

普通高等院校化学应用类规划教材

# 化学分析与检验职业技能 综合实训教程

彭富昌 主 编

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

## 内 容 简 介

本书从化学分析与检验职业岗位需掌握的实用知识和操作技术的角度出发,突出理论和实践结合,以培养实践动手能力为重点,采用模块化的编写方式。全书内容分为3个部分,第I部分为化学分析与检验基础知识,内容包括化学分析法,仪器分析法,物理常数的测定,检验与测定,数据处理及测后工作,职业道德、化验室管理及安全生产等;第II部分为化学分析与检验技能实训,编入基础实训、物理性能检测技能实训和综合实训共40个项目;第III部分为化学分析与检验常用数据资料附表,主要提供了相关物理和化学常数。

本书可作为高等院校材料、化工、环境、冶金、地质、矿产、石油、轻工、医药、建材、能源等专业师生的相关课程教材或教学参考书,也可供企业培训部门、中高等职业院校相关专业师生及相关专业人员参加职业培训、岗位培训和就业培训使用。

版权专有 侵权必究

---

### 图书在版编目(CIP)数据

化学分析与检验职业技能综合实训教程/彭富昌主编. —北京:北京理工大学出版社, 2019.7 (2019.8重印)

ISBN 978-7-5682-7333-6

I. ①化… II. ①彭… III. ①化学分析-高等学校-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第165634号

---

出版发行/北京理工大学出版社有限责任公司

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/

开 本/787毫米×1092毫米 1/16

印 张/18.25

字 数/430千字

版 次/2019年7月第1版 2019年8月第2次印刷

定 价/50.00元

责任编辑/王玲玲

文案编辑/王玲玲

责任校对/周瑞红

责任印制/李志强

---

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

# 前 言

化学分析与检验技术在国民经济建设中具有特殊的地位和作用，有工农业生产的“眼睛”和科学研究的“参谋”之称。作为一种检测工作，其行业覆盖面宽，应用领域十分广泛，是化学学习、研究、工作的基础技能。化学分析与检验职业是以抽样检查的方式，使用化学分析仪器和理化仪器等设备，对试剂溶剂、日用化学品、化学肥料、农药、涂料、染料、颜料、煤炭焦化、金属、矿产、水泥和气体等化工产品的成品、半成品、原材料及中间过程进行检验、检测、化验、监测和分析的技能岗位。其重要意义在于对生产原料质量把关、对添加剂质量控制、对生产过程质量控制和对产品质量控制等。

职业技能即指学生将来就业所需的技术和能力，学生是否具备良好的职业技能是能否顺利就业的前提。拓宽毕业生就业渠道，调动学生学习职业技能的积极性，帮助学生提高职业技能显得尤为重要。掌握一门专业技能是就业的根本，也是顺利就业的途径之一。

近年来，大学生普遍存在就业能力不足的问题，工作能力离准员工相差甚远，普遍认为有很大一部分原因是目前的学历教育着重于培养学生的理论基础，在提高学生的专业技能、专业实践方面存在很大缺陷。并且大学生对专业技能与动手能力的重要性认识不够，尚处于一种无意识状态，缺乏主动性。一方面，高校不能提供足够的实践机会；另一方面，大学生缺乏主动实践的热情，双重影响下的大学毕业生如何能受企业青睐？

技能型人才供不应求的现象，令人深思。有关人士分析，高学历并不等于高级人才，以学历和技能比，有时技能对企业的作用更重要、更现实。高学历者一般对工资待遇、工作环境都要求比较高，他们中的不少人往往缺少实际操作技能，而技能型人才一般比较实用，他们对高质量的产品生产起着重要的作用。

近年来，随着我国产业结构调整 and 新型产业的发展，更需要工业分析与检验人员为其提供殷实可靠的分析资料。可以预计，随着新时代技术创新和科技产业化的加快、环境保护的加强，必然会带来对化学分析与检验专业人才需求的上升，且无论在数量和质量上，都提出了新的要求。

本书结合化学分析与检验岗位职业需要有一定的观察、判断、计算和动手操作能力的特征，通过讲解化学分析与检验基础理论知识，融合从基本操作到综合型技能实训项目的实践，内容编写力求做到理论联系实际、深入浅出、通俗易懂，强化技能实训操作，突出实用性原则，同时结合一些新技术和新知识。

