

全国高等医药院校试用教材

(供卫生专业用)

分析化学

上海第一医学院 主编

人民卫生出版社

全国高等医药院校试用教材

(供卫生学专业用)

分 析 化 学

主 编 单 位

上 海 第 一 医 学 院

编 写 单 位

武 汉 医 学 院 山 西 医 学 院

哈 尔 滨 医 科 大 学 上 海 第 一 医 学 院

四 川 医 学 院

人 民 卫 生 出 版 社

分 析 化 学
上海第一医学院 主编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里10号)

四川新华印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 25 $\frac{1}{2}$ 印张 4插页 597千字

1980年11月第1版第1次印刷

印数: 1—5,150

统一书号: 14048·3886 定价: 2.05元

本书所采用的计量单位, 符号如下

一、长度

1 米(m) = 100 厘米(cm)

1 厘米(cm) = 10^{-2} 米(m)

1 厘米(cm) = 10 毫米(mm)

1 微米(μm) = 10^{-6} 米(m)

1 毫米(mm) = 1000 微米(μ)

1 毫微米($\text{m}\mu$) = 10^{-9} 米(m)

1 微米(μ) = 1000 毫微米($\text{m}\mu$ 或nm)

1 埃($\text{\AA}$) = 10^{-10} 米(m)

二、在光学分析中常用的单位名称、符号、单位和数量的大小

名称	符号	单位	数量大小
埃(Angström)	$\text{\AA}$	波长	10^{-10} 米
微米(Micron)	μ	波长	10^{-6} 米
毫微米(Millimicron)	$\text{m}\mu$	波长	10^{-9} 米
毫微米(Nanometre)	nm		
兆兆周 或(Fresnel) 兆兆赫	f	频率	10^{12} c/s(周/秒)
波数(Thousand Wavenumbers)	kc/cm*	波数	10^3cm^{-1} (厘米 $^{-1}$)

* 符号 cm^{-1} 表示每厘米中的波或周数

波长的单位关系:

1 厘米(cm) = 10^{-2} 米(m) = 10 毫米(mm) = 10^4 微米(μ) = 10^7 毫微米($\text{m}\mu$) = 10^8 埃($\text{\AA}$)

三、容量

1 立方米(m^3) = 1000 升(l)

1 升(l) = 1000 毫升(ml)

1 毫升 = 1000 微升(μl)

四、重量

1 公斤(kg) = 1000 克(g)

1 克 = 1000 毫克(mg)

1 毫克(mg) = 1000 微克(μg) = 10^{-3} 克(g)

1 微克(μg) = 1000 纤克或毫微克(ng) = 10^{-6} 克(g)

1 纤克或毫微克(ng) = 1000 微微克或沙克(pg) = 10^{-9} 克(g)

1 沙克或微微克(pg) = 10^{-12} 克(g)

五、时间

1 小时(hr) = 60 分(min)

1 分(min) = 60 秒(sec或s)

FCAP 61

希腊字母读音表

大楷	小楷	英文注音	国际音标注音	中文注音
A	α	alpha	alfa	阿耳法
B	β	beta	bet'a	贝塔
Γ	γ	gamma	gamma	伽马
Δ	δ	delta	delt'a	德耳塔
E	ϵ	epsilon	ep'silon	艾普西隆
Z	ζ	zeta	zet'a	仄塔
H	η	eta	et'a	艾塔
Θ	θ	theta	θi'ta	忒塔
I	ι	iota	iot'a	约塔
K	κ	kappa	k'app'a	卡帕
Λ	λ	lambda	lambda	兰布达
M	μ	mu	miu	缪
N	ν	nu	niu	纽
Ξ	ξ	xi	ksi	克西
O	$\omicron$	omicron	omik'ron	奥密克戎
Π	π	pi	p'ai	派
P	ρ	rho	rou	洛
Σ	σ	sigma	sigma	西格马
T	τ	tau	ta'u	陶
Υ	υ	upsilon	jup'silon	宇普西隆
Φ	ϕ	phi	fai	斐
(φ 有时代表苯基)				
X	χ	chi	khai	开
Ψ	ψ	psi	p'sai	普西
Ω	ω	omega	omiga	奥墨伽

编写说明

本书是由卫生部组织武汉医学院、山西医学院、四川医学院、哈尔滨医科大学和上海第一医学院编写的教材，以供全国高等医学院校卫生系与有关专业使用。

在预防医学工作中，分析化学是起着眼睛的重要作用的。依靠它可以使我们知道环境污染的情况，同时可以帮助我们了解人体的健康情况并判断是否与环境污染有关。

分析化学的内容是非常广泛的。本教材在内容编排上主要是根据卫生系的特点与要求，着重于基础理论、基本概念和基本操作三个方面，故对“酸碱滴定法”、“氧化还原滴定法”、“重量分析法”、“络合滴定法”、“沉淀滴定法”、“液相色谱法”、“样品处理”等作了较详细的阐述。仪器分析虽是分析化学的重要分析方法，但考虑到目前有些仪器尚未能普及推广，故仅以“吸光光度法”、“气相色谱法”和“电化学分析法”作为主要内容；另外对“原子吸收分光光度法”及“荧光分析法”的基本原理、特点和用途也分别作了适当介绍。全书共13章，除第十一章外都附有一些习题，以供学生复习，巩固所学知识并启发学生思考问题。

