

第一章 绪 论

1.1 引言

分析化学是化学学科的一个重要分支，是研究物质的化学组成、含量、结构、测定方法及有关理论和信息的一门学科。它的起源可以追溯到古代的炼金术。但当时主要依靠人们的经验以及感官的感觉进行分析判断。天平的出现和使用，使分析化学开始赋有科学的内涵。到 19 世纪末，分析化学已发展成为以“定性分析”和“定量分析”为主要内容的初步完整的科学体系。进入 20 世纪，随着现代科学技术的发展，分析化学从物理化学溶液理论中吸取了大量的新内容，使分析化学从一门以技术为主的科学分支发展成为一门独立的科学。在 20 世纪 30 年代到 40 年代，由于物理学的发展和电子学的兴起，开始出现了“仪器分析”的新阶段。从此，分析化学开始了从传统的经典化学分析方法向仪器分析方法的过渡。

自 20 世纪 70 年代末开始，以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，给分析化学带来了更为深刻的变革。由于现代科学技术和生产的蓬勃发展，特别是生命科学和环境科学的发展，对分析化学的要求已不再局限于“有什么”和“有多少”的范围之内了，而是要求提供物质的更多和更全面的信息，包括对物质的形态（氧化—还原态、化合态及晶态）结构（空间分布）微区、表面以及活性等进行分析。在这个巨大的变革中，分析化学吸取了当代科学技术的最新成就（包括化学、物理、电子学、数学、计算机、生物学等）利用物质一切可以利用的性质建立表征测量的新方法、新技术，开拓了分析化学的新领域。分析化学正处在一个蓬勃发展的新阶段，因而成为当今最有活力的学科之一。

但是在化学教育中，作为分析化学教育的基础和入门，传统的化学分析仍然是十分必要的，它仍然是每个初学者的必由之路。

1.2 分析化学在科技进步和国民经济建设中的作用和地位

分析化学在科学研究中的重要性是不言而喻的。目前世界范围内的大气、河流、海洋和土壤等的环境污染正在破坏着正常的生态平衡，甚至危及人类的发展和生存。为追踪污染源、弄清污染物种类、数量、研究其转化规律和危害程度，分析化学具有不可忽视的作用。在新材料科学研究方面，杂质含量的测定及其形态与结构的表征已成为发展新材料的关键。在生命科学中，分析化学对于揭示生命起源、生命过程、疾病及遗传奥秘等方面，都具有重要意义。例如各种分析手段在研究糖类、蛋白质、脱氧核糖核酸、酶、维生素、各种抗原抗体、激素及激素受体的组成、结构、生物活性以及免疫功能等方面，均起着决定性作用。在医学科学方面，医药分析在药物成分、药物作用机制、代谢与分解、药动力学、疾病诊断以及滥用药物检测等的研究中，更是不可缺少的手段。在空间科学研究中，星际物质的分析已成为了解和考察宇宙物质成分及其转化规律的最重要手段。

分析化学在工农业生产等国民经济发展中更是不可缺少的环节。在工业生产中，分析化学的重要性主要表现在产品质量检查、生产工艺流程的控制和商品检验等方面。而产品质量的检查和工艺流程的控制则是质量管理的主要手段，也是发展商品经济的最重要因素之一。在农业生产方面，对土壤、水质、农药、化肥、残留物以及农产品质量的检验，分析化学同样占有重要地位。在资源及能源开发中，分析化学是获得地质矿物组分及结构，揭示地质环境变化的主要手段。煤炭、石油、天然气、核燃料资源的探测、开采及加工都不能离开分析检测工作。在当今世界性的资源、能源、市场、军事等方面的竞争中，分析化学占据着重要的位置。强化分析化学参与竞争的意识，充分认识分析化学发展的紧迫