全书从化学分析与检验职业岗位需掌握的实用知识和操作技术的角度出发，突出理论和实践结合，以实践动手能力培养为重点，采用模块化的编写方式。全书内容分为三个部分，第Ⅰ部分为化学分析与检验基础知识，基本内容包括化学分析法，仪器分析法，物理常数的测定，检验与测定，数据处理及测后工作，职业道德、化验室管理及安全生产等；第Ⅱ部分为化学分析与检验技能实训，编入基础实训、物理性能检测技能实训和综合型实训共 40 个

实验项目；第Ⅲ部分为化学分析与检验常用数据附表，主要提供了相关物理和化学常数等资料。另外，在基础知识部分编入了相应的复习思考题，供巩固和检验学习效果时参考使用；在实验部分则针对攀西地区的钢铁钒钛资源特色，适当地融入了一部分具有钒钛特色的化学分析实验项目。

本书第5章、第6章由崔晏编写，第7章由刘景景编写，第9章由马兰编写，其余章节由彭富昌编写。全书由彭富昌担任主编，并负责统稿和审校。成都工业学院材料工程学院邹建新教授对本书进行了审阅，并提出了意见和建议。

本书的出版得到了材料科学与工程国家级特色专业建设项目、四川省普通高校应用型本科示范专业建设项目和攀枝花学院特色教材建设项目的资助，在此表示衷心感谢！

本书编写过程中，参阅了国内外公开出版的大量文献资料，借此向各位作者表示衷心的感谢！由于编者水平有限，经验不足，加之时间仓促，书中难免存在不足之处，恳请广大读者就使用过程中遇到的问题提出宝贵意见。

编 者

2019年5月 攀枝花

# 目 录

## 第 I 部分 化学分析与检验基础知识

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第 1 章 化学分析法基础知识       | 3   |
| 1.1 酸碱滴定法             | 3   |
| 1.2 氧化还原滴定法           | 9   |
| 1.3 配位滴定法             | 14  |
| 1.4 沉淀滴定法             | 23  |
| 1.5 重量分析法             | 29  |
| 第 2 章 仪器分析法基础知识       | 39  |
| 2.1 电位分析法             | 39  |
| 2.2 分光光度法             | 47  |
| 第 3 章 物理常数的测定         | 55  |
| 3.1 熔点和凝固点            | 55  |
| 3.2 沸点和沸程             | 58  |
| 3.3 密度与相对密度           | 62  |
| 3.4 黏度                | 67  |
| 3.5 折射率               | 70  |
| 3.6 比旋光度              | 72  |
| 第 4 章 检验与测定           | 77  |
| 4.1 采样和制样             | 77  |
| 4.2 检验方案的制定           | 81  |
| 4.3 实验用水及试剂准备         | 84  |
| 4.4 试样的分解、分离和富集       | 86  |
| 4.5 溶液的配制和标定          | 109 |
| 第 5 章 数据处理及测后工作       | 113 |
| 5.1 化学检验数据和误差         | 113 |
| 5.2 检验数据处理            | 120 |
| 5.3 检验报告的填写、检查及复核     | 123 |
| 第 6 章 职业道德、化验室管理及安全生产 | 127 |
| 6.1 职业道德              | 127 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 6.2 化验室管理 .....   | 129 |
| 6.3 实验室安全知识 ..... | 130 |

