

基础定量化学分析

陶德祥 宗巍 吴天龙 王毓芳 徐章法 编著

华东师范大学出版社

基础定量化学分析

陶德祥 宗巍 王毓芳 编著

吴天龙 徐章法

华东师范大学出版社

基础定量化学分析

陶德祥 宗巍 王毓芳 吴天龙 徐章法 编著

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行

上海译文印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 27.5 字数: 660千字

1990 年 4 月第一版

1990 年 4 月第一次印刷

印数: 001—2,000 本

ISBN7-5617-0492-5/N·028 定价: 4.90元

出版说明

本书是按照 1988 年全国高等师范院校《分析化学教学基本要求》并参照 1985 年武汉《分析化学教学大纲》(草案)编写的。全书分理论与实验两部分,理论部分主要包括数据处理、滴定分析、重量分析、光度分析、分离方法及微机在分析化学中的应用等十一章,每章附有相应的复习思考题与习题。其中第一、二、三章由王毓芳,第四、五、六、七章由陶德祥,第八、九、十章由吴天龙,第十一章由徐章法编写。实验部分由宗巍、徐章法编写。全书由徐钟隽教授审阅。

本书可作为高等师范院校各专业定量化学分析基础课教材,也可作为其他各类院校教学参考书。

本书是在 1985 年编写的讲义的基础上,经过多次修改而成的。很多老师与同学在本书形成过程中提出过宝贵意见,在此一并表示衷心感谢。

序

随着生产的发展和科学的进步,分析化学愈来愈受到人们的重视。化学分析和仪器分析是分析化学的两大组成部分,近年来在四化建设和对外开放的大好形势下均得到迅猛的发展,这两部分是相辅相成的,它们相互渗透并相互补充;化学分析中需要应用精密仪器,仪器分析中又必须掌握化学基础,两者在实践中很难截然分开。

在基础课教学中,这两门课长期均分别设课,互不联系,而很多学者认为以合并成一门课为宜。目前,由于客观条件的限制,困难较多,仍分成两门课程进行教学,作为一个过渡方案,在此过程中应分别搞好这两门课程的建设,精选教学内容,使理论与实践更好地结合,并探索相互渗透的途径。

定量化学分析是分析化学基础课中的一个重点,本书系参照1985年《分析化学教学大纲》(草案)和1988年全国高师《分析化学基本要求》(由华东师大化学系分析化学教研室起草),结合编者多年来从事教学工作的经验编写而成。

书中注意了理论与实践的结合,理论部分深度比较适中,实验部分增加了实验的数量,以供不同专业,不同方向教学的选择。

书中注意了尽量结合仪器分析的内容,吸光光度法和实验有所加强,并与分离方法相联系,电位滴定的介绍,有利于滴定分析的深入理解,并可使滴定曲线自然地引出,由于微机已进入现代分析化学领域,另立专章作简要介绍也是非常必要的。

书中注意了扩大分析化学的对象,实验中改变了单一无机分析的状况,增加了生物样品分析和有机组分的测定。在附录中也适当扩大了篇幅,以扩大知识面,如废水、大气中有害物质最高允许浓度等附表对环境分析的要求可以有所了解。

此外本书中浓度与计算均采用了国际制(SI)基本单位。

本书的主要章节已经过四次试用与修改,基本上还是可行的,但某些新编部分尚需进一步试用。总的说来,编者已作了较大的努力,但问题还有不少。希望编者能广泛地听取意见,博采众议,取人之长补己之短,在实践中不断总结新的经验,以便今后更好地修订。

徐钟隽

1989年3月

目 录

第一部分 理论篇

第一章 定量分析概论	1
第一节 概述	1
第二节 滴定分析概述	3
第三节 分析化学中的化学计算	5
复习思考题	9
习题	10
第二章 误差与分析数据的处理	12
第一节 误差的分类及产生原因	12
第二节 误差的表示方法	13
第三节 偶然误差的规律	18
第四节 少量实验数据的简单统计处理	24
第五节 提高分析方法的准确度	30
第六节 提高数据记录与计算的准确性	31
复习思考题	34
习题	35
第三章 酸碱平衡与酸碱滴定	38
第一节 酸碱质子理论	38
第二节 酸碱平衡中有关组分浓度的计算	41
第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	46
第四节 酸碱缓冲溶液	59
第五节 酸碱滴定法的基本原理	68
第六节 终点误差	83
第七节 酸碱标准溶液的配制与标化	86
第八节 酸碱滴定法的应用	89
复习思考题	93
习题	94
第四章 配位滴定法	98
第一节 概述	98
第二节 配位平衡	102
第三节 配位滴定法的基本原理	112
第四节 金属指示剂	129
第五节 提高配位滴定选择性的途径	135

