

FEN XI HUA
XUE XUE XI
ZHI DAO SHU

白桂蓉 编

中央广播电视大学出版社

分析化学学习指导书

分析化学学习指导书

白桂蓉 编

中央广播电视大学出版社

分析化学学习指导书

白桂蓉 编

•

中央广播电视大学出版社 出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义冠中印刷厂印装

•

开本 787×1092 1/16 印张 6.75 千字 169

1990年10月第1版 1990年10月第1次印刷

印数:1—6000

定价: 2.05元

ISBN 7-304-00533-5/O·41

编 者 的 话

“分析化学”是中央广播电视大学化工(含轻工)系基础课。“分析化学学习指导书”作为分析化学课程的辅导教材,供电大学生在学习时参考。

为了便于自学,在各章节中,除了简要介绍课程的基本内容外,还附有典型例题解析,习题和思考题选解等。

本书与中央电大出版社出版的“分析化学”教材(陶增宁、白桂蓉编)及“分析化学实验”教材(冯成武、白桂蓉、胡幼梅编)配套使用。

分析化学课程共86学时,电视授课36学时,实验50学时,具体学时分配见教学大纲(附于书末)。

北京大学焦书明同志对全书进行了审阅,提出了宝贵意见,谨致谢意。

在编写过程中参阅了“分析化学学习指导”书(谈慧英、郁鉴源、白桂蓉编,1985年,中央电大出版社出版)。

由于编者水平有限,编写时间仓促,错误及欠妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

1990年2月

目 录

第一章 绪论.....	(1)
第二章 定量分析的误差.....	(3)
第三章 滴定分析法概论.....	(9)
第四章 酸碱滴定法.....	(18)
第五章 络合滴定法.....	(27)
第六章 重量分析法.....	(41)
第七章 沉淀滴定法.....	(47)
第八章 氧化还原滴定法.....	(52)
第九章 电位分析法.....	(71)
第十章 比色分析及分光光度法.....	(80)
第十一章 气相色谱法.....	(90)
第十二章 定量分析中常用的分离方法.....	(93)
中央广播电视大学分析化学教学大纲.....	(100)
附 分析化学教学大纲说明书.....	(103)

第一章 绪 论

一、基本内容

1. 分析化学的任务和作用

(1) 定性分析的任务是鉴定物质的化学组成,即确定物质是由哪些组分(元素、离子、基团或化合物)所组成。例如,要求鉴定水中是否含有毒物质 CN^- ,或分析钢材中是否含铬,均属定性分析。

(2) 定量分析的任务是测定物质中各有关组分的含量。例如测定水中的 CN^- 含量是否符合排放标准,或要求测定钢材中的铬的含量,这就是定量分析的任务。

定性分析和定量分析是相互联系的。在实际测试中,只有对试样的定性组成基本清楚的情况下,才能选择合适的定量分析方法和分析步骤。例如,同样是测定试样中铁的含量,在测定试剂中微量杂质铁的含量时,常采用光度分析法;而测定铁矿石中铁含量时,常采用氧化还原滴定法。

本课程不讲述定性分析的内容,只介绍经典的化学定量分析法,即滴定分析法和重量分析法。兼顾到专业课程的需要及现代科学技术发展的需要,编入了分光光度法等几种仪器分析的简要内容及定量化学分析中常用的分离方法等。

2. 分析化学方法分类

(1) 化学分析法和仪器分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法,称为化学分析法。主要有滴定分析法和重量分析法。它们以分析天平、滴定管和容量瓶作为主要测试仪器;

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仪器分析法,这类方法都需要较特殊的仪器,最主要有以下三种:

①光学分析法。例如分光光度法,发射光谱分析法和原子吸收分光光度法等。

②电化学分析法。例如电位分析法、电解分析法、极谱分析法、电导分析法等;

③色谱分析法。例如液相层析法(包括柱层析、纸层析、薄层层析等)、气相层析法等。

化学分析法适用于常量组分的测定,而仪器分析适用于微量($0.01\sim1\%$)和痕量($<0.01\%$)组分的测定。

(2) 常量分析,半微量分析,微量分析和超微量分析法

根据分析测定一次样品取样重量的多少,可分为常量、半微量、微量和超微量分析法,各

方	法	样 品 的 用 量
常 量 分 析		试样 $>0.1\text{ g}$
半 微 量 分 析		试样 $0.01\sim0.1\text{ g}$
微 量 分 析		试样 $0.0001\sim0.01\text{ g}$
超 微 量 分 析		试样 $<0.0001\text{ g}$