性是反映国家综合实力的一个重要标志。

1.3 化学分析与仪器分析

仪器分析手段的出现，使分析化学的面貌发生了根本的变化。因此有人认为，只要有了仪器，就可解决分析化学中的一切问题。更有人认为“化学正在走出分析化学”。也就是说，在分析化学中已不需要化学分析了。显然，这种观点是十分片面的。确切地说，仪器分析与化学分析，将是分析化学不可分割的两大支柱。因为仪器仅仅是一种工具，而化学才是真正的研究对象，因此仪器分析应该是分析仪器与化学相结合的产物。

严格地说，我们很难把化学分析与仪器分析区分开来，也没有必要在它们之间划出界线。比如说，中子活化分析法通常采用中子活化待测元素，使其成为具有放射性的同位素，然后通过测量同位素的放射性强度来进行定量分析。就中子活化反应来说，它属于化学反应，而测量其放射性强度又是一种仪器分析手段。类似的例子不胜枚举。因此，一切新的化学反应或新的仪器测量手段的研究都是现代分析化学中必不可少的内容。

1.4 分析化学方法的分类

到目前为止，各种分析方法已有一百余种，它们之中有的是老方法，有的是新方法。但是有一个共同特点，就是老方法不断更新，新方法层出不穷。下面就主要的分析方法作一简单分类。

1. 重量法

包括沉淀重量法、电解重量法等。

2. 滴定法

包括酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法、光度

滴定法、电化学方法确定终点滴定法等。

3. 光谱分析法

原子光谱分析：包括原子发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、X射线荧光光谱。

分子光谱分析：包括紫外—可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、分子荧光光谱、化学发光及生物发光分析。

激光光谱分析：包括激光共振电离光谱、激光增强电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光光声光谱、激光质谱及激光光热光谱等。

4. 电化学分析法

电导分析法：包括电导滴定、高频滴定。

电势分析法 包括 pH 电势测定、离子选择性电极、电势滴定。

电解分析与库仑分析：包括普通电解分析、控制阴极电解分析、汞阴极电解分析、控制电势库仑分析、恒电流库仑分析。

极谱分析法：包括示波极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法、催化极谱法、阳极溶出伏安法。

其他电化学分析法

5. 色谱分析法

包括气相色谱法、高效液相色谱法、超临界流体色谱法、薄层色谱法、离子色谱法、毛细管电泳等。

6. 质谱及核磁共振波谱分析

7. 化学计量学

8. 联用技术

9. 放射分析：中子活化分析法

10. 表面分析及微区分析

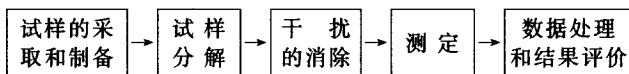
11. 其他分析方法

第二章 定量分析概论

2.1 定量分析概述

2.1.1 定量分析的一般过程

定量分析的一般过程可用如下框图表示。



框图中的后三个部分将在以后的有关章节中介绍。本章仅对前两步过程进行讨论。

2.1.2 试样的采取和制备

1. 原始试样的采取

一般测定只需少量（零点几至几克）样品，而欲分析的对象可能是大批物料（如一批化工原料或产品、一堆矿石、大量的工业废水等）。分析之前，首先应从大量的物料中合理地抽取出一部分（几公斤到几十公斤）试样，称为原始试样。无疑，原始试样必须具有代表性，其组成成分与整个物料的平均成分应当接近，否则分析工作就毫无意义。从大批物料中合理地抽取具有代表性的原始试样的过程称为采样。

如何正确采样？各有关部门的质量管理机构都有严格的操作规程。一般来说，如果待测组分在大批物料中的分布是均匀的（如某些化工产品），则可任取一部分并稍加混合后就可制得原始试样了。但在实际工

作中物料的组成往往是不均匀的，粒度也不一致，因此采样则是一项复杂的操作。应根据物料的性质，组分的均匀程度，物料的数量以及存放状况等，按规定在不同的部位，选多个取样点进行取样。