第六节 配位滴定的方式和应用	146
复习思考题	148
习题	149
第五章 氧化还原滴定法	152
第一节 氧化还原平衡	152
第二节 氧化还原反应的速度	157
第三节 氧化还原滴定法的基本原理	160
第四节 氧化还原滴定结果的计算	176
第五节 氧化还原滴定前的预处理	179
第六节 常用的氧化还原滴定法	180
复习思考题	191
习题	192
第六章 沉淀滴定法	194
第一节 概述	194
第二节 沉淀滴定曲线与沉淀滴定可行性的判断	194
第三节 三种银量法	197
第四节 银量法的应用	204
复习思考题	205
习题	205
第七章 重量分析法	207
第一节 概述	207
第二节 沉淀平衡	209
第三节 沉淀的形成	218
第四节 沉淀的沾污与减少沉淀沾污的方法	223
第五节 适宜沉淀条件的选择	225
第六节 有机沉淀剂	228
第七节 沉淀的烘干或灼烧	229
复习思考题	230
习题	231
第八章 吸光光度法	233
第一节 概述	233
第二节 物质对光的选择吸收	233
第三节 光的吸收定律	235
第四节 比色和光度分析的方法和仪器	239
第五节 显色反应和显色剂	243
第六节 显色条件的选择	247
第七节 光度测量条件的选择	250
第八节 吸光光度法的应用	252
复习思考题	257

习题	258
第九章 定量分析中的分离方法	259
第一节 沉淀分离法	259
第二节 溶剂萃取分离法	265
第三节 离子交换分离法	271
第四节 层析分离法	277
复习思考题	281
习题	282
第十章 复杂物质分析	283
第一节 试样的采集和制备	283
第二节 试样的分解	287
第三节 定量分析方法的选择	290
第四节 试样分析示例——硅酸盐分析	291
习题	294
第十一章 微型计算机在化学分析中的应用简述	295
第一节 概述	295
第二节 高斯消去法解线性方程组	296
第三节 微机在同时测定多组分含量的光度分析中的应用	300
第四节 常用化学分析数据处理 BASIC 程序简介	307

第二部分 实 验 篇

第十二章 定量分析实验基本知识与操作	314
第一节 分析实验室的一般知识	314
第二节 分析天平和称量	317
第三节 滴定分析仪器和基本操作	326
第四节 重量分析仪器和基本操作	333
第五节 72型分光光度计及其操作	339
第十三章 定量分析实验	342
实验一 分析天平使用练习	842
实验二 容量器皿的校正	344
实验三 酸碱标准溶液的配制和体积比较	347
实验四 酸碱标准溶液的标定	348
实验五 食醋中醋酸含量的测定	351
实验六 碱灰中各成分含量的测定	352
实验七 含氮化肥中含氮量的测定	354
实验八 烟草中尼古丁含量的测定 (非水滴定)	355
实验九 EDTA 二钠盐溶液的配制与标定	357
实验十 镁钙的测定	358
实验十一 牛奶中钙的测定	360

