

揭阳职业技术学院

JIEYANG POLYTECHNIC COLLEGE

教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程：《分析化学》

任课教师： 刘月颖

专业班级： 应化 251 & 应化(订单班)251&应化（3+） 251

授课学期： 2025-2026学年第二学期

揭阳职业技术学院化学工程系

2026 年 3 月

分析化学课程综述

一、本课程的主要内容

分析化学是全日制专科应用化工技术、商检技术专业学生必修的化学基础课。开设此课程的任务和目的是：以阐明本门学科的系统知识为主，同时结合化学专业对化学基础的要求，为学生学习后继课程和继续自学打下良好的基础。

二、本课程与其他课程的关系

本课程程是一门综合性技能课与其它课程，能同很多门检测课程建立联系，但都比其它课程更注重基础和技能的培养。

三、本课程的现状

《分析化学》是应用化工技术、商检技术专业一门实用性非常强的核心技能课。课程内容与工作岗位对接性强，课程教学经验累积丰富。

四、本课程的发展

努力方向：

- a、采用项目式教学，将教学内容项目化；
- b、采用课室与实训室“融合室”教学场所；
- c、通过“理论—仪器---操作”三元一体，建立教学通道；
- d、教学组织方式上以“学习型”团队式分组学习，培养学生的团队合作精神；
- e、教学过程中通过团队建设，为学生酿造温馨的学习、工作氛围，增进学生之间的情感、友谊；

《理论课教案》

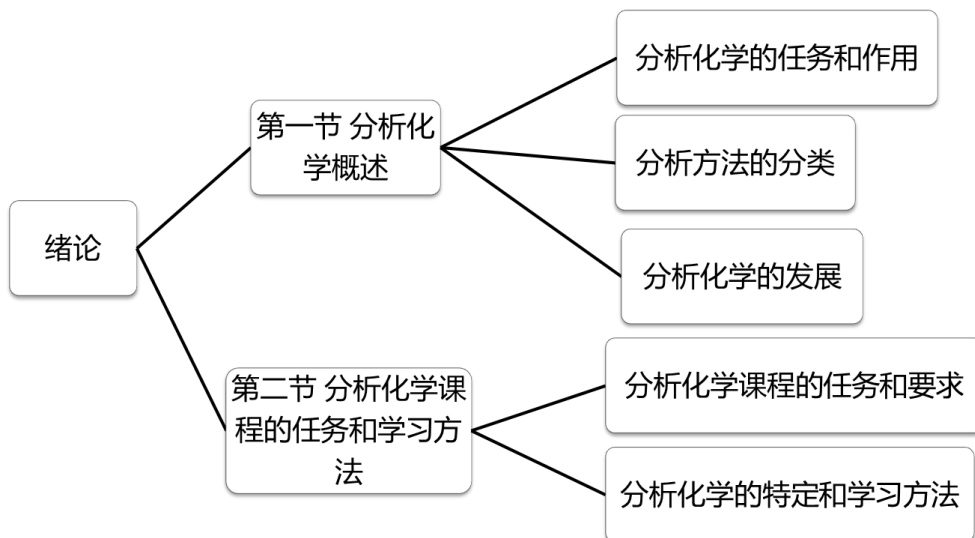
授课日期：第1周

教案编号01

课程名称	《分析化学》	专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学（第六版）》		
授课题目	第一章 绪论		
授课学时	2节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；3节（ <input type="checkbox"/> ）；其它（ <input type="checkbox"/> ）		
课 型	理论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；实验（ <input type="checkbox"/> ）；见习（ <input type="checkbox"/> ）；实训（ <input type="checkbox"/> ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学目的	1、分析化学的任务、作用和分类方法 2、分析化学的发展趋势 3、分析化学课程的任务和要求 4、分析化学的学习方法		
教学重点	分析化学的任务、作用和分类方法		
教学难点	良好工作习惯的培养； 掌握分析化学的学习方 职业诚信的培养。		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ <input type="checkbox"/> ）		
电子教案	有 （ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；Author ware（ <input type="checkbox"/> ）；其它（ <input type="checkbox"/> ）	
	无（ <input type="checkbox"/> ）		
教学资源	多媒体（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；模型（ <input type="checkbox"/> ）；标本（ <input type="checkbox"/> ）；实物（ <input type="checkbox"/> ）；音像（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训		
思考题	如何学好《分析化学》这门课		
作 业	分析化学的任务作用和分类是什么？		
教学后记	大部分学生能习惯老师的教学方式，但仍然有少数几个同学学习兴趣不高，不爱学习，老师在引导和激发学生的学习热情仍然任重道远，对团队学习的管理能力还有待在实践中提高。		

第一章 绪论

第一节 分析化学概述



第一节 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

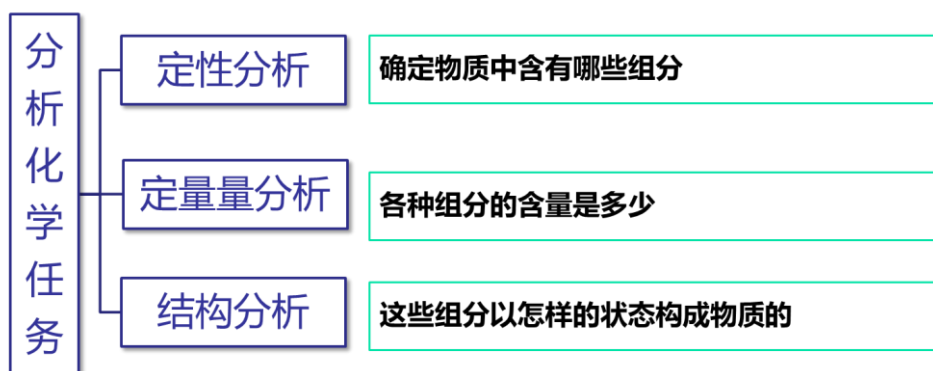
什么是分析化学？

--是人们获取物质的化学组成和结构信息的科学。

---化学学科的一个重要分支

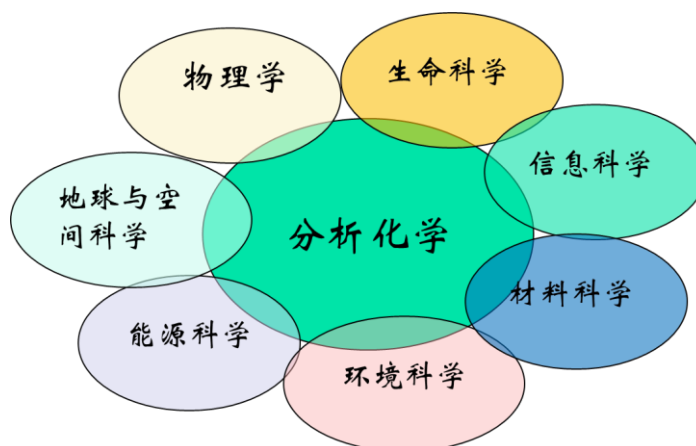
任务：确定物质中含有哪些组分、各种组分的含量是多

少，以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。



要解决这些问题,就要依据相关的理论,建立分析方法和实验技术,研制仪器设备,研究获取信息的最优方法和策略,在此基础上提供有效的、具有统计意义的信息。

1.2 分析化学与其他学科的关系



密切联系，而且相互交叉和渗透

1.3 分析化学的应用

分析化学不仅对化学及相关学科的发展起着重要作用，它在国民经济的发展、国防力量的强大、科学技术的进步和自然资源的开发等各方面的作用也是举足轻重的。

工业上，原料的选择、工艺流程条件的控制、成品的检测

农业上，土壤的普查、化肥和农药的生产、农产品的质量检验

其他方面，资源勘探、环境监测、海洋调查、新型武器和新型材料的研制，及医药、食品的质量检测和突发公共卫生

分析化学不仅是科学技术的“眼睛”，用于发现问题，而且还直接参与实际问题的解决。

1.4 分析化学的特点

突出“量”的概念：如测定的数据不可随意取舍；数据准确度、偏差大小与采用的分析方法有关

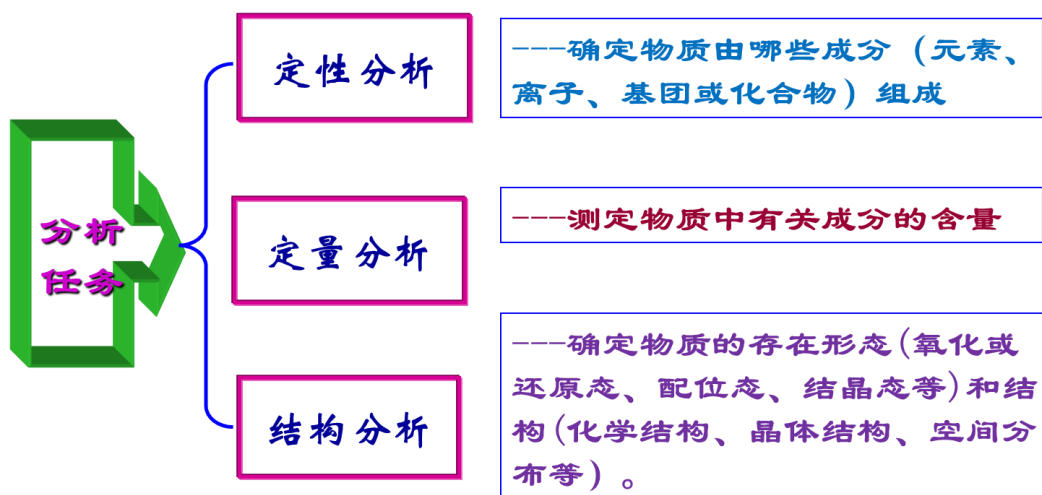
实践性强，以实验为基础：强调动手能力、培养实验操作技能，提高分析解决实际问题的能力。

综合性强：涉及化学、生物、电学、光学、计算机等知识，体现综合能力与素质。

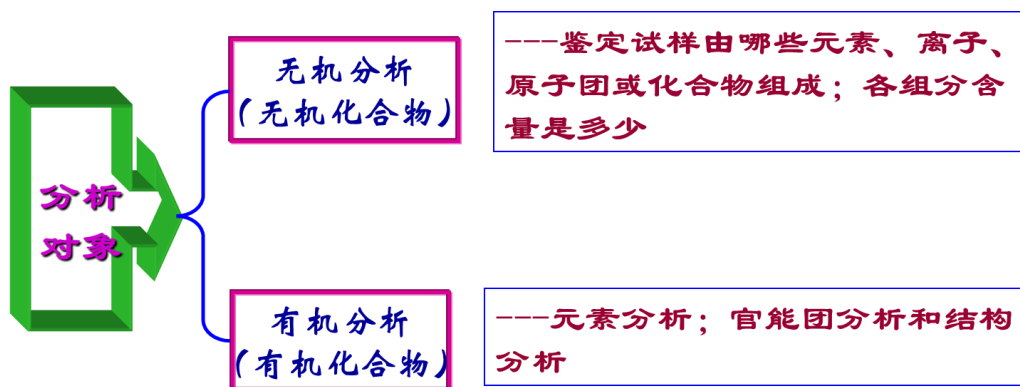
二、分析方法的分类

分析化学的内容很丰富，根据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量、待测成分含量的多少和具体要求的不同，分析方法可分为许多种类。

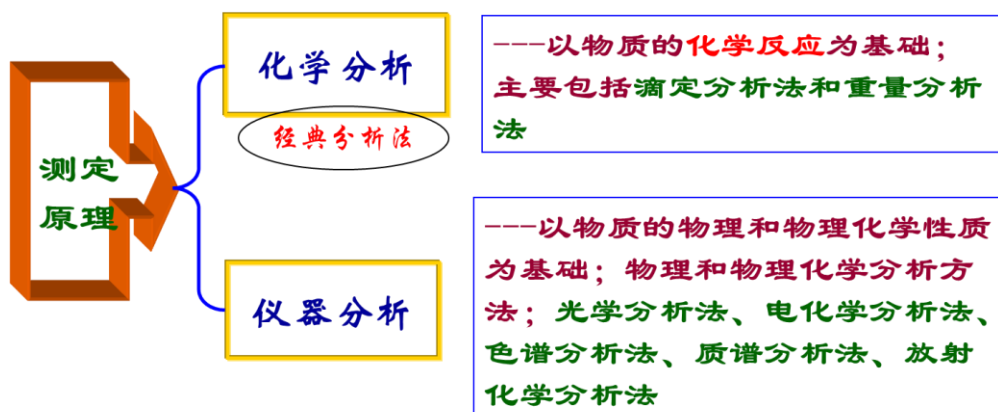
1、按任务分类



2、按分析对象分类



3、按测定原理或分析方法分类



4、按试样用量分类

试样用量	分析方法名称	常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
	固态试样质量/g	>0.1	0.1~>0.01	0.01~0.0001	<0.0001
液态试样体积/mL	>10	10~>1	1~0.01	<0.01	

另外，根据待测成分含量高低的不同，分析方法又可分为

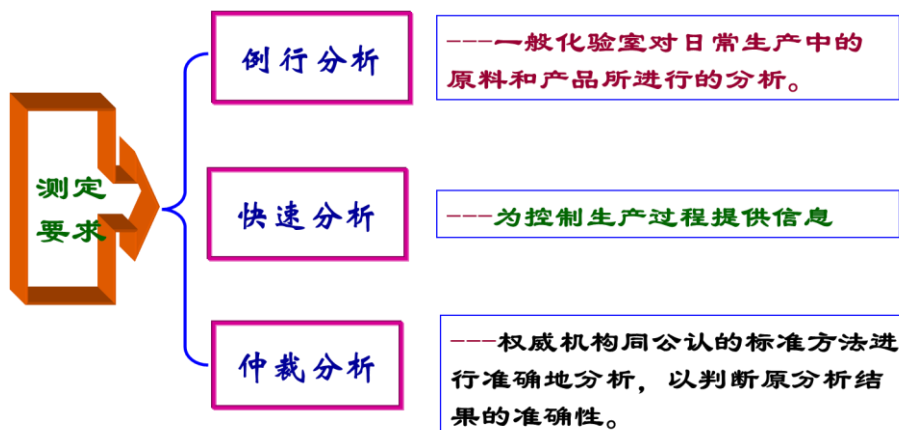
常量组分分析(质量分数>1%)、

微量组分分析（质量分数 1%~0.01%）、

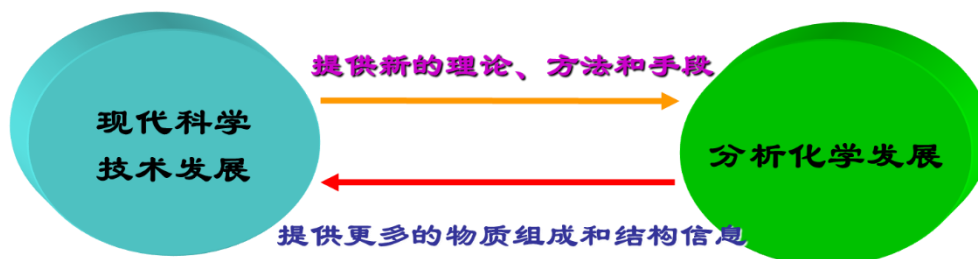
痕量组分分析（质量分数 0.01%~0.0001%）和

超痕量组分分析（质量分数<0.0001%）

5、按照测定要求分类



三、分析方法的发展



发展方向—灵敏、准确、快速、简便、自动化



❖由分析对象的数量级来看



❖由分析自动化程度来看



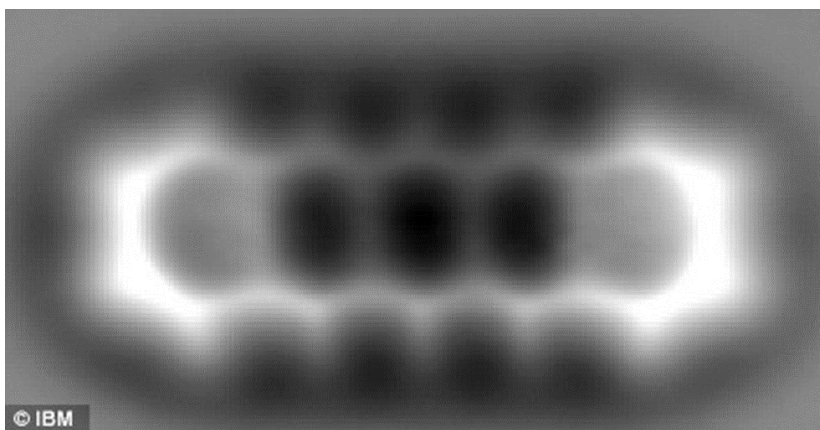
一般认为分析化学的发展经历了三次巨大的变革

第一次在 20 世纪初，由于物理化学溶液理论的发展，为分析化学提供了理论基础，是分析化学由一种技术发展成为一门学科。

第二次变革在 20 世纪中叶，物理学和电子学的发展，促进了各种仪器分析方法的发展，改变了经典分析化学以化学分析为主的局面。

20 世纪 70 年代以来，计算机科学、生命科学、环境科学、新材料科学等发展的需要，基础理论及测试手段的完善，促使分析化学进入第三次变革时期。

由于现代分析化学完全可能为各种物质提供组成、含量、结构、分布、形态等等全面的信息，使得微区分析、薄层分析、无损分析、瞬时分析以及在线、实时甚至活体内原位分析新方法应运而生。



世界首张单分子成像图

IBM 公司苏黎世实验室的科学家利用原子力显微镜成功拍摄了世界首张单分子成像图。科学家表示，此次拍摄的并五苯（pentacene）单分子，其大小仅为一颗沙粒的一百万分之一。通过此项研究，科学界有望将纳米技术再推上一个台阶，从而制造出超小超强的芯片。

思考与练习：

- 1.分析化学的任务有哪些？
- 2.按照测量原理分析方法可分为哪两类？

第二节 分析化学课程的任务和学习方法

一、分析化学课程的要求和任务

分析化学作为高等职业院校化工、轻工、制药、食品、生物工程、冶金、材料、环境等相关专业基础课程，其主要任务是学习定量分析方法

课程任务：

掌握基本的分析方法及其原理

掌握各种分析方法的有关计算，初步具备数据评价能力。

掌握实验技术具备正确判断和表达分析结果的能力

养成严谨求实的工作作风，树立去准确的“量”的概念

了解分析化学新技术新方法

初步具备分析和解决相关问题的能力。

二、分析化学的特点和学习方法

(1) 分析化学课程前后内容关联紧密，各章节的理解具有可借鉴性，在学习过程中会有先难后易的规律。

(2) 把握好课前预习、课上听讲、课后复习、按时完成作业等环节，提高学习效率。

(3) 重视实验。分析化学是一门以实验为基础的科学，在学习过程中一定要理论联系实际，加强实验训练，通过具体实验步骤的操作、实验现象的观察、实验结果的计算与评价等，掌握分析方法的原理和实际应用。

(4) 查阅相关文献。结合生产、生活实际和社会热点问题，通过查阅相关国家标准、行业标准、专业期刊等文献，了解分析化学在提高产品质量、提高企业竞争力、建立食品安全保障体系、实施水环境和大气环境监测等方面的作用，了解分析化学学科的发展战略。

(5) 总结归纳。课后总结归纳是掌握知识和提升能力的重要环节。在学完一章之后,可以对照该章的知识目标和能力目标、思考与练习来检查自己是否掌握了该章的主要内容，并根据章首的知识结构框图对主要知识点进行梳理。

思考题

分析化学课程的要求是什么？你任务怎样才能学好这门课程？

授课日期 1-4周

教案编号02

课程名称	《分析化学》	专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》		
授课题目	第二章 定量分析中的误差及有效数字		
授课学时	2节 (); 3节 (); 其它 (√)		
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)		
教学目的	1、掌握绝对误差、相对误差、平均偏差、相对平均偏差及标准偏差的概念和计算方法，明确准确度、精密度的概念及两者间的关系。 2、掌握提高分析结果准确度的方法。 3、掌握系统误差和偶然误差的概念及减免方法。 4、掌握有效数字的概念及运算规则，并能在实践中灵活运用。		
教学重点	准确度和精密度表示方法；误差来源及消除方法；有效数字及运算法则。		
教学难点	良好工作习惯的培养； 职业诚信的培养。		
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (√); 示教 (√); 其它 ()		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体(√); 模型(); 标本(); 实物(); 音像(√); 其它(√)		
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训		
思考题	原始数据讨论分析		
作 业	课后习题		
教学后记	大部分学生能习惯老师的教学方式，但仍然有少数几个同学学习兴趣不高，不爱学习，老师在引导和激发学生的学习热情仍然任重道远，对团队学习的管理能力还有待在实践中提高。		

定量分析中的误差及有效数字

本章教学目的:

- 1、掌握绝对误差、相对误差、平均偏差、相对平均偏差及标准偏差的概念和计算方法,明确准确度、精密度的概念及两者间的关系。
- 2、掌握提高分析结果准确度的方法。
- 3、掌握系统误差和偶然误差的概念及减免方法。
- 4、掌握有效数字的概念及运算规则,并能在实践中灵活运用。

教学重点与难点: 准确度和精密度表示方法; 误差来源及消除方法; 有效数字及运算法则。

教学内容:

一、准确度与精密度

1、准确度与误差

例 1: 测定酒精溶液中乙醇含量为

- (1) 50.20%;
- (2) 50.20%;
- (3) 50.18%;
- (4) 50.17%

平均值: 50.19%, 真实值: 50.36%

什么是误差: 分析结果与真实值之间的差值。

误差的表示: 绝对误差 (E) = 测得值 (X) - 真实值 (T)

$$\text{相对误差 (RE)} = \frac{\text{测得值(X)} - \text{真实值(T)}}{\text{真实值(T)}} \times 100\%$$

绝对误差: 表示测定值与真实值之差。

相对误差: 误差在真实值 (结果) 中所占百分率。

有关真实值: 实际工作中人们常将用标准方法通过多次重复测定所求出的算术平均值作为真实值。

准确度: 实验值与真实值之间相符合的程度, 误差越小, 准确度越高; 误差

越大，准确度越低。

例 2：测定值 57.30，真实值 57.34。

$$\text{绝对误差 (E)} = X - T = 57.30 - 57.34 = -0.04$$

$$E \qquad -0.04$$

$$\text{相对误差 (RE)} = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{57.34} \times 100\% = -0.07\%$$

例 3：测定值为 80.35，真实值 85.39。E

$$= X - T = 80.35 - 85.39 = -0.04$$

$$E \qquad -0.04$$

$$\text{RE} = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{80.39} \times 100\% = -0.05\%$$

得出结论：绝对误差相同，但相对误差不同。

练习：测定值：80.18%，真实值：80.13%。

计算：绝对误差 (E)，相对误差 (RE)

应用：实际测定时，相对误差使用较多，仪器分析使用绝对误差较多，具体情况具体分析。

2、精密度与偏差

例 1： 甲 乙 丙

50.20 50.40 50.36

50.20 50.30 50.35

50.18 50.25 50.34

50.17 50.23 50.33

平均值：50.19 50.30 50.35

真实值：50.36

什么是偏差：表示几次平行测定结果相互接近的程度。

(1) 偏差的表示：绝对偏差 (d) = $\bar{X} - X$

$$d \qquad \bar{X} - X$$

$$\text{相对偏差 (d\%)} = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{\bar{X} - X}{\bar{X}} \times 100\%$$

绝对偏差：单项测定与平均值的差值。

相对偏差：绝对偏差在平均值所占百分率或千分率。

精密度是指相同条件下几次重复测定结果彼此相符合的程度。

精密大小由偏差表示，偏差愈小，精密度愈高。

实际工作中：平均偏差的使用较普遍。

(2) 平均偏差：是指单项测定值与平均值的偏差（取绝对值）之和，除以测定次数。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

$$\text{相对平均偏差 } (\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{\sum |d_i|}{n\bar{X}} \times 100\%$$

例 2: 55.51, 55.50, 55.46, 55.49, 55.51

计算: \bar{X} , \bar{d} , $d\%$ (见书P215 页)

(3) 标准偏差 S:

$$s = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

$$\text{相对标准偏差} = S / \bar{X} \times 100\%$$

总结：在一般分析中，通常多采用平均偏差来表示测量的精密度。而对于一种分析方法所能达到的精密度的考察，一批分析结果的分散程度的判断以及其它许多分析数据的处理等，最好采用相对标准偏差等理论和方法。用标准偏差表示精密度，可将单项测量的较大偏差和测量次数对精密度的影响反映出来。

例 3: 甲: 0.3, 0.2, 0.4, -0.2, 0.4, 0.0, 0.1, 0.3, 0.2, -0.3

乙: 0.0, 0.1, 0.7, 0.2, 0.1, 0.2, 0.6, 0.1, 0.3, 0.1

计算: 第一组和第二组即甲组和乙组的 \bar{d} 和 S

$$\text{第一组: } \bar{d}_1 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

$$\text{第二组: } \bar{d}_2 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

$$\text{第一组: } S_1 = 0.28 \quad S_2 = 0.34$$

由此说明：第一组的精密度好。

例4 有两组测试数据：

甲组 2.9 2.9 3.0 3.1 3.1

乙组 2.8 3.0 3.0 3.0 3.2

试比较其精密度差异。

解：甲组平均值

$$\bar{x}_{\text{甲}} = \frac{2.9 + 2.9 + 3.0 + 3.1 + 3.1}{5} = 3.0$$

甲组平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_{\text{甲}}|}{n} = \frac{0.1+0.1+0+0.1+0.1}{5} = 0.08$$

甲组标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{\text{甲}})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.1^2 + 0.1^2 + 0^2 + 0.1^2 + 0.1^2}{5-1}} = 0.10$$

乙组平均值

$$\bar{x}_{\text{乙}} = \frac{2.8 + 3.0 + 3.0 + 3.0 + 3.2}{5} = 3.0$$

乙组平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_{\text{乙}}|}{n} = \frac{0.2+0+0+0+0.2}{5} = 0.08$$

乙组标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{\text{乙}})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.2^2 + 0^2 + 0^2 + 0^2 + 0.2^2}{5-1}} = 0.14$$

衡量数据分散度：标准偏差比平均

偏差合理

(4) 极差

一般分析工作中，平行测定册数不多，偏差也可以用极差（或称全距）R来表示，它是一组平行测定数据中最大值与最小值之差，即

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

相对极差 R_r

$$R_r = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

用极差表示偏差，简单直观，便于计算，不足之处是没有利用全部测定数据

练一练

用吸光光度法测定某试样中微量铜的含量，六次测定结果分别为0.21%，0.23%，0.24%，0.25%，0.24%，0.25%。试计算测定结果的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差、极差和相对极差。

解：分析结果平均值表示： $\bar{x} = \frac{(0.21+0.23+0.24+0.25+0.24+0.25)\%}{6} = 0.24\%$

平均偏差： $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n-1} = \frac{(0.03+0.01+0+0.01+0+0.01)\%}{6} = 0.01\%$

相对平均偏差： $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.01\%}{0.24\%} \times 100\% = 4.2\%$

