

ANALYTICAL CHEMISTRY

高等學校教材



分析化学 基础教程

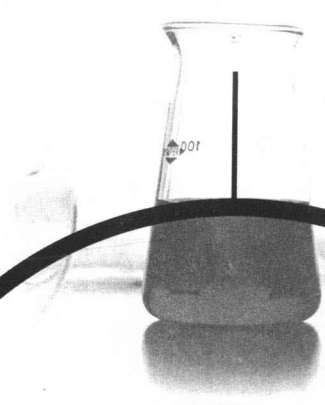
甘 峰 编著



化学工业出版社

ANALYTICAL CHEMISTRY

高等學校教材



分析化学 基础教程

甘峰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

分析化学基础教程/甘峰编著. —北京: 化学工业出版社,
2006.11

高等学校教材

ISBN 978-7-5025-9676-7

I. 分… II. 甘… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 132834 号

高等学校教材
分析化学基础教程

甘 峰 编著

责任编辑: 刘俊之

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010) 64518888

购书传真: (010) 64519686

售后服务: (010) 64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 10¼ 字数 259 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9676-7

定 价: 19.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

分析化学是伴随着化学学科的产生和发展而产生和发展起来的一门学科。尽管在很长的一段时期,分析化学是作为一门技术被化学家们广泛地使用,然而,不能否认的是,化学正是依靠分析化学逐步实现了知识的发现与积累,分析化学在过去、现在和将来都将是一门研究自然现象的理论与应用并重的重要学科。

作为基础教程,本书在总体的内容选择方面参考了教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学基础课程教学指导分委员会拟订的关于化学、应用化学等专业分析化学教学基本内容的要求,并在篇幅上也使其适合 36 学时的课程内容要求。在内容的阐述方面充分强调了“量”的概念,既注重严格的理论描述,又兼顾合理的简化处理。应该承认,现代分析化学中,严格的理论指导下的实践将愈发显得重要和必需。

本书在编写过程中做了一些新的尝试。在滴定方程的构建方面,作者采用体积比(滴定度)来建立滴定方程,这使得理论描述更为简洁和一般化。终点误差的计算式也通过体积比来定义,使其更具一般性。同时,借助计算机技术对滴定方程求解,可以更清晰地展现滴定的详细过程以及体系中各种组分的相互影响,有利于从总体上把握滴定过程。

为使读者能更好地理解和把握书中的内容,作者提供了相关的计算软件,有兴趣者可以从 <http://202.116.83.148/> 下载。

本教程可作为化学、生物等学科本科生的教学用书,也可供相关的分析化学工作者参考。

在本书的编写过程中,参阅了现行的分析化学教材,获益匪浅。本书后面列出了这些参考书,便于有兴趣的读者查找。书中不足之处,敬请读者批评指正。

甘峰

2006 年 10 月于中山大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的定义、任务及作用	1
1.2 分析化学发展简史	1
1.2.1 分析化学的发展初期	1
1.2.2 分析化学的三次变革	2
1.2.3 分析化学的前沿领域	2
1.3 分析化学的分类	2
1.3.1 根据分析任务分类	2
1.3.2 根据分析对象分类	3
1.3.3 根据方法原理分类	3
1.3.4 根据应用领域分类	3
第 2 章 定量分析化学概论	4
2.1 定量分析的一般步骤	4
2.1.1 采样	4
2.1.2 样品处理	4
2.1.3 样品的测量	5
2.1.4 分析结果的表示与评价	5
2.2 滴定分析法概述	6
2.2.1 滴定分析法的特点	6
2.2.2 常用的滴定方式	6
2.2.3 基准物质和标准溶液	7
2.2.4 滴定分析法的计算	7
习题	9
第 3 章 分析数据的处理	11
3.1 误差及其来源	11
3.1.1 系统误差	11
3.1.2 随机误差	12
3.1.3 准确度与误差	12
3.1.4 精密度与偏差	12
3.1.5 准确度与精密度的关系	13
3.2 随机误差的概率分布	14
3.2.1 频率分布	14
3.2.2 正态分布	14
3.2.3 区间概率	15
3.2.4 置信度与置信区间	16
3.3 小数据集的统计处理	17
3.3.1 t 分布	17
3.3.2 可疑值的取舍	18
3.3.3 显著性检验	19
3.3.4 提高分析结果准确度的方法	21
3.4 误差的传递	21
3.4.1 加减法	22
3.4.2 乘除法	22
3.4.3 指数关系	22
3.4.4 对数关系	22
3.5 有效数字及其运算规则	23
3.5.1 有效数字的意义	23
3.5.2 有效数字的位数	24
3.5.3 有效数字的修约规则	24
3.5.4 有效数字的运算规则	25
3.6 回归分析法	25
3.6.1 一元线性回归方程	26
3.6.2 相关系数	27
习题	27
第 4 章 酸碱滴定法	29
4.1 酸碱质子理论	29
4.2 酸碱解离平衡	30
4.3 酸碱溶液中各种型体的分布	31
4.3.1 一元弱酸溶液中各种型体的分布	31
4.3.2 一元弱碱溶液中各种型体的分布	32
4.3.3 二元弱酸或碱溶液中各种型体的分布	32
4.3.4 三元弱酸碱溶液中各种型体的分布	33
4.4 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	34
4.4.1 质子条件	34
4.4.2 一元强酸(碱)溶液中氢离子浓度的计算	36

