

高等学校教学用书

分析化学简明教程

张锦柱摇主编

北京

冶金工业出版社

100070

内 容 简 介

本书共分 8 章, 主要包括滴定分析法概述, 酸碱滴定法, 误差及分析数据处理, 配位滴定法, 氧化还原滴定法, 重量分析法, 吸光光度法, 电化学分析法, 原子吸收分光光度法, 定量分析的一般步骤和常用的分离方法等。全书紧扣定量这个主题, 推导严谨、深入浅出、简明扼要, 并附有大量例题。每章的后面附有习题, 书后附有分析化学常用的数据表。

本书为高等理工院校的基础课教材, 也可供化学工作者参考。

摇图书在版编目(悦孕)数据

摇分析化学简明教程 张锦柱主编 北京: 冶金工业出版社, 圆园园愿

摇高等学校教学用书

摇分类号: 悦孕. 圆. 圆

摇 I 圆分... 摇 II 圆张... 摇 III 圆分析化学—教材 摇 IV 圆圆缘

摇中国版本图书馆 悦孕数据核字 (圆园园愿) 第 圆圆圆圆号

出版人摇曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 猿号, 邮编 员园园园)

责任编辑摇郭庚辰 (圆园园愿) 摇美术编辑摇李摇心

责任校对摇王永欣摇李文彦摇责任印制摇牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

圆园园愿年 愿月 第 员版, 圆园园愿年 愿月 第 员次印刷

苑圆页 伊 圆圆圆伊 圆圆圆 圆圆圆伊 圆圆圆 圆圆圆伊 圆圆圆 圆圆圆伊 圆圆圆 圆圆圆伊 圆圆圆

圆圆圆伊 圆圆

冶金工业出版社发行部摇电话: (圆园园) 圆圆圆圆圆圆摇传真: (圆园园) 圆圆圆圆圆圆

冶金书店摇地址: 北京东四西大街 源号 (圆园园) 摇电话: (圆园园) 圆圆圆圆圆圆

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前摇摇言

分析化学作为一门基础课，主要任务是使学生掌握基本理论、基本知识和基本技能，为学习后续课程和将来从事生产和科研打下一定基础。为此，在编写中，对于基础理论和基本原理，尽量做到全面系统介绍，把问题说清讲透。

在酸碱滴定法一章中，对于酸碱平衡的有关问题，采用质子条件式进行统一处理。除了对一般酸碱平衡问题进行深入讨论外，还详细讨论了极弱极稀酸碱及其混合液（包括极稀缓冲溶液）等的平衡问题及处理办法。对溶液 α 值简化计算的有关条件式和多元酸碱分步滴定的有关条件式等，均辅以定量的推导过程，最终引出定量的结论。

在配位滴定法一章中，有关配位平衡的处理，以往是把 K_{MY} 的酸效应和干扰离子对 K_{MY} 副反应作为主要矛盾而重点介绍。但金属离子的辅助配位效应和羟基配位效应有时也会变成矛盾的主要方面，并且在一般情况下其影响也是不应忽略的。因此，书中对此也进行全面系统介绍，并统一用副反应系数的办法处理，最后归纳在一个简单的条件常数式中。

书中还就酸碱滴定和配位滴定的终点误差问题进行定量讨论和处理，把选择指示剂问题与误差定量地联系起来。

在误差和数据处理一章中，关于偶然误差的正态分布以及平均值的置信区间、置信度等问题，如果以学生未学数理统计为由采取点到即止的办法，容易造成学生理解片面，甚至产生概念错误。因此，本书从实际数据着手，采用逐层剖析的方法，先后引入误差分布直方图、正态分布、标准正态分布和 t 分布等概念，最后得出关于在一定置信度条件下以平均值为中心的置信区间概念并能进行相关计算。所费篇幅不多，但教学实践证明效果尚好。

此外，在氧化还原滴定法、重量分析法以及仪器分析法等章节中，本书力求做到重点突出、层次清晰、简明扼要和密切联系实际。另外，还编排较多例题并配有一定难度的思考题和习题，以帮助和启发学生对所学理论的深入理解和运用。特别是通过结合设计性、综合性实验，对于培养学生独立思考能力和创新能力，有着重要的指导作用。