标准偏差： $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.03^2 + 0.01^2 + 0^2 + 0.01^2 + 0^2 + 0.01^2)\%}{6-1}} = 0.015\%$

相对标准偏差： $RSD = \frac{S}{\bar{x}} = \frac{0.015\%}{0.24\%} \times 100\% = 6.2\%$

极差： $R = x_{\max} - x_{\min} = 0.025\% - 0.021\% = 0.004\%$

相对极差： $R_r = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.004\%}{0.24\%} \times 100\% = 1.7\%$

重现性与再现性

在分析化学中，有时还用重现性和再现性表示不同情况下的精密度。

重现性：同一操作者、在相同条件下，获得一系列分析结果之间的一致程度。

再现性：不同操作者、在不同条件下，用相同方法获得分析结果之间的一致程度。

二、准确度和精密度的关系

评价分析结果要从准确度和精密度两方面考虑，二者之间的关系可以通过下面的例子说明。

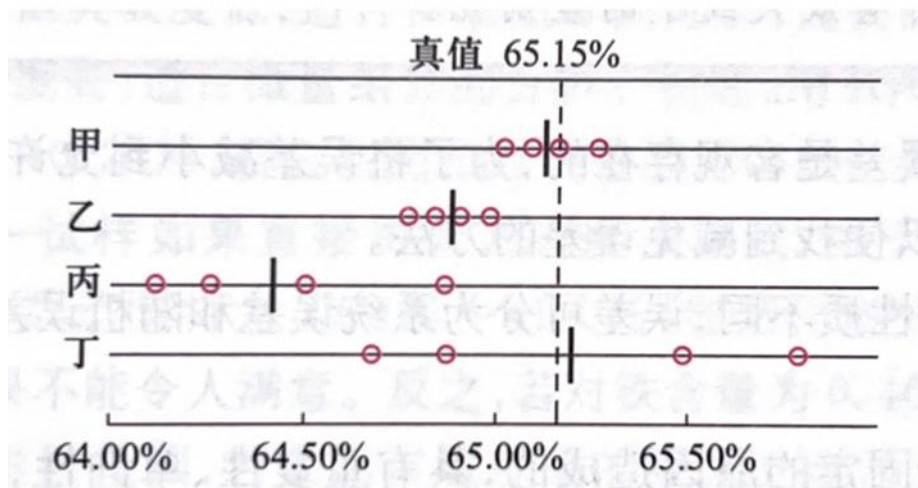


图 2-1 不同人员分析同一试样的结果

(○表示个别测定值, |表示平均值)

图2-1 是甲、乙、丙、丁四人分析同一水泥试样中氧化钙含量的结果示意图。

图中65.15%处的虚线表示真值，短实线表示的是四人测定结果的平均值。

由图2-1可见：甲所得结果准确度和精密度均好，结果可靠

乙的精密度虽高，但准确度较低；

丙的精密度与准确度均很差；

丁的平均值虽也接近真值，但几个数据彼此相差甚远，由于正、负误差相互抵消才凑巧使结果接近真值，因而其结果也是不可靠的。

综上所述：

- (1) 精密度是保证准确度额先决条件；
- (2) 精密度高，准确度不一定高（可能存在系统误差）；
- (3) 消除系统误差后，精密度高，准确度也高。

三、公差

误差，以真值为标准；偏差以多次测定的算数平均值为标准。

严格地说，任命只能通过多次反复的测定，得到一个接近于真值的平均结果，用这个平均值代替真值计算，显然，这样计算出来的误差还是偏差。

因此，在生产部门并不强调误差与偏差的区别，而用“公差”范围来表示允许误差的大小。

公差——生产部门对分析结果允许误差的一种限量，又称为允许误差。若分析结果超出允许的公差范围，则称为“超差”。

遇到这种情况，则该项分析应该重做。

四、误差分类及减免误差的方法

根据误差产生的原因和性质，误差可分为系统误差和偶然误差

1、系统误差:又称可测误差，由于某些固定的原因造成具单向性、重现性、可校正特点。

根据系统误差产生的原因，可以分为如下几类：

(1) 方法误差:终点误差—用其他方法校正。例如滴定分析中，由指示剂去顶滴定终点与化学计量点不完全符合及副反应的发生等，都将系统地使测定结果偏高或偏低。

(2) 仪器误差:刻度不准、天平未校准—校准(绝对、相对)。主要使仪器本身不够准确或未经校对所引起地，例如，容量器皿地刻度不准确、分析天平未经校准等。

(3) 试剂误差:不纯—空白实验。由于试剂不存或蒸馏水中含有微量杂质所引起的。

(4) 操作误差:颜色观察、读数习惯(主观原因)。由于操作人员主观原因造成的。例如，对终点颜色变化的判断，有人敏锐，有人迟钝；滴定管读数时个人习惯偏高或偏低等。

产生误差的原因很多，一般分为三类：系统误差、偶然误差和过失误差。

2、偶然误差：由于在测量过程中，不固定的因素所造成的。有称不可测误差、随机误差。

例如：样品处理时微小的差别，气温、气流等环境因素。

偶然误差在分析操作中是无法避免的。对于同一试样进行多次分析，得到的分析结果仍不完全一致的原因为偶然误差。偶然误差难以找出确定原因，似乎没有规律，但如果进行很多次测定，便会发现数据的分布符合统计规律：讲解“误差的正态分布曲线”

①正误差和负误差出现的机会相等。

②小误差出现的次数多，大误差出现的次数少，个别特别大的误差出现的次数极少。

③在一定条件下，有限次测定值中，其误差的绝对值不会超过一定界限。

过失误差：由操作不正确，粗心大意引起的误差，舍去所得结果。

例如：加错试剂、溶液溅失等。过失误差在工作中是完全可以避免的。

3、提高分析结果准确度的方法

(1) 选择合适的分析方法

化学分析：滴定分析，重量分析灵敏度不高，高含量较合适

仪器分析：微量分析较合适

(2) 减小测量误差

例如：在重量分析中，测量步骤是称重，这时就应设法减少称量误差。

例如：天平的称量误差在 ± 0.0002 克，如使测量时的相对误差在0.1%以下，试样至少应该称多少克？

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样重}} \times 100\% \quad (\text{试样重即真实值})$$

$$\text{试样重} = \frac{E}{RE} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2\text{g}$$

称重必须在0.2g以上，才可使测量时相对误差在0.1%以下。

(3) 增加平行测定的次数、减小偶然误差。

一般要求在2~4次，一般为三次，既可以得到比较满意的结果。

(4) 消除测量过程中的系统误差

①空白试验：指不加试样，按分析规程在同样的操作条件进行的分析，得到的空白值。然后从试样中扣除此空白值就得到比较可靠的分析结果。

②对照试验：用标准品样品代替试样进行的平行测定。

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测得含量}}$$

被测组分含量 = 测的含量 X 校正系数

最有效的消除系统误差的方法。

③校正仪器：分析天平、砝码、容量器皿要进行校正。

三、有效数字及运算法则

1、有效数字：实际能测量到的数字。在一个数中，除最后一位数是不甚确定的外，其它各数都是确定的。

例 1：读取滴定管上的刻度：

甲：23.43ml 乙：23.42ml 丙：23.44ml 丁：23.43ml

2、有效数字中“0”的意义

例 2：1.0008，	43181	五位
0.1000，	10.98%	四位
0.0382，	1.98×10^{-10}	三位
54	0.0040	二位
0.05	2×10^5	一位
3600	100	不明

“0”在有效数字中可作为数字定位或有效数字双重作用。

总结：

①数字之间和小数点后末尾的“0”是有效数字；

②数字前面所有的“0”只起定位作用；

③以“0”结尾的正整数，有效数字位数不清。

说明： 4.5×10^3 (2位)； 4.50×10^3 (3位)； 4.500×10^3 (4位)。

3、实际应用

例如：50mL酸式滴定管， $10\text{ml} < V_{\text{测}} < 50\text{mL}$ ； $V_{\text{测}} <$

10mL。4、数字修约规则

“四舍六入五成双”→ 数字修约规则由科学技术委员会颁布。

例 3：

28.175 28.18

28.165 28.16

28.2645 28.3

28.2501 28.3

2.154546 → 2.15455 → 2.1546 → 2.155 → 2.16 不正确

↓正确

2.15

总结:

- ①当尾数 ≤ 4 时舍去;
- ②当尾数 ≥ 6 时进位;
- ③当尾数=5, 5后无数, 全部为零时前一位奇数进1位, 前一位偶数不进; 5后并非全部为零时则进1。

5、有效数字计算规则:

(1) 加减法: 保留有效数字的位数, 以小数点后位数最少的为准。绝对误差最大的为准。

例 4: $0.0121 + 25.64 + 1.05782 = ?$

- ①先按修约规则 \rightarrow 全部保留小数点的后二位;
- ②再计算;
- ③不允许计算后再修约。

0.01	0.0121
25.64	25.64
+ 1.06	+ 1.05782
26.71	26.70992
正确	不正确

(2) 乘除法: 保留有效数字的位数, 以位数最少的数为准。

例 5: $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328 \quad (\text{结果要求是三位})$$

$$= 0.3283456$$

以相对误差最大的为准。

$$0.0121 \quad \text{RE} = \frac{\pm 0.0001}{0.0121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

$$25.64 \quad \text{RE} = \frac{\pm 0.01}{25.64} \times 100\% = \pm 0.04\%$$

$$1.5782 \quad \text{RE} = \frac{\pm 0.00001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

6、自然数

例 6：水的分子量 = $2 \times 1.008 + 16.00 = 18.02$

2≠有效数字，非测量所得是自然数，其有效位数为无限。

讲课后评：有效数字概念要联系实际中使用体积和重量的定量器皿来理解效果较好。

化验分析数据处理及结果计算

本章教学目的：

- 1、了解分析化学常用计量单位。
- 2、掌握化学分析中常用的溶液浓度表示方法。
- 3、掌握分析化学计算基础。
- 4、掌握可疑值概念，分析数据的取舍方法 4d、Q 检验法、Grubbs 法，它们的特点及相互关系。
- 5、理解平均值精密度的表示方法，平均值的置信区间。

教学重点与难点：溶液浓度表示方法；滴定分析结果计算；可疑数据的取舍。

教学内容：

第一节 分析化学中的计量关系

一、法定计量单位

什么是法定计量单位？

法定计量单位：由国家以法令形式规定使用或允许使用的计量单位。

我国的法定计量单位：以国际单位制单位为基础，结合我国的实际情况制定。

国际单位制 SI—International System of Units

SI 基本单位

量的名称	单位名称	符号	量的名称	单位名称	符号
长度	米	m	时间	秒	s
热力学温度	开[尔文]	K	光强度	坎[德拉]	cd
质量	千克(公斤)	kg	电流	安[培]	A
物质的量	摩[尔]	mol			

简单介绍 SI 基本单位。

二、分析化学中常用法定计量单位

1、**物质的量**：用符号 n_B 表示，单位为摩尔 (mol)。

规定：1mol 是指系统中物质单元 B 的数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目 (6.02×10^{23}) 相等。

物质基本单元：可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子和这些粒子的特定组合。

例如： H_2O 为基本单元，则 0.018kg 水为 1mol 水。

H_2SO_4 为基本单元，则 0.098kg H_2SO_4 为 1mol。

$1/2 H_2SO_4$ 为基本单元，则 0.098kg H_2SO_4 为 2mol

由此可见：相同质量的同一物质，由于所采用基本单元不同，其物质的量也不同。

表示方法：1 mol H 其质量为 1.008g；

1 mol H_2 其质量为 2.016g；

1 mol $1/2 Na_2CO_3$ 其质量为 53.00g；

1 mol $1/5 KMnO_4$ 其质量为 31.60g。

2、**质量 (m)**：单位为千克 (kg)；克 (g)；毫克 (mg)；微克 (μg)。

$1kg = 1000g = 1 \times 10^6 mg = 1 \times 10^9 \mu g$

3、**体积 (V)**：单位为米³ (m^3)

分析化学中：升 (L)；毫升 (ml)；微升 (μl)。

$1m^3 = 1000L = 1 \times 10^6 ml = 1 \times 10^9 \mu l$

4、**摩尔质量 (M_B)**：单位为千克/摩 (kg/mol)，常用 g/mol 表示。

$$M_B = \frac{m}{n_B}$$

介绍p185 页表5-7，常用物质的摩尔质量。

5、**摩尔**

体积 (V_m)：单位为 m^3/mol ；常用 L/mol 。理想气体：22.4L/mol。

$$V_m = \frac{v}{n_B}$$

6、**密度 (ρ)**：kg/m³；g/cm³；g/ml。

7、**元素的相对原子质量 (A_r)**

指元素的平均原子质量与 ^{12}C 原子质量的 1/12 之比。

8、**物质的相对分子质量 (M_r)**，即以前的分子量。

指物质的分子或特定单元平均质量与 ^{12}C 原子质量的 1/12 之比

四、溶液浓度表示方法

1、物质的量浓度

物质的量浓度 = 物质的量/混合物的体积

$$c_B = n_B/V$$

式中：

c_B —物质B的物质的量浓度，mol/L；

n_B —物质B的物质的量，mol；

V—混合物（溶液）的体积，L

B—基本单元

2、质量分数

B的质量分数 = B的质量/混合物的质量

ω_B 表示，量纲为1。

$$\omega_{(\text{HCl})}=0.38 \text{ 或 } \omega_{(\text{HCl})}=38 \%$$

质量分数表示：mg/g、 $\mu\text{g/g}$ 、ng/g

3、质量浓度

B的质量浓度 = B的质量/混合物的体积

ρ_B 表示，单位为g/L或mg/L、 $\mu\text{g/L}$ 、ng/L。 $\rho_B =$

$$m_B/V$$

式中：

ρ_B —物质B的质量浓度，g/L；

m_B —物质B的质量，g；

V—混合物（溶液）的体积，L。

4、体积分数

B的体积分数 = 混合前B的体积/混合物的体积

φ_B 表示，量纲为1。

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0.70 \text{ 或 } \varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=70 \%$$

质量分数表示：mg/g、 $\mu\text{g/g}$ 、ng/g。

5、比例浓度

容量比浓度：液体试剂相互混合的表示方法。

(1+5)HCl：1体积浓盐酸与5体积蒸馏水混合。质量比浓度：两种固体试剂相互混合的表示方法。

(1+100)钙指示剂-氯化钠混合试剂—1单位质量的钙指示剂与100个单位的氯

化钠相互混合。

6、滴定度(Titer)

滴定度有两种表示方法：

- ① T_s ：每毫升标准溶液中所含滴定剂（溶质）的克数表示浓度。单位 g/mL。溶质的质量 m (g)

$$T_s = \frac{\text{溶质的质量 } m \text{ (g)}}{\text{溶液的体积 } V \text{ (ml)}}$$

例如： $T_{\text{HCl}} = 0.001012\text{g/ml}$ 的 HCl 溶液，表示每毫升此溶液含有 0.001012g 纯 HCl。

- ② $T_{S/X}$ ：以每毫升标准溶液所相当的被测物的克数表示的浓度。

S：代表滴定剂的化学式。

X：代表被测物的化学式。

$$T_{S/X} = \frac{\text{被测物的质量 } m \text{ (g)}}{\text{标准溶液的体积 } V \text{ (ml)}}$$

$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005316\text{g/mol}$ HCl 溶液，表示每毫升此 HCl 溶液相当于 0.005316g Na_2CO_3 。这种滴定度表示法对分析结果计算十分方便。

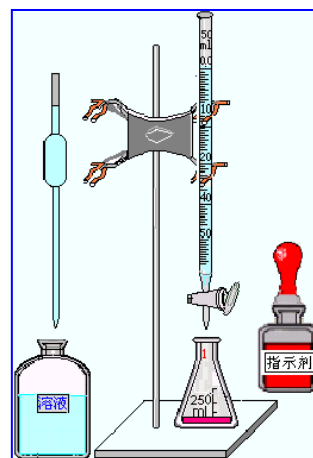
第二节 滴定分析结果计算

一、滴定分析计算的依据

1、滴定：将试样制备成溶液置于三角瓶中，再将另一种已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液）由滴定管滴加到待测组分的溶液中去，直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止。

2、仪器与试剂：

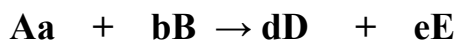
滴定管、三角瓶、标准溶液、
被测溶液、指示剂



3、滴定分析法 (titrimetric analysis)：根据滴定反应的化学计量关系、标准溶液的浓度和体积用量，计算出被测组分含量的定量分析方法。

假如选取分子、离子或原子作为反应物的基本单元，此时滴定分析结果计算的依据为：当滴定到化学计量点时，它们的物质的量之间关系恰好符合其化学反应所表示的化学计量关系。

① 待测物的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系：



待测物溶液的体积为 V_A ，浓度为 c_A ，到达化学计量点时消耗了浓度为 c_B 的滴定剂的体积为 V_B ，则：

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

浓度高的溶液稀释为浓度低的溶液，可采用下式计算：

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \text{ 式中： } c_1、V_1 \text{—稀释前某溶液的浓度和体积；}$$

$$c_2、V_2 \text{—稀释后所需溶液的浓度和体积。}$$

实际应用中，常用基准物质标定溶液的浓度，而基准物往往是固体，因此必须准确称取基准物的质量 m ，溶解后再用于标定待测溶液的浓度。

② 待测物含量的计算

滴定分析中计算被测物含量的一般通式：

若称取试样的质量为 m_s ，测得待测物的质量为 m_A ，则待测物 A 的质量分数为： $w_A = \{a/b(c_B V_B M_A)\} / m_s \times 100\%$

二、标准溶液浓度的计算

1、标准溶液浓度的计算

例1：配制 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 250.0 mL ，需称取多少克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ？

解：已知 $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M$$

$$\begin{aligned} m &= 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.471 \text{ (g)} \end{aligned}$$

配制方法：准确称量 1.47g(±10%) K₂Cr₂O₇ 基准物质于容量瓶中，溶解定容，再计算出其准确浓度。例2：已知浓盐酸的密度为 1.19g·mL⁻¹，其中HCl 含量为37%。计算：

(1) 浓盐酸的浓度（物质的量浓度）；

(2) 欲配制浓度为0.1mol·L⁻¹的稀盐酸1.0×10³mL，需要量取浓盐酸多少毫升？（c_{HCl} = 12 mol·L⁻¹）

$$\textcircled{1} \text{ 解: 已知 } M_{\text{HCl}} = 36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad c_{\text{HCl}} = (1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times (1.0 \times 10^3 \text{ mL}) \times 0.37) / 36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

② 解：根据稀释定律

$$(n_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{后}} \quad (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{后}}$$

$$V_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1.0 \times 10^3 \text{ mL}) / 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8.4 \text{ mL}$$

用 10mL 量筒量取 9mL 浓盐酸，注入 1000mL 水中，摇匀，贴上标签，备用。2、标定溶液浓度的有关计算

例3：用基准无水碳酸钠标定HCl溶液的浓度，称取0.2023gNa₂CO₃，滴定至终点时消耗HCl溶液37.70mL，计算HCl 溶液的浓度。

解：已知 $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

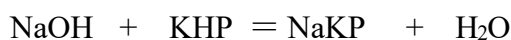


$$c_{\text{HCl}} = 2 (m/M)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_{\text{HCl}} \quad c_{\text{HCl}} = 2 \times (0.2023 \text{ g} / 105.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 37.70 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例4：要求在标定时用去 0.10mol·L⁻¹ NaOH 溶液20~25mL，问应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾（KHP）多少克？如果改用草酸（H₂C₂O₄·2H₂O）作基准物质，又应称取多少克？（要求相对误差小于 0.1%）

$$n_{\text{KHP}} = n_{\text{NaOH}}$$

解：已知 $M_{\text{KHP}} = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$m_{\text{KHP}} = (cV)_{\text{NaOH}} M_{\text{KHP}}$$

(1) V=20mL

$$m_{\text{KHP}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.41 \text{ g}$$

(2) V=25mL

$$m_{\text{KHP}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.51\text{g}$$

同理计算以草酸为基准物质情况。

$$\text{已知 } M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$(1) V=20\text{mL}, m=0.13\text{g}$$

$$(2) V=25\text{mL}, m=0.16\text{g}$$

由此可知：在标定同一浓度的NaOH溶液时，若分析天平的绝对称量误差一定时，采用摩尔质量较大的邻苯二甲酸氢钾作为基准试剂，可以减少称量的相对误差。

如何配制 0.1mol·L⁻¹ NaOH 溶液？ 称取 120gNaOH 固体，溶于 100mL 水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置清亮。用塑料管虹吸 5mL 上层清液，注入 1000mL 无二氧化碳的水中，摇匀，贴上标签备用。

例5：准确量取30.00mL HCl溶液，用0.09026mol·L⁻¹ NaOH溶液滴定，到达化学计量点时消耗NaOH溶液的体积为31.93mL，计算HCl溶液的浓度。

解：



$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$c_{\text{HCl}} = 32.93\text{mL} / 30.00\text{mL} = 0.09908 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3、物质的量浓度与滴定度之间的换算

例6：HCl标准溶液的浓度为0.09908 mol·L⁻¹，HCl标准溶液对NaOH的滴定度 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$ (g·mL⁻¹) 为多少？

解：已知 $M_{\text{NaOH}} = 40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



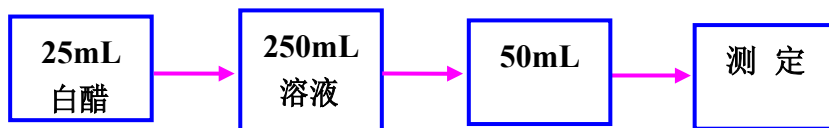
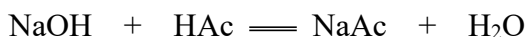
$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.00396 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

三、滴定分析法计算实例

例7：准确移取食用白醋25.00mL，置于250mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度、

摇匀。用50mL移液管称取上述溶液，置于250mL三角瓶中，加入酚酞指示剂，用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至微红色，计算每100mL食用白醋中含醋酸的质量。

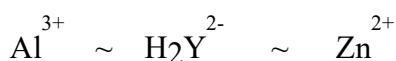
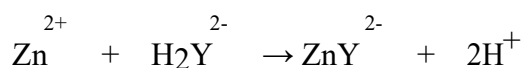
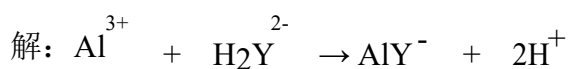
解:



- (1) 50mL 溶液中HAc 浓度:
- (2) 25mL 白醋中HAc 浓度:
- (3) 100mL 食用白醋中含醋酸的质量。

$M_{\text{HAc}} = 60.00\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 例8: 测定铝盐中铝含量。称取样品 0.2500g, 溶解后加入EDTA 标准溶液, $c_{(\text{EDTA})} = 0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{(\text{EDTA})} = 25.00\text{mL}$ 。选择适当条件, 用

$c_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液返滴定, 用去 $V_{(\text{Zn}^{2+})} = 21.50\text{mL}$, 求铝的含量?



$$n_{(\text{EDTA})} = 0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3}\text{L} = 1.25 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 21.50 \times 10^{-3}\text{L} = 0.43 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{(\text{EDTA})} = n_{(\text{Zn}^{2+})} + n_{(\text{Al}^{3+})} \quad n_{(\text{Al}^{3+})} = 1.25 \times 10^{-3}\text{mol} - 0.43 \times 10^{-3}\text{mol} = 0.82 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$\text{铝的含量} = \{ (26.98\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.82 \times 10^{-3}\text{mol}) / 0.2500\text{g} \} \times 100\%$$

$$\text{铝的含量} = 8.85\%$$

第三节 分析结果数据处理

一、分析结果的判断

可疑值: 在消除了系统误差后, 所测得的数据出现显著的特大值或特小值,

这样的数据是值得怀疑的。

对可疑值应做如下判断：

- 1、分析实验中，已然知道某测定值是操作中的过失所造成的，应立即将此数据弃去。
- 2、找不出可疑值出现的原因，不应随意弃去或保留，而应按照下面介绍的方法来取舍。

二、分析结果数据的取舍

1、4d 法：也称“4 乘平均偏差法”。例

1：我们测得一组数据如下表示：

测得值	30.18	30.56	30.23	30.35	30.32	$\bar{X} = 30.27$
$d = x_i - \bar{x} $	0.09		0.04	0.08	0.05	$\bar{d} = 0.065$

从上表可知 30.56 为可疑值。

①求可疑值以外其余数据的平均值：

$$\bar{X} = \frac{30.18 + 30.23 + 30.35 + 30.32}{4} = 30.27$$

②求可疑值以外其余数据的平均偏差：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{n} = \frac{0.09 + 0.04 + 0.08 + 0.05}{4} = 0.065$$

③求可疑值和平均值之间的差值：

$$30.56 - 30.27 = 0.29$$

④将平均偏差 d 乘 4，再和求出的差值比较，若差值 $\geq 4d$ 则弃去，若小于 $4d$ 则保留。

$$4d = 4 \times 0.065 = 0.26 < 0.29$$

所以 30.56 值该弃去。

4d 法适用于测定 4 到 6 个数据的测量实验中。

2、Q 检验法

Q 检验法的步骤如下：

①将测定数据按大小顺序排列，即 x_1, x_2, \dots, x_n

②计算可疑值与最邻近数据之差，除以最大值与最小值之差，所得商称为 Q 值。

可疑值出现在首项:

$$Q \text{ 计算} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (\text{检验 } X_1)$$

可疑值出现在末项:

$$Q \text{ 计算} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (\text{检验 } X_n)$$

查表8-1: $Q \text{ 计算} \geq Q$, 弃去

$Q \text{ 计算} < Q$, 保留

表 8-1: 舍弃商 Q 值表 (置信度 90%和 95%)

例如: 标定 NaOH 标准溶液时测得 4 个数据, 试用 Q 检验法确定 0.1019 数据是否应舍去? 置信度 90%。

解: 排列 0.1012, 0.1014, 0.1016, 0.1019

$$\text{计算: } Q \text{ 计算} = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = \frac{0.0003}{0.0007} = 0.43$$

查 Q 表: 4 次测定的 Q 值 = 0.76, $0.43 < 0.76$, 故数据 0.1019 不能弃去。

3、4d 法和 Q 检验法的比较

相同处: 从误差出现的机率考虑。

不同处: 4d 法将可疑数据排除在外, 方法简单只适合处理一些要求不高的实验数据。 Q 检验法准确性相对较高, 方法也是简单易行。

三、平均值精密度的表示方法:

平均值精密度: 为说明平均值之间的精密度, 用平均值的标准差 (S_x) 表示。

复习前面学过的:

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{|\sum d_i|}{n}$$

$$\text{标准偏差 } S = \{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)\}^{1/2} = \{\sum d^2 (n - 1)\}^{1/2}$$

\bar{d} 和 S 计算出以后, 只不过解决了个别测定和它们平均值之间的偏差, 那么平均值不是真实值, 平均值与真实值之间的误差是怎样处理的呢?