4.4.3 一元弱酸(碱)溶液中氢离子浓度的计算	37	4.7.1 酸碱滴定通式	48
4.4.4 多元酸(碱)溶液中的氢离子浓度的计算	39	4.7.2 强碱滴定强酸	50
4.4.5 混合酸溶液中氢离子浓度的计算	40	4.7.3 强碱滴定一元弱酸	51
4.4.6 两性物质溶液中氢离子浓度的计算	41	4.7.4 强碱滴定多元酸	52
4.5 酸碱缓冲溶液	43	4.7.5 酸碱滴定中二氧化碳的影响	53
4.5.1 缓冲溶液 pH 值的计算	44	4.8 酸碱滴定误差	54
4.5.2 缓冲指数与缓冲范围	44	4.9 酸碱滴定法的应用	56
4.5.3 缓冲溶液的选择原则	45	4.9.1 烧碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定	56
4.6 酸碱指示剂	46	4.9.2 硅酸盐中硅的测定	57
4.6.1 酸碱指示剂的变色范围	47	4.9.3 酸碱滴定法测定磷	58
4.6.2 混合指示剂	47	4.9.4 铵盐中氮的测定	58
4.7 酸碱滴定基本原理	48	4.9.5 凯氏定氮法测定有机化合物中的氮	58
		习题	59

第 5 章 配位滴定法

5.1 酸碱的电子理论	61	5.7.2 准确滴定金属离子的条件	76
5.2 乙二胺四乙酸的性质及其配合物	62	5.7.3 指示剂用量对滴定终点误差的影响	76
5.3 配合物的平衡常数	63	5.7.4 配位滴定中酸度的控制	76
5.3.1 稳定常数和累积稳定常数	63	5.8 混合离子的选择性滴定	77
5.3.2 溶液中各级配合物的分布	64	5.8.1 选择性滴定的判据	77
5.4 副反应系数和条件稳定常数	65	5.8.2 利用掩蔽剂提高滴定的选择性	78
5.4.1 EDTA 的副反应与副反应系数	66	5.8.3 采用其它配位滴定剂提高选择性	80
5.4.2 金属离子的副反应和副反应系数	67	5.9 常用的配位滴定方式	80
5.4.3 条件稳定常数	67	5.9.1 直接滴定法	80
5.5 金属离子指示剂	68	5.9.2 返滴定法	80
5.5.1 金属离子指示剂的作用原理	68	5.9.3 置换滴定法	81
5.5.2 金属离子指示剂的变色点	69	5.9.4 间接滴定法	81
5.6 配位滴定基本原理	70	5.10 配位滴定法的应用	82
5.6.1 配位滴定曲线及其影响因素	70	5.10.1 水中总硬度的测定	82
5.6.2 基于 EDTA 的配位滴定通式	71	5.10.2 配位滴定法测定铝	82
5.7 配位滴定的终点误差	75	习题	83
5.7.1 终点误差的计算公式	75		

第 6 章 氧化还原滴定法

6.1 氧化还原平衡	84	6.3.3 特殊指示剂	91
6.1.1 能斯特方程	84	6.4 终点误差	91
6.1.2 条件电极电位	85	6.5 样品的预处理	92
6.1.3 氧化还原反应平衡常数	86	6.5.1 常用的预氧化剂	92
6.1.4 影响反应速率的因素	87	6.5.2 常用的预还原剂	93
6.2 氧化还原滴定原理	88	6.6 氧化还原滴定法的应用	94
6.2.1 氧化还原滴定方程	88	6.6.1 高锰酸钾法	94
6.2.2 化学计量点与滴定突跃范围	89	6.6.2 重铬酸钾法	95
6.3 氧化还原滴定的指示剂	90	6.6.3 碘量法	96
6.3.1 氧化还原指示剂	90	6.7 氧化还原滴定结果的计算	97
6.3.2 自身指示剂	90	习题	98