在编写过程中，听取了一些兄弟院校、科研单位和我校一些专业教研室许多同志的宝贵意见，在此一并致谢。

本书第员 第猿 第缘章由张锦柱执笔，第圆 第苑章由张斌执笔，第源 第愿章由陈阵执笔，第远 第员 第员章由冯月斌执笔，第怨 第员章由杨保民执笔，附表部分由张斌收集整理。全书最后由张锦柱整理定稿。

编摇者

圆年 远月

于昆明理工大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析化学的分类	1
1.3 化学分析法	1
1.4 仪器分析法	1
1.5 分析化学的进展	1
第 2 章 滴定分析法概述	2
2.1 滴定分析法及其对反应的要求	2
2.2 滴定分析法	2
2.3 滴定分析对反应的要求	2
2.4 滴定方式	2
2.5 标准溶液的配制及其浓度表示方法	2
2.6 标准溶液的配制	2
2.7 标准溶液浓度的表示方法	2
2.8 活度与活度系数	2
2.9 滴定分析的计算	2
2.10 基本公式	2
2.11 计算示例	2
习 题	2
第 3 章 酸碱滴定法	3
3.1 酸碱平衡的理论基础	3
3.2 酸碱反应	3
3.3 酸碱质子平衡	3
3.4 弱酸（碱）溶液的型体分布	3
3.5 一元弱酸溶液中各型体的分布	3
3.6 多元酸溶液中各型体的分布	3
3.7 质子条件式	3
3.8 物料平衡式	3
3.9 电荷平衡式	3

摇摇猿猿猿摇质子条件式	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱溶液中匀 ⁺ 的浓度计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇一元弱酸(碱)溶液 责匀值的计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇多元酸(碱)溶液 责匀值的计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇两性物质溶液 责匀值的计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇混合酸和混合碱溶液的 责匀值的计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇弱酸及其共轭碱混合液(匀 ⁺ 粤垣粤 ^原) 责匀值的计算	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱缓冲溶液的缓冲容量及缓冲范围	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱指示剂	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱指示剂的变色原理和变色范围	猿猿
摇摇猿猿猿摇混合指示剂	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱滴定曲线和指示剂的选择	猿猿
摇摇猿猿猿摇强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	猿猿
摇摇猿猿猿摇一元弱酸(碱)的滴定	猿猿
摇摇猿猿猿摇多元酸的滴定	猿猿
摇摇猿猿猿摇多元碱的滴定	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱标准溶液的配制与标定	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸标准溶液	猿猿
摇摇猿猿猿摇碱标准溶液	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱滴定计算示例	猿猿
摇摇猿猿猿摇酸碱滴定的终点误差	猿猿
摇摇猿猿猿摇强酸(碱)滴定的 栽匀	猿猿
摇摇猿猿猿摇弱酸(碱)滴定的 栽匀	猿猿
摇摇猿猿猿摇习题	猿猿
第 源章 摇误差及分析数据处理	猿猿
摇摇猿猿猿摇误差及其产生的原因	猿猿
摇摇猿猿猿摇准确度和精密度	猿猿
摇摇猿猿猿摇误差产生的原因及减免方法	猿猿
摇摇猿猿猿摇有限数据的统计处理	猿猿
摇摇猿猿猿摇精密度的其他表示方法	猿猿
摇摇猿猿猿摇偶然误差的分布曲线及其区间概率	猿猿
摇摇猿猿猿摇平均值的置信区间	猿猿
摇摇猿猿猿摇显著性检验——贼检验法	猿猿
摇摇猿猿猿摇可疑数据的取舍——匠检验法	猿猿
摇摇猿猿猿摇有效数字及其运算规则	猿猿
摇摇猿猿猿摇有效数字	猿猿
摇摇猿猿猿摇有效数字的修约	猿猿