数理统计方法已证明:

$$S_x = S / n^{1/2}$$

S_x : 平均值的标准偏差

S 为: 标准偏差, n 为测定次数

S_x 代表平均值与真实值之间的接近程度。

即真实值 $= \bar{x} \pm S_x$

[讨论]:

①增加测定次数可以提高测量的精密度, 使所得的平均值更接近真实值。

②当 $n > 10$ 时, $S_x \downarrow$ 慢。

③当 $n > 5$ 时, S_x 几乎没有什么变化, 实际分析中测定次数大都在 5 次左右。

例如: 进行污水中铁含量测定, 结果如下:

67.48 67.47 67.47 67.43 67.40 mg/L

求: 平均偏差、标准偏差和平均值的标准偏差。

解: Fe, mg/L	$ d_i = x - \bar{x} $	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
67.48	0.03	= 0.0009
67.47	0.02	0.0004
67.47	0.02	0.0004
67.43	0.02	0.0004
67.40	0.05	0.0025
$\bar{X} = 67.45$	$\Sigma d = 0.14$	$\Sigma d^2 = 0.0046$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\Sigma|d|}{n} = \frac{0.14}{5} = 0.028$$

$$\text{标准偏差 } S = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0046}{5-1} = 0.034$$

$$\text{平均值的标准偏差: } S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.034}{\sqrt{5}} = 0.015$$

四、平均值置信区间

偶然误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人, 进行很仔细的操作, 对同一试样进行多次分析, 得到的分析结果仍不能完全一致, 进行多次测定的结果绘成曲线后会发现一些规律:

正误差和负误差出现的几率相等。

小误差出现的次数多，大误差出现次数少。

置信度 P: 是指测量结果的准确性有的可靠程度，又称置信水平。它是由分析工作者根据对测定的准确的要求来确定的。

置信系数 t: 查表 P348 表 8-3

例: $P = 95\%$, $n = 5$, 则 $t = 2.78$

平均值的置信区间: 在一定置信度下，以平均值为中心包括真实值的可能范围称为平均值的置信区间，又称为可靠性区间界限。

$$\text{平均值的置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = \bar{X} \pm t S_x$$

\bar{X} : 平均值 t: 置信系数 S: 标准偏差
S_x: 平均值的标准偏差

n: 测定次数

例: 在测定水中镁杂质含量，测定结果如下所示。

测定结果, mg/L	$d = (x - \bar{x})$	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
60.04	0.01	0.0001
60.11	0.06	0.0034
60.07	0.02	0.0004
60.03	0.02	0.0004
60.00	0.05	0.0025
$\bar{X} = 60.05$	$\Sigma d = 0.16$	$\Sigma d^2 = 0.0070$
Σd^2	0.0070	

$$S = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0070}{5-1} = 0.04$$

$$P = 95\% \quad f = 5 - 1 = 4$$

$$\text{置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = 60.05 \pm 2.78 \times 0.04 / 5^{1/2} = 60.05 \pm 0.05$$

真实值落在 60.00 ~ 60.10 范围内

此例说明通过 5 次测定，有 95% 的可靠性认为镁杂质的含量是在 60.00mg/L 至 60.10mg/L 之间。

讲课后评: 平均值精密度的概念，教材中讲解的很模糊，需要在讲课中明确。

授课日期：5-7周

教案编号：03

课程名称	《分析化学》		专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第三章 滴定分析法概述			
授课学时	2节 () ; 3节 () ; 其它 (√)			
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)			
教学目的	1、了解滴定分析的特点及分类。 2、掌握基准试剂、标准溶液、指示剂、滴定终点和滴定误差的概念。			
教学重点	基准试剂和标准溶液。			
教学难点	基础知识内容较多，需掌握滴定原理和指示剂种类及变色原理等			
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√); 指导 (√) ; 示教 (√); 其它 ()			
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware () ; 其它 ()		
	无 ()			
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 () ; 音像 (√) ; 其它 (√)			
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训			
思考题	例题讨论			
作 业	课后习题			
教学后记	课堂多与学生保持互动可增加学生课堂的参与度。			

第一节 滴定分析法概述

教学目的: 1、

了解滴定分析的特点及分类。

2、掌握基准试剂、标准溶液、指示剂、滴定终点和滴定误差的概念。

3、理解酸碱指示剂的特点、变色原理、变色范围、影响变色范围的因素。

4、了解混合指示剂。

教学重点:基准试剂和标准溶液；酸碱指示剂。

教学内容:

一、滴定分析法的特点及分类

1、基本概念

滴定分析法 (titrimetric analysis)：将一种已知其准确浓度的试剂溶液 (标准溶液-standard solution) 通过滴定管滴加到待测组分的溶液中，直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止，(这时加入标准溶液物质的量与待组分的物质的量符合反应式的化学计量关系)，然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积，算出待测组分的含量。

标准溶液：已知准确浓度的试剂溶液。

滴定：滴加溶液的操作过程。

滴定剂：滴加的溶液

化学计量点 (stoichiometric point)：当滴加的标准溶液与待测组分恰好定量反应完全时的一点。

指示剂 (indicator)：为判断理论终点的到达而加入的一种辅助试剂。

滴定终点 (end point of the titration)：指示剂变色而停止滴定操作的这一点。

终点误差 (end point error/滴定误差)：滴定终点与化学计量点不吻合而引起的误差。

2、滴定分析法分类

(1) 按化学反应类型及使用的溶剂不同分类：

酸碱滴定法
配位滴定法（络合滴定法）
氧化还原滴定法
沉淀滴定法
非水溶液滴定

(2) 按滴定方式分类

直接滴定法: 如强酸滴定强碱
间接滴定法: 如氧化还原法测定钙
返滴定法: 如配位滴定法测定铝
置换滴定法:

3、滴定分析法特点

- ①用于组分含量在1%以上的常量组分的分析;
- ②快速、简便、准确度高（相对误差 $<0.2\%$ ）;
- ③应用范围广。

二、滴定反应对化学反应的要求和滴定方式

1、滴定反应对化学反应的要求

- ①反应必须定量进行，反应完全的程度达到99.9%以上;
- ②反应必须迅速完成，对速度慢的反应有加快措施;
- ③反应必须按一定的反应式进行，反应具有确定的化学计量关系，且无副反应发生;
- ④有合适的确定滴定终点的方法。

2、滴定的主要方式

- ①直接滴定法：利用标准溶液直接滴定待测物质。
- ②返滴定法（回滴定法）：在待测试液中准确加入适当过量的滴定剂（标准溶液），待反应完全后，再用另一种标准溶液返滴剩余的的第一种标准溶液。

用盐酸测定固体碳酸钙

返滴定法特点：用于反应速度慢或反应物是固体，加入滴定剂后不能立即定量反应或没有适当指示剂的滴定反应。

③置换滴定法：先加入适当的试剂与待测组分定量反应，生成另一种可被滴定的物质，再用标准溶液滴定反应物。用于不按确定的反应式进行（伴有副反应）反应的物质。

例如： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应。

④间接滴定法：被测定组分不能与标准溶液直接反应时，将试样通过一定的反应后，再用适当的标准溶液滴定反应物。

例如： KMnO_4 测定 Ca^{2+} 。

三、标准溶液与基准物质

1、基准物质 (standard substance)

基准物质：直接配制或标定标准溶液的物质。

基准物质应具备下列条件：

①纯度高，一般要求在99.9%以上，杂质总含量小于0.1%；

②组成与化学式相符，包括结晶水；

③性质稳定，在空气中不吸湿，加热干燥时不分解，不与空气中的二氧化碳、氧气等作用；

④易溶解；

⑤具有较大的摩尔质量，以减少称量误差。

常用的基准物质

名称	化学式	使用前的干燥条件
碳酸钠	Na_2CO_3	270-300°C干燥 2-2.5h
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110-120°C干燥 1-2h
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100-110°C干燥 3-4h
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130-140°C干燥 1-1.5h
氧化锌	ZnO	800-900°C干燥 2-3h
氯化钠	NaCl	500-650°C干燥 40-45min
硝酸银	AgNO_3	在浓硫酸干燥器中干燥至恒重

2、标准溶液浓度的表示方法

物质的量浓度：单位体积溶液中所含溶质的物质的量

$$c_B = n_B/V \quad \text{单位: mol/L}$$

注意：(应指明基本单元)

滴定度：与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量(g)

表示法： $T_{s/x}$ 单位：g/ml

例题：

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0.007590\text{g/mL}$$

表示1mL KMnO_4 标准溶液相当于0.007590g Fe。

$$m_{\text{Fe}} = T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

3、标准溶液的配制

(1) 直接法

在分析天平上准确称取一定量已干燥的基准物质，溶解后定量转移到已校正的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分摇匀。

(2) 标定法

标定（standardization）：用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定标准溶液浓度的操作过程。

直接标定（用基准物质进行标定）：准确称取一定量的基准物质，溶于水后用待测的标准溶液滴定，直至反应完全。

间接标定：用另一已知浓度的标准溶液标定待测的标准溶液。

比较：用基准物直接标定标准溶液的浓度后，采用比较法进行验证。

(3) 标准溶液配制一般规定

- ①制备标准溶液用水应符合GB6682中三级水的规格；
- ②所用试剂的纯度应在分析纯以上；
- ③所用分析天平的砝码、滴定管、容量瓶及移液管均需定期校正；
- ④标定标准溶液的实际为基准试剂，制备标准溶液的试剂为分析纯以上试剂；
- ⑤制备标准溶液的浓度系指20°C时的浓度，在标定和使用时，若温度有异，须校正。
- ⑥“标定”或“比较”标准溶液浓度时，平行试验不得少于8次，两人各作做4次平行测定，每人4次平行测定结果的极差与平均值之比 $\leq 0.1\%$ ，结果取平均值，浓度值取4位有效数字。
- ⑦凡规定用“标定”和“比较”两种方法测定浓度时，不得略去其中任何一种，且两种方法测得的浓度值之差 $\leq 0.1\%$ ，以标定结果为准；

几点说明：

- ①标准溶液由专人负责配制、标定；
- ②标准溶液要定期标定。

(4) 配制溶液注意事项

①所用的溶液应用纯水配制，容器应用纯水洗3次以上。

②溶液用带塞的试剂瓶盛装；见光易分解的溶液要装在棕色瓶中；挥发性试剂配制的溶液，瓶塞要严密；见空气易变质及放出腐蚀性气体的溶液要盖紧，长期存放时要蜡封；浓碱液用塑料瓶装，如装在玻璃瓶中，要用橡皮塞塞紧。

③每瓶试剂溶液必须标明名称、规格、浓度和配置日期的标签。

授课日期 8-10周

教案编号04

课程名称	《分析化学》	专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》		
授课题目	第四章 酸碱滴定法		
授课学时	2节 () ; 3节 () ; 其它 (√)		
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)		
教学目的	1、知道酸碱指示剂的变色原理、变色范围及应用; 2、说出滴定曲线、滴定突跃、滴定突跃范围的意义及选择指示剂的原则; 3、知道一元弱酸、弱碱准确滴定的条件及指示剂的选择 4、学会酸碱滴定液的配制、标定及有关计算		
教学重点	1、酸碱指示剂的变色原理和理论变色点的计算的理解 2、理解滴定曲线、滴定突跃、突跃范围的意义, 能根据以上知识点选择合适的酸碱指示剂。		
教学难点	1、酸碱指示剂理论变色点的计算方式; 2、多元酸碱滴定曲线、滴定突跃和滴定终点以及指示剂的选择。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√); 指导 (√) ; 示教 (√); 其它 ()		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体(√) ; 模型() ; 标本() ; 实物() ; 音像(√) ; 其它(√)		
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训		
思考题	根据强碱滴定强酸的滴定酸曲线, 描绘出强酸滴定强碱的滴定曲线		
作 业	课后习题		
教学后记	部分学生基础薄弱, 部分学生基础扎实, 在课堂上会适当的补充化学相关基础知识。		

第一节、酸碱指示剂

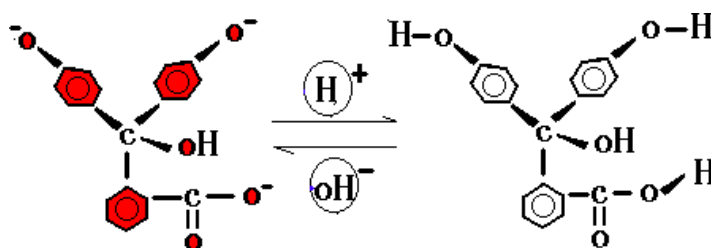
1、指示剂的变色原理及变色范围

酸碱指示剂 (acid-base indicator): 一般是弱的有机酸或有机碱，它们在溶液中或多或少地离解成离子。因其分子和离子具有不同的结构，因而具有不同的颜色。

例如：酚酞是一种弱酸，它在溶液中存在如下离解平衡：



无色（酸式） 红色（碱式）



指示剂的颜色变化与酸度有关：

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (\text{离解常数})$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

由此可见：溶液的 pH 值即酸度是由 $\{[\text{HIn}]/[\text{In}^-]\}$ 决定，也即指示剂颜色的变化也是由 $\{[\text{HIn}]/[\text{In}^-]\}$ 决定。

根据人眼对颜色的敏感度：

当 $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$, 即 $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HIn}} - 1$ 时, 只能看到酸式色 $[\text{HIn}]$; 当

$[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 1/10$, 即 $\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{HIn}} + 1$ 时, 只能看到碱式色 $[\text{In}^-]$; 当 $10 \geq [\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 1/10$

时, 看到的是它们混合颜色。

指示剂的变色范围: 将人们的视觉能明显看出指示剂由一种颜色转变成另一种颜色的 PH 范围。

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$$

当 $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ 时, $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}}$

此时的 pH 称为**理论变色点**, 又称指示剂滴定指数 pT。

实际工作中指示剂的变色范围和理论计算是有出入的, 例如甲基橙指示剂 $\text{pK}_a=3.4$, 理论计算其变色范围为: $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1 = 3.4 \pm 1 = 2.4 \sim 4.4$, 但实测结果为: $3.4 \sim 4.4$ 。甲基橙指示剂变色点: $\text{pT} = 4$ (实测)

2、混合指示剂

混合指示剂: 颜色变化明显, 变色范围较窄的指示剂。

分类: (1) 指示剂 + 惰性染料。

(2) 2 种或以上指示剂混合。

例如: 甲基红和溴甲酚绿混合制剂。

甲基红	$\text{pH} < 4.4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 5.0$	$\text{pH} > 6.2$
	红色		黄色
溴甲酚绿	$\text{pH} < 4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 4.9$	$\text{pH} > 5.6$
	黄色		蓝色
<u>一份0.2%甲基红 + 3份0.1%溴甲酚绿</u>			
	$\text{pH} < 4.0 \sim 4.4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 5.4$	$\text{pH} > 5.6 \sim 6.2$
	<u>红+黄</u>	<u>橙+绿</u>	<u>黄+蓝</u>
	酒红色	灰色	绿

介绍表 7-3 常见混合酸碱指示剂及其颜色变化 (p243)。

第二节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择

在滴定分析中，我们经常考虑的问题是被测物质能否用酸碱滴定法测定；滴定过程中，溶液pH是如何随滴定液的加入而变化的；如何选择指示剂，使它在终点时有明显的颜色变化，同时又使滴定误差在允许的范围内。本节将根据不同的酸碱滴定类型作以介绍。

一、强酸与强碱的滴定

(一) 滴定曲线

强酸与强碱反应的实质是：



现以0.1000mol/L NaOH溶液滴定0.1000mol/L HCl 溶液20.00ml为例进行讨论。整个滴定过程可分为以下四个阶段。

1. 滴定开始前

HCl是强酸，在水溶液中完全解离，溶液的pH取决于盐酸的原始浓度。

$$[H^+] = 0.1000 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = 1.00$$

滴定开始至化学计量点前

随着NaOH的不断滴入，溶液中 $[H^+]$ 逐渐减小，溶液的pH取决于剩余HCl的量和溶液的体积。

$$[H^+] = \frac{c_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \quad (5-4)$$

例如，当滴入19.98ml的NaOH (化学计量点前0.1%)溶液时，溶液的pH计算如下。

$$[H^+] = \frac{20.00 - 19.98}{20.00 + 19.98} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 4.30$$

3. 化学计量点时

当滴入20.00ml NaOH溶液时，NaOH和HCl以等物质的量相互作用，溶液呈中性。

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 7.00$$

4. 化学计量点后

溶液的pH由过量的NaOH的量和溶液的总体积来决定。

$$[OH^-] = \frac{c_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

例如，当滴入20.02ml NaOH溶液 (化学计量点后0.1%) 时，溶液的pH计算如下。

$$[OH^-] = \frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pOH} = 4.30 \quad \text{pH} = 9.70$$

如此逐一计算，可算出滴定过程中溶液pH的变化，其数据见表5-2。

表5-2 NaOH(0.1000mol/L)滴定HCl(0.1000mol/L)20.00ml溶液的pH变化(25°C)

加入NaOH		剩余的HCl		[H ⁺]	pH
%	ml	%	ml		
0	0	100	20.00	1.00×10^{-1}	1.00
90.0	18.00	10	2.00	5.00×10^{-3}	2.30
99.0	19.80	1	0.20	5.00×10^{-4}	3.30
99.9	19.98	0.1	0.02	5.00×10^{-5}	4.30
100.00	20.00	0	0	1×10^{-7}	7.00
		过量的NaOH		[OH ⁻]	
100.1	20.02	0.1	0.2	5.00×10^{-5}	9.70
101	20.20	1.0	0.20	5.00×10^{-4}	10.70

若以NaOH的加入量为横座标，以溶液的pH为纵座标作图，所得pH-V曲线即为强碱滴定强酸的滴定曲线。如图5-1。

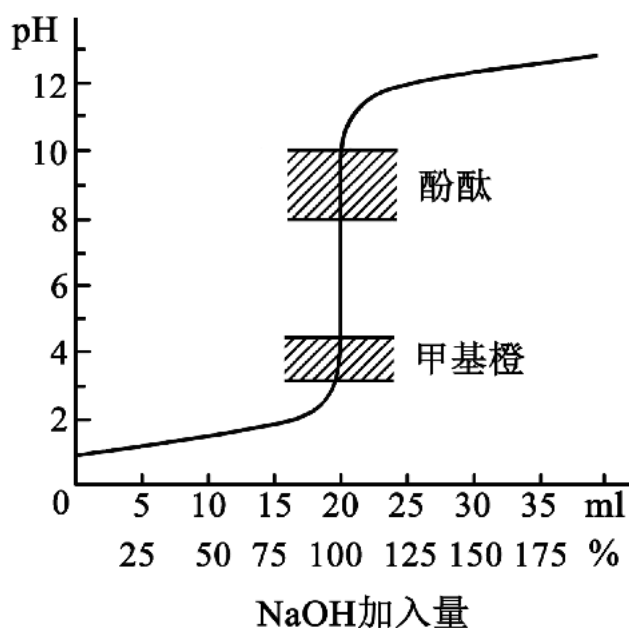


图5-1 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L HCl的滴定曲线

从表5-2和图5-1可以看出，①从滴定开始到加入NaOH 19.98ml时，溶液的pH仅仅改变了3.30个pH单位，即pH变化缓慢，因此曲线的变化较平坦。②但从19.98ml~20.02ml，即在化学计量点前后±0.1%范围内，仅加入NaOH 0.04ml（1滴）时，溶液的pH由4.30急剧增到9.70，改变了5.40个pH单位，溶液由酸性突变到碱性。

由图5-1可以看出，在计量点前后曲线呈近似垂直的一段，表明溶液的pH发生了急剧的变化。这种在化学计量点附近溶液的pH发生突变的现象称为**滴定突跃**，滴定突跃所在的pH范围称为**滴定突跃范围**。③此后再继续滴加NaOH，溶液的pH变化又很缓慢。

(二) 指示剂的选择

常量分析一般允许误差为 $\pm 0.1\%$ 。因此，滴定突跃具有十分重要的实际意义，它是选择指示剂的依据，**指示剂选择的原则**是凡是变色范围全部或部分处在滴定突跃范围内的指示剂，都可以用来指示滴定终点。例如，以上滴定可选甲基橙、甲基红、溴百里酚蓝、酚酞、百里酚酞等作指示剂。

实验中为了减少视觉的误差，在选择指示剂时尽量使指示剂在终点时的颜色变化**由无色向有色变化或由浅色向深色变化**。所以NaOH滴定HCl时常用酚酞、百里酚酞指示终点；HCl滴定NaOH时常用甲基橙、甲基红指示终点。

滴定突跃范围的大小与溶液的浓度有关，图5-2是三种不同浓度的NaOH溶液滴定相同浓度的HCl溶液的滴定曲线。由图可见，**浓度越大，滴定突跃范围越大；浓度越小，滴定突跃范围越小**。滴定突跃范围越大，可供选择的指示剂越多；滴定突跃范围越小，可供选择的指示剂越少。所以滴定液的浓度不能太小，也不能太大。一般配制滴定液浓度控制在 $0.1\sim 0.5\text{ mol/L}$ 较适宜。

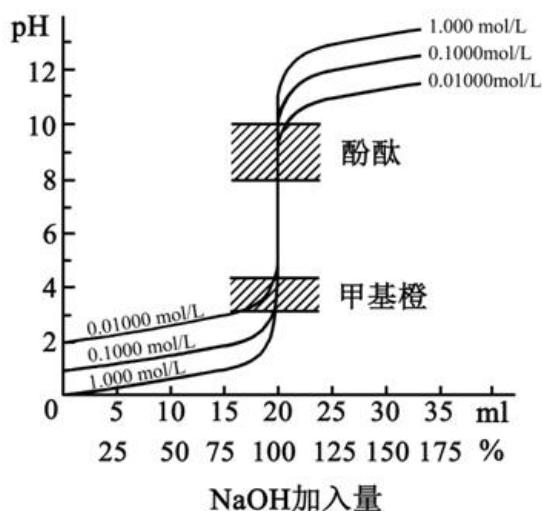


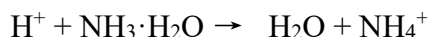
图5-2 不同浓度的NaOH滴定HCl滴定曲线

二、一元弱酸、弱碱的滴定

这类滴定包括强酸滴定一元弱碱和强碱滴定一元弱酸。其化学计量点的pH值取决于其共轭酸或共轭碱溶液的酸度。

(一) 强酸滴定一元弱碱(BOH)

以HCl (0.1000mol/L) 滴定20.00ml NH₃·H₂O (0.1000mol/L) 为例讨论这种类型酸碱滴定的pH变化情况。其滴定反应为:



1. 滴定开始前 溶液的碱度根据NH₃·H₂O的解离平衡计算, 由于 $C_b K_b > 20K_w$, $c_b/K_b > 500$, 故按最简式(5-5)计算:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad (5-5)$$

$$\text{pOH} = 2.88 \quad \text{则} \quad \text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

2. 滴定开始至化学计量点前 由于反应液中存在NH₃·H₂O-NH₄Cl缓冲液体系, 溶液的pH值可根据缓冲液公式计算。

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad (5-6)$$

$$\text{因为} C_a = C_b = 0.1000 \text{ mol/L} \quad \text{故} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{V_a}{V_b - V_a}$$

例如, 当滴入19.98ml HCl滴定液

$$\text{pOH} = 4.75 + \lg \frac{19.98}{20.00 - 19.98} = 7.66$$

$$\text{pH} = 14 - 7.66 = 6.34$$

3. 化学计量点时

计量点时溶液为NH₄Cl, 其酸度由NH₃·H₂O的共轭酸的 K_a 和 c 决定, 由于溶液的体积增大一倍, 故 $c = 0.05000 \text{ mol/L}$, 又因 $cK_a > 20K_w$, $c/K_a > 500$, 故按最简式(5-7)计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{\frac{K_w c}{K_b}} \quad (5-7)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} \times 5.00 \times 10^{-2}}{1.76 \times 10^{-5}}} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 5.28$$

4. 化学计量点后

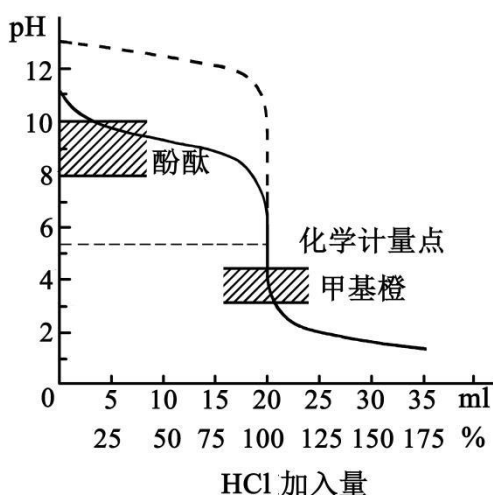
由于过量HCl的存在, 抑制了的水解, 溶液的pH值仅由过量的HCl的量和溶液体积来决定, 其计算方法同强酸滴定强碱。例如, 滴入HCl 20.02ml(化学计量点后0.1%)时的pH为:

$$[\text{H}^+] = \frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} \times 0.1000 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad \text{pH} = 4.30$$

计算结果见表5-3, 滴定曲线见图5-3。

表5-3 HCl(0.1000mol/L)滴定NH₃·H₂O(0.1000mol/L)20.00ml

加入的HCl		剩余的NH ₃ ·H ₂ O		计算式	pH
%	ml	%	ml		
0	0	100	20.00	$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_b K_b}$	11.12
50	10.00	50	10.00	$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$	9.24
90	18.00	10	2.00		8.29
99	19.80	1	0.20		7.25
99.9	19.98	0.1	0.02		6.34
100	20.00	0	0	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c}{K_b}}$	5.28 (计量点)
过量的HCl					
100.1	20.02	0.1	0.02	$[\text{H}^+] = 10^{-4.3}$	4.30
101.0	20.20	1	0.20	$[\text{H}^+] = 10^{-2.3}$	2.30

图5-3 0.1000mol/L HCl滴定20.00ml 0.1000mol/L NH₃·H₂O的滴定曲线

一元弱碱滴定的突跃范围大小决定于弱碱的强度及其浓度。弱碱的 K_b 值越小，突跃范围越小；弱碱的浓度越小，突跃范围越小。故滴定一元弱碱一般要求 $c_b K_b \geq 10^{-8}$ ，这样才能有明显的突跃范围。由表5-3可知，HCl (0.1000mol/L) 滴定NH₃·H₂O (0.1000mol/L) 到达化学计量点时，显酸性，计量点时的pH为5.28，滴定突跃范围在酸性区 (pH=6.24~4.30)。因此，只能选用在酸性区变色的指示剂 (如甲基橙、甲基红等) 指示终点。

(二) 强碱滴定一元弱酸 (HA)