实验十二	蛋壳中钙的测定	361
实验十三	铅铋混合溶液中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 的连续测定	362
实验十四	铁铝混合氧化物中铁、铝含量的测定	363
实验十五	高锰酸钾溶液的配制和标定	365
实验十六	石灰石中钙的测定	366
实验十七	铁矿石中全铁的测定	368
实验十八	硫代硫酸钠溶液的配制和标定	369
实验十九	铜合金中铜含量的测定	371
实验二十	漂白粉中有效氯的测定	372
实验二十一	桔子汁中维生素C的测定	373
实验二十二	可溶性氯化物中氯的测定——称量滴定法	375
实验二十三	硝酸银、硫氰酸钾溶液的配制和标定	376
实验二十四	可溶性氯化物中氯的测定	378
实验二十五	可溶性硫酸盐中硫的测定	379
实验二十六	8-羟基喹啉沉淀法测定铝的含量	381
实验二十七	均相沉淀重量分析法测定铁的含量	382
实验二十八	钢中铬和锰的比色测定	383
实验二十九	邻二氮菲分光光度法测定铁的含量	385
实验三十	配合物化学式的测定	386
实验三十一	肉中亚硝酸盐的测定	388
实验三十二	合金中铜的萃取光度测定	389
实验三十三	镍和钴的离子交换分离和测定	390
实验三十四	染料组成的鉴别——薄层色谱法	392
实验三十五	复杂物质分析(设计性实验)	393
实验三十六	微机在稀土光度分析中的应用	393
主要参考书		396
附录		398
表一	国际制(SI)基本单位及与CGS单位换算表	398
表二	市售酸碱试剂的浓度及密度	399
表三	弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数(25℃)	399
表四	金属配位化合物的形成常数	401
表五	氨羧配位剂类配位化合物的形成常数	403
表六	配位剂的 $\lg\alpha_{L(H)}$ 值	404
表七	金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值(即 pMt 值)	405
表八	某些金属指示剂的配合物的条件形成常数	407
表九	EDTA 滴定中应用的掩蔽剂	409
表十	标准电极电位表	410
表十一	部分氧化还原电对的克式电位(E^0')值	414
表十二	难溶化合物的活度积(K_{sp}^0)和溶度积(K_{sp})	417

表十三	工业废水最高允许排放浓度.....	420
表十四	中国居住区大气中有害物质最高允许浓度.....	421
表十五	常用酸碱的密度和浓度.....	422
表十六	常用标准溶液保存期限.....	422
表十七	常用基准物质的干燥条件.....	423
表十八	常用缓冲溶液的配制.....	423
表十九	化合物的摩尔质量表.....	424
表二十	原子量表.....	427

第一部分 理论篇

第一章 定量分析概论

第一节 概述

定性分析研究试样组分的检出与鉴定,而定量分析研究组分的含量。

一、定量分析的一般过程

1. 取样

要使所采取的试样具有代表性,即试样的组成与整个物料的组成一样,可这并非易事,就要求取样工作必须严格按照规定进行,这将在专门章节讨论。

2. 试样的溶解

在用化学方法进行测定时,通常应先将试样分解后转成溶液。分解方法因试样的性质而异,常用的有酸溶法、碱溶法和熔融法。在用物理方法测定时,虽不一定需溶解试样,但也常常需要一定的预处理。

3. 分离

试样中的其他成分常常对被测组分的测定有干扰,尽可能用形成配合物方法或改变氧化态的方法使干扰物质不影响测定。如果上述手段无效,就必须进行分离,常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、色谱分离法。

4. 测定

根据被测组分的性质、含量和对结果准确度的要求,选择合适的方法进行测定。各方法的特点和适用性以后要详细讨论。

5. 计算结果

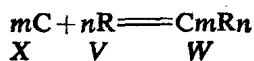
根据所测得的测量数据与有关的化学、物理计量关系,计算试样中被测组分的含量和结果的精密度。

这里我们要特别强调一下“分析”与“测定”之间的关系。定量分析是指上面所说的一个完整过程,其中有使“测定”成为可能的各种操作与进行“测定”本身的操作,前者往往更为重要。不要把分析化学认为只是称天平,滴滴溶液,转转旋钮的简单操作。要解决一个复杂样品的分析问题,必须全面具备各种化学知识与灵活地统筹应用这些知识的能力。何况分析化学还承担着不断改进现有分析方法,开创新分析方法的任務。

二、定量分析的方法

根据方法所采用的原理,有化学法与仪器法。

以某一化学计量反应为基础的分析方法称为化学分析法。



式中 C 是被测组分, R 是试剂, 如通过称量生成的产物 $CmRn$ 的质量 W , 求得 C 的量 X , 就是重量分析。如根据与 C 反应所需的试剂 R 的量 V 求得 X , 就是滴定分析, 因为所需的试剂的量是通过测量标准溶液的体积得到的, 所以又常叫容量分析。

重量分析与滴定分析最先用于定量分析, 故称为经典法。

以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为物理法或物理化学分析法, 因需用特殊的仪器, 所以也叫做仪器分析法。其中以物质的光学性质为基础的方法称光学分析法, 例如吸光光度法, 原子吸收分光光度法, 发射光谱法, 荧光分析法, 比浊法等。以电化学性质或电化学性质(电流、电位、电导)为基础的方法叫电化学分析法, 例电重量法, 电容量法(电导滴定、电位滴定), 极谱法等。