第 7 章 重量分析法

7.1 重量分析法对沉淀的要求	99	7.4 影响沉淀纯度的因素	106
7.2 沉淀的溶解度及其影响因素	100	7.4.1 共沉淀	106
7.2.1 溶解度	100	7.4.2 后沉淀	107
7.2.2 同离子效应	101	7.5 沉淀条件的控制	107
7.2.3 酸效应	101	7.5.1 晶形沉淀的条件	107
7.2.4 络合效应	102	7.5.2 无定形沉淀的条件	108
7.2.5 盐效应	104	7.5.3 均匀沉淀法	108
7.3 沉淀的形成	105	7.6 常用的沉淀剂	108
7.3.1 沉淀的类型	105	7.7 重量分析结果的计算	109
7.3.2 沉淀的形成过程	105	习题	111
第8章 沉淀滴定法		112	
8.1 莫尔法	112	8.4.1 天然水中氯含量的测定	115
8.2 佛尔哈德法	113	8.4.2 银合金中银的测定	116
8.2.1 直接滴定 Ag^+	114	8.4.3 有机化合物中卤素的测定	116
8.2.2 返滴定法测定卤素离子	114	8.4.4 可溶性氯化物氯含量的测定	116
8.3 法扬司法	115	习题	116
8.4 银量法应用示例	115		
第9章 吸光光度法		117	
9.1 物质对光的选择性吸收	117	9.5.2 显色剂的用量	123
9.2 朗伯-比尔定律	118	9.5.3 溶液的酸度控制	124
9.3 影响吸光光度法准确度的因素	119	9.5.4 温度的控制	124
9.3.1 物理因素	119	9.5.5 显色时间的控制	124
9.3.2 化学因素	119	9.5.6 测量波长的选择	124
9.3.3 吸光度测量的误差	120	9.5.7 参比溶液的选择	124
9.4 吸光光度法的仪器结构	120	9.6 吸光光度法的应用	124
9.4.1 分光光度计的基本结构	120	9.6.1 定量分析	124
9.4.2 分光光度计的类型	122	9.6.2 配合物组成与稳定常数的测定	126
9.5 分析条件的选择	123	习题	128
9.5.1 显色剂的选择	123		
第10章 分离与富集方法		130	
10.1 沉淀分离法	130	10.4.5 离子交换分离法的应用	137
10.2 共沉淀分离法	131	10.5 色谱分离法	138
10.3 萃取分离法	131	10.5.1 柱色谱分离法	138
10.3.1 基本原理	131	10.5.2 纸色谱分离法	138
10.3.2 重要的萃取体系	133	10.5.3 薄层色谱法	139
10.3.3 萃取操作方法	134	10.6 其它分离与富集方法简介	139
10.4 离子交换分离法	135	10.6.1 超临界流体萃取分离法	139
10.4.1 有机离子交换剂	135	10.6.2 毛细管电泳分离法	139
10.4.2 离子交换平衡	136	10.6.3 膜分离法	140
10.4.3 离子交换过程	137	习题	141
10.4.4 离子交换分离操作方法	137		
附录		142	
附录1 常用基准物质的干燥条件和应用	142	附录3 常用缓冲溶液	144
附录2 弱酸在水中的解离常数 (25℃)	142	附录4 酸碱指示剂	144

第1章 绪论

分析化学是化学学科的一门重要分支学科，是研究物质化学组成的分析方法的一门学科。尽管在很长的一段时期，分析化学是作为一门技术被化学家们广泛地使用，然而，不能否认的是，化学正是依靠分析化学逐步实现了知识的发现与积累，分析化学在过去、现在和将来都将是一门研究自然现象的理论与应用并重的重要学科。

1.1 分析化学的定义、任务及作用

分析化学是以发展并运用各种方法、仪器及策略并在时间和空间的维度里获得有关物质组成及性质的信息的一门科学（参见文献 [9]）。

分析化学的任务是确定物质的化学组成，测量物质各组成成分的含量及表征物质的化学结构、形态等，分析化学因此又划分为定性分析、定量分析及结构分析、形态分析等。

分析化学在化学领域起着非常重要的作用，应用化学研究领域及化学工业过程都离不开分析化学。此外，分析化学在生命科学、材料科学、环境科学等领域也起着越来越重要的作用。例如，在人类基因组测序计划过程中，阵列毛细管激光诱导荧光技术起了决定性作用，使该计划得以提前完成，也因此揭开了后基因时代的序幕；在材料科学中，复杂体系的痕量分析需采用电感耦合等离子体发射光谱技术，冶金材料的原位分析需借助辉光光谱和辉光质谱等分析技术，而冶金过程的在线分析则需采用电化学传感器技术、各种谱分析技术等；在环境科学中，大批量样品的分析需借助流动注射分析技术。等等。

可以说，分析化学已经广泛深入到人类科学实践的绝大多数重要领域，并在国际贸易往来、政府决策等领域发挥着越来越重要的作用。

1.2 分析化学发展简史

1.2.1 分析化学的发展初期

分析化学是伴随着化学的产生和发展而产生和发展起来的一门学科。在其发展的初期，分析化学借助于化学反应现象实现定性分析，如通过“丹砂烧之成水银”以鉴别硫汞矿石；而通过对矿石的“以火烧之，紫青烟起”来断定芒硝和硝石等。

进入18世纪，由于冶金、机械工业的迅速发展，要求提供数量更大、品种更多的矿石，这极大地推动了地质学、地球化学的发展，而这些科学的发展又往往是以分析化学的发展为前提的。

为了降低生产成本，合理使用原材料及提高产品质量，对分析检验工作提出了更高的要求。18世纪前积累下来的零散的分析检验知识，远远不能适应新形势的要求。此外，由于分析检验的项目范围大为扩充，所遇到的分析问题的复杂化，这就促使化学家更广泛、更系统地研究各种元素的化学反应，以了解和消除在分析检验过程中它们互相之间可能产生的干

