

大学化学实验教学示范中心系列教材

◎ 总主编 李天安

理化测试(I)

主编 袁 若 彭 秧 彭敬东 陈中兰 杜新贞



科学出版社

0642

23

V1

013069518

大学化学实验教学示范中心系列教材

总主编 李天安

理化测试(I)

主编 袁 若 彭 秧 彭敬东

陈中兰 杜新贞



科学出版社

北 京



北航

C1678432

0642

23

V1

013080213

内 容 简 介

本书是依据《高等学校化学类专业指导性专业规范》并基于一级学科平台、以“方法”为中心的实验教学思路编写的,是“大学化学实验教学示范中心系列教材”的第三册。全书共7章,涉及传统分析化学的常规定量分析和仪器分析两方面,教学基本要求是让学生树立“量”的观念。第1章讨论了常规化学定量分析技术及其应用;第2章讨论光谱分析技术,包括原子光谱和分子光谱;第3章讨论电化学技术;第4章讨论色谱分析技术;第5章讨论复杂体系分析的基本思路。全书编排基础实验项目36个,第6章提供综合实验项目6个和设计实验项目5个。实验项目既注重大学化学实验的基础性,又力求涉及多个知识点,避免就项目论“项目”,有利于学生举一反三。写作方式注意与中学化学实验的衔接,利于自学,便于发挥学生的主体性,培养创新能力。

本书可作为高等师范、高等理工和综合性院校化学化工专业本科生实验教材,也可供相关专业教学、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

理化测试. 第1册/袁若等主编. —北京:科学出版社,2013.9

大学化学实验教学示范中心系列教材

ISBN 978-7-03-038542-0

I.①理… II.①袁… III.①物理化学分析—高等学校—教材 IV.①O642.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第211341号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:肖 兴 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013年9月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:307 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

大学化学实验教学示范中心系列教材 编写委员会

总主编 李天安

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

鲍正荣 柴雅琴 刘全忠 马学兵

彭敬东 彭 秧 王吉德 杨 武

杨志旺 袁 若

丛 书 序

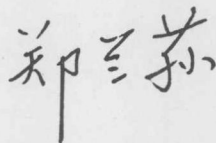
进入 21 世纪以来,我国高等教育逐步转入“稳定规模、提高质量、深化改革、优化结构、突出特色、内涵发展”的阶段。国家通过精品课程建设、示范中心建设、教学评估等系列“质量工程”,和颁布《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》,促进教学质量的提高。高校按照“加强基础、淡化专业、因材施教、分流培养”的方针,积极推进人才培养模式、教学体系、教学内容和教学方法改革,取得了许多有益的经验。教育部颁发的《高等学校化学类专业指导性专业规范》对于兼顾教学内容“保底”和发挥学校特色是一个纲领性的文件。

在这个大背景之下,西南大学等西部四校合作编写的“大学化学实验教学示范中心系列教材”由科学出版社修订出版。这应该是一项非常有益的工作。

首先,教材秉承一级学科平台的编写思路。教材整合传统二级学科的基础内容,按照认知规律形成相互独立又相互联系的课程体系,既体现了“规范”突破传统二级学科壁垒,站在一级学科层面上形成系统连贯学科思维的育人思路,又使“规范”所列最基本知识点落实到能够体现地区高校特色的可操作的具体课程体系中。

其次,教材有自己的理念。化学有实验学科之说,戴安邦先生也有“实验教学是实施全面化学教育最有效的教学形式”的名言。不过,化学实验中究竟教学生什么一直是一个争论的问题。教材编写者对此的回答是:应当教的是“方法”而非知识本身。教学改革是一项复杂而长期的探索活动,愿所有的教育者都成为探索者。