## 第 II 部分 化学分析与检验技能实训

|   |     |
|---|-----|
| <b>第 7 章 基础实训</b> .....                                       | 145 |
| 实验 1 玻璃器皿的洗涤和使用 .....   | 145 |
| 实验 2 分析天平称量练习 .....   | 156 |
| 实验 3 溶液的配制 .....  | 161 |
| 实验 4 样品的取样操作 .....  | 164 |
| 实验 5 标准溶液的配制与标定 .....   | 166 |
| 实验 6 酸碱滴定 .....   | 173 |
| 实验 7 硫酸铜中铜含量的分析 .....   | 175 |
| 实验 8 五水硫酸铜中硫酸根含量的测定 .....                                     | 177 |
| 实验 9 EDTA 标准溶液的配制与标定 .....                                    | 181 |
| 实验 10 EDTA 滴定法测定天然水总硬度 .....                                  | 184 |
| 实验 11 工业醋酸含量的测定 .....   | 187 |
| 实验 12 全脂乳粉中水分含量的测定 .....                                      | 189 |
| 实验 13 水泥中三氧化二铁的测定 .....                                       | 190 |
| 实验 14 高岭土中铝、铁含量的连续测定 .....                                    | 192 |
| 实验 15 铅铋合金中 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 含量的连续测定 ..... | 194 |
| 实验 16 氯化物中氯含量测定 .....   | 197 |
| 实验 17 滴定法测量四氯化钛中氯含量 .....                                     | 198 |
| 实验 18 硅酸盐中 $\text{SiO}_2$ 含量的测定 .....                         | 200 |
| 实验 19 pH 计的使用 .....   | 201 |
| 实验 20 分光光度计的使用 .....  | 203 |
| 实验 21 邻二氮杂菲分光光度法测定铁 .....                                     | 206 |
| <b>第 8 章 物理性能检测技能实训</b> .....                                 | 210 |
| 实验 22 密度的测定 .....   | 210 |
| 实验 23 熔点的测定 .....   | 216 |
| 实验 24 凝固点的测定 .....  | 220 |
| 实验 25 黏度的测定 .....   | 222 |
| 实验 26 折射率的测定 .....  | 227 |
| 实验 27 比旋光度的测定 .....   | 229 |
| 实验 28 沸点的测定 .....   | 232 |
| 实验 29 沸程的测定 .....   | 234 |
| 实验 30 钛白粉分散性的测定 .....   | 238 |
| 实验 31 陶瓷密度、气孔率、吸水率测定 .....                                    | 240 |

|  |     |
|--|-----|
| 第 9 章 综合实训   | 243 |
| 实验 32 混合碱的分析   | 243 |
| 实验 33 水质分析   | 247 |
| 实验 34 工业醋酸质量检验   | 248 |
| 实验 35 煤及焦炭的工业分析  | 255 |
| 实验 36 水泥熟料中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 和 $\text{MgO}$ 含量的测定 | 258 |
| 实验 37 电镀排放水中铜、铬、锌、镍的测定   | 264 |
| 实验 38 钒钛磁铁矿和钒钛高炉渣中全铁的测定  | 266 |
| 实验 39 钛精矿和高钛渣中 $\text{TiO}_2$ 含量的测定  | 267 |
| 实验 40 钒铁中 $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量的测定   | 269 |

### 第 III 部分 附录

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 附表 1 相对原子质量表           | 273 |
| 附表 2 常用化合物的摩尔质量表       | 273 |
| 附表 3 化学分析中常用的量与单位      | 276 |
| 附表 4 常用的酸和碱的密度和浓度      | 278 |
| 附表 5 化学试剂等级对照表         | 278 |
| 附表 6 几种常用的洗涤液          | 279 |
| 附表 7 不同温度下标准滴定溶液体积的补正值 | 280 |
| 参考文献                   | 281 |

# 第 I 部分

## 化学分析与检验基础知识



# 第 1 章 化学分析法基础知识

## 1.1 酸碱滴定法

### 一、酸度和酸的浓度

在酸碱滴定中，最重要的是要了解滴定过程中溶液 pH 的变化规律，并据此选择合适的指示剂来确定滴定终点。为此，需要掌握酸碱平衡中有关  $H^+$  浓度的计算方法。酸度和酸的浓度是两个不同的概念。酸度指溶液中  $H^+$  的浓度，常用 pH 表示。酸的浓度又叫酸的分析浓度，它是指 1 L 溶液中所含某种酸的物质的量，即总浓度，它包括未离解和已离解酸的浓度。

### 二、酸碱溶液的 pH 计算

#### 1. 强酸或强碱溶液

强酸或强碱在水溶液中完全解离，一元强酸（碱）溶液中  $H^+$  ( $OH^-$ ) 浓度等于酸（碱）的浓度。

#### 2. 一元弱酸（碱）溶液

弱酸或弱碱在水溶液中部分解离，设一元弱酸 HA 溶液的浓度为  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，解离平衡常数为  $K_a$ ，则