扰。因此,定性分析也以更快的速度发展起来,并逐步走向系统化,建立起了元素分析体系。

18世纪末期,确立了使用天平的定量分析,这主要归功于拉瓦锡的贡献。拉瓦锡在研究“水能否变成土?”这个问题时,使用了天平这一有效工具。他通过准确的测量发现,密闭玻璃容器中的水在经过长时间的加热后,并不会转化为土,而仅仅是溶解了少许的玻璃。他的这一研究工作不仅否定了“四元素”学说,也因此建立了科学的化学研究方法,即准确的定量分析。

从18世纪末到20世纪初,纺织、机械、冶金、造船、采矿、地质、制药、化工等各工业部门迅速发展,推动了化学学科的发展。在这一时期,硫酸、盐酸、苏打和氯水是化学工业的中心产品,各企业必须对这些买来的化工产品进行准确的定量分析,以确保其质量,这就逐步使得化验室成为这些企业的一个重要部门。从此,分析化学逐步地从化学家和学院的实验室中被扩展了出来,这极大地推动了分析化学的发展。

定量分析的建立,促进了人们研究化合物的组成,以及在化合物形成过程中反应物之间和反应物与生成物之间的量的关系,使人们对化学反应从定性的了解向定量的认识迈进。借助于定量分析,相继建立了各种化学基本定律,极大地推进了化学学科的发展。

1.2.2 分析化学的三次变革

进入20世纪,分析化学经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在20世纪初期,物理化学的溶液理论为分析化学提供了理论基础,使分析化学从一门技术发展为一门科学;第二次变革发生在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了各种仪器分析方法的发展,改变了分析化学以化学分析法为主的局面,使分析效率得到了极大的提高;自20世纪70年代以来,随着计算机技术在分析化学中的普遍应用,分析化学出现了第三次变革,促使分析化学从单纯地提供数据,转而成为如何从分析测量结果中最大限度地获取有关物质的信息,从而使分析化学走向信息科学时代。

分析化学的每一次变革,都是在吸收了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、生物学等)的基础上进行的。在每一次的变革中,分析化学都充分利用了物质可以利用的性质,建立新的分析方法和测量技术,不断开拓新的研究和应用领域,使分析化学走向一个更高的境界。

1.2.3 分析化学的前沿领域

在人类征服自然的过程中,有着越来越多的分析化学问题亟待解决,这极大地扩充了现代分析化学的内涵,同时也使得分析化学与现代科学的前沿领域并肩前行。从这个意义上说,分析化学的前沿领域包括生命科学中的分析化学、环境科学中的分析化学、材料与信息科学中的分析化学、过程化学中的分析化学、化学计量学与现代分析化学,等等。

1.3 分析化学的分类

分析化学的分类方式繁多,随着研究领域和应用领域的不断扩展,其分类方式也有越来越细化的趋势,本节只列出其部分的分类方式。

1.3.1 根据分析任务分类

根据分析任务,传统的分析化学被划分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是确定物质是由哪些元素、原子团或化合物组成的;定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量;结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构,如蛋白质的构象等。

近年来,由于科研和生产的需要,又提出了形态分析、能态分析等。以形态分析为例,

它是随着人们对元素的不同存在形态在环境化学、营养学、药理学及化学和生物学中所表现出的特性的深入认识的基础上而被提出来的,更关注物质中元素的形态对物质的生物活性或环境行为的影响。

可以预期,随着现代科学实践及生产对分析化学研究内容的要求的逐步多样化,分析化学的分类方式将更趋多样化。

1.3.2 根据分析对象分类

根据分析对象,分析化学可划分为无机分析和有机分析。无机分析主要针对无机物,侧重于物质组成及各组分含量的分析。有机分析主要针对有机物,侧重于官能团分析和结构分析。

1.3.3 根据方法原理分类

根据分析方法的原理,分析化学可被划分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法,又称为经典分析方法,主要有重量分析法和容量分析法两大类。化学分析法的特点是准确度高,是测量常量组分时的首选方法。

仪器分析法是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法,这类方法因为需要用到特殊的仪器而被称为仪器分析法。仪器分析法根据其原理的不同,通常分为光学分析法、电化学分析法、热分析法、质谱法和色谱法等。仪器分析法的特点是灵敏度高、选择性好、分析迅速,是测量微量或痕量组分的首选方法。

在现代分析化学中,仪器分析法已经成为主流分析方法,新的方法和仪器越来越多地涌现出来,推动着分析化学的快速向前发展。尽管如此,化学分析法依然是仪器分析的基础,仪器分析离不开化学分析,二者互为补充,不可偏废。

1.3.4 根据应用领域分类

根据其应用领域,分析化学可被划分为药物分析、食品分析、工业分析、刑侦分析、临床分析、环境分析等。

以药物分析为例,随着我国中医药的逐步走向国际化,中药的成分分析以及成分与药效关系的研究向分析化学提出了更高的要求,这反过来也在促进着分析化学的发展,使传统的分析化学从以处理单变量为目标转向以同时处理多变量为目标,使得人们对于复杂体系的定量表征更为完整有效。