化学分析法通常用于常量组分(1%以上)测量。重量分析法的准确度较高, 至今还有一些测定是以重量分析为标准方法的, 但分析速度较慢。滴定分析操作简便、快速、准确度亦较高(相对误差0.2%左右), 所以在生产与科研上具有很大的实用价值。

仪器分析法灵敏度高, 适宜于低含量组分的测定, 操作简便、快速, 无疑是大家向往并必然要大力发展的方向。可是不能认为仪器法的兴起已使经典法过时。因为对常量组分的测定, 经典法的准确度是无与伦比的, 而且仪器法中常常需要与试样大致组成类似的一系列标样, 而标样制备后, 必须用经典法分析测定其正确含量; 仪器分析之前, 需要经过化学处理, 其中要用到许多化学分析的操作技术。所以化学分析法与仪器分析法是互为补充的, 且前者是后者的基础。

三、分析结果的表示

1. 结果的化学表示

被测组分以什么化学形式报告其含量, 例如石灰石中的钙, 以元素、碳酸盐还是氧化物表示? 只要可能, 被测定的元素应该以其在分析试样中实际存在的形式报告。若被测组分的存在形式不知道, 则以元素或氧化物形式报出。这时常由分析的目的来决定组分的报告形式, 例如石灰石是用来制造石灰的, 则钙含量以氧化钙报告, 铁矿中铁含量常以金属铁表示。

电解质溶液分析的结果, 一般以存在的离子表示。

2. 被测组分的含量表示

(1) 固体试样

通常以被测组分在试样中的相对量表示, 可应用下述一般公式:

$$\frac{q}{Q} \times C$$

q 为被测组分质量, Q 为试样质量, C 为因数, C 取不同值时, 可引入大小合适的单位表示结果。 q 与 Q 以相同质量单位表示, 并取 C 为 100, 结果就是重量百分数^{*}; 取 C 为 10^6 , 结果就是重量百万分率(ppm); 取 C 为 10^9 和 10^{12} , 结果分别是 ppb 或 ppt^{**}。

* 严格来说应叫做质量百分数, 重量与质量是两个不同概念, 但习惯上没有严格地加以区别。

** ppm, ppb, ppt 分别是 parts per million, parts per billion 和 parts per trillion 的缩写。

1 ppm 为 10^6 份重的试样中含 1 份重被测组分。

1 ppb 为 10^9 份重的试样中含 1 份重被测组分。

1 ppt 为 10^{12} 份重的试样中含 1 份重被测组分。

(2) 液体试样

① 质量百分数 % (m/m), 表示 100 克试液中含有被测组分的克数。

② 体积百分数 % (v/V), 表示 100 毫升试液中被测组分所占的体积。

③ 质量体积百分数 % (m/V), 表示 100 毫升试液中被测组分的克数。

试液中的微量组分通常以 mg/l, $\mu\text{g/ml}$, ppm, ppb, ppt 等表示其含量。

例: 每升电镀废水中含镉 15 毫克, 可表示为 15mg/l 或 15 $\mu\text{g/ml}$, 因为这时溶液浓度很稀, 1 升废水的质量近似地为 1000g, 故也可表示为 15ppm。这时 $\mu\text{g/ml}$ 与 ppm 数值上一致, 但概念上是不同的。

3. 气体试样

常量组分通常以体积百分数表示 % (v/V)。微量、痕量组分通常以体积相对量 ppm, ppb 和 ppt 表示。这里 1ppm 即 10⁶ 份体积的气体试样中含有 1 份体积的被测组分。

第二节 滴定分析概述

一、滴定分析中的一些基本概念

标准溶液: 为已知准确浓度的溶液, 也常常被称作滴定剂。

滴定分析: 将标准溶液用滴定管加到待测溶液中, 直到认为所加的试剂与被测物质已达到化学计量点 (stoichiometric point)。由标准溶液的体积与浓度, 根据滴定反应的化学计量关系, 算出被测组分的含量, 这类方法称为滴定分析法。

滴定反应: 用于滴定分析的化学反应。

化学计量点 (s. p.): 滴定过程中滴入标准溶液的量化学计量地相当于被测物质的量 (即符合滴定反应中所示的化学计量关系时) 的一点, 称为化学计量点。过去也称为等当点 (即标准溶液和待测组分的克当量数或毫克当量数相等时的一点)。