西部高校承载了地区百姓和社会的更多期待,虽然目前其教学条件、规模水平仍有待提高,但是,我们欣慰地看到,西部高校老师正在努力。



2013 年 6 月 15 日

序

2005年,时值各地积极推进实验教学示范中心建设,新、甘、川、渝地区几所高校化学同仁聚会重庆,交流各自实验教学改革的心得。与会代表认为,以“方法”为中心的实验教学理念符合当前化学实验教学改革的基本趋势,符合教育部关于实验教学示范中心建设标准的要求,是创建一级学科教学平台有力的思想工具。经多年来的努力,尽管横向看东西部教育差距不可否认,但纵向看西部高校已今非昔比。因此,合力开发既满足学科教学需要,又反映地区教学改革成果教材的时机已经成熟。

本系列教材遵循实验教学示范中心建设标准,定位于满足一般高校化学类专业基础实验教学,按一级学科模式,把实验教学示范中心建设标准规定的全部教学内容划分为六册。

《化学基础实验(I)》和《化学基础实验(II)》为第一层次,为化学各二级学科共有或相关的一些操作、技术、物质性质检测。该层次的教学核心是“练”,主要通过现有知识的学习和训练,使学生能够在一定程度上举一反三。从认知心理水平讲,就是接受现有的实验研究技术和有关知识,明确“是什么”(what)。

《理化测试(I)》和《理化测试(II)》为第二层次,强调物质的关系、行为和反应动态。该层次的教学核心是“辨”,主要通过各种物质的量、反应过程理化参数的描述,使学生了解在化学研究中如何认识物质关系、反应和控制过程。从认知层面上讲,就是认识化学现象的本质原因及其描述方法,理解“为什么”(why)。

《无机物制备》和《有机物制备》为第三层次,强调按照一定的要求,根据相关的知识选择、设计合适的技术,创造新物质。该层次的教学核心是“做”,主要在于知识、技能、条件的综合应用。从认知层面上讲,要求根据需要创造性地解决问题,实现“怎么办”(how)。

本系列教材于2006年由西南师范大学出版社出版试用以来,一方面通过校际交流推进了合作学校的教学改革,取得了一定的成果,另一方面相继发现了教材中存在的问题。在科学出版社的支持下,本系列教材得以重新修编出版。

本次修订以《高等学校化学类专业指导性专业规范》为根本依据,调整知识点在各册的分配,按照学科发展和国家标准修订,更新引用技术、补充完善原有知识点或压缩篇幅,对初版中的错误、笔误、表达晦涩处进行校对和纠正。除此之外还作了如下两方面较明显的变动:

(1) 强化基础。与实验教学示范中心建设标准相比,《高等学校化学类专业指

导性专业规范》更加强调基础,新增了玻璃加工和一些基本物质参数和常规实验技术,修订中都全部予以考虑。

(2) 适度取舍。《高等学校化学类专业指导性专业规范》强化了物质制备,在实验教学示范中心建设标准基础上增加了高分子制备和天然物提取两部分,同时弱化了原化工部分的内容。事实上,高分子和化工部分的教学在不同学校之间差异都很大,常形成学校的办学特色。考虑到本书的基础性定位,这两部分均不涉及。本次修订纳入了天然物提取,因为此类实验项目容易激发学生学习兴趣,所以安排在了《化学基础实验(I)》中,以便提升学生的专业热情。

本次修订得到合作学校领导的大力支持,组织编写队伍,提供实验项目试做的条件;郑兰荪院士给予本系列教材关注并作序,也给大家极大的鼓舞;科学出版社多次及时指导,更使修撰工作少走不少弯路;所有编写老师积极工作,其中还包含家人的支持。这些都难以用一个“谢”字表达。