以0.1000mol/L NaOH滴定0.1000mol/L CH₃COOH (HAc) 20.00ml为例讨论这种类型酸碱滴定的pH变化情况。其滴定反应为：



NaOH滴定 HAc的pH计算结果见表5-4，滴定曲线见图5-4，虚线部分为强碱滴定强酸的前半部分。

表5-4 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L HAc 的pH变化（25℃）

加入的NaOH		剩余的HAc		计算式	pH
%	ml	%	ml		
0	0	100	20.00	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a}$	2.88
50	10.00	50	10.00	$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$	4.75
90	18.00	10	2.00		5.71
99	19.80	1	0.20		6.75
99.9	19.98	0.1	0.02		7.75
100	20.00	0	0	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w c_b}{K_a}}$	8.73 (计量点)
		过量的NaOH			
100.1	20.02	0.1	0.02	$[\text{OH}^-]=10^{-4.3} \quad [\text{H}^+]=10^{-9.7}$	9.70
101.0	20.20	1	0.20	$[\text{OH}^-]=10^{-3.3} \quad [\text{H}^+]=10^{-12}$	10.70

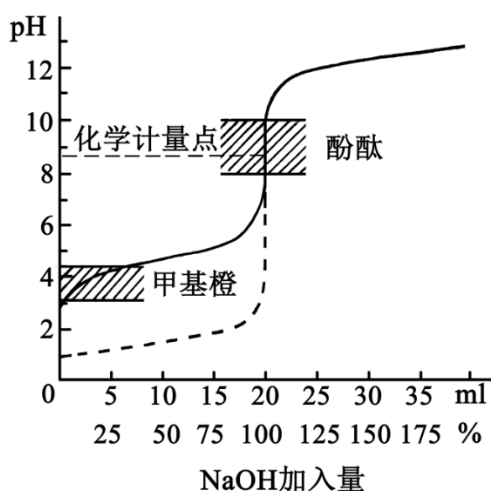


图5-4 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L HAc的滴定曲线

由表5-4可知，由于Ac⁻呈碱性，导致化学计量点时的pH为8.73，滴定突跃范围在pH=7.75~9.70，位于碱性区域内，所以，指示滴定终点的指示剂只能选用在碱性区变色的指示剂（如酚酞、百里酚酞等）指示终点。

同一元弱碱的滴定相似，影响一元弱酸滴定突跃范围大小的因素决定于弱酸的强度及其浓度。弱酸的K_a值越小，突跃范围越小；弱酸的浓度越小，突跃范围越小。故滴定一元

弱酸一般要求 $c_a K_a \geq 10^{-8}$ ，这样才有明显的滴定突跃，才能用指示剂确定终点。

三、多元酸、碱的滴定

1. 多元酸的滴定

常见的多元酸除 H_2SO_4 外多数是弱酸，它们在水溶液中是分步解离的。在滴定多元酸中，主要涉及两个问题：首先是多元酸每一步解离出的质子能否与碱定量反应，能否被分步滴定；其次是选择何种指示剂。

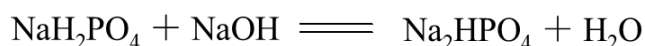
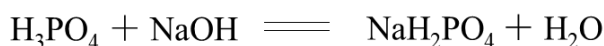
对于 H_2A ，当 $c_a K_{a1} \geq 10^{-8}$ ，且 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$ 时， H_2A 第一步解离的质子（ H^+ ）与碱定量作用，而第二步解离的质子（ H^+ ）不能同时作用。

在第一化学计量点时出现第一个滴定突跃；如果 $c_a K_{a2} \geq 10^{-8}$ ，则第二步解离的质子（ H^+ ）也能与碱定量作用，在第二化学计量点时出现第二个滴定突跃。

例如： H_3PO_4 在水溶液中分三步解离：



由于 K_{a3} 太小，不能与碱定量反应，因此用 $NaOH$ 滴定 H_3PO_4 时，只有两个滴定突跃，其滴定反应可写成



用pH计记录滴定过程中pH值的变化，得 $NaOH$ 滴定 H_3PO_4 的滴定曲线如图5-5。

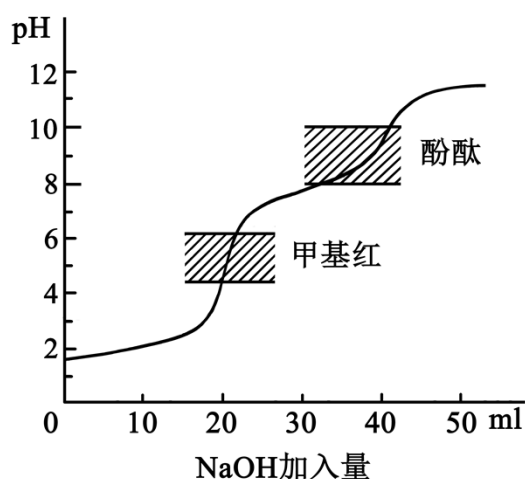


图5-5 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L H₃PO₄的滴定曲线

多元酸的滴定曲线计算比较复杂，可通过实验测定和记录pH值来绘制滴定曲线。在实际工作中，若只是为了选择指示剂，则无需描绘滴定曲线，一般只需计算化学计量点时的pH，作为选择指示剂的依据即可。例如NaOH滴定H₃PO₄时，计量点的pH计算如下。

第一化学计量点时溶液的pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (5-9)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = \frac{1}{2}(2.1 + 7.21) = 4.66$$

可选择甲基橙或甲基红为指示剂。

第二化学计量点时溶液的pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_2} K_{a_3}} \quad (5-10)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_2} + \text{p}K_{a_3}) = \frac{1}{2}(7.21 + 12.66) = 9.94$$

可选择酚酞作指示剂。

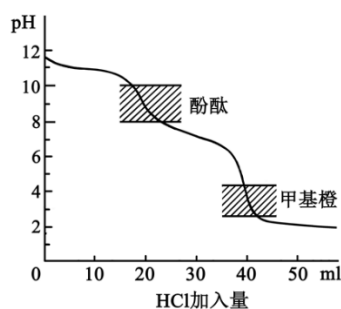
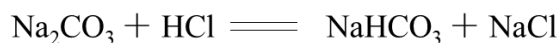
2. 多元碱的滴定

多元碱的滴定方法与多元酸的滴定方法类似，也可分步滴定。所以，讨论多元酸分步滴定的方法、过程、结论同样适用于多元碱的滴定，相关计算式中将 $c_a K_a$ 换成 $c_b K_b$ 即可。

现以HCl滴定Na₂CO₃为例。Na₂CO₃为二元碱，在水溶液中分步水解如下：



由此可见，用HCl滴定Na₂CO₃可以分步进行，滴定曲线见图5-6。其滴定反应如下。

图5-6 0.1000mol/L HCl滴定20.00ml 0.1000mol/L Na₂CO₃的滴定曲线

由于 $K_{b1} \geq 10^{-8}$, $K_{b1}/K_{b2} \approx 10^4$, 所以第一计量点时的pH计算如下:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}K_{b2}} \quad (5-11)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{b1} + \text{p}K_{b2}) = \frac{1}{2}(3.75 + 7.62) = 5.69$$

$$\text{pH} = 14 - 5.69 = 8.31$$

故可选酚酞作指示剂

虽然其 $K_{b2} \geq 10^{-8}$, 但其碱性较弱, 且 cK_{b2} 较小, 因此, 在到达第二化学计量点时, 第二个滴定突跃范围也较小。为了提高测定的准确度, 通常在近终点时将溶液煮沸或用力振荡, 以除去 CO_2 , 冷却后再滴定至终点。在第二化学计量点时, 溶液为 CO_2 的饱和溶液, 已知在常压下其浓度约为 0.04 mol/L , 故pH计算如下。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}c} = \sqrt{4.3 \times 10^{-7} \times 0.04} = 1.32 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = 3.89$$

故可选择甲基橙作指示剂。

第三节 酸碱滴定液的配制与标定

酸碱滴定中最常用的滴定液是HCl和NaOH溶液, 其浓度一般在 0.1 mol/L 。因为HCl具有挥发性, NaOH易吸收空气中的 CO_2 和 H_2O , 所以通常采用间接法配制。

一、 0.1 mol/L NaOH滴定液的配制与标定

1. 0.1 mol/L NaOH滴定液的配制

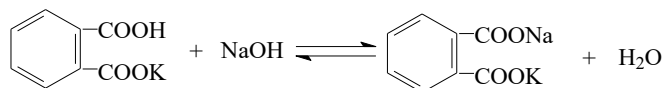
NaOH易吸收空气中的水分, 并与 CO_2 反应生成 Na_2CO_3 , 因 Na_2CO_3 在饱和的NaOH溶液中不溶解, 故在实际应用中先配制NaOH饱和溶液, 静置数日, 再取适量饱和溶液的上清液稀释到所需要的浓度。饱和NaOH溶液物质的量浓度为 20 mol/L 。如果配制 0.1 mol/L NaOH 1000 ml , 应取饱和NaOH溶液体积为:

$$V = \frac{0.1 \times 1000}{20} = 5 (\text{ml})$$

配制时为了使溶液浓度不小于 0.1 mol/L , 故常取饱和氢氧化钠溶液上清液 5.6 ml , 加新沸过的冷纯化水稀释至 1000 ml , 摇匀待标定。

2. 0.1 mol/L NaOH滴定液的标定

标定NaOH滴定液常用的基准物质为邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。其反应如下:



标定方法：取在105°C干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约0.5g，精密称定，加新煮沸过的冷纯化水50ml，振摇，使其溶解，加酚酞指示液2滴，用待标定的NaOH溶液滴定至溶液显粉红色，且30秒内不褪色。平行实验3次。正确记录数据并进行结果分析。

按下式计算NaOH滴定液的物质的量浓度。

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)V(\text{NaOH}) \times 10^{-3}}$$

式中 $c(\text{NaOH})$ —NaOH滴定液的物质的量浓度，mol/L；

$m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ —称取基准 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量，g；

$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ — $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量，g/mol；

$V(\text{NaOH})$ —滴定消耗的NaOH滴定液的体积，ml。

二、0.1mol/LHCl滴定液的配制与标定

1. 0.1mol/LHCl滴定液配制

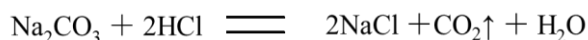
市售浓盐酸密度为1.19g/ml，质量分数为0.37，物质的量浓度约为12mol/L。配制浓度为0.1mol/L HCl滴定液1000ml应取浓HCl的体积：

$$V = \frac{0.1 \times 1000}{12} = 8.3(\text{ml})$$

配制时为了现使溶液的浓度不小于0.1mol/L，应量取市售浓盐酸9ml，加纯化水适量使成1000ml，摇匀待标定。

2. 0.1mol/L盐酸滴定液的标定

标定HCl滴定液可用基准物质无水碳酸钠或硼砂，例如，用 Na_2CO_3 标定HCl的反应如下：



标定方法：精密称取在270°C~300°C干燥至恒重的基准无水 Na_2CO_3 0.12 g，置于250mL锥形瓶中，加纯化水50ml使溶解，加甲基红-溴甲酚绿混合指示液10滴，用盐酸滴定液滴定至溶液由绿色转变为紫红色时，煮沸2分钟，冷却至室温，继续滴定至溶液由绿色变为暗紫色，记下所消耗的滴定液的体积。平行测定3次。正确记录数据并进行结果分析。

按下式计算HCl滴定液的物质的量浓度

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{HCl}) \times 10^{-3}}$$

式中 $c(\text{HCl})$ —HCl滴定液的物质的量浓度，mol/L；

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ —称取基准 Na_2CO_3 的质量，g；

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ — Na_2CO_3 的摩尔质量, g/mol;

$V(\text{HCl})$ —滴定消耗的HCl滴定液的体积, ml。

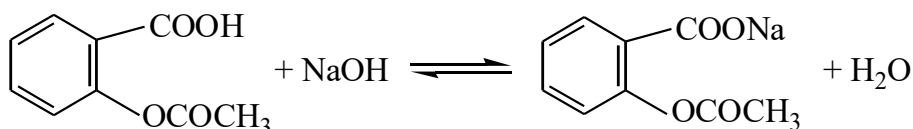
第四节 酸碱滴定法的应用

酸碱滴定法能测定一般的酸、碱以及能与酸、碱起作用的物质, 也能间接地测定一些既非酸又非碱的物质, 因而其应用范围非常广泛。

例如, 临床上用于解热镇痛药物乙酰水杨酸、纠正酸中毒的药用碳酸氢钠等都可用酸碱滴定法进行测定。

一、乙酰水杨酸(阿司匹林)的含量测定

乙酰水杨酸是常用的解热镇痛药, 其分子结构中含有羧基, 在水溶液中可解离出 H^+ ($K_a=3.24\times 10^{-4}$), 故可以酚酞为指示剂, 用NaOH滴定液直接滴定, 滴定反应式如下:



按下式计算乙酰水杨酸的含量:

$$\omega(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) \times 10^{-3}}{m_s}$$

式中 $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)$ — $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 的质量分数;

$c(\text{NaOH})$ —NaOH滴定液的物质的量浓度, mol/L;

$V(\text{NaOH})$ —滴定消耗的NaOH滴定液的体积, ml;

$M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)$ — $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 的摩尔质量, g/mol;

m_s —称取 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 样品的质量, g。

乙酰水杨酸含有酯类结构, 为防止酯在滴定时水解而使测定结果偏高, 故在中性乙醇溶液中滴定。滴定时应在不断振摇下稍快地进行, 以防止局部碱度过大而促进酯水解, 干扰滴定。

二、药用碳酸氢钠的含量测定

本品为抗酸药, 是临床上纠正酸中毒的常用药物。由于 H_2CO_3 为二元弱酸($K_{a1}=4.2\times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.6\times 10^{-11}$), 其二级解离更弱, 不能用NaOH滴定液直接滴定。但是, 碳酸氢钠水解以后溶液显碱性($K_{b1}=1.8\times 10^{-4}$)能被HCl滴定液直接滴定。

测定方法: 取本品约1g, 精密称定, 加水50ml使溶解, 加甲基红-溴甲酚绿混合指示剂10滴, 用HCl滴定液(0.5mol/L)滴定至溶液由绿色转变为紫红色, 煮沸2分钟, 冷却至室温, 继续滴定至溶液由绿色变为暗紫色, 即达到滴定终点, 记录滴定结果。平行测定3次, 正确记录数据并进行结果分析。

按下式计算 NaHCO_3 含量。

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})M(\text{NaHCO}_3) \times 10^{-3}}{m_s}$$

式中 (NaHCO₃)—NaHCO₃的质量分数;
 $c(\text{HCl})$ —HCl滴定液的物质的量浓度, mol/L;
 $V(\text{HCl})$ —滴定消耗的HCl滴定液的体积, ml;
 $M(\text{NaHCO}_3)$ —NaHCO₃的摩尔质量, g/mol;
 m_s —称取样品NaHCO₃的质量, g。

三、药用氢氧化钠的含量测定

NaOH是强碱, 极易吸收空气中的CO₂生成Na₂CO₃, 故NaOH中常混有Na₂CO₃。我们可以采用双指示剂滴定法, 分步测定出NaOH和Na₂CO₃的含量。

以HCl为滴定液, 第一化学计量点时, NaOH全部被中和, 而Na₂CO₃只被中和到NaHCO₃, $[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$, pH=8.3, 可选用酚酞为指示剂。当酚酞变色时, 此时消耗的HCl标准溶液的体积为 V_1 ml。继续用HCl滴定, 至第二化学计量点时, 生成的NaHCO₃进一步被中和, 形成H₂CO₃饱和溶液, 可以甲基橙为指示剂, 此时消耗的HCl标准溶液的体积为 V_2 ml。

根据下式计算NaOH和Na₂CO₃的含量。

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(\text{NaOH}) \times 10^{-3}}{m_s}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \times \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2V_2 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s}$$

式中 (NaOH)—NaOH的质量分数;
 $c(\text{HCl})$ —HCl滴定液的物质的量浓度, mol/L;
 $(V_1 - V_2)$ —滴定消耗在NaOH组分上的HCl滴定液的体积, ml;
 $M(\text{NaOH})$ —NaOH的摩尔质量, g/mol;
 (Na_2CO_3) —Na₂CO₃的质量分数;
 $2V_2$ —滴定消耗在Na₂CO₃组分上的HCl滴定液的体积, ml;
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ —Na₂CO₃的摩尔质量, g/mol;
 m_s —称取样品的质量, g。

人体血浆中 HCO₃²⁻ 的浓度

人体血液约95%以上的CO₂是以HCO₃²⁻形式存在。临床上测定离子浓度可帮助诊断血液中酸碱指标, 测定方法是: 在血浆中加入准确过量的HCl滴定液, 使其与HCO₃²⁻反应生成CO₂, 并使CO₂逸出, 然后用酚红为指示剂, 用NaOH滴定液滴定剩余的HCl, 根据HCl和NaOH滴定液的浓度和消耗的体积计算血浆中HCO₃²⁻离子的浓度。正常人体血浆中

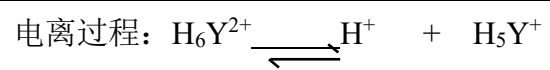
HCO_3^{2-} 浓度为22~28 mmol/L。计算公式为

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V_s}$$

授课日期 11-13周

教案编号05

课程名称	《分析化学》		专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第五章 配位滴定法			
授课学时	2节 (); 3节 (); 其它 (√)			
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)			
教学目的	1.说出EDTA的性质及EDTA与金属离子形成配合物的特点 2.说出金属指示剂的变色原理、常用的金属指示剂 3.学会EDTA滴定液的配制与标定方法 4.学会水的总硬度测定方法及分析结果的计算			
教学重点	1、配位滴定的基本原理, EDTA及其配合物的性质; 2、配位平衡常数和条件常数 3、配位滴定中的最高酸度和最低酸度控制 4、金属指示剂变色原理及滴定条件控制			
教学难点	1、EDTA形态与溶液pH的关系 2、酸效应、配位效应			
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (√); 示教 (√); 其它 ()			
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()		
	无 ()			
教学资源	多媒体(√); 模型(); 标本(); 实物(); 音像(√); 其它(√)			
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训			
思 考 题	高锰酸钾法为什么不能用硝酸和盐酸, 而需要用到硫酸?			
作 业	课后习题			
教学后记	强调学习本章节的规律性, 学生更容易找到学习方法。			



在酸性溶液中 H_6Y^{2+} 就相当于六元酸，有六级离解平衡。

H_6Y^{2+}	$\text{H}^+ + \text{H}_5\text{Y}^+$	$K_1=1.26 \times 10^{-1}$	$\text{p}K_1=0.90$
H_5Y^+	$\text{H}^+ + \text{H}_4\text{Y}$	$K_2=2.51 \times 10^{-2}$	$\text{p}K_2=1.60$
H_4Y	$\text{H}^+ + \text{H}_3\text{Y}^-$	$K_3=1.00 \times 10^{-2}$	$\text{p}K_3=2.00$
H_3Y^-	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$K_4=2.14 \times 10^{-3}$	$\text{p}K_4=2.67$
H_2Y^{2-}	$\text{H}^+ + \text{HY}^{3-}$	$K_5=6.92 \times 10^{-7}$	$\text{p}K_5=6.16$
HY^{3-}	$\text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$	$K_6=5.501 \times 10^{-11}$	$\text{p}K_6=10.26$

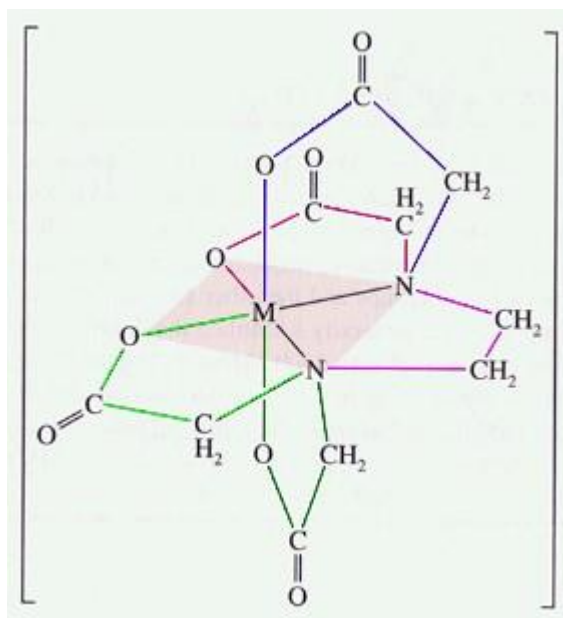
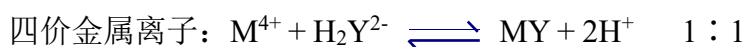
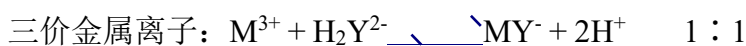
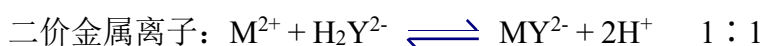
因此，EDTA在溶液中有七种型体，表示为 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 和 Y^{4-} 。

$\text{pH} < 1$ 时，强酸性溶液，它主要以 H_6Y^{2+} 形式存在；

$\text{pH} > 10.34$ 时，碱性溶液， Y^{4-} 形式存在。

2、EDTA 与金属离子配位的特点：

①EDTA 与金属离子配位基本上按 1 : 1 的关系配位，同时释放出 2 个 H^+ 。



②EDTA 与金属离子配位形成具有五节环结构稳定的配合物。

③具有环形（五元环，六元环）结构的配合物称为螯合物。

螯合物：五元环或六元环的螯合物稳定，很多螯合物具有鲜明的颜色。

三、配位平衡

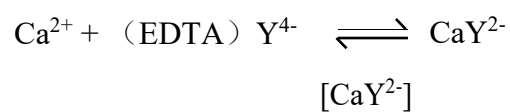
1、配合物的稳定常数



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad K_{\text{稳}} = K_{MY} \quad (\text{配合物稳定常数})$$

K_{MY} 越大，配合物越稳定。

例：MY 型（1：1）配合物



$$\text{当平衡时} \quad K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = 4.90 \times 10^{10}$$

$$K_{\text{稳}} = \log K_{CaY^{2-}} = 10.69$$

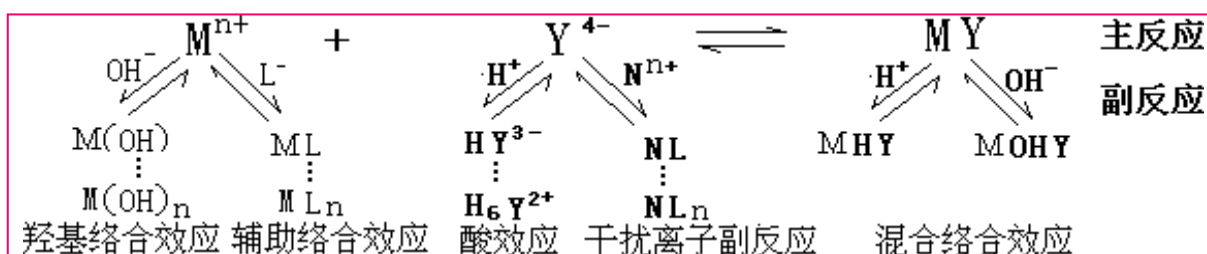
介绍：K 不稳 = 1/K 稳

MY_n 型 (1 : n) 配合物不作介绍。

介绍表 7-8 EDTA 配合物的 logK_{MY} 值。

2、配位反应中的主反应和副反应

配位反应除主反应外还可能存在副反应。



如果有副反应存在，K_{MY} 就不能反应 M 与 Y 配位时的实际情况。

3、酸效应和酸效应系数

酸效应：由于 H⁺ 的存在，使 M 与 Y 的主反应的配合能力下降，这种现象称为酸效应。

酸效应应用：为了防止干扰离子干扰可以利用酸度的改变，使干扰离子和 EDTA 配位，作为掩蔽剂。掩蔽剂是用来消除某些离子的干扰。

酸效应大小用酸效应系数 α_{Y(H)} 来描述。

$$\alpha_{Y(H)} = [Y'] / [Y]$$

[Y] 为游离的 [Y⁴⁻] 的浓度，起配合作用的平衡浓度；

[Y'] 为未与 M 配位的 EDTA 的总浓度。

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [H_5Y] + [H_6Y]$$

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [H_5Y] + [H_6Y]}{[Y]}$$

在一定 pH 值下，[Y'] 与 [Y] 之间有一系数关系，该系数大小与 pH 有直接关系。

α_{Y(H)} 越大，表示参加配位反应 Y 的浓度越小，副反应越严重；

α_{Y(H)=1} 时，表示 EDTA 全部以 Y 的形式存在，此时 H⁺ 没有引起副反应。

介绍表 7-9 不同 pH 值时的 lgα_{Y(H)}。

4、配合物的条件稳定常数（又称表观稳定常数）

pH 越小 α_{Y(H)} 越大，即 [Y] 越低。

酸度不同，EDTA 与金属离子的配合能力就不同了。

$$\text{把 } \alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]_{\text{总}}}{[Y]} \quad [Y] = \frac{[Y]_{\text{总}}}{\alpha_{Y(H)}} \quad \text{带入 } K_{MY}$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]} = \frac{[MY] \cdot \alpha_{Y(H)}}{[M] \cdot [Y']} = K'_{MY} \cdot \alpha_{Y(H)}$$

$$\log K'_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha_{Y(H)}$$

式中 K'_{MY} 称为条件稳定常数，随酸度增大而减小。

例：已知 $\log K_{MgY} = 8.70$

在 pH=10 时， $\log \alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\log K'_{MgY} = \log K_{MgY} - \log \alpha_{Y(H)} = 8.70 - 0.45 = 8.25$$

在 pH=5 时， $\log \alpha_{Y(H)} = 6.45$

$$\text{则 } \log K'_{MgY} = \log K_{MgY} - \log \alpha_{Y(H)} = 8.70 - 6.45 = 2.25$$

由上述例题可见：pH 值与 $\log K'_{MY}$ 之间关系，因此实际工作中用条件稳定常数更能说明配合物在某一 pH 时的实际稳定程度。

条件稳定常数： $K'_{MY} \rightarrow K_{MY'} \rightarrow K_{MY} \rightarrow K_{MY'}$ 5、

准确滴定的判别式

配位滴定要求测定误差在一定范围内，测定达到一定准确度，要求配位反应能够定量地完成。要求必须符合 $\log c \cdot K'_{MY} \geq 6$ ，以此作为金属离子能否用配位滴定法测定的依据。

6、EDTA 酸效应曲线

设金属离子浓度为 0.02mol/L，则滴定要求 \log

$$K_{MY} \geq 8 \quad \text{①}$$

$$\log K_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha_{Y(H)} \quad \text{②}$$

$$\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - \log K_{MY'}$$

③ 将①代入③中

$$\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$$

将 p229 页表 7-8 EDTA 配合物的 $\log K_{MY}$ 值代入公式中即可。

例：求 EDTA 滴定 Zn^{2+} 的最高允许的酸度。

解：按 Zn^{2+} 为 0.02mol/L 来考虑，由 $\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$