有效数字运算规则	缘
习 题	缘
第 缘章 配位滴定法	缘
缘 缘 缘 概述	缘
缘 缘 缘 金属离子的配位反应	缘
缘 缘 缘 与金属离子的配合物及其稳定性	缘
缘 缘 缘 配位平衡	缘
缘 缘 缘 的酸效应及酸效应系数	缘
缘 缘 缘 金属离子的副反应及其副反应系数 $\alpha_{\text{配}}$	缘
缘 缘 缘 配合物的条件稳定常数	缘
缘 缘 缘 配位滴定曲线	缘
缘 缘 缘 金属指示剂	缘
缘 缘 缘 金属指示剂的作用原理	缘
缘 缘 缘 金属指示剂颜色转变点 $\text{pM}_{\text{转}}$ 的计算	缘
缘 缘 缘 常见的金属指示剂	缘
缘 缘 缘 配位滴定终点误差	缘
缘 缘 缘 混合离子的选择性滴定	缘
缘 缘 缘 控制溶液酸度进行分步滴定	缘
缘 缘 缘 采用掩蔽方法进行选择性滴定	缘
缘 缘 缘 其他配位剂的应用	缘
缘 缘 缘 配位滴定的方式和应用	缘
缘 缘 缘 直接滴定法	缘
缘 缘 缘 间接滴定法	缘
缘 缘 缘 返滴定法	缘
缘 缘 缘 置换滴定法	缘
习 题	缘
第 远章 氧化还原滴定法	缘
远 远 远 氧化还原反应的方向和程度	缘
远 远 远 条件电极电位	缘
远 远 远 氧化还原反应的方向及影响因素	缘
远 远 远 氧化还原反应的完全程度	缘
远 远 远 影响氧化还原反应速度的因素	缘
远 远 远 反应物浓度的影响	缘
远 远 远 溶液温度的影响	缘
远 远 远 催化剂的影响	缘
远 远 远 诱导反应的影响	缘

摇摇摇氧化还原滴定曲线	愿
摇摇摇滴定开始至计量点前的电位	愿
摇摇摇计量点的电位	愿
摇摇摇计量点后的电位	愿
摇摇摇氧化还原滴定中的指示剂	愿
摇摇摇自身指示剂	愿
摇摇摇特殊指示剂	愿
摇摇摇氧化还原指示剂	愿
摇摇摇常用的氧化还原滴定法	愿
摇摇摇高锰酸钾法	愿
摇摇摇重铬酸钾法	愿
摇摇摇碘量法	愿
摇摇摇其他氧化还原滴定法	愿
摇摇摇题	愿
 第 苑章 重量分析法	 愿
摇摇摇概述	愿
摇摇摇重量分析法的分类和特点	愿
摇摇摇沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求	愿
摇摇摇沉淀重量法分析结果的计算	愿
摇摇摇沉淀的溶解度及其影响因素	愿
摇摇摇溶解度与固有溶解度、溶度积与条件溶度积	愿
摇摇摇影响沉淀溶解度的因素	愿
摇摇摇沉淀的形成和颗粒的大小	愿
摇摇摇沉淀的形成	愿
摇摇摇沉淀的形状	愿
摇摇摇沉淀的纯度	愿
摇摇摇影响沉淀纯度的因素	愿
摇摇摇提高沉淀纯度的措施	愿
摇摇摇沉淀条件的选择	愿
摇摇摇晶形沉淀	愿
摇摇摇无定形沉淀	愿
摇摇摇题	愿
 第 愿章 吸光光度法	 愿
摇摇摇物质对光的选择性吸收	愿
摇摇摇朗伯比耳定律	愿
摇摇摇吸光光度法的灵敏度与准确度	愿

摇摇摇灵敏度的表示方法	页
摇摇摇影响测定结果准确度的因素	页
摇摇摇显色反应和测定条件的选择	页
摇摇摇显色反应的选择	页
摇摇摇测定条件的选择	页
摇摇摇吸光光度分析的方法和仪器	页
摇摇摇吸光光度分析的方法	页
摇摇摇吸光光度分析仪器的基本部件	页
摇摇摇常用的分光光度计简介	页
摇摇摇吸光光度法的其他应用	页
摇摇摇示差光度法——较高含量组分的测定	页
摇摇摇多组分分析	页
摇摇摇光度滴定	页
摇摇摇酸碱离解常数的测定	页
摇摇摇配合物组成及稳定常数的测定	页
摇摇摇题	页
第 章 摇电化学分析法	页
摇摇摇电位分析法概述	页
摇摇摇参比电极	页
摇摇摇甘汞电极	页
摇摇摇银氯化银电极	页
摇摇摇指示电极	页
摇摇摇金属电极	页
摇摇摇金属难溶盐电极	页
摇摇摇惰性电极	页
摇摇摇玻璃电极	页
摇摇摇溶液 pH 值的测定	页
摇摇摇离子选择电极	页
摇摇摇离子选择电极的类型	页
摇摇摇离子选择电极的性能	页
摇摇摇测定方法	页
摇摇摇电位滴定	页
摇摇摇计量点的确定	页
摇摇摇指示电极的选择	页
摇摇摇极谱分析法概述	页
摇摇摇极谱分析的基本原理	页
摇摇摇浓差极化	页