$$c_{H^+} = \sqrt{cK_a} \quad (1-1)$$

同理，一元弱碱溶液中  $OH^-$  浓度的计算最简式为

$$c_{OH^-} = \sqrt{cK_b} \quad (1-2)$$

#### 3. 多元弱酸（碱）溶液

多元弱酸（碱）在水溶液中逐级解离，以第一级为主，其相对强弱通常用它的第一级解离常数来衡量。以多元弱酸为例，当  $c/K_{a1} \geq 500$  时，有

$$c_{H^+} = \sqrt{cK_{a1}} \quad (1-3)$$

### 三、缓冲溶液

#### 1. 缓冲溶液

缓冲溶液是一种能对溶液的酸度起稳定作用的溶液，也就是使溶液的 pH 不因外加少量酸、碱或被稀释而发生显著变化。

#### 2. 缓冲容量和缓冲范围

缓冲溶液的缓冲作用有一定限度，每一种缓冲溶液只是具有一定的缓冲能力，以缓冲容

量来衡量。缓冲容量大小与溶液总浓度及其组成比有关，浓度越大，缓冲容量也越大；总浓度一定，缓冲组分为 1 时，缓冲容量最大。缓冲溶液所能控制的 pH 范围称为缓冲范围，缓冲范围为  $pK_a$  ( $pK_b$ ) 两侧各一个 pH ( $pOH$ ) 单位，即：

酸式缓冲溶液： $pH = pK_a \pm 1$ ，例如 HAc - NaAc 缓冲体系， $pK_a = 4.74$ ，缓冲范围为 3.74 ~ 5.74；

碱式缓冲溶液： $pOH = pK_b \pm 1$ ， $pH = 14 - pOH = (14 - pK_b) \pm 1$ 。

常用缓冲溶液的配制方法见表 1-1。

表 1-1 常用缓冲溶液配制方法

| pH   | 配制方法   |
|------|--|
| 0    | 1 mol · L <sup>-1</sup> 盐酸 <sup>①</sup>  |
| 1    | 0.1 mol · L <sup>-1</sup> 盐酸   |
| 2    | 0.01 mol · L <sup>-1</sup> 盐酸  |
| 3.6  | 乙酸钠 · 3H <sub>2</sub> O 8 g，溶于适量水中，加 6 mol · L <sup>-1</sup> 乙酸 134 mL，稀释至 500 mL  |
| 4.0  | 乙酸钠 · 3H <sub>2</sub> O 20 g，溶于适量水中，加 6 mol · L <sup>-1</sup> 乙酸 134 mL，稀释至 500 mL |
| 4.5  | 乙酸钠 · 3H <sub>2</sub> O 32 g，溶于适量水中，加 6 mol · L <sup>-1</sup> 乙酸 68 mL，稀释至 500 mL  |
| 5.0  | 乙酸钠 · 3H <sub>2</sub> O 50 g，溶于适量水中，加 6 mol · L <sup>-1</sup> 乙酸 34 mL，稀释至 500 mL  |
| 5.7  | 乙酸钠 · 3H <sub>2</sub> O 100 g，溶于适量水中，加 6 mol · L <sup>-1</sup> 乙酸 13 mL，稀释至 500 mL |
| 7    | 乙酸铵 77 g，用水溶解后，稀释至 500 mL  |
| 7.5  | 氯化铵 60 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 1.4 mL，稀释至 500 mL                    |
| 8.0  | 氯化铵 50 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 3.5 mL，稀释至 500 mL                    |
| 8.5  | 氯化铵 40 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 8.8 mL，稀释至 500 mL                    |
| 9.0  | 氯化铵 35 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 24 mL，稀释至 500 mL                     |
| 9.5  | 氯化铵 30 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 65 mL，稀释至 500 mL                     |
| 10.0 | 氯化铵 27 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 197 mL，稀释至 500 mL                    |
| 10.5 | 氯化铵 19 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 175 mL，稀释至 500 mL                    |
| 11   | 氯化铵 3 g，溶于适量水中，加 15 mol · L <sup>-1</sup> 氨水 207 mL，稀释至 500 mL                     |
| 12   | 0.01 mol · L <sup>-1</sup> 氢氧化钠 <sup>②</sup>                                       |
| 13   | 0.1 mol · L <sup>-1</sup> 氢氧化钠   |

①Cl<sup>-</sup> 对测定有妨碍时，可用硝酸溶液。  
②Na<sup>+</sup> 对测定有妨碍时，可用氢氧化钾溶液。

#### 四、酸碱指示剂

用酸碱滴定法测定物质含量时，滴定过程中发生的化学反应外观上一般是没有变化的，通常需要利用酸碱指示剂颜色的改变来指示滴定终点的到达。

##### 1. 指示剂的变色原理及变色范围

酸碱指示剂是一种有机弱酸或弱碱，溶液中 pH 的改变会引起指示剂分子结构的改变，从而发生颜色的变化。例如酚酞指示剂的变色原理，其是一种有机弱酸，在溶液中存在如下平衡：