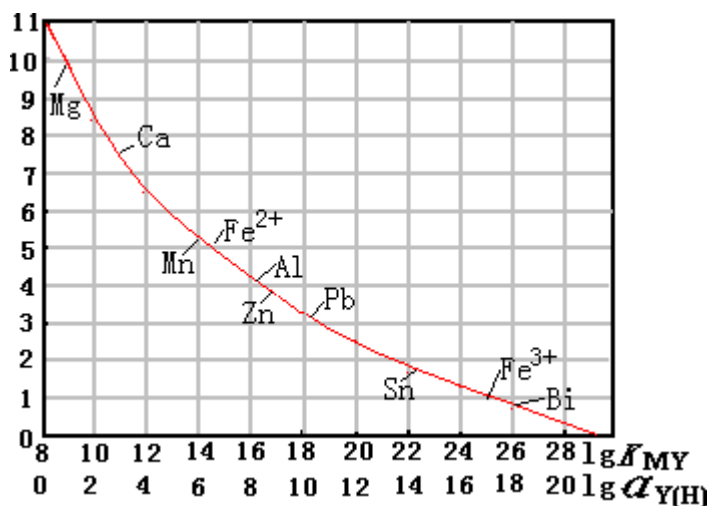
计算最高允许酸度： $\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - 8$

即: $\log\alpha_{Y(H)} = 16.5 - 8 = 8.5$

查表7-9 不同pH 值时的 $\log\alpha_{Y(H)}$ 得:

当 $\log\alpha_{Y(H)} = 8.5$ 时, 最高pH 为4.0。

用该方法算出滴定各种离子的最高酸度, 绘成 pH~ K_{MY} 曲线, 就得到酸效应曲线或称为林旁曲线。



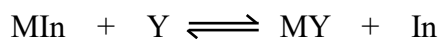
曲线上金属离子位置所对应的 pH 值, 就是滴定该种离子时所允许的最小 pH 值, 即最大酸度。

四、金属指示剂

金属指示剂 (metallochrome indicator): 在配位滴定中, 通常利用一种能与金属离子生成有色配合物的显色剂指示滴定过程中金属离子浓度的变化。这种显色剂称为金属离子显色剂又称为金属指示剂。

1、金属指示剂变色原理

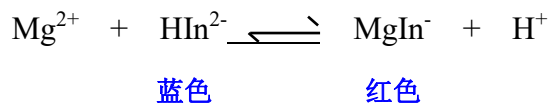
滴入 EDTA 时金属离子逐步被配合, 当达到反应的等当点时, 已与指示剂配合的金属离子被 EDTA 夺出, 释放出指示剂。



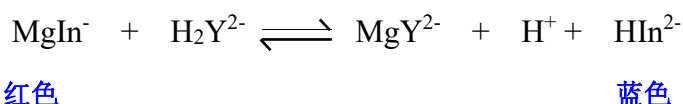
颜色乙

颜色甲

例如：用EDTA标准溶液滴定镁，当加入铬黑T（以 H_3In 表示其分子式）为指示剂，在 $pH=10$ 的缓冲溶液中为蓝色，与镁离子配位生成红色配合物。



滴入EDTA时，当达到反应的等当点时， H_2Y^{2-} 逐渐夺取配合物中 Mg^{2+} 而形成了更稳定的配合物 MgY^{2-} 。



当溶液由红色变为蓝色时即为滴定终点。

2、金属指示剂应具备的条件

- (1) 显色配合物（ MIn ）与指示剂（ In ）的颜色显著不同。
- (2) 显色反应灵敏、迅速，有良好的变色可逆性。
- (3) 显色配合物的稳定性要适当。

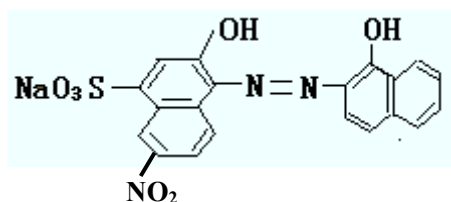
例如：稳定性 $MgIn^{-} < MgY^{2-}$ ，颜色由红变为蓝色。金属离子与指示剂所形成配合物要符合： $\log K_{MIn'} > 4$ 同时还要求： $\log K_{MY'} - \log K_{MIn'} \geq 2$

3、封闭现象：有时金属指示剂与某些金属离子形成极稳定化合物，达到等当点后，过量EDTA并不能夺取金属指示剂有色配合物中金属，因而使指示剂在等当点附近没有颜色变化，这种现象称为指示剂的封闭现象。

例如：用EDTA滴定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 时，以测定水的硬度。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等离子的存在对测定有干扰，若加入三乙醇胺使之与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子形成更稳定的配合物，则 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子被三乙醇胺所掩蔽，而不发生干扰，使封闭现象消失。

4、常用金属指示剂：

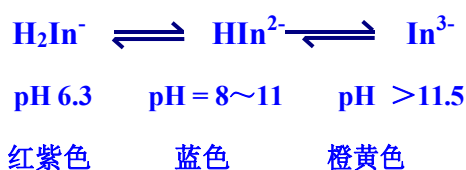
- ① 铬黑T（EBT）



1- (1-羟基-2-萘偶氮基)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠

铬黑T为黑褐色粉末，略带金属光泽，溶于水后结合在磺酸根上的 Na^{+} 全部电离，以阴离子形式存在于溶液中。

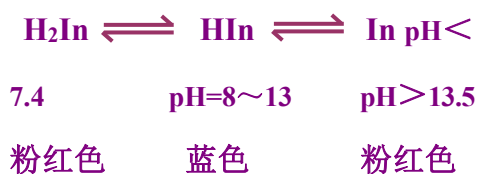
铬黑T 以 H_2In^- 表示。



铬黑 T 与许多金属离子形成红色配合物，为使滴定终点颜色变化明显，则要求 pH 在 9~10 之间为最佳，颜色由红色变到蓝色。而 $\text{pH} < 8$ 或 $\text{pH} > 11$ ，配合物颜色与指示剂颜色相似不宜使用。

② 钙指示剂 (NN)

钙指示剂为深棕色粉末，溶于水为紫色，在水溶液中不稳定，通常与 NaCl 固体粉末配成混合物使用。



当 $\text{pH} = 13$ ，钙指示剂与 Ca^{2+} 形成红色配合物，可用于测定钙镁混合物中的，终点由红变为蓝色，颜色变化敏锐。

介绍表 7-10 常见金属指示剂，7-12 常用的掩蔽剂。

讲课后记：该教材中表观稳定常数及条件稳定常数使用混乱，应向学生明确这个问题；钙指示剂的命名为 2-羟基-1- (2-羟基 4-磺酸-1-萘偶氮基) -3-萘甲酸；p274 页表 7-7 中 $\text{pH} = 5$ 时，数值为 6.45 而不是 6.6，应更正。

授课日期 14-15周

教案编号06

课程名称	《分析化学》		专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第六章 氧化还原滴定法			
授课学时	2节 () ; 3节 () ; 其它 (√)			
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)			
教学目的	1. 说出高锰酸钾法、碘量法的原理及滴定条件 2. 学会高锰酸钾滴定液、碘滴定液、硫代硫酸钠滴定液的配制与标定方法 3. 熟练掌握用高锰酸钾法、碘量法测定药物含量的方法与操作技能			
教学重点	1、高锰酸钾法的基本原理和滴定条件; 2、碘量法的基本原理和滴定条件。			
教学难点	1、高锰酸钾氧化性与pH的关系; 高锰酸钾法滴定法的选择依据 2、间接碘量法中有关计算以及天剑改变对实验结果的影响。			
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√); 指导 (√) ; 示教 (√); 其它 ()			
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware () ; 其它 ()		
	无 ()			
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 () ; 音像 (√) ; 其它 (√)			
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训			
思考题	高锰酸钾法为什么不能用硝酸和盐酸, 而需要用到硫酸?			
作 业	课后习题			
教学后记	强调学习本章节的规律性, 学生更容易找到学习方法。			

氧化还原滴定法

一、方法简介

1、氧化还原滴定法的分类：

氧化还原滴定法：以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

标准溶液：氧化剂——测定还原性物质含量。

还原剂——测定氧化性物质含量。

氧化还原滴定法：

{	高锰酸钾法
	重铬酸钾法
	碘量法
	溴酸钾法

氧化还原滴定法的特点及与酸碱滴定法的比较：

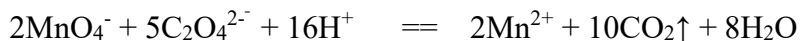
①酸碱滴定法是离子互换反应，反应历程简单、快速。

②氧化还原滴定法是电子转移反应，反应复杂、反应速度快慢不一、受外界条件影响较大。

比较结果：氧化还原滴定法需要控制反应条件，使其符合滴定分析的要求

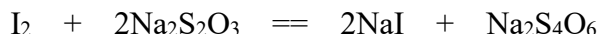
2、氧化还原滴定法滴定终点的确定

①标准溶液自身做指示剂



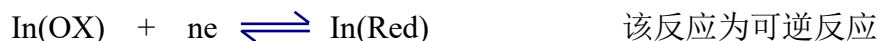
高锰酸钾为紫色，极稀溶液中呈无色。过量的半滴 KMnO_4 ，溶液变粉色。

②专属指示剂



稍过量的碘标准溶液与溶液中的淀粉指示剂形成浅蓝色。

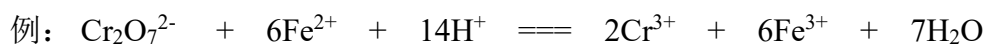
氧化还原指示剂



氧化型 还原型

颜色甲 颜色乙

标准溶液是氧化剂时，指示剂本身为还原型，被测定的物质为还原性物质。



标准溶液：

指示剂：二苯胺磺酸由无色的还原型—红紫色氧化型。

指示剂的选择：指示剂的变色点电位值在滴定终点附近。

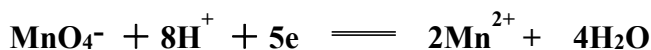
指示剂的标准电极电位和终点电位越接近误差越小。

介绍表 7—12 常用的氧化还原指示剂。

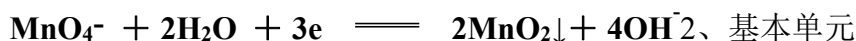
二、高锰酸钾法

1、原理

① 在强酸溶液中



② 在弱酸或弱碱溶液中



①式中 KMnO_4 基本单元为 $1/5 \text{KMnO}_4$ 。

②式中 KMnO_4 基本单元为 $1/3 \text{KMnO}_4$ 。

3、条件控制

① 式的反应常用，条件是用硫酸酸化。

为什么不能用硝酸和盐酸？

硝酸：因其具有氧化性与被测物反应；

盐酸：因其具有还原性与 KMnO_4 反应。

② 式的反应不常用，因有 $\text{KMnO}_4\downarrow$ 生成，不易观察终点。

4、应用

① 直接法测还原性物质：

例： KMnO_4 测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量。

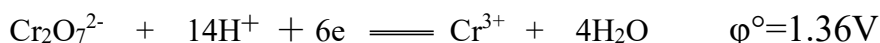
② 间接法测氧化性物质：

例：氧化型物质+还原剂标准溶液（一定量），用 KMnO_4 标准溶液返滴定剩余的还原剂标准溶液。

三、重铬酸钾法

1、原理：

在酸性溶液中



2、基本单元： $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49.03\text{g/mol}$

3、与 KMnO_4 法的比较：

①氧化性比较： $\text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

② $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液较稳定，置于密闭容器中，浓度可保持较长时间。

$$\textcircled{3} \quad \varphi^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.36\text{V} \quad \varphi^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.36\text{V}$$

因此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不会氧化氯离子而产生误差，可以在盐酸介质中进行滴定。

$\textcircled{4}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可直接配制标准溶液，而 KMnO_4 不可直接配制。

$\textcircled{5}$ KMnO_4 法不用指示剂，它自身为指示剂，而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法需要用氧化-还原指示剂。

四、碘量法

(一) 方法简介

碘量法：利用碘的氧化性、碘离子的还原性进行物质含量测定的方法。

原理：



I_2 是较弱的氧化剂； I^- 是中等强度的还原剂。

1、直接碘量法（又称碘滴定法）：它是利用碘作标准溶液直接滴定一些还原性物质的方法。



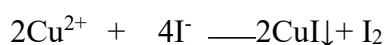
测定范围： SO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SnO_4^{2-} 等。

测定条件：微酸性或中性溶液中进行。

受测定条件的限制，本方法不太使用。

2、间接碘量法：利用 I^- 离子的还原性（通常使用 KI ）与氧化性物质的反应生成游离的碘，再用还原剂（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）的标准溶液滴定，从而测出氧化性物质含量。

例：在酸性条件下：



该方法是碘量法的基础。

基本单元： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 失去 1e^- $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248.28\text{g/mol}$

I_2 获得 2e^- $M(1/2\text{I}_2) = 126.92\text{g/mol}$

指示剂：常用淀粉为指示剂。

I_2
淀粉 ~~吸附~~ 化合物

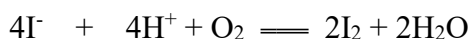
（无色） $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ （蓝色）直

接碘量法：由无色变蓝色间

接碘量法：由蓝色变无色

3、碘量误差来源

- ①碘具有挥发性，易损失；
- ②I⁻在酸性溶液中易被来源于空气中的氧化而析出I₂；



因此，用间接碘量法测定时最好在碘量瓶中进行，并避免阳光照射。为了减少 I⁻与空气的接触，滴定时不应过度摇动。

(二) 标准溶液的配制和标定

1、碘标准溶液的配制和标定

- ①升华法制得的纯碘，可作为基准物用直接法配制。
- ②市售的 I₂因含有杂质，可用间接法配制，再用基准物标定。

基准物：As₂O₃。

配制 I₂ 时需注意：

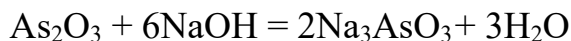
[1] I₂ 先溶于40%KI 溶液中，再加水稀释后（KI 浓度为4%左右）；因为I₂ 难溶中水，但易溶于KI 中。 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$

[2] I₂ 应保存在带严密塞子的棕色瓶中，放置暗处。

[3] I₂ 腐蚀金属和橡皮，所以必须用酸式滴定管（棕色）。

配制 As₂O₃ 时需注意：

(1) As₂O₃ 溶于 NaOH 溶液中。



(2) 用 HCl 中和过量的 NaOH，用酚酞作指示剂。



加入NaHCO₃

注：保持溶液 pH=8

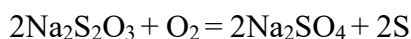
2、Na₂S₂O₃ 标准溶液的配制和标定：

因为Na₂S₂O₃·5H₂O 容易风化，常含一些杂质如 S、Na₂SO₄、NaCl，并且溶液不稳定，易分解。

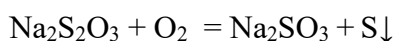
a 与溶解在水中的 CO₂ 反应



b 与空气中的 O₂ 反应



c 与水中微生物反应



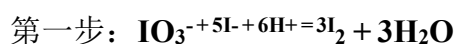
根据上述原因， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制应采取下列措施：

第一：用煮沸冷却后的蒸馏水配制，以除去微生物

第二：配制时加入少量的 Na_2CO_3 ，使溶液呈弱碱性（在此条件下微生物活动力低）

第三：将配制溶液置于棕色瓶中，放置 8-10 天，再用基准物标定，若发现溶液浑浊，需重新配制。

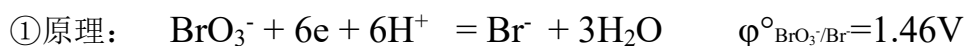
标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液基准物有 KIO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。



指示剂：淀粉溶液

五、溴酸钾法

1、溴酸钾法：以 KBrO_3 为标准溶液的滴定分析法。

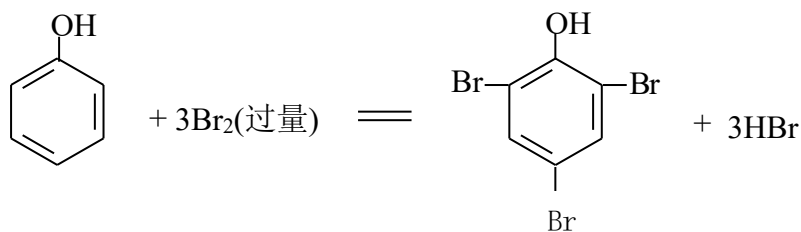


在酸性溶液是强氧化剂。

②基本单元： KBrO_3 在反应中获 6e



③应用：主要用于测定有机物，通常在 KBrO_3 标准溶液中加入过量 KBr ，将溶液酸化。





过量的 Br_2 用KI还原： $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$

析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。

溴酸钾法常与碘量法配合使用,可以测定苯、苯酚、苯胺、水杨酸等。

2、溴酸钾标准溶液的配制

KBrO_3 - KBr 标准溶液的配制时,用直接法精确称取 2.784g 在130-140°C干燥的分析纯级 KBrO_3 溶于少量水中,加入 14g KBr 全部溶解后转入 1L 容量瓶中,加水稀释到刻度,混匀,此溶液即为 KBrO_3 - KBr 标准溶液。

讲课后评: 学生在氧化还原滴定法实训时对计算比较难接受,在讲解其反应原理时,要侧重讲解反应之间物质的量的转化关系,为今后实训计算打好基础。

分析化学电子讲义

授课日期 第16-17周

教案编号07

课程名称	《分析化学》		专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第七章 沉淀滴定法			
授课学时	2节 (); 3节 (); 其它 (√)			
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)			
教学目的	1. 说出铬酸钾指示剂法、铁铵矾指示剂法和吸附指示剂法的测定原理和滴定条件。 2. 学会硝酸银滴定液、硫氰酸钾滴定液的配制及标定方法。 3. 学会铬酸钾指示剂法、铁铵矾指示剂法和吸附指示剂法测定药物含量的方法。			
教学重点	1、掌握铬酸钾指示剂法基本原理和基本条件 2、铁铵矾指示剂法的基本原理和基本条件 3、吸附指示剂法的基本原理和基本条件			
教学难点	1、铬酸钾指示剂测定条件选择的理论 2、吸附指示剂法中吸附指示剂对于离子吸附强度的强弱对于指示剂的选择			
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (√); 示教 (√); 其它 ()			
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()		
	无 ()			
教学资源	多媒体 (√); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (√); 其它 (√)			
教学过程 时间安排	项目式教学+讲授+实训			
思考题	为什么银量法可以用作沉淀滴定			
作 业	课后习题			
教学后记	溶度积的概念要复习，尤其是在讲解分步沉淀需要讲解；莫尔法作重点讲解时，需要突出分步沉淀的内容，要理论联系实际。			

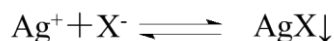
第一节 概述

1.沉淀滴定法的定义：以沉淀反应为基础的滴定分析方法。

2.沉淀滴定法的条件：

1. 沉淀反应达到平衡的速度快，且不易形成过饱和溶液。
2. 沉淀组成恒定，不易形成共沉淀现象。
3. 确定滴定终点必须要有恰当的指示剂。

实际上，在滴定分析中，符合上述条件的反应并不多，主要是一类能生成难溶性银盐的反应。例如：



3.银量法：利用生成难溶性银盐的反应进行滴定分析的方法称为。银量法主要用于测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和 Ag^+ 等离子化合物。

4.银量法的分类

- 铬酸钾指示剂法（莫尔法）
- 铁铵矾指示剂法（佛尔哈德法）
- 吸附指示剂法（法扬斯法）

知识拓展

卤化银的性质与应用

卤素与银形成的化合物称为卤化银。氟化银、氯化银为白色，溴化银为淡黄色，碘化银为黄色。氟化银可溶于水，其余皆难溶于水，溶解度由氯至碘的顺序而降低。氟化银是离子型化合物，其他卤化物都有一定的共价性。氯化银溶于稀氨水、溴化银溶于浓氨水生成配位化合物，而碘化银不溶于氨水。卤化银特别是氯化银、溴化银因具有感光性而用于制造照相材料—软片、印刷纸、硬片。氯化银可用于制宇宙射线的电离检测器。碘化银可作为沉淀过冷云的晶核试剂，用于人工降雨。

第二节 铬酸钾指示剂法

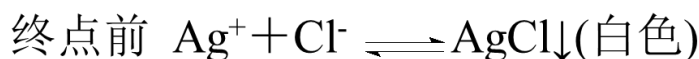
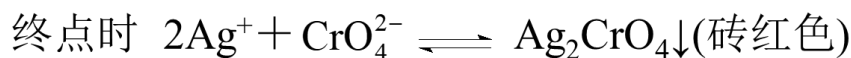
一、铬酸钾指示剂法的原理和条件

（一）滴定原理

1.铬酸钾指示剂法 以 K_2CrO_4 为指示剂，以 AgNO_3 为滴定液，在中性或弱碱性溶液中

直接测定可溶性氯化物和溴化物的银量法。

2.原理 以测定可溶性氯化物为例说明测定原理



由于AgCl的溶解度（ 1.8×10^{-3} g/L）小于Ag₂CrO₄的溶解度（ 2.0×10^{-2} g/L），因此在含有Cl⁻和的溶液中，用AgNO₃溶液进行滴定时，首先析出白色的AgCl沉淀。当滴定至化学计量点时，稍过量的Ag⁺就会与反应生成砖红色Ag₂CrO₄沉淀，指示到达滴定终点。

（二）滴定条件

1. 指示剂的用量要适当

若K₂CrO₄指示剂用量过多，在Cl⁻尚未沉淀完全时即有砖红色的Ag₂CrO₄沉淀析出，使终点提前到达，造成负误差；若K₂CrO₄指示剂用量过少，则滴定至化学计量点时，稍过量的AgNO₃不能与K₂CrO₄形成Ag₂CrO₄沉淀，使终点推迟，造成正误差。理论上，在化学计量点时，溶液中恰好生成砖红色Ag₂CrO₄沉淀所需的浓度为 7.1×10^{-3} mol/L。

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp,AgCl}}} = \sqrt{1.56 \times 10^{-10}} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

如果此时恰好生成砖红色Ag₂CrO₄沉淀，则所需浓度为：

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp,Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.25 \times 10^{-5})^2} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

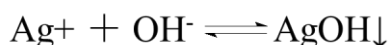
由于K₂CrO₄溶液呈黄色，当浓度高时，其颜色在实际滴定中会影响终点判断，因此在实际滴定中，的浓度约为 5.0×10^{-3} mol/L比较合适。通常在反应液总体积为50~100ml溶液中，加入5%（g/ml）K₂CrO₄指示剂1~2ml，此时的浓度约为 $2.6 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3}$ mol/L。

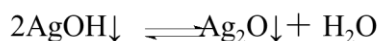
2. 在中性或弱碱性溶液（pH=6.5~10.5）中滴定。

若在酸性溶液中，与H⁺反应，降低了的浓度，使Ag₂CrO₄沉淀出现过迟，甚至不会产生沉淀。



若碱性太强，则有褐色的Ag₂O沉淀产生。





溶液的碱性太强时，可先用稀硝酸中和，然后再用AgNO₃滴定液滴定。

3. 滴定溶液中不能含有氨。

因为AgCl和Ag₂CrO₄均可与NH₃形成[Ag(NH₃)₂]⁺配离子而溶解，如果溶液中有NH₃存在时，应先用稀硝酸中和；当有铵盐存在时，溶液的pH应控制在6.5~7.5为宜。

4. 预先分离干扰离子

溶液中不应含有能与生成沉淀的阳离子（如Ba²⁺、Pb²⁺、Bi³⁺等）或与Ag⁺生成沉淀的阴离子（如S²⁻、等），也不能含有大量的有色离子（如Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺等）以及在中性或弱碱性溶液中容易发生水解的离子（如Fe³⁺、Al³⁺、Bi³⁺等）。如有上述离子，应预先分离除去。

铬酸钾指示剂法主要适用于直接滴定Cl⁻和Br⁻，不适用于I⁻和SCN⁻的测定。因为AgI和AgSCN沉淀有较强的吸附作用，会使终点变化不明显，影响测定结果。

二、AgNO₃滴定液的配制与标定：

（一）0.1mol/L AgNO₃滴定液的配制

称取在110℃干燥至恒重的基准NaCl 0.12g，置于250ml锥形瓶中，加纯化水50ml使其溶解，加5%（g/ml）K₂CrO₄指示剂1ml，用0.1mol/L AgNO₃滴定液滴定至混悬液呈浅的砖红色，即为终点。平行实验3次。正确记录数据并进行结果分析。

按下式计算AgNO₃滴定液的物质的量浓度

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})V(\text{AgNO}_3) \times 10^{-3}}$$

式中 $c(\text{AgNO}_3)$ —AgNO₃滴定液的物质的量浓度，mol/L；

$m(\text{NaCl})$ —称取基准NaCl的质量，g；

$M(\text{NaCl})$ —NaCl的摩尔质量，g/mol；

$V(\text{AgNO}_3)$ —滴定消耗的AgNO₃滴定液的体积，ml。

三、应用与实例

准确称取氯化钾样品1.6g（准确至±0.0001g），用直接法配制250ml，摇匀。精密量取25.00ml上述溶液置于锥形瓶中，加纯化水25ml，5%（g/ml）K₂CrO₄指示剂1ml，用0.1mol/L AgNO₃滴定液滴定至混悬液呈浅的砖红色，即为终点。平行测定3次，正确记录数据并进行结果分析。

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)M(\text{KCl}) \times 10^{-3}}{m_s \times \frac{25.00}{250}}$$

式中 $\omega(\text{KCl})$ —KCl的质量分数;

$c(\text{AgNO}_3)$ — AgNO_3 滴定液的物质的量浓度, mol/L;

$V(\text{AgNO}_3)$ —滴定消耗的 AgNO_3 滴定液的体积, ml;

$M(\text{KCl})$ —KCl的摩尔质量, g/mol;

m_s —称取KCl样品的质量, g。

第三节 铁铵矾指示剂法

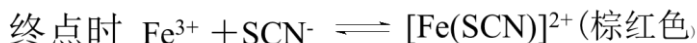
一、铁铵矾指示剂法的原理和条件

(一) 滴定原理

以铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 为指示剂, 以KSCN或 NH_4SCN 为滴定液, 在酸性溶液中测定银盐或卤素化合物的银量法, 称为铁铵矾指示剂法(也称为佛尔哈德法)。本法分为直接滴定法和剩余滴定法。

1. 直接滴定法测定 Ag^+

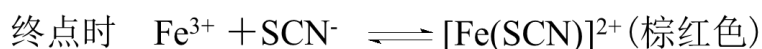
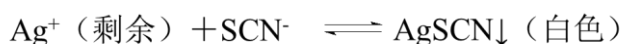
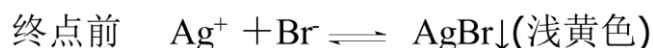
直接滴定法是在酸性溶液中, 以铁铵矾为指示剂, 用KSCN或 NH_4SCN 滴定液滴定 Ag^+ 溶液的银量法。在滴定过程中, Ag^+ 首先与 SCN^- 反应生成 AgSCN 白色沉淀, 当 Ag^+ 沉淀完全后, 稍过量的滴定液 SCN^- 与 Fe^{3+} 结合生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 配离子, 使溶液呈现棕红色, 即表示到达滴定终点。



