

DIANLIXITONG
SHUIFENXI
PEIXUNJIAOCAI

电力系统水分析 培训教材

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会 组编

全国电力系统水分析专业权威培训教材

- ★ 持证上岗、培训考核必备读物
- ★ 内容紧贴工作实际，突出岗位技能



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

电力系统水分析

培训教材

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会 组编



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书是为火电厂水质分析人员持证上岗,开展培训、考核、取证和发证工作而编写的。内容上针对火电厂各种水、汽监测项目所使用的各种分析方法,系统地阐述了滴定分析法、分光光度法、电位分析法、电导率的测量等,同时较详细地介绍了原子吸收光谱法、离子色谱分析法。全书以电厂水、汽监测项目为实例,力求理论联系实际,可作为火电厂水质分析人员学习的培训教材,也可作为从事相应工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电力系统水分析培训教材/火电厂水处理和水分析人员资格
考核委员会组编. — 北京:中国电力出版社,2009

ISBN 978-7-5083-8657-7

I. 电… II. 火… III. 火电厂-水质分析-技术培训-教材
IV. TM621.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 050017 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京市同江印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2009 年 6 月第一版 2009 年 6 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 16.5 印张 401 千字

印数 0001—3000 册 定价 41.00 元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

编写人员名单

主 审 孙本达

主 编 江俭军 田 利 曹杰玉

参 编 常旭红 叶春松 龚秋霖

厉敏宪 李建华

前 言

电力系统水分析培训教材



改革开放以来，每年都有大量火电机组投入运行，电厂中水质分析人员也不断更新，用于火电厂水、汽品质检测的《火力发电厂水、汽试验方法》及《锅炉用水和冷却水试验方法》等标准也进行了修订，一些新的成熟的仪器分析方法也被电厂采用。本书是为火电厂水质分析人员持证上岗，开展培训、考核、取证和发证工作而编写的，可作为火电厂水质分析人员的培训教材，也可作为从事相应工作人员的参考书。

本书紧密结合电厂水、汽监督项目，分为第一篇和第二篇。第一篇是基础理论，内容上除了滴定分析法、分光光度法、电位分析法、电导率的测量等电厂普遍采用的分析方法外，还加入了原子吸收光谱法、离子色谱法和分析误差的基本理论。第二篇是定量分析操作技能，是每个从事化学分析工作的人员必须熟练掌握的专业技能，也是培训、考核的内容之一。

本书的编写是在火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会的统一安排下进行的，并在考核委员领导杜红纲、汪德良和孟玉婵等安排下完成编审校等工作。第一章由田利编写，第二章由龚秋霖、厉敏宪、李建华编写，第三章由叶春松编写，第四章由曹杰玉编写，第五章由常旭红编写，第六章、第七章、第九章由江俭军编写，第八章由田利编写，全书由孙本达通读并整理。由于作者水平和时间有限，难免有错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

2009 年 4 月

目 录

电力系统水分析培训教材

前言

第一篇 基 础 理 论

第一章 滴定分析法	1
第一节 概述	1
第二节 酸碱滴定法	7
第三节 络合滴定法	22
第四节 沉淀滴定法及重量分析法	31
第五节 氧化-还原滴定法	38
第二章 分光光度法	50
第一节 概述	50
第二节 朗伯-比尔定律及其影响因素	51
第三节 显色反应及其影响因素	52
第四节 显色剂	56
第五节 测量误差和测量条件的选择	56
第六节 示差分光光度法	63
第七节 分光光度计	64
第八节 原子吸收分光光度法的原理及应用	66
第九节 二阶微分火焰光谱法	82
第三章 电位分析法	84
第一节 概述	84
第二节 金属基电极	84
第三节 离子选择性电极	86
第四节 直接电位法	95
第五节 电位滴定方法	102
第六节 电位测量仪	103
第四章 电导率测量	112
第一节 电导率测量原理	112
第二节 氢电导率测量的意义	114
第三节 影响氢电导率测量准确度的因素及解决方法	115
第四节 电导率表的检验	118
第五节 电导率的测量	121