一九七九年五月在上海召开了本教材的定稿会议，参加的有武汉医学院杨晟、王军、山西医学院杨丁铭、四川医学院鲁长豪、哈尔滨医科大学谷林夫、安徽医学院徐雁、湖南医学院江纪文、山东医学院梅行和上海第一医学院许春向、潘志擎、林义祥、陈明惠、陈楚良同志。全书通过大家讨论定稿。到会同志热情支持本书的编写工作并提供了许多宝贵意见。林义祥同志、江龙同志审阅了部分稿件。本书最后由陈楚良同志审阅和整理。

本书系初次编写，编者不仅缺乏经验而且水平有限，书中错误与缺点在所难免，希望读者批评指正。

目 录

第一章 定量分析概念	1	第二节 溶液酸度的计算	62
第一节 定量分析综述	1	一、关于强酸、强碱溶液	63
一、关于分析化学	1	二、关于弱酸、弱碱溶液	64
二、定量分析的任务和内容	2	三、关于多元弱酸溶液	65
三、滴定分析	2	四、关于多元酸的酸式盐溶液	66
四、重量分析	13	五、关于水解盐溶液	68
五、仪器分析	14	六、关于缓冲溶液	69
第二节 定量分析常用仪器、试剂和分 析操作	15	七、溶液中弱酸的各种存在形式随 pH 值而改变的情况	70
一、分析天平、砝码和称量	15	第三节 酸碱指示剂	73
二、容量分析器皿及其使用	21	一、酸碱指示剂的主要类型和变色原理	73
三、试剂	27	二、指示剂的变色范围	75
第三节 实验误差及分析结果的处理	29	三、影响指示剂变色敏锐性的因素	77
一、实验误差	30	第四节 滴定曲线和指示剂的选择	78
二、分析结果的处理	31	一、强酸与强碱的滴定	79
三、有效数字和计算规则	37	二、强碱滴定弱酸的滴定曲线	81
习题	39	三、多元弱酸的滴定	84
第二章 重量分析法	42	四、水解盐的滴定	85
第一节 重量分析法概述	42	第五节 酸碱标准溶液的配制和标定	87
第二节 挥发法	42	一、基准物质的精制	87
一、氯化钡中结晶水的含量测定	42	二、酸碱标准溶液的配制和标定	87
二、食品中水分的测定	43	第六节 酸碱滴定法的应用	88
三、食品中灰分的测定	44	一、直接滴定	88
四、大气中灰尘自然沉降量的测定	44	二、剩余滴定	88
五、水中溶解性固体的测定	45	三、置换滴定	88
第三节 萃取法	46	第七节 酸碱滴定法应用实例	89
一、工业废水中石油的含量测定	46	一、食醋中总酸度的测定	89
二、食品中脂肪的测定	46	二、枸橼酸的含量测定	89
第四节 沉淀法	47	三、食品附加剂硼酸的含量测定	89
一、样品的称取和溶解	47	四、铵盐中氨的含量测定	90
二、沉淀的制备	48	五、血浆中总氮含量的测定	90
三、沉淀的过滤和洗涤	54	六、空气中一氧化碳的含量测定	91
四、沉淀的干燥和灼烧	55	七、食物中苯甲酸钠的含量测定	91
五、分析结果的计算	56	八、NaOH、Na ₂ CO ₃ 和 NaHCO ₃ 混合物 的测定	91
六、沉淀法的应用实例	57	习题	93
习题	60	第四章 氧化还原平衡和氧化还原滴 定	95
第三章 酸碱滴定法	62		
第一节 酸碱滴定法概述	62		