摇摇摇摇滴汞电极的电解作用	页
摇摇摇摇滴汞电极的特点	页
摇摇摇摇迁移电流	页
摇摇摇摇残余电流	页
摇摇摇摇“极大”和“极大”抑制剂	页
摇摇摇摇氧波及其消除	页
摇摇摇摇极谱定性分析	页
摇摇摇摇极谱定量分析	页
摇摇摇摇极限扩散电流方程式	页
摇摇摇摇波高的测量	页
摇摇摇摇极谱定量分析	页
摇摇摇摇示波极谱法	页
摇摇摇摇测定原理	页
摇摇摇摇示波极谱法的特点	页
摇摇摇摇阳极溶出伏安法	页
摇摇摇摇题	页
第 章 摇摇原子吸收分光光度法	页
摇摇摇摇概述	页
摇摇摇摇基本原理	页
摇摇摇摇共振线和吸收线	页
摇摇摇摇原子吸收的测量方法	页
摇摇摇摇原子吸收分光光度计	页
摇摇摇摇光源——空心阴极灯	页
摇摇摇摇原子化系统	页
摇摇摇摇分光系统	页
摇摇摇摇检测系统	页
摇摇摇摇定量分析方法	页
摇摇摇摇标准加入法	页
摇摇摇摇内标法	页
摇摇摇摇原子吸收分光光度法中的干扰及其抑制	页
摇摇摇摇光谱干扰	页
摇摇摇摇分子吸收	页
摇摇摇摇电离干扰	页
摇摇摇摇物理干扰	页
摇摇摇摇化学干扰	页
摇摇摇摇分析方法和测定条件的选择	页
摇摇摇摇分析方法的选择	页

灵敏度	1
检出极限	1
测定条件的选择	1
习 题	1
第 4 章 定量分析的一般步骤	1
试样的采取和制备	1
试样的采集	1
试样的制备	1
试样的分解	1
溶解法	1
熔融法	1
半熔法 (烧结法)	1
分析结果准确度的保证和评价	1
用标准物质进行平行测定	1
质量控制图	1
第 5 章 定量分析中常用的分离方法	1
沉淀分离法	1
无机沉淀剂分离法	1
有机沉淀剂沉淀分离法	1
共沉淀的分离和富集	1
溶剂萃取分离法	1
基本原理	1
基本参数	1
萃取体系的分类	1
离子交换分离法	1
离子交换树脂的结构和性能	1
离子交换树脂的分类	1
离子交换柱及离子交换分离操作	1
离子交换分离的应用示例	1
习 题	1
附 录	1
附表 1 弱酸、弱碱在水中的离解常数	1
附表 2 金属配合物的稳定常数	1
附表 3 一些金属离子的 $\lg K_{sp}$ 值	1
附表 4 金属指示剂的 $\lg K_{f,MI}$ 值及金属指示剂变色点的 $\lg K_{f,MI}$ 值 (即 $\lg K_{f,MI}$ 值)	1

附表 1 标准电极电位	1
附表 2 常用氧化还原体系的条件电极电位	2
附表 3 难溶化合物的溶度积	3
附表 4 常用的缓冲溶液	4
附表 5 化合物的相对分子质量	5
附表 6 国际相对原子质量表	6
习题答案	7
参考文献	8

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科，是化学学科的一个重要分支。分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析是鉴定物质由哪些组分组成，定量分析则是回答各有关组分的相对含量是多少。在分析未知物时，首先要进行定性分析，但在日常工作中，待测组分常常是已知物，因此，大量的日常分析工作，多是进行定量分析。