第五章 离子色谱分析	124
第一节 概述.....	124
第二节 柱色谱理论.....	126
第三节 离子交换色谱.....	129
第四节 离子色谱常用检测器.....	131
第五节 离子色谱仪.....	134
第六节 离子色谱分析方法的开发步骤.....	136
第七节 离子色谱在电厂水汽测试中的应用.....	141
第八节 仪器的日常维护及常见故障排除.....	143
第九节 离子色谱实验.....	146
第六章 误差基本知识及数据处理	150
第一节 概述.....	150
第二节 误差的类型及产生原因.....	151
第三节 测量结果的准确度.....	153
第四节 提高分析结果的准确度.....	156
第五节 测量不确定度.....	159
第六节 有效数字和运算规则.....	166
第七节 水质分析结果的校核.....	168
第八节 法定计量单位在电厂化学中的应用.....	170
 第二篇 定量分析操作技能 	
第七章 定量分析实验室基本知识	179
第一节 实验室工作要求及安全知识.....	179
第二节 玻璃器皿的洗涤与干燥.....	181
第三节 化学试剂及实验室用水.....	183
第八章 分析天平	185
第一节 天平的分类及构造.....	185
第二节 天平的使用及注意事项.....	187
第三节 天平的称量方法.....	189
第四节 分析天平的称量误差.....	190
第九章 化学分析基本操作	192
第一节 量器.....	192
第二节 滴定管.....	193
第三节 容量瓶.....	196
第四节 重量分析基本操作.....	197
复习题及参考答案	204
参考文献	256

基础理论

第一章 滴定分析法

第一节 概述

一、滴定分析法的特点

滴定分析法又叫容量分析法。这种方法是将一种已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液）滴加到被测物质的溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量定量反应为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。

这种已知准确浓度的试剂溶液就是“滴定剂”。将滴定剂从滴定管加到被测物质溶液中的过程叫“滴定”。当加入的滴定剂的量与被测物的量之间正好符合化学反应式所表示的化学计量关系时，则称反应达到了化学计量点。在化学计量点时，往往觉察不到任何外部特征，必须借助于加入的另一种试剂的颜色的改变来确定，这种能改变颜色的试剂称为指示剂。在滴定过程中，指示剂正好发生颜色变化的转变点称为“滴定终点”。滴定终点与化学计量点不一定恰好符合，因此而造成的分析误差称为“终点误差”。

滴定分析通常用于测定常量组分，即被测组分的含量一般在1%以上，有时也可用于测定微量组分。滴定分析法比较准确，在正常的情况下，测定的相对误差不大于0.2%。

滴定分析简便、快速，可用于测定很多元素，且有足够的准确度，因此它在生产实践和科学实验中具有很大的实用价值。

二、滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

为了保证滴定分析的准确度，对于滴定分析法的化学反应必须具备以下几个条件：

- (1) 滴定剂与被滴定物质必须按一定的计量关系进行反应，没有副反应。
- (2) 反应要接近完全（通常要求达到99.9%左右）。
- (3) 反应能够迅速地完成。对于速度较慢的反应，有时可通过加热或加入催化剂等方法来加快反应速度。

- (4) 可用较简便的方法确定滴定终点。

凡是能满足上述要求的反应，都可应用于直接滴定法中，即用标准溶液直接滴定被测物质。直接滴定法是滴定分析法中最常用和最基本的滴定方法。

对不能完全满足上述要求的反应，不能采用直接滴定法。遇到这种情况时，可采用下述几种方法进行滴定。

1) 返滴定法。当试液中的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，故不能用直接滴定法进行滴定。此时可先准确加入过量滴定剂，使

其与试样中的被测物质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，这种滴定法称为返滴定法。例如垢样中 Al_2O_3 的测定，在试样中加入过量的 EDTA 标准溶液，待反应结束后，剩余的 EDTA 可用标准 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液返滴定。

有时采用返滴定法是由于某些反应没有合适的指示剂。如在酸性溶液中用 AgNO_3 滴定 Cl^- ，缺乏合适的指示剂，此时可先加过量的 AgNO_3 标准溶液，再以三价铁盐作指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 Ag^+ ，出现 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ，呈淡红色，即为终点。