续表

| 溶液的组成                    | 变色 pH 范围  | 颜色变化 |    | 溶液配制方法  |
|--------------------------|-----------|------|----|---|
|                          |           | 酸性   | 碱性 |   |
| 溴酚红                      | 5.0~6.8   | 黄    | 红  | 0.1 g 或 0.04 g 指示剂溶于 100 mL 20% 乙醇中                           |
| 溴甲酚紫                     | 5.2~6.8   | 黄    | 紫红 | 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 20% 乙醇中                                    |
| 溴百里酚蓝                    | 6.0~7.6   | 黄    | 蓝  | 0.05 g 指示剂溶于 100 mL 20% 乙醇中                                   |
| 中性红                      | 6.8~8.0   | 红    | 亮黄 | 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 60% 乙醇中                                    |
| 酚红                       | 6.8~8.0   | 黄    | 红  | 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 20% 乙醇中                                    |
| 甲酚红                      | 7.2~8.8   | 亮黄   | 紫红 | 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 50% 乙醇中                                    |
| 百里酚蓝 (麝香草酚蓝)<br>(第二变色范围) | 8.0~9.0   | 黄    | 蓝  | 参看第一变色范围  |
| 酚酞                       | 8.2~10.0  | 无色   | 紫红 | (1) 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 60% 乙醇中<br>(2) 1 g 酚酞溶于 100 mL 90% 乙醇中 |
| 百里酚酞                     | 9.4~10.6  | 无色   | 蓝  | 0.1 g 指示剂溶于 100 mL 90% 乙醇中                                    |
| 茜素红 S (第二变色范围)           | 10.0~12.0 | 紫    | 淡黄 | 参看第一变色范围  |
| 茜素黄 R (第二变色范围)           | 10.1~12.1 | 黄    | 淡紫 | 1 g · L <sup>-1</sup> 水溶液                                     |
| 孔雀绿 (第二变色范围)             | 11.5~13.2 | 黄绿   | 无色 | 参看第一变色范围  |
| 达旦黄                      | 12.0~13.0 | 黄    | 红  | 1 g · L <sup>-1</sup> 水溶液                                     |

### 3. 混合指示剂

单一指示剂的变色范围宽,有些指示剂存在过渡色,不易辨别,而混合指示剂具有变色范围窄、变色明显易识别等优点。常用混合指示剂及其配制方法见表 1-3。

表 1-3 常用混合指示剂及其配制方法

| 指示剂组成  | 配制比例  | 变色点 pH | 颜色 |    | 备注   |
|--|-------|--------|----|----|--|
|  |       |        | 酸性 | 碱性 |  |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 甲基黄酒精溶液<br>1 g · L <sup>-1</sup> 次甲基蓝酒精溶液          | 1 : 1 | 3.25   | 蓝紫 | 绿  | pH = 3.4 绿色, pH = 3.2 蓝紫色                                |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 甲基橙水溶液<br>2.5 g · L <sup>-1</sup> 靛蓝二磺酸水溶液         | 1 : 1 | 4.1    | 紫  | 黄绿 |  |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 溴甲酚绿酒精溶液<br>2 g · L <sup>-1</sup> 甲基红酒精溶液          | 3 : 1 | 5.1    | 酒红 | 绿  |  |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 甲基红酒精溶液<br>1 g · L <sup>-1</sup> 次甲基蓝酒精溶液          | 2 : 1 | 5.4    | 红紫 | 绿  | pH = 5.2 红紫色, pH = 5.4 暗紫色,<br>pH = 5.6 绿色               |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 溴甲酚绿钠盐水溶液<br>1 g · L <sup>-1</sup> 氯酚红钠盐水溶液        | 1 : 1 | 6.1    | 黄绿 | 蓝紫 | pH = 5.4 蓝绿色, pH = 5.8 蓝色<br>pH = 6.0 蓝带紫色, pH = 6.2 蓝紫色 |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 中性红酒精溶液<br>1 g · L <sup>-1</sup> 次甲基蓝酒精溶液          | 1 : 1 | 7.0    | 蓝紫 | 绿  | pH = 7.0 蓝紫色   |
| 1 g · L <sup>-1</sup> 百里酚蓝 50% 酒精溶液<br>1 g · L <sup>-1</sup> 酚酞 50% 酒精溶液 | 1 : 3 | 9.0    | 黄  | 紫  | 由黄到绿再到紫色   |

