

电力系统水处理和水分析人员
资格考核用书

电力系统水分析 培训教材

(第二版)

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会
西安热工研究院有限公司

编著

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
- ★ 案例分析深入、透彻
- ★ 内容紧贴工作实际，突出岗位技能



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

电力系统水处理和水分析人员
资格考核用书

电力系统水分析

培训教材

(第二版)

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会 编著
西安热工研究院有限公司



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书是根据火力发电厂水质分析人员需持证上岗,开展培训、考核、取证和发证工作而编写的。本书自2009年出版以来,共印刷5000册,且全部售完。由于近几年知识更新、科技进步、标准制修订等原因,迫切需要更新其内容。因此,在火力发电厂水处理和水分析资格考核委员会的统一安排下,对本书进行了全面的修编与更新。为方便电厂化学专业人员培训、考核的需要,还同步出版了《电力系统水处理培训教材 第二版》《电力系统水处理事故案例分析》《电力系统水分析事故案例分析》。

本书从化学分析的原理出发,系统地阐述了滴定分析法、分光光度法、电位分析法、电导率测量、离子色谱分析;以火电厂和核电站的水、汽监测项目为例,力求理论联系实际。

本书可作为火力发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,西安热工研究院有限公司编著. —2版. —北京:中国电力出版社,2016.9

电力系统水处理和水分析人员资格考核用书

ISBN 978-7-5123-9534-3

I. ①电… II. ①火… ②西… III. ①火电厂-电力系统-水质分析-资格考试-教材 IV. ①TM621.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第161016号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2009年6月第一版

2016年9月第二版 2016年9月北京第四次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 20.5印张 498千字

印数5001—7000册 定价80.00元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
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



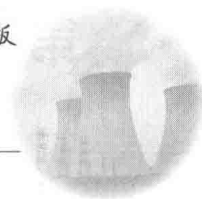
编写人员名单

主 编 孙本达

参 编 田 利 曹杰玉 江俭军 常旭红

曹松彦 叶春松 龚秋霖 厉敏宪

李建华



近几年来，有大量的新标准颁布实施，大量的新技术、新方法在电厂中应用。因此需要对原教材进行整理与修编，以适应电厂检测工作的需要。本次修编的主要内容如下：

(1) 对引用的标准内容进行了更新。主要包括 GB/T 15481《检测和校准实验室能力的通用要求》规范实验室的检测和建立测量结果的溯源性、GB/T 6379.1《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义简要介绍一些名词术语和定义；有关水汽试验方法》。

(2) 规范、统一了电位、电导率和络合稳定常数的表示符号；明确了标准偏差真值 σ 和标准偏差的估计值 s 的定义及表示方法。

(3) 补充和完善了分光光度法中有关光学知识和相关数据，改正了有关公式。

本书自出版以来一直作为火力发电厂水质分析人员需持证上岗的培训教材，对提高电厂水分析人员基础理论和操作技能起到了很大的作用。本次修编是在火力发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。全书由孙本达、田利通读整理。由于编者水平有限、时间仓促，错误和不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2016年6月

第一版前言

电力系统水分析培训教材 第二版



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，用于火力发电厂水、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。本书是为火力发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，可作为火力发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。

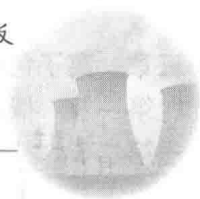
本书的编写是在火力发电厂水处理和水分析人员资格考核委员会的统一安排下进行的，并在考核委员领导杜红纲、汪德良和孟玉婵等安排下完成编审校等工作。第一章由田利编写，第二章由龚秋霖、厉敏宪、李建华编写，第三章由叶春松编写，第四章由曹杰玉编写，第五章由常旭红、曹松彦编写，第六章、第七章、第九章由江俭军编写，第八章由田利编写，全书由孙本达通读并整理。由于作者水平和时间有限，难免有错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2009年4月