滴定时, 溶液的pH一般控制在0~1之间。在滴定过程中, 由于 AgSCN 沉淀吸附作用很强, 部分 Ag^+ 会被吸附在沉淀表面, 所以滴定时, 必须充分摇动, 使被吸附的 Ag^+ 及时地释放出来, 以防止终点过早出现, 导致分析结果偏低。

2. 剩余滴定法测定卤素离子(X^-)

剩余滴定法又称返滴定法或回滴定法。此法是首先向被测溶液中, 加入准确过量的 AgNO_3 滴定液, 使卤素离子定量的生成银盐沉淀后, 以铁铵矾作指示剂, 用KSCN或 NH_4SCN 滴定液滴定剩余的 Ag^+ 。



当过量半滴 SCN^- 滴定液时， Fe^{3+} 便于 SCN^- 反应生成棕红色的配离子，指示终点到达。

(二) 滴定条件

1. 滴定应在酸性(HNO_3)溶液中进行。溶液的酸度一般控制在 $\text{pH}=0\sim 1$ ，以防止 Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而失去指示剂的作用。

2. 在测定 I^- 时，应先加入准确过量的 AgNO_3 滴定液，然后再加入铁铵矾指示剂。否则 Fe^{3+} 可将 I^- 氧化成 I_2 ，造成误差，影响分析结果。

铁铵矾指示剂法的最大优点是在酸性溶液中进行滴定，许多弱酸根离子（如 CO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等）都不会干扰滴定反应，因而选择性高，应用范围广。

知识拓展

剩余滴定法测定氯化物时要防止沉淀的转化

用剩余滴定法测定氯化物时，由于生成的 AgCl 溶解度比 AgSCN 大，因此加入过量的 SCN^- 时，会使 AgCl 转化为 AgSCN 沉淀，这样会使分析结果产生较大的误差。为了防止沉淀的转化，可以在 AgCl 沉淀完全后，加入少量的有机溶剂（如硝基苯或异戊醇），并充分振摇，使其包裹在 AgCl 沉淀颗粒的表面，然后再用 KSCN 或 NH_4SCN 滴定液滴定剩余的 Ag^+ 。

二、KSCN滴定液的配制与标定

1. 0.1mol/L KSCN滴定液的配制

称取分析纯 KSCN 固体5.0g，加纯化水溶解后配制成500ml溶液。转移到500ml试剂瓶中待标定。

2. 标定

精密吸取 AgNO_3 滴定液（0.1mol/L）25.00ml，置于250ml锥形瓶中，加纯化水50ml、稀 HNO_3 2ml和铁铵矾指示剂2ml，用待标定的 KSCN 滴定液滴定至溶液呈浅红色，振摇后仍不褪色即为终点。平行实验3次，正确记录数据并进行结果分析。

按下式计算 KSCN 滴定液的浓度。

$$c(\text{KSCN}) = \frac{c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{KSCN})}$$

式中 $c(\text{KSCN})$ — KSCN 滴定液的物质的量浓度，mol/L；

$c(\text{AgNO}_3)$ — AgNO_3 滴定液的物质的量浓度, mol/L;

$V(\text{AgNO}_3)$ — AgNO_3 滴定液的体积, ml;

$V(\text{KSCN})$ —滴定消耗的KSCN滴定液的体积, ml。

三、应用与实例

准确称取KBr试样0.2g, 置于锥形瓶中, 加纯化水50ml溶解, 加稀 HNO_3 2 ml、 AgNO_3 滴定液 (0.1mol/L) 25.00ml, 摇匀, 再加铁铵矾指示剂2ml, 用KSCN滴定液 (0.1mol/L) 滴定至溶液呈浅红色, 振摇后30秒内不褪色即为终点。平行测定3次, 正确记录数据并进行结果分析。

$$\omega(\text{KBr}) = \frac{[c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) - c(\text{KSCN})V(\text{KSCN})]M(\text{KBr}) \times 10^{-3}}{m_s}$$

式中 $\omega(\text{KBr})$ —KBr的质量分数;

$c(\text{AgNO}_3)$ — AgNO_3 滴定液的物质的量浓度, mol/L;

$V(\text{AgNO}_3)$ —加入 AgNO_3 滴定液的体积(25.00), ml;

$c(\text{KSCN})$ —KSCN滴定液的物质的量浓度, mol/L;

$V(\text{KSCN})$ —滴定消耗的KSCN滴定液的体积, ml;

$M(\text{KBr})$ —KBr的摩尔质量, g/mol;

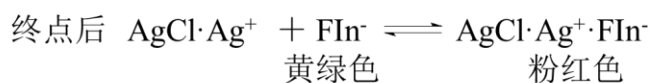
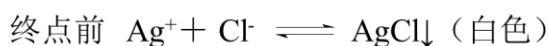
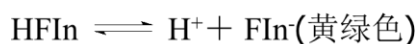
m_s —称取KBr样品的质量, g。

第四节 吸附指示剂法

一、吸附指示剂法的原理及条件

一) 滴定原理

以 AgNO_3 为滴定液, 用吸附指示剂来确定滴定终点的银量法称为吸附指示剂法。吸附指示剂是一类有机染料, 其被沉淀吸附后结构发生变化, 引起颜色的变化, 从而指示滴定终点。例如, 用 AgNO_3 滴定液滴定 Cl^- 时, 可采用荧光黄作为吸附指示剂。原理如下:



(二) 滴定条件

1. 沉淀要有较大的比表面积

分析化学电子讲义

由于吸附指示剂法是使指示剂吸附在沉淀表面而变化，为了使终点的颜色变化明显，应尽可能使AgX沉淀保持溶胶状态，以增大沉淀的比表面积，便于更多地吸附指示剂。为此，在滴定前先加入糊精或淀粉等胶体保护剂，以防止AgCl沉淀凝聚。

2. 控制适宜的酸度

吸附指示剂多数是有机弱酸，被吸附变色的是弱酸根离子，因此，必须控制适宜的酸度使指示剂在溶液中保持阴离子状态，以便被沉淀吸附而指示终点。

指示剂名称	适用的pH范围	可测离子
荧光黄	7~10	Cl ⁻
二氯荧光黄	4~10	Cl ⁻
曙红	2~10	Br ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻
二甲基二碘荧光黄	7.0	I ⁻
溴酚蓝	2~3	Cl ⁻ 、Br ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻
罗丹明6G	稀HNO ₃	Ag ⁺

3. 避免在强光照射下滴定，因为卤化银感光易变灰或变黑，影响终点观察

4. 沉淀对指示剂的吸附能力要略小于对待测离子的吸附能力，否则在计量点之前，指示剂离子即被沉淀吸附，使溶液变色，致使终点提前。但沉淀对指示剂的吸附能力也不能太弱，否则变色不敏锐导致终点延迟。

I⁻ > 二甲基二碘荧光黄 > SCN⁻ > Br⁻ > 曙红 > Cl⁻ > 荧光黄

二、应用与实例

准确称取氯化钠样品1.3g，置于烧杯中，加纯化水溶解后，直接法配制成250 ml，摇匀。精密量取上述溶液25.00ml置于锥形瓶中，加纯化水25ml稀释后，加糊精溶液

(1→50) 5ml、荧光黄指示剂5~8滴，用AgNO₃滴定液（0.1mol/L）滴定至粉红色即为终点。平行测定3次，正确记录数据并进行结果分析。

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)M(\text{NaCl}) \times 10^{-3}}{m_s \times \frac{25.00}{250}}$$

式中 (NaCl)—NaCl的质量分数；

$c(\text{AgNO}_3)$ —AgNO₃滴定液的物质的量浓度，mol/L；

$V(\text{AgNO}_3)$ —滴定消耗的AgNO₃滴定液的体积，ml；

$M(\text{NaCl})$ —NaCl的摩尔质量, g/mol;

m_s —称取NaCl样品的质量, g。

分析化学电子讲义

授课日期 18周

教案编号

课程名称	《分析化学》		专业班级	应用化工技术
教材名称	《分析化学（第六版）》			
授课题目	总复习			
授课学时	2节 (); 3节 (); 其它 (√)			
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 (√)			
教学目的	复习课程知识要点			
教学重点	滴定分析计算 四大滴定的原理，滴定条件。 电位滴定原理、紫外分光光度法原理			
教学难点				
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (√); 示教 (√); 其它 ()			
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()		
	无 ()			
教学资源	多媒体 (√); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (√); 其它 (√)			
教学过程 时间安排	问答式复习			
思考题				
作 业				
教学后记				

《分析化学（实验）》教案

授课日期：第3周

教案编号1-1

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验一 分析天平称量练习		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、了解分析天平的结构，熟悉砝码组合。 2、掌握正确使用分析天平的方法。 3、掌握直接称量和减量称量的方法。 4、培养整齐简明地记录实验原始数据的习惯。		
教学重点	固定质量称量和递减称量的基本操作		
教学难点	固定质量称量和递减称量的基本操作		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、用分析天平称量时的方法有哪些？ 2、实验记录数据应准确到几位？原因？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验一 分析天平称量练习

一、实验目的

- 1、了解分析天平的结构，熟悉砝码组合。
- 2、掌握正确使用分析天平的方法。
- 3、掌握直接称量和减量称量的方法。
- 4、培养整齐简明地记录实验原始数据的习惯。

二、实验原理

分析天平是定量分析中最主要最常用的精密衡量仪器。

1. 机械天平是利用杠杆平衡原理进行衡量的。
2. 电子天平是通过压力传感器将“力”信号转化为“电”信号进行称量的。

常用的分析天平有半自动电光天平、全自动电光天平、单盘光电天平和电子天平等。我们重点介绍电子天平。

电子天平是最新一代的天平，它是根据电磁力平衡原理，直接称量，全量程不需要砝码，放上被测物质后，在几秒钟内达到平衡，直接显示读数，具有称量速度快，精度高的特点。逐步取代机械天平。

其操作基本过程如下：水平调节→预热→开启显示器→校准→称量→去皮称量→关闭显示器。通常使用两次称量之差得到试样质量，即差减法。

三、主要试剂和仪器

分析天平、台秤、称量瓶、小烧杯、重铬酸钾粉末试样。

四、实验步骤

(一) 直接称量法练习

步骤如下：

检查 → 调节水平 → 调节零点 → 预称 → 称量 → 结束工作 → 登记
称取 0.5000g $K_2Cr_2O_7$ 试样两份。

(1) 在分析天平上准确称出洁净干燥的表面皿或小烧杯的质量（直接称量法），记录称量数据；

(2) 用牛角匙将试样慢慢加到表面皿的中央，达到所需质量时停止加样。记录称量数据。

(二) 减量称量法练习

差减法称取 0.3-0.4g 试样两份

- 1、取两个干净的小烧杯，分别在分析天平上称取质量 m_0 和 m'_0 。
- 2、取一个干净的称量瓶，先在台秤上粗称大致质量，然后加入 1.2g 试样。在分析天平上准确称其质量 m_1 ；估计一下样品的体积，转移 0.3-0.4g 试样到第一个已知质量的小烧杯中，称量并记录称量瓶和剩余试样的质量 m_2 ；以同样方法再转移 0.3-0.4g 试样到第二个小烧杯中，再次称量称量瓶剩余质量 m_3 。
- 3、分别准确称量两个已有试样的小烧杯质量 m' 和 m'_0 。
- 4、记录数据于下表 1。

表 1 称量练习记录表

称量编号	I	II
$M_{(\text{称瓶}+\text{试样})}/\text{g}$	$m_1 =$	$m_2 =$
$M_{(\text{称出试样})}/\text{g}$	$m_2 =$	$m_3 =$
	$m_{s1} =$	$m_{s2} =$
$M_{(\text{烧杯}+\text{试样})}/\text{g}$	$m'_1 =$	$m'_2 =$
	$m_0 =$	$m'_0 =$
$M_{(\text{空烧杯})}/\text{g}$	$m'_{s1} =$	$m'_{s2} =$
$M_{(\text{烧杯中试样})}/\text{g}$		
偏差 /g		

五、注意事项

- 1、差减法称量时，拿取称量瓶的原则是避免手指直接接触器皿，除用塑料薄膜外也可用洁净的纸条包裹或者用“指套”、“手套”拿称量瓶，以减少称量误差。
- 2、在进行电光天平的读数时，应读到小数点后四位（单位为 g）。

六、思考题

- 1、用分析天平称量时的方法有哪些？
- 2、实验记录数据应准确到几位？原因？

分析化学电子讲义

授课日期：第4周

教案编号1-2

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验二 容量分析仪器的校准		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、了解容量仪器校准的意义，学习容量仪器校准的方法； 2、初步掌握滴定管的校准、容量瓶的校准及移液管和容量瓶的相对校准。		
教学重点	滴定管的校准、容量瓶的校准及移液管和容量瓶的相对校准		
教学难点	滴定管的校准、容量瓶的校准及移液管和容量瓶的相对校准		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、容量器皿为什么要校正？ 2、分段校准滴定管时，为何每次都从 0.00mL 开始？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分 引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验二 容量分析仪器的校准

一、实验目的

- 1、了解容量仪器校准的意义，学习容量仪器校准的方法；
- 2、初步掌握滴定管的校准、容量瓶的校准及移液管和容量瓶的相对校准。

二、实验原理

滴定管、移液管和容量瓶是分析实验中常用的玻璃量器，都具有刻度和标称容量。量器产品都允许有一定的容量误差。在准确度要求较高的分析测试中，对自己使用的一套量器进行校准是完全必要的。

校准的方法有称量法和相对校准法。称量法的原理是，用分析天平称量被校量器中量入或量出的纯水的质量 m ，再根据纯水的密度 ρ 和公式 $V=m/\rho$ 计算出被校量器的实际容量。

有时，只要求两种容器之间有一定的比例关系，而无需知道它们各自的准确体积，这时可用容量相对校准法。经常配套使用的移液管和容量瓶，采用相对校准法更为重要。例如，用 25mL 移液管移取蒸馏水于干净且倒立晾干的 100mL 容量瓶中，到第 4 次重复操作后，观察瓶颈处水的弯月面下缘是否刚好与刻线上缘相切。若不相切，应重新做一记号为标线，以后此移液管和容量瓶配套使用时就用校准的标线。

三、主要试剂和仪器

分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶、带磨口玻璃塞。

四、实验步骤

- 1、滴定管、移液管、容量的洗涤、试漏及使用。
- 2、滴定管的校准（称量法）

将已洗净且外表干燥的 50mL 小烧杯放在分析天平上称量，得空瓶质量 $m_{\text{瓶}}$ ，记录至 0.001g。

再将已洗净的滴定管盛满纯水，调至 0.00mL 刻度处，从滴定管中放出一定体积（记为 V_0 ），如放出 5mL 的纯水于已称量的锥形瓶中，盖紧塞子，称出“瓶+水”的质量 $m_{\text{瓶+水}}$ ，两次质量之差即为放出之水的质量 $m_{\text{水}}$ 。用同法称量滴定管从 0 到 10mL，0 到 15mL，0 到 20mL，0 到 25mL，…等刻度间的 $m_{\text{水}}$ ，用实验水温时水的密度来除每次 $m_{\text{水}}$ ，即可得到滴定管各部分的实际容量 V_{20} 。重复校准

一次，两次相应区间的水质量相差应小于 0.02g（为什么？），求出平均值，并计算校准值 ΔV ($V_{20}-V_0$)。以 V_0 为横坐标， ΔV 为纵坐标，绘制滴定管校准曲线。

现将一支 50mL 滴定管在水温 21°C 校准的部分实验数据列于表 2。

表 2 50mL 滴定管校正表（水温 21°C， $\rho=0.99700\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）

V_0/mL	$m_{\text{瓶+水}}/\text{g}$	$m_{\text{瓶}}/\text{g}$	$m_{\text{水}}/\text{g}$	V_{20}/mL	$\Delta V_{\text{校正值}}/\text{mL}$
0.00~5.00	34.148	29.207	4.941	4.96	-0.04
0.00~10.00	39.317	29.315	10.002	10.03	+0.03
0.00~15.00	44.304	29.350	14.954	15.00	0.00
0.00~20.00	49.395	29.434	19.961	20.02	+0.02
0.00~25.00	54.286	29.383	24.903	24.98	-0.02
……					

3、移液管和容量瓶的相对校准

用洁净的 25mL 移液管移取纯水于干净且晾干的 100mL 容量瓶中，重复操作 4 次后，观察液面的弯月面下缘是否恰好与标线上缘相切，若不相切，则用胶布在瓶颈上另作标记，以后实验中，此移液管和容量瓶配套使用时，应以新标记为准。

五、思考题

- 1、容量器皿为什么要校正？
- 2、分段校准滴定管时，为何每次都要从 0.00mL 开始？

分析化学电子讲义

授课日期：第5周

教案编号1-3

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验三 滴定分析的基本操作		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、熟练掌握滴定分析的常用仪器基本操作 2、重点掌握 滴定管正确读数、滴定分析的3种控制速度 等 3、熟悉容量瓶和移液管的类型和用途		
教学重点	掌握 滴定管正确读数、滴定分析的3种控制速度		
教学难点	滴定管 正确读数、滴定分析的3种控制速度 等		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1、实训原理讲解 2、滴定管滴速演示 3、学生实训 4、实训总结		
思 考 题	1、滴定管能否滴过50mL 2、如何控制滴定管的滴速？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验三 滴定分析基本操作

一、实训目的

1. 熟练掌握滴定分析的常用仪器基本操作。
2. 重点掌握滴定管正确读数、滴定分析的3种控制速度等。
3. 熟悉容量瓶和移液管的类型和用途。
4. 掌握容量瓶和移液管的洗涤方法和基本操作。

二、实训试剂与仪器

1. 试剂：NaOH、醋酸（17mol/L）、NaCl
2. 仪器：酸碱两用滴定管、铁架台、移液管、吸量管、洗耳球、容量瓶、若干锥形瓶和烧杯、若干滤纸等

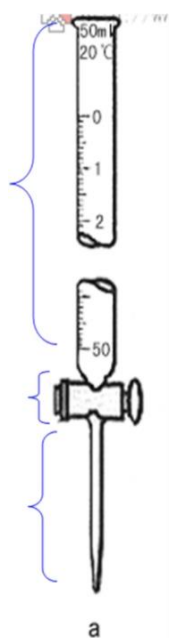
三、实训步骤

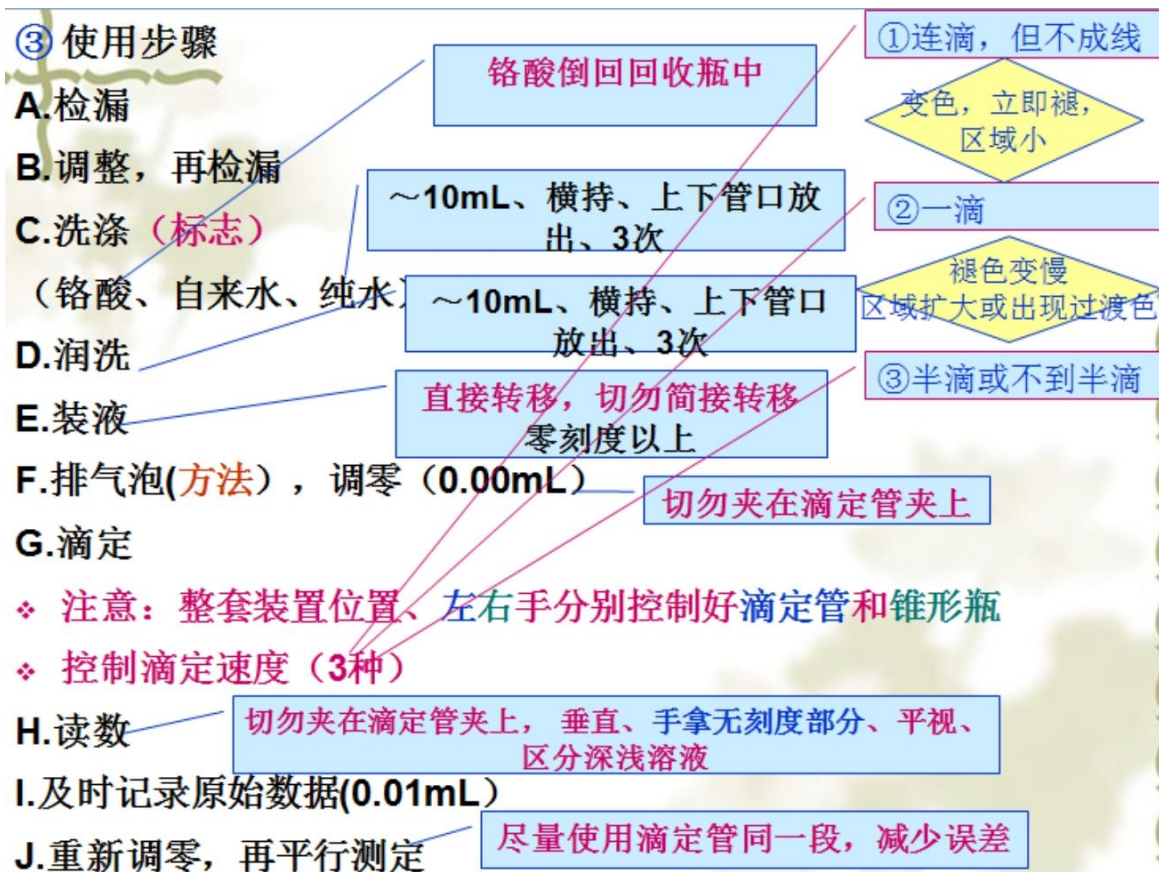
练习以下仪器使用，直至熟练且能正确使用。

1、酸碱两用滴定管

①主要构件

②盛放溶液要求：酸、碱、中性溶液

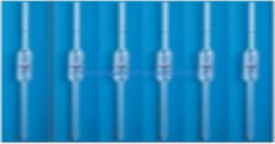





2、吸管

①用于准确量取一定体积的量器 (Ex)。

②类型

类型	实图	移液管描述
1) 单标线吸管 (移液管)		两端细长 中间膨大 环形标线 膨大部分标有容积和温度
2) 分度吸管 (吸量管)		两头细长 中间直径相同 分为: 完全流出式、吹出式、不完全流出式

③操作步骤:

- 洗涤: (铬酸 (一般用洗涤剂即可)、自来水、纯水) 1/3, 横持、下管口放出;
- 润洗: 用待吸溶液装小烧杯润洗几次, 将待吸溶液倒入烧杯中, 吸润洗液约为管的 1/3 体积处、横持转动、下管口放出, 3 次,
- 吸取: 先将溶液倒入小烧杯、吸取至零刻度以上

- 调节液面：调刻线前擦干外壁，烧杯或锥形瓶倾斜 45° 、
- 放液：靠壁、垂直、停留 15s、（没写吹不能吹）
- 区别：吸量管两次读数,尽可能使用上部分

3、容量瓶

①是一种准确量取容纳液体体积的一种量器。

细颈梨形平底玻璃瓶，玻璃磨口塞或塑料塞

②瓶上标有“ V_n (量入式)”，瓶颈上标有环形标线。瓶身有体积和检定时温度。

③规格：10、25、50、100、200、250、500、1000、2000mL

④颜色：无色、棕色

⑤使用步骤

- ❖ 检漏、洗涤(铬酸,自来水,纯水 10-20mL 3次)
- ❖ 称量、溶解、冷却、移液、洗涤烧杯（少量多次）、 $3/4$ 平摇、（1-2cm）定容、摇匀（10+5次）

四、步骤

4.1、0.1mol/L 醋酸溶液的配制（500mL，2~3 组份）

量取 3mL 的冰醋酸，注入 500mL 水中，摇匀。

4.2、0.1mol/LNaOH 溶液的配制（500mL，2~3 组份）

称取 110gNaOH，溶于 100mL 无二氧化碳的水中，摇匀，注入聚乙烯材质容器中，密闭放置制溶液清亮。量取 2.7mL 上清液，用无二氧化碳的水稀释至 500ml。

4.3 滴定操作

（1）0.1mol/LNaOH 溶液滴定 0.1mol/L 醋酸溶液：

用移液管移取 0.1mol/L 醋酸溶液 25.00mL 于洁净的 250mL 锥形瓶中，加入 2~3 滴酚酞指示剂，用 NaOH 滴定液滴加到锥形瓶中，至溶液由无色变为淡粉色，即为终点。记录消耗的 NaOH 滴定液的体积，读数准确至 0.01ml。注意近终点时要用洗瓶冲洗锥形瓶内壁，NaOH 滴定液应逐滴或半滴加入。平行实验 3 次。

4.4、配制 250ml 0.1mol/LNaCl 溶液

- （1）称量 在电子天平上准确称取 0.5844gNaCl 于洁净的小烧杯内。
- （2）溶解 加纯水约 30ml，用玻璃棒搅拌溶解。
- （3）试漏 取 250ml 容量瓶，按照要求试漏。
- （4）洗涤 将容量瓶洗净，洗净的容量瓶内壁不挂水珠。

(5) 定量转移 把小烧杯中的 NaCl 溶液用玻璃棒引流转入 250ml 容量瓶中，洗涤烧杯和玻璃棒，洗涤液转移入容量瓶中，重复 2-3 次，加纯水至容量瓶体积的 2/3 处，平摇 10 周以上，使溶液混匀。继续加纯水至距标线 1cm 左右时，改用洁净的滴管小心滴加纯水，至凹液面实线的最低处与标线相切。

(6) 摇匀 盖紧瓶塞，将容量瓶倒转 15 次以上，提瓶塞 3 次以上，确保溶液混匀。

(7) 计算 按下式计算 NaCl 溶液的物质的量浓度：

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})V(\text{NaCl}) \times 10^{-3}}$$

称取氯化钠质量：_____g

计算过程及结果：

五、数据记录

(2) 以酚酞为指示液，用 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液

项目	次数		
	1	2	3
V_{HCl}/mL	25.00	25.00	25.00
NaOH初读数/mL			
NaOH终读数/mL			
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}$			
$\bar{V}_{\text{NaOH}} / \bar{V}_{\text{HCl}}$			
个别测定的绝对偏差			
平均偏差			
相对平均偏差			

六、实训总结

- 1、请谈谈在本实训中，哪些操作存在困难，你将如何解决。
- 2、滴定管在倒入酸或碱溶液前，为什么要用相应的溶液洗涤 3 次？
- 3、用 HCl 溶液滴定 NaOH 溶液时，是否可以用酚酞作为指示剂？

分析化学电子讲义

授课日期：第6周

教案编号1-4

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验四 NaOH 标准溶液的配制和标定		
授课学时	2 节 ()；3 节 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
课 型	理论 ()；实验 (<input checked="" type="checkbox"/>)；见习 ()；实训 ()；其它 ()		
教学目的	1.练习滴定操作，掌握碱式滴定管的使用。 2.掌握 NaOH 标准溶液的配制、标定及保存。 3.掌握滴定过程中的突跃范围及指示剂的选择原理。 4.掌握滴定结果的数据记录和数据处理方法。		
教学重点	1.NaOH 标准溶液的配制 2.标定碱式滴定管的使用及数据处理		
教学难点	碱式滴定管的使用及数据处理		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>)；讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>)；指导 (<input checked="" type="checkbox"/>)；示教 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint ()；Author ware ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 ()；模型 ()；标本 ()；实物 ()；音像 ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1.为什么 NaOH 标准溶液都不能用直接法配制？ 2.能否用称量纸称取固体 NaOH？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分 引 导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验四 NaOH 标准溶液的配制和标定