限于编者水平,错误疏漏在所难免,望读者不吝赐教。

“大学化学实验教学示范中心系列教材”编写委员会

2013年6月

目 录

丛书序

序

绪论	1
0.1 定量分析的地位	1
0.2 量的概念	2
0.3 化学分析和仪器分析	3
第1章 定量化学分析	5
1.1 定量化学分析基本原理	5
1.2 滴定分析	6
1.2.1 酸碱滴定法	6
1.2.2 配位滴定法	7
1.2.3 氧化还原滴定法	7
1.2.4 沉淀滴定法	9
1.3 重量分析法	11
1.3.1 重量分析法基本原理	11
1.3.2 重量分析法操作步骤	14
实验1 混合指示剂法测定混合碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 含量	16
实验2 食用调味剂柠檬酸中柠檬酸含量的测定	17
实验3 工业甲醛含量的测定	18
实验4 铵盐中含氮量的测定	19
实验5 水的总硬度测定	21
实验6 蛋壳中碳酸钙含量的测定	24
实验7 铅、铋混合液中铅、铋含量的测定	25
实验8 配位滴定法测定铝盐或铝合金中的铝	26
实验9 KMnO_4 溶液的配制与标定及 H_2O_2 含量的测定	29
实验10 生活废水中化学需氧量的测定——高锰酸钾法	31
实验11 生理盐水氯化钠含量的测定	35
实验12 氯化钡中钡的含量测定	36
第2章 光谱分析	39
2.1 光谱分析概述	39

2.1.1	概述	39
2.1.2	光谱分析的分类、特点与应用	41
2.2	原子光谱分析	44
2.2.1	原子发射光谱法	44
2.2.2	原子吸收光谱法	50
2.2.3	原子荧光光谱法	59
2.3	分子光谱分析	63
2.3.1	概述	63
2.3.2	紫外-可见吸收光谱法	65
2.3.3	红外吸收光谱法	69
2.3.4	荧光和磷光光谱法	75
2.3.5	化学发光和生物发光分析简介	77
实验 13	电感耦合高频等离子发射光谱法测定人发中微量铜、铅、锌	79
实验 14	原子吸收测定铝合金中的铜、镍	82
实验 15	豆奶粉中铁、锌、钙的测定	84
实验 16	原子吸收光谱法测定自来水中钙、镁含量	86
实验 17	原子吸收分光光度法测定黄酒中的铜和镉的含量	89
实验 18	氢化物发生原子荧光法测定水中痕量砷	92
实验 19	邻二氮菲吸光光度法测定铁	95
实验 20	紫外分光光度法测定色氨酸的含量	99
实验 21	紫外分光光度法测定氯霉素	101
实验 22	苯甲酸红外吸收光谱的测绘——KBr 晶体压片法制样	103
实验 23	红外光谱法测定聚苯乙烯	105
实验 24	荧光分析法测定药品中的羟基苯甲酸异构体含量	106
实验 25	荧光光度法测定维生素 B ₂ 含量	108
第 3 章	电化学分析	111
3.1	电位分析法	111
3.1.1	三个概念	112
3.1.2	离子选择性电极的特性参数	112
3.1.3	电位分析测量仪器	113
3.2	电重量分析与库仑分析法	114
3.2.1	电重量分析法	114
3.2.2	库仑分析法	115
3.3	伏安分析法和极谱分析法	115
3.3.1	直流极谱分析法	115