原则上讲，采出的样品份数愈多，量愈大，样品与物料的平均组成就愈趋接近。原始采样量与分析误差要求有关，误差要求愈小，采样量应愈多。另外，采样量还决定于物料组分的均匀程度、粒度以及易破碎程度。它们之间的关系可用下面经验公式表示：

$$m = Kd^a$$

式中 m ——原始试样量 (kg)；

d ——试样中最大粒度 (直径 mm)；

K 和 a 是经验常数，其大小与物料的均匀程度和易破碎程度有关，其数值是由有关部门的质量管理机构通过实验确定的，并以“规范”形式下达到下属单位执行。如地质部门采取赤铁矿原始试样规定： $K=0.06, a=2$ 。按此规定，如果赤铁矿样的最大颗粒的直径为 20mm，则

$$m = 0.06 \times 20^2 = 24\text{kg}$$

原始试样最少应采 24kg。

2. 分析试样的制备

按上述方法采集的原始试样是不均匀的，数量也过多，不能直接用于分析，需要进一步加工制成分析试样。

分析试样的制备过程如下：

(1) 破碎

用机械或人工方法将原始试样进行不同程度的破碎，并且过筛。筛孔的大小应根据需要而定。未通过筛孔的大颗粒应再行破碎，直至试样全部过筛为止。不能把粗颗粒弃去，否则会影响试样的代表性。

试样经破碎后过筛所用的筛子称为标准筛。标准筛的规格常用“筛目”表示。表 2-1 为标准筛的筛目和孔径大小的对应关系。

(2) 缩分

将已破碎过筛后的原始试样再进一步破碎、过筛并逐步缩小其量

表 2-1 标准筛的筛目和孔径

筛目	筛孔直径/mm
10	2.00
20	0.83
40	0.42
60	0.25
80	0.177
100	0.149
120	0.125
140	0.105
200	0.074

的过程叫做缩分。最常用的缩分方法是“四分法”。四分法是将已破碎过筛的原始试样经充分混合均匀后堆成圆锥体形，将顶部压平，通过中心分成四等份。任取对角的两份弃去，其余的两份收集在一起，并混合均匀。此时试样已缩减了一半。如图 2-1 所示。根据需要可将经一次缩分后的试样，再破碎至更细，再次缩分。如此反复直至留下所需量为止，便得分析试样。

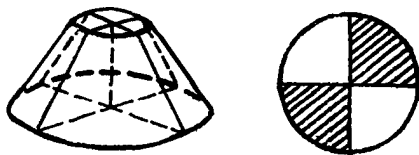


图 2-1 四分法示意图

一般送化验室的分析试样量为 200~500g (粒度应便于溶解，一般要求通过 100~200 目筛)。将制备好的分析试样贮存于带磨口塞的广口瓶中，瓶外贴好标签，注明试样的名称、来源、采样日期等。

3. 液体和气体试样的采取

(1) 液体试样的采取

如果物料是装在一个大容器内的，只要在容器的不同深度取样，并

混合均匀即可作为分析试样。若物料是分装在多个小容器中的，则应从各容器中取相同量的样品，混合均匀后作为分析试样。在采集水管或有泉水井中的水样时，取样前需将水龙头或水泵打开放水 10~15min 然后收集水样于干净瓶中。采取池、江、河中水样时，应在不同深度取多份水样，混合均匀后作为分析试样。

(2) 气体试样的采取

采取气体试样也要根据具体情况，选用适宜的采样方法。如大气样品通常选择距地面 150~180cm 高度处采样，以使样品与人呼吸的空气相一致。对于烟道气或工业废气，可将气体样品采入干净的空瓶中，或大型注射器内，也可用适当的吸收剂吸收浓缩后供分析用。

以上是有关采样和试样制备的基本知识。在实际工作中应根据国家有关标准或部颁标准进行采样和制样。

2.1.3 试样的分解

除少数分析方法（如发射光谱、差热分析、红外光谱等方法）外，一般的分析方法，特别是化学分析法都是在溶液中进行的（湿法分析）。因此，在分析之前，应将固体试样中的被测组分定量地转入溶液。这一过程叫做试样的分解。