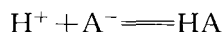
2) 置换滴定法。有些物质不能直接滴定时，可通过它与另一种物质起反应，置换出一定量能被滴定的物质，然后用适当的滴定剂进行滴定，这种滴定方法称为置换滴定法。例如，以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度时，不能直接用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，因为在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等的混合物，反应没有定量关系。但 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 却是一种很好的滴定 I_2 的滴定剂，故可在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液中加入过量的 KI，使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原，并产生一定量的 I_2 ，即可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液进行滴定。

3) 间接滴定法。不能与滴定剂直接起反应的物质，有时可通过另外的化学反应，以滴定法间接进行滴定。例如，将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 后，用 H_2SO_4 溶解，再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，从而间接测定 Ca^{2+} 。

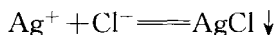
三、滴定分析法的分类

根据所利用的化学反应类型不同，滴定分析法又分为以下四种。

(1) 酸碱滴定法。以质子传递反应为基础的一种滴定方法，可以用来滴定酸、碱，其反应实质如下



(2) 沉淀滴定法。以生成沉淀的化学反应为基础的一种滴定法，可用来对 Ag^+ 、 CN^- 、 SCN^- 及卤素等离子进行测定，如银量法，其反应如下



(3) 络合滴定法。以络合反应为基础的一类滴定法，如 EDTA 法测定金属离子，其反应如下



式中 M^{n+} —— 1~4 价金属离子；

Y^{4-} —— EDTA 阴离子。

(4) 氧化-还原滴定法。以氧化-还原反应为基础的一种滴定法，如用草酸溶液标定高锰酸钾溶液，其反应如下



四、基准物质、标准溶液以及浓度表示

在滴定分析中，不论采取何种滴定方法，都离不开标准溶液，否则无法计算分析结果。因此，正确地配制标准溶液，准确地标定标准溶液的浓度，妥善地保存标准溶液对于提高滴定分析的准确度是有重要意义的。

1. 基准物质

能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质或标准物质。基准物质应符合下列要求：

(1) 试剂的纯度应足够高，一般要求其纯度在 99.9% 以上，其杂质含量应在滴定分析所允许的误差限度以下；

(2) 组分恒定，物质的组成应和化学式完全符合，若含结晶水，其结晶水含量也应该与化学式完全相符；

(3) 一般情况下应该性质稳定，即保存时应该稳定，加热干燥时不挥发、不分解，称量时不吸收空气中的水分或二氧化碳；

(4) 具有较大的摩尔质量，这样称量较多，称量时相对误差较小；

(5) 参加反应时，应按反应式定量进行，没有副反应。

常用的基准物质有纯金属和纯化合物。表 1-1 列出了几种最常用的基准物质的干燥条件和应用。

表 1-1 常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质		干燥后的组成	干燥条件 (°C)	标定对象
名称	分子式			
十水合碳酸钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	270~300	酸
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的密闭器皿中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	KHCO_3	270~300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110~120	碱
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1000	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO_3
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	220~250	氯化物

2. 标准溶液

标准溶液是已知准确浓度的试剂溶液。标准溶液的配制一般采用直接法或间接法。

(1) 直接法。准确称取一定量的基准物质，溶解后配成一定体积的溶液，根据物质质量和溶液体积，计算出该标准溶液的准确浓度。

例如称取 12.2580g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，用水溶解后转移至 1L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀即得 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.2500\text{mol/L}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

(2) 间接法。有很多物质不能直接用来配制标准溶液，但可将其先配制成一种接近所需浓度的溶液，然后用基准物质（或已用基准物质标定过的标准溶液）来标定它的准确浓度。例如配制 0.1mol/L NaOH 标准溶液，首先配成大约为 0.1mol/L 的溶液，然后用该溶液滴