## 五、酸碱滴定法的基本原理及其在分析中的应用

### 1. 滴定曲线

滴定过程中溶液的 pH 随标准滴定液用量变化而改变的曲线称为滴定曲线。

### 2. 强碱（酸）滴定强酸（碱）溶液

强酸强碱在溶液中完全解离，酸以  $\text{H}^+$  形式存在，碱以  $\text{OH}^-$  形式存在，滴定基本反应为



以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定  $20 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液为例，研究滴定过程中溶液 pH 变化情况。以 NaOH 溶液加入量为横坐标，溶液 pH 为纵坐标绘制曲线，得到如图 1-1 所示的酸碱滴定曲线。

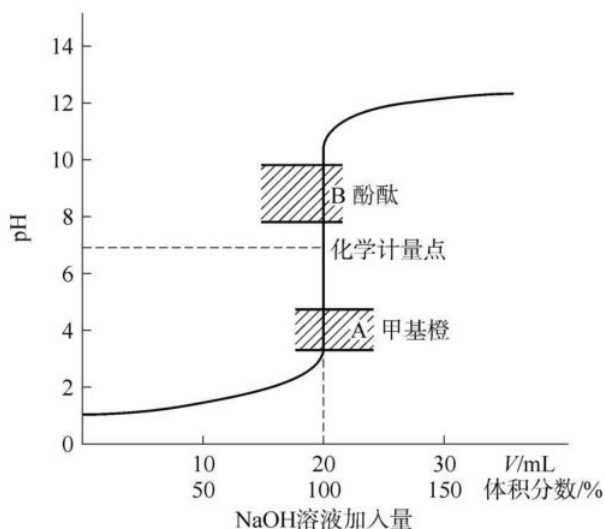


图 1-1  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液的滴定曲线

可以看出，在化学计量点附近形成滴定曲线的突跃部分，指示剂的选择主要以此为依据。pH 突跃范围大小与滴定剂及待测组分浓度有关。图 1-2 是不同浓度 NaOH 与 HCl 溶液的滴定曲线，显然，溶液浓度越大，突跃范围越大，可供选择的指示剂就越多。同样，强酸滴定强碱也可以得到类似的滴定曲线。

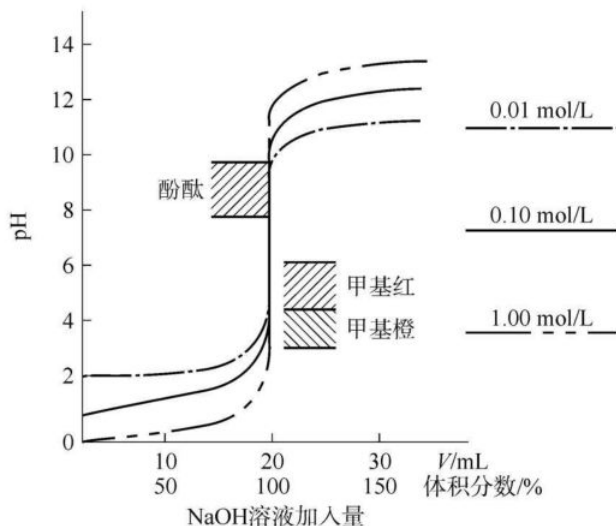


图 1-2 不同浓度 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线

### 3. 强碱（酸）滴定一元弱酸（碱）溶液

以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液滴定  $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液为例，研究滴定过程中溶液 pH 变化情况。以 NaOH 溶液加入量为横坐标，溶液 pH 为纵坐标绘制碱滴定曲线，如图 1-3 所示。图中虚线为用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液滴定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液的前半部分。可以看出，弱酸滴定过程的 pH 突跃比滴定强酸时小得多，且落在碱性范围。如果用强碱溶液滴定浓度相同但强度不同的一元弱酸，则得到如图 1-3 所示的 I、II、III 三条滴定曲线。