试样分解必须满足以下条件：

被测组分应定量地转入溶液，即所谓分解完全，并使其状态有利于测定。

分解过程中避免引入干扰组分和被测组分。

常用的试样分解方法有：

1. 溶解法

选用适当的试剂（也称溶剂）使被测组分变成可溶性物质。常用的溶剂列于表 2-2 中。

2. 熔融法

熔融法是将固体试样与固体熔剂按一定比例（通常用 6~12 倍量

表 2-2 试样分解常用溶剂

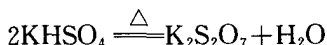
溶 剂	可分解试样	备 注
HCl	Fe, Co, Ni, Al, Cr, Sn, Be, Mg, Ge, Sn, Ti 等 金属; Fe, Mn, Ca, Mg, Zn 等 氧化物, 碳酸盐及某些硅酸盐	HCl+H ₂ O ₂ ; HCl+Br ₂ 可分解铜合金及硫化物矿等
HNO ₃	多种金属(除 Au 和 Pt 系金属外), 弱酸盐, 硫化物等	Fe, Cr, Al 因形成氧化膜而钝化; Sn, Sb, W 形成难溶酸; 3 份 HCl 加 1 份 HNO ₃ 称为王水, 可溶解贵金属及其矿石
H ₂ SO ₄	Fe, Co, Ni, Zn 金属及其合金; Al, Be, Mn, Ti, Th, 稀土, U 等矿石	H ₂ SO ₄ 在 338℃ 恒沸 (98.3%), 可在高温下分解矿石, 并可置换大多数可挥发酸; 破坏有机物
H ₃ PO ₄	合金钢和许多难溶矿物, 如镁铬铁矿、铌铁矿、钽铁矿等	单独使用 H ₃ PO ₄ 分解试样时加热时间不易过长, 以免生成焦磷酸盐沉淀, 因此常与 H ₂ SO ₄ 混合使用
HClO ₄	多种铁合金和不锈钢	分解试样时应注意安全*
HF	硅酸盐	常与浓 H ₂ SO ₄ 混合使用; 使用铂或聚四氟乙烯器皿并在通风橱中进行
NaOH 20%~30% 水溶液	铝和铝合金及某些酸性氧化物(如 As ₂ O ₃)	在银、铂或聚四氟乙烯器皿中进行

* 市售 HClO₄ 浓度低于 72%, 在普通条件下保存十分稳定; 与水的恒沸物浓度为 72.5% 沸点 203℃)。因此蒸发 HClO₄ 水溶液一般不会达到爆炸浓度 (>85%) 但在有强脱水剂(如浓 H₂SO₄) 共存时可形成无水 HClO₄。浓的 HClO₄ 与有机物或某些无机还原剂共热时会发生爆炸。含有机物的试样须预先在 500℃ 灼烧除去有机物后, 再用 HClO₄ 分解。蒸发 HClO₄ 时, 逸出的浓烟常在通风橱中凝聚。故通风橱的烟道应定期用水冲洗, 以免在热蒸气通过时凝聚的 HClO₄ 与尘埃、有机物反应, 引起燃烧爆炸。

的熔剂) 混合, 放在适当材料制成的坩埚内高温熔融。在熔融状态下试样中被测组分与熔剂发生复分解反应, 使被测组分转化为易溶于水或酸的形式。冷却后的融块用水或酸浸取, 使被测组分定量转入溶液。熔

融法一般用来分解难溶试样。常用的熔剂可分为酸性溶剂和碱性溶剂两种。

(1) 酸性溶剂：常用的有焦硫酸钾 ($K_2S_2O_7$) 或硫酸氢钾 ($KHSO_4$)，后者加热时脱水亦变成焦硫酸钾：



所以二者的作用是一样的。在 300°C 以上 $K_2S_2O_7$ 缓慢分解出 SO_3 使碱性或中性氧化物（如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 ZrO_2 等）转化为可溶性硫酸盐。 $K_2S_2O_7$ 常用于分解硅酸盐（测 SiO_2 ）、钨矿石等。