种分析方法所需样品的重量，见上表。

3. 定量化学分析过程

(1) 取样：分析试样要选取能代表被测物质的平均组成的样品。

(2) 试样的分解：化学分析法需要将固体试样分解并将欲测定组分转入到溶液后方能测定。因此，需选择合适的试样分解方法。最常用的是酸溶法，也可采用碱溶法或熔融法。

(3) 消除干扰：试样中其它组分对测定如有干扰时，应设法消除。一般用掩蔽剂来消除，若掩蔽法不能达到预期效果时，则采用分离法（常用的分离方法有沉淀、萃取、离子交换、层析分离等方法）将干扰组分除去。

(4) 测定：根据被测定组分和共存组分的性质和含量，以及对分析结果准确度的要求等因素来选择合适的测定方法。

(5) 分析结果的计算：根据试样重量，测量所得数据和分析过程中有关反应的计量关系，计算试样中有关组分的含量并写出报告。

二、课程要求

1. 建立“定量”概念

学习此课程要求掌握分析化学的基本原理和测定方法，树立准确的量的概念。

2. 严格按分析化学实验大纲要求完成规定实验课时

分析化学是一门以实验为基础的学科，在学习中要作到理论联系实际，掌握分析实验方法和正确的操作技术。定量分析实验在本课程中占有很大比重，希望同学们充分重视。

第二章 定量分析的误差

一、基本内容

1. 准确度和误差

准确度：测定值与真值相接近的程度。

误差：准确度的高低用误差来衡量。误差表示测定值(x)或测定值的平均值($\bar{x}$)与真值(T)之间的异差。

绝对误差： $E = x - T$ 或 $E = \bar{x} - T$ (2-1)

相对误差：指绝对误差在真值中所占的百分率，即

$$\frac{E}{T} \times 100\% \quad (2-2)$$

误差小，则测定结果与真实值接近，测定的准确度高。反之，误差大，测定的准确度高。

测定值(x 或 $\bar{x}$)大于真值，则误差为正值；如果测定值小于真值，则误差为负值。

2. 精密度与偏差

精密度：用相同的方法对同一个试样平行测定几次，这几次平行测定的分析结果相接近的程度，也即分析结果再现性好坏的程度。

偏差：精密度的好坏用各类偏差来衡量。

绝对偏差：个别测定值(x_i)与测定结果平均值($\bar{x}$)之差，用 d_i 表示。则

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-3)$$

相对偏差：绝对偏差在平均值中所占的百分率，即

$$\frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

平均偏差：各个偏差的绝对值的平均值。

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \end{aligned} \quad (2-5)$$

相对平均偏差：

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

一般分析中常用平均偏差($\bar{d}$)或相对平均偏差来衡量一组测定值的精密度。

实际工作中，精密度好是保证准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，但精密程度好的测定，不一定准确度高，偏离真值远的高精密度测量，结果的准确度是很低的。

在用统计方法处理有限分析数据时，常用标准偏差（s）来衡量一组测定值的精密度。

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-7)$$

与平均偏差相似，在一组测量数据中，任何单次测量的标准偏差都是相同的。利用标准偏差来衡量精密度，可以更好地将较大的偏差和测量次数对精密度的影响反映出来。

3. 误差的分类——系统误差与偶然误差

系统误差：由某种固定的原因造成的误差，它具有单向性，即大小和正负都有一定的规律性，重复测定时会重复出现。因而其数值是可测的，且可通过校正的办法消除它。

偶然误差：又称随机误差，是由很多无法控制的可变因素引起的，其大小、正负都不固定，但是从数的总体看来，它的出现服从统计规律。偶然误差的大小决定分析结果的精密度，可以通过增加平行测定次数予以减小，并采取统计的方法对测定结果作出正确的表述。