3.3.2	单扫描极谱法	116
3.3.3	脉冲极谱法	117
3.3.4	溶出伏安法	117
3.3.5	循环伏安法	117
实验 26	氯离子选择性电极性能的测试及自来水中氟含量的测定	118
实验 27	电位滴定法测 NaOH 溶液浓度	123
实验 28	库仑滴定法测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的含量	124
实验 29	库仑滴定法测定维生素 C 药片中的抗坏血酸	126
实验 30	阴极扫描伏安法测定水中的 Cd^{2+}	128
实验 31	汞膜电极阳极溶出伏安法测定微量铅和镉	130
实验 32	纳米金修饰玻碳电极的制备及其在维生素 C 测定中的应用	132
第 4 章	色谱分析	137
4.1	基本理论	137
4.2	色谱法的分类	140
4.3	气相色谱法	140
4.4	高效液相色谱法	145
实验 33	醇系物的气相色谱分析	152
实验 34	高效液相色谱法测定废水中的苯、甲苯和萘	154
实验 35	饮料中食品添加剂的高效液相色谱分析	156
实验 36	常见阴离子的离子色谱分析	158
第 5 章	复杂体系的综合分析	161
5.1	复杂体系的综合分析程序	161
5.1.1	复杂体系样品分析的思路	161
5.1.2	复杂体系分析程序	162
5.2	分析试样的预处理	168
5.2.1	分析试液的制备	169
5.2.2	分析化学中的分离技术	174
第 6 章	综合设计性实验	182
综合 1	碘量法测定铜含量(铜合金或铜盐)	182
综合 2	库仑滴定法测定水样中微量可溶性硫酸盐	185
综合 3	硅酸盐水泥中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量的测定	187
综合 4	食品中苯甲酸、山梨酸的气相色谱测定	191
综合 5	高效液相色谱法检测牛奶中的三聚氰胺	192
综合 6	离子色谱分析检测扑热息痛及水解产物对氨基酚	195
设计 1	石灰石中钙、镁总量的测定	197

设计 2 淀粉的水解及水解液中葡萄糖含量的测定	197
设计 3 滴定方案设计实验	198
设计 4 植物中黄酮的提取与测定	200
设计 5 气相色谱法测定蔬菜中的农残	201
第 7 章 数据与资料	202
7.1 常数与数据	202
7.1.1 常见弱电解质的解离常数	202
7.1.2 配合物稳定常数	203
7.1.3 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	205
7.1.4 铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 及有关常数	206
7.1.5 常用光谱分析法电磁波长表	207
7.1.6 标准电极电位表	207
7.2 溶液与试剂	211
7.2.1 常用缓冲溶液	211
7.2.2 常用酸碱指示剂	212
7.2.3 吸附剂的含水量和活性等级关系	212
7.2.4 气相色谱的常用固定液	213
7.2.5 反相色谱流动相的推荐添加剂	214
7.3 方法与条件	214
7.3.1 常见光谱分析法特点	214
7.3.2 分析仪器的用途及应用范围	217
7.3.3 化学键合固定相的选择	218
7.3.4 常见固体试样的消解方法	219
7.4 常用仪器	220
7.4.1 TPS-7000 型 ICP-AES 单道扫描光谱仪简易操作过程	220
7.4.2 TAS-986 火焰型原子吸收分光光度计操作步骤	221
7.4.3 730 型双光束紫外-可见分光光度计	222
7.4.4 7650 型双光束红外分光光度计	224
7.4.5 傅里叶变换红外光谱仪简介	225
7.4.6 日立 F-2500 荧光光度计	226
7.4.7 970CRT 荧光分光光度计操作规程	227
7.4.8 CHI832 电化学工作站操作规程	228
7.4.9 LC-10A 型高效液相色谱简介	229
主要参考文献	231

绪 论

学习指导

本书主要内容是定量分析,包括化学分析和仪器分析。尽管学习的方法因人而异,仍然希望每一位学习者在整个定量分析的学习过程中把握以下原则:

(1) 本书的教学基本目标是“量”的概念的形成。它应该贯穿于整个分析过程的每一个环节,从采样到数据处理,从分析方法的选择到测量器材的选择。这需要学习者在整个学习过程中认真体会,逐步加深理解。

(2) 虽然从传统上定位为分析化学,但不应仅从化学角度学习和认识本书的内容。分析工作者面对要解决的问题时,必须运用各方面的资料 and 工具,不仅包括化学的,还包括物理学、统计学、与样品相关学科的以及计算机技术等。缺乏任何方面的思考都会削弱解决问题的能力。

(3) 由于分析方法通常是按照最后的测定步骤来定名的,因此经常会让人错误地以为测定就是分析化学的全部课题。其实,许多分析研究中,大量的工作是在对理论根据、实验局限性和各种测定技术应用的审查上,而取样、样品的预处理和后期的数据处理也都是整个分析过程的关键性步骤。