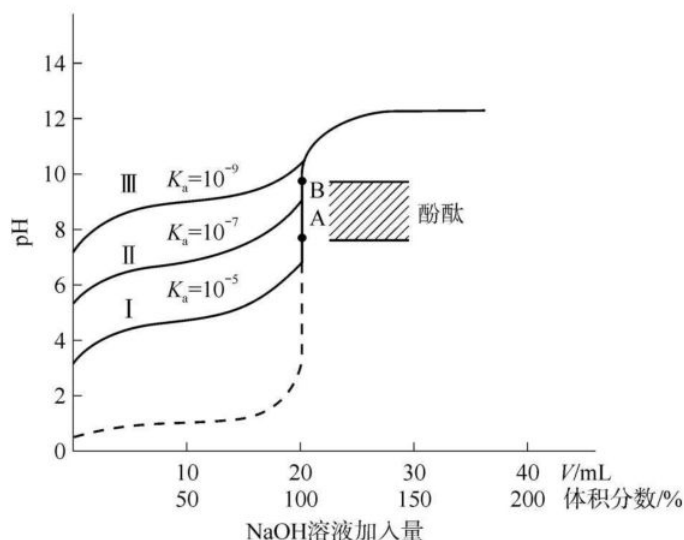


图 1-3 NaOH 溶液滴定不同强度弱酸溶液的滴定曲线

结论就是， $K_a$  越大，即酸越强，滴定时 pH 突跃越大； $K_a$  越小，即酸越弱，滴定曲线 pH 突跃越小； $K_a < 10^{-9}$  时，已无明显突跃，用一般指示剂无法指示滴定终点。当酸的强度一定时，酸溶液的浓度越大，突跃范围也越大，综合考虑酸的浓度和酸的强度两个因素对滴定突跃大小的影响，可得到强碱（酸）滴定弱酸（碱）的条件分别是

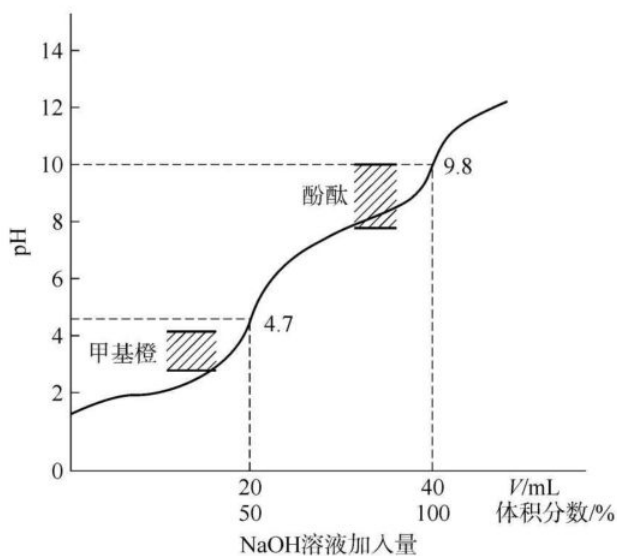
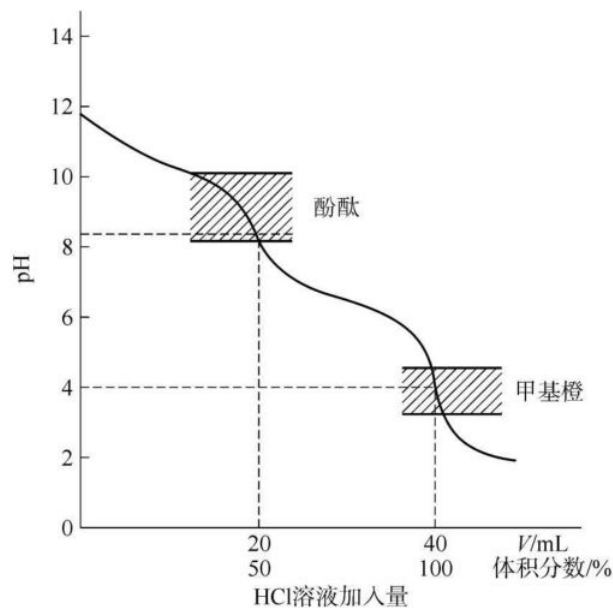
$$cK_a \geq 10^{-8} \text{ 和 } cK_b \geq 10^{-8}$$

### 4. 多元酸（碱）滴定

多元酸（碱）在溶液中分级解离，滴定反应分步进行，存在多个滴定终点，但未必都能准确滴定。例如， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液滴定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的滴定曲线如图 1-4 所示。HCl 标准溶液滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的滴定曲线如图 1-5 所示。