定准确称量的邻苯二甲酸氢钾基准物质, 根据两者完全作用时 NaOH 溶液的用量和邻苯二甲酸氢钾的质量, 即可计算出 NaOH 溶液的准确浓度。

在进行标定时应注意:

- 1) 选择合适的基准物质, 一般要选用摩尔质量较大的基准物质;
 - 2) 标定时所用的标准溶液的体积不能太小, 以减少滴定误差;
 - 3) 尽量用基准物质标定, 避免用另一种标准溶液标定, 以减少误差的叠加;
 - 4) 至少做三次平行标定, 每次平行标定的结果相对偏差不应超过 0.2%。
3. 标准溶液浓度的表示方法

标准溶液浓度通常有两种表示方式——物质的量浓度和滴定度。

(1) 物质的量浓度。物质的量浓度简称为浓度, 是指单位体积溶液所含物质 B 的物质的量 n_B , 其符号为 c_B , 表达式为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中 V ——溶液体积。

物质的量浓度 c_B 的 SI 单位为 mol/m^3 , 在化学中常用的单位符号为 mol/L , 名称是摩尔每升。

由以上定义可知, 浓度是含有物质的量的一个导出量, 因此在使用浓度时必须指明基本单元。例如要表明硫酸溶液浓度时, 应该是 H_2SO_4 的浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 或 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol}/\text{L}$; $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 的浓度为 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 或 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2\text{mol}/\text{L}$ 。不能不指明基本单元就说硫酸的浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 。

浓度的规定符号是 c_B , 其下标 B 泛指基本单元。若某溶液其溶质的基本单元具体有所指时, 则应将代表基本单元的化学基本符号写在主符号齐线的圆括号内, 如 $c(\text{NaOH})$ 、 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等。

物质的量浓度 c_B 可代替以前化学中常用的当量浓度、克分子浓度、式量浓度等。物质 B 的浓度除可用符号 c_B 表示外, 在化学中还可符号 $[B]$ 表示, 一般说来, 常用 c_B 表示总浓度, 用 $[B]$ 表示平衡浓度。

物质的摩尔质量(M_B)、物质的量浓度(c_B)、物质质量(m)、物质的量(n_B)之间的关系式为

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m}{M_B V}$$

$$m = n_B M_B = c_B V M_B \quad (1-2)$$

【例 1-1】 欲配制 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250\,0\text{mol}/\text{L}$ 的标准溶液 1000.0mL , 需要称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克?

解 因 $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.18/6 = 49.03\text{g}/\text{mol}$, 故需称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量为

$$\begin{aligned} m &= c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \\ &= 0.250\,0 \times 1000 \times 49.03 = 12\,257.5(\text{mg}) \\ &= 12.257\,5(\text{g}) \end{aligned}$$

【例 1-2】 每升含有氢氧化钠 40g 的溶液物质的量浓度是多少?

解 $M(\text{NaOH}) = 40\text{g}/\text{mol}$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m}{M(\text{NaOH})V} = \frac{40}{40 \times 1} = 1 (\text{mol/L})$$

(2) 滴定度。

滴定度是指与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量，用 $T_{\text{滴定剂/待测物}}$ 表示，单位为 g/mL 或 mg/mL。如果分析的对象固定，用滴定度计算其含量时，只需将滴定度乘以所消耗标准溶液的体积即可求出被测物的质量，计算十分方便。

五、滴定分析结果的计算

滴定分析计算是以化学反应中各物质质量之间的关系为基础的，因而标准溶液与被测物质在反应中的化学计量关系是解决一系列滴定分析计算的关键。

1. 计算原则

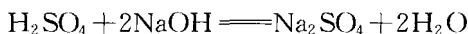
“等物质的量规则”是滴定分析计算的基础，此规则定义为：在化学反应中，待测物质 B 和滴定剂 T 反应完全时，消耗的两反应物的物质的量是相等的，即

$$n_{\text{T}} = n_{\text{B}}$$

$$\text{则} \quad c_{\text{T}}V_{\text{T}} = c_{\text{B}}V_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{B}}} \quad (1-3)$$