第一节 电池电动势及一个半电池的电极电位即电极电位.....95	第六节 提高络合滴定选择性的方法.....151
一、右边正(+)号规则由两个半电池组成的电池.....96	一、其他离子干扰的情况.....152
二、电极电位定义.....97	二、溶液的酸度控制.....152
三、标准电极电位定义.....97	三、掩蔽和解蔽.....154
四、电极电位的正、负、大小与氢标比较.....97	第七节 络合滴定的方式.....158
第二节 电极电位与活度(或浓度)的关系.....99	一、直接滴定法.....158
一、纳恩斯特公式.....99	二、回滴定法.....158
二、式量电位.....102	三、置换滴定法.....158
第三节 氧化还原进行的程度——氧化还原平衡常数.....105	四、间接滴定法.....159
第四节 氧化还原滴定.....109	第八章 络合滴定的应用.....159
一、滴定曲线.....109	一、其它的应用方法.....159
二、关于氧化还原指示剂.....116	二、应用实例.....160
三、氧化还原滴定主要方法.....119	习题.....163
习题.....123	第六章 沉淀滴定法.....165
第五章 络合滴定法.....125	第一节 沉淀滴定法概述.....165
第一节 络合物的类型及特点.....125	第二节 滴定曲线.....165
一、简单配位络合物.....125	第三节 摩尔法.....167
二、螯合物和螯合剂.....128	一、摩尔法的原理.....167
三、三元络合物.....132	二、摩尔法测定的注意点.....167
第二节 氨羧络合滴定.....133	三、硝酸银标准溶液的配制和标定.....168
一、氨羧络合剂.....133	四、摩尔法的应用实例.....169
二、EDTA与金属离子的螯合物及其稳定性.....134	第四节 佛尔哈德法.....169
第三节 酸度及其他络合剂对金属络合物稳定性的影响.....136	一、佛尔哈德法的原理.....169
一、酸度对EDTA电离平衡的影响.....136	二、佛尔哈德法的注意点.....170
二、EDTA的酸效应及其对金属络合物稳定性的影响.....138	三、硫氰酸铵标准溶液的配制和标定.....170
三、滴定的最小pH值和酸效应曲线.....140	四、佛尔哈德法的应用实例.....170
四、其他络合剂对络合稳定常数的影响——络合效应.....141	第五节 法扬司法.....171
五、酸度对金属离子成络的影响——水解效应和混合络合效应.....143	一、法扬司法的原理.....171
第四节 络合滴定曲线.....144	二、法扬司法的注意点.....172
第五节 金属指示剂.....146	习题.....173
一、金属指示剂的变色原理.....147	第七章 比色法和分光光度法.....174
二、金属指示剂应具备的条件.....147	第一节 概论.....174
三、几种常用的金属指示剂.....148	第二节 光的吸收定律.....177
	一、液层的厚度和光吸收的关系.....177
	二、溶液的浓度和光吸收的关系.....179
	三、摩尔吸光系数和比吸光系数.....180
	四、吸收定律的适用范围.....181
	第三节 光吸收定律的应用.....182
	一、目视比色法.....182
	二、光电比色法.....183
	三、分光光度法.....184
	四、定性和定量.....191
	第四节 影响比色分析的因素.....195

一、显色反应的选择·····	195	五、定量·····	236
二、显色剂浓度的影响·····	197	第四节 影响荧光测定的一些因素·····	238
三、酸度的影响·····	198	一、温度的影响·····	238
四、时间的影响·····	200	二、溶剂的影响·····	238
五、温度的影响·····	200	三、溶液 pH 对荧光的影响·····	239
六、共存离子的影响及其消除·····	201	四、激发光的照射对于荧光强度的影响·····	239
七、空白溶液的选择·····	203	五、荧光的熄灭·····	239
八、光度误差·····	204	六、共存物质的影响·····	240
第五节 双波长分光光度法·····	205	七、散射光对荧光分析的干扰·····	240
第六节 应用·····	208	第五节 荧光分析法的应用·····	241
一、水中镉化物的测定·····	208	一、应用范围·····	241
二、水中亚硝酸盐氮的测定·····	209	二、应用实例·····	242
三、水中挥发性酚类的测定·····	210	习题·····	243
习题·····	212	第十章 电化学分析法·····	245
第八章 原子吸收分光光度法·····	214	第一节 电导法·····	245
第一节 基本原理·····	214	一、基本概念·····	245
第二节 仪器·····	215	二、测量溶液电导的实验方法·····	247
一、光源·····	216	三、电导滴定·····	249
二、原子化器·····	216	四、电导法应用于连续监测方面·····	251
三、分光系统和检测系统·····	221	第二节 电位法和离子选择性电极·····	252
第三节 定量分析方法·····	221	一、概述·····	252
一、标准曲线法·····	221	二、指示电极·····	253
二、直接比较法和紧密内插法·····	221	三、离子选择性电极·····	259
三、标准加入法·····	222	四、直接电位法和电位滴定·····	266
第四节 干扰及排除·····	223	第三节 库仑分析·····	270
一、光谱干扰·····	223	一、概述·····	270
二、物理干扰·····	223	二、恒定电流库仑分析法·····	272
三、电离干扰·····	223	第四节 极谱分析·····	277
四、化学干扰·····	224	一、极谱法基本原理·····	277
五、背景吸收·····	225	二、极谱实验方法·····	282
第五节 原子吸收光谱法的应用·····	226	三、极谱法在分析化学上的应用·····	283
习题·····	227	第五节 反向溶出伏安法·····	285
第九章 荧光分析法·····	229	一、基本原理和方法的特点·····	285
第一节 概述·····	229	二、溶出法实验的主要实例·····	285
第二节 基本原理·····	230	三、仪器装置和电极·····	286
一、荧光的发生·····	230	习题·····	288
二、荧光强度和溶液浓度的关系·····	232	第十一章 液相层析法·····	291
第三节 荧光强度的测定·····	233	第一节 概述·····	291
一、光电荧光计·····	233	第二节 柱层析法·····	292
二、荧光分光光度计·····	234	一、液-固吸附柱层析法·····	292
三、荧光计和荧光分光光度计的元件·····	235	二、液-液分配柱层析法·····	300
四、定性·····	236		