准确度的大小主要决定于测定的系统误差，而精密度的大小决定于测定的偶然误差。

4. Q检验法

在一组平行测定数据中，有时会出现个别离群值。离群值的取舍会影响分析结果的平均值。在计算前要对离群值进行合理的取舍。

从统计观点考虑，Q检验法比较严格且简便。

首先将一组平行测定数据按大小顺序排列好，然后按下式检验可疑值的Q值：

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_n \text{ 的取舍})$$

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_1 \text{ 的取舍})$$

5. 有限数据的统计处理

(1) 数据集中趋势的表示。算数平均值 $\bar{x}$ （n次测量）：

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-8)$$

中位数M（见教材）。

(2) 数据分散程度的表示。全距R：一组平行测定数据中最大者（ $x_{\max}$ ）和最小者（ $x_{\min}$ ）之差。

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2-9)$$

标准偏差s（见公式2-7）。

正式的分析报告只需列出 $\bar{x}$ 、s、n三项即可。

例2-1 测定某矿样含锰量时得如下数据：37.45，37.20，37.50，37.30，37.25(%)，计算此结果的平均值、中位数、全距、平均偏差和标准偏差，并写出正式报告。

$$\text{解 } \bar{x} = \frac{37.45 + 37.20 + 37.50 + 37.30 + 37.25}{5} = 37.34\%$$

$$M = 37.30(\%)$$

$$R = 37.50 - 37.20 = 0.30(\%)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{0.11 + 0.14 + 0.04 + 0.16 + 0.09}{5} = 0.11(\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.04)^2 + (0.16)^2 + (0.09)^2}{5-1}} \\ = 0.13(\%)$$

分析结果: $n=5$, $\bar{x} = 37.34(\%)$, $s = 0.13(\%)$

6. 平均值的置信区间 (有限次测量)

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2-10)$$

例2-2 采用一种新的分析方法测定试样中CaO的百分含量, 结果如下:

20.48, 20.51, 20.53, 20.54, 20.60(%)

- (1) 按Q检验法, 20.60%是否应弃去?
- (2) 求平均值、标准差、置信度95%时平均值的置信区间。
- (3) 若该试样的标准含量为20.50%, 问此新分析方法是否存在系统误差?

解 (1) $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{20.60 - 20.54}{20.60 - 20.48} = 0.5$

查教材表2-2 (Q值表) 可知, 当 $n=5$, $Q_{90} = 0.64$, $Q = 0.5 < Q_{表}$

因此, 20.60%不应弃去。

$$(2) \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{20.48 + 20.51 + 20.53 + 20.54 + 20.60}{5} = 20.53(\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |d_i|^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.05^2 + 0.02^2 + 0.01^2 + 0 + 0.07^2}{5-1}} \\ = 0.04(\%)$$

当 $n=5$, $p=95\%$ 时, 查 t 表得: $t_{95\%, 5} = 2.776$, 平均值的置信区间为

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = 20.53 \pm 2.776 \frac{0.04}{\sqrt{5}} = 20.53 \pm 0.05 \%$$

计算结果表明 “在 20.53 ± 0.05 区间中包括总体平均值 μ 的把握有95%”。置信度越高, 置信区间就越大。

(3) 判断新方法有无系统误差。

比较平均值 $\bar{x}$ 与标准值 (作为真值 μ_0), 当 $n=5$, $s=0.04$ 时, 则

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_0| \sqrt{n}}{s} = \frac{|20.53 - 20.50| \sqrt{5}}{0.04} = 1.677$$

查 t 表, $p=95\%$, $n=5$ 时, $t = 2.776$, 则 $t < t_{表}$, 因此 $\bar{x}$ 和 μ_0 之间无系统误差, 即新方

法不存在系统误差。

7. 有效数字

有效数字就是实际能测到的数字,有效数字保留的位数,要根据分析方法和仪器的准确度来决定,应使数值的最后一位是估计的(可疑的)。例如,用分析天平称取试样重为10.2458 g,此数前面五位数字都是确定的,最后一位是估计的,因此这是六位有效数字。若改用台秤称量,只能取到小数点后第一位,得到称重结果为10.2 g,则为三位有效数字。

(1) 数字“0”具有双重意义。如作为普通数字使用,就是有效数字;如作为定位用,则不是有效数字。例如滴定管读数为10.10 mL,两个“0”都是测量的有效数字,因此是四位有效数字。若改为升表示则为0.01010 L,此时,前面的两个“0”仅起定位作用,此数仍是四位有效数字。若需在数的末尾加“0”作定位用时,最好采取指数形式才不会造成误解。

(2) 倍数、分数关系非测量所得,可视为无限多位有效数字。而pH, pM, lgK等对数值,其有效数字的位数仅取决于尾数部分的位数,例如, $\text{pH} = 4.30$, 即 $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 其有效数字为二位而不是三位。

8. 有效数字的修约规则及数据运算规则

有效数字修约规则为“四舍六入五成双”。

数据运算规则: 对各个数据先进行修约, 再计算结果(详见教材有关章节)。

例2-3 下列各数含有的有效数字是几位?