### 5. 应用实例

酸碱滴定法是滴定分析中应用最广的方法之一，也是无机物定量分析中最基本的方法。例如食醋中总酸量的测定、工业硫酸纯度的测定、氨水中氨含量的测定、纯碱总碱度的测定、混合碱组成分析、天然水中总碱度及土壤、肥料中氮与磷含量的测定等，都可用酸碱滴定法来测定。

图 1-4 NaOH 溶液滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的滴定曲线图 1-5 HCl 溶液滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的滴定曲线

## 1.2 氧化还原滴定法

### 一、概述

#### 1. 氧化还原反应

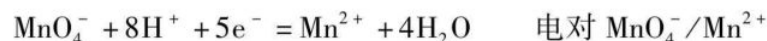
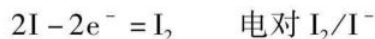
氧化还原反应是在反应前后元素的化合价具有相应的升降变化的化学反应，此类反应可以理解成由两个半反应构成，即氧化反应和还原反应，都遵守电荷守恒。在氧化还原反应中，氧化与还原必然同时进行。实质是发生了电子的转移，即在离子化合物中是电子的得失，在共价化合物里是电子的偏移。

#### 2. 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。它是以氧化剂为标准溶液来测定还原性物质或者以还原剂为标准溶液测定氧化性物质。通常根据所用氧化剂或还原剂的不同，可将氧化还原滴定法分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法、溴酸钾法和铈量法等。

#### 3. 电对

物质的氧化型（高价态）和还原型（低价态）所组成的一对物质称为氧化还原电对，简称电对，常用氧化型/还原型来表示。例如：



#### 4. 电极电势

电极与溶液接触的界面存在双电层而产生的电势差，用  $\varphi$  表示。电对的  $\varphi$  代数值越大，则此电对的氧化型的氧化能力越强；电对的  $\varphi$  代数值越小，则此电对的还原型的还原能力

越强，即  $\varphi$  大小表示了电对得失电子能力的强弱。

(1) 标准电极电势  $\varphi^\ominus$

在热力学标准态下， $T = 298.15 \text{ K}$  时电极的电极电势即为标准电极电势。

(2) 能斯特 (Nernst) 方程

能斯特 (Nernst) 方程定量了描述电极电位和温度计浓度的关系。对于如下电极反应通式

$$\begin{aligned} & \text{氧化型} + ne^- = \text{还原型} \\ \varphi &= \varphi^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})} \end{aligned} \quad (1-6)$$

在  $T = 298.15 \text{ K}$  时，将自然对数换为常用对数即得

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})} \quad (1-7)$$

使用能斯特方程时的注意事项：①参与电极反应的所有物质都应包括在内；②溶液用相对浓度，气体浓度用相对分压，纯固体、液体及水为常数 1；③温度改变，方程式的系数也随之改变。

### 5. 条件电极电势 $\varphi'$

为了考虑真实溶液中离子的实际存在形式，避免计算电极电势与实际情况相差较大，通过实验测定了特定条件下，校正了各种外界因素的影响后的实际电极电势，即条件电极电势  $\varphi'$ 。此时能斯特方程为

$$\varphi = \varphi' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})} \quad (1-8)$$

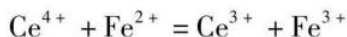
条件电极电位校正了各种外界因素的影响，处理问题就比较简单，也比较符合实际情况。对没有条件电极电位数据的电对，只能用标准电极电位做近似计算。

## 二、氧化还原滴定基本原理

### 1. 滴定曲线

在氧化还原滴定过程中，随着滴定剂的加入，溶液中各点的电极电势不断发生变化。以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  标准滴定溶液滴定  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$  溶液为例，研究滴定过程中电极电势的变化情况。

滴定反应为



$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}, \quad \varphi'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = \varphi'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}}, \quad \varphi'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 \text{ V}$$

滴定剂加入后，在每一点每一瞬间都能建立一个快速平衡，溶液的电位计算值与实际值吻合得很好。以滴定剂不同加入量时溶液各平衡点的电位和滴定剂体积分数绘制成曲线，即氧化还原滴定曲线，如图 1-6 所示。计算时哪个电极方便用哪个计算电位，也可以实际测定。