应用等物质的量反应规则时，关键在于选择基本单元。有关滴定分析的化学反应只有四类，可根据反应的实质先确定某物质的基本单元，然后再确定与之反应的另一物质的基本单元。

在酸碱滴定中，用 NaOH 标准溶液滴定 H_2SO_4 溶液时，反应如下



一个 NaOH 分子转移一个质子，如果选用 NaOH 作为基本单元，则 H_2SO_4 在反应中转移了两个质子给 NaOH，因此硫酸的基本单元应该选为 $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

在氧化-还原滴定中，其反应的实质是电子的转移，据此可确定标准溶液的基本单元，然后根据反应确定待测物质的基本单元。例如在高锰酸钾法中，用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为基准物标定 KMnO_4 溶液浓度时，反应为



在上述反应中，每个 MnO_4^- 转移 5 个电子，每个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 转移 2 个电子，故其基本单元可分别取为 $1/5\text{KMnO}_4$ 和 $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

在络合滴定法中，常以 $\text{EDTA}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ 为基本单元；在沉淀滴定法中，以 AgNO_3 为基本单元。

2. 溶液各种浓度的换算

(1) 质量分数 $w(\%)$ 与物质的量浓度的换算。设 M_{B} 为溶质的摩尔质量， ρ 为溶液的密度，且溶液体积为 1L，则

$$\begin{aligned} w(\%) &= \frac{c_{\text{H}}M_{\text{B}}}{1000\rho} \times 100 = \frac{c_{\text{B}}M_{\text{B}}}{10\rho} \\ c_{\text{B}} &= \frac{10\rho w}{M_{\text{B}}} \end{aligned} \quad (1-4)$$

【例 1-3】 某一盐酸溶液的密度为 1.163g/mL，质量分数为 32%，求其物质的量浓度。

解 已知 $M(\text{HCl}) = 36.45\text{g/mol}$ ，则

$$c(\text{HCl}) = \frac{10 \times 1.163 \times 32}{36.45} = 10(\text{mol/L})$$

即盐酸溶液的物质的量浓度为 10mol/L。

(2) 滴定度与物质的量浓度之间的换算。

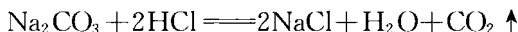
滴定度是指 1mL 标准溶液 (B) 相当于被测物质 (A) 的质量 (g 或 mg), 以 T 表示。滴定剂的物质的量浓度 c_B 与滴定度 T (mg/mL) 可按式 (1-5) 进行换算, 即

$$T = c_B M_X \quad (1-5)$$

式中 M_X ——被测物的摩尔质量, g/mol。

【例 1-4】 计算 $c(\text{HCl})=0.1015\text{mol/L}$ 的 HCl 溶液对 Na_2CO_3 的滴定度。

解 反应式为



$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53\text{g/mol}$$

$$T = 0.1015 \times 53 = 5.38(\text{g/L}) = 5.38(\text{mg/mL})$$

3. 物质间反应所涉及的计算类型

(1) 两种溶液之间的计算。

分别以 c_A 、 V_A 和 c_B 、 V_B 代表待测物 A 和滴定剂 B 的浓度和体积, 当反应达到化学计量点时, $n_A = n_B$, 则

$$c_A V_A = c_B V_B \quad (1-6)$$

根据已知条件, 可计算出其中任何一项。

【例 1-5】 滴定 25.00mL NaOH 溶液需 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.2000\text{mol/L}$ 的硫酸溶液 20.00mL, 求 $c(\text{NaOH})$ 。

解



$$c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0.2000 \times 20}{25} = 0.1600(\text{mol/L})$$

(2) 溶液与物质质量之间的换算。

物质 A 的质量为 m , 其物质的量 n_A 为

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

当物质 A 与浓度为 c_B 、体积为 V_B 的标准溶液作用完全时, 根据等物质的量规则得出

$$c_B V_B = \frac{m_A}{M_A} \quad (1-7)$$

【例 1-6】 选用邻苯二甲酸氢钾作基准物质, 标定浓度约为 0.2mol/L 的 NaOH 溶液的准确浓度。今欲控制 NaOH 溶液消耗体积在 25mL 左右, 应称取基准物质的质量为多少克?