(2) 碱性熔剂：常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2O_2 、 $NaOH$ 及它们的混合物，可分解硅酸盐、硫酸盐、天然氧化物、磷酸盐等。

熔融法分解试样能力强，但由于加入大量熔剂，增加了对进一步测定的干扰机会，并由于在高温下进行分解，对坩埚可产生严重的腐蚀而引入杂质。

3. 烧结法（或称半熔融法）

烧结法是将试样与固体熔剂混合物在低于熔点的温度下，经一定时间反应使试样完全分解的方法。此法温度较低，坩埚材料损耗小。

烧结法常用的熔剂有：

(1) $Na_2CO_3 - ZnO$ 、 $Na_2CO_3 - MgO$ ：可用于煤炭或矿石中全硫量的测定，其中 Na_2CO_3 起熔剂作用， ZnO 或 MgO 因熔点高使整个烧结物不融，起着疏松通气的作用。在碱性条件下，空气中的氧可将硫化物氧化为 SO_4^{2-} 。烧结物可用水浸取。

(2) $CaCO_3 - NH_4Cl$ ：可用于测定硅酸盐中的 K^+ 、 Na^+ 。在烧结时 NH_4Cl 和 $CaCO_3$ 形成 $CaCl_2$ 过量的 $CaCO_3$ 分解为 CaO 。 $CaCl_2$ 和 CaO 使试样中的 K^+ 和 Na^+ 转化为可溶性氧化物，烧结物可用水浸取。

在实际工作中，选择试样的分解方法一般是：当已知试样的种类或组成时，可根据其性质选择合适的分解方法；如果对试样全无所知，则可依次试验稀 HCl 、浓 HCl 及其他溶解法。若都不能全部溶解时，再依次试验半熔法和熔融法。

2.1.4 定量分析中的重要物理量及其单位

1. 物质的量及其单位

(1) 物质的量 是一个物理量的名称。这一名称 (英文) 是由第 14 届 (1921 年) 国际计量大会 (CGPM) 正式确定的。我国国家标准 (GB) 将这个物理量的中文名称定为 “物质的量”。它的国际符号是 n 。它是国际单位 (SI) 制中 7 个基本物理量之一, 也是化学学科中最重要的物理量。我们必须正确地理解和运用它。为此作如下讨论:

物质 B 的物质的量 n_B 是与系统中基本单元 B 的数目 N_B 成正比的物理量, 即

$$n_B \propto N_B \text{ 或 } n_B = \left(\frac{1}{L}\right) N_B$$

式中 L 是阿佛伽德罗 (Avogadro) 常数*。

物质 B 的物质的量 n_B 及其质量 m_B 分别是国际单位制中的两个不同的基本物理量, 是在度量物质 B 的两种不同属性时引出的两个独立的物理量, 它们各有其独立的量纲和单位。尽管物质 B 的物质的量比例于它的质量 m_B , 但在一般情况下, 不同物质的物质的量之比并不等于它们的质量之比。如 $n(\text{H}_2)/n(\text{O}_2) \neq m(\text{H}_2)/m(\text{O}_2)$ 。

(2) 基本单位 “摩尔”

摩尔是物质的量的单位, 符号是 mol。它是由第 14 届 CGPM 定义并规定作为 SI 基本单位之一的十分重要的单位。根据 CGPM 决定 摩尔的定义包括如下内容:

摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。使用摩尔时应指明单元, 它可以是分子、原子、离子、电子或其他粒子, 或是这些粒子的特定组合。

对这一定义作以下说明:

定义已明确指出 “摩尔” 是 “物质的量” 这一物理量的单位。该单位的大小是: 只要系统中单元 B 的数目等于 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目,

* 阿佛伽德罗常数是 SI 中的一个导出量, 其定义是: 系统的粒子数除以物质的量。单位为 mol^{-1} 现代公认值 $L = (6.022\,045 \pm 0.000\,031) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。