我们处在物质世界中，不能设想，这个世界没有定量关系。分析化学就是帮助我们了解这种定量关系的一种重要手段。美国学者科尔索夫等说过：“科学实质上是定量关系的研究，当这种关系涉及物质的组成时，就必须引入定量分析。”在化学学科本身发展方面，分析化学起过重要作用。历史上一些基本定律如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现，原子分子论的创立，原子量的测定及元素周期律的建立等都与分析化学的贡献分不开。在现代化学的研究中，分析手段尤其不可缺少，而且要求越来越高。在其他科学领域，例如地质学、矿物学、冶金学、海洋学、天文、生物、医药、原子能以及农业科学等也都要用到分析化学。在国民经济建设中，分析化学的作用更加明显，常常把分析化学称为生产的“眼睛”。资源的勘探、原材料的选择和加工、生产过程的控制和管理、产品的质量检验、工业废物的监测等都离不开分析化学，技术革新和新工艺的探索也常以分析结果作为依据。在农业上，土壤普查、农作物营养诊断、农产品质量检验以及肥料、灌溉用水和农药等有关含量的测定都普遍应用分析化学。在尖端科学和国防建设中，如人造卫星、核武器生产以及原子能材料、半导体材料的分析也都需要分析化学。

分析化学是高等工科院校有关专业的一门重要的基础课，这无论是从生产科研的实际需要，还是从人才的知识结构方面来看都是必不可少的。学生通过学习，不仅要掌握分析化学的基本理论，而且更重要的是通过严格的实验训练，培养严谨的、实事求是的科学态度，树立准确的概念，熟练掌握有关科学实验的技能技巧和提高分析、解决问题的能力。

1.2 分析化学的分类

从分析方法方面分类，定量分析法可分为化学分析法和仪器分析法两类。

1.2.1 化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法，主要包括重量分析法和滴定分析法。

(1) 重量分析法：通过化学反应及一系列操作步骤使试样中待测组分转化为另一种纯净的、组成固定的单一的相（例如沉淀），然后通过天平称量并计算出该组分含量。这样的分析方法叫重量分析法。

(2) 滴定分析法：通过滴定管将已知浓度的溶液滴加到待测物溶液中与待测物发生反应。滴定剂的加入量正好是待测组分完成反应所必须的。根据滴定剂准确浓度和体积，换算出待测组分含量。这样的分析方法叫滴定分析法。

根据反应类型的不同，滴定分析法又可细分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等。

滴定分析法一般用于高含量和中等含量组分的测定（一般在 员豫以上），测定准确度较高。另外，滴定分析法具有操作简便、快速等优点，加之仪器设备简单、投资较少，因此在生产、科研中应用普遍。当然，重量分析法的准确度更高些，常常作为一些元素测定的标准分析法，但由于操作手续比较冗长，且费时过多，因而在实际生产中没有滴定分析法应用广泛。

圆 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法都要求有特殊仪器，所以称为仪器分析法。仪器分析法常用的有下列几类。

(员) 光学分析法：它包括 员) 吸光光度法（有比色法、可见及紫外吸光光度法和红外吸光光度法），是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。圆) 发射光谱分析法（有发射光谱法和火焰分光光度法），是根据物质受到势能或电能激发后所发射的特征光谱来进行定性和定量分析的方法。猿) 原子吸收光谱法，是根据被测物质产生的原子蒸气对其特征谱线的吸收作用来进行分析的方法。源) 荧光分析法，某些物质在紫外线照射下产生荧光，根据荧光强度测定待测物含量的分析方法。

(圆) 电化学分析法：它包括 员) 电重量分析法，是待测组分借助电解作用，以游离态或氧化物状态在已知质量的电极上析出，通过称量求出含量的方法。圆) 容量分析法，其原理与一般滴定分析法相同，但滴定终点不是靠指示剂变色来确定，而是借助溶液的电导、电流或电位的改变来确定的。根据确定终点的方法不同，又称电导滴定、电流滴定或电位滴定。如果是采用测量电量的方法确定终点，这种滴定称为库仑滴定。猿) 电位分析法，是在零电流情况下，通过测定两极间的电位差从而确定被测物含量的分析方法。这类方法发展很快，应用较广，尤其是离子选择性电极的研制和应用，为电位分析法开辟了更加广阔的前景。源) 极谱分析法，通过对试液电解，在极谱仪上得到电流-电压曲线，从而确定待测组分及含量的分析方法。