三、凝胶层析法简介·····	302	第六节 气相色谱的定性、定量方法·····	345
第三节 纸上层析法·····	302	一、定性分析·····	345
一、概述·····	302	二、定量分析·····	346
二、基本原理·····	302	第七节 气相色谱法的应用·····	348
三、操作方法·····	303	一、大气成分和大气污染物的分析·····	349
第四节 薄层层析法·····	306	二、水质污染分析·····	349
一、概述·····	306	三、食品分析·····	350
二、薄层板的种类及制备·····	307	四、农药残留量·····	351
三、薄层的活化·····	308	五、临床分析·····	352
四、操作方法·····	308	六、石油、化工方面有机物的分析·····	352
第五节 高压液相色谱法·····	313	习题·····	353
一、概述·····	313	第十三章 样品的处理·····	355
二、高压液相色谱仪·····	314	第一节 概述·····	355
三、高压液相色谱柱的固定相·····	316	第二节 干扰物质的分离和消除·····	355
四、高压液相色谱的流动相选择·····	317	一、样品的分解·····	355
五、高压液相色谱的应用·····	317	二、溶剂萃取·····	356
第十二章 气相色谱法·····	318	三、层析分离·····	370
第一节 概述·····	318	四、沉淀分离法·····	372
一、气相色谱法的分类·····	318	五、挥发与蒸馏分离·····	376
二、气相色谱仪的流程·····	318	第三节 样品的净化·····	377
三、气相色谱法的特点·····	319	一、液-液分配法·····	377
第二节 气相色谱理论·····	320	二、柱层析法·····	378
一、色谱流出曲线及有关术语·····	320	三、直接硫酸法·····	379
二、塔板理论·····	323	四、薄层层析法·····	380
三、速率理论·····	327	五、气相色谱法·····	380
四、分离度·····	330	习题·····	380
第三节 气相色谱固定相·····	332	主要参考资料·····	382
一、固定液·····	333	附录一 国际制(SI)基本单位·····	384
二、担体·····	334	附录二 弱酸和弱碱的电离常数·····	385
三、固定相的准备和装填·····	336	附录三 难溶电解质的溶度积	
第四节 气相色谱检测器·····	336	(25℃)·····	386
一、检测器性能指标·····	337	附录四 金属络合物的稳定常数·····	386
二、热导检测器·····	339	附录五 一些常用的酸、碱的浓度·····	387
三、氢焰离子化检测器·····	339	附录六 常用指示剂的配制·····	388
四、电子捕获检测器·····	341	附录七 国际原子量表·····	389
五、火焰光度检测器·····	342	附录八 常用分子量表·····	389
第五节 气相色谱分离操作条件的选择·····	343	中英名词对照及索引·····	391
一、柱温的选择·····	343	习题答案·····	397
二、载气的选择·····	344		
三、进样条件的选择·····	345		

第一章 定量分析概念

这一章讨论三个问题：(一) 定量分析综述：除提出定量分析的任务和内容外，并简述重量分析、滴定分析和仪器分析的基本内容，(二) 定量分析常用仪器、试剂：主要介绍分析天平，砝码，称量方法，容量测量的仪器及其它分析器皿以及使用方法等，(三) 分析误差和分析结果的处理：主要讨论准确度、精密度、系统误差、偶然误差等概念以及如何应用统计方法处理分析结果和有效数字概念的应用等。

第一节 定量分析综述

一、关于分析化学

分析化学是一门古老的，同时也是一门仍在发展的化学学科的分支；早期，分析化学曾在化学发展史上起一种革命的作用。例如，推翻了燃素说，建立了原子、分子理论，并且开辟了从定量方面将化学元素同各种化合物以及化学反应彼此间的关系联系起来的切实可行的途径，那时，分析化学对化学的进展曾经起了积极的推动作用。在十九世纪末到二十世纪最初这段时间里，由于其它有关学科如有机化学、物理化学、物理学进展较为缓慢，影响了其它学科的发展。人们曾有一个时候把分析化学工作看作只是日常的一类例行工作，似乎仅要求分析化学在工业上、商业上提供所需要的物品中一些化学组成确定的材料就够了。当然也有少数出色的分析化学工作者还能够用他们的工作保持分析化学固有的活跃气氛。

第二次世界大战以后，在化学的所有范围内以及在物理学，生物学等广泛兴起的新研究领域里，爆发性地提出了许多新课题，迫切要求很多有关联的分析化学中的知识来予以解答，其中有如：对超纯半导体材料中十亿分之几的痕量杂质的测定；对庞大的蛋白质分子中 20 余种氨基酸连结顺序的推断；对工业城市污染的大气层中某些有害物质分子的痕量监测；对食品中以十亿分之几 (PPb) 计算的农药残留物的测定；以及对一个单个细胞核内某些复杂有机分子的本性和含量的确定等等，就是一些较为突出的例子，近年来，分析化学的期刊中刊载的论文，几乎有 60% 不是来自分析化学研究机构本身，而是来源于农业实验研究机构，医学研究机构和医学院校、医院、海洋学研究机构、环境保护研究机构、物理研究机构以及其它有关联的各种不同实验室里的大量研究项目。这就说明，随着近代科学的迅猛发展、化学广泛地向着其它学科领域渗透，而作为化学科学的重要分支——分析化学，便远远超出原来认为的例行工作的范围，而是强烈地被吸引着向新兴的前沿学科渗透，因而便处于许多学科领域活跃的前线。这就是目前分析化学在科学发展中所处的情况。