该系统中物质 B 的物质的量 n_B 就是 1mol 写成 $n_B = 1\text{mol}$ 。若系统中单元 B 的数目是 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 原子数目的 a 倍, 则 $n_B = a\text{mol}$ 。而 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目正是以 mol^{-1} 为单位的阿佛伽德罗常数的数值。

定义要求在使用摩尔时指明单元, 注明单元的方式如下所示:

$$n(\text{H}) = 1\text{mol}(\text{H})$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

由于相对原子质量和相对分子质量(旧称原子量和分子量)是以 ^{12}C 定为 12.00 做为基准的, 因此当系统中单元 B 的物质的量为 1mol 时, 它所具有的质量(单位是 g 时)的数值就是单元 B 的相对原子质量或相对分子质量或式量。例如:

1mol(H) 所具有的质量是 1.008g

1mol(H_2) 所具有的质量是 2.016g

1mol($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 所具有的质量是 9.008g

但是不能写成: $1\text{mol}(\text{H}) = 1.008\text{g}$ 因为 $n(\text{H}) \neq m(\text{H})$ 。

2. 摩尔质量及其单位

摩尔质量的定义是: 物质系统的质量除以物质的量。

$$M_B = \frac{m_B}{n_B} \quad \text{或} \quad M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{n(\text{B})}$$

式中 M_B 或 $M(\text{B})$ 表示物质 B 的摩尔质量, m_B 或 $m(\text{B})$ 表示物质 B 的质量, n_B 或 $n(\text{B})$ 表示物质 B 的物质的量。

摩尔质量的 SI 单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (读作千克每摩尔), 分析中常用的单位是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 当选用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 作单位时, 摩尔质量的数值等于其相对分子质量 (M_r) 或相对原子质量 (A_r)。如 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016\text{g/mol}$ 。凡提及摩尔质量时亦必须注明单元。

3. 表示浓度和含量的物理量及其单位

(1) 物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度, 符号是 c 其定义是: 溶液中溶质 B 的物质的量除以混合物(溶液)的体积。

$$c_B = n_B/V \quad \text{或} \quad c(\text{B}) = n(\text{B})/V$$

式中 c_B 或 $c(B)$ ——溶质 B 的物质的量浓度；

n_B 或 $n(B)$ ——B 的物质的量；

V ——溶液的体积。

物质的量浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (读作摩尔每立方米) 分析中常用的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 后者可写成 mol/dm^3 或 mol/L 等形式。

由于物质的量浓度是物质的量的导出量，所以凡提及物质的量浓度时，也必须指明单元。只有指明了单元，物质的量浓度才具有明确的意义。例如为了表示在 1L 溶液中含有 0.1mol 的 KMnO_4 溶液的浓度，可根据需要选 KMnO_4 或 $\frac{1}{3}\text{KMnO}_4$ 或 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 为基本单元，该溶液的浓度可分别表示成： $c(\text{KMnO}_4) = 0.1\text{mol}/\text{L}$ 或 $c(\frac{1}{3}\text{KMnO}_4) = 0.3\text{mol}/\text{L}$ 或 $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.5\text{mol}/\text{L}$ 。由此可见，同一个溶液选用不同单元时，浓度的数值也就不同。但不管用哪一个方法表示，在概念上都是严格的，含义也都是明确的。

对于同一个溶液，基本单元可以选 B 也可以选 bB (b 可以是整数也可以是分数)。浓度之间的关系是：

$$c(bB) = \frac{1}{b}c(B) \quad (2-1)$$

这就是所谓的“换单元”公式。

(2) 质量分数

质量分数的定义是：

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_0}$$

式中 ω_B 表示物质 B 的质量分数； m_B 表示物质 B 的质量； m_0 表示混合物的质量。

质量分数用来表示被测组分在试样中的含量。

由于质量分数是相同物理量之比，因此是无量纲量。若分子、分母两个质量单位一样，则质量分数为一纯数(小数)。例如在 5g 含铁试样中铁的质量为 0.5g 时， $\omega_{\text{Fe}} = \frac{0.5\text{g}}{5\text{g}} = 0.1$ 。如果分子、分母两个质量单位