可以预期,随着人类所关注的领域的更加多样化和更加的细化,所遇到的分析问题也会越来越多,这就促使分析化学的研究领域随之进行相应的拓展。

第2章 定量分析化学概论

2.1 定量分析的一般步骤

定量分析的目的是获得物质中待测组分的含量，整个定量分析过程一般包括采样、样品的处理、测定和分析计算与结果的评价这四个步骤。

2.1.1 采样

分析采样是实施具体分析过程的第一步，其正确与否将直接影响到最终的结论。由于分析测试的目的是从小样本中获得的数据来表征对象整体的无偏信息，这就要求所采集的样本必须首先能代表对象全体，即采样必须有代表性。

获得有代表性采样的一种简单方式是随机采样，图 2-1 所示为随机采样的示意图。具体的采样方式还需根据样品的类型和分析的目的来进行，并根据分析的准确度的要求确定采样的数量。

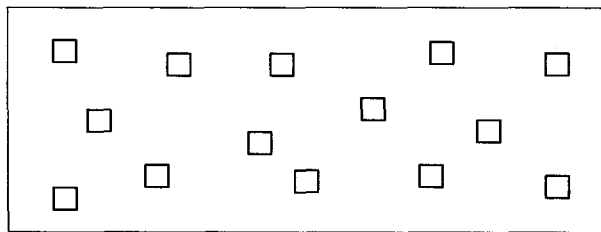


图 2-1 随机采样示意图

2.1.2 样品处理

样品的处理包括样品的制备和样品的分解两个步骤。

(1) 样品的制备

以固体样品为例，样品的制备包括样品的破碎和缩分。采集的固体样品通常并不均匀，且样品量相对较大，不适于直接用于定量分析。对采集的样品首先要经过多次的破碎、研磨、过筛，使样品颗粒达到一定的粒径，以此来保证样品总体的均匀性。

对于研磨均匀的样品要进行缩分，以获得可进行定量分析的最小量。常用的缩分方式是四分法，其做法是将样品混匀后堆为锥形，然后压为圆饼，通过中心将其分为四等份，弃去对角的两份，将保留的两份继续缩分，直至达到一定的量。图 2-2 所示为样品制备的一般过程。

上述样品的制备过程可能要进行多个循环才可达到要求，最终所需试样的最小质量可用下式进行估计：

$$m_Q \geq kd^2 \quad (2-1)$$

其中, m_Q 为所需试样的最小质量, kg; d 为试样的最大粒径, mm; k 为缩分常数, 通常取值范围为 $0.05 \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

【例 2.1】有试样 20kg, 要求最终的样品粒径不大于 3.36mm, 应缩分几次? 已知 $k=0.2 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

解: $m_Q \geq kd^2 = 0.2 \times 3.36^2 = 2.26 (\text{kg})$

缩分三次剩余的试样量为 $20 \times 0.5^3 = 2.5 (\text{kg})$, 与 2.26 接近, 故应缩分三次。

(2) 样品的预处理

从样品制备过程中获得的样品通常包含待测组分和别的杂质, 它们的存在形式往往也很复杂, 在进行定量分析之前, 通常要将此样品进行分解, 使待测组分定量地转入到溶液中, 并设法消除各种可能存在的干扰, 这一过程通常称为样品的预处理。

对样品进行预处理的方式有很多, 通常要根据样品的形态和分析的目的选择合适的预处理方式。对于无机固体样品, 通常采用溶解法和熔融法对样品进行分解。溶解法采用的溶剂有水、酸、碱和混合酸, 样品与溶剂作用后发生氧化还原反应从而使其溶解。例如, 盐酸通常可用于溶解纯金属类样品, 也可溶解以碱土金属为主的矿石。熔融法通常采用某些固体化合物作为熔剂, 使其与样品在高温下熔融, 再用水或酸浸取融块。例如, 测定土壤中的硅含量时, 通常将 KOH 与土壤样品共熔, 融块经溶解后再进行滴定分析。

对于有机固体样品, 通常可采用干式灰化法和湿式消化法。干式灰化法是将样品置于马弗炉中高温分解, 待有机物燃烧完后将留下的无机物残渣以酸提取制备成分析试样。湿式消化法将硝酸和硫酸混合物作为溶剂与样品一同加热煮解。

样品的其它处理方式请参阅第 10 章。

2.1.3 样品的测量

样品的测量应该兼顾分析的准确度与速度两个方面。当待测组分含量较高时, 要求测量的准确度也较高。例如, 当组分含量在 50%~100% 的范围内时, 要求测量的相对误差为 0.1%~0.3%, 重量分析法和滴定分析法都可满足这一要求。当组分含量在 0.01%~1% 的范围内时, 对准确度的要求可放宽至相对误差为 2%~10%, 此时宜采用仪器分析法。

分析速度也是实际分析过程中需要考虑的问题。例如, 现代化的化工厂通常是大规模的连续生产, 其中每一个工段的产品质量是否合格都将直接影响到整个工厂的正常运转, 这就需要采用快速的分析方法, 以便在短时间内测定中间产品的组分含量, 为工况的调整提供参数。