(4) 分析化学获取的是物质信息,是以具体的实物作为对象,只靠“纸上谈兵”解决不了任何实际问题,实验的意义也就不言而喻了。

(5) 分析的过程是获取信息、降低系统的不确定性的过程。因此,任何一个有效分析的完成,不论结果是正或负,都应该使我们对分析对象有进一步的了解。

(6) 各种分析方法的共性在绪论中作了高度抽象的提炼。学习时应注重每种具体方法在原理、技术、仪器、适用对象和范围等方面的异同。

0.1 定量分析的地位

传统上,分析化学作为化学学科的重要分支之一,曾被认为是“现代化学之母”,“人类有科技就有化学,化学从分析化学开始”。随着近一二十年的发展,分析化学的现状和发展趋势都说明分析化学实际上不再是化学的一个分支,分析化学已发展到分析科学阶段,这在分析化学界几乎已成了共识。

现代分析化学不仅早已服务于工农业生产和科学技术研究的各个领域,而且整个人类社会长期可持续发展所必须解决的资源、能源、人口、粮食、环境和医药卫

生问题,无不需要分析化学尽可能快速、全面和准确地提供丰富的信息和有用的数据。因此,现代分析化学是科技和经济建设的基础,是衡量科技发展和国力强弱的主要标志之一。

尽管现代分析化学能提供的数据类型越来越广,能说明的问题也越来越多、越来越深入,从常规的定性、定量到形态、价态,从离线的、静止的到在线的、活体的,从空间信息到时间信息无所不包,但定量分析依然是分析化学最基本和最重要的任务。因为只有正确地把握了物质的量,才能更深刻地把握物质的性质。例如,历史上正是在精确的定量研究中,拉瓦锡确定了氧气的存在,并且建立了科学的氧化燃烧理论。也正因为如此,本科阶段的分析化学教学几乎都是以定量分析作为核心内容。

0.2 量的概念

定量分析来源于需要用准确可靠的测量解决或解释问题,但由于各种主观、客观原因,测定结果不可能是绝对准确的,实验中的任何数据在反映“体积”“质量”等数量的同时,也反映着数量的精度。没有正确的“量”的概念,在整个实验过程中,对什么时候应准确操作,什么情况下可近似操作,就会心中无数,以致要么步步小心翼翼,效率低下;要么只图速度和简单,给分析结果带来较大的误差,甚至得不到应有的数据。

单纯从定量的角度,数据自然越准确越好。然而,任何程度的准确度都是有代价的,需要付出人力、物力和时间。一项分析的总目标是要快速廉价地得到确定的结果。对准确和效率的要求,是分析过程中的一对矛盾。不准确的分析结果会导致错误结论、产品报废,甚至发生事故。反之,不合理的过高要求既是浪费,又无必要。在实践中,准确和效率这对矛盾的解决,取决于对误差的要求,有时还考虑到实际的分析条件。简单地说,在保证分析结果的准确度或精密度达到要求的前提下,分析操作应尽可能快速、简单。因此,误差是定量分析中“量”的概念的核心。只有把握住误差要求,才能在整个分析过程中知道“为什么要这样做”,才能真正学有所获。

在定量分析中,为了实现分析的总目标,首先需要正确地选择试剂用量和符合精度要求的仪器,其次是正确地记录测量数据,所有数据的量值和精度都体现在有效数字中。分析结果通常是经过一系列测量步骤之后获得的,其中每一步骤的测量误差都反映到分析结果中去。正确运用有效数字的计算,才能准确表达量值和误差传递的实际情况,最后才可能正确表示分析结果。在有效数字的运算中,数字的修约应遵照国家标准《数值修约规则》进行。有效数字运算规则的理论依据就是误差传递理论。把握住量、有效数字、误差三者之间的关系,也就把握住了量的概