滴定终点: 根据某种信号, 滴定反应被判断为达到化学计量点而停止滴定的一点叫滴定终点。化学计量点是客观存在的, 它在外观上往往没有什么变化, 但在化学计量点附近, 溶液中被测物质的浓度会突然减小, 因此与浓度有关的某些性质——如溶液颜色、pH 值、电位、电导等也随之而发生突变, 于是我们能借助仪器或指示剂显示出这种性质的突变, 发出能被人们感觉到的信号, 一旦人们接受到这种信号, 就判断为反应已完成 (已达化学计量点), 于是停止滴定。当利用指示剂的颜色突变作为信号时, 就叫做指示剂目测终点法。

终点误差: 化学计量点与终点的不一致引起的误差叫终点误差, 也叫滴定误差。是滴定分析法的误差来源之一。

二、对滴定反应的要求

按照所利用的化学反应类型, 滴定分析有酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法四种。但并不是所有这四种类型的化学反应都能用于滴定分析。滴定反应必须符合下列条件:

反应必须按一定的化学计量关系进行, 无副反应, 这是定量计算的基础。

反应必须进行完全, 即应有足够大的平衡常数, 以便在化学计量点附近有某些性质的突变, 利用它产生明显的终点信号。

反应必须是迅速的, 对于速度慢的反应应采取如加热或催化等措施。

能用比较简便的方法指示终点。譬如能找到合适的指示剂目测终点。

三、滴定方式

常用滴定方式有四类：

1. 直接滴定法

当滴定反应符合上述四个条件时，可采用直接滴定法。

2. 返滴定法

反应慢或无合适指示剂时，可采用返滴定法。如用 HCl 溶液滴定 CaO，可先加过量 HCl，让完全反应后，过量的 HCl 用 NaOH 标准溶液滴定。

3. 间接滴定法

被测物质不能直接与滴定剂反应，把它转变为另一种可以与滴定剂反应的物质。例将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ，沉淀经过滤、洗涤后，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+} 的含量。

4. 置换滴定法

某被测物质与滴定剂的反应或因平衡常数小，反应不完全；或因反应不呈化学计量关系；或因无合适指示剂，以至不能直接滴定时，使它与某一种物质反应，定量地置换出另一个物质，该物质能直接被滴定，这种方法称为置换滴定法。例如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能用来直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，因为在酸性溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应不按固定的反应方程式进行，一部分被氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ，一部分被氧化为 SO_4^{2-} 。如果把过量的 KI 溶液加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，产生与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 相当量的 I_2 。由于 I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应符合滴定反应条件，便可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。又如， NH_4^+ 的酸性太弱，与 NaOH 反应时平衡常数太小，所以不能用 NaOH 直接滴定。而 NH_4^+ 与甲醛反应能生成一定量的酸，便可用 NaOH 滴定这部分酸，



四、标准溶液与基准物质

滴定分析是通过标准溶液的浓度与用量来计算被测组分含量的。为提高滴定分析的准确度，必须正确地配制标准溶液，准确地标定标准溶液的浓度，并妥善地保存标准溶液。

标准溶液的配制有直接法与间接法。

1. 直接法

基准试剂准确称量后配成准确体积的溶液。准确浓度根据重量与体积计算而得。

基准物质必须符合以下条件：

(1) 纯度高，杂质含量在滴定分析所允许的误差限度以下，即含量在 99.9% 以上，一般要用基准试剂，或用优级纯试剂代替。

(2) 物质的组成（包括结晶水）与化学式完全符合。

(3) 性质稳定，不易吸潮或风化，不易氧化，不与空气中 CO_2 等作用，对热和光稳定。

配制标准溶液的物质大多不能同时满足上述条件，这时就要用间接法配制。

2. 间接法

约略地称取或量取一定量的物质，配成接近所需浓度的溶液，然后用基准物质或另一种物质的标准溶液来确定它们的准确浓度。这种确定浓度的操作称为标定或标化。例如欲配制 0.1mol/l NaOH 标准溶液 1 升，可在托盘天平上称大约 4.0g 的固体 NaOH，溶解在大约 1 升的蒸馏水中，然后用基准物质邻苯二甲酸氢钾进行标定，或用已知准确浓度的 HCl 溶