2.1.4 分析结果的表示与评价

(1) 分析结果的表示形式

样品中的待测组分的实际存在形式有时会与其测量形式不同, 这就会涉及到分析结果的表示形式的问题。例如, 当铁矿石中的铁为待测组分时, 其可能的存在形式有 Fe_2O_3 , FeO 等。而在实际的分析过程中, 有时是将样品中所有存在形式的铁都转化为 Fe^{3+} , 故测量结果通常是以 Fe^{3+} 含量的形式来表示。

然而, 有时也会遇到特别注重样品中某种存在形式的情况, 此时应将测量结果以所需要的表示形式的方式来表示。如上例中, 分析结果也可以用 Fe_2O_3 或 FeO 等的形式来表示。

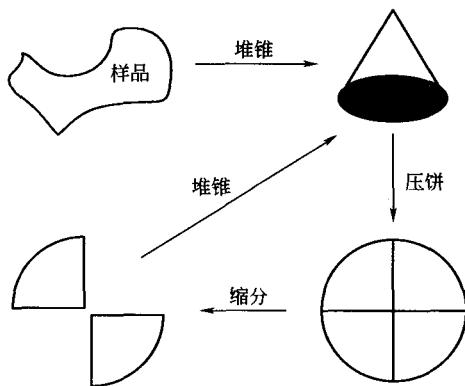


图 2-2 样品制备的一般过程

(2) 分析结果的表示方法

对于固体样品, 分析结果通常以质量分数表示, 如下:

$$w(B) = \frac{m(B)}{m(S)} \quad (2-2)$$

其中, $w(B)$ 为待测组分 B 的质量分数; $m(B)$ 为待测组分的质量; $m(S)$ 为样品的质量。当 $m(B)$ 和 $m(S)$ 的单位一致时, $w(B)$ 通常以百分数的形式表示。

当目标组分的含量非常低时, 可用 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 来表示。

对于液体样品, 分析结果通常是以待测组分的物质的量浓度来表示, 有时也以质量分数, 体积分数等来表示。

对于气体样品, 分析结果通常以体积分数表示。

(3) 分析结果的评价

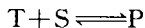
定量分析通常涉及多个步骤, 每一个步骤都会引入一定的误差, 而这些误差最终会传递到最后的的结果中。因而, 如何评价每一个步骤的误差及最终结果的可信度, 是定量分析所必不可少的一个步骤。关于这部分的内容, 请参阅第 3 章。

2.2 滴定分析法概述

滴定分析法是根据化学反应的计量关系进行定量分析的一种方法。根据其所采用的化学反应方法的不同, 滴定分析法又分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法。

2.2.1 滴定分析法的特点

滴定分析法的特点是充分利用了化学反应的计量关系来实现定量分析, 这种计量关系可以是直接的, 也可以是间接的。如下所示为直接滴定反应的一个例子。



根据这个反应, 如果我们要知道物质 S 的含量, 可以用已知准确浓度的 T 物质与之反应, 根据 T 物质所消耗的量就可确定 S 的含量。在这里 T 物质的溶液称为标准溶液或滴定剂, 它是以逐滴加入的方式与 S 进行反应的。当滴加的标准溶液恰好与待测物质反应完全时, 称滴定反应到达化学计量点。

判定滴定反应是否达到化学计量点的方法通常有化学指示剂法和仪器法。化学指示剂法通过某种化学试剂颜色的改变来指示化学计量点; 而仪器法则根据某种装置的电位 (或其它物理量) 来指示化学计量点。后者比前者准确, 但前者比后者来得方便, 故在实际分析过程中更为常用。但是, 在采用化学指示剂时, 由于其变色点并不一定与化学计量点一致, 以及人眼在判定颜色变化时存在一定的偏差, 故此时判定的仅仅是滴定反应的终点, 而不一定是化学反应的计量点。滴定反应终点与化学反应计量点的不一致会导致滴定误差, 称为滴定反应的终点误差。

滴定分析法要实现准确滴定, 一般要满足如下几个条件: ①滴定反应必须具备确定的化学计量关系; ②反应必须定量地进行完全; ③滴定反应有较快的反应速度; ④必须有合适的方法确定化学计量点。

2.2.2 常用的滴定方式

常用的滴定方式有直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法。

直接滴定法是将滴定剂直接滴加到待测物质的溶液中的一种滴定方法, 它是滴定分析中最常用和最基本的滴定方法, 凡能满足前述的四个条件的体系都可以采用该法进行定量

分析。

返滴定法是先往待测组分的溶液中加入一定量的过量的某种标准溶液，使之与溶液中的待测组分反应完全，再用另一种标准溶液滴定前一种标准溶液剩余的量，从而实现间接的定量分析。返滴定法通常用于滴定剂与待测组分的反应很慢，或用滴定剂直接滴定固体试样的情况，有时也用于没有合适的指示剂的情况。例如， Al^{3+} 与EDTA的反应为慢反应，故宜加入已知量的过量的EDTA使二者反应完全，过量的EDTA可用锌标准溶液返滴定。