念的精髓。

定量分析中的数据处理除了有效数字的计算、分析结果的表示外,还包括数据评价(可疑值的取舍、系统误差的检验和分析结果的评价等)。正确有效地处理数据,必要的统计学知识是必不可少的。例如,一个常易被忽略的观点就是,次数虽少却有系统有计划的测定,比大量的重复平行测定会产生更好的信息。举个简单的例子,在一个试样的3次平行测定中,最好是称取不同量的3份试样,其所得结果可以揭示相等量的试样所不能发觉的系统误差。

0.3 化学分析和仪器分析

分析化学常从方法或原理上分为化学分析和仪器分析。其实,从信息论的角度看,所有的分析过程可以简单地抽象为由信号源产生的信号被检测器检出、再送到信号处理器计算处理,如表0-1所示。

表0-1 分析过程的流程图

方法	信号源	检测器	处理器
化学分析	化学反应现象、质量	人眼、天平	人脑
仪器分析	光、电等信号	各类光、电检测器	电子仪器、计算机

这里有两个最重要的差别:一是体现在信号的检出方式上,即检测器不同,就如滴定分析法和电位滴定法的区别一样。之所以称为仪器分析,首要的原因往往就是信号源产生的信号无法被人眼直接观察到或不能精确地分辨出信号强度的微小变化。二是信号的性质不同。化学分析是依赖化学反应的,也就是说检测过程中必然有新的物质产生,观察到的信号是新物质的性质或旧物质向新物质转变时的现象切换;仪器分析则是检测物质本身所具有的或与光、电等相互作用所表现出的物理性质,检测过程中并不需要有新物质的形成。正是因为仪器分析的非反应性,使得检测可以更迅速、准确、无损和易于实现在线检测,从而成为工业控制的重要且主要的手段。由于物理学的发展,物质的物理性质不断被发现,根据这些性质又不断开发出新的检测仪器。因此,仪器分析已经成为两大物质科学相互融合、相互促进的最好事例。

定量的依据也可以抽象为存在于信号量(强度)与被测对象之间的一对一的对应关系。因此,化学分析、仪器分析都只是分析的一类方法,此处并无根本的区别。

仪器是人的器官的延伸和功能扩展。借助于仪器,人类可以辨识和检测出越来越多种类的信号,从而获得更为丰富、全面的物质信息。在众多的仪器分析方法中,光谱分析和电化学分析是最为基础,也是应用最广、方法最多的两大类。

第 1 章 定量化学分析

第 1 章 定量化学分析

学习指导

- (1) 通过对化学中四大平衡的理解,掌握各种定量化学分析方法原理。
- (2) 通过对四大滴定方法和重量分析方法特点的掌握,达到熟练的实际应用水平。

定量分析在化学和其他科学的发展中起着非常重要的作用。世界著名分析化学家 I. M. Kolthoff 曾经指出,“科学实质上是定量关系的研究,当这些关系涉及物质的组成时,就必须引入定量分析”。定量化学分析主要包括滴定分析和重量分析。滴定分析依据其定量反应的不同,又可分为酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定。该类方法的特点是准确度高,能满足常量分析的要求;操作简便、快速;使用的仪器廉价,可应用于多种化学反应类型的广泛分析测定。重量分析法直接通过称量计算分析结果,不需引入标准溶液浓度,对于高含量组分的测定准确度较高。例如,对于高含量的硅、硫、磷、稀土元素、水分、灰分和挥发物等含量的精确测定,多采用重量分析法,也常用重量法的测定结果作为标准校对其他分析方法的准确度。