液标定。

常用标准溶液的配制与标定方法,以及基准物质的制备与使用条件,可查阅有关分析化学手册。

第三节 分析化学中的化学计算

化学计算法即利用化学式或化学方程式对元素和化合物的量进行有关的计算,这里仅提及与分析化学有关的内容。

一、溶液浓度的表示

1. 物质的量、物质的量浓度

物质的量、物质的量浓度是国际单位制中两个物理量的名称, n 与 C 分别是这两个物理量的符号。摩尔和摩尔每升是这两个物理量的单位(名称),单位的符号分别是 mol 和 mol/l (或 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)。中文符号则分别为摩尔和摩尔/升(或摩尔·升 $^{-1}$)。

国际单位制(简称SI)有7个基本单位。摩尔(mol)是1971年第14届国际计量大会定下的第七个基本单位。用来计量“物质的量”这一物理量,即物质的量的SI基本单位是摩尔,物质的量的量值以多少摩尔表示。

物质B的物质的量 n_B (简称物质B的量)与物质B的质量 m_B 是两个独立的量,各自具有SI基本单位。它们之间的联系为:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

m_B 是物质B的质量(g), M_B 是1摩尔物质B的质量(g),叫做摩尔质量(g/mol),不要与过去“摩尔浓度”的符号混淆,我国法定计量单位中,取消了“摩尔浓度”这个名称。

溶液中物质B的物质的量浓度简称物质B的浓度 C_B 或 $[B]$,是指单位体积内所含物质B的量。

$$C_B = \frac{n_B}{V} \quad \text{或} \quad [B] = \frac{n_B}{V}$$

式中 V 为溶液的体积。 C_B 或 $[B]$ 的SI导出单位应是摩尔每立方米(mol/m^3),但在化学中,溶液的体积一般用升(l)为单位表示更为方便,所以 C_B 或 $[B]$ 的单位一般采用摩尔每升(mol/l),此虽不是SI导出单位,但国际上使用,我国也列为法定计量单位。

C_B 表示物质B在溶液中各种存在形式的总浓度,也叫物质B的分析浓度,由溶液中物质B的原始量决定,不管溶解后发生离解,或形成配合物等各种变化。 $[B]$ 表示溶液中真正以化学式B形式存在的物质的浓度,称为B的平衡浓度。若有离解、配位反应等情况发生则分析浓度不等于平衡浓度。例如0.5l溶液中含有1mol的HCl则

$$C_{\text{HCl}} = \frac{1}{0.5} = 2(\text{mol/l})$$

因为HCl在溶液中完全离解,所以 $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 2(\text{mol/l})$ 。又例如溶解6.005g醋酸于水,配制成1.000l溶液,因为醋酸的摩尔质量是60.05g/mol,所以6.005g醋酸的量为0.1000mol,醋酸的分析浓度为:

$$C_{\text{HAC}} = \frac{0.1000\text{mol}}{1.000\text{l}} = 0.1000\text{mol/l}$$

而在水溶液中，醋酸部分离解

$\text{HAC} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$
以分子形式存在的醋酸仅 0.099mol，有 0.001mol 的醋酸离解为 H^+ 与 Ac^- ，所以

$$[\text{HAC}] = \frac{0.099}{1.000} = 0.099 (\text{mol/l})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = \frac{0.001}{1.000} = 0.001 (\text{mol/l})$$

2. 滴定度

滴定分析中，为实用上的方便，标准溶液的浓度还常常用滴定度来表示。滴定度是指 1 毫升标准溶液相当于被测物质的质量（克数或毫克数），用符号 T 表示，单位是克每毫升（g/ml）或毫克每毫升（mg/ml）。例如 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0.01064\text{g/ml}$ ，表示用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定铁时，每消耗 1ml 标准溶液相当于样品中含有 0.01064g 铁。在写 T 的下标时，将滴定剂写在前面，被测物质写在后面，中间斜线表示“相当于”的意思。

在工厂或科学研究的例行分析中，用滴定度表示标准溶液的浓度可简化计算，特别是若配合固定重量称量法，从滴定管的读数可方便地得知被测物的含量。

例1. 用 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.004000\text{g/ml}$ 的标准盐酸溶液测定样品中 NaOH 含量。样品称取 0.2102g，消耗盐酸溶液 10.20ml。问（1）样品中 $\text{NaOH}\%$ 为多少？（2）若希望消耗盐酸的毫升数即为 NaOH 的百分含量数，每次应称多少克样品？

$$\text{解：（1）NaOH \%} = \frac{0.004000 \times 10.20}{0.2102} \times 100 = 19.41$$