0.0030; 6.034×10^{25} ; 54.130; 4.50×10^{-20} ; 999; 1000; 1.0×10^4 ; $\text{pH} = 7.00$

解 (1) 二位, (2) 四位, (3) 五位, (4) 三位, (5) 三位, (6) 四位, (7) 二位, (8) 二位。

例2-4 请指出分析人员实验中记录的错误。

(1) 测万分之一的分析天平零点:

e_0 : +0.12, +0.02, +0.13, $\overline{e_0} = +0.09 \text{ mg}$

(2) 用NaOH溶液滴定25.00 mL HCl时, 消耗HCl体积为: V_{NaOH} : 24.12, 24.16, 24.13 mL, 但记录为: V_{NaOH} : 24.1, 24.2, 24.1。

(3) 称取0.2346 g硼砂, 用量筒加入20.00 mL水;

(4) 由滴定管放出20 mL HCl溶液, 以酚酞为指示剂, 用NaOH溶液滴定。

解 (1) 分析天平的测量误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 故天平零点或停点的读数只能记到小数点后一位。正确的记录应为: +0.1, 0.0, +0.1, $\overline{e_0} = +0.1 \text{ mg}$;

(2) 滴定管的准确度为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 故滴定管读数应记到小数点后第二位, 正确的记录应为: 24.12, 24.16, 24.13 mL;

(3) 量筒的准确度一般为 $\pm 1 \text{ mL}$, 故应记为: 用量筒加入20 mL水;

(4) 理由同(2)。应改为: 由滴定管放出20.00 mL HCl溶液。

例2-5 请指出下列同学在实验室中的错误:

甲: 用分析天平准确称取4.0000 g固体NaOH以配制1升0.1 mol/L NaOH溶液;

乙: 用50 mL量筒量取20 mL 0.0500 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液, 以标定NaOH溶液的准确浓度(至小数点后第四位);

丙：以NaOH标准溶液滴定20.00 mL HCl溶液，得到消耗NaOH溶液体积的数据如下（以mL计）：

23.05, 22.89, 22.80, 22.78, 22.79, 22.78

解 甲：没有必要用分析天平称取固体NaOH，因为要求配制约0.1mol/L的NaOH溶液，准确度不要求0.0001 g（万分之一），用台秤称取4.0 g NaOH固体即可。

乙：0.05000 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液，不能用量筒量取（量筒的绝对误差 ± 1 mL，而标准溶液要求0.1%误差），用移液管准确移取20.00 mL 0.05000 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，这样才能使NaOH浓度准确到小数点后第四位。

丙：重复测定的数据前后相差太大。且由大变小逐渐趋于稳定值，说明丙同学洗涤滴定管时很可能忘记用NaOH溶液洗了，这样开始滴定时，滴定管中有水，这是操作错误，数据要弃去重作。

二、思考题、习题选解

§ 2-1 思考题

4. 为什么准确度好需要以精密度好作为前提？

解 精密度是表示几次平行测定结果相互接近的程度。精密度差，说明分析结果数值彼此相差甚远，所测结果不可靠，因此就失去了衡量准确度的前提。但高的精密度不一定保证高的准确度，如几次平行测定值虽彼此相近，但距真值却相差甚远。这说明有系统误差存在。

§ 2-2 思考题

4. 下列情况所引起的误差是系统误差还是随机误差？

- (1) 砝码有腐蚀；
- (2) 天平两臂的长度不同；
- (3) 称量时，天平的零点有变动；
- (4) 称量时试样吸收了空气中的水分；
- (5) 试剂中含有微量的被测组分；
- (6) 容量瓶和移液管不够准确；
- (7) 读取滴定管读数时，最后一位数字估测不准；
- (8) 重量法测定 SiO_2 时，溶液中硅酸未能完全沉淀；
- (9) 蒸馏水中含有微量干扰组分；
- (10) 标定HCl用的 Na_2CO_3 中含有少量 NaHCO_3 和水分。