(猿) 色谱分析法：这是一种分离、分析多组分混合物的分析方法，具有灵敏、快速、高效和应用广泛等特点。

另外，还有很多新发展起来的仪器分析方法，如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等，这里就不一一介绍了。

仪器分析法具有快速、灵敏、简便等优点，特别适用于微量（圆-圆豫 ~ 员豫）和痕量（约圆-圆豫）组分的测定，现代化生产中和日常工作中一些自动连续测定工作更是离不开仪器。当然，仪器的价格一般较高，尤其是精密仪器更是昂贵，维护要求高、维修较困难等。这些都无法与化学分析法相比。另外，在仪器测定前，试样一般需要进行一系列预处理（如溶解、分离、富集等）。再有，仪器在对未知物测定的同时，常常需要用已知的标准溶液进行比较，而该标准溶液又需要用化学分析法测定。所以，化学分析法和仪器分析法是联系密切、互为补充、不可偏废的，并且前者是后者的基础。

圆 分析化学的进展

分析化学是近四十年来发展最为迅速的学科之一。随着生产发展与科学进步，分析化学越来越显示出它在科学技术和国民经济中的重要地位。在发达的工业化国家中，分析化学已作为一门高科技渗透到各个部门。它们一方面对分析化学提出越来越高的要求，同时也不断为分析

化学的发展提供新的理论、方法和手段。

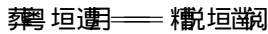
对分析化学不仅在灵敏、准确、快速、简便和专一等方面提出更高的要求，而且要求分析化学提供更多、更复杂的信息。例如半导体技术中的原子级加工，要求测出单个原子的数目，尖端科学研究中一些超纯物质的微量杂质的测定，在材料科学、环境科学、生命科学领域中痕量组分的测定，地质普查、勘探工作中需要获得几百万、上千万个数据，不仅要求快速和自动化，而且要求发展遥测技术。另外，除了成分分析外，有时还要求提供有关组分的价态、状态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多信息。这些要求不胜枚举，也为分析化学的发展提供了机会。随着各种新理论、新技术不断向分析化学渗透，如近代物理、电子工业、真空技术、激光技术和电子计算机等应用于分析化学，使分析化学不但满足科学和生产日新月异的发展需要，而且大大发展了分析工作的水平。例如荧光分析、活化分析和电子光谱等大大提高了分析方法的灵敏度，激光技术应用在吸光光度分析、原子吸收分析和液相色谱分析等方面，不仅提高了灵敏度和分析效率，而且扩大了应用范围。另外，电子计算机应用于分析化学，提高了分析准确度、简化了分析步骤、扩大了应用范围。分析仪器与计算机联机，在生产中可对操作过程进行自动调节和控制，甚至出现分析仪器的智能化。总之，分析化学已进入一个空前发展的时期，所覆盖的学科范围越来越宽广。分析化学总的发展趋势是：更灵敏、更准确、更快捷、更专一、获得更多的化学信息。

第 四 章 摇 滴定分析法概述

四 摇 滴定分析法及其对反应的要求

四 摇 滴定分析法

滴定分析法是采用滴定分析方式测定物质含量的一类分析方法。待测物 M 与已知试剂 N 发生如下化学反应：



M 的物质的量 $n(M)$ 与 N 的物质的量 $n(N)$ 之比等于方程中的化学计量系数比，即 $n(M) : n(N)$ 之比。这就是二者之间的计量关系，是滴定分析定量测定的基础。

进行滴定分析时，将待测物溶液（试液）置于锥形瓶或烧杯中，通过滴定管将已知浓度的标准溶液滴加到锥形瓶（或烧杯）中进行测定，这一操作过程称为滴定。当标准溶液的物质的量 $n(N)$ 与待测组分的物质的量 $n(M)$ 之间，正好符合化学反应方程式所表示的化学计量关系时，我们称反应到达了化学计量点（简称计量点）。为指示计量点的到达，通常在溶液中加入某种指示剂，由指示剂的颜色变化作为计量点到达的标志。指示剂变色时停止滴定，这一点称为滴定终点。化学计量点（又称理论终点）与滴定终点往往不能恰好一致，由此产生的误差叫终点误差（ E_t ），它是滴定分析误差的主要来源之一。滴定分析法是化学分析中最重要的一类分析方法。