一、实验目的

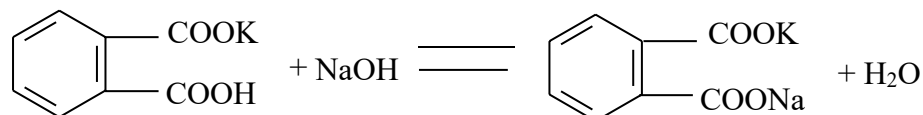
1. 练习滴定操作，掌握碱式滴定管的使用。
2. 掌握 NaOH 标准溶液的配制、标定及保存。
3. 掌握滴定过程中的突跃范围及指示剂的选择原理。
4. 掌握滴定结果的数据记录和数据处理方法。

二、实验原理

碱标准溶液一般都用 NaOH 配制。KOH 较贵，应用不普遍。Ba(OH)₂ 可以用来配制不含碳酸盐的碱标准溶液。

市售的碱的纯度也不够，而且常吸收 CO₂ 和水蒸气，因此都不能直接配制准确浓度的溶液，通常是先将它们配成近似浓度，然后通过比较滴定和标定来确定它们的准确浓度，其浓度一般是在 0.01~1 mol·L⁻¹ 之间，具体浓度可以根据需要选择。

本实验选用邻苯二甲酸氢钾 (KHC₈H₄O₄) 作为标定氢氧化钠溶液的基准物质。它易于提纯，在空气中稳定、不吸潮，容易保存，摩尔质量大，标定反应为：



反应产物为二元弱碱，在水溶液中显微碱性，可选用酚酞作指示剂。

根据称取的邻苯二甲酸氢钾的质量和消耗的氢氧化钠体积，可计算出 NaOH 的浓度。

三、实验仪器及试剂

1. 仪器

分析天平、台秤、称量瓶、试剂瓶、烧杯、锥形瓶、量筒、碱式滴定管

2. 试剂

邻苯二甲酸氢钾、酚酞指示剂、氢氧化钠

3. 试液

0.2% 酚酞乙醇指示剂

四、实验内容与步骤

1. 0.1mol/LNaOH 溶液的配制

用量筒量取 3mL 饱和 NaOH 溶液于烧杯中，用蒸馏水稀释至 500mL 中，贮存于试剂瓶中，搅拌均匀，备用。

小烧杯 + 2.0 g 固体 NaOH (在台秤上迅速称取) + 50 mL 蒸馏水 → 转入 500 mL 试剂瓶中
 用蒸馏水洗烧杯 → + 蒸馏水稀至刻度 → 盖好瓶塞 (橡皮塞), 充分摇匀
 洗涤液并入试剂瓶中 → 贴上标签, 注明试剂及浓度
 → 即配成近似于 0.10 mol/L 的 NaOH 溶液。

2. 0.1mol/LNaOH 溶液的标定

取一份已在 105~110℃ 烘干至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 0.40g, 精密称定, 置于 250mL 锥形瓶重, 用 25mL 煮沸后刚冷却的蒸馏水溶解完全, 加入 0.2% 酚酞指示剂 2~3 滴, 用刚配制好的 NaOH 溶液滴定至微红色半分钟内不褪色为终点。记录实验结果, 同时做空白实验。

平行测定三次, 每次滴定前, 都要把碱式滴定管装到“0” 刻度或“0”刻度稍下的位置。要求三次测定结果的相对均差小于 0.2%。

250 mL 锥形瓶 + 0.4~0.5 g 邻苯二甲酸氢钾 + 20~30 mL 水, ——→ 使之溶解, 冷却后 + 1~2 滴酚酞, $\xrightarrow{\text{用 } 0.10 \text{ mol/L NaOH 溶液滴定}}$ 至溶液呈微红色, 半分钟不褪, 即为终点。平行标定 3 份。计算 NaOH 标准溶液的浓度, 其相对平均偏差应不大于 0.2%。

五、数据记录及处理

1、数据记录

测定次数	I	II	III
邻苯二甲酸氢钾的质量 (g)			
NaOH 初读数			
终读数			
V_{NaOH} (mL)			
空白试验 V_0 (ml)			

2、数据处理及结果计算

$$c_{NaOH} = \frac{m_{KHC_8H_4O_4}}{M_{KHC_8H_4O_4} \times (V_{NaOH} - V_0)}$$

$$M_{KHC_8H_4O_4} = 204.2 \text{ g/mol}$$

六、实验注意事项及讨论

1. 加 25mL 蒸馏水，若太少，邻苯二甲酸氢钾不能溶解完全；若太多，溶液太稀，其突跃范围太窄，突跃不明显，找不到合适的指示剂，误差大。
2. 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液时，要用酚酞作指示剂，不能用甲基橙。
选择指示剂的原则是：指示剂的变色终端应落在计量点附近的 pH 突跃范围内。

七、思考题

- 1、为什么 NaOH 标准溶液都不能用直接法配制？
- 2、能否用称量纸称取固体 NaOH？

分析化学电子讲义

授课日期 7周

教案编号 1-5

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验五 盐酸标准溶液的配制与标定		
授课学时	2 节（ ）； 3 节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 其它（ ）		
课 型	理论（ ）； 实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 见习（ ）； 实训（ ）； 其它（ ）		
教学目的	1、熟练减量法称取固体物质的操作，训练滴定操作并学会正确判断滴定 终点。 2、掌握盐酸标准溶液的配制和标定方法。 3、通过实验进一步了解酸碱滴定的基本原理。		
教学重点	1、酸式滴定管的使用 2、盐酸标准溶液的配制和标定方法		
教学难点	酸式滴定管的使用		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）； 其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）； Author ware（ ）； 其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）； 模型（ ）； 标本（ ）； 实物（ ）； 音像（ ）； 其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、滴定管、移液管至使用前为什么要用待装液润洗 2~3 次？用于滴定的锥形瓶是否需要干燥？是否要用待装液荡洗？为什么？ 2、溶解基准物质 Na_2CO_3 使用蒸馏水的体积是否需要准确？为什么？ 3、标定 HCl 的两种基准物质 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 各有什么优、缺点？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分 引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验四 HCl 溶液的配制和标定

一、实验目的

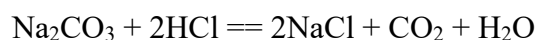
- 1、熟练减量法称取固体物质的操作，训练滴定操作并学会正确判断滴定终点。
- 2、掌握酸碱标准溶液的配制和标定方法。
- 3、通过实验进一步了解酸碱滴定的基本原理。

二、实验原理

浓 HCl 易挥发，HCl 标准溶液无法直接配制，只能将其配成近似浓度的溶液，然后用基准物质标定其浓度。

标定 HCl 的基准物质：无水 Na_2CO_3 或硼砂

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 有关反应式如下：



滴定至反应完全时，溶液 pH 为 3.89，通常选用溴甲酚绿-甲基红混合溶液作指示剂。

三、实验仪器及试剂

1. 仪器

分析天平、台秤、称量瓶、试剂瓶、烧杯、锥形瓶、量筒、酸式滴定管

2. 试剂

浓盐酸、无水碳酸钠、甲基红指示剂

四、实验步骤

1、0.1mol/L HCl 溶液的配制

量取浓 HCl (密度 1.19, 约 12 mol/L) 的体积：

$$V_{\text{HCl}} = \frac{0.10 \times 500}{12} \approx 4.2(\text{mL})$$

500 mL 试剂瓶 + 4.0~4.5 mL 浓 HCl (用量筒量取) + 蒸馏水稀至 500 mL ——
盖上玻璃塞，摇匀
—————→ 即配成近似于 0.10 mol/L 的 HCl 溶液。
在瓶上贴上标签，注明试剂名称、浓度

用小量筒量取浓盐酸 4.2mL，倒入预先盛有适量水的试剂瓶中（于通风柜中进行），加水稀释至 500mL，摇匀，贴上标签。

2、0.1 mol/L HCl 标准溶液浓度的标定

用差减法准确称取 0.12 ~ 0.16 g 无水 Na₂CO₃ 三份，分别置于三个 250mL 锥形瓶中，加 20~30 mL 蒸馏水使之溶解，再加入 1~2 滴甲基橙指示剂，用待标定的 HCl 溶液滴定至溶液由黄色恰变为橙色即为终点。同时做空白试验。平行标定三份，计算 HCl 溶液的浓度。

五、数据记录及数据处理

数据记录

测定次数	I	II	III
碳酸钠质量 (g)			
HCl 初读数			
终读数			
V _{HCl} (mL)			
空白试验 V ₀ (ml)			

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2xm \times 1000 \text{ M}}{\times (V_{\text{HCl}} - V_0)}$$

$$(M = 105.99 \text{ g/mol})$$

m: 碳酸钠的质量 (g)。

六、注意事项

- 1、干燥至恒重的无水碳酸钠有吸湿性，因此在标定中精密称取基准无水碳酸钠时，宜采用“减量法”称取，并应迅速将称量瓶加盖密闭。
- 2、在滴定过程中产生的二氧化碳，使终点变色不够敏锐。因此，在溶液滴定进行至临近终点时，应将溶液加热煮沸，以除去二氧化碳，待冷至室温后，再继续滴定。

七、思考题

- 1、滴定管、移液管至使用前为什么要用待装液润洗 2~3 次？用于滴定的锥形瓶是否需要干燥？是否要用待装液荡洗？为什么？

答：避免滴定液被管内壁的蒸馏水稀释待装溶液，多次润洗实验数据更精确。不需要干燥，不用待装液荡洗，加入物品后还需用蒸馏水溶解，荡洗对待装液的物

质的量并无影响。

2、溶解基准物质 Na_2CO_3 使用蒸馏水的体积是否需要准确？为什么？

答：不需要，需要溶解蒸馏水的体积在 20~30ml，在这之间均可，且计算时采用 $n=m/M$ ，与 C 无关。

3、标定 HCl 的两种基准物质 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 各有什么优、缺点？

答：基准物质 Na_2CO_3 的缺点是易吸潮，使用前应干燥，保存于干燥容器中。

基准物质 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的优点是容易制的纯品，摩尔质量大，称量时相对误差小，不易吸水。缺点是空气中的相对湿度小于 39%时，易失去结晶水。

分析化学电子讲义

授课日期：第8周

教案编号1-6

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实训六 醋酸含量的测定及 pH 值的测定		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、掌握氢氧化钠标准溶液测定醋酸溶液浓度的反应原理。 2、明确判定滴定终点的方法。 3、掌握用标准溶液测定未知样品浓度减少测定误差的方法。		
教学重点	弱酸的滴定终点判断		
教学难点	弱酸滴定过程		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1. 测定醋酸为什么要用酚酞作为指示剂？用甲基橙或中性红是否可以？说明理由。 2. 应如何正确地使用移液管？若移液管中的溶液放出后，在管的尖端尚残留一滴溶液，应怎样处理？ 3. 草酸、柠檬酸、酒石酸等多元有机酸能否用 NaOH 溶液分步滴定？ 4. 滴定管、移液管和容量瓶是滴定分析中量取溶液体积的三种准确量器，记录时应记准几位有效数字？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

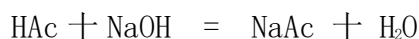
实验六 醋酸溶液的浓度测定

一、实训目的

- 1、掌握氢氧化钠标准溶液测定醋酸溶液浓度的反应原理。
- 2、明确判定滴定终点的方法。
- 3、掌握用标准溶液测定未知样品浓度减少测定误差的方法。

二、实训原理

醋酸为一元弱酸，其离解常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，因此可用标准碱溶液直接滴定。等当点时反应产物是 NaAc，在水溶液中显弱碱性，可用酚酞作指示剂。反应如下：



三、仪器及试剂

1、仪器

容量瓶、移液管、烧杯、锥形瓶、量筒、碱式滴定管、pH 酸度计

2、试剂

- (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液(配制与标定见实验三)
- (2) 0.1%酚酞指示剂。
- (3) 冰醋酸(17mol/L)

四、实训步骤

1、待测稀醋酸溶液的配制

用清洁移液管吸取少许试液洗移液管内壁，重复三次。然后吸取试液一份 5ml（试液的取用量应根据试液的大致浓度来决定，一般滴定每份稀释后的试液，约耗用标准溶液 20~30mL）置于 250mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，塞上瓶塞摇匀（移液管和容量瓶的使用操作参阅 P52-54），贴上标签备用。

2、待测稀醋酸溶液的测定

用清洁的 25mL 移液管吸取稀释后的试液，淋洗内壁三次，然后吸取稀释后的试液置于 250mL 锥形瓶中，加入酚酞指示剂 2~3 滴，用 NaOH 标准溶液滴定，直到加入半滴 NaOH 标准溶液，所呈现的红色在摇匀后半分钟之内不再褪去即为终点。根据 NaOH 标准溶液的浓度 C_{NaOH} 和滴定时消耗的体积 V_{NaOH} ，可以计算所取

醋酸试样中醋酸的总含量(以克表示)。

三次平行测定的结果与平均值的相对偏差不得大于 0.2%，否则应重做。若时间许可，再以甲基橙为指示剂，滴定醋酸溶液，并与以酚酞为指示剂的实验结果进行比较，将得出什么结论？

3、pH 值的测定

五、数据记录及处理

1、数据记录

测定次数	I	II	III
NaOH 标准溶液的浓度 (mol/L)			
移取稀醋酸的体积 (ml)			
NaOH 初读数			
终读数			
V_{NaOH} (mL)			

2、数据处理及结果计算

$$C_{\text{HA}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}}$$

六、思考题

1. 测定醋酸为什么要用酚酞作为指示剂?用甲基橙或中性红是否可以?试说明理由。
2. 应如何正确地使用移液管?若移液管中的溶液放出后,在管的尖端尚残留一滴溶液,应怎样处理?
3. 草酸、柠檬酸、酒石酸等多元有机酸能否用 NaOH 溶液分步滴定?
4. 滴定管、移液管和容量瓶是滴定分析中量取溶液体积的三种准确量器,记录时应记准几位有效数字?

分析化学电子讲义

授课日期：第8周

教案编号1-7

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实训七 EDTA 标准溶液的标定		
授课学时	2 节 ()；3 节 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
课 型	理论 ()；实验 (<input checked="" type="checkbox"/>)；见习 ()；实训 ()；其它 ()		
教学目的	1. 了解 EDTA 标准溶液标定的原理。 2. 掌握配制和标定 EDTA 标准溶液的方法。		
教学重点	EDTA 标准溶液配制和标定		
教学难点	EDTA 标准溶液配制和标定		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>)；讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>)；指导 (<input checked="" type="checkbox"/>)；示教 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint ()；Author ware ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 ()；模型 ()；标本 ()；实物 ()；音像 ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1. 用 HCl 溶液溶解 CaCO ₃ 基准物质时，操作中应注意什么？ 2. 配位滴定法与酸碱滴定法相比，有哪些不同？操作中应注意哪 些问题？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分 引 导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实训七 EDTA 标准溶液的配制和标定

一、实训目的

- 1 了解 EDTA 标准溶液标定的原理。
- 2 掌握配制和标定 EDTAB 标准溶液的方法。

二、原理

乙二胺四乙酸二钠盐（习惯上称 EDTA）是一种有机络合剂，能与大多数金属离子形成稳定的 1：1 螯合物，常用作配位滴定的标准溶液。

EDTA 在水中的溶解度为 120g/L，可以配成浓度为 0.3mol/L 以下的溶液。EDTA 标准溶液一般不用直接法配制，而是先配制成大致浓度的溶液，然后标定。用于标定 EDTA 标准溶液的基准试剂较多，例如 Zn、ZnO、CaCO₃、Bi、Cu、MgSO₄·7H₂O、Ni、Pb 等。

用氧化锌作基准物质标定 EDTA 溶液浓度时，以铬黑 T 作指示剂，用 pH=10 的氨缓冲溶液控制滴定时的酸度，滴定到溶液由紫色转变为纯蓝色，即为终点。

三、仪器与试剂

（一）仪器

酸式滴定管，锥形瓶（250 mL），容量瓶（250 mL），移液管（25 mL），FA/JA1004 型电子天平，称量瓶。

（二）试剂

- 1 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）。
- 2 氨水-氯化铵缓冲液（pH=10）：称取 5.4g 氯化铵，加适量水溶解后，加入 35mL 氨水，再加水稀释至 100mL。
- 3 铬黑 T 指示剂：称取 0.1g 铬黑 T，加入 10g 氯化钠，研磨混合。
4. 40%氨水溶液：量取 40mL 氨水，加水稀释至 100mL。
- 5 氧化锌（基准试剂）。
- 6 盐酸

四、步骤

1. 0.01mol·L⁻¹EDTA 溶液的配制

称取乙二胺四乙酸二钠盐（Na₂H₂Y·2H₂O）4g，溶于 300~400 mL 温水中，加热使之溶解，后稀释至 1L，冷却后摇匀，如混浊应过滤后使用。置于玻璃瓶

中，避免与橡皮塞、橡皮管接触。贴上标签。

2. 锌标准溶液的配制

准确称取约 0.16g 于 800℃ 灼烧至恒量的基准 ZnO，置于小烧杯中，加入 0.4mL 盐酸，溶解后移入 200mL 容量瓶，加水稀释至刻度，混匀。

3. EDTA 溶液浓度的标定

吸取 30.00~35.00mL 锌标准溶液于 250mL 锥形瓶中，加入 70mL 水，用 40% 氨水中和至 pH 为 7~8，再加 10mL 氨水-氯化铵缓冲液 (pH=10)，加入少许铬黑 T 指示剂，用配好的 EDTA 溶液滴定至溶液自紫色转变为纯蓝色。平行测定三次。记下所消耗的 EDTA 溶液的体积，根据消耗的 EDTA 溶液的体积，计算其浓度。

五、数据记录和处理

1、数据记录

测定次数	I	II	III
氧化锌的质量 (g)			
吸取锌标准溶液体积 (ml)			
滴定 EDTA 溶液的初读数			
终读数			
消耗 V_{EDTA} (mL)			
空白试验 EDTA 溶液的初读数			
终读数			
V_0 (mL)			

2、结果计算

$$C_{EDTA} = \frac{m_{ZnO} \times V_{Zn} \times 1000}{M_{ZnO} \times 250 \times (V_{EDTA} - V_0)}$$

$$M_{ZnO} = 81.39 \text{ g/mol}$$

六、注意事项

1. 移液管、滴定管、容量瓶、锥形瓶的洗涤方法
2. 移液管、滴定管的操作手法

3. 容量瓶的查漏及规范使用
4. 电子天平的规范使用
5. 读数、记数、计算结果的有效数字
6. 配位滴定与酸碱滴定的区别，滴定操作注意滴定速度。

配位反应的速度较慢(不像酸碱反应能在瞬间完成)，故滴定时加入 EDTA 的速度不能太快。特别是临近终点时，应逐滴加入，并充分振摇。

七、思考题

- 1 用 HCl 溶液溶解 CaCO_3 基准物质时，操作中应注意什么？
- 2 配位滴定法与酸碱滴定法相比，有哪些不同？操作中应注意哪些问题？

附：0.05mol·L⁻¹EDTA 滴定液的配制与标定（药典方法）

一、试剂

- a) 稀盐酸：取盐酸 234mL，加水稀释至 1000mL。
- b) 0.025%甲基红的乙醇液：取甲基红 0.025g，加无水乙醇 100mL，即得。
- c) 氨试液：取浓氨水 400mL，加水使成 1000mL。
- d) 氨-氯化铵缓冲液（pH=10.0）：取氯化铵 5.4g，加水 20mL 溶液后，加浓氨水溶液 35mL，再加水稀释至 100mL，即得。
- e) 铬黑 T 指示剂：取 0.1g 铬黑 T，加氯化钠 10g，研磨均匀，即得。

二、步骤

- 1 配制：称取乙二胺四醋酸二钠盐（ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）19g，加适量的水使溶解成 1000mL，摇匀。
- 2 标定：取于 800℃灼烧至恒重的基准氧化锌约 0.12g，精密称定，加稀盐酸 3mL 使溶解，加水 25mL，加 0.025%甲基红的乙醇溶液 1 滴，滴加氨试液至溶液显微黄色，加水 25mL 与氨-氯化氨缓冲液（Ph=10.0）10ml，再加铬黑 T 指示剂少量，用本液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。每 1ml 乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）相当于 4.069mg 的氧化锌。根据本液的消耗量与氧化锌的取用量，算出本液的浓度，即得。
- 3 贮藏：置玻璃塞瓶中，避免与橡皮塞、橡皮管等接触。

分析化学电子讲义

授课日期：第10周

教案编号1-8

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实训八 葡萄糖酸钙口服溶液的含量测定		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1.掌握 EDTA 标准溶液的配制和标定方法。 2.熟悉配位滴定的特点，掌握金属指示剂终点判断。 3.掌握定量转移的基本概念和操作。		
教学重点	EDTA 标准溶液的配制和标定方法；指示剂终点判断		
教学难点	EDTA 标准溶液的配制和标定方法		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1.为什么要做空白实验？ 2.标定 EDTA 标准溶液时，已用氨试液将溶液调为碱性，为什么还要加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验八 葡萄糖酸钙口服溶液的含量测定

一、目的

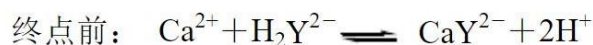
1. 掌握 EDTA 标准溶液的配制和标定方法。
2. 熟悉配位滴定的特点，掌握金属指示剂终点判断。
3. 掌握定量转移的基本概念和操作。

二、原理

葡萄糖酸钙口服溶液为 D-葡萄糖酸钙盐一水合物($C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot H_2O$),在碱性溶液中 ($pH=12\sim 13$),以钙紫红素 (NN)为指示剂 (简称钙指示剂),用 EDTA 标准溶液可直接测定钙离子,故可用配位滴定法滴定其中的钙离子。供试品 (Ca^{2+})加入氢氧化钠溶液,与钙紫红素指示剂生成红色配合物,当用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定液滴定时,EDTA 从 Ca^{2+} 与钙指示剂生成的配合物中将指示剂置换出来,游离的指示剂显示出本身的纯蓝色,因此溶液由紫色转变为纯蓝色。在碱性条件下 ($pH=12\sim 13$),镁离子形成氢氧化镁沉淀,不干扰测定。



纯蓝色 酒红色



酒红色 纯蓝色

三、仪器与试剂

(一) 仪器

酸式滴定管 (50ml)、容量瓶 (250ml)、烧杯 (1000ml)、试剂瓶 (1000ml)、锥形瓶 (250ml)、移液管 (25ml)、电子天平。

(二) 试剂

- 1、稀盐酸: 取盐酸 234mL, 加水稀释至 1000mL
- 2、0.025%甲基红的乙醇液: 取甲基红 0.025g, 加无水乙醇 100mL, 即得
- 3、氨试液: 取浓氨水 400mL, 加水使成 1000mL
- 4、氨-氯化铵缓冲液 ($pH10.0$): 取氯化铵 5.4g, 加水 20mL 溶液后, 加浓

氨溶液 35mL，再加水稀释至 100mL，即得

5、铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T，加入 100g 氯化钠，研磨混合。

0.5%铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T,溶于含有 25ml 三乙醇胺 75ml 无水乙醇中。

5、氢氧化钠试液：氢氧化钠 4.3g，加水溶解成 100mL

6、钙指示剂：取钙紫红素 0.1g，无水硫酸钠 10g，研磨均匀

7、葡萄糖酸钙($C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$)：9.00%-10.50% (g/ml)

葡萄糖酸钙口服溶液的处方为：

葡萄糖酸钙 100g

乳酸 5g

氢氧化钙 0.5g

蔗糖 200g

香精适量

水适量

全量 1000ml

本品为无色至淡黄色黏稠液体；气芳香味甜，其中含葡萄糖酸钙 $C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$ 应为 9.00%~10.50%(g/ml)。

四、操作步骤

(一) 0.05mol/LEDTA 标准溶液的配制

称取 EDTA 二钠 19g，加水适量使溶解，加水至 1000ml（浓度约为 0.05 mol/L），摇匀待标定。

(二) 0.05mol/LEDTA 标准溶液的标定

取于 800℃灼烧至恒重的基准氧化锌 0.15g，精密称定，加稀盐酸 3ml 溶解后，加水 25ml,加 0.025%甲基红的乙醇溶液 1 滴，滴加氨试液至溶液显微黄色，加水 25ml 与氨-氯化铵缓冲液（pH=10.0）10ml，再加铬黑 T 指示剂 5 滴，用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色，同时做空白试验。记录实验结果，要求平行测定 3~4 次取平均值。

(三) 葡萄糖酸钙口服溶液的含量测定

按 2005 年中人民共和国药典规定其含量测定方法如下： 精密量取本品 5.0ml，置 250ml 锥形瓶中，加水稀释使成 100ml，加氢氧化钠试液 15ml 与钙紫红素指示剂 0.1g，用乙二胺四乙酸二钠滴定液(0.05mol/L)滴定至溶液自酒红色转变为纯蓝色。 平行操作三次取平均值。

五、数据记录与结果计算

1、数据记录

表 1 0.05mol/L EDTA 标准溶液的标定

测定次数	I	II	III
氧化锌的质量 (g)			
滴定 EDTA 溶液的初读数			
终读数			
消耗 V_{EDTA} (mL)			
空白试验 EDTA 溶液的初读数			
终读数			
V_0 (mL)			

表 2 葡萄糖酸钙口服溶液的含量测定

测定次数	I	II	III
吸取葡萄糖酸钙口服液的体积 (ml)			
滴定 EDTA 溶液的初读数			
终读数			
消耗 V_{EDTA} (mL)			

2、结果计算

(1) EDTA 标准溶液浓度的计算

$$C_{EDTA} = \frac{m_{ZnO} \times 1000}{M_{ZnO} \times (V_{EDTA} - V_0)} \quad M_{ZnO} = 81.38 \text{g/mol}$$

(2) 葡萄糖酸钙质量浓度的计算

分析化学电子讲义

$$C_{\text{葡萄糖酸钙}} = \frac{M_{\text{葡萄糖酸钙}} \times C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{葡萄糖酸钙}}}$$

M 葡萄糖酸钙=448.4g/mol

表 3 实验

测定次数	I	II	III
EDTA 标准溶液浓度 (mol/L)			
EDTA 标准溶液的平均浓度 (mol/L)			
相对偏差			
葡萄糖酸钙质量浓度 (mg/ml)			
葡萄糖酸钙质量的平均浓度 (mg/ml)			
相对偏差			