解 (1)、(2)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10) 为系统误差，(3)、(7) 为偶然误差。

§ 2-3 思考题

2. 什么叫对照试验？常用的对照试验有哪三种？

解 方法误差是系统误差中最严重的一种，为检查分析过程中的系统误差，作“对照试验”是最有效的。可采用下列三种方法：

① 选用其组成与试样相近的标准试样来作测定，再将测定结果与标准值比较，从差值就可判断方法误差的大小。

② 采用标准方法或经典方法和所选用的方法同时测定某一试样，再将分析结果作对

能,从差值判断误差大小。

③ 利用加入回收法进行对照实验,即称取两份等量试样,在一份中加入已知量的欲测组分,平行进行此两份试样的测定,最后,由加入被测组分量是否定量回收来判断有无系统误差。

§ 2-4 思考题

1. 什么是Q检验法?它的具体步骤如何?

解 在一组平行测定的数值中,有时会出现个别离群值。离群值的取舍会影响分析结果的平均值,尤其当数据少时影响更大。因此在计算前必须对离群值进行合理的取舍。从统计观点考虑,比较严格而又方便的就是Q检验法。它的具体步骤是:将数据由小到大排列好,若检验数据中最小值(x_1)的取舍,用下式计算:

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

若检验数据中最大值(x_n)的取舍,用下式计算:

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

再根据测定次数 n 和置信度查 Q 表。若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 则离群值应弃去,反之应保留。

习题

6. 测定试样中 Ni 的含量,五次结果分别为 18.18%, 18.13%, 18.08%, 18.11% 和 17.92%。问:(1) 根据 Q 检验法, 17.92% 这个数据能否弃去?(2) 实验报告中的分析结果如何?

解 (1) 排列数据: 17.92, 18.08, 18.11, 18.13, 18.18(%)

$$Q_{\text{计}} = \frac{18.08 - 17.92}{18.18 - 17.92} = 0.23$$

查 Q_{90} 值表, 当 $n=5$ 时, $Q_{\text{计}} < Q_{\text{表}} (0.64)$, 所以 17.92% 不应弃去。

(2) $n=5$

$$\bar{x} = (18.18 + 18.13 + 18.11 + 18.08 + 17.92) \div 5 = 18.08(\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{0.10^2 + 0.05^2 + 0 + 0.03^2 + 0.16^2}{5-1}} = 0.1(\%)$$

7. 下列各数据的有效数字位数是多少?

(1) 10.0000, (2) 1.082, (3) 0.00230

(4) 1.77×10^{-5} , (5) 0.0257, (6) $\text{pH} = 9.70$, (7) $\lg K = 15.4$

解 (1) 六位, (2) 四位, (3) 三位, (4) 三位, (5) 三位, (6) 二位, (7) 一位。

第三章 滴定分析法概论

一、基本内容

1. 滴定分析对化学反应的要求

(1) 反应必须定量地完成。即:

- ① 反应必须按一定的反应方程式进行, 具有确定的化学计量关系;
- ② 反应必须进行完全, 要求在化学计量点时有99.9%以上的完全程度。

(2) 反应必须迅速。若反应很慢将无法确定滴定的终点。有时可通过加热或加入催化剂等办法加速反应。

(3) 有合适的方法确定终点。

2. 滴定方式

(1) 直接滴定法。

凡是滴定剂和被测物质的反应能满足上述三个要求的, 就可以用直接滴定方式测定。

(2) 返滴定(回滴)法。

当反应速度较慢或缺乏合适的指示剂时, 常采用此法。先加入一定量过量滴定剂, 使反应定量完成后, 再用一种合适的滴定剂去滴定剩余的滴定剂。例如酸性溶液中 AgNO_3 滴定 Cl^- ; EDTA 滴定 Al^{3+} 等等。

(3) 置换滴定法。

对于不按一定反应式进行的或伴有副反应的反应, 可先用适当试剂与被测物质起反应, 使其被定量地置换成另一种物质, 再用标准溶液(滴定剂)滴定此物质。例如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 但在酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中加入过量的 KI , 使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被定量置换成 I_2 , I_2 可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。