目录

电力系统水分析培训教材 第二版



前言

第一版前言

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	51
第一节 概述	51
第二节 朗伯-比尔定律及其影响因素	52
第三节 显色反应及其影响因素	53
第四节 显色剂	57
第五节 测量误差和测量条件的选择	57
第六节 示差分光光度法	64
第七节 分光光度计	65
第八节 原子吸收分光光度法的原理及应用	67
第九节 二阶微分火焰光谱法	83
第三章 电位分析法	85
第一节 概述	85
第二节 金属基电极	85
第三节 离子选择性电极	87
第四节 直接电位法	96
第五节 电位滴定方法	103
第六节 电位测量仪	104
第四章 电导率测量	113
第一节 电导率测量原理	113
第二节 氢电导率测量的意义	115
第三节 影响氢电导率测量准确度的因素及解决方法	116
第四节 电导率表的检验	119
第五节 电导率的测量	122

第五章 离子色谱分析	125
第一节 概述	125
第二节 柱色谱理论	127
第三节 离子交换色谱	130
第四节 离子色谱常用检测器	132
第五节 离子色谱仪	135
第六节 离子色谱分析方法的开发步骤	137
第七节 离子色谱在电厂水汽测试中的应用	142
第八节 仪器的日常维护及常见故障排除	144
第九节 离子色谱实验	147
第六章 误差基本知识及数据处理	151
第一节 概述	151
第二节 误差的类型及产生原因	152
第三节 测量结果的准确度	154
第四节 提高分析结果的准确度	157
第五节 测量不确定度	160
第六节 有效数字和运算规则	167
第七节 水质分析结果的校核	169
第八节 法定计量单位在电厂化学中的应用	171
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	180
第一节 实验室工作要求及安全知识	180
第二节 玻璃器皿的洗涤与干燥	182
第三节 化学试剂及实验室用水	184
第八章 分析天平	186
第一节 天平的分类及构造	186
第二节 天平的使用及注意事项	188
第三节 天平的称量方法	190
第四节 分析天平的称量误差	191
第九章 化学分析基本操作	193
第一节 量器	193
第二节 滴定管	194
第三节 容量瓶	197
第四节 重量分析基本操作	198
复习题及参考答案	205
资格考核发证模拟试卷(一)	261
资格考核发证模拟试卷(二)	265

附录 A 微量硬度快速测定方法 (GB/T 25836—2010) 270

附录 B 发电厂水汽中痕量阳离子的测定离子色谱法 (DL/T 301—2011) 273

附录 C 发电厂低电导率水 pH 在线测量方法 (DL/T 1201—2013) 280

附录 D 火力发电厂水汽中铜离子、铁离子的测定溶出伏安极谱法
(DL/T 1202—2013) 293

附录 E 火力发电厂水汽中氯离子含量测定方法硫氰酸汞分光光度法
(DL/T 1203—2013) 297

附录 F 发电厂纯水电导率在线测量方法 (DL/T 1207—2013) 300

附录 G 火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定 (DL/T 1358—2014) 312

参考文献..... 317

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，可用于测定很多物质，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，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%以上）。
- (3) 反应能够迅速完成。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反应不能立即完成时，不能用直接滴定法进行滴定。此时可先准确地加入过量滴定剂，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,用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+} 。

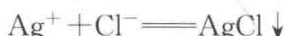
三、滴定分析法的分类

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) 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 (℃)	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。

物质的浓度 c_B 的 SI 单位为 mol/m^3 , 在分析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与主符号齐线的圆括号内, 如 $c(\text{NaOH})$ 、 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等。

物质的浓度 c_B 可代替以前化学中常用的当量浓度、克分子浓度和式量浓度等。物质 B 的浓度除可用符号 c_B 表示外, 在化学中还可用符号 $[B]$ 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 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.2500\text{mol}/\text{L}$ 的标准溶液 1000.0mL, 需要称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克?