六、注意事项

- 1 铬黑 T 在水或醇溶液中不稳定，因此采用铬黑 T-氯化物固体指示剂。
- 2 标定时加入氨-氯化铵缓冲液后，溶液的 pH 值需在 10 左右，由于络合反应速度不如离子反应快，因此应缓缓滴定并振摇，近终点时更应如此，防止终点滴过。
- 3 贮藏：置玻璃塞瓶中，避免与橡皮塞、橡皮管等接触。

七、思考题

1. 为什么要做空白实验？
2. 标定 EDTA 标准溶液时，已用氨试液将溶液调为碱性，为什么还要加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液？

分析化学电子讲义

授课日期：第11周

教案编号1-9

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验九 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、掌握硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制、标定和保存方法。 2、掌握以碘酸钾为基准物间接碘量法标定硫代硫酸钠的基本原理、反应条件、操作方法和计算。		
教学重点	硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制、标定		
教学难点	标定硫代硫酸钠的基本原理、反应条件、操作方法和计算		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、在配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时，所用的蒸馏水为何要先煮沸并冷却后才能使用？为什么将溶液煮沸 10min？为什么常加入少量 Na_2CO_3 ？为什么放置两周后标定？ 2、为什么可以用 KIO_3 作基准物来标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液？为提高准确度，滴定中应注意哪些问题？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分 引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验九 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定

一、目的

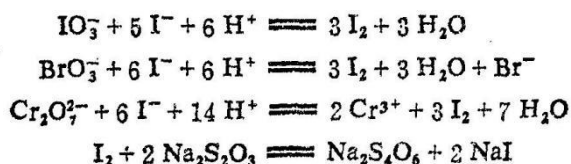
- 1、掌握硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制、标定和保存方法。
- 2、掌握以碘酸钾为基准物间接碘量法标定硫代硫酸钠的基本原理、反应条件、操作方法和计算。

二、原理

固体试剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 常含有一些杂质，且易风化和潮解，且易受空气和微生物的作用而分解，不能用直接法配制，只能采用间接法配制。

配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时最好采用新煮沸并冷却的蒸馏水(以除去水中的 CO_2 和 O_2 并杀死细菌)，加入少量 Na_2CO_3 (使溶液呈碱性以抑制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的分解和细菌的生长)，贮于棕色瓶中，放置几天后再进行标定。当标准溶液配制后亦要妥善保存。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液通常是选用 KIO_3 、 KBrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂作为基准物，定量地将 I^- 氧化为 I_2 ，以淀粉作指示剂，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，其反应如下：



根据 KIO_3 、 KBrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的物质的量浓度和滴定消耗的体积，就可计算出溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。

上述几种基准物中一般使用 KIO_3 和 KBrO_3 较多，因为不会污染环境。

三、仪器与试剂

(一) 仪器

酸式滴定管 (50ml)、容量瓶 (250ml)、烧杯 (1000ml)、试剂瓶 (1000ml)、锥形瓶 (250ml)、移液管 (25ml)、分析天平或电子天平。

(二) 试剂

- 1、基准试剂 KIO_3 ;
- 2、20%KI 溶液;

3、0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液；

4、5g/L 淀粉溶液：0.5g 可溶性淀粉放入小烧杯中，加水 10mL，使成糊状，在搅拌下倒入 90 mL 沸水中，继续煮沸 2min，冷却后转移至试剂瓶中。

四、实训步骤

方法一：

1、0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 标准溶液的配制

称取 13 克 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 置于 500 mL 烧杯中，加入 200 mL 新煮沸的冷却的蒸馏水，待完全溶解后，加入 0.1g Na₂CO₃，然后用新煮沸经冷却的蒸馏水稀释至 500 mL，保存于棕色瓶中，在暗处放置 7—14 天后标定；

2、Na₂S₂O₃ 标准溶液的标定

准确称取基准试剂 KIO₃ 约 0.9 克于 250 mL 烧杯中，加入少量蒸馏水溶解后，移入 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

用移液管吸取上述 KIO₃ 标准溶液 25 mL 置于 250mL 锥形瓶中，加入 KI 溶液 5 mL 和 H₂SO₄ 溶液 5 mL，以水稀释至 100mL，立即用待标定的 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至淡黄色；再加入 5 mL 淀粉溶液，继续用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至蓝色恰好消失，即为终点。根据消耗的 Na₂S₂O₃ 溶液的毫升数及 KIO₃ 的量，计算 Na₂S₂O₃ 溶液的准确浓度。

若选用 KBrO₃ 作基准物时其反应较慢，为加速反应需增加酸度，因而改为取 1mol/L H₂SO₄ 溶液溶液 5mL，并需在暗处放置 5 min，使反应进行完全，并且改用碘量瓶。

方法二：

1. 0.10mol/L Na₂S₂O₃ 溶液的配制

500mL烧杯 + 13g Na₂S₂O₃·5H₂O + 500 mL H₂O $\xrightarrow{\text{使其溶解}}$ $\xrightarrow{\text{摇匀}}$ + 0.1g Na₂CO₃ $\xrightarrow{\text{摇匀}}$
 保存于棕色瓶中，放置一周后进行标定。

2. Na₂S₂O₃溶液的标定

250mL 锥形瓶 + 0.18g K₂Cr₂O₇ 基准试剂 + 5mL 6mol/L HCl 溶液 + 10mL 100g/L KI $\xrightarrow{\text{摇匀}}$ 于暗处放置 5min + 100mL H₂O $\xrightarrow{\text{摇匀}}$ 至浅黄色 +

盖上表面皿 $\xrightarrow{\text{继续}}$ 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定
 2mL 淀粉指示剂 $\xrightarrow{\text{用 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液滴定}}$ 至溶液蓝色消失并变为绿色，即为终点。平行

做 3 份，计算 Na₂S₂O₃ 标准溶液的浓度和相对平均偏差。

五、数据记录与结果计算

1、数据记录

测定次数	I	II	III
称取 KIO_3 的质量 (g)			
吸取 KIO_3 的体积滴			
定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的初读数			
终读数消			
耗 $V_{Na_2S_2O_3}$ (mL)			
空白试验 $Na_2S_2O_3$ 溶液的初读数			
终读数			
V_0 (mL)			
$Na_2S_2O_3$ 的浓度(mol/L)			
$Na_2S_2O_3$ 的平均浓度(mol/L)			
相对偏差 (%)			

2、结果计算

$Na_2S_2O_3$ 标准滴定溶液浓度按下式计算：

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 \times m(KIO_3) \times 25 \times 1000}{M(KIO_3) \times (V_{Na_2S_2O_3} - V_0) \times 250}$$

$$M(KIO_3) = 214.00 \text{ g/mol}$$

六、注意事项

- 1、配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时，需要用新煮沸（除去 CO_2 和杀死细菌）并冷却了的蒸馏水，或将 $Na_2S_2O_3$ 试剂溶于蒸馏水中，煮沸 10min 后冷却，加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈碱性，以抑制细菌生长。
- 2、配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液贮存于棕色试剂瓶中，放置两周后进行标定。硫代硫酸钠标准溶液不宜长期贮存，使用一段时间后要重新标定，如果发现溶液变浑浊或析出硫，应过滤后重新标定，或弃去再重新配制溶液。
- 3、用 $Na_2S_2O_3$ 滴定生成 I_2 时应保持溶液呈中性或弱酸性。所以常在滴定前用蒸

馏水稀释，降低酸度。用基准物 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定时，通过稀释，还可以减少 Cr^{3+} 绿色对终点的影响。

4、滴定至终点后，经过 5~10min，溶液又会出现蓝色，这是由于空气氧化 I^- 所引起的，属正常现象。若滴定到终点后，很快又转变为 I_2 一淀粉的蓝色，则可能是由于酸度不足或放置时间不够使 KBrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应未完全，此时应弃去重做。

七、思考题

- 1、在配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时，所用的蒸馏水为何要先煮沸并冷却后才能使用？为什么将溶液煮沸 10min？为什么常加入少量 Na_2CO_3 ？为什么放置两周后标定？
- 2、为什么可以用 KIO_3 作基准物来标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液？为提高准确度，滴定中应注意哪些问题？
- 3、溶液被滴定至淡黄色，说明了什么？为什么在这时才可以加入淀粉指示剂？如果用 I_2 溶液滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时应何时加入淀粉指示剂？
- 4、配制 0.1mol/L 的硫代硫酸钠溶液 500mL，应称取多少克无水 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ？
- 5、在碘量法中若选用 KBrO_3 作基准物时，为什么使用碘量瓶而不使用普通锥形瓶？

分析化学电子讲义

授课日期：第12周

教案编号1-10

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验十 碘滴定液的配制与标定		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1. 掌握碘标准溶液的配制和标定方法。		
教学重点	碘标准溶液的配制和标定方法		
教学难点	碘液的配制与终点控制		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思考题	1. 溶解 I_2 时，加入过量 KI 的作用是什么？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

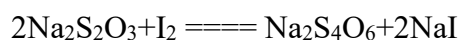
实验十、碘滴定液的配制与标定

一、目的要求

- 1.掌握碘标准溶液的配制和标定方法。
- 2.能熟练掌握利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液比较法标定 I_2 滴定液的方法及操作技能。
- 3.能利用淀粉指示剂确定滴定终点。

二、原理

I_2 升华提纯后,可用直接法配置 I_2 滴定液,但由于 I_2 具有挥发性和腐蚀性,一般情况下, I_2 滴定液仍采用间接法配置。 I_2 滴定液可采用比较法标定,即用已知准确浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液与待标定的 I_2 滴定液反应,求得 I_2 滴定液的浓度。标定反应如下:



I_2 滴定液可用于直接碘量法,直接碘量法可测定药片、注射液、饮料、蔬菜、水果等中的 V_c 含量。

三、仪器与试剂

(一) 仪器: 电子天平: (感量: 0.0001g)、棕色酸式滴定管、碘量瓶 (250ml)、棕色试剂瓶(500ml)、石英漏斗、移液管 (25.00ml、1ml)、量筒

(二) 试剂

- 1、固体 I_2 ;
- 2、KI;
- 3、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液: 配制与标定见[实验九](#);
- 4、0.5%淀粉溶液: 称取 0.5g 可溶性淀粉,用少量水搅匀,加入 100mL 沸水,搅匀。若需放置,可加少量 HgI_2 或 H_3BO_3 作防腐剂。

5、 $\text{HCl}(1\text{mol/L})$

四、步骤

1. 0.05mol/L I_2 滴定液 500ml 配制

用托盘天平分别称取 6.5g I_2 和 18g 碘化钾,放入 500ml 烧杯中,加纯水 50ml,稀盐酸两滴,搅拌使溶解,再用纯水稀释至 500ml,摇匀,用石英漏斗过滤,置于棕色试剂瓶中暗处保存。

2、标定 0.05mol/L I_2 滴定液

准确量取 25.00ml I_2 (V_3) 滴定液,置于碘量瓶中,加水 100ml, 1mol/L 盐酸 1ml,用 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,临近终点时加 2mL 0.5%淀粉指示剂,继续滴加至蓝

色溶液消失，30s 内不退色即为终点，消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积记为 V_1 ，平行测定 3 份，记录实验数据，并计算 I_2 溶液的浓度。

同时做水消耗碘的空白实验：取 25mL 水，加 0.2mL (V_4) 配制好的碘溶液及 2mL 淀粉指示剂，用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色消失，消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积记为 V_2 。

五、数据记录与结果计算

1、数据记录

表 1 I_2 溶液浓度的标定

测定次数	I	II	III
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度			
量取 I_2 溶液的体积 $V_3(\text{mL})$			
滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的初读数			
终读数			
消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V (mL)			
空白试验中加入 I_2 溶液的体积			
$V_3(\text{mL})$			
空白试验 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的初读数			
终读数			
空白消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_2 (mL)			
I_2 滴定液浓度 $c(\text{I}_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
I_2 滴定液平均浓度 $c(\text{I}_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
极差/%			

$$c(\text{I}_2) = \frac{c_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \times (V_1 - V_2)}{2 \times (V_3 - V_4)}$$

2、结果计算

式中， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度，mol/L;

V_1 ——滴定消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积，ml;

V_2 ——空白实验消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积，ml;

V_3 ——滴定量取 I_2 溶液体积，ml;

V_4 ——空白实验加入 I_2 溶液体积，ml。

六、注意事项

1. 碘在水中几乎不溶，且有挥发性，所以配制时加入 KI，生成 KI_3 络合物，以助其

溶解，并可以降低碘的挥发性。

2. 由于滴定时反应速度较慢，应徐徐滴加，猛烈振摇直至溶液呈无色透明为止。

3. 碘液具有挥发性与腐蚀性，应贮存于具有玻塞的棕色（或用黑布包裹）玻璃瓶中，避免与软木塞或橡皮塞等有机物接触；并应配制后放置一周再行标定，使其浓度保持稳定。

4. 因碘能与橡胶发生反应，因此不能装在碱式滴定管中。

5. 配制淀粉指示液时的加热时间不宜过长，并应快速冷却，以免降低其灵敏度；所配制的淀粉指示液遇碘应显纯蓝色，如显红色，即不宜使用；此指示液应临时配制。

七、思考题

1. 溶解 I_2 时，加入过量 KI 的作用是什么？

分析化学电子讲义

授课日期：第13周

教案编号1-11

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验十一 维生素 C 含量的测定		
授课学时	2 节 ()；3 节 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
课 型	理论 ()；实验 (<input checked="" type="checkbox"/>)；见习 ()；实训 ()；其它 ()		
教学目的	1、掌握碘标准溶液的配制和标定方法。 2、掌握直接碘量法测定维生素 C 的原理和方法。		
教学重点	碘标准溶液的配制和标定方法		
教学难点	测定维生素 C 的原理和方法		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>)；讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>)；指导 (<input checked="" type="checkbox"/>)；示教 (<input checked="" type="checkbox"/>)；其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint ()；Author ware ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 ()；模型 ()；标本 ()；实物 ()；音像 ()；其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	4. 实训原理讲解 5. 实训演示 6. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、溶解维生素 C 固体试样时，为何要加入新煮沸并冷却的蒸馏水？ 2、测定维生素 C 时，为何要在 HAc 介质中进行？ 3、碘量法的误差来源有哪些？应采取哪些措施减小误差？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

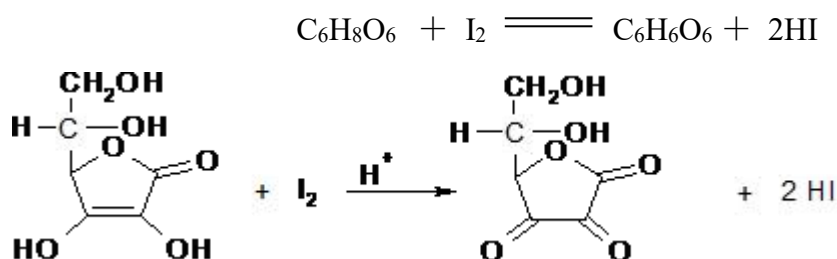
实验十一 维生素 C 含量的测定

一、目的要求

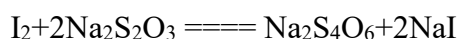
1. 掌握碘标准溶液的配制和标定方法。
2. 掌握直接碘量法测定维生素 C 的原理和方法。

二、原理

抗坏血酸又称维生素 C (Vc)，分子式为 $C_6H_8O_6$ ，Vc 具有还原性，可被 I_2 定量氧化，因此可用 I_2 标准溶液直接滴定。其滴定反应式为：



碘常含有杂质，不能作为基准物质，只能用碘先配成近似浓度的碘溶液，然后用已知浓度的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液标定碘溶液的准确浓度。



用直接碘量法可测定药片、注射液、饮料、蔬菜、水果等中的 Vc 含量。由于 Vc 的还原性很强，在空气中极易被氧化，尤其是在碱性介质中，这种氧化作用更强，因此滴定易在酸性介质中进行，以减少副反应的发生。考虑到 I^- 在强酸性溶液中也易被氧化，故一般选在 $pH=3\sim 4$ 的弱酸性溶液中进行。

三、仪器与试剂

(一) 仪器：电子天平：（感量：0.0001g）、棕色酸式滴定管、碘量瓶、量瓶

(二) 试剂

1. $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}I_2$ 溶液：称取 13.5g I_2 ，加 36g KI、50mL 水，溶解后加入 3 滴盐酸及适量稀释至 1000mL，用垂融漏斗过滤，置于阴凉处密封、避光保存。

2. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}Na_2S_2O_3$ 标准溶液：配制与标定见 [实验八](#)。

3. 0.2% 淀粉溶液：称取 0.5g 可溶性淀粉，用少量水搅匀，加入 100mL 沸水，搅匀。若需放置，可加少量 HgI_2 或 H_3BO_3 作防腐剂。

4. $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液。

5. 维生素 C 药片。

四、步骤

4. 0.05mol/L 待标定 I_2 标准溶液的配制

称取 13.5g I_2 及 KI 35g ，溶于 100mL 水中，用玻璃棒轻轻搅拌，稀释至 1000mL ，摇匀，贮存于棕色瓶中，避光，待用。

5. 0.05mol/L I_2 溶液浓度的标定

准确量取 $35\sim 40\text{mL}$ (V_3) I_2 溶液，置于碘量瓶中，加水 150mL 水，用 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，临近终点时加 2mL 0.2% 淀粉指示剂，继续滴加至蓝色溶液消失， 30s 内不退色即为终点，消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积记为 V_1 。平行测定三份，记录实验数据，并计算 I_2 溶液的浓度。

同时做水消耗碘的空白实验：取 200mL 水，加 0.2mL (V_4) 配制好的碘溶液及 2mL 淀粉指示剂，用 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色消失，消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积记为 V_2 。

6. 维生素 C 含量的测定

准确称取约 0.2g 研磨碎的维生素 C 药片，置于 250mL 锥形瓶中，加入 100mL 新煮沸过并冷却的蒸馏水， 10mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液和 5mL 0.2% 淀粉溶液，立即用 I_2 标准溶液滴定至出现稳定的浅蓝色，且在 30s 内不退色即为终点，记下消耗的 I_2 溶液体积。平行滴定三份，计算试样中抗坏血酸的质量分数。

五、数据记录与结果计算

1、数据记录

表 1 I_2 溶液浓度的标定

测定次数	I	II	III
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度			
量取 I_2 溶液的体积 $V_3(\text{mL})$			
滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的初读数 终读数			
消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_1 (mL)			
空白试验中加入 I_2 溶液的体积			

分析化学电子讲义

V ₃ (mL)			
空白试验 Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液的初读数			
终读数			
空白消耗 Na ₂ S ₂ O ₃ V ₂ (mL)			

表 2 维生素 C 含量的测定

测定次数	I	II	III
称取维生素 C 样品粉末的质量 m(g)			
滴定消耗 I ₂ 溶液的初读数			
终读数			
消耗 I ₂ V (mL)			

2、结果计算

$$(1) c_{I_2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \times (V_1 - V_2)}{2 \times (V_3 - V_4)}$$

$$(2) \omega = \frac{c_{I_2} \times V_{I_2} \times M_{\text{维生素}}}{m \times 1000} \times 100\%$$

$$M_{\text{维生素}} = 171.62 \text{ g/mol}$$

六、注意事项

1. 碘在水中几乎不溶，且有挥发性，所以配制时加入 KI，生成 KI₃ 络合物，以助其溶解，并可以降低碘的挥发性。

2. 由于滴定时反应速度较慢，应徐徐滴加，猛烈振摇直至溶液呈持久的蓝色终点为止。

3. 碘液具有挥发性和腐蚀性，应贮存于具有玻塞的棕色（或用黑布包裹）玻璃瓶中，避免与软木塞或橡皮塞等有机物接触；并应配制后放置一周再行标定，使其浓度保持稳定。

4. 因碘能与橡胶发生反应，因此不能装在碱式滴定管中。

5. 配制淀粉指示液时的加热时间不宜过长，并应快速冷却，以免降低其灵敏度；所配制的淀粉指示液遇碘应显纯蓝色，如显红色，即不宜使用；此指示液应临时配制。

七、思考题

1. 溶解 I_2 时，加入过量 KI 的作用是什么？
2. 溶解维生素 C 固体试样时，为何要加入新煮沸并冷却的蒸馏水？
3. 测定维生素 C 时，为何要在 HAc 介质中进行？
4. 碘量法的误差来源有哪些？应采取哪些措施减小误差？

分析化学电子讲义

授课日期：第14周

教案编号1-12

课程名称	分析化学（实验）	专业班级	应用化工技术
教材名称	分析化学		
授课题目	实验十二 高锰酸钾标准溶液的配制与标定		
授课学时	2节（ ）；3节（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
课 型	理论（ ）；实验（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1、掌握高锰酸钾标准滴定溶液的配制、标定和保存方法。 2、掌握以草酸钠为基准物标定高锰酸钾的基本原理、反应条件、操作方法和计算。		
教学重点	高锰酸钾标准滴定溶液的配制、标定		
教学难点	标定高锰酸钾的基本原理、反应条件、操作方法和计算		
教学方法	讲授（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；讨论（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；指导（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；示教（ <input checked="" type="checkbox"/> ）；其它（ ）		
电子教案	有（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	Microsoft PowerPoint（ ）；Author ware（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）	
教学资源	多媒体（ ）；模型（ ）；标本（ ）；实物（ ）；音像（ ）；其它（ <input checked="" type="checkbox"/> ）		
教学过程 时间安排	1. 实训原理讲解 2. 实训演示 3. 学生实训 4. 实训总结		
思 考 题	1、配制 KMnO_4 标准溶液时，为什么要把 KMnO_4 溶液煮沸一定时间和放置数天？为什么还要过滤？是否可用滤纸过滤？ 2、用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液浓度时， H_2SO_4 加入量的多少对标定有何影响？可否用盐酸或硝酸来代替？		
作 业	完成实训报告		
教学后记	特别注意个别指导与集中指导，及时解决学生的一些困惑和问题，充分引导学生对标准的理解，以便更好实施方案。		

实验十二 高锰酸钾标准溶液的配制与标定

一、目的

- 1、掌握高锰酸钾标准滴定溶液的配制、标定和保存方法。
- 2、掌握以草酸钠为基准物标定高锰酸钾的基本原理、反应条件、操作方法和计算。

二、原理

高锰酸钾 (KMnO₄) 为强氧化剂, 易和水中的有机物和空气中的尘埃等还原性物质作用; 市售 KMnO₄ 试剂常含少量 MnO₂ 及其他杂质, 蒸馏水中也常含少量有机物, 这些物质都促使 KMnO₄ 还原; KMnO₄ 溶液还能自行分解, 见光时分解更快, 因此 KMnO₄ 标准溶液的浓度容易改变, 在配制后要进行标定。

配制所需浓度的 KMnO₄ 溶液, 在暗处放置 7~10 天, 使溶液中还原性杂质与 KMnO₄ 充分作用, 将还原产物 MnO₂ 过滤除去贮存于棕色瓶中, 密闭保存。

KMnO₄ 溶液的标定常采用草酸钠 (Na₂C₂O₄) 作基准物, 因为 Na₂C₂O₄ 不含结晶水, 容易精制, 操作简便。KMnO₄ 和 Na₂C₂O₄ 反应如下:



上面的反应进行缓慢, 开始滴定时加入的 KMnO₄ 不能立即褪色, 但一经反应生成 Mn²⁺后, Mn²⁺对反应有催化作用, 促使反应速度加快, 通常在滴定前加热溶解, 并控制在 70°C~80°C 下进行滴定, 不应低于 60°C, 否则反应速度太慢, 但温度太高, 草酸又将分解。利用 KMnO₄ 本身的颜色指示滴定终点。

三、仪器与试剂

(一) 仪器

分析天平、干燥箱、电炉、容量瓶、垂熔玻璃滤器、锥形瓶、棕色酸式滴定管、温度计等。

(二) 试剂

- 1、基准试剂 Na₂C₂O₄;
- 2、3 mol/L H₂SO₄ 溶液;
- 3、高锰酸钾固体 (AR)。

四、实训步骤

- 1、0.02mol/L KMnO₄ 标准溶液的配制

称取 3.3 克 KMnO_4 固体，置于 2000mL 烧杯中，加蒸馏水 1050 mL 使之溶解，盖上表面皿，加热至沸，并缓缓煮沸 15 min，并随时加水补充至 1050mL。冷却后，在暗处放置数天（至少 2—3 天），然后用微孔玻璃漏斗或玻璃棉过滤除去 MnO_2 沉淀。滤液贮存在干燥棕色瓶中，摇匀。若溶液煮沸后在水浴上保持 1h，冷却，经过滤可立即标定其浓度。

2、 KMnO_4 标准溶液的标定

准确称取在 130°C 烘干的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.25 克，置于 250mL 锥形瓶中，加入 100mL H_2SO_4 溶液（8+92），加热至 $65-70^\circ\text{C}$ （瓶口开始冒气，不可煮沸），立即用待标定的 KMnO_4 溶液滴定至溶液呈粉红色，并且在 30S 内不褪色，即为终点。标定过程中要注意滴定速度，必须待前一滴溶液褪色后再加第二滴，此外还应使溶液保持适当的温度。同时做空白试验。记录实验数据，要求做三个平行样品。

五、数据记录与结果计算

1、数据记录

测定次数	I	II	III
称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量 (g)			
滴定 KMnO_4 溶液的初读数			
终读数			
耗 V_{KMnO_4} (mL)			
空白试验 KMnO_4 溶液的初读数			
终读数			
V_0 (mL)			

2、结果计算

根据称取的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 质量和耗用的 KMnO_4 溶液的体积，计算 KMnO_4 标准溶液的准确浓度。

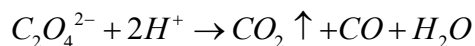
KMnO_4 标准滴定溶液浓度按下式计算：

$$c(KMnO_4) = \frac{2 \times m_{Na_2C_2O_4} \times 1000}{5 \times (V - V_0) \times M_{Na_2C_2O_4}}$$

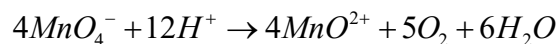
$$M_{Na_2C_2O_4} = 134.00$$

六、注意事项

1、操作中加热可使反应速度增快，但不可热至沸腾，否则会引起 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解，而造成一定的误差：



2、开始滴定时，速度不宜过快，否则会使来不及反应的 KMnO_4 在热酸性溶液中分解：



3、本实验中要用 H_2SO_4 溶液来调节酸性，不能用 HCl 或 HNO_3 ，因为 HCl 具有还原性， HNO_3 具有氧化性，均会发生一定副反应，产生误差。

5. 本实验中，读数时，要观察液面的上缘，因为深色溶液的弯月面很难看清。

七、思考题

1、配制 KMnO_4 标准溶液时，为什么要把 KMnO_4 溶液煮沸一定时间和放置数天？为什么还要过滤？是否可用滤纸过滤？

2、用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液浓度时， H_2SO_4 加入量的多少对标定有何影响？可否用盐酸或硝酸来代替？

3、用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液浓度时，为什么要加热？温度是否越高越好，为什么？

4、本实验的滴定速度应如何掌握为宜，为什么？试解释溶液褪色的速度越来越快的现象。

5、滴定管中的 KMnO_4 溶液，应怎样准确地读取读数？