然而，不管农业实验也好，医学研究也好，环境保护也好，以至生物化学、物理化学、有机化学也好，这些学科里的研究人员，如果说发展了新的化学分析方法，终究是为他们本身的目的服务的。他们的最终目标，并不在于研究分析方法的本身。至于着眼于分析化学的方法和技术，则是分析化学工作者的旨趣所在。但是，新的分析化学方法

和技术,又总是来源于新的理论指导下的客观实践。因此,把最新的,最完善的理论,引用到解决实际的化学问题中来,转过来为其它学科的发展提供有效的方法,并在这种循环联系的过程中,不断充实分析化学的内容,就成为分析化学的总任务。至于本门分析方法课程,不过是占分析化学总任务中的一个极小范围,即应用分析化学上某一部分的有关成果,来提供对环境监测、食品检查、劳动保护的研究措施等一些最基本的化学分析方法的知識。

二、定量分析的任务和内容

定量分析的任务是对所研究的样品中存在的某一或某些指定成分进行含量测定。当然,要确定所研究样品中存在的某一或某些指定成分,必须对样品的组成先进行鉴定,即通过定性分析来检出样品中有关成分。但是,要通过定性分析,确知样品中所含成分,必须先将样品加以处理,变成可以分析的体系。例如,如果是固体样品,就要把它溶解成为溶液。在处理样品以前,还必须确定选择的样品是否确切地具有代表性,这就要根据统计学原则来取样,在检出样品中所含成分以后,又必须把所要测定的某一或某些成分分离出来,或采用适当方法进行掩蔽。因此,定量分析的全过程至少包括①取样,②样品处理(包括鉴定、分离),③对指定成分进行测定,④分析结果计算和处理。对于初学者来说,一般不要求对定量分析的全部过程都进行操作,只要求能对指定成分进行测定的方法和分析结果处理计算等得到基本训练。

关于定量分析化学中测定这个主要步骤的实验方法,大致可分为:(1)滴定分析(或容量分析),(2)重量分析和(3)仪器分析这三类。重量分析是定量分析的基本内容,但根据卫生专业的要求不作为重点内容,这将在第二章里简要地具体介绍。滴定分析和仪器分析是本门课程的主要内容、这些均分别在下面有详有略地加以综述。

对定量分析从另一角度来进行分类,乃是按取样量多少而定的。这种分类方法大致分为:(1)常量分析(macro-analysis)即取样在大于0.1g以上(2)半微量分析(semi-micro analysis)即取样在10~100mg之间,(3)微量分析(micro-analysis)取样在1~10mg之间,(4)超微量分析(ultra-micro analysis)取样在 μg ($1\mu\text{g}=10^{-6}\text{g}$)的数量级范围。此外,还有一种分类方法,就是按样品中待测成分的相对含量来划分。当待测成分含量大于样品重量的1%的,称为主要成分;如果是在样品重量的0.01%~1%之间的成分;就称为次要成分;如果待测成分含量小于样品的0.01%时,则称为痕量成分,这种分类方法,现在已不能适应分析化学发展的要求。例如,前已述及,大气层中某些有害物质的含量测定是以十亿分之几来计算的,又如农药残留物中多氯联苯基的测定是在 ng (10^{-9}g)数量级的水平,这就是说,现在定量分析已经朝着纤克(毫微克)乃至沙克(微微克)的数量级发展了。

介绍这一段的目的,是让学员对定量分析概况有一个初步认识,作为最初学者来说,当然必须从基本训练入手,如果对常量分析操作还未能掌握,就突然想跳跃到微量、痕量、甚至PPb级的分析,那是不可能的。

三、滴定分析

(一)基本概念

滴定分析（或容量分析^①）是指用滴定方法来测定样品溶液中某待测物质的含量的一种分析方法。所谓“滴定”是将已知浓度的标准溶液（滴定剂）从滴定管中滴入含待测物质的溶液，直到滴定剂与溶液中待测物质完全反应，理论上说就是加入的滴定剂，其中所含物质与溶液中待测物质的当量数（equivalents）恰好相等。这时，我们可以从消耗掉的滴定剂的量（体积和重量，大多数情况是通过消耗掉的准确测量的体积），根据当量定律（law of equivalent weight），算出溶液中待测物质的含量。滴入滴定剂所含物质与待测溶液中物质当量数相等时的这一点称为等当点（equivalence point）实际上，我们能够观察到的是通过加入一种指示剂颜色突然反映出变化时的滴定终点〔这个终点（end point）有时也可通过其他变化反映出来〕。滴定终点与理论上的等当点一般不一定完全吻合，其间很微小的差别称为滴定误差。如果这个误差是在实际上可以允许的，即实际上在不可避免的范围，例如0.1%，则这个滴定方法就是可靠的。