解 因为 $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.18/6 = 49.03\text{g}/\text{mol}$

所以需称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量为

$$\begin{aligned} m &= c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \\ &= 0.2500 \times 1000 \times 49.03 = 12\,257.5(\text{mg}) \\ &= 12.2575(\text{g}) \end{aligned}$$

【例 1-2】 每升含有 NaOH 40g 的溶液物质的浓度是多少?

解

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

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

(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 $T_{A/B}$ (A 表示滴定剂, B 表示待测物质) 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计算滴定分析结果的关键。

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 A 反应完全时, 消耗的两反应物的物质的量是相等的, 即

$$n_A = n_B$$

$$c_A V_A = c_B V_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-3)$$

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



尽管 H_2SO_4 分子中有两个质子, 但如果选用 NaOH 作为基本单元, 则一个 NaOH 分子每接受一个质子, H_2SO_4 只需转移一个质子给 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, 因此其基本单元可分别取 $1/5\text{KMnO}_4$ 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

$$w(\%) = \frac{c_B M_B}{1000\rho} \times 100 = \frac{c_B M_B}{10\rho}$$

$$c_B = \frac{10\rho w}{M_B} \quad (1-4)$$

【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

$$c(\text{HCl}) = \frac{1000 \times 1.163 \times 32\%}{36.45} = 10.00(\text{mol/L})$$

即盐酸溶液的物质的量浓度为 10.00mol/L。

(2) 滴定度与物质的量浓度之间的换算。

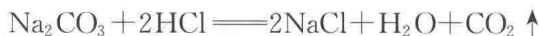
滴定度是指 1mL 标准溶液 (B) 相当于被测物质 (A) 的质量 (g 或 mg), 以 T 表示。滴定剂的物质的量浓度 c_B 与滴定度 T (mg/mL) 可按式 (1-5) 进行换算, 即

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

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



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

$$T = c_B M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1015 \times 53 = 5.38(\text{g/L}) = 5.38(\text{mg/mL})$$

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 代表滴定剂 A 和待测物 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。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 $c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}$ 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 1.0045mg/mL,求水样中的氯离子含量。

$$\text{解} \quad X(\text{Cl}^-) = \frac{(25.20 - 0.20)T}{V \times 10^{-3}} = \frac{25 \times 1.0045}{50} \times 1000 = 502.2 (\text{mg/L})$$

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)

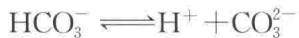


以上反应称为酸碱半反应,HA(酸)失去质子后转化为它的共轭碱 A^- , A^- (碱)得到质子后转化为它的共轭酸 HA。下面列举了此共轭酸碱对的酸碱半反应





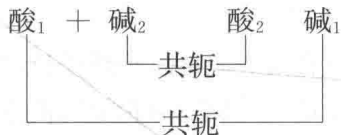
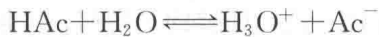
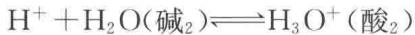
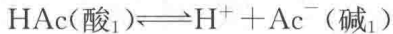
由上述例子可见质子理论的酸碱概念比电离理论的酸碱概念具有更广泛的含义，即酸碱可以是电中性的物质，也可以是阴离子或阳离子。另一方面，质子理论的酸碱概念还具有相对性。例如以下两个酸碱半反应



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

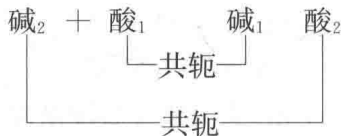
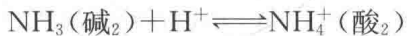


这里水既作为溶剂，同时又起碱的作用。质子(H^+)在溶液中不能单独存在，而是以水合质子(H_3O^+)状态存在，通常简化写成 H^+ ，于是 HAc 在水中的电离平衡可简化为



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至碱，而是通过溶剂 H_2O 进行传递的。例如 HCl 与 NH_3 的反应为