（2）设每次称样 G 克

$$\text{NaOH \%} = \frac{TV}{G} \times 100$$

按题意应使 $\text{NaOH}\%$ 与 V 数值上相等

$$\therefore \frac{T}{G} \times 100 = 1$$

$$G = T \times 100 = 0.004000 \times 100 = 0.4000 (\text{g})$$

只要每次分析时固定称取 0.4000g 样品，用该 HCl 溶液滴定， NaOH 百分含量随着滴定剂体积的读出就知道了。如某次产品按常规操作分析，消耗 20.20ml HCl 溶液，那么该产品含 NaOH 20.20%。即每消耗 1ml HCl 标准溶液，相当于样品中含 1% NaOH 。所以配合固定称量 0.4000g 试样，该 HCl 对 NaOH 的滴定度也可表示为

$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 1.000\%/\text{ml}$$

实际上这时计算 NaOH 含量可更方便地按下式：

$$\text{NaOH \%} = T \cdot V$$

本例中 $T = 1\%/\text{ml}$ ，故 $\text{NaOH}\%$ 与 V 数值上相等。

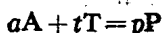
应注意，要用每毫升标准溶液相当于被测物质百分含量来表示滴定度，一定要配合固定重量称量。称取的试样量不同，滴定度也不同。若固定称量 0.2000g 试样，则该 HCl 对 NaOH 的滴定度是

$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 2.000\%/\text{ml}$$

二、滴定分析中的有关计算

滴定分析中,许多场合需要按化学计量关系解决计算问题。例:直接法配制标准溶液时,应称多少基准物质;间接法配制标准溶液时大约称多少溶质;标定时基准物质应称多少;标定后标准溶液的浓度如何计算;测样品时大约称多少;分析结果如何求算等等。这些都可以利用化学计量关系进行计算。

若滴定反应为



A 是被分析物质, T 是滴定剂, P 是所有滴定产物。基本关系式有以下四个。

1. 滴定反应中的化学计量关系

$$\frac{\text{物质 A 的量}}{\text{物质 T 的量}} = \frac{a}{t}$$

即
$$\frac{n_A}{n_T} = \frac{a}{t} \quad \text{或} \quad n_A = n_T \frac{a}{t} \quad (1-1)$$

2. 溶液中

$$\text{指定物质的量} = CV \text{ (mmol)} \quad (1-2)$$

V 为溶液的体积 (ml), C 为指定物质的量浓度 (mol/l)。

3. 纯物质 (基准物质) 中

$$\text{纯物质的量} = \frac{m}{M} \times 1000 \text{ (mmol)} \quad (1-3)$$

m 为物质的质量 (g), M 为物质的摩尔质量* (g/mol)。

4. 样品中

$$\text{样品中被测物质的量} = \frac{G \times x\%}{M \times 100} \times 1000 \text{ (mmol)} \quad (1-4)$$

G 为样品的质量 (g), M 为被测物质的摩尔质量, x 为被测物质在样品中的百分含量。

滴定分析中的各种计算可利用以上四个基本关系式进行。

在标定时, 滴定反应中的 A 是基准物, T 是被标定的标准溶液, 由 (1-1)、(1-2)、(1-3) 式

$$\frac{m_A}{M_A} \times 1000 = C_T V_T \frac{a}{t} \quad (1-5)$$

可利用 (1-5) 式计算标准溶液的浓度 C_T , 也可由此估计基准物质的大约称量数 m_A 。

在样品分析时, 滴定反应中的 A 是样品中被测组分, T 是标准溶液, 由 (1-1)、(1-2)、(1-4) 式

$$A\% = \frac{C_T V_T \frac{a}{t} M_A}{G \times 1000} \times 100 \quad (1-6)$$

例2. 欲配 0.02000 mol/l $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液 500.0 ml, 问应称取基准 $K_2Cr_2O_7$ 多少?

解:
$$\frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} \times 1000 = C_{K_2Cr_2O_7} V$$

$$\frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{294.2} \times 1000 = 0.02000 \times 500.0$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0.02000 \times 500.0 \times 294.2}{1000} = 2.942 \text{ (g)}$$

* 在算式中某物质的摩尔质量常常以该物质的化学式作为符号代替 M。例 $n_{NaOH} = \frac{m}{NaOH}$ 。