(4) 间接滴定法。

不能与滴定剂直接发生反应的被测物质, 有时利用另外的化学反应间接进行测定。例如 Ca^{2+} 在溶液中没有变价, 不能直接用氧化还原法滴定。但若将其定量沉淀为 CaC_2O_4 , 经过一系列处理, 溶于 H_2SO_4 后, 即可用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 间接测定 Ca^{2+} 的含量。

3. 基准物质和标准溶液

(1) 基准物质。

用以直接配制成标准溶液或标定溶液浓度的物质为基准物质。在滴定分析中, 基准物质是定量的标准, 基准物质必须符合以下要求:

- ① 物质的纯度要高(99.9%以上)。
- ② 组成与化学式精确相符。若含结晶水(例如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等), 其结晶水的含量也应与化学式相符。
- ③ 性质稳定。例如不易被空气氧化, 结晶水不易丢失, 以及不易吸收水分等。
- ④ 滴定时, 滴定反应能够符合要求。

常用基准物质见教材表3-1, 化学试剂的分级见p.10表3-1。

表3-1 化学试剂的分级

规 格	一 级	二 级	三 级
标 准	优级纯 (保证试剂)	分析纯	化学纯
符 号	G·R·	A·R·	C·P·
标 签 颜 色	绿色	红色	蓝色

(2) 标准溶液。

用来作滴定剂的具有准确浓度的溶液, 配制的方法有两种。

①直接法: 准确称取一定量的基准试剂, 直接配制成一定体积的溶液。

②标定法: 用不符合基准试剂条件的物质配成所需浓度的溶液, 然后再用与基准物质的滴定反应来确定其准确浓度。

4. 标准溶液浓度的表示方法

(1) 物质的量浓度。

对于物质 B 的溶液, 其物质的量浓度是指单位体积溶液中所含物质 B 的物质的量。

物质 B 的量浓度用符号 C_B 表示

$$C_B = n_B / V \quad (3-1)$$

其中, n_B 为物质 B 的物质的量, V 为溶液的体积, 脚注 B 为物质 B 的化学式。

n_B 的单位是摩 (尔), 符号是 mol;

C_B 的单位是摩每立方分米, 符号为 mol/dm³ 或 mol/L。

物质的量 n_B 的含义: 表示基本单元数 N (基本单元可以是分子、原子、离子等) 除以阿伏加德罗常数 N_A , 即 $n_B = N / N_A$ 。

物质的量 n_B , 物质 B 的质量 m_B 和摩尔质量 M_B 之间存在以下关系:

$$M_B = m_B / n_B \quad \text{或} \quad n_B = m_B / M_B \quad (3-2)$$

(3-2) 式很重要, 在分析化学的计算中经常要用到。

例3-1 配制 500.0 mL 物质的量浓度为 4.885×10^{-2} mol/L 的 Na_2CO_3 溶液, 需称取 Na_2CO_3 固体多少克?

解 由附表知, $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105.99$ g/mol

由 (3-1) 式可知 $C_B = n_B / V$, 则 $n_B = C_B \cdot V$

由 (3-2) 式可知 $n_B = m_B / M_B$

因此

$$\begin{aligned} m_B &= n_B \cdot M_B = C_B \cdot V \cdot M_B \\ &= 4.885 \times 10^{-2} \times 0.5000 \times 105.99 \\ &= 0.2589 \text{ g} \end{aligned}$$

答: 需称取 Na_2CO_3 0.2589 g。

例3-2 现有 1.471 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体, 问: ①其物质的量是多少? ②若将它溶解后稀释至 250.0 mL, 问溶液的量浓度为多少?