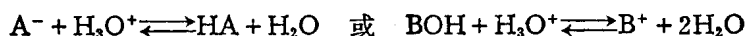
（二）必须满足的条件，在应用滴定分析方法时，有几点必须注意

1. 滴定剂中的物质与溶液中待测物质之间的反应，必须定量地完成，即反应必须按一定的方程式定量地进行。
2. 不得有其它共存物质干扰主要反应，如有干扰，必须用适当方法消除。
3. 滴定剂即标准溶液的浓度必须准确已知。
4. 滴定反应必须在滴定过程中迅速完成。
5. 消耗掉的滴定剂的量必须能准确地测量出来。
6. 必须具有可靠的简便的确定等当点的方法。所有这些就是滴定分析方法必须满足的条件。

（三）滴定分析方法和滴定方式

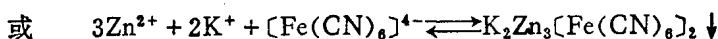
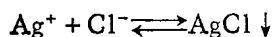
1. 能够满足上述滴定分析条件的反应和方法可以分为：

（1）酸碱滴定法（method of acid-base titration）这是根据物质的酸碱性，能够与标准酸溶液或标准碱溶液进行定量反应的滴定方法。根据酸碱质子学说（acid-base proton theory）释出质子的物质为酸、接受质子的物质为碱。因此，在水溶液中，凡是按下列方式进行定量反应的，都可以纳入酸碱滴定法中。



上式中 OH^- 代表标准碱（例如 NaOH ）溶液产生的强烈的质子接受体， H_3O^+ 代表标准酸（例如 HCl ）溶液产生的强烈的质子给予体，如果包括非水溶液滴定，则酸碱滴定范围，就更为广泛一些。

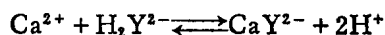
（2）沉淀滴定法（method of precipitation titration）这是根据物质在水溶液中离解的离子能够与标准溶液沉淀剂发生定量的沉淀反应的滴定方法。如



^① 严格说，用滴定分析概念比用容量分析概念更切合实际情况，因为有些精确的所谓容量分析，往往用一种称重的滴定管准确称量滴定剂的重量而得到滴定结果。

其中最常用的沉淀剂是硝酸银，用硝酸银为标准溶液进行沉淀滴定的方法称为银量法 (argentometric method)。

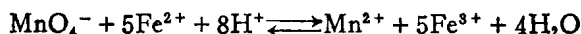
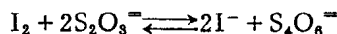
(3) 络合滴定法 (method of complex formation titration) 这是根据物质在水溶液中离解离子 (主要是金属离子) 能够与标准溶液络合剂发生定量的络合反应的滴定方法。其中最主要的络合剂 (Complexon) 是氨羧络合剂如 EDTA。



H_2Y^{2-} 代表 EDTA 的二钠盐阴离子，见第五章叙述。

以上三种方法属于离子的结合或置换反应的方法。此外，还有一种基于电子转移反应的方法，即氧化还原滴定法。

(4) 氧化还原滴定法 (method of oxidation reduction titration) 这是根据物质在溶液中能够通过失去电子与氧化剂标准溶液，发生定量反应，或能够通过获得电子与还原剂标准溶液发生定量反应的滴定方法。例如：



在近代发展起来的滴定分析方法中，经常与利用特殊仪器装置来确定滴定终点。常用方法有：电位法、电导法、库仑法、安培法、光度法、热量法等等。其中一些在本课程中占有较重要位置的，将在有关章节中叙述。

2. 滴定分析的方法有直接滴定方式、间接滴定方式、返滴定方式和置换滴定方法。

直接滴定：(direct titration) 用标准溶液直接滴定被测物质的溶液，这类滴定方式称为直接滴定法。

间接滴定：(indirection titration) 不能与滴定剂直接反应的离子，可通过另外的反应进行间接滴定。

回滴定：(back titration) 当反应缓慢或反应物是固体，加入滴定剂时，反应不能迅速地完成时，可以先加过量的滴定剂，待反应完成以后，再用另一标准溶液滴定多余的滴定剂，这就叫做回滴定。

置换滴定：(displaced titration) 对于不按确定的反应式进行，或空气影响不能直接滴定的物质，可通过与该物质反应所生成的另外物质，用标准溶液进行滴定。这种滴定方式称为置换滴定法。