置换滴定法是先适当试剂与待测组分反应，定量地生成另一种物质，然后用标准溶液滴定该物质。置换滴定法用于直接滴定待测组分没有确定的化学计量关系时的情况，也用于存在副反应的情况。例如， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，因为在酸性溶液中滴定时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 易发生歧化反应，生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 等的混合物，且反应没有确定的计量关系。此时，可以先让 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的KI反应，定量地生成 I_2 ，然后再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 。

间接滴定法通常用于某种滴定无法进行的情况。例如， Ca^{2+} 无法直接用 KMnO_4 滴定。然而，由于 Ca^{2+} 可以被 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 定量沉淀为 CaC_2O_4 沉淀，此沉淀用酸溶解后可生成与 Ca^{2+} 等量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，用 KMnO_4 滴定生成的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 就可间接地测定 Ca^{2+} 的含量。

2.2.3 基准物质和标准溶液

(1) 基准物质

滴定分析法中，能直接用于配制或标定标准溶液的物质称为基准物质。基准物质应满足如下要求：①基准物质的组成与化学式完全相符。如果该物质含有结晶水，其结晶水的含量应与化学式相符；②基准物质的主成分的含量应在99.9%以上；③基准物质应有很好的稳定性，不易与空气中的物质发生化学反应，也不易吸附空气中的物质；④基准物质的摩尔质量要大。

常用的基准物质是纯金属或纯化合物，附录1列出了常用的基准物质。

(2) 标准溶液

标准溶液是指其中组分浓度已知的溶液，在滴定分析中通常用作滴定剂。配制标准溶液的常用方法是直接配制法和标定法。

直接配制法是用天平准确称取一定量的某种基准物质，溶解于适量水中，然后定量转入容量瓶中定容。根据称取的质量数及容量瓶的体积，即可计算标准溶液的浓度。

标定法用于直接配制法无法进行的情况，通常是因为试剂不能满足基准物质的要求。例如，市售的盐酸中HCl的准确含量难于确定，故无法直接将其配制成标准溶液。要配制HCl标准溶液，可先用浓HCl溶液稀释到需配制的浓度附近，然后用硼砂或已经标定过的NaOH标准溶液进行标定，以此求得该溶液的准确浓度。

2.2.4 滴定分析法的计算

(1) 标准溶液浓度的表示方法

标准溶液的浓度一般用物质的量浓度来表示，其计算方式如下：

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} \quad (2-3)$$

其中， $n(\text{B})$ 为溶液中组分B的物质的量，mol或mmol； V 为溶液的体积， m^3 ，在分析化学中，最常用的单位为L（升）或mL（毫升）； $c(\text{B})$ 为物质B的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

需要说明的是，物质的量 $n(\text{B})$ 取决于所采用的基本单元，基本单元不同，其摩尔质量的数值就不同，浓度值也不同。例如，对于硫酸溶液的浓度，可以有如下几种表示

方式:

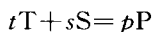
$$\begin{aligned}c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) &= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\c(2\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

在上面三个浓度表示中, 硫酸分别以 H_2SO_4 , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元。当以 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元时, 相当于将一个 H_2SO_4 分子“拆”成两个单元, 摩尔数增加了一倍, 故浓度相应增加一倍; 而以 $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为基本单元时, 相当于把两个 H_2SO_4 分子“缩”减为一个单元, 摩尔数减少了一倍, 故浓度相应减小一倍。

在工业生产中, 常用滴定度表示标准溶液的浓度。滴定度是指每毫升滴定剂相当于被测物质的量。例如, 当每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液恰好能与 0.0060g 的 Fe^{2+} 反应时, 则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的滴定度为 $T(\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0060\text{g/mL}$ 。

(2) 滴定分析的计量关系

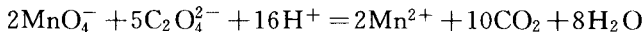
设滴定剂 T 与被滴定物质 S 之间存在如下反应:



则被滴定物质的量 $n(S)$ 与滴定剂的物质的量 $n(T)$ 之间存在如下关系:

$$tn(S) = sn(T)$$

也可以通过等物质的量的规则来建立计量关系。例如, 对于如下反应:



如果选择 KMnO_4 的基本单元为 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的基本单元为 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 则化学计量关系为:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$$

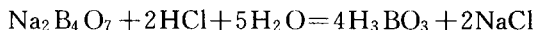
 请参阅前面对基本单元表示法所做的解释。

(3) 标准溶液浓度的计算

对于采用标准物质直接配制的标准溶液, 其浓度直接用式(2-3)计算。对于采用标定法配制的标准溶液, 要根据所采用的标定反应的计量关系来计算其浓度, 见下例。

【例 2.2】 用硼砂为基准物标定由市售盐酸溶液配制 HCl 标准溶液。称取硼砂的量为 0.4710g , 滴定至终点时消耗 HCl 溶液的体积为 25.20mL 。求 HCl 溶液的浓度。已知: $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.36$ 。