解 反应式为



反应中邻苯二甲酸氢钾给出一个质子, 基本单元是其化学式, 由题意可得

$$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204.2\text{g/mol}$$

由

$$c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} \text{ 可得}$$

$$m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.2 = 1.0(\text{g})$$

应称取基准物质的质量为 1.0g。

(3) 待测组分含量的测定。

滴定分析结果通常以待测组分含量表示，在水分析中通常以每升水样中所含被测物的质量表示，其单位为 mg/L。

【例 1-7】 用 AgNO_3 溶液滴定水样中的氯离子，已知移取水样体积为 50mL，水样消耗 AgNO_3 标准溶液体积为 25.20mL，空白消耗 AgNO_3 标准溶液体积为 0.20mL， AgNO_3 标准溶液滴定度为 1.004 5mg/mL，求水样中的氯离子含量。

$$\text{解} \quad X(\text{Cl}^-) = \frac{(25.20 - 0.20)T}{V \times 10^{-3}} = \frac{25 \times 1.004\ 5}{50} \times 1000 = 502.2(\text{mg/L})$$

水样中的氯离子含量为 502.25mg/L。

第二节 酸碱滴定法

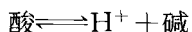
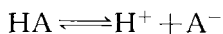
酸碱滴定法是以质子传递反应为基础的滴定分析方法。该滴定法所涉及的反应是酸碱反应，因此必须对酸碱反应的基础理论进行简要的了解后，才能掌握酸碱滴定法的有关理论和应用。

对于一般的酸碱以及能与酸碱直接或间接发生质子传递反应的物质，几乎都可以利用酸碱滴定法进行测定。因此，酸碱滴定法是滴定分析重要的方法之一。为了能够正确地完成酸碱滴定，一方面要了解滴定过程中溶液 pH 值的变化规律；另一方面要了解酸碱指示剂的性质、变色原理及变色范围，以便能正确地选择指示剂来判断滴定终点，从而获得准确的分析结果。

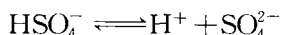
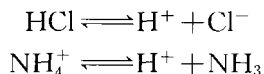
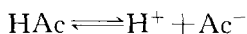
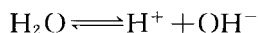
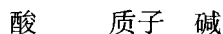
一、酸碱质子理论

1. 酸碱定义

根据酸碱质子理论，凡能给出质子(H^+)的物质就是酸，能接受质子的物质就是碱。当一种酸(HA)给出质子后，剩下的酸根(A^-)自然对质子具有一种亲和力，因而是一种碱；同样，一种碱接受质子后，其生成物具有给出质子的倾向，它就是酸。这样就构成了如下的共轭酸碱体系(共轭酸碱对)：

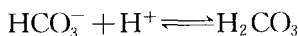
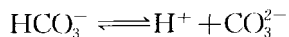


以上反应称为酸碱半反应，HA(酸)失去质子后转化为它的共轭碱 A^- ， A^- (碱)得到质子后转化为它的共轭酸 HA。下面列举了此共轭酸碱对的酸碱半反应：



由上述例子可见质子理论的酸碱概念比电离理论的酸碱概念具有更广泛的含义，即酸碱

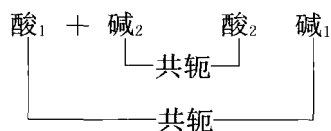
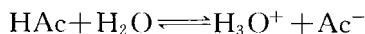
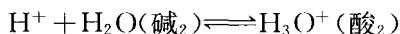
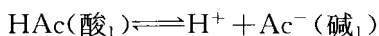
可以是电中性的物质，也可以是阴离子或阳离子。另一方面，质子理论的酸碱概念还具有相对性。例如以下两个酸碱半反应：



HCO_3^- 在反应中既可作为酸，又可作为碱，这类物质是酸还是碱，取决于它们对质子亲和力的相对大小和存在条件。因此，同一物质在不同的介质或溶剂中常会引起酸碱性的改变。