解 ①由附表可知, $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2$

$K_2Cr_2O_7$ 的物质的量为

$$n_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1.471}{294.2} = 0.005000 \text{ mol}$$

② 溶液的量浓度为

$$C_{K_2Cr_2O_7} = n_B/V = 0.005000/250.0 = 0.02000 \text{ mol/L}$$

(2) 滴定度。

1毫升滴定剂相当于被测物质的质量(单位为g),用符号 T 表示,单位为g/mL。例如:
 $T_{Na_2CO_3/HCl} = 0.01325 \text{ g/mL}$, 即1mL HCl溶液相当于0.01325g Na_2CO_3 。

若分析的对象固定时,用滴定度计算其含量,只需将滴定度乘以所消耗滴定剂的体积mL,即可得到被测物质的质量。由于计算简便,在生产单位的例行分析中,常采用滴定度来表示标准溶液的浓度。

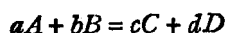
5. 滴定分析结果的计算

(1) 滴定剂的物质的量 n_B 等于滴定剂的体积 V 和其物质的量浓度 c_B 的乘积,即

$$n_B = c_B V \quad (3-3)$$

c_B 的单位为 mol/L,若 V 的单位为mL,则 n_B 的单位为 $m \cdot \text{mol}$ 。

(2) 滴定剂的物质的量 n_B 和被测物质的物质的量浓度 n_A 之间可以通过测定反应式中的计量关系相互换算。若



则
$$n_A = \frac{a}{b} n_B = \frac{a}{b} c_B \cdot V_B \quad (3-4)$$

n_A 与 n_B 之间的相互换算,是能否正确进行分析结果的关键。

(3) 被滴定物的物质的量 n_A , 质量 m_A 及摩尔质量 M_A 之间,根据(3-2)式有以下关系

$$n_A = m_A/M_A = c_A V_A \quad (3-5)$$

或

$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} c_B V_B M_A \quad (3-6)$$

(4) 用稀释法将浓溶液配制成稀溶液,由于溶液中物质的量(n_B)不变,根据(3-3)式,有

$$n_B = c_B V = c_B' V' \quad (3-7)$$

浓溶液的浓度 c_B 和体积 V 是已知的,根据需要稀释的体积可知稀释的浓度,或根据需要稀释的浓度 c_B' 计算稀释的体积 V' 。

(5) 根据滴定剂(标准溶液)的浓度 c_B 和所消耗的体积 V_B ,以及被测溶液的体积 V_A ,求算被测溶液的浓度 c_A 。

根据滴定反应式的化学计量关系可得

$$n_A = \frac{a}{b} n_B$$

由于 $n_A = c_A V_A$, $n_B = c_B V_B$

所以

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (3-8)$$

此公式是计算分析结果的基本公式之一。由 (3-5) 式可知

$$m_A = \frac{a}{b} c_B \cdot V_B \cdot M_A \quad (3-9)$$

若已知滴定剂的浓度 c_B 和所消耗的体积 V_B , 计算被测物质 A 的含量时, 步骤如下:

① $n_B = c_B V_B$

② $m_A = \frac{a}{b} c_B V_B M_A$

若试样的质量为 $W(g)$, 则被测物质的百分含量为:

$$A\% = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{W(g) \times 1000} \times 100\% \quad (3-10)$$

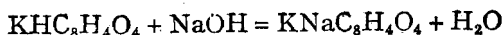
(3-10) 式是计算分析结果的重要公式。

(6) 当用基准试剂直接配制标准溶液时, 基准试剂应称取的质量, 可按下式计算:

$$m_B = c_B V_B M_B \quad (3-11)$$

例3-3 用邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 标定 NaOH 溶液, 要求在滴定时耗去 0.10 mol/L NaOH 溶液 25 mL 左右, 向应称取基准物邻苯二甲酸氢钾多少克? (已知 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量为 204.22 g/mol)

解 标定反应为



NaOH 的物质的量为

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0.1 \times 25 = 2.5 \text{ mol}$$

由标定反应计量关系得到

$$n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = n_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ mol}$$

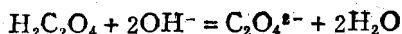
因此

$$m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = (nM)_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = \frac{2.5 \times 204.22}{1000} = 0.5105 \text{ g}$$

此例是按被标定溶液的浓度和消耗的体积计算称取基准物质的质量。

例3-4 用 NaOH 溶液滴定 25.00 mL , 0.1230 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 耗去 NaOH 溶液 24.90 mL , 问标得 NaOH 溶液的浓度为多少?

解 标定反应为



则

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 2c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{0.1230 \times 24.90}{25.00} = 0.1225 \text{ mol/L}$$

例3-5 称取铁矿试样 0.3030 g , 溶于酸并还原为 Fe^{2+} 。用 0.01592 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$