不同 质量分数则有单位 其单位是两个不同质量单位之比 例如 $\mu\text{g/g}$ 、 mg/g 、 g/t 等。

当质量分数为一纯数时 也可以用‘百分数’或‘千分数’表示。例如 $\omega \times 100\% = x_1\%$ (或 $\omega \times 1\,000\text{‰} = x_2\text{‰}$) 被称做质量百分(或千分)含量。在微量分析中质量分数常用 ppm(parts per million)、ppb(parts per billion)和 ppt(parts per trillion)表示：

$$\omega \times 10^6 / 10^6 = x_3 \text{ppm}$$

$$\omega \times 10^9 / 10^9 = x_4 \text{ppb}$$

$$\omega \times 10^{12} / 10^{12} = x_5 \text{ppt}$$

以上 $\%$ 、 ‰ 、ppm、ppb 和 ppt 都不是单位，而是些非单位符号，它们分别表示 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-6} 、 10^{-9} 和 10^{-12} 。各符号前面的系数 (x_1 、 x_2 、 $\dots$ 、 x_5) 分别等于 ω 乘以 10^2 、 10^3 、 10^6 、 10^9 和 10^{12} 。可见 $x_1\%$ 、 $x_2\text{‰}$ 、 $x_3\text{ppm}$ 、 $x_4\text{ppb}$ 和 $x_5\text{ppt}$ 等都是质量分数 ω 的一种表示形式。

(3)表示浓度和含量的其他物理量

可以表示浓度和含量的其他物理量列于表 2-3。

表 2-3 一些表示浓度和含量的物理量

物理量	定义方程	常用单位	说 明
质量浓度 ρ (mass concentration)	$\rho_B = \frac{m_B}{V}$	kg/L, g/mL 等	m_B : 溶质 B 的质量 V : 溶液体积
质量摩尔浓度 b (molality)	$b_B = \frac{n_B}{m}$	mol/kg 等	n_B : 溶质 B 的物质的量 m : 溶剂的质量
体积分数 φ (Volume fraction)	$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$	无量纲量	V_B : 溶质 B 的体积 V : 溶液的体积

2.2 滴定分析概述

2.2.1 滴定分析的一般过程和特点

滴定分析法也称容量分析法。在滴定分析时，一般是将试样溶解

后，取其全部或一部分，加入少量指示剂，再将一种已知准确浓度的溶液（标准溶液）通过滴定管逐滴加到待测试液之中。这一操作过程称为滴定，滴入的标准溶液叫做滴定剂。滴入的滴定剂（T）与被滴物（X）相遇并反应：



当加入的滴定剂的物质的量与被滴物的物质的量正好符合滴定反应式的化学计量关系时，称反应到达了化学计量点或称理论终点。常用“eq”或“EP”表示。

事实上当滴定反应到达化学计量点时，往往没有可为人们直接观察到的外部表征，但可以通过指示剂颜色的变化进行判断。在滴定时根据指示剂颜色的变化而停止滴定的那一点叫做滴定终点，常用“ep”表示。

化学计量点与滴定终点在概念上是不同的，在实际滴定中也往往是不一致的。由于人们是根据终点时耗用滴定剂的体积来计算分析结果的，这就会由于终点与化学计量点的不一致而产生误差，这一误差称为终点误差或称滴定误差。终点误差的大小决定于滴定反应的完全程度和终点与化学计量点的差距，而后者则与指示剂的性能及用量有关。

滴定分析法是化学定量分析中很重要的一种方法，其特点是适用于常量组分（含量 > 1%）的测定，准确度高，相对误差一般为 ±0.2% 左右，仪器简单，操作简便、快速，用途广泛。因此滴定分析至今仍有重要的实用价值。

2.2.2 滴定分析法分类及对滴定反应的要求

滴定分析法是以化学反应为基础的。根据滴定反应的类型，滴定分析可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法等。