1.1 定量化学分析基本原理

以物质的化学反应即化学平衡为基础的分析方法称为定量化学分析法,又称经典分析法,包括滴定分析(容量分析)法和重量分析法,建立在化学反应四大平衡,即酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀溶解平衡的基础上。例如,酸碱滴定分析法建立在酸碱中和反应基础上,而氧化还原滴定是建立在氧化还原反应基础上的,配位滴定是建立在配位反应基础上的。常量分析中最经典的重量分析法是建立在沉淀溶解平衡的基础上的,同时沉淀滴定法也是沉淀溶解平衡的一大应用。这四大平衡表征了化学体系状态变化的规律,但不是所有的化学平衡都可以设计为滴定分析,只有滴定突跃明显即满足准确滴定条件的化学平衡,才能满足滴定分析的要求。定量化学分析的过程就是处理这四大平衡的过程。对于能用滴定分析的化学反应必须有指示滴定突跃的方法,即检测终点的方法。指示方法分指示剂法和非指示剂法。指示剂法是利用指示剂在特定条件下的颜色变化来指示终点,非指示剂法是利用滴定系统溶液的物理或物理化学性质的变化,通过仪器手段

实现终点的检测,如电位滴定法等。

1.2 滴定分析

滴定分析是建立在化学反应平衡基础上,用标准溶液滴定被测物质以测定物质含量的一类分析方法。根据标准溶液的浓度和滴定终点所消耗标准溶液体积,可以计算被测物质的含量。由于这一分析方法是以测量容量为基础的,所以又称其为容量分析。滴定分析存在滴定误差,其大小取决于被测物质、滴定剂的性质,实验重复次数,指示剂的选择、用量、性质,仪器、试剂,操作者的技术水平及实验方法等,一般测定的相对误差可达 0.2% 左右。滴定分析是以化学反应为基础的,但并不是所有的反应都可用来进行滴定分析。滴定分析按化学反应原理分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。滴定分析的滴定方式可分为直接滴定、返滴定、置换滴定和间接滴定。

1.2.1 酸碱滴定法

以酸碱平衡为基础的容量分析法称为酸碱滴定法。建立在此平衡基础上的有物料平衡方程、电荷平衡方程和质子条件方程等。物料平衡方程即物质溶液总浓度 c (分析浓度) 等于该物质在溶液中的所有型体平衡浓度之和,由物料平衡方程可求出分布系数 δ , 即溶液中某种型体的平衡浓度占总浓度 c 的分数。由物料平衡和电荷平衡方程可以得到质子条件方程(或由质子得失相等原则直接写出质子条件方程),由质子条件方程可得到计算 pH 的精密公式及近似公式,可由此计算化学计量点 pH,为选择合适的酸碱指示剂提供依据。

酸碱指示剂是有机弱酸或弱碱,其共轭碱或共轭酸具有不同的结构,且呈现不同的颜色,其变色与溶液 pH 有关。为选择合适指示剂,即需了解滴定中溶液 pH 的变化情况,特别是化学计量点前后相对误差 $\pm 0.1\%$ 范围内 pH 的变化情况,即滴定突跃。滴定突跃的大小与被滴定物质及标准物质的浓度有关,也与酸碱强弱程度有关,如 NaOH 滴定 HCl,当酸碱浓度增大 10 倍,滴定突跃部分的 pH 变化范围增加 2 个 pH 单位,以相同浓度的 NaOH 滴定相同浓度的 HAc,滴定突跃部分的 pH 变化范围将减少近 3 个 pH 单位,因此需绘制 pH 随滴定剂加入而变化的滴定曲线。①酸碱反应实质是质子转移反应,即滴定中溶液 pH 在不断变化;②酸碱滴定法的滴定终点可根据指示剂在化学计量点附近的颜色变化来确定。指示剂变色范围必须全部或部分包括在滴定突跃范围内。考虑滴定误差,滴定需满足直接准确滴定条件,即以 $c \cdot K_a \geq 10^{-8}$ 判断能否准确滴定第一级解离的 H^+ ,然后再看相邻两级 K_a 的比值是否大于 10^5 ,以此判断第二级解离的 H^+ 是否会对上述滴定产生干扰。混合酸滴定情况与多元酸类似。