解: 滴定反应式如下:



所以,

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

即:

$$c(\text{HCl})V(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

HCl 溶液的浓度为:

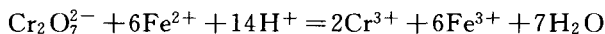
$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \times 0.4710}{381.36 \times 25.20 \times 10^{-3}} = 0.09802(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(4) 待测组分含量的计算

待测组分含量的计算要根据滴定反应的计量关系式来进行。

【例 2.3】 称取铁矿石试样 0.5000g, 将其溶解且使全部铁还原为亚铁离子。用 $0.01500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至终点时, 用去 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 33.45mL。求试样中铁的质量分数, 分别以 Fe 和 Fe_2O_3 的形式表示分析结果。

解: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的反应如下:



滴定反应的计量关系为:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \times n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

即:

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{Fe})} = 6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

所以,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= 6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) M(\text{Fe}) \\ &= 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 55.85 \\ &= 0.1681(\text{g}) \end{aligned}$$

当以 Fe 的形式表示分析结果时, 质量分数为:

$$w(\text{Fe}) \% = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m_s} \times 100 \% = \frac{0.1681}{0.5000} = 33.63 \%$$

当以 Fe_2O_3 的形式表示分析结果时, 由于对同一试样存在如下的计量关系,

$$n(\text{Fe}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

所以质量分数为:

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \% &= \frac{1}{2} \times \frac{m(\text{Fe}^{2+}) M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}) \times m_s} \times 100 \% \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{0.1681 \times 159.7}{55.85 \times 0.5000} \times 100 \% \\ &= 48.08 \% \end{aligned}$$

习 题

2.1 什么是标准溶液? 标准溶液的配制有哪些方法?

2.2 什么是基准物质? 作为基准物质应具备哪些条件?

2.3 下列情况将对分析结果产生何种影响: A. 正误差; B. 负误差; C. 无影响; D. 无法确定。

(1) 标定 HCl 溶液的浓度时, 使用的基准物质 NaCO_3 中含有少量 NaHCO_3 ;

(2) 加热使基准物质溶解后, 溶液未经冷却即转移至容量瓶中并稀释至刻度, 摇匀, 马上进行标定;

(3) 配制标准溶液时未将容量瓶内溶液摇匀;

(4) 用移液管移取试样溶液时, 事先未用待移取溶液润洗移液管。

2.4 求下列物质的量浓度。

(1) 0.200L NaOH 溶液中含 6g NaOH, 求 $c(\text{NaOH})$ 。

(2) 1000mL 溶液中含 AgNO_3 3.398g, 求 $c(\text{AgNO}_3)$ 。

(3) 4.740g KMnO_4 配制成 750mL 溶液, 求 $c\left(\frac{1}{5}\text{-KMnO}_4\right)$ 。

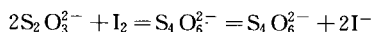
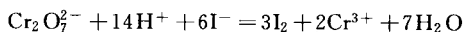
(4) 4.560g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制成 500mL 溶液, 求 $c(\text{CuSO}_4)$ 。

(5) 0.6304g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制 50mL 溶液, 求 $c\left(\frac{1}{2}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ 。

(答案: $0.750\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.02000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.2400\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.03652\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

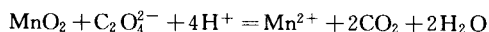
2.5 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用于标定 $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 如要使标定时两种溶液消耗的体积相等, 问需配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的浓度为多少? (答案: $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.6 准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.2258g , 在 150mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后转移至 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。准确移取此溶液 25mL 于锥形瓶中, 加入 HCl 及过量的 KI 溶液, 以淀粉溶液作指示剂, 用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 24.95mL 。求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。相关的化学反应如下。(答案: $0.1002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)



2.7 称取约 1.7g EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M=372.24$) 固体, 置于烧杯中加水, 温热溶解, 冷却后转移入 300mL 试剂瓶中, 摇匀。取 25.00mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn 标准溶液于锥形瓶中, 加入 1 滴 0.05% 甲基红, 用 $(1+2)\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中和至溶液由红色变浅黄色。加入 20mL 水和 10mL $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液, 再加 4 滴铬黑 T 指示剂, 用前面配制的 EDTA 溶液滴定 Zn 标准溶液, 至终点时, 用去 EDTA 24.98mL , 求 EDTA 溶液的浓度。EDTA 与 Zn 的反应是 $1:1$ 关系。(答案: $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.8 要测定软锰矿中 MnO_2 的百分含量, 将试样 0.5000g 置于酸性溶液中, 加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.4020g , 加热, 产生下列反应:



过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用浓度为 $0.02036\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定, 用去 20.10mL , 计算矿样中 MnO_2 的百分含量。(答案: 34.38%)

2.9 已知高锰酸钾溶液对碳酸钙的滴定度为 $T(\text{CaCO}_3/\text{KMnO}_4) = 0.005005\text{g/mL}$, 求此高锰酸钾溶液的浓度及它对铁的滴定度。(答案: $0.02000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 0.005585g/mL)