化学反应很多，但可用于滴定分析的化学反应必须符合下述条件：

反应必须按一定方向定量完成。所谓“定量”即指反应的完全程度应达 99.9% 以上。

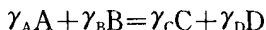
反应速度快，或有简便方法（如加热、加催化剂）使之加快。

有合适的确定终点的方法，例如有合适的指示剂。

试液中的共存物质不干扰测定，或虽有干扰但有消除方法。

2.2.3 滴定分析的化学计量基础

对于化学反应



式中 γ_A 、 γ_B 、 γ_C 和 γ_D 是反应式的系数；A 和 B 为反应物；C 和 D 为产物。若分别选择 $\gamma_A A$ 、 $\gamma_B B$ 、 $\gamma_C C$ 和 $\gamma_D D$ 为基本单元，则 $1\text{mol}(\gamma_A A)$ 与 $1\text{mol}(\gamma_B B)$ 反应生成 $1\text{mol}(\gamma_C C)$ 和 $1\text{mol}(\gamma_D D)$ 。即任何化学反在任何时刻都有如下关系：

$$n(\gamma_A A) = n(\gamma_B B) = n(\gamma_C C) = n(\gamma_D D)$$

(消耗的 γ 消耗的 γ 生成的 γ 生成的)

也就是说，各反应物的物质的量和各产物的物质的量是相等的，但必须按上述规定选择基本单元。

任何一个滴定反应可用如下通式表示：



式中 T 为滴定剂；X 为被测物质；P 和 Q 是反应产物。在化学计量点时有如下关系：

$$c(\gamma_T T) V_T = c(\gamma_X X) V_X$$

换单元并移项得：

$$c(X) V_X = \frac{\gamma_X}{\gamma_T} c(T) V_T \quad (2-2)$$

因为

$$n_X = m_X / M(X)$$

所以

$$m_X = \frac{\gamma_X}{\gamma_T} c(T) V_T M(X) \quad (2-3)$$

式(2-2)和式(2-3)是滴定分析化学计量的最基本公式。

2.2.4 基准物质和标准溶液

1. 基准物质

可以用来直接配制标准溶液或标定标准溶液的物质叫基准物质。

作为基准物质必须符合下列条件：

- (1)纯度高。杂质含量低于 0.02%。
- (2)组成（包括结晶水在内）与化学式相符。
- (3)稳定。在空气中不易被氧化，不易吸收 H_2O 和 CO_2 ，不易失掉结晶水等。
- (4)最好具有较大的摩尔质量，以减少称量的相对误差。

市售的基准试剂是按照对基准物质的要求进行生产的，可以直接作基准物使用。而优级纯或分析纯试剂虽然纯度较高，但组成不一定与化学式相符，故不能随意直接作基准物使用，但按一定的方法提纯或经干燥等处理，制成基准试剂后可以使用。常用的基准物质的干燥条件和应用范围列于表 2-4。

2. 标准溶液的配制

配制标准溶液有如下两种方法：

(1)直接配制法

当欲配制的标准溶液的溶质是基准物时，可用直接法配制，即准确称取所需基准物，溶于适量水后，定量地转移至容量瓶中并稀释至刻度。用计算的方法求出该标准溶液的准确浓度。

(2)间接配制法（也称标定法）

当欲配制的标准溶液的溶质不是基准物时如 NaOH 、 HCl 、 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等，不能用直接法配制，需用间接法配制，即先粗配（粗配时，质量用台秤称取；体积用量筒量取）成一个近似所需浓度的溶液，然后准确称取一种合适的基准物质，用滴定的方法确定已配溶液的准确浓度。这一操作过程叫做标定。有时也可用另一种已知浓度的标准溶液标定待标液的准确浓度。显然后一方法的准确度不及用基准物质直接标定的好。

3. 标准溶液浓度的一种特殊表示方法

滴定分析中标准溶液的浓度一般用物质的量浓度表示。但是在某些部门（如工厂化验室），常常要对同一类的多批试样进行同一组分的例行测定，这时所用的标准溶液的浓度常用一种特殊的表示方法——滴定度来表示（符号为 T ）。