四 摇 滴定分析对反应的要求

能用于滴定分析的化学反应类型很多，但并不是所有反应都可用来做滴定分析。适用于滴定分析的化学反应必须符合以下条件：

(1) 反应必须定量进行：这包括两层意思，一方面，反应必须按一定的反应式进行，不发生副反应，这样才能按一定的化学计量关系计算结果。另一方面，反应必须进行完全，到达计量点时应有 99.9% 以上的完全程度。

(2) 反应必须迅速完成：如果反应速度慢，将无法确定滴定终点。有些反应速度较慢的反应，可采用加热或加催化剂等方法提高反应速度。

(3) 必须有适当的方法确定终点。

四 摇 滴定方式

滴定分析中常用的滴定方式有四类：

(1) 直接滴定法：凡符合上述条件的化学反应，都可以用标准溶液直接滴定待测物。例如用 $NaOH$ 滴定 HCl 、用 $Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 、用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} 等等。

(2) 间接滴定法：有的待测物不能与标准溶液反应，可采用间接滴定法。例如 Ca^{2+} 不能与 $NaOH$ 反应，可先将 Ca^{2+} 定量沉淀为 CaC_2O_4 ，经过过滤、洗涤，用 HCl 溶解后，再用 $NaOH$ 滴定 HCl ，从而间接测出 Ca^{2+} 的含量。

(猢) 返滴定法：俗称回滴。如果反应速度较慢或无合适指示剂，可用此法。先往被测物中加入过量的标准溶液，待反应完成后再用另一种标准溶液滴定其过量部分，最后算出待测物含量。例如 KMnO_4 与 Fe^{2+} 配位反应速度很慢，不能直接滴定。加入过量的 Fe^{2+} 标准溶液并加热促使反应完全。然后用 Ce^{4+} 标准溶液滴定剩余 Fe^{2+} ，最后用差减法求出 KMnO_4 含量。

(源) 置换滴定法：有的待测物与标准溶液的反应没有确定的计量关系或伴有其他副反应，可使其中一种与第三种物质作用，定量置换出另一物质，再行滴定。例如用 KMnO_4 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度，不能直接滴定。可先用 KI 与定量的 KMnO_4 作用，置换出定量的 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 。根据 KMnO_4 的物质的量即可确定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。上述反应为



标准溶液的配制及其浓度表示方法

标准溶液的配制

标准溶液是指确知浓度的溶液，其配制方法有直接法和间接法两种。

直接法与基准物质

直接法就是准确称取某种被称为基准物质的试剂，溶解后转入容量瓶中定容，根据基准物质的质量和溶液体积，直接算出溶液的浓度，这样的配制方法叫直接配制法，简称直接法。


用于直接法配制标准溶液的基准物质必须具备以下条件：

(员) 组成恒定：其组成与化学式完全符合，如果含结晶水，如硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、草酸 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \cdot 2\text{H}^+$) 等，则其结晶水含量也应与化学式一致。

(圆) 性质稳定：其在放置或烘干过程中不发生变化，例如不发生氧化还原反应，不吸收 CO_2 ，不吸收水分，不失去结晶水等。

(猢) 纯度高：杂质含量不超过 0.001% 。

(源) 有较大的摩尔质量：当称量具有一定的物质的量的物质时，摩尔质量大者，所称量的质量也大，可减小称量误差。

分析化学中常用的基准物质有重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，摩尔质量 294.18)、硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，摩尔质量 381.37)、邻苯二甲酸氢钾 (，摩尔质量 204.22)、草酸 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \cdot 2\text{H}^+$ ，摩尔质量 126.07) 等。

间接法与标定

有许多试剂不符合上述基准物质的条件，如 NaOH 、 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Fe^{2+} 等，称为非基准物。这一类试剂都不能用直接法配制标准溶液，只能用间接法配制。即首先粗配为近似浓度，然后用基准物或标准溶液测定以求得其准确浓度。这种对非基准物标准溶液进行准确测定的过程称为标定。例如用硼砂标定 NaOH 溶液、用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液、用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定 Fe^{2+} 溶液等。

标准溶液浓度的表示方法

物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度，用符号 c 表示，是指单位体积溶液所含溶质的物质的量。