(四) 化学计量 (stoichiometry) 关系

化学计量关系是指元素和化合物在化学或和化学反应式中表示的重量关系。这种关系在无机化学中已介绍过，为了强调这种计量关系的重要性，在这里有必要进一步地以系统说明

1. 重量百分率 重量百分率 (percent by weight) 是指每 100 g 重量的固体样品或溶液所含指定成分的克数，数学表示式为：

$$P = \frac{W_c}{W_s} \times 100$$

W_c 为指定成分在 W, g 样品 (或溶液) 中的 g 数, P 即为指定成分在样品或溶液中的重量百分率。如果溶液中仅有一种溶质, 而 W_o 是其中溶剂的 g 数, 则 $W_s = W_o + W_c$, 上式可写成:

$$P = \frac{W_c}{W_o + W_c} \times 100$$

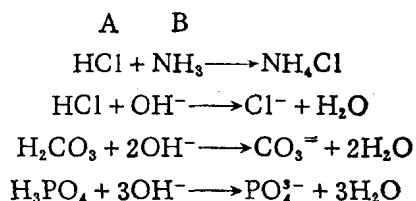
2. 摩尔数和当量数 已经知道, 原子量和分子量所表示的数值是相对的量, 它们取决于采用什么原子做为比较的标准而定。1961 年以后, 国际上采用了 ^{12}C 原子为标准, 以 ^{12}C 的 $1/12$ 为一个单位, 即碳单位。于是原子或分子量均用碳单位, 它是表示 1 个原子或一个分子的相对重量。但在实验室里, 一般均用 g (现国际 SI 制用 kg) 作重量单位, 因而引入了克原子量和克分子量的概念。例如, 氧的克原子量是 $16.0000g$, 它的克分子量是 $32.0000g$ 。

任何元素的克原子量, 例如 Na 的克原子量 $22.99g$, 均各包含有 6.023×10^{23} 个原子。任何物质的克分子量, 例如 CO_2 $44.0g$, 也均各包含有 6.023×10^{23} 个分子, 这个 6.023×10^{23} 数目叫作阿弗加德罗数 (Avogadro's number)。我们把阿弗加德罗数, 即 6.023×10^{23} 个原子称为 1 摩尔原子, 6.023×10^{23} 个分子称为 1 摩尔分子。以此类推, 包含着阿弗加德罗数的离子, 电子或其它任何结构粒子的均各称为 1 摩尔离子, 1 摩尔电子, 1 摩尔粒子等。可以看出, 摩尔是一种数目的单位, 摩尔数相同的粒子数目必然相等。

因此, 一种物质的重量 (g), 1 摩尔的重量 ($g/mole$) 和这个物质的粒子数目三者之间的关系, 可以归结为下列关系式:

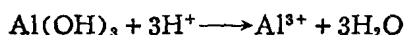
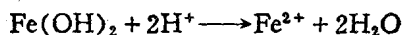
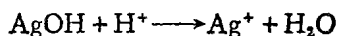
$$\frac{\text{物质的重量 (g)}}{1 \text{ 摩尔物质的重量 (g/mole)}} = n \quad (\text{摩尔数 Moles})$$

现在再来讨论当量和当量数。大家知道, 化学反应总是在整数的原子, 分子、离子或电子之间发生的。只有在不常见的情况下, 1 摩尔的 A 物质才刚好与 1 摩尔 b 物质反应。其他情况并不都是如此。例如, 下列酸碱反应:



在上述例子里, 1 摩尔的酸 A , 有的同 1 摩尔的碱 B 、有的同 2 摩尔的碱 B 、有的同摩尔的碱 B 起反应。在这里, 我们可以这样来说: 1 摩尔的 HCl 相当于 1 摩尔的 NH_3 或 1 摩尔的 OH^- , 而 1 摩尔的 H_2CO_3 相当于 2 摩尔的 OH^- , 1 摩尔的 H_3PO_4 相当于 3 摩尔的 OH^- 。于是我们就不知不觉地引入了这个“相当”量 (即当量) 的概念。如果我们把 1 摩尔 OH^- 离子作为 1 个当量, 则很显然, 1 摩尔的 HCl , 二分之一摩尔的 H_2CO_3 , 三分之一摩尔的 H_3PO_4 , 应该分别地是它们相应的当量了。就是说, 1 摩尔 H_3PO_4 是 3 个当量 H_3PO_4 , 1 摩尔 H_2CO_3 是 2 个当量 H_2CO_3 , 而 HCl 的摩尔数和当量数则相同。

按照同样的推理, 一种碱的当量可以确定为和 1 摩尔 H^+ 离子相反应的量。如:

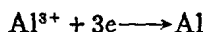
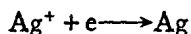


1 摩尔 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相当于 3 摩尔 H^+ 离子, 它的当量是 $\frac{1}{3}$ 摩尔 $\text{Al}(\text{OH})_3$;

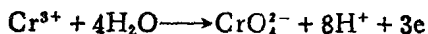
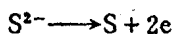
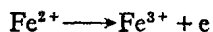
1 摩尔 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相当于 2 摩尔 H^+ 离子, 它的当量是 $\frac{1}{2}$ 摩尔 $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

AgOH 的当量数和摩尔数则相同。

当量和当量数也适用于氧化还原反应。例如, 下列半反应,



指出 1 摩尔 Ag^+ 与 1 摩尔电子反应生成 1 摩尔 Ag ; 1 摩尔 Cu^{2+} 与 2 摩尔电子反应生成 1 摩尔 Cu ; 1 摩尔 Al^{3+} 与 3 摩尔电子反应生成 1 摩尔 Al 。我们把和 1 摩尔电子反应的氧化剂称为它的当量。因此, Al^{3+} 的一个当量是 Al^{3+} 的 $\frac{1}{3}$ 摩尔; Cu^{2+} 的一个当量是 Cu^{2+} 的 $\frac{1}{2}$ 摩尔; Ag^+ 的一个当量就是它的 1 摩尔。对于释放电子的还原剂来说, 它们的当量依同理以释放 1 摩尔电子的量作为当量。如:

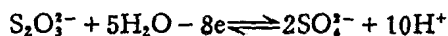


分别地指出 Fe^{2+} 的 1 个当量等于它的 1 摩尔; S^{2-} 的 1 个当量等于它的 $\frac{1}{2}$ 摩尔; Cr^{3+} 的 1 个当量等于它的 $\frac{1}{3}$ 摩尔。

应用当量概念时, 必须注意, 当量与摩尔不同, 后者可以从表示物质的化学式看出来, 当量则必须根据不同的具体反应来确定。例如, H_2CO_3 与 OH^- 反应, 如果生成 HCO_3^-



则 H_2CO_3 的一个当量是 1 摩尔 H_2CO_3 , 又如用 Br_2 去氧化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被氧化成 Na_2SO_4 , Br_2 被还原成 NaBr

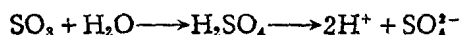


每个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子失去 8 个电子, 所以它的当量等于其分子量的 $\frac{1}{8}$; 每个 Br_2 分子得到 2 个电子, 所以它的当量等于其分子量的 $\frac{1}{2}$ 。

在沉淀反应和络合反应里, 我们将不采用当量, 因为采用当量往往引起混乱, 所以我们在这类反应里只用摩尔表示反应的计量关系。

例 1: SO_3 在水溶液中用作酸时, 其当量是什么?

SO_3 不能直接给出质子, 但它与水作用, 却间接给出质子, 反应如下:



因此, 1 摩尔分子的 SO_3 给出 2 摩尔 H^+ 。即

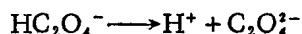
$$E \cdot W = \frac{M \cdot W}{2} = \frac{80.07}{2}$$

$$E \cdot W = 40.04 \text{g/eq}$$

(注: $E \cdot W$ 代表当量 (equivalent weight) 的缩写, $M \cdot W$, 代表分子量 (molecular weight) 的缩写, g 代表克, eq 代表当量数)

例 2: 计算 KHC_2O_4 作为一种酸和作为一种还原剂的当量,

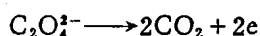
a. 作为一种酸, 其反应为



因此, KHC_2O_4 作为一种酸的当量是:

$$E \cdot W = \frac{M \cdot W}{1} = 128.13 \text{g/eq}$$

b. 作为一种还原剂, 其反应为



因此, KHC_2O_4 作为还原剂的当量是:

$$E \cdot W = \frac{M \cdot W}{2} = 64.07 \text{g/eq}$$

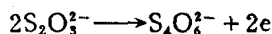
3. 摩尔浓度、当量浓度和式量浓度, 这些表示方法都是基于溶液的体积而定的, 因为在一般的滴定分析中, 绝大多数都是测量溶液的体积。这三种表示方法定义如下:

摩尔浓度 (molarity) = 每升 (1) 溶液中溶质的摩尔数, 用 M 表示。

当量浓度 (normality) = 每升 (1) 溶液中溶质的当量数用 N 表示。

式量浓度 (formality) = 每升 (1) 溶液中溶质的式量数用 F 表示。

在这里, 加进了式量浓度这个表示法, 这是因为近年来, 这种表示法已广泛地应用于分析化学的缘故, 按照不同类型的溶质, 往往用式量浓度可以避免混乱。例如, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为酸, 它的当量等于式量 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\frac{1}{2}$, 即 218.166g 的 $\frac{1}{2}$ 。如果要配 0.1N $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (1), 可以很方便地计算: 应称取 $0.1 \times \frac{1}{2} \times 218.166 = 7.2722 \text{g}$ 的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。如果作为还原剂, 则它的当量等于式量 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\frac{1}{4}$ 。这时配 0.1N 溶液就应称取 $0.1 \times \frac{1}{4} \times 218.166 = 5.454 \text{g}$ 的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。有许多有结晶水的物质, 用式量浓度不会弄错, 如 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 式量为 $392.135 \text{g/F} \cdot \text{W}$, ($F \cdot \text{W}$ 为式量 formula weight 的缩写), 包括 6 摩尔结晶水。1 式量 392.135g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中离解 1 摩尔 Fe^{2+} 离子。如果用作还原剂时, 显然是 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 因此, 这个还原剂的当量就应等于它的摩尔。再如, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 式量为 $248.138 \text{g/F} \cdot \text{W}$, 如果在碘量法中, 要配制 0.1N 硫代硫酸钠溶液 500ml 时, 则因为产生下列反应:



称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的重量应该是 $248.138 \times 0.1 \times \frac{500}{1000} = 12.4069 \text{g}$