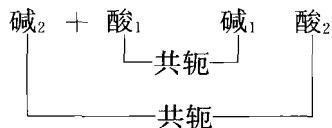
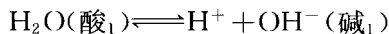
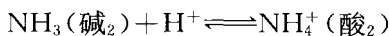
2. 酸碱反应

上面讲到的共轭酸碱对仅仅是从概念出发，实际上溶液中并不存在那样的平衡。酸碱反应的实质是质子的转移（得失），为了实现酸碱反应，作为酸的物质必须将它的质子转移到一种作为碱（能接受质子）的物质上。由此可见，酸碱反应是两个共轭酸碱对共同作用的结果，或者说是由两个酸碱半反应相结合而完成的。例如，HAc 在水中的电离：

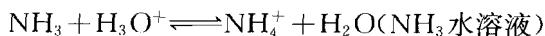
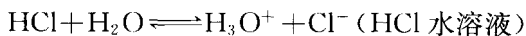


这里水既作为溶剂，同时又起碱的作用。质子(H^+)在溶液中不能单独存在，而是以水合质子(H_3O^+)状态存在，通常简化写成 H^+ ，于是 HAc 在水中的电离平衡可简化为： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 。本书在以后许多反应式或计算式中也常采用这种简化表示方法。

同样，碱在水溶液中接受质子的过程也必须有水分子参加，这时水是起酸的作用。例如：



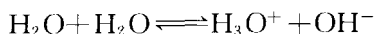
从上述酸碱在水溶液中的反应可知，当酸碱发生中和反应时，质子并非直接从酸转移到碱，而是通过溶剂 H_2O 进行传递的。例如 HCl 与 NH_3 的反应：



反应中 HCl 和 NH_3 中和，分别生成各自的共轭碱和共轭酸。

3. 水的质子自递反应

水是一种两性溶剂，纯水的微弱电离是一个水分子能从另一个水分子中夺取质子而形成 H_3O^+ 和 OH^- ，即



水分子之间存在的质子传递作用称为水的质子自递作用。这个反应的平衡常数称为质子自递常数(简称为水的离子积)，以 K_w 表示，即

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (1-8)$$

水合质子 H_3O^+ 常简写为 H^+ ，因此式(1-8)可简写为

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

在 25°C 时， $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ $pK_w = -\lg K_w = 14.00$

对于离解性的非水溶剂，同样存在着酸碱共轭关系，同样有溶剂的质子自递作用和质子自递常数，不同溶剂其自递常数各不相同。

4. 水溶液中酸碱的强度

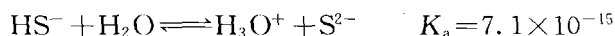
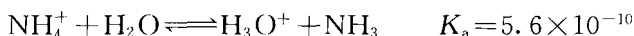
酸碱的强弱取决于它给出质子和接受质子能力的强弱。给出质子的能力愈强，酸性就愈强；接受质子的能力愈强，碱性就愈强。

酸或碱在水中电离时，同时产生与其相应的共轭碱或共轭酸。某种酸的酸性越强，其共轭碱的碱性越弱，例如 HCl 是强酸，其共轭碱 Cl^- 则是一个极弱碱；同理，某种碱的碱性越强，其共轭酸的酸性越弱，例如 NH_3 、 S^{2-} 是较强的碱，其共轭酸 NH_4^+ 、 HS^- 则是弱酸。

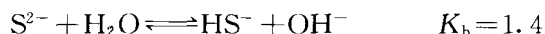
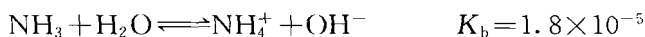
各种酸碱的电离平衡常数 K_a 和 K_b 的大小反应如下：定量地说明了各种酸碱的强弱程度。例如， HCl 在水溶液中将质子完全转移给水分子， K_a 很大。



