论滴定分析法的一般问题。

2.2.1 滴定分析法的特点和分类

1. 滴定分析法的特点

进行滴定分析时,通常将被测溶液置于锥形瓶中,然后将已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)逐滴滴加到被测溶液中(或者将被测溶液滴加到标准溶液中),直到所加的试剂与被测物质按化学式计量关系定量反应完全为止,然后根据试剂溶液的浓度、用量和试样的质量,计算被测物质的含量。

通常将已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)称为“滴定剂”,把滴定剂从滴定管滴加到被测物质溶液中的过程称为“滴定”。当加入的标准溶液与被测物质定量反应完全时(即恰好符合滴定反应式所表示的化学计量关系),反应到达了“化学计量点”(stoichiometric point,简称计量点,用 sp 表示)。化学计量点是一个理论点,通常需借助指示剂颜色的改变来确定,以便停止滴定。在滴定过程中,指示剂正好发生颜色变化的那一点(变色点)称为“滴定终点”(end point,简称终点,用 ep 表示)。滴定终点和化学计量点不一定恰好吻合,由此造成的分析误差称为“终点误差”或“滴定误差”(titration error,用 E_t 表示)。

滴定分析法常用于常量组分的测定,有时也可用于微量组分的测定。滴定分析法操作简便、快速,可测定很多元素且有足够的准确度,在生产实践和科学研究中具有广泛的应用。

2. 滴定分析法的分类

根据滴定时所依据的化学反应的类型,可将滴定分析法分为以下四种。

(1) 酸碱滴定法(又称中和法)

以质子传递反应为基础的滴定分析法称为酸碱滴定法,又称中和法。其基本反应为



溶剂常用水,也可用非水溶剂。本法主要用于测定酸、碱、弱酸或弱碱盐。

(2) 络合滴定法

以形成络合物(配合物)为基础的滴定分析法称为络合滴定法。如用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+} ,其反应为



络合滴定法用于测定多种金属和非金属元素,有着广泛的用途。

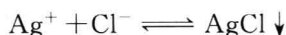
(3) 氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定分析法称为氧化还原滴定法。如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} ,其反应为



(4) 沉淀滴定法

以沉淀反应为基础的滴定分析法称为沉淀滴定法。如用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- ，其反应为



2.2.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

1. 滴定分析法对化学反应的要求

适合滴定分析的化学反应，应该具备以下几个条件：

a. 反应必须具有确定的化学计量关系，即反应必须按一定的反应方程式进行，无副反应。这是定量计算的基础。

b. 反应必须定量进行。在化学计量点时反应的完全程度应达到 99.9% 以上。

c. 反应能够迅速完成。对于速率较慢的反应，有时可通过加热或使用催化剂加快反应速率。

d. 有适当的确定反应终点的方法。

2. 滴定分析的方式

(1) 直接滴定法(direct titration)

对于某些被测组分，如能找到满足上述四项要求的滴定反应，即可用适当的标准溶液(滴定剂)直接进行滴定，这种方式称为直接滴定法。直接滴定法是滴定分析中最常采用的滴定方式。当测定某些组分时，无法找到满足上述要求的反应时，可以采用下面几种方式进行滴定。

(2) 返滴定法(back titration)

当被测物质与滴定剂反应很慢，或者用滴定剂直接滴定固体试样时反应不能立即完成，这时可先准确加入一定量过量的滴定剂，使与试液中被测组分或固体试样进行反应，待反应完成后，再用另一种标准溶液滴定剩余的滴定剂，根据所消耗的两种标准溶液的物质的量和试样的质量，可计算出被测组分的含量，这种滴定方式称为返滴定法或回滴法。例如， Al^{3+} 与 EDTA 的反应速率太慢，不能用 EDTA 直接滴定 Al^{3+} 。为此，可先在试液中加入一定量过量的 EDTA 标准溶液并加热使反应加速至反应完全，再用 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 标准溶液滴定剩余的 EDTA。又如固体 CaCO_3 的滴定，因 CaCO_3 溶解较慢，为此，可先加入一定量过量的 HCl 标准溶液，待反应完全后，用 NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl。

有时采用返滴定法是由于某些反应缺乏合适的指示剂。如在酸性溶液中用 AgNO_3 作指示剂滴定 Cl^- ，缺乏合适的指示剂。此时可先在试液中加入一定量

过量的 AgNO_3 标准溶液,再以铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液滴定过量 Ag^+ ,出现 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 的淡红色即为终点。

(3) 置换滴定法(replacement titration)

当被测组分所参与的反应不按反应式进行或伴有副反应导致不能用直接滴定法滴定时,可先用适当试剂与被测组分反应,置换出一定量能被滴定的物质,再用标准溶液进行滴定,这种方式称为置换滴定法。例如,由于在酸性溶液中强氧化剂可将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等混合物,反应没有确定的计量关系,所以不能用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及其他强氧化剂。但是, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是一种很好的滴定 I_2 的滴定剂,如果在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性溶液中加入过量 KI ,使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原并置换出一定量的 I_2 ,就可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液直接滴定析出的 I_2 ,从而求出 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的含量。这种滴定方法常用于以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。

(4) 间接滴定法(indirect titration)

不能与滴定剂直接反应的物质,有时可通过另外的化学反应间接地进行测定,这种滴定方法称为间接滴定法。例如, Ca^{2+} 在溶液中不能直接用氧化还原法滴定。但若将 Ca^{2+} 先沉淀为 CaC_2O_4 ,过滤洗净后用 H_2SO_4 溶解,然后用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而可间接测定 Ca^{2+} 。

需要指出的是,返滴定法、置换滴定法和间接滴定法的应用,大大拓宽了滴定分析的应用范围。

2.2.3 基准物质和标准溶液

1. 基准物质(primary standard)

标准溶液是滴定分析中所必需的,用于直接配制标准溶液或标定标准溶液的物质称为基准物质。基准物质必须符合以下要求:

- 试剂的组成应与化学式完全一致。若含结晶水,如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,其结晶水的含量均应符合化学式。
- 试剂的纯度应足够高(质量分数 $>99.9\%$)。
- 试剂在通常情况下稳定,不易和空气中的 O_2 及 CO_2 反应,也不吸收空气中水分。
- 试剂参加滴定反应时,应按反应式定量进行,无副反应。
- 试剂最好有较大的摩尔质量,以减少称量时的相对误差。

常用的基准物质有纯金属和纯化合物,如 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Si 、 Ge 、 Al 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 NaCl 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、邻苯二甲酸氢钾、 As_2O_3 和 CaCO_3 等,它们的纯度一般大于 99.9% ,有时可达 99.99% 以上。值得注意的是,有些超纯试剂和光谱纯试剂的纯度很高,但这仅仅表明其中的金属杂质的含