它的共轭碱 Cl^- 则是一个极弱碱， K_b 值小到测定不出来。又如：

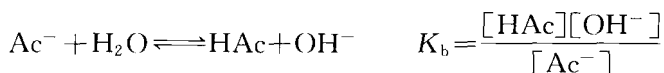
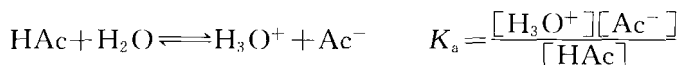


这三种酸的强度为 $\text{HAc} > \text{NH}_4^+ > \text{HS}^-$ ，而它们的共轭碱的离解常数 K_b 分别为：



这三种共轭碱的强度为 $\text{S}^{2-} > \text{NH}_3 > \text{Ac}^-$ ，这个次序恰好与上述三种共轭酸的强度次序相反，从而定量说明了：酸愈强，它的共轭碱愈弱；酸愈弱，它的共轭碱愈强。

共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间存在一定的关系，例如：



$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-][\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{HAc}][\text{Ac}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

即

$$K_a K_b = K_w = 10^{-14} \text{ 或 } K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

因此,只要知道酸或碱的电离常数,就可计算出它们的共扼碱和共扼酸的电离常数。

二、缓冲溶液

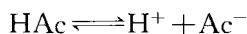
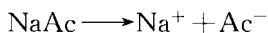
酸碱缓冲溶液是一种对溶液的酸度起稳定作用的溶液。如果向溶液中加入少量的酸或碱,或溶液中的化学反应产生了少量的酸或碱,或将溶液稍加稀释,都能使溶液的酸度基本上稳定不变。这种能对抗外来酸或碱或稀释而使其 pH 值不易发生变化的作用称为缓冲作用。

缓冲溶液的组成有三种情况:一是由一定浓度的共扼酸碱对组成,例如 HAc-NaAc, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 等;二是由高浓度强酸、强碱溶液组成,这种情况主要应用于高酸度($\text{pH} < 2$)或高碱度($\text{pH} > 12$)的缓冲范围;三是由不同类型的两性物质组成,例如邻苯二甲酸氢钾。

1. 缓冲作用的原理

现以 HAc-NaAc 缓冲体系为例说明缓冲作用的原理。

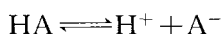
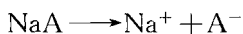
在 HAc-NaAc 缓冲溶液中,NaAc 完全电离为 Na^+ 、 Ac^- ,HAc 则部分电离:



溶液中 HAc 和 Ac^- 为共扼酸碱对。当向溶液中加入少量强酸(如 HCl),加入的 H^+ 即与溶液中的 Ac^- 反应生成难电离的共扼酸 HAc,使平衡向左移动,溶液中的 $[\text{H}^+]$ 基本保持不变;当向溶液中加入少量强碱(如 NaOH),加入的 OH^- 与溶液中的 H^+ 结合成难电离的 H_2O ,促使 HAc 继续向水转移质子,平衡向右移动,溶液中的 $[\text{H}^+]$ 也基本保持不变;如果将溶液稍加稀释,HAc 和 Ac^- 的浓度都相应降低,使 HAc 的电离度增大,那么溶液中的 $[\text{H}^+]$ 仍然基本保持不变,从而使溶液酸度稳定在一定范围内。

2. 缓冲溶液 pH 值计算

缓冲溶液的 pH 值计算可以从酸的电离平衡求得。以弱酸 HA 及其共扼碱 A^- 组成的缓冲溶液为例,设它们的浓度分别为 c_{HA} 和 c_{A^-} ,则



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

由于 HA 及 A^- 同时以较高浓度存在于溶液中,再加上同离子效应,使得 HA 的电离度更小,可认为 $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$ 。因为 NaA 为强电解质,HA 电离度小,所以 $[\text{A}^-] \approx c_{\text{A}^-}$,则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (1-9)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

式中 K_a ——弱酸的电离常数;

c_{HA} ——弱酸的分析浓度, mol/L;

c_{A^-} ——其共扼碱的分析浓度, mol/L。

【例 1-8】 计算 $c(\text{HAc}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 的 HAc 和 $c(\text{NaAc}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 的